

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



**ADSORCION DE GASES EN
NANOESTRUCTURAS DE CARBON**

TESIS DOCTORAL

**Alberto Gustavo Albesa
2011**

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

A mi esposa, a mi hija y a mis padres.

Agradecimientos

- A mis directores, Prof. Dr. José Luis Vicente y el Prof. Dr. Aldo D. Migone, quienes dirigieron el presente trabajo e hicieron que alcance el objetivo añorado.
- Al grupo del laboratorio de adsorción física de gases, Dra. Lydia Cascarini de Torre, Dr. Jorge L. Llanos, Ing. Ethel Flores y el Ing. Edgardo Fertitta, por su ayuda y constante apoyo.
- Al Dr. Matías Rafti, por su compañerismo y apoyo durante el desarrollo de la tesis
- A Hernán Sánchez por su colaboración desinteresada y por su amistad durante el desarrollo de este trabajo de tesis
- Al personal técnico y administrativo del INIFTA, quienes me brindaron su amistad y colaboración
- Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por las becas otorgadas, a la Universidad Nacional de La Plata y la CIC por el apoyo económico

Quiero aprovechar la oportunidad para agradecer la paciencia que tuvo mi esposa durante estos años en los cuales alguna vez tuve que ausentarme sábados y domingos.

Y por último, pero no menos importante, quiero agradecer a toda mi familia en general y a mis padres en particular por haberme apoyado todo este tiempo.

Algunos de los resultados obtenidos en la presente tesis han sido publicados y/o presentados en distintos congresos y revistas de la especialidad tales como:

Presentaciones a Congresos Nacionales e Internacionales

1. Estudio por simulación de la separación de mezclas gaseosas empleando materiales carbonosos. L. E. Cascarini de Torre, A.E. Fertita, E.S.E. Flores, J. L. Llanos, A. Albesa, J.L. Vicente y E. J. Bottani. Cong. Argentino de Qca. Asociación Argentina de Química. Olavarría, Septiembre de 2004.
2. Adsorción de Gases Simples Sobre Materiales Carbonosos : Análisis de las Isotermas de Adsorción Experimentales y por Simulación. J.L.Vicente, E.A.Castro, H.Castañeta, A.Albesa, L.E.Cascarini, J.L.Llanos, E.S.Flores, A.E.Fertitta XIV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Abril 2005
3. Estudio de la adsorción de etano y etileno sobre negro de humo grafitizado . L. E. Cascarini de Torre, A. Albesa, J. L. Llanos, A. E. Fertitta, E. S. Flores Cong. Argentino de Qca. Asociación Argentina de Química. Olavarría, Septiembre de 2006.
4. Distribución de tamaño de poros en carbones activados. José L. Vicente, Ethel S. Flores, Heriberto Castañeta, Lydia E. Cascarini de Torre, Alberto Albesa Cong. Argentino de Qca. Asociación Argentina de Química. Olavarría, Septiembre de 2006.
5. Estudio de la adsorción de metano sobre grafito mediante simulación Monte Carlo. J.L. Vicente, L. E. Cascarini de Torre, A. Albesa, J. L. Llanos Cong. Argentino de Qca. Asociación Argentina de Química. Olavarría, Septiembre de 2006
6. Adsorción de metano sobre carbones activados. Estudio mediante simulaciones Monte Carlo .José L. Vicente, Alberto G. Albesa. XV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Abril 2007
7. Estudio teórico de los efectos de la curvatura en la adsorción sobre materiales carbonosos. José L. Vicente, Alberto G. Albesa. 92° Reunión Nacional de Física .Salta-Septiembre de 2007.
8. Efecto de la curvatura en la adsorción de gases. José L. Vicente, Alberto G. Albesa. XXVII Congreso Argentino de Química. Tucumán-Septiembre de 2008

9. Adsorción de metano en nanoconos (nanohorns) de carbón. Estudio experimental y mediante simulaciones monte carlo José L. Vicente, Abel E. Fertitta, Ethel S. Flores, Jorge L. Llanos, Alberto G. Albesa-XVI Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Mayo de 2009 - Salta – Argentina
10. Efecto de las interacciones laterales en la adsorción de mezclas sobre sistemas unidimensionales y bidimensionales Hernán R. Sánchez, Alberto G. Albesa, José L. Vicente. XVI Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Mayo de 2009 - Salta – Argentina
11. Adsorción de metano en nanotubos de paredes dobles con defectos superficiales mediante simulaciones Monte Carlo Albesa A. G., Vicente J. L., y Migone A. D. 94º Reunión Nacional de Física. Rosario-Septiembre de 2009
12. Separación de mezclas gaseosas mediante simulaciones Monte Carlo Hernán R. Sánchez, Alberto G. Albesa, José L. Vicente. IV Encuentro de Física y Química de Superficies. Octubre de 2009- La Plata
13. Influencia del tratamiento químico de nanotubos de carbón de pared múltiple: experimentos y simulaciones. Matías Rafti, José Luis Vicente, Alberto Albesa y Hernán Sánchez. XXVIII Congreso Argentino de Química, Lanús Septiembre de 2010
14. Simulación monte carlo de mezclas gaseosas. Albesa A., Sánchez H., Rafti M., Vicente J.L. 95ª Reunión Nacional de la AFA. Malargüe Septiembre de 2010
15. Efecto de las interacciones laterales sobre la adsorción de mezclas de gases. Alberto G. Albesa, José L. Vicente, Camila E. Colazo Franzen, Hernán R. Sánchez. 93 Reunión Nacional de Física Argentina. XI Reunión de la Sociedad Uruguaya de Física. Buenos Aires. Septiembre de 2008.

Trabajos Publicados en revistas con referato

1. Comparative Study of Methane Adsorption on Graphite. Alberto G. Albesa, Jorge L. Llanos, José L. Vicente. *Langmuir*, 24 (8), 3836 -3840
2. Comparative Study of Methane Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes. Alberto G. Albesa, Edgardo A. Fertitta, and José L. Vicente. *Langmuir*, 2010, 26 (2), pp 786–795
3. Theoretical Study Of Methane Adsorption On Graphite Alberto G. Albesa, J.L. Vicente. *J. Argent. Chem. Soc.*, 2007, 95 (1.2), 48-58

4. Cálculos DFT del Efecto de la Curvatura de la Superficie en la Adsorción de Gases Simples sobre Materiales Carbonosos. Alberto G. Albesa*, Alejandro Filippín, José L. Vicente. Revista Información Tecnológica(Chile) .Vol 20 N° 3 2009
5. Estudio de la adsorción de etano y etileno sobre negro de humo grafitizado. L. E. Cascarini de Torre, A. Albesa, J. L. Llanos, A. E. Fertitta, E. S. Flores. ALDEQ N° XXIV (2008-2009) – Pág. (1-5)
6. Estudio comparativo de la adsorción de nitrógeno sobre nanoconos y nanotubos de carbón Alberto G. Albesa*, José L. Vicente. Revista boliviana de química volumen 26, no.1 – 2009, 37-42
7. Simulación Monte Carlo de Adsorción de Nitrógeno en un Modelo Molecular de Carbón Activado y su Comparación con Resultados Experimentales, Alberto G. Albesa, Avances en Ciencias e Ingeniería. VOL. 1(2), pp. 47-58 (2010)

Pudiendo resumirse dichos resultados en los siguientes puntos:

- En el campo del almacenamiento de gases de alto contenido energético como el metano sobre grafito (sustrato de referencia para otros estudios) se encontró, mediante cálculos basados en el funcional de la densidad (DFT) que a bajas presiones las moléculas de metano si bien casi no alteran su distancia al sustrato ($3.95 \text{ \AA} \rightarrow 3.80 \text{ \AA}$), modifican su configuración respecto a la superficie cuando aumenta el cubrimiento, pasando de un arreglo hexagonal a otro cuadrado. A medida que aumenta la presión (que es la situación de interés para analizar el almacenamiento) las simulaciones Monte Carlo (MC) dan cuenta de un mecanismo de llenado capa por capa, aunque el empleo de un modelo que toma en cuenta las posiciones de los átomos de carbono sobre la superficie (modelo atomista), en contraposición del que clásicamente considera la superficie uniforme (modelo analítico), da cuenta de un llenado mas selectivo, en muy buen acuerdo con la información experimental.
- Respecto al almacenamiento de gases sobre superficies de grafito modificadas, primero se analizaron distintas curvaturas sobre dicha superficie, emulando las que se presentan en varias nano-estructuras conocidas. Los cálculos DFT (que en parte se realizan para ajustar los modelos con los que luego se llevan a cabo las simulaciones), no mostraron dependencias importantes de los parámetros de ajuste de los modelos con la curvatura de la superficie, al menos dentro del rango compatible con las estructuras que se estudian experimentalmente (nanotubos y nanocuernos). Luego los resultados de las simulaciones MC de adsorción sobre nanotubos y nanoconos cerrados (estructuras ideales), mostraron una distribución de moléculas adsorbidas a lo largo del eje uniforme en el caso de los primeros y con un máximo a cierta distancia

del vértice en los segundos. Por su parte en las estructuras abiertas la adsorción comienza a presiones mas bajas en los nanoconos, a partir del vértice, continuando hacia la base; mientras que en los nanotubos el llenado es por capas concéntricas. Finalmente se abordó el estudio de una situación mas general como es el de racimos de nanotubos y nanoconos de pared simple (SW). En este caso se consideraron cuatro sitios de adsorción: sobre las caras externas de los tubos (S), en los surcos que se forman entre tubos adyacentes (G), en los canales internos que se forman entre los racimos de tubos (IC) y en el interior (T), estos últimos cuando los tubos están abiertos. Se encontró que en el caso que el diámetro de los tubos es suficientemente grande, como para dar cabida al menos a una molécula, el IC es el sitio mas favorable para la adsorción, luego siguen los sitios T, en caso de estructuras abiertas, continúan, casi simultáneamente, los sitios G, que constituyen un caso especial de adsorción en una dimensión, y finalmente los sitios S, similares a los del grafito, como ya se mencionara antes. Por otra parte estos llenados se efectúan por capas, por ejemplo cuando la primer capa de los sitios S se termina de llenar ya la segunda o tercera capa de los sitios G están completas. La comparación de los resultados experimentales con las simulaciones, tanto

de las isotermas como de los calores de adsorción, dan evidencia de la presencia de impurezas de tipo grafiticas en las muestras. En el estudio de racimos de nanoconos se encontró que a bajas presiones la adsorción comienza en la parte externa sobre los sitios IC formado por los conos, en la zona de la base. Estos son sitios de alta energía, similar a la que poseen los sitios G de los nanotubos. La principal diferencia entre los sitios G de las dos estructuras radica en la extensión de los mismos, es decir, los sitios G en los nanotubos se encuentran a lo largo de toda la estructura, mientras que en los nanoconos solamente se encuentran en la base de los mismo, y a medida que aumenta la altura, la energía de adsorción disminuye. Luego la adsorción continúa sobre la superficie externa, y la parte inferior de los sitios IC formados por el espacio que queda entre los nanoconos. A presiones medias, los canales intersiticiales se llenan y las moléculas de metano crean un nuevo sitio de adsorción sobre los G y los IC. En este caso las isotermas simuladas y las experimentales a 93 K y 113 K muestran buen acuerdo entre sí. Por último se estudió el caso en que nanotubos de múltiples paredes son atacados por distintos tratamientos químicos, produciéndose la eliminación de átomos de carbono de su superficie. Las simulaciones mostraron como se modifica el plateau de las isotermas originales, apareciendo un escalón como consecuencia de la aparición de nuevos sitios de adsorción (IC y G) habilitados por la mencionada remoción de átomos de carbono.

- En el campo de nanoestructuras desordenadas (carbones activados) se analizaron dos casos. En primer lugar se desarrolló un modelo que toma en cuenta tanto la conectividad como la tortuosidad que presentan muchos de los carbones porosos. La buena concordancia encontrada con resultados obtenidos experimentalmente, permite a partir de este tipo de modelos reconstruir la estructura de carbones activados con distinta capacidad de adsorción y diferentes áreas superficiales. En segundo lugar se consideró la aproximación clásica de poros en forma de ranura, para determinar cual debe ser el ancho w de ranura que optimice la capacidad de almacenamiento, tanto desde el punto de vista de la densidad de la fase adsorbida como de su calor de adsorción, para el metano a 273 K, se encontró el valor de $w = 10 \text{ \AA}$.
- En el campo de la separación y/o purificación de gases, mediante el estudio de la adsorción de mezclas se consideró en primer lugar el caso de mezclas equimolares de nitrógeno y oxígeno, abordando las simulaciones de adsorción, sobre distintos sustratos considerando dos modelos, uno con un solo sitio de interacción por molécula (simetría esférica), y otro con dos sitios de interacción por molécula (simetría lineal). Se encontró que la selectividad alcanza un máximo en ambos adsorbentes al llenarse la primera monocapa (en los nanotubos hay dos máximos, uno para la monocapa interna y otro para la externa). La teoría del campo medio muestra que esto se debe a que a partir de la segunda capa, al haberse modificado el potencial externo, cambian las cantidades relativas de los gases adsorbidos. Se encuentra que a igual temperatura el grafito favorece más la separación de gases que los nanotubos. Si no se toman en cuenta las interacciones laterales (modelo de Langmuir) las isothermas saturan a presiones un orden de magnitud más altas, diferencia que obviamente disminuye al aumentar la temperatura. Si se ignoran las interacciones laterales la selectividad solo depende de la temperatura, pero si se las considera pasa a depender también del grado de cubrimiento. La aproximación de Bragg – Williams da cuenta de la dependencia de la selectividad con la temperatura. Para mezclas de etano y etileno se encontró que el modelo basado en la teoría de la solución ideal adsorbida (IAST) permite describir bastante bien este sistema al menos dentro del rango de presiones y composiciones considerado.

INDICE

CAPÍTULO 1 .INTRODUCCIÓN	25
CAPÍTULO 2 . GENERALIDADES DE LA ADSORCIÓN	29
Tipos de isothermas de adsorción y estructura de las superficies de los carbones	29
Aspectos termodinámicos	35
El estado molecular de las especies adsorbidas	37
Gases reticulares	41
Gas sin interacciones.	41
Gas con Interacciones.	42
Modelo de Ising.	42
Aproximación de Bragg-Williams	44
CAPÍTULO 3 . MÉTODOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS	49
Medidas de las isothermas de adsorción	49
Método volumétrico	50
Descripción del equipo	50
Método de determinación	51
Análisis del error del método volumétrico	53
Errores de diseño	53
Errores por calibración pobre de V_1	53
Flujo molecular contra flujo viscoso	53
Errores en la ecuación de estado	54
Control de temperatura de la muestra	55
Límite de detección	55
Ventajas y desventajas de la técnica volumétrica	55
Método gravimétrico	55
Descripción del equipo	55
Método de determinación	58
Análisis del error de la técnica gravimétrica	59
Ventajas y desventajas de la técnica gravimétrica	60
Análisis general de errores – comunes a los métodos volumétrico y gravimétrico	60
Medidas de presión y temperatura	60
Problemas cinéticos	62
Problemas con la densidad de la muestra	63
Instrumental utilizado	63
Simulaciones por computadoras	63
Generalidades de las simulaciones	64
Elección del modelo	65
Energía potencial de la superficie	65
Condiciones de contorno	66
Selección del conjunto estadístico	66
Inicialización	68

Mecánica estadística	68
Muestreo en los distintos conjuntos	68
Métodos Monte Carlo	71
Integración Monte Carlo	71
Integración promedio de la muestra	71
Método de Metropolis	73
Monte Carlo en el conjunto gran canónico	74
Métodos de cálculo de química cuántica	75
utilizados	75
Generalidades de la Química Computacional	75
Métodos de Orbitales Moleculares Semiempíricos	76
Generalidades	76
Integral de Solapamiento	77
Métodos de cálculo semiempírico.	77
Métodos ab initio	78
Generalidades	78
Método de Hartree-Fock.	78
Teoría del Funcional de Densidad (DFT)	79
Generalidades	79
Métodos DFT.	80
CAPÍTULO 4 . ADSORCIÓN SOBRE GRAFITO	85
Introducción.	85
Estructura del grafito	87
Adsorción de metano sobre grafito	90
La interacción gas-sólido	90
El efecto de la descripción de la superficie en el potencial.	99
Potencial gas-sólido.	99
Potenciales de Interacción Adsorbato-Adsorbato.	99
Modelo de gas reticular en la aproximación de campo medio.	101
Isotermas y perfiles de densidad.	102
Calores isostéricos.	106
Adsorbentes más complejos.	108
Modelos para el oxígeno y el nitrógeno	109
Estudio de la adsorción de etano y etileno sobre negro de humo grafitizado.	110
Modelos para las moléculas de etano y etileno.	110
Conclusiones	115
CAPÍTULO 5 . ADSORCIÓN SOBRE NANOTUBOS Y NANOCONOS	121
Introducción	121
Efecto de la Curvatura de la Superficie en la Adsorción de Gases Simples sobre Materiales Carbonosos	129
Adsorción de nitrógeno sobre nanoconos y nanotubos de carbón	132
Estructuras Cerradas	134

Estructuras abiertas	136
Adsorción de metano sobre SWCNT	137
Isotermas y calores isostéricos	140
Nanotubos abiertos con índice de Hamada (7,7)	140
Nanotubos abiertos con índice de Hamada (12,12)	142
Nanotubos abiertos con índice de Hamada (15,15)	144
Nanotubos cerrados	146
Nanoconos abiertos y cerrados	148
Comparación con grafito	152
Adsorción de metano sobre nanotubos defectuosos de paredes dobles	153
Nanotubos 5,5@10,10	154
Nanotubos 10,10@15,15	156
Nanotubos 15,15@20,20	158
Conclusiones	160
CAPÍTULO 6 . ADSORCIÓN SOBRE CARBONES ACTIVADOS	169
Modelos de carbones activados	169
Metodología usada para simular los carbones	170
Función de distribución de pares	172
Isotermas de adsorción de nitrógeno	173
Simulaciones Monte Carlo utilizando el conjunto Gran Canónico (GCMC)	174
Experimental	175
Resultados y discusión	176
Función de distribución par	176
Isotermas de adsorción	178
Calores isostéricos	179
Adsorción de metano sobre carbones activados. Estudio mediante simulaciones Monte Carlo	180
Modelo de los poros	181
Resultados	182
Conclusiones	184
CAPÍTULO 7 . ADSORCIÓN DE MEZCLAS	187
Introducción:	187
Modelos de isotermas	189
Modelo de Langmuir extendido	189
Sistema de partículas que interaccionan entre sí.	189
Mezcla de gases con interacción entre nodos vecinos	189
Aproximación de Bragg-Williams	191
Teoría de la solución adsorbida ideal	191

Selectividad	193
Calores isostéricos	193
Adsorción en multicapas	195
Teoría del campo medio	195
Adsorción de mezclas de nitrógeno y oxígeno	196
Adsorción de Aire	201
Adsorción en grafito	201
Adsorción en poros tipo ranura	203
Modelo reticular	205
Resultados	205
Isotermas de adsorción.	205
Adsorción de Mezclas Etano-Etileno	207
Grafito	208
Etano-Etileno sobre nanotubos	211
Conclusiones	213
CAPÍTULO 8 . CONCLUSIONES	217

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2-1 Clasificación IUPAC de las isothermas de adsorción.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 2-2 Isothermas de adsorción de N₂ sobre carbón activado de fibras con diferentes anchos de poros a 77 K, en escala normal. ● 0.7nm (A5); ■ 0.9 nm (A10), ▲ 1.0 nm (A15) y ◆ 1.1 nm (A20). La indicación entre paréntesis es el nombre del carbón ACF ”.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 2-3 Isothermas de adsorción de N₂ sobre muestras de carbón aerogel a 77 K, a) ●○, carbón aerogel, b) ■□, carbón aerogel activado con CO₂. Los símbolos oscuros denotan adsorción y los símbolos claros, desorción.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2-4 Isothermas de adsorción de H₂O sobre carbón activado de fibras con diferentes anchos de poro a 303 K, a)●○, 0.7 nm, b) ■□, 0.9 nm, c) ▲△, 1.0 nm, d) ◆◇, 1.1. nm. Los símbolos oscuros representan adsorción y los símbolos claros, desorción.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2-5 Potencial de adsorción en función de la distancia z de una molécula a la superficie, ΔU_o es la profundidad del pozo de potencial, ΔU_o^{vib} es la energía vibracional de punto cero, ΔU^{vib} es la energía vibracional a T finita. La energía del gas incluye una contribución de la energía cinética $3/2RT$.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 2-6 Variación de ΔU_o a través de la superficie de un sólido que adsorbe. kT es la energía térmica.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3-1 Esquema del sistema volumétrico.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 3-2 Esquema del área de la muestra en el método gravimétrico donde se muestra el apantallamiento del arreglo.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 3-3 Esquema completo del sistema usado con el método gravimétrico</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3-4 Consecuencias sobre las isothermas de los errores en la medida/control de temperatura.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3-5 Esquema para generar un nuevo estado con probabilidad uniforme en el área gris.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4-1 Estructura del cristal de grafito mostrando la secuencia de apilamiento ABAB y la celda unidad.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4-2 Esquema del grafito hexagonal. Vista perpendicular al plano basal.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4-3 Esquema del grafito romboédrico. Vista perpendicular al plano basal.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4-4 Geometría optimizada de una molécula de metano sobre una molécula poliaromática que simula una superficie de grafito.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4-5 Dos moléculas de metano situadas en sitios top antes de comenzar los cálculos.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4-6 Geometría optimizada para las dos moléculas de metano.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4-7 Tres moléculas de metano arreglo (a).....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4-8 Tres moléculas de metano arreglo (b).....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4-9 Tres moléculas de metano arreglo, geometría optimizada (vista superior).....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4-10 Tres moléculas de metano arreglo, geometría optimizada (vista superior).....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4-11 Cuatro moléculas de metano arreglo, geometría optimizada(vista superior).....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 4-12 Isothermas de 80.2K. Los círculos son obtenidos a partir de resultados experimentales y simulaciones están representados por líneas</i>	

<i>discontinuas negro para el modelo analítico sólido y líneas grises para el modelo atomista.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 4-13 Isotermas a 103 K. Los círculos se obtienen de los resultados experimentales y simulaciones están representados por líneas discontinuas negro para el modelo analítico sólido y líneas grises para el modelo atomista.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4-14 Isotermas a 113 K. Los círculos se obtienen de los resultados experimentales y simulaciones están representados por líneas discontinuas negro para el modelo analítico sólido y líneas grises para el modelo atomista.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4-15 Perfiles de densidad ρ^* en función de la distancia a la superficie en angstroms y el grado de cobertura de θ en 80,2 K cuando la isoterma se ha completado. Las líneas continuas representan los resultados del modelo analítico, y las líneas discontinuas representan el modelo atomista en $\theta = 3.0$.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 4-16 Perfiles de densidad ρ^* en función de la distancia a la superficie en angstroms y el grado de cobertura de θ a 103 K cuando la isoterma se ha completado. Las líneas continuas representan los resultados del modelo analítico, y las líneas discontinuas representan el modelo atomista en $\theta = 2.0$.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 4-17 Perfiles de densidad ρ^* en función de la distancia a la superficie en angstroms y el grado de cobertura de θ a 113 K cuando la isoterma se ha completado. Las líneas continuas representan los resultados del modelo analítico, y las líneas discontinuas representan el modelo atomista en $\theta = 2.5$.....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 4-18 Isotermas experimentales e isotermas del modelo de gas de red a bajas temperaturas $\tau = 0,5383$ ($T = 103$ K) y $\tau = 0,9$ ($T = 171$ K), donde ($\tau = 4 [\beta(a + 2b)] - 1$).....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 4-19 Calor isostérico de adsorción en función del grado de cobertura θ a 80,2 K. Las simulaciones están representados por líneas discontinuas negra para el modelo analítico y líneas grises sólida para el modelo atomista.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 4-20 Calor isostérico de adsorción en función del grado de cobertura de θ a 103 K. Los círculos se obtienen de los resultados experimentales y simulaciones están representados por líneas discontinuas negro para el modelo analítico sólido y líneas grises para el modelo atomista.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 4-21 Calor isostérico de adsorción en función del grado de cobertura de θ a 113 K. Los círculos se obtienen de los resultados experimentales y simulaciones están representados por líneas discontinuas negro para el modelo analítico sólido y líneas grises para el modelo atomista.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 4-22 Isotermas de adsorción de O_2.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 4-23 Isotermas de adsorción de N_2.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 4-24 Calores isostéricos e isotermas para los dos modelos de etano y etileno.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 4-25 Configuración de las moléculas de etano para los dos modelos estudiados.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4-26 Isotermas para etano y etileno a) experimentales y b) comparación con las simulaciones.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4-27 Calores isostéricos de etano y etileno.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 5-1 Definición de la celda unidad de un nanotubo de carbón.....</i>	<i>122</i>

Figura 5-2 a) Nanotubo (5,5) sillón, b) Nanotubo (9,0) zig-zag y c) Nanotubo (10,5) nanotubo quiral	122
Figura 5-3 Vectores quirales diferentes C_n con el correspondiente número de tapas de fullerenos diferentes.....	123
Figura 5-4 Nanotubos con más de un cilindro de grafeno, anidados unos en otro	123
Figura 5-5 Posibles sitios de adsorción son: los canales intersticiales (ICs), los sitios externos (S), y los surcos entre dos nanotubos adyacentes (G) y el interior de los tubos(T)	126
Figura 5-6 Modelo del racimo de carbono utilizado	130
Figura 5-7 Curva de energía potencial para una molécula de hidrógeno	131
Figura 5-8 Curva de energía potencial para una molécula de nitrógeno	131
Figura 5-9 Curva de energía potencial para una molécula de metano.....	131
Figura 5-10 Esquema de la estructuras estudiadas a)Nanocono b)Nanotubo	133
Figura 5-11 Isotermas a 77K. Los círculos abiertos corresponden al nanotubo y los círculos cerrados a los nanoconos	134
Figura 5-12 Calor isostéricos: Los círculos abiertos corresponden al nanotubo y los círculos cerrados a los nanoconos. Los puntos inferiores corresponden a las interacciones fluido-fluido.....	135
Figura 5-13 Perfiles de Densidad.....	135
Figura 5-14 Isotermas de adsorción de N_2	136
Figura 5-15 Calor isostéricos: Los círculos abiertos corresponden al nanotubo y los círculos cerrados a los nanoconos. Los puntos inferiores corresponden a las interacciones fluido-fluido	137
Figura 5-16 Perfiles de densidad	137
Figura 5-17 Isotermas de adsorción a 77.7 K,103K y 113K.....	138
Figura 5-18 Geometría optimizada para los métodos MM+ y DFT ; a-c) (15,15); d) (12,12).....	139
Figura 5-19 Isotermas para el arreglo de 3 nanotubos 7,7.....	141
Figura 5-20 Mínimos de energía para el arreglo 7,7.	141
Figura 5-21 Calor isostérico para el arreglo 7,7.	142
Figura 5-22 Imagen del proceso de adsorción para el arreglo 7,7.....	142
Figura 5-23 Isotermas para el arreglo de 3 nanotubos 12,12.	143
Figura 5-24 Mínimos de energía para el arreglo 12,12.	143
Figura 5-25 Calor isostérico para el arreglo 12,12.....	144
Figura 5-26 Imagen del proceso de adsorción para el arreglo 7,7.....	144
Figura 5-27 Mínimos de energía para el arreglo 15,15.....	145
Figura 5-28 Isotermas para el arreglo de 3 nanotubos 15,15.	145
Figura 5-29 Calor isostérico para el arreglo de 3 nanotubos 15,15.	146
Figura 5-30 Imagen del proceso de adsorción para el arreglo 15,15.	146
Figura. 5-31 Isotermas y Calores isostéricos para los nanotubos cerrados. ...	147
Figura 5-32 Isotermas para los nanoconos.	148
Figura 5-33 Imagen del proceso de adsorción para el arreglo de nanoconos.	149
Figura 5-34 Calores isostéricos para los nanotubos cerrados.....	150
Figura 5-35 Mínimos de energía para el arreglo de nanoconos.....	150
Figura 5-36 Resultados de las isotermas a distintas temperaturas. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas los datos de las simulaciones.....	151

<i>Figura 5-37 Resultados de los calores isostéricos a distintas temperaturas. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas los datos de las simulaciones.</i>	151
<i>Figura. 5-38 a)Isotermas b)calor isostérico de adsorción c)contribución fluido-fluido para los tres tipos de nanotubos abiertos a 113 K.</i>	152
<i>Figura 5-39 a)Isotermas b)calor isostérico de adsorción para los tres tipos de nanotubos abiertos a 113 K.</i>	153
<i>Figura 5-40 Estructuras originales de los nanotubos de doble pared utilizados en las simulaciones.</i>	154
<i>Figura 5-41 Esquema de las estructuras originales y modificadas.</i>	154
<i>Figura 5-42 Isotermas adsorción para los nanotubos abiertos 5,5@10,10.a)83K b)113K.</i>	155
<i>Figura 5-43 Calor isostérico de adsorción para los nanotubos abiertos 5,5@10,10.</i>	155
<i>Figura 5-44 Isotermas de adsorción para los nanotubos abiertos 10,10@15,15.a)83K b)113K.</i>	156
<i>Figura 5-45 a)Calor isostérico de adsorción para los nanotubos abiertos 10,10@15,15.</i>	157
<i>Figura 5-46 Isotermas de adsorción para los nanotubos abiertos 15,15@20,20. a)83K b)113K.</i>	158
<i>Figura 5-47 Calor isostérico de adsorción para los nanotubos abiertos 15,15@20,20.</i>	158
<i>Figura 5-48 Contribución fluido-fluido al calor isostérico de adsorción para los nanotubos abiertos a)15,15@20,20 b)10,10@15,15.</i>	159
<i>Figura 6-1 Agregados poliaromáticos utilizados para simular los carbones a) Sin defectos b) Defectuosos con densidad = 1.0 g/cc³ c) Defectuosos con densidad = 0.7 g/cc³</i>	171
<i>Figura 6-2 Imagen del modelo C-D-1</i>	172
<i>Figura 6-3 PDF a) Modelos con densidad = 0.7 g/cm³ b) Modelos con densidad = 1.0 g/cm³ c) Modelos defectuosos.</i>	177
<i>Figura 6-4 Comparación entre distintos modelos</i>	177
<i>Figura 6-5 Isotermas simuladas y experimentales a 77K a) Modelos con densidad=0.7 g/cm³ b) Modelos con densidad=1.0 g/cm³ c) Modelos defectuosos</i>	179
<i>Figura 6-6 Calores isostéricos a 77 K a) Modelos con dens.=0.7 g/cm³ b) Modelos con dens.=1.0 g/cm³ c) Modelos defectuosos. La curva superior corresponde al calor isostérico total, la curva del medio a la contribución fluido-sólido y la curva inferior a las contribuciones fluido-fluido.</i>	180
<i>Figura 6-7 Isotermas de adsorción de metano a 113K</i>	182
<i>Figura 6-8 Isotermas de adsorción a 273 K</i>	182
<i>Figura 6-9 Calor isostérico de adsorción a 113 K</i>	183
<i>Figura 6-10 Calos isostérico de adsorción a 273K.</i>	183
<i>Figura 7-1 Simulaciones Monte Carlo a) Isotermas de adsorción ■ total ▼ oxígeno ● nitrógeno b)Selectividad. En negro se representa el modelo de 1CLJ y en rojo el modelo 2CLJ</i>	197
<i>Figura 7-2 Teoría del campo medio a) Isotermas de adsorción ■ total ▼ nitrógeno ● oxígeno b)Selectividad. En negro se representa el modelo con V0=6 y en rojo V0=5. La relación entre el potencial del oxígeno y el nitrógeno es 1.04.</i>	198

<i>Figura 7-3 Instantáneas de las Simulaciones Monte Carlo a) 2CLJ b)1CLJ. En azul se representa el Nitrógeno y en rojo el Oxígeno.....</i>	<i>198</i>
<i>Figura 7-4 Simulaciones Monte Carlo sobre Nanotubos a) Isotermas de adsorción ■ total ▼ oxígeno ● nitrógeno b) Selectividad. En negro se representa el modelo de 1CLJ y en rojo el modelo 2CLJ</i>	<i>199</i>
<i>Figura 7-5 Instantáneas de las Simulaciones Monte Carlo sobre nanotubos 12,12 a) 2CLJ b)1CLJ. En azul se representa el Nitrógeno y en rojo el Oxígeno</i>	<i>199</i>
<i>Figura 7-6 Selectividad, calor isostérico e isotermas de las mezclas para los distintos sustratos y temperaturas para nanotubos (7,7)</i>	<i>200</i>
<i>Figura 7-7 Selectividad, calor isostérico e isotermas de las mezclas para los distintos sustratos y temperaturas para nanotubos (12,12).....</i>	<i>201</i>
<i>Figura 7-8 Selectividad, calor isostérico e isotermas para grafito.....</i>	<i>202</i>
<i>Figura 7-9 Perfiles de densidad para el modelo 1CLJ</i>	<i>202</i>
<i>Figura 7-10 Perfiles de densidad para el modelo 2CLJ</i>	<i>203</i>
<i>Figura 7-11 Selectividad, calor isostérico e isotermas para poro w=6.7</i>	<i>203</i>
<i>Figura 7-12 Selectividad, calor isostérico e isotermas para poro w=10.05.....</i>	<i>204</i>
<i>Figura 7-13 Selectividad, calor isostérico e isotermas para poro w=13.4</i>	<i>204</i>
<i>Figura 7-14 Selectividad, calor isostérico e isotermas para poro w=16.75.....</i>	<i>204</i>
<i>Figura 7-15 Isotermas de adsorción para las mezclas a distintas temperaturas. Las líneas llenas representan el cubrimiento total. Las líneas punteadas el cubrimiento de oxígeno y las líneas a trazos, nitrógeno. En negro se presenta el modelo de Langmuir y en rojo el modelo teniendo en cuenta las interacciones laterales.....</i>	<i>206</i>
<i>Figura 7-16 Selectividad entre oxígeno y nitrógeno a diferentes temperaturas. Las líneas llenas representan el modelo de Langmuir y las líneas punteadas el modelo con interacciones laterales.</i>	<i>207</i>
<i>Figura 7-17 Selectividad, calor isostérico e isotermas para grafito a distintas temperaturas y composiciones.....</i>	<i>210</i>
<i>Figura 7-18 Resultados obtenidos luego del ajuste por IAST.....</i>	<i>211</i>
<i>Figura 7-19 Selectividad, calor isostérico e isotermas para nanotubos</i>	<i>212</i>
<i>Figura 7-20 Resultados obtenidos luego del ajuste por IAST.....</i>	<i>213</i>

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 3-1. Camino libre medio, λ, y diámetro mínimo requerido de tubos para algunos gases a 25 °C</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 4-1. Resultados de los cálculos PM3 y DFT de la primera molécula adsorbida.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabla 4-2. Carga y distancia de enlaces de dos moléculas de metano aisladas, y las dos moléculas en la superficie de grafito para PM3 Y DFT</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 4-3. Cargas y distancias de enlace de tres moléculas de metano sobre la superficie de grafito, con los arreglos (a) y (b), respectivamente.</i>	<i>95</i>
<i>Tabla 4-4. Geometría de cuatro moléculas de metano, con el átomo de hidrógeno (a)abajo, (b)arriba</i>	<i>98</i>
<i>Tabla 4-5 Parámetros de interacción Lennard-Jones para metano en grafito'</i>	<i>100</i>
<i>Tabla 4-6. Parámetros Lennard-Jones para el modelo pseudo esférico de nitrógeno y oxígeno</i>	<i>109</i>

<i>Tabla 4-7. Parámetros de Lennard-Jones para los modelos diatómicos de nitrógeno y oxígeno</i>	109
<i>Tabla 4-8. Parámetros de interacción de Lennard-Jones para el modelo pseudo esférico de etano y etileno</i>	111
<i>Tabla 4-9. Potenciales para algunos pseudoátomos del modelo AU TraPPE</i>	111
<i>Tabla 5-1 Parámetros de Lennard-Jones obtenidos mediante el ajuste de las curvas</i>	132
<i>Tabla 5-2. Parámetros de interacción de Lennard Jones</i>	134
<i>Tabla 5-3. Energías de interacción obtenidas con el método MM+</i>	140
<i>Tabla 5-4 Energías de interacción obtenidas con el método DFT</i>	140
<i>Tabla 5-5. Energías de interacción obtenidas de valores experimentales</i>	140
<i>Tabla 6-1: Parámetros de interacción de Lennard- Jones</i>	173
<i>Tabla 6-2: Superficies específicas para los modelos simulados</i>	178
<i>Tabla 7-1. Potenciales de interacción tomados en las simulaciones</i>	205

Capítulo 1 .Introducción

La adsorción implica la concentración de uno o más componentes de un gas o un líquido en la superficie de un sólido. El sólido se denomina adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, con mayor concentración que en la fase fluida, se conocen como adsorbato. La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida. Si las fuerzas son de tipo van der Waals, conllevan una fisisorción sobre la superficie del adsorbente, resultado de interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y el fluido. La adsorción activada o quimisorción ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas de fluido y la superficie adsorbente.

Normalmente, la quimisorción provoca la adsorción de una monocapa sobre la superficie adsorbente.

La energía de adsorción en fisisorción es muy inferior a la que se implica en un enlace químico, por tanto la reversibilidad del proceso se obtiene, bien sometiendo al sistema a un calentamiento o bien a vacío, de forma que se disminuya la presión del adsorbato. La fisisorción es un fenómeno exotérmico, aunque la energía puesta en juego es siempre superior a la correspondiente al fenómeno de condensación. Cuando la adsorción se produce en poros de pequeño tamaño, la energía implicada aumenta considerablemente.

En la presente tesis se utilizará el término de adsorción para designar la fisisorción, materia central de la presente investigación. La adsorción en ingeniería química se considera como una operación de separación gas-sólido o líquido-sólido. A escala industrial se lleva a cabo en lechos adsorbentes, normalmente en lechos fijos. El proceso de adsorción en el lecho se caracteriza por la denominada curva de rotura del lecho fijo, la cual relaciona la concentración del compuesto que se adsorbe en la fase fluida a la salida del lecho con el tiempo de operación. Cuando se alcanza la saturación del lecho adsorbente, la concentración del compuesto permanece constante a la salida del mismo y se procede al recambio o regeneración del lecho. Una curva de rotura tiene por tanto forma de S y establece el tiempo de operación que condiciona un ciclo de adsorción-desorción en el lecho.

En procesos de adsorción avanzados, como son los ciclos de presión (PSA, pressure swing adsorption), o los ciclos de temperatura (TSA, temperature swing adsorption), la regeneración del lecho adsorbente y el ciclo de adsorción se realizan de forma combinada, aplicando al mismo un calentamiento o un vacío.

Según sean el grado de separación requerido y las características de la corriente a tratar, las operaciones que utilizan la adsorción pueden constituir operaciones de separación o de purificación. Como operación de separación, algunas aplicaciones de la adsorción son: la separación de isoparafinas, parafinas y compuestos aromáticos, la separación de oxígeno y nitrógeno de una corriente de aire, y la depuración de corrientes gaseosas que contienen acetona e hidrocarburos, entre otras. Por otra parte, algunos ejemplos de aplicaciones de adsorción como operación de purificación son la eliminación de compuestos de azufre y dióxido de carbono en el gas natural, la retención de compuestos orgánicos volátiles y la eliminación de disolventes del aire, entre otros.

Además de su aplicación en la separación de compuestos de una mezcla, la adsorción se utiliza para el almacenamiento de gases. Esto resulta de especial interés en el desarrollo de aplicaciones de almacenamiento y estabilización de gases de uso en automoción, como pueden ser, actualmente, el gas natural y, en un futuro, el hidrógeno.

Cualquiera que sea la forma de aplicación de la adsorción como operación de separación o almacenamiento, resulta fundamental el conocimiento de las características del adsorbente y del equilibrio de adsorción que se establece entre éste y los compuestos de la corriente que se va a tratar. El conocimiento del equilibrio de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente posibilita el diseño de las condiciones de operación, presión y temperatura de trabajo. Además, a través de la información que se obtiene de los datos de equilibrio de adsorción, es posible establecer las características del adsorbente; por tanto, en ocasiones el equilibrio de adsorción se utiliza para caracterizar materiales para su posterior uso como adsorbente o catalizador.

La importancia de la adsorción para los diferentes tipos de materiales carbonosos, y asimismo la contribución de cada tipo de carbón al campo de la adsorción es muy diferente. Esto refleja la gran variabilidad en las propiedades de los carbones sólidos, que convierten sus propiedades superficiales importantes en diferentes campos y por diferentes razones. Así, el grafito, debido a su estructura relativamente simple, fue normalmente usado como un material modelo para simular la adsorción de diferentes moléculas sobre su superficie, o bien para llevar a cabo medidas de adsorción sobre superficies muy bien controladas. De la misma forma, el negro de humo, particularmente aquellos tratados térmicamente (“grafitizados”) también se usaron como adsorbentes no porosos de referencia dado que solamente poseen superficie externa. Por otra parte, el comportamiento en la adsorción (ya sea de líquidos o gases) de materiales altamente porosos tales como carbones activados,

es de gran interés debido a su relevancia en tecnologías tales como el control de la contaminación, catálisis heterogénea o almacenamiento energético, solamente por mencionar algunas de las aplicaciones. No es sorprendente entonces que se hayan realizado una gran cantidad de estudios usando estos materiales como adsorbentes. Nuevas formas de carbones tales como las nanofibras de carbón y los nanotubos de carbón también están siendo estudiadas por sus propiedades adsorbentes, principalmente como medio de almacenamiento de gases. Los ejemplos citados muestran que, aunque sólo unos pocos tipos de carbones (carbones activados en especial) parecen dominar la escena en lo que a sólidos carbonosos y adsorción se refiere, los materiales de carbono que participan pertenecen a tipos muy diferentes, desde muy cristalinos a muy desordenados. Las fibras de carbono reproducen dentro de sí la gran variedad de propiedades de los carbones, dependiendo principalmente de la naturaleza de los precursores y las condiciones de preparación. Así, con el fin de proporcionar una visión general de los carbones en relación con la adsorción, es necesario ser integral y considerar todas las posibles clases de materiales de carbono, aunque prestando especial atención a aquellos que son más relevantes para la adsorción.

El desarrollo de la presente tesis es el siguiente:

El capítulo 2 es un breve desarrollo de distintos aspectos vinculados al estudio de la adsorción. Se comienza enumerando, a través de la información experimental asociada (isotermas), los procesos que pueden presentarse sobre superficies carbonosas. Luego se introducen los conceptos termodinámicos básicos en que tanto los comportamientos de las especies adsorbidas como las interfases en las que yacen son ideales (gas ideal, superficie 2D) o no están muy alejadas del caso ideal. El capítulo se cierra enumerando distintos modelos simples de gas reticular que admiten soluciones exactas, comenzando con el caso ideal (sin interacciones) para ir incorporando distintos elementos que alejan al sistema de dicha situación ideal.

En el capítulo 3 se menciona la maquinaria experimental y teórica que, en general, se emplea al estudiar la adsorción, pormenorizándose, en particular, la adoptada en esta tesis. Del lado experimental se señalan las ventajas y desventajas de los dos métodos más empleados (volumétrico y gravimétrico) para medir las isotermas de adsorción / desorción, más allá del rol complementario que pueden tener ambos. Del lado teórico los dos métodos utilizados (simulaciones computacionales basadas en la mecánica estadística y cálculos de química cuántica) si bien de naturaleza muy diferente, determinan resultados que muchas veces ofrecen posibilidades de complementación y/o retroalimentación.

Como se señaló mas arriba, dentro de las aplicaciones de la adsorción / desorción de gases sobre superficies de carbón, la presente tesis apunta a su utilización en el almacenamiento de gases de alto contenido energético, por una parte, y el tratamiento de mezclas, vinculadas a procesos de separación o purificación, por otra. En el primer caso (almacenamiento) el gas de interés fue metano adsorbido/desorbido sobre superficies de grafito (capitulo 4), que se emplea como sustrato de referencia para otros estudios, y los nanotubos y nanocuernos de carbón (capitulo 5) en los que además de metano se exploraron otros gases como el nitrógeno, del que si bien en general hay abundante información en la literatura, no ocurre lo mismo en el caso de estas nuevas superficies nanoestructuradas. Asimismo se presenta un nuevo modelo para estudiar describir cierto tipo de carbones activados (capitulo 6), en el que se explora la adsorción de nitrógeno, por lo mencionado anteriormente (disponer de abundante información experimental para comparar). Finalmente (capitulo 7) se estudia el segundo caso (separación) comenzando con modelos exactos de mezclas de gases en el marco de distintas aproximaciones, para abordar luego el caso de nitrógeno – oxígeno y etano – etileno.

Capítulo 2 . Generalidades de la adsorción

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

Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, en el caso de gases o vapores, o la concentración en la fase líquida, en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura determinada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente. La Unión Internacional de la Química Pura y aplicada (IUPAC) propuso seis tipos de isothermas de adsorción. Las mismas se muestran en la figura (2.1)¹:

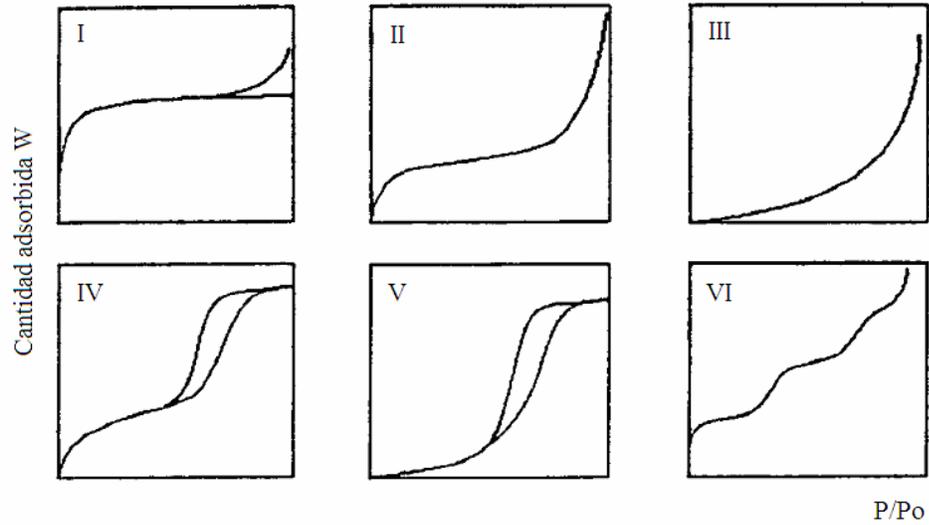


Figura 2-1 Clasificación IUPAC de las isothermas de adsorción.

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

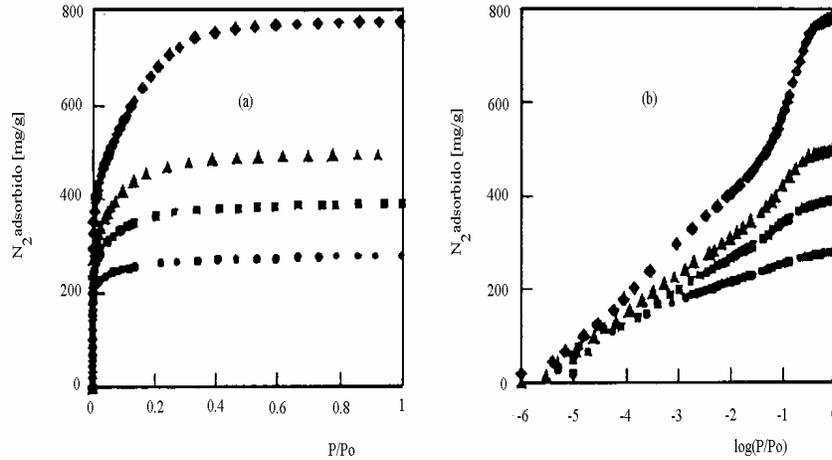


Figura 2-2 Isothermas de adsorción de N₂ sobre carbón activado de fibras con diferentes anchos de poros a 77 K, en escala normal. ● 0.7nm (A5); ■ 0.9 nm (A10), ▲ 1.0 nm (A15) y ♦ 1.1 nm (A20). La indicación entre paréntesis es el nombre del carbón ACF^{2,3,4}

La figura (2.2) muestra isothermas de adsorción de N₂ de alta resolución para carbonos activados de fibras, ACFs a 77 K en función del ancho medio de sus poros, evaluados por el método SPE (efecto de sustracción de poros)^{2,3}. La abscisa de la figura (2.2a) está expresada como P/P₀, mientras que de la figura (2.2b) está expresada como logaritmo de P/P₀. Aunque la expresión de W (cantidad adsorbida) vs P/P₀ no tiene una clara diferencia en la parte inicial, las isothermas de adsorción expresadas por el log(P/P₀) muestran una clara diferencia en el comportamiento de la adsorción. Sing y colaboradores⁵ introdujeron el gráfico α_s para analizar la isoterma de adsorción, proponiendo un mecanismo de llenado de poros en dos estados, uno primario y otro cooperativo o secundario. Sin embargo, estos autores no analizan las isothermas de adsorción por debajo de $\alpha_s = 0.5$, lo que es importante en el llenado de microporos. Por lo tanto el modelo no es claro respecto al mecanismo en los dos estados. Kaneko y colaboradores^{2,3} introducen el gráfico de α_s de alta resolución sobre un rango de α_s de 0.01 hasta 2.4, usando la isoterma de adsorción desde P/P₀ = 10⁻⁵ a 10⁻⁶, señalando dos desviaciones en la porción lineal del gráfico α_s debajo de 1.0. La desviación debajo de $\alpha_s = 0.5$ se denomina oscilación de llenado y la desviación por encima de $\alpha_s = 0.5$ oscilación cooperativa. La **oscilación de llenado** es atribuida a un aumento en la adsorción de la monocapa sobre las paredes de los microporos y la **oscilación cooperativa** viene del llenado en el espacio residual entre monocapas sobre ambas paredes de microporos. Este mecanismo está sustentado por simulaciones Monte Carlo del conjunto Gran Canónico (GCMC)⁶.

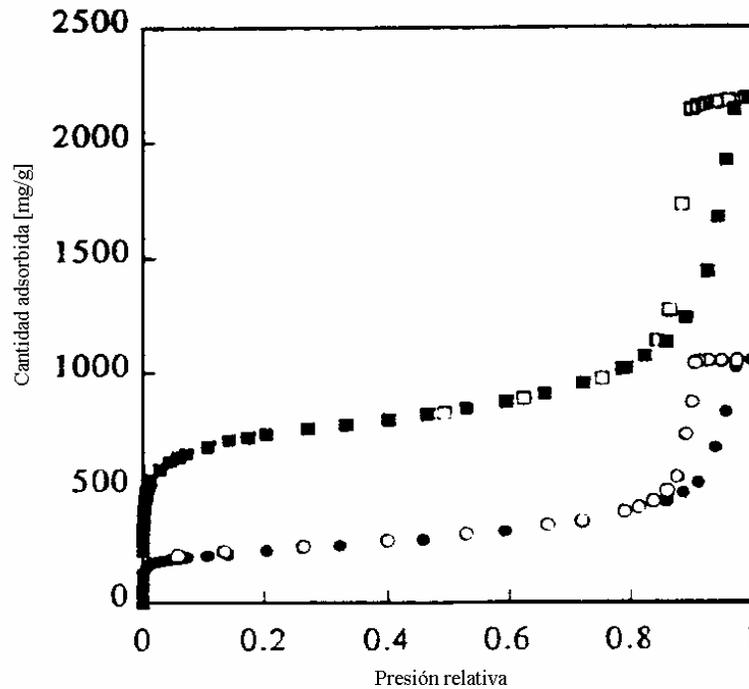


Figura 2-3 Isotermas de adsorción de N_2 sobre muestras de carbón aerogel a 77 K, a) \bullet , \circ , carbón aerogel, b) \blacksquare , \square , carbón aerogel activado con CO_2 . Los símbolos oscuros denotan adsorción y los símbolos claros, desorción.⁴

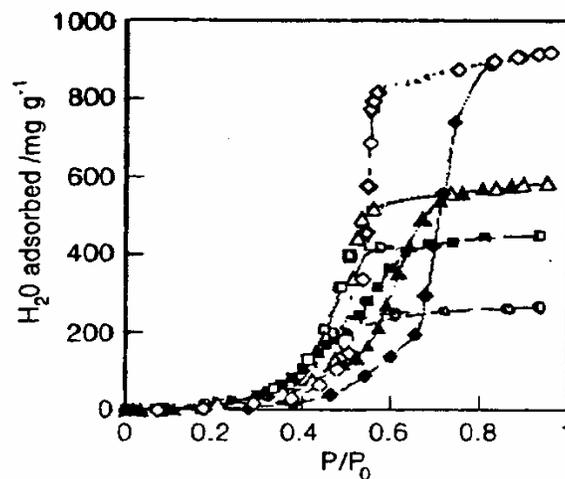


Figura 2-4 Isotermas de adsorción de H_2O sobre carbón activado de fibras con diferentes anchos de poro a 303 K, a) \bullet , \circ , 0.7 nm, b) \blacksquare , \square , 0.9 nm, c) \blacktriangle , \triangle , 1.0 nm, d) \blacklozenge , \lozenge , 1.1. nm. Los símbolos oscuros representan adsorción y los símbolos claros, desorción⁴

Entre otros trabajos, Kaneko y colaboradores encontraron sobre la base de un análisis detallado de sus isotermas de adsorción, adsorción en bicapas que aceleran en llenado de microporos con He a 4.2 K, llenado de microporos enriquecido por

entrada con n-nonano⁷, llenado de microporos mediante la interacción dipolar de SO₂⁸ y mediante el llenado de clusters de agua⁹. Estos mecanismos de llenado de microporos no se basan en evidencias físicas más allá de las de las isothermas de adsorción, aunque estudios de simulación molecular y teoría del funcional de la densidad han contribuido mucho a la comprensión de los mecanismos de adsorción¹⁰.

La **isoterma del tipo II** es la más conocida, la teoría de adsorción multicapa para este tipo de adsorción fue originalmente desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller¹¹. Es indicativa del proceso de adsorción multicapa y sugiere la presencia de superficies no porosas o macroporosas. El carbón negro de humo no poroso da una isoterma de adsorción de N₂ que es representativa del tipo II, y ha sido usada como la isoterma de adsorción estándar para comparar gráficos. Aunque la isoterma de adsorción cercana a P/P₀=1, tiene información importante sobre macroporos, tal tipo de análisis no es práctico en mediciones precisas. Esto se debe a que la condensación sobre las paredes del equipo de adsorción comienza cerca de la presión de vapor saturado. Consecuentemente se utiliza la Porosimetría del mercurio para caracterizar mesoporos grandes y macroporos¹².

La **isoterma del tipo III** se origina a partir de superficies macroporosas o no porosas que interactúan muy débilmente con las moléculas del adsorbato. La isoterma de adsorción de SO₂ sobre carbón negro de humo no poroso es de este tipo¹³.

La **isoterma del tipo IV** tiene información útil sobre la estructura de mesoporos a través de su curva de histéresis, es decir, ramas de adsorción y desorción diferentes. En el rango de bajas presiones el vapor se adsorbe sobre la pared de los mesoporos en multicapas, y luego, a altas presiones, el vapor se condensa en el espacio de los mesoporos bajo la presión de vapor saturado P₀. Esta es la llamada condensación capilar. La condensación capilar se puede explicar a través de la ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma\bar{V}\cos\theta}{r_m RT} \quad (2.1)$$

El radio medio de la curvatura del menisco, r_m del condensado en un poro está asociado con la presión de vapor P de dicho condensado en el poro. γ y \bar{V} son la tensión superficial y el volumen molar del condensado; θ es el ángulo de contacto (se asume que θ toma un valor cercano a cero). Como P usualmente es menor que P₀, la presión de vapor del gas puro, los vapores condensan en mesoporos debajo de P₀. La ecuación de Kelvin determina la presión de condensación (P_c) y la presión de evaporación (P_e), las cuales están gobernadas por r_m. Cuando P_c y P_e son diferentes una de la otra debido a los valores diferentes de r_m para los meniscos de condensación y evaporación, las ramas de adsorción y desorción no coinciden, y se

produce la histéresis de adsorción. Esta teoría clásica de condensación capilar predice que una isoterma de adsorción de N_2 en mesoporos cilíndricos que están abiertos en ambos extremos tiene histéresis de adsorción H1 según la clasificación de la IUPAC¹⁴. Dos grupos usando diferentes métodos^{15,16} sintetizaron sílica que contiene mesoporos cilíndricos regulares. Esta sílica mesoporosa tiene una estructura de panal de mesoporos cilíndricos rectos cuyo tamaño permite la difracción de rayos X en ángulos pequeños. Muchos estudios de adsorción física sobre estas sílicas mesoporosas regulares han sido reportados¹⁷, mostrando la dependencia de la histéresis de los poros anchos y de las moléculas de adsorbato. Llewellyn et al¹⁸ reportaron que las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K para mesoporos de ancho mayor a 4 nm, tiene histéresis de adsorción. La dependencia de la histéresis de adsorción sobre los poros anchos fue estudiada empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT)¹⁹. Como la ecuación de Kelvin solo toma en cuenta la interacción de la molécula con la superficie a través del concepto macroscópico del ángulo de contacto, un concepto más microscópico de interacción de una molécula con la pared de los mesoporos debería ser incluido el caso de nanoporos e inclusive para microporos y pequeños mesoporos²⁰. También, el estado molecular de la condensación en mesoporos no es el mismo que el de un líquido en estado puro, empleando el método de funciones de correlación temporales in situ usando espectroscopía IR²¹. Así, la evaluación de la distribución del tamaño de poros en el rango de nanoporos debería mejorarse en el futuro para carbones activados.

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

La isoterma de clase V es similar a la isoterma de clase IV, pero con interacción muy débil entre la molécula y la superficie del sólido. En consecuencia, casi no se observa un aumento inicial. La isoterma de adsorción de H_2O sobre carbón activado con pocos grupos funcionales superficiales pertenece a este tipo. La figura (2.6) muestra las isotermas de adsorción de H_2O sobre carbones activados de fibras (pitch-based ACFs) a 303 K como una función del promedio de ancho de poro. Todas las isotermas de adsorción son del tipo V, pero estas son diferentes una de otra. La adsorción en las regiones bajas de P/P_0 es muy poca o casi nada, indicando que los grupos funcionales de superficie son pocos, así que estos ACFs presentan una

naturaleza hidrofóbica. Las isothermas de adsorción muestran un crecimiento rápido a valores medios de P/P_0 , y una clara histéresis de adsorción excepto para A5, el cual tiene el ancho de poros más pequeño (0.7nm). La histéresis de adsorción depende del ancho de poro, cuanto más grande el ancho de poro, más amplia la curva de histéresis de adsorción. En el carbón A20 tratado a 1273 K en H_2 que casi no tiene grupos funcionales de acuerdo al XPS (espectro fotoelectrónico de rayos X), el crecimiento de la adsorción se ve desplazado a altas presiones²² pero retiene una notable histéresis (esta isoterma de adsorción no se muestra en la figura (2.6)). Así, las superficies de estos ACFs pueden considerarse hidrofóbicas. El mecanismo de adsorción de agua sobre carbón activado no está completamente explicado. Quedan preguntas sin responder, como por ejemplo, ¿porqué las moléculas de H_2O pueden ser adsorbidas en microporos de carbón hidrofóbico? Una molécula de H_2O no puede interactuar fuertemente con la superficie de grafito porque la imagen inducida de los dipolos en la superficie de grafito del dipolo permanente de una molécula de agua no es estable bajo la orientación aleatoria de moléculas fisisorbidas. Por lo tanto, la interacción electrostática es pequeña, y la interacción de dispersión de una molécula de H_2O con la superficie de grafito es pequeña, dando una energía de interacción muy baja. Por lo tanto, las moléculas de H_2O no son adsorbidas sobre la superficie de grafito, incluso en grafitos microporosos, en las regiones de bajas presiones relativas. Es bien sabido que las moléculas forman dímeros o racimos incluso en la fase gaseosa. En los microporos de carbones activados, los racimos están altamente concentrados, tales como el pentámero $(H_2O)_5$ o el hexámero $(H_2O)_6$, cuyos tamaños están entre 0.5 y 0.6 nm²³. Como las moléculas de H_2O están unidas una con otra en el racimo por enlaces de hidrógeno, las cargas electrostáticas de las mismas se compensan. Para una molécula simple de H_2O , la interacción con las paredes de los poros es muy débil, pero en un racimo de moléculas de H_2O puede tener un potencial muy importante. Consecuentemente, la adsorción de H_2O comienza por sobre el valor medio de P/P_0 donde aparecen los racimos. En el caso de una molécula pequeña de alcohol, se produce una situación similar a la adsorción en microporos grafiticos²⁴]. La histéresis de la isoterma de adsorción de H_2O no es ocasionada por condensación capilar, planteando la presencia de diferentes procesos físicos para las ramas de adsorción y desorción de la histéresis de adsorción estudiados con SAXS in situ. Como la adsorción de H_2O sobre carbón tiene importantes aplicaciones prácticas, es necesario conocer más acerca de la adsorción real.

La **isoterma del tipo VI** es una isoterma de adsorción escalonada, cuyos escalones están vinculados a las transiciones de fase al completarse la adsorción de cada capa molecular, o en diferentes caras cristalinas del sólido²⁵. Estas isothermas

corresponden a la adsorción de vapores. Si se usa gas supercrítico, la presión P_0 de vapor saturado no está definida y las presiones relativas P/P_0 no se emplean para expresar la isoterma de adsorción. Muchas isotermas de adsorción de gases supercríticos sobre carbón activado son del tipo de Langmuir o de Henry. Por ejemplo, la isoterma de adsorción de N_2 sobre malla molecular de carbón a 303 K es del tipo de Henry, la cual puede usarse para determinar y caracterizar los poros abiertos.

Aspectos termodinámicos

Existen varias maneras en que se puede formular la termodinámica de adsorción. Dicha formulación no se puede realizar directamente a partir de la fase pura, por ejemplo, según Gibbs²⁶ el sistema adsorbato y adsorbente se divide en 3 regiones (adsorbato puro, adsorbente puro y región interfacial), Butler²⁷ Guggenheim²⁸, Hill²⁹, Everett³⁰, han realizado varios estudios sobre la termodinámica de superficies.

El “**sistema**” se define como una cámara de adsorción que contiene una cantidad de adsorbente conocido, a la cual, se admite una cantidad de gas también conocida y se deja que éste alcance el equilibrio a una presión y una temperatura, donde el intercambio de trabajo y calor en el ambiente se pueden medir. Existen algunas aproximaciones, tal como la mecano estadística que trata el sistema como monocomponente en el que el vapor está sujeto a campos de fuerzas externas debido al adsorbente³¹ Otra alternativa consiste en dividir el sistema en dos subsistemas: el adsorbente más las moléculas adsorbidas (adsorbato) y la fase pura (adsortivo) en equilibrio; y una tercera alternativa, que considera el adsorbato como un sistema simple bajo influencia de un campo externo que se genera en el adsorbente³².

Se tratará un gas mono-componente y se considerará la termodinámica de un sistema que consiste de un adsorbato y un adsorbente³³; es decir, el caso en el que el adsorbente es un material inerte que provee un campo potencial en la cual las moléculas del adsorbato se mueven. El sistema tiene una cantidad de adsorbente n^a y una cantidad de gas adsorbido n^s a una temperatura T en un volumen V . El sistema se encuentra en equilibrio con el adsortivo a una temperatura T y una presión P .

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

$$dU = TdS - PdV + \mu^s dn^s + \mu^a dn^a \quad (2.2)$$

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

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

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \mu^s dn^s - \phi dn^a \quad (2.3)$$

Esta formulación se denomina “**solución termodinámica**” que se aproxima a la termodinámica de adsorción³⁴.

Para realizar la transición a “**adsorción termodinámica**”³⁵ se supone que el adsorbente es completamente inerte. En este caso U^s , S^s y V^s y sus funciones relacionadas caracterizan solamente las propiedades de la n^s moléculas adsorbidas.

De la ecuación:

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \mu^s dn^s - \phi dn^a \quad (2.3)$$

$$\phi = - \left(\frac{\partial U^s}{\partial n^a} \right)_{S^s, V^s, n^s} \quad (2.4)$$

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

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

$$\phi dn^a = \phi C^a dA_s = \phi dA_s \quad (2.5)$$

o

$$\phi dn^a = \phi C^M dM = \pi dM \quad (2.6)$$

La ecuación (2-5) es la forma más adecuada para tratar una “adsorción móvil”; mientras que la ecuación (2-6) se aplica a “adsorción localizada”. Tanto ϕ como π representan la presión de difusión o esparcimiento y se pueden determinar directamente por medidas de la tensión superficial del sustrato líquido³⁶.

Una manera de tratar los datos experimentales es mediante la ecuación:

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

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

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

donde: $h^s = H^s/n_s$ es la entalpía molar media de las moléculas adsorbidas, h^g es la entalpía molar media del gas y Δh_a es la diferencia de entalpías molares medias de las

especies adsorbidas y las mismas especies en la fase gaseosa, P y P_0 son las presiones de equilibrio y de vapor, respectivamente, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

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

$$\left[\frac{\partial(\ln P/P_0)}{\partial T} \right]_T = -\frac{\bar{h}^s - h^g}{RT^2} = -\frac{\Delta\bar{h}_a}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (2.9)$$

donde: \bar{h}^s es la entalpía molar diferencial de las moléculas adsorbidas y $\Delta\bar{h}_a$ la entalpía diferencial de adsorción que con el signo cambiado es denominada “entalpía isostérica de adsorción”, Q_{st} ³⁷. El término isostérico se deriva del hecho que la diferencial en la ecuación (2-9) se encuentra a cubrimiento de la superficie n_s/A_s constante.

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

El estado molecular de las especies adsorbidas

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

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

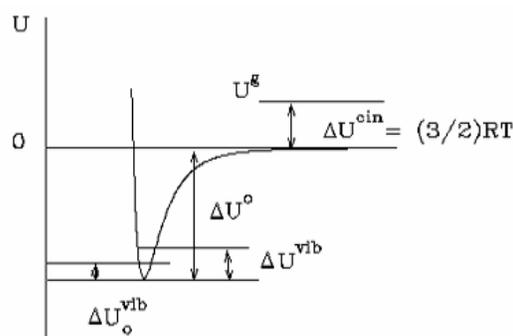


Figura 2-5 Potencial de adsorción en función de la distancia z de una molécula a la superficie, ΔU_o es la profundidad del pozo de potencial, ΔU_o^{vib} es la energía vibracional de punto cero, ΔU^{vib} es la energía vibracional a T finita. La energía del gas incluye una contribución de la energía cinética $3/2RT$.

El comportamiento de U con x e y depende del tipo de superficie. La figura (2.6a) muestra una superficie perfectamente homogénea, la figura (2.6b) y (2.6c)

muestran funciones periódicas, la figura (2.6d y 2.6e) muestran funciones periódicas heterogéneas al igual que la figura (2.6f).

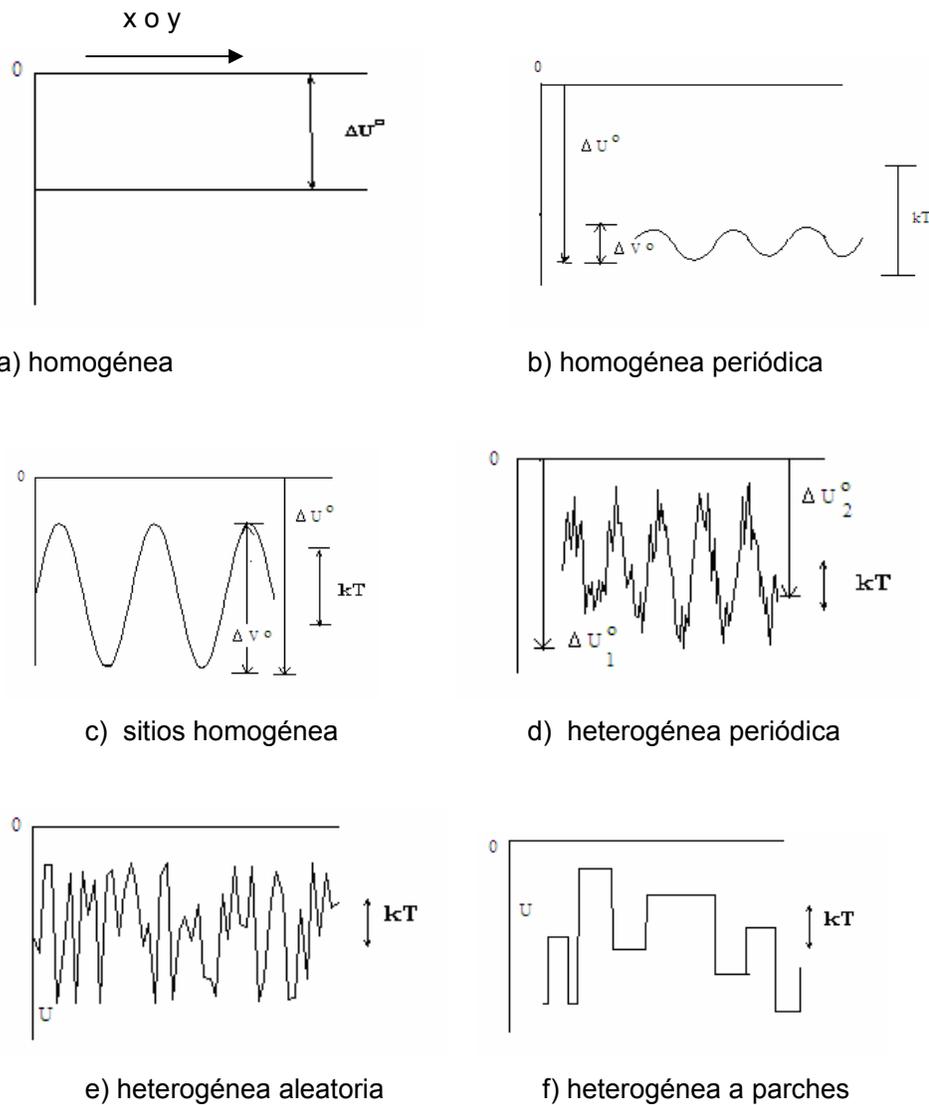


Figura 2-6 Variación de ΔU_o a través de la superficie de un sólido que adsorbe. kT es la energía térmica.

Debido a la estructura molecular de las superficies reales, U será función de x e y . Si la superficie es uniforme en el sentido que posee una estructura molecular periódica, entonces $U(x,y,z^0)$ será una función periódica de $(x,y)^{38}$.

Si las oscilaciones son mucho menores que kT la superficie se describe como homogénea periódica. Por otro lado, si las oscilaciones son mucho mayores que kT los valores locales de U_m se llaman **sitios de adsorción**. Las moléculas adsorbidas están atrapadas en estos sitios. La barrera de energía entre sitios controla la difusión

lateral y se denomina energía de activación para la difusión superficial (ΔV^0). La diferencia entre la energía mínima y la energía promedio de las moléculas en el equilibrio es la energía de los sitios de adsorción ΔU^0 .

Si los mínimos locales tienen el mismo valor, se dice que se tiene una **superficie de sitios homogénea**. Si los U_m son diferentes, la superficie es heterogénea periódica. Si los defectos aparecen al azar, la **superficie es heterogénea aleatoria**. El último caso se presenta cuando la superficie posee diferentes planos expuestos, cada uno de ellos homogéneo; en este caso la superficie es **homotáctica o heterogénea a parches**³⁹.

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

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

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

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

Se considerará a las moléculas del adsorbato como pertenecientes a una fase separada formada por moléculas que están vibrando en presencia de un campo

externo y que al mismo tiempo están en equilibrio con una fase formada por moléculas que se trasladan con total libertad.

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

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

$$q = \sum_0^{\infty} e^{\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right)} = \frac{e^{\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}}{1 - e^{\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}} \quad (2.10)$$

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

$$q \rightarrow \frac{kT}{h\nu} \quad (2.11)$$

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

$$q \rightarrow e^{\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)} \quad (2.12)$$

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

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

$$q^s = \frac{a_f q_z q^{s(i)}}{\Lambda^2} e^{\left(-\frac{\Delta U^0}{kT}\right)} \quad (2.13)$$

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

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

Para el caso de la adsorción localizada:

$$q^s = q_x q_y q_z q^{s(i)} \exp\left(-\frac{\Delta U^0}{kT}\right) \quad (2.14)$$

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

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

Gases reticulares

Gas sin interacciones.

Un gas reticular ideal consiste en un sistema de N moléculas ligadas, con un máximo de una molécula por nodo, a un grupo de M nodos equivalentes, discernibles e independientes, en donde no se presentan interacciones entre las moléculas ligadas.

Suponemos que las fuerzas que mantienen unido al sólido son mucho mayores que las fuerzas de adsorción, de modo que no resulta perturbado por la presencia de las moléculas del gas sobre la superficie. Es decir que el sólido solo suministra un campo de potencial para las moléculas adsorbidas.

Si la molécula se adsorbe con una energía de interacción ϵ entonces, la función de partición de una única molécula adsorbida es:

$$q(T) = q_x q_y q_z e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (2.15)$$

siendo q_x , q_y y q_z las funciones de partición de un oscilador armónico que vibra en un campo de energía potencial.

Si el sistema tuviera N nodos y N moléculas la función de partición canónica sería:

$$Q = q^N \quad (2.16)$$

Pero como el número de nodos M es mayor o igual que N , existe una degeneración configuracional.

Por lo tanto:

$$Q(N, M, T) = \frac{M! q(T)^N}{N!(M - N)!} \quad (2.17)$$

El potencial químico μ de la fase adsorbida se obtiene a partir de:

$$-\frac{\mu}{kT} = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{M, T} \quad (2.18)$$

Aplicando la aproximación de Stirling:

$$\ln Q = M \ln M - N \ln N - (M - N) \ln(M - N) + N \ln q \quad (2.19)$$

Al recomodar tenemos que:

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \frac{\theta}{(1-\theta)q} \quad (2.20)$$

Donde $\theta=N/M$ es la fracción de nodos ocupados. Si la fase adsorbida está en equilibrio con la fase gaseosa los potenciales químicos son iguales:

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{\mu_{gas}}{kT} = \ln p \quad (2.21)$$

Pudiendo reescribirse como:

$$\theta(p,T) = \frac{q(T)p}{1 + q(T)p} \quad (2.22)$$

que es la isoterma de adsorción de Lagmuir para un gas de un solo componente.

Gas con Interacciones.

Modelo de Ising.

En este modelo se tiene una distribución lineal de M nodos; cada nodo puede estar ocupado o no por una molécula; la función de partición de una molécula aislada en un nodo es $q(T)$; y cuando dos nodos vecinos están ocupados por dos moléculas existe una energía de interacción w entre dichas moléculas.

Cuando las N moléculas están distribuidas entre los M nodos, según una configuración particular con N_{11} pares de nodos vecinos ambos ocupados, la energía potencial de interacción es $N_{11}w$.

El número de pares de nodos que tienen uno ocupado y el otro desocupado es N_{01} . De esta forma tenemos que:

$$2N = 2N_{11} + N_{01} \quad (2.23)$$

Y teniendo en cuenta los nodos vacíos N_{00} :

$$2(M - N) = 2N_{00} + N_{01} \quad (2.24)$$

De las tres variables N_{00} , N_{11} y N_{01} solo una es independiente, vamos a escoger N_{01} .

Entonces, una configuración particular de N moléculas en M nodos con N_{01} pares del tipo 01 tendrá una energía potencial de interacción:

$$N_{11}w = \left(N - \frac{N_{01}}{2} \right) w \quad (2.25)$$

Si existen $g(N,M,N_{01})$ configuraciones con exactamente N_{01} pares del tipo 01.

La contribución de estas configuraciones a la función de partición Q es $g(N,M,N_{01})e^{-N_{11}/kT}$ y la expresión completa de Q es:

$$Q(N, M, T) = q^N \sum_{N_{01}} g(N, M, N_{01}) \exp \left[- \left(N - \frac{N_{01}}{2} \right) w / kT \right] \quad (2.26)$$

$$= (q e^{-w/kT})^N \sum_{N_{01}} g(N, M, N_{01}) (\exp[-w/kT])^{N_{01}}$$

Separando a los grupos de moléculas entre tipo 1 y tipo 0 vamos a tener $(N_{01}+1)/2$ grupos de tipo 1 y $(N_{01}+1)/2$ grupos de tipo 0. En cada límite entre un grupo de tipo 1 y un grupo tipo 0 aparece un par 01. Ahora, hay que distribuir N nodos 1 entre $(N_{01}+1)/2$ grupos. Cada grupo de tipo 1 tiene que tener al menos un nodo 1, por lo tanto el número requerido de distribuciones corresponde al número de modos de asignar los restantes modos 1, $N - [(N_{01}+1)/2]$, a los $(N_{01}+1)/2$ grupos sin ninguna restricción sobre el número de nodos 1 por grupos. Este número es:

$$\frac{N!}{(N_{01}/2)! [N - (N_{01}/2)]!} \quad (2.27)$$

El número de distribuciones para los restantes $M - N - [(N_{01}+1)/2]$ nodos 0 se obtienen sustituyendo N por M-N.

Entonces g viene dado por el doble producto que expresan las distribuciones anteriores de nodos 1 y 0 respectivamente:

$$g(N, M, N_{01}) = \frac{N!(M-N)!}{[N - (N_{01}/2)]! [M - N - (N_{01}/2)]! [(N_{01}/2)!]^2} \quad (2.28)$$

Este término es el que debe ser sustituido en la sumatoria. Pero como la sumatoria es complicada, se puede emplear el método del término máximo.

Sea:

$$t(N_{01}, N, M, T) = g(\exp(w/2kT))^{N_{01}} \quad (2.29)$$

que es el término que está dentro de la sumatoria. El máximo se obtiene:

$$\frac{\partial \ln t}{\partial N_{01}} = 0 = \frac{\partial \ln g}{\partial N_{01}} + \frac{w}{2kT} \quad (2.30)$$

De las ecuaciones anteriores resulta:

$$\frac{(\theta - \alpha)(1 - \theta - \alpha)}{\alpha^2} = e^{-w/kT} \quad (2.31)$$

Siendo:

$$\theta = \frac{N}{M} \quad \text{y} \quad \alpha = \frac{N_{01}^*}{2M} \quad (2.32)$$

donde N_{01}^* es el valor de N_{01} que da el término máximo de la sumatoria.

$$\alpha = \frac{2\theta(1-\theta)}{\beta+1} \quad (2.33)$$

llamando:

$$\beta = [1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - e^{-w/kT})]^{1/2} \quad (2.34)$$

El potencial químico del sistema se obtiene a partir de:

$$\ln Q = N \ln q e^{-w/kT} + \ln i(N_{01}^*, N, M, T) \quad (2.35)$$

y:

$$-\frac{\mu}{kT} = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right) = \ln q e^{-w/kT} + \left(\frac{\partial \ln g}{\partial N} \right)_{N_{01}^*, M, T} \quad (2.36)$$

Con esta ecuación se encuentra que:

$$\lambda q e^{-w/kT} = \frac{1 - \theta}{\theta} \left(\frac{\theta - \alpha}{1 - \theta - \alpha} \right) \quad (2.37)$$

definiendo $\lambda = e^{\mu/kT}$. Al eliminar α se obtiene:

$$y \equiv \lambda q e^{-w/kT} = \frac{\beta - 1 + 2\theta}{\beta + 1 - 2\theta} \quad (2.38)$$

Esta ecuación nos da λ en función de θ y T . En el caso de la adsorción λ es proporcional a la presión del gas en equilibrio. Por lo tanto la ecuación es la isoterma de adsorción.

Aproximación de Bragg-Williams

En la aproximación de Bragg-Williams para un gas reticular con energía de interacción entre moléculas adyacentes w , la degeneración configuracional y la energía media interacción entre las moléculas se manejan sobre la base de una distribución al azar de las moléculas entre los nodos [como si $w=0$]. Este procedimiento es evidentemente incorrecto, excepto en el límite cuando $T \rightarrow \infty$. En este contexto la función de partición del sistema queda:

$$Q(N, M, T) = \frac{M! q^N \exp(-\bar{N}_{11} w / kT)}{N!(M - N)!} \quad (2.39)$$

donde $\bar{N}_{11} w$ es la energía media de interacción. \bar{N}_{11} se calcula de la siguiente manera: una molécula en un nodo tiene un número medio de

$$c\theta = cN / M \quad (2.40)$$

nodos adyacentes ocupados; por lo tanto:

$$\bar{N}_{11} = (cN / M)(N / 2) = cN^2 / 2M \quad (2.41)$$

A partir de la ecuación (2.39) se pueden predecir las propiedades termodinámicas del sistema:

$$\ln Q = M \ln M - N \ln N - (M - N) \ln(M - N) + N \ln q - \frac{cN^2 w}{2MkT} = -\frac{A}{kT} \quad (2.42)$$

La isoterma de adsorción se obtiene al igualar el potencial químico de la fase adsorbida con el potencial químico de la fase gaseosa:

$$\frac{\mu}{kT} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right) = \ln \frac{\theta \exp(wc\theta/kT)}{(1-\theta)q} \quad (2.43)$$

$$y \equiv q\lambda \exp(-cw/2kT) = \frac{\theta \exp(cw(2\theta-1)/2kT)}{1-\theta} \quad (2.44)$$

Referencias

- ¹ Rouquerol F., Rouquerol J., Sing KSW, Adsorption by Powders and Porous Solids, San Diego, Academic Press, 1999, p.19.
- ² Setoyama N., Suzuki T, Kaneko K., Carbon 36 (1998) 1459-1467.
- ³ Miyawaki J., Kanda T, Suzuki T, Okui T., Maeda Y., Kaneko K, J. Phys.Chem 102 (1998)2187-2192.
- ⁴ Radovic L.R., Chemistry and Physics of Carbon, Ed. Marcel Dekker Inc., p.123,
- ⁵ Atkinson D., McLeod AI, Sing KSW, J. Chim Phys PCB, 81(1994) 791-794.
- ⁶ Ohba T., Suzuki T., Kaneko K., Chem Phys Lett
- ⁷ Hansawa Y., Suzuki T, Kaneko K., Langmuir 10(1994)2857-2859.
- ⁸ Wang ZM, Kaneko K, J Phys Chem 102(1998)2863-2868.
- ⁹ Kaneko K, Hanzawa Y., Iiyama T., Kanda T., Adsorption 5(1999) 7-13.
- ¹⁰ Seaton NA, Walton JPBR, Quirke N., Carbon 27 (1997)853-861.
- ¹¹ Brunauer S., Emmet PH, Teller E., J Am Chem Soc 60 (1938)309-321.
- ¹² Jagtoyen M., Thwaites M., Stencil J, McEnaney B., Derbyshire F., Carbon 30(1992)1089-1096.
- ¹³ Wang ZM., Kaneko K., J. Phys Chem 99 (1995)16714-16721
- ¹⁴ Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L., Pierotti RA, Rouquerol J., Siemieniowska T., Pure Appl Chem 57(1985)603-619.
- ¹⁵ Inagaki S., Fukushima Y., Kuroda K., J Chem Soc Chem Comm 8(1993)680-682.
- ¹⁶ Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Beck JS, Nature 359(1992)710-712.
- ¹⁷ Sonwane CG, Bhatia SK, Calos N., Ind Eng Chem Res 37(1998)2271-2283
- ¹⁸ Llewellyn PL, Grillet Y, Schütthe F., Reichert H., Unger KK, Microporous Mater 3(1994)345-349
- ¹⁹ Ravikovitch PI, Odomhnaill SC, Neimark AV, Schütthe F., Unger KK, Langmuir 11(1995)4765-4772.
- ²⁰ Inoue S., Hansawa Y., Kaneko K., Langmuir 14(1998)3079-3081.

-
- ²¹ Tanaka H., Inagaki S., Fukushima Y., Kaneko K., In: Sayari A., Jaroniec M., Pinnavaia T.J, eds. Nanoporous Materials II, Amsterdam; Elsevier, 2000, p. 623.
- ²² Kimura T., Hattori Y., Suzuki T., Kaneko K., J Phys chem (in press)
- ²³ Liu K, Brown MG, Carter C., Saykally RJ, Gregoy JK, Clary DC, Nature 381(1996) 501-503.
- ²⁴ Ohkubo T, Iiyama T., Nishikawa K, Suzuki T, Kaneko K., J Phys Chem 103(1999)1859-1863.
- ²⁵ Gelb LD, Bubbins KE, Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M., Rep Prog Phys, 62(1999)1573-1659
- ²⁶ Gibbs J.W., Collect Works, Longman Green and Co, New York, London, Toronto, 1928, vol I
- ²⁷ Butler, Proc. R. Soc. A, 135 (1932)348
- ²⁸ Guggenheim, Modern Thermodynamics, Methuen, London, cap.XII, 1933.
- ²⁹ Hill T.L., J. Chem. Phys, 17(1949)520.
- ³⁰ Everett D.H., Young D.M., Trans. Faraday Soc., 48(1952)1164.
- ³¹ Barker J.A. and Everett D.H., Trans Faraday Soc., 58(1962)1608.
- ³² Guggenheim E.A., Trans. Faraday Soc., 36(1940)397.
- ³³ Clark A., The Theory of Adsorption and Catalysis, Academic Press, New York, London, Cap.I, 1970
- ³⁴ Hill T.L., J. Chem. Phys. 18(1950)246.
- ³⁵ Hill T.L., J. Chem. Phys. 17(1949)507.
- ³⁶ Adamson A.W., Physical Chemistry of Surfaces, Ed. John Wiley and Sons, New York, Cap. IV, 1982.
- ³⁷ Rudzinski W, Everett D.H., Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, Ed. Academic Press, London, Toronto, cap.I, 1992.
- ³⁸ Steele W.A. The Interaction of Gases with Solid Surfaces, Pergamon, Oxford, cap. II, 1974.

³⁹ Sanford C. and Ross S., J. Phys. Chem., 582(1954)88

Capítulo 3 . Métodos experimentales y teóricos

Medidas de las isothermas de adsorción

Dos son los métodos más usados para determinar la superficie específica mediante adsorción física: el volumétrico y el gravimétrico. En ambos el objetivo general es el mismo. Se desea medir la cantidad de gas que se adsorbe sobre una superficie en función de la presión de dicho gas. Se termina con una serie de pares de datos, la cantidad adsorbida contra la presión, de la cual se extraen ciertos parámetros físicos. Dichos parámetros casi siempre incluyen un número que se toma como la superficie específica y una cantidad relacionada con la intensidad de las fuerzas que unen al adsorbato al adsorbente. Otros parámetros a veces identifican la porosidad en términos del tamaño y volumen de los poros. La técnica volumétrica usa un tipo de medidas para obtener ambos conjuntos de datos. Esta medida es la presión. La técnica gravimétrica mide la presión y la ganancia de masa del adsorbato con distintos instrumentos, empleando algunas correcciones a la presión con el peso. Ambas técnicas tienen sus ventajas y desventajas, de manera que es importante conocerlas a ambas, especialmente al tomar la decisión de efectuar un tipo de determinación específica.

Las principales diferencias son:

1. *Costo*. En general, la técnica gravimétrica es más costosa que la volumétrica. La técnica volumétrica solo requiere transductores de presión de gran precisión y medidas de volumen muy precisas. La gravimétrica, sin embargo, requiere una balanza de vacío de alta precisión e inclusive la puesta a punto puede implicar un considerable esfuerzo.
2. *Capacidad*. En general, la técnica gravimétrica es más precisa y exacta. Para determinados tipos de investigaciones es mejor que la volumétrica. Si bien la técnica volumétrica no es capaz de obtener ciertas medidas específicas, para las tareas estándar de laboratorio brinda resultados muy completos.

En ambos métodos, la adsorción se efectúa en un rango de temperatura y presión por debajo del punto de condensación de la transición del gas a líquido. En general, por razones prácticas, se elige la temperatura como el punto de ebullición del gas que se emplea como adsorbato. Por ejemplo, al medir la adsorción de nitrógeno, se usa nitrógeno líquido para controlar la temperatura de la muestra. Este es un refrigerante adecuado, que asegura una presión de vapor conocida sobre la muestra.

En las tareas de laboratorio a menudo se elimina esta restricción dado que muchas veces se pretende estudiar la adsorción a otras temperaturas. Este cambio incrementa el costo y complejidad de la instrumentación. Sin embargo, con los líquidos que tienen presiones de vapor razonables a temperatura ambiente, estos se pueden manejar más fácilmente.

Método volumétrico

Descripción del equipo

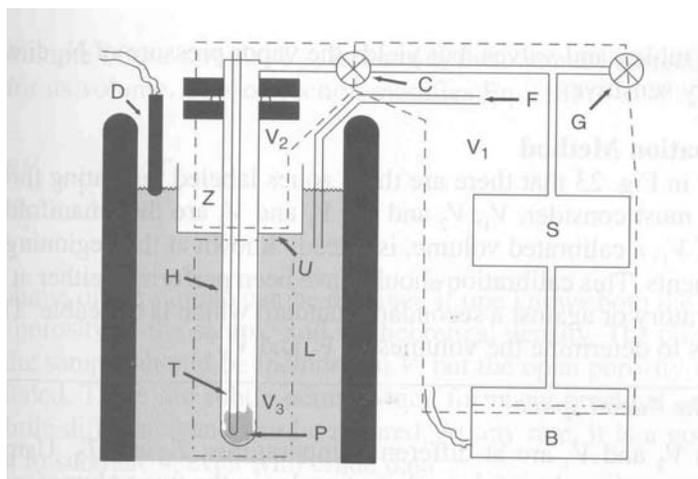


Figura 3-1 Esquema del sistema volumétrico

En la figura 3.1 se muestra un esquema del sistema, sin respetar las escalas. Este es un sistema idealizado y no incluye algunas de las características que puede tener el equipo completo. La cámara que contiene la muestra en general se construye en vidrio Pyrex, y el resto del sistema puede ser del mismo vidrio o bien metálico. La muestra en polvo (P) se coloca en el tubo (H) (Si la muestra se prepara en el tubo, como el caso de los hidruros metálicos, el tubo deberá tener espacio suficiente para permitir la expansión. De todas maneras los arreglos verticales no son recomendables para efectuar diversos tipos de tratamientos químicos debido a las expansiones y compresiones. Para este tipo de operaciones, es aconsejable utilizar un tubo horizontal cuyo volumen sea al menos diez veces el de la muestra). Dicho tubo está inmerso en un baño refrigerante (L) de nitrógeno líquido que permite controlar la temperatura. Entre la zona de refrigeración y el resto del equipo, a temperatura ambiente (controlado con termostatos de 0.1°C) se encuentra la zona (Z) de transición. Esta transición está indicada en la figura mediante líneas de trazos como zona superior (V_2) y zona inferior (V_3). Debe existir un control en esta zona de transición,

por ejemplo manteniendo el nivel de nitrógeno de un recipiente en forma de U mediante un detector (D) que habilita el flujo de ingreso (F) de nitrógeno líquido al Dewar (indicado en negro en la figura).

Para ingresar el gas, se abre la válvula (G) que suministra nitrógeno (desde un depósito con presión controlada, válvulas de seguridad, etc.) con la válvula de ingreso a la cámara de la muestra (C) cerrada. Se mide la presión con un transductor (B). El volumen entre las dos válvulas (S + tubos + válvulas + transductor) debe calibrarse. Finalmente, cuando se desea adsorber el gas, se abre la válvula C.

Para medir las temperaturas, se coloca un termómetro (T). En el caso de temperaturas de nitrógeno líquido, es recomendable utilizar termómetros de equilibrio gas \leftrightarrow líquido. Esto requiere otro transductor de presión junto a tubos y válvulas adicionales, pero dan directamente la presión de vapor del nitrógeno y son muy sensibles.

Método de determinación

En la figura 3.1 hay tres zonas rotuladas que indican tres volúmenes a tener en cuenta, V_1 , V_2 y V_3 . V_1 y V_2 son variables. El volumen V_1 es de calibración y deberá conocerse antes de comenzar la medida. Dicha calibración se efectúa o bien con un estándar de laboratorio o contra un estándar secundario adecuado. El primer problema es determinar los volúmenes V_2 y V_3 .

Los volúmenes V_2 y V_3 están a distintas temperaturas, T_2 y T_3 . Usando la ecuación de los gases ideales, el número total de moles en los dos volúmenes, suponiendo $p_2 = p_3 = p$, es:

$$n = n_2 + n_3 = p/R (V_2/T_2 + V_3/T_3) \quad (3.1)$$

Si se supone que toda la región esta a temperatura T_2 , se puede imaginar un volumen efectivo de la suma:

$$V_d = nRT_2/p \quad (3.2)$$

$$V_d = T_2 (V_2/T_2 + V_3/T_3) \quad (3.3)$$

Por lo tanto se puede pensar que este "volumen muerto", V_d (sin la muestra) tiene que pesarse con un promedio de V_2 y V_3 de acuerdo a la inversa de la temperatura.

En general V_2 está a una temperatura distinta de V_3 de manera que el volumen total no puede medirse correctamente. Sin embargo, es posible medir el volumen muerto V_d . Para determinar dicho volumen, primero se debe hacer una calibración del sistema sin la muestra con T_2 y T_3 (temperaturas de V_2 y V_3) anticipándose a las temperaturas de trabajo. A través de la válvula G se ingresa el gas al espacio de

calibración V_1 , con la válvula C, de ingreso a V_2 , cerrada. Se toma la medida de presión p_i . Entonces se abre C y se mide una segunda presión p_f . El “volumen muerto” queda dado por:

$$V_d = p_i V_1 / p_f - V_1 \quad (3.4)$$

Si se conoce el volumen V_m de la muestra, entonces se podrá hacer una pequeña corrección a dicho volumen. Esta corrección modifica última ecuación dando:

$$V_d = p_i V_1 / p_f - V_1 - V_m T_3 / T_1 \quad (3.5)$$

El volumen de la muestra puede obtenerse si se conocen tanto los poros cerrados como abiertos de la misma así como su densidad teórica. Debe incluirse en V_m el volumen de los poros cerrados pero no el de los poros abiertos. Esto en la práctica general puede no hacer grandes diferencia y puede ignorarse.

Es recomendable medir el volumen muerto sobre un cierto rango de presiones. Si el equipo esta bien diseñado debería haber muy poca variación sobre un rango amplio de presiones. La importancia de esto radica en que los problemas en ubicar las fronteras entre V_2 y V_3 pueden conducir a errores. Además, las propiedades de transporte del gas pueden cambiar con la presión, especialmente en la región de bajas presiones.

Una vez que se determina V_d , se puede aplicar la misma a la carga del adsorbato sobre la superficie. Después de sellar la muestra en el tubo, con los pasos previos de preparación y limpieza, se evacua el sistema. Los detalles de la limpieza y desgasado dependerán del tipo de muestra. Para el proceso de adsorción se comienza abriendo la válvula G y midiendo la presión p_i . Luego se cierra G, se abre la válvula C y la caída de presión continúa hasta alcanzar y estabilizarse en una nueva presión. Esta lleva cierto tiempo, y se debe esperar lo suficiente. Durante este paso, se deberán registrar los datos y seguir su evolución en el tiempo. En general se observa un decaimiento exponencial que sigue curvas del tipo:

$$p = p_f + (p_i - p_f) \exp (0.692 t / t_{1/2}) \quad (3.6)$$

donde $t_{1/2}$ es la constante de vida media para la caída de presión, de manera que después de cierto tiempo se llega a la presión p_f . La cantidad adsorbida determina el dato:

$$n_{ad} = [p_i V_1 - p_f (V_d + V_1)] / RT \quad (3.7)$$

Después que se tomó este primer punto, se cierra la válvula C y el procedimiento se repite. Se adsorbe una cantidad adicional, de acuerdo a la misma ecuación. A medida que p_f se aproxima a la presión de vapor p_s del adsorbato en el seno del estado líquido, la cantidad adsorbida por unidad de presión crecen cada vez más. En algún punto, por ejemplo $0.95 p_s \leq p \leq 0.99 p_s$, las medidas resultan imposibles y allí se finaliza el procedimiento.

Para obtener la isoterma completa, en cada incremento i , la cantidad n_i , se suma desde n_1 hasta n_i para obtener la cantidad total adsorbida en cada p_f particular. Esto da la cantidad adsorbida en función de la presión del gas.

Análisis del error del método volumétrico

Errores de diseño

Si bien este tipo de errores se evitan en general, es conveniente considerarlo en el momento de diseñar, evaluar o comprar un equipo.

Puede resultar difícil discernir los límites entre V_2 y V_3 :

Lo más problemático en este error de diseño es la fineza y estabilidad de la temperatura de transición desde el nitrógeno líquido (o la temperatura de control que se use) a la temperatura ambiente en la región V_2 . Si V_1 y V_2 varían durante las mediciones, también variará V_d , introduciéndose así un error no sistemático desconocido.

Errores por calibración pobre de V_1

Una mala calibración de V_1 es un error sistemático que se sumara a todos los números de moles n_i . Esto significa que un error de 10 % en V_1 conduce a un error de 10 % en la cantidad adsorbida. Si este error se propaga se obtendrán resultados muy malos. Por otro lado un pos calibración puede corregir todos estos errores en forma directa. Un error de 10% en V_1 no es aceptable, dado que aún en las medidas de volumen más crudas no debería pasar del 1%.

Flujo molecular contra flujo viscoso

Esto puede llegar a determinar un gran error que en general no puede ser identificado. Para evitar este problema es necesario un adecuado diseño de los tubos con diámetros acordes a las temperaturas y presiones de trabajo. Sobre todo para el rango de bajas presiones. Este problema es crucial cuando las presiones son bajas y puede conducir a resultados equivocados, que incluyen valores incorrectos de superficies específicas y porosidad.

Este problema es bien conocido en el campo de la tecnología de vacío. El problema es que en el rango de baja presión, la presión p_f del lado “frío”, no es igual a la presión p_c del lado “caliente”, aunque ambas están relacionadas por:

$$p_c / p_f = (T_c / T_f)^{1/2} \quad (3.8)$$

A altas presiones $p_c = p_f$. La transición entre las dos regiones esta gobernada por el número de Knudsen, que es la relación entre el diámetro D del tubo y el camino libre medio del gas, λ_f .

Si $D/\lambda_f > 100$, entonces $p_c = p_f$

Si $D/\lambda_f < 1$, entonces vale (1)

Si $1 < D/\lambda_f < 100$, es una situación intermedia.

El camino libre medio, λ_f , puede calcularse a partir de las ecuaciones de los gases, en general se toma la ecuación de Van der Waals. La tabla 3.1 lista algunos valores típicos.

Tabla 3-1. Camino libre medio, λ , y diámetro mínimo requerido de tubos para algunos gases a 25 °C

Gas	λ_f a 10^{-3} atm (m)	λ_f a 10^{-4} atm (m)	λ_f a 10^{-5} atm (m)
H ₂	1.2×10^{-4}	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-2}
He	1.9×10^{-4}	1.9×10^{-3}	1.9×10^{-2}
N ₂	6.6×10^{-5}	6.6×10^{-4}	6.6×10^{-3}
O ₂	7.1×10^{-5}	7.1×10^{-4}	7.1×10^{-3}
Ar	7.0×10^{-5}	7.0×10^{-4}	7.0×10^{-3}
H ₂ O	4.5×10^{-5}	4.5×10^{-4}	4.5×10^{-3}
CO ₂	4.3×10^{-5}	4.3×10^{-4}	4.3×10^{-3}

Gas	Tubo min. dia./cm	Tubo min. dia./cm	Tubo min. dia./m
H ₂	1.4	13.0	1.35
He	2.1	21.0	2.13
N ₂	0.72	7.2	0.72
O ₂	0.78	7.8	0.78
Ar	0.77	7.7	0.77
H ₂ O	0.49	4.9	0.49
CO ₂	0.48	4.8	0.48

Errores en la ecuación de estado

En la discusión previa los cálculos para calcular la cantidad adsorbida se basaron en la ley de los gases ideales. De todas maneras cuando se emplea un baño de nitrógeno líquido en la adsorción de nitrógeno el error es leve, esto puede que no sea así al trabajar con otros adsorbatos y a otras temperaturas. La corrección que normalmente se usa es la ecuación de Van der Waals, cuyas constantes están tabuladas en distintos manuales. Una aproximación muy buena es la que se obtiene con la ecuación de estado de Carnahan – Starling u otras ecuaciones empíricas del virial.

Control de temperatura de la muestra

Un error en la medida de temperatura de la muestra puede afectar considerablemente la isoterma, sobre todo en su límite superior. Tal tipo de errores en general se deben a calentamiento por radiación o inhomogeneidad en la temperatura de la muestra. El calentamiento radiativo es causado por radiación infrarroja en el sector V_2 que pasa al sector V_3 , y resulta difícil de eliminar. Una posibilidad es apantallar el sector V_3 . Tales pantallas, sin embargo, amplifican los problemas de flujo molecular ya mencionados y requieren un cuidadoso diseño.

Límite de detección

Debido a las limitaciones en los sensores de presión, las isotermas a presiones ultra bajas en general no se acostumbran a medir con las técnicas volumétricas. Sin embargo este problema se puede corregir empleando más de un dispositivo para censarla y obtener así valores por debajo de 0.001 atm. Esta técnica presenta dos problemas. Primero, una calibración cruzada entre los dos sensores de presión puede resultar una buena medida para evitar grandes errores. Segundo, el problema del flujo molecular puede resultar importante, como ya se mencionó antes. Esto obliga a tener en cuenta tanto el problema encontrado como el problema de determinar magnitudes importantes a la hora de interpretar la isoterma, tal como el potencial químico del adsorbato. Si bien desde el punto de vista teórico, estos problemas son manejables.

Ventajas y desventajas de la técnica volumétrica

La gran ventaja de la técnica volumétrica es su bajo costo. Por su puesto que si se desea realizar trabajos más sofisticados los costos comienzan a incrementarse.

La principal desventaja de esta técnica es que al no obtenerse la medida en forma directa, los resultados pueden en general no ser tan precisos como los obtenidos con la técnica gravimétrica.

Método gravimétrico

Descripción del equipo

Los principios del método gravimétrico son más simples que los del volumétrico. En el método gravimétrico, se da una presión del adsorbato y se mide la ganancia de masa de la muestra. Entonces la isoterma, simplemente es la ganancia de masa (muchas veces de toma la unidad en moles) contra la presión. Sin embargo la ingeniería del equipo no es tan simple. El sistema de vacío usualmente es de metal convencional pero la balanza debe ser de alta precisión.

Los requisitos que debe tener el sistema son:

1. La balanza debe tener al menos una sensibilidad relativa de $1 \mu\text{g}$ por gramo de muestra. Estos son valores característicos para adsorción de argón o nitrógeno sobre muestras con una superficie específica de $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ o mayor.
2. El sistema de ultra alto vacío debe incluir la balanza. Deben evitarse tanto metales que puedan liberar gases como que reaccionen con hidrógeno. El sistema debe poder trabajar con hidrógeno a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y presiones de 10^{-2} atm .
3. Debe asegurarse el equipo a una mesa bien firme. Si bien se puede utilizar cualquier mesa de trabajo, es conveniente emplear una mesa metálica. Dicha mesa debe estar fija al piso, preferentemente a un piso solidario a la fundación del edificio. No debe efectuarse ningún movimiento vibratorio sobre dicha mesa. No respetar cualquiera de estas recomendaciones puede provocar significativas desviaciones en las pesadas. Deberá además seleccionarse un área libre de vibraciones en el piso.

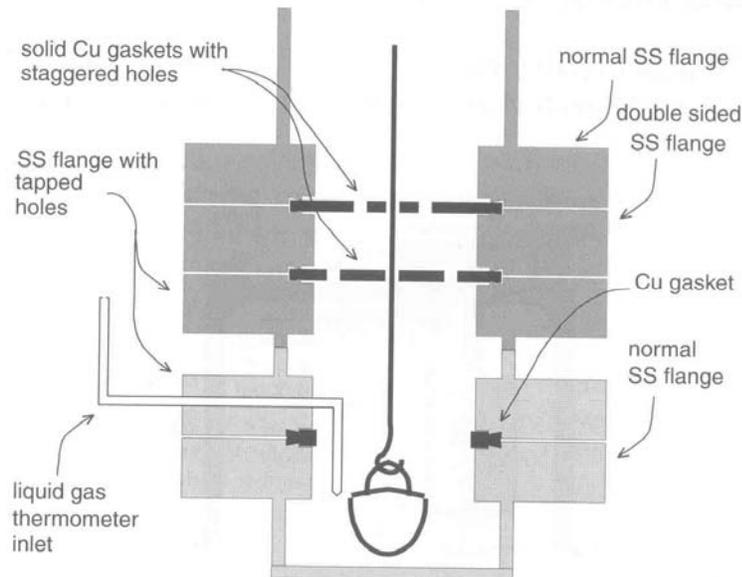


Figura 3-2 Esquema del área de la muestra en el método gravimétrico donde se muestra el apantallamiento del arreglo

4. Algunos métodos de toma de datos requieren largos períodos de tiempo. Hoy día muchas de las balanzas son controladas por computadora y toman automáticamente tales datos. Estas medidas que requieren largos períodos de tiempo se necesitan para determinar la validez termodinámica de los datos.
5. Es obligatorio el apantallamiento térmico.

La figura 3.2 muestra los dispositivos apantallados en forma permanente empleando a ambos lados dos tapas de vacío con juntas de cobre. Para ahorrar espacio, el fondo de dichas tapas se perfora para dar entrada a los correspondientes

pernos. De la misma manera la parte superior de las tapas también contienen las perforaciones para los otros pernos. Los agujeros de las juntas de cobre, excepto aquellos para los cables colgantes, se conectan radialmente (no mostrados) y transversalmente como se ve en la figura.

Este dispositivo tiene muy poca radiación térmica y asegura que la temperatura que se lee en el termómetro de gas es muy cercana a la temperatura de la muestra. Además está decir que la lectura de una temperatura incorrecta es un error serio que la invalida totalmente. Es necesario que la temperatura se mida hasta 0.01 °C, especialmente si se utiliza el equipo para medir temperaturas por encima de la del valor de la presión de vapor saturado.

6. A menudo se requiere preparar la muestra con hidrógeno y admitir un contra flujo de un gas inerte. Por lo tanto, se necesitará proveer estas necesidades. Adicionalmente, se recomienda controlar y monitorear con mucha precisión todo el recipiente donde se colocará la muestra a pesar, dado que el estado de la superficie es muy sensible a contaminación gaseosa.

7. Las medidas de presión irán entre 10 y 10^{-12} atm. Una combinación de manómetros de Bourdon o de diafragma y Bayard – Alpert cubren dicho rango. Los manómetros de diafragma se usan para medir isotermas. La sensibilidad puede llegar a 10^{-6} atm. Los manómetros de Bayard – Alpert se necesitan para las medidas de vacío y de desgasado.

En realidad muchos de estos requisitos se pueden obviar, dependiendo del tipo de material que se está investigando y la precisión requerida para el trabajo y el rango de presión que se necesita.

La figura 3.3 muestra un sistema de gravimetría completo. Para la operación se debe proveer de un baño de termalización uniforme (L) que emplea N_2 líquido como refrigerante. La temperatura de todo el sistema se controla mediante un sistema de aire acondicionado. El control de temperatura no es un punto crítico en el sistema gravimétrico, excluyendo por supuesto la temperatura de la muestra., dado que los errores en las medidas de presión no son muy grandes. Para mediciones muy precisas se suele usar un depósito en “U” por sobre el tubo de sujeción (donde cuelga el plato) lo que permite minimizar las variaciones de presión. Si se desea poder medir dos adsorbatos simultáneamente, se debería minimizar el área de la cámara. Es ventajoso contar con una válvula de entrada de gas, válvula que pueda regularse mediante control automático con un lazo de realimentación a partir de las mediadas de presión. Esto proveería un control computarizado totalmente automático del sistema completo.

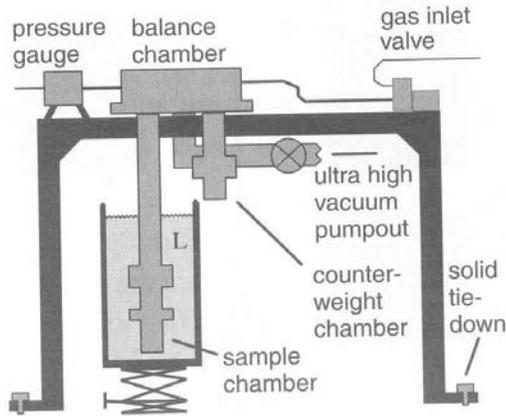


Figura 3-3 Esquema completo del sistema usado con el método gravimétrico

Método de determinación

El método gravimétrico también requiere una calibración previa. Dicha calibración permite pequeñas correcciones. En primer lugar, existen desviaciones de la muestra y de la balanza. Estas correcciones en general se pueden efectuar en dos formas.

Método 1. Una muestra más densa del mismo volumen que el que tendrá la muestra se coloca en la cámara. Luego se sella el sistema y se hace vacío. Se prepara todo el sistema, por ejemplo refrigerando con un baño de nitrógeno líquido, como si la muestra se encontrara presente. Se incorpora el gas adsorbato desde presiones muy bajas en forma incremental hasta casi p_0 . Esto debería dar una gráfica casi lineal de la “ganancia de masa” o desviación, m_b versus la presión. La ecuación es:

$$m_b = b p \quad (3.9)$$

donde b puede ser positivo o negativo. Para cada uno de los puntos de la isoterma se debería restar la cantidad $b p$.

Método 2. Es este método se determina la desviación con un gas que no se adsorbe pero con la muestra real. Por ejemplo, para una isoterma de adsorción de nitrógeno, neón o helio resultan adecuados como gases de prueba. La desviación, b , se calcula a partir de la presión del gas de prueba, p_p , mediante:

$$b = m_b M_{ad} / (p_p M_p) \quad (3.10)$$

donde M_p es la masa molar del gas de prueba y M_{ad} la masa molar del adsorbato.

Si el diseño de las tuberías o del apantallamiento no es bueno, o si se desea utilizar el equipo en o por debajo de límite viscoso para el flujo molecular, entonces

deberán efectuarse correcciones a dicho flujo. Esto quiere decir que la ecuación (3.10) ya no será lineal en el rango de bajas presiones pero sí se aproximará en las presiones altas. En este caso resulta conveniente efectuar el cálculo de b en el rango de altas presiones y restarlo en todo el rango de calibración. La función resultante tendrá que muestrearse en forma independiente y repetirse para cada geometría particular del instrumento. Esto deberá determinar correcciones aún menores a las de desviación. Si no es así, será conveniente replantear el uso de otro tipo de apantallamientos o tuberías más largas. La ecuación que relaciona la corrección del flujo molecular, $m_{mf}(p)$, con relación a la masa registrada en la prueba, m_p , esta dada por:

$$m_{mf}(p) = m_p - b p \quad (3.11)$$

Por lo tanto, se determina $m_{mf}(p)$ con una sola calibración. Sin embargo, la constante b cambiará con la muestra y necesita determinarse para cada tipo de muestra.

Para medir la isoterma simplemente se deja entrar el adsorbato al sistema a la presión establecida y se espera que se establezca la medida de la masa. Esto puede requerir cierto tiempo. Por ejemplo, para medidas de baja presión se demora varias horas para alcanzar el equilibrio térmico. A cada punto correspondiente a un dato de masa, deberá restársele la desviación y las correcciones de flujo molecular. En tareas que requieren mucha precisión serán necesarias correcciones $T^{-1/2}$ de la presión. El empleo de esto queda indicado a través de la relación de $m_{mf}(p)$ con p .

Análisis del error de la técnica gravimétrica

Con las correcciones de desviación y flujo molecular, los datos obtenidos con la técnica gravimétrica deberían ser exactos. El límite quedaría impuesto por la calidad de la balanza. Solo se realizarían pequeñas correcciones a la presión en el rango de bajos valores de la misma. No se necesitan correcciones a la presión si el tubo donde cuelga el platillo esta adecuadamente diseñado para la región de transición y las presiones de trabajo. Sin embargo, esto podría no ser posible si se opera con presiones muy bajas como lo indica la Tabla 3.1.(El diámetro del tubo de sujeción no necesita restringirse y en teoría podría tener varios metros de ancho. En el método volumétrico esto crearía serios problemas por el volumen muerto. Las dimensiones del lugar podrían ser el límite para el método gravimétrico. Esto puede no ser un gran problema en primera instancia, dado que el único problema con la presión es la cuestión que sea la misma que en la zona de la muestra; es decir, ¿cuál es el verdadero potencial químico?. De manera que la presión en la cámara de la balanza

carece de importancia. El flujo molecular versus el viscoso tampoco importa en la medida que se mida $m_m(p)$. Un método alternativo con algún transductor de presión solo para la zona de la muestra también constituye una posible configuración.).

Ventajas y desventajas de la técnica gravimétrica

La primera ventaja del método gravimétrico es su alta precisión y exactitud. (Similar a la ventaja que se encuentra en el método gravimétrico en química analítica.) No hay muchos errores asociados con el método. La calibración es relativamente simple y trivial en análisis de rutina. El método gravimétrico es en general más rápido que el volumétrico, debido a las pocas calibraciones que requiere.

Las acciones de preparación de la muestra, desgasificación, reacciones y modificaciones son simples y pueden seguirse in situ en forma directa empleando los cambios de masa. Esta es una ventaja muy importante que en general no se dispone con el método volumétrico. Cambiar las condiciones de producción o preparación y medir bajo estas nuevas condiciones es fácil y sin necesidad de quitar la muestra. Esto permite poder combinarla con otras investigaciones sobre la muestra mientras se analiza la superficie. Un ejemplo de esto son las medidas de cinética de oxidación o actividad catalítica.

La principal desventaja es el precio. En el sistema gravimétrico lo más caro es la compra de una buena micro balanza. La sensibilidad de la balanza y por lo tanto su calidad de operación, esta relacionada a cuanto se halla invertido en la misma. Otro factor costoso es la calidad de la mesa y su posicionamiento. Se recomienda que dicha mesa esté fija a un piso firme, preferiblemente una plataforma para balanzas. Esto, si bien constituye un gasto adicional, no es absolutamente imprescindible. Un tercer costo es el sistema de vacío y su instalación rara vez esta incluida con la balanza.

Análisis general de errores – comunes a los métodos volumétrico y gravimétrico

Medidas de presión y temperatura

Aquí suponemos que las medidas de presión y temperatura han sido calibradas adecuadamente. El problema es que se mida lo que uno piensa que esta midiendo.

Se puede dar una lista de potenciales problemas y sus consecuencias:

1. Pueden aparecer problemas en la temperatura de la muestra por inhomogeneidades térmicas de la misma.

Con respecto a este problema, una adsorción muy exotérmica puede tener un efecto significativo sobre la temperatura de la muestra. (Significativo en este caso significa 0.01 °C o más). La solución a este tipo es dar el tiempo necesario para que la adsorción se establezca totalmente.

2. Pueden aparecer problemas en la temperatura de la muestra debido a que la misma radie calor. Con respecto a este problema, el sistema gravimétrico podría afectarse más que el volumétrico. Por lo que se requieren adecuados apantallamientos. Otra alternativa es jugar con el método gravimétrico, para hacer que la muestra alcance la temperatura más rápido minimizando el contacto con el platillo. Estando seguro que el lado de la muestra siempre sea un poco más pesado que el lado del contrapeso, se puede desconectar la balanza, permitiendo el contacto de la muestra con el platillo para que alcance el equilibrio térmico. Los análisis volumétricos tienen el problema de no disponer de apantallamiento debido a los problemas de presión. Sin embargo, el contacto directo con las paredes termostalizadas es normal.

Se debe recordar que muchas muestras son bastante aislantes y los gradientes térmicos son inevitables. Para tales muestras, se deben preparar nuevos arreglos para compensar esto, por ejemplo doblar horizontalmente el tubo.

El error más frecuente es que la temperatura de la muestra es mayor que se mide o que se cree que tiene. Tales errores conducen a mayores errores en p_0 y esencialmente vuelven inútil el extremo de la isoterma. Ese es el rango donde se efectúan los análisis de porosidad. Para resaltar el problema en la figura 3.4 se muestra una simulación del efecto del control o medida incorrecta de la temperatura. Por ejemplo, una temperatura de solo 0.5 K más alta que la supuesta con nitrógeno líquido da un error de 8% en p_0 . Esto se traslada al error de adsorción a 0.9 p_0 en un factor mayor a 2 lo que podría crear serios problemas al analizar la superficie específica. Si se sabe este error está presente existen pasos intermedios que permiten corregirlo.

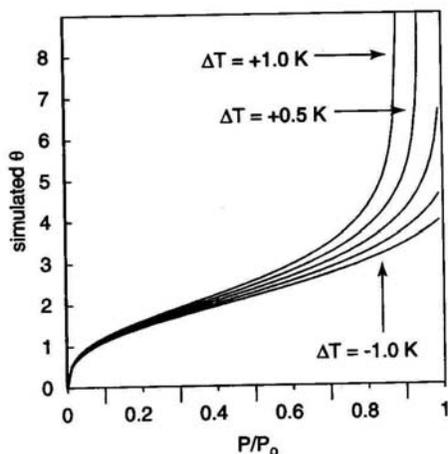


Figura 3-4 Consecuencias sobre las isotermas de los errores en la medida/control de temperatura.

3. Insuficiencia de las bombas para alcanzar baja presión o en el desgasado pueden conducir a conclusiones falsas.

En materiales muy energéticos, tales como cerámicos, ya puede existir una monocapa sobre la superficie de la muestra a presiones de 10^{-6} atm (10^{-3} Torr) que es un vacío bajo. Aunque la mayoría de las superficies específicas se suelen medir a estas presiones, las conclusiones erróneas a las que se puede arribar hacen que sea necesario considerar este aspecto muy seriamente. Se debe bombear y desgasar hasta presiones de al menos 10^{-9} atm o preferentemente menores. La mayoría de los sistemas gravimétricos son capaces de hacer esto y valores de presiones de 10^{-12} atm no son inusuales.

Problemas cinéticos

Ante cada aumento o disminución de presión, se debería esperar hasta que la adsorción quede establecida. Inclusive existen algunos instrumentos basados en los métodos gravimétricos que calculan cuanto tiempo lleva que eso ocurra. El operador debe tomar la decisión en base al comportamiento de la adsorción y establecer algún criterio. En muchos casos la decisión se toma de acuerdo a cuan cerca se encuentre de alcanzar el equilibrio, y se para la medida en ese punto. En forma alternativa, se puede acelerar el proceso suponiendo que la aproximación al equilibrio se produce exponencialmente. Usando esta suposición, se puede extrapolar el valor de equilibrio. Esto puede resultar potencialmente peligroso, ya que extrapolar al equilibrio es asumir que la aproximación es muy buena. En todo caso, siempre se requerirá algún tipo de registro de presión o de masa. El registro automático de datos es una solución ideal a este problema, y permite que el instrumental trabaje las 24 hs. Muchas muestras

tienen muy largos tiempos para alcanzar el equilibrio y sin este tipo de sistemas se producirían enormes pérdidas de tiempo.

Problemas con la densidad de la muestra

La cuestión filosófica a veces proviene de decidir que se entiende por superficie. Obviamente, los poros cerrados no se tienen en cuenta. Si se tienen poros muy pequeños, pueden contarse o no. Si el desgasado es pobre o se usa poco vacío, entonces los poros pequeños ya estarán llenos antes que se realicen las mediciones.

Otro problema es el que se refiere al lecho poroso. Esto es el espacio entre las partículas. Si lo que más interesa es la porosidad, entonces será necesario concentrarse en el lecho poroso. Sin embargo, puesto que se relacionan con la parte superior de las isothermas, el lecho poroso en general no afecta a la mayoría de las determinaciones de superficie específica, ya que para esto con valores a bajas presiones es suficiente. En verdad para usar el análisis BET tradicional, solo se emplean datos a presiones relativamente bajas.

Instrumental utilizado

Para la obtención de las isothermas de adsorción se empleó el método volumétrico, en un equipo construido en vidrio pyrex.

Las presiones se determinaron mediante manómetros de capacitancia MKS - Baratron 122AA-00010AB con una precisión de $1,0 \times 10^{-3}$ Torr.

Las temperaturas de trabajo se controlaron mediante un termostato construido en nuestro instituto.

Las temperaturas se midieron con un termómetro digital Altronix – Pt100, con una precisión de 0,1 K.

El método volumétrico se eligió debido a que en el rango de temperaturas y presiones empleado la precisión es similar a la de la técnica gravimétrica y su costo es mucho menor.

Simulaciones por computadoras

Las simulaciones por computadoras se volvieron una herramienta indispensable en los esfuerzos para tender lazos entre el comportamiento de las moléculas a nivel atómico y las propiedades medibles experimentalmente. Esto ha sido realmente así en el área de las ciencias de superficies en general y en particular en el estudio de las superficies carbonosas. Debido a la abundancia de datos experimentales de gases interactuando con dichas superficies, y a que las superficies

consideradas eran relativamente simples, las primeras simulaciones involucraban estudios de gases interactuando con superficies homogéneas de grafito^{1,2,3}. A medida que las computadoras incrementaban su capacidad de cálculo, los costos computacionales decrecían haciendo posible realizar simulaciones de sistemas cada vez más complejos y más grandes. Al mismo tiempo, la complejidad y el costo del trabajo experimental han convertido a las simulaciones en una herramienta indispensable dado que sus resultados muchas veces sugieren direcciones interesantes a seguir en los experimentos, a la vez que ayudan en la interpretación de los resultados.

El objetivo de las simulaciones Monte Carlo (MC) es calcular las propiedades termodinámicas macroscópicas a partir de las configuraciones de muchos estados microscópicos. En estas simulaciones se utiliza un algoritmo completamente estocástico (probabilístico). En este contexto un conjunto es una colección de un número grande sistemas construidos para ser una réplica del sistema termodinámico de interés. Cada nueva configuración es generada a partir de cambios aleatorios a las posiciones moleculares que son aceptados cuando estos cambios van guiando al sistema hacia el conjunto termodinámico deseado.

Entre las propiedades experimentales accesibles a este tipo de cálculos se encuentran: la densidad, el potencial químico, la capacidad calorífica y el factor de estructura. Estas dependen de variables tales como la temperatura, la presión el volumen y el número de partículas. Las configuraciones determinadas en las simulaciones MC son las posiciones. La colección de estas configuraciones describe el estado microscópico del sistema. La termodinámica estadística permite conectar el estado termodinámico del sistema con el estado microscópico. Esto significa que propiedades tales como presión, entropía, potencial químico, energía interna y equilibrios de fases pueden ser calculadas a partir de la información configuracional. Para poder calcularlas se debe conocer la forma en que las partículas interactúan entre sí y con su entorno, es decir, debe conocerse la energía potencial de la superficie.

Generalidades de las simulaciones

Toda simulación consta de los siguientes pasos:

- 1) Seleccionar el modelo.
- 2) Inicializar el sistema.
- 3) Generar las configuraciones.
- 4) Calcular las propiedades de interés a partir de las configuraciones.

Elección del modelo

Este a su vez también puede ser dividido en los siguientes pasos principales.

- 1) Describir la energía potencial de la superficie.
- 2) Definir las dimensiones y las condiciones de contorno.
- 3) Elegir el conjunto a utilizar.

Energía potencial de la superficie

El paso más importante en las simulaciones es el desarrollo de los potenciales. Mientras más se acerquen a la realidad, mejores serán los resultados. El potencial ideal debería ser obtenido a partir de cálculos de mecánica cuántica. Sin embargo es muy complejo y computacionalmente costoso; además son difíciles de usar en forma directa. En la práctica, la mayoría de los modelos de potenciales toman formas matemáticas sencillas con algunos parámetros que pueden ser determinados a partir del ajuste de datos experimentales o de datos obtenidos mediante cálculos ab initio.

Los modelos para gases que interactúan con superficies carbonosas pueden ser divididos en términos que dependen de las coordenadas de las partículas interactuantes y la superficie. Primero, se debe describir la interacción entre las moléculas del adsorbato. Para moléculas monoatómicas, esto puede hacerse mediante una doble suma sobre los distintos pares de moléculas interactuantes.

$$U_{\text{pares}} = \sum \sum u_2(r_{ij}) \quad (3.12)$$

u_2 es una función que describe la interacción de a pares y r_{ij} es la distancia entre las partículas interactuantes. Normalmente se utiliza el potencial 12-6 de Lennard-Jones

$$u_2(r_{ij}) = 4 \varepsilon_{gg} [(\sigma_{gg}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{gg}/r_{ij})^6] \quad (3.13)$$

donde ε y σ son el pozo de energía potencial y el diámetro de colisión de esfera rígida, respectivamente. Los valores de los parámetros se obtienen a partir de estudios previos de la fase gaseosa⁴.

Si los adsorbatos son más complejos, la dependencia de la orientación también debería ser añadida al sistema.

El otro término esencial en la descripción del modelo describe la interacción de la molécula con la superficie carbonosa, que se discutirá más adelante.

Las interacciones de pares (adsorbato–adsorbato y adsorbato–adsorbente) es esencial que sean consideradas en el potencial de interacción. Sin embargo, considerar incluir interacciones de tres cuerpos dependerá del grado de precisión que se requiera. Aunque esta contribución al potencial gas–sólido puede llegar, en algunos casos, a ser del 10%⁵, para simplificar los cálculos, se las incluye implícitamente mediante la adición de parámetros en los potenciales.

Condiciones de contorno

Una vez que se seleccionó el potencial, se debe ajustar el tamaño del sistema, como así también las condiciones de contorno. Cuando se trabaja con una superficie plana (por Ej. grafito), la superficie del sólido se encuentra localizada en $z=0$ y se coloca un plano reflectante en la posición $z=z_{\max}$. Cualquier partícula que alcance en la simulación dicho tope sufrirá una colisión elástica. Esto se hace asegurar la conservación de la masa y para minimizar el tamaño sin alterar las propiedades del sistema adsorbido. En los bordes x e y se imponen condiciones periódicas de contorno. Es el equivalente matemático de poseer una superficie que se expande infinitamente en estas dimensiones. Esto se logra haciendo que cada partícula que sale por una de las caras de la caja de simulación entren a la misma por el otro lado con la misma dirección. Para estudios en sistemas cilíndricos, el potencial define las dimensiones x e y mientras que las condiciones de contorno se imponen sobre el eje z , logrando que el sistema sea infinitamente largo. Algunos detalles se pueden encontrar en Allen y Tildesley⁶, Frenkel y Smit⁷, y Haile⁸.

Al elegir el tamaño del sistema se tienen que considerar las propiedades que van a ser calculadas. El tamaño debe ser elegido de forma tal que pueda reproducir los estados termodinámicos correctos y las dimensiones deben ser lo suficientemente grandes como para que las condiciones de contorno periódicas no afecten los valores de tales propiedades. En la práctica, esto implica que las dimensiones de la caja deben ser grandes en relación con las interacciones de largo alcance. La mayoría de las fuerzas de interacción atractivas decaen rápidamente, de forma que cajas con un tamaño de 5 diámetros moleculares son suficientes cuando se calculan muchas de las propiedades termodinámicas tales como densidades y distribuciones de energía, potencial químico y estructuras. Sin embargo, para propiedades que dependen de interacciones que no caen tan rápidamente (como las energías electrostáticas) se necesitan sistemas con tamaños más grandes. Los problemas relacionados con el tamaño de la celda de simulación se vieron en estudios de formación de sólidos y fusión superficial. Encontrándose que la estructura superficial aparenta ser más ordenada en los sistemas pequeños que en los sistemas grandes⁹.

Selección del conjunto estadístico

Dado que el objetivo de cualquier simulación es calcular las propiedades de un sistema termodinámico a partir las configuraciones de muchos estados microscópicos, la consideración final es elegir el estado termodinámico del sistema. Esto puede hacerse fijando tres variables termodinámicas.

Las primeras simulaciones reportadas utilizaron el conjunto micro canónico. Este algoritmo es fácil de implementar, ya sea conceptualmente como técnicamente ya que el volumen (V) y el número de partículas (N) permanecen constantes, al igual que la energía potencial total (E). Aunque la densidad total (N/V) es constante en el seno de la fase gaseosa, en las simulaciones de fenómenos superficiales la presencia de un potencial externo (la superficie adsorbente) produce grandes variaciones locales en la densidad, haciendo que este conjunto sea útil a la hora de estudiar las estructuras de las fases adsorbidas y las distribuciones de energías debido a que, mientras la energía total se mantiene constante, la energía se distribuye entre las moléculas adsorbidas y las que se encuentran en fase gaseosa. Por lo tanto la distribución de energías entre estas dos fases puede ser comparada con el calor isostérico de adsorción experimental. Steele y colaboradores¹⁰ utilizaron este conjunto para estudiar las estructuras de nitrógeno adsorbido en grafito. Sin embargo, experimentalmente es difícil diseñar un dispositivo que mantenga la energía interna constante y lo más natural es buscar una técnica que corresponda a la situación experimental normal de mantener fija la temperatura.

El conjunto canónico (N, V, T) es una variación del conjunto micro canónico en el cual se mantiene constante la temperatura en vez de la energía. En algunas simulaciones de dinámica molecular¹¹ la temperatura se mantiene constante reescalando las velocidades, de forma de mantener constante la energía cinética. Nosé¹² [desarrolló un algoritmo más riguroso y luego fue reformulado por Hoover¹³, este introduce un grado más de libertad en la simulación y actúa como un baño térmico. La energía es intercambiada con esta coordenada artificial y la velocidad manteniendo de esta forma la temperatura constante y permitiendo que haya fluctuaciones en la energía cinética. Estudios de estas técnicas demostraron que el algoritmo de Nosé produce la distribución correcta en el espacio de las fases. Sin embargo el esquema isocinético demostró que también predice bien las propiedades que dependen de las coordenadas¹⁴.

El estudio de las transiciones de fase y las estructuras es uno de los objetivos de las simulaciones por computadora; sin embargo la determinación de la presión en los conjuntos canónicos y micro canónico puede llegar a ser difícil. Esto se puede hacer ya sea utilizando integración termodinámica^{15,16} o el método de la partícula test de Widom¹⁷. Estos métodos son computacionalmente costosos, por lo que es deseable un método en el cual la presión se mantenga constante. En el conjunto isobárico e isotérmico (fijos N, P, T) la presión se mantiene constante variando el volumen de la caja de simulación. Sin embargo este método crea numerosos problemas al tratar con superficies sólidas ya que es mucho más difícil de describir el

potencial, como así también en la determinación y la interpretación de las propiedades estructurales.

Otro método muy empleado para el estudio de las transiciones de fases es el del conjunto gran canónico (se mantienen fijos el potencial químico, el volumen y la temperatura). Este método ha sido elegido para la determinación de las estructuras y las propiedades termodinámicas de la mayoría de los sistemas adsorbato-adsorbente.

Inicialización

Una vez que se eligió el modelo, la simulación necesita ser inicializada. La inicialización del sistema se hace para asegurar que se comienza desde una configuración razonable. Esto implica que todas las partículas en la configuración inicial tienen que estar dentro de la caja de simulación y que las mismas no deben solaparse.

Cuando todas las posiciones iniciales fueron asignadas, se tienen que realizar un cierto número de pasos de simulaciones para equilibrar el sistema. El número total de pasos que se necesitan en esta parte dependen del modelo y de la densidad del sistema. En la práctica se verifica que el sistema haya llegado al equilibrio monitoreando una o más propiedades promedio como una función del número de pasos. Una vez que el sistema se equilibró, comienza la simulación propiamente dicha. Durante esta etapa, las configuraciones y los promedios termodinámicos pueden ser almacenados. Estos resultados son usados para calcular las propiedades de interés.

Mecánica estadística

Muestreo en los distintos conjuntos

La simulación numérica genera información a nivel microscópico y la mecánica estadística permite convertirla a términos macroscópicos. El estado termodinámico de un sistema macroscópico de un solo componente (la extensión a uno multicomponente es simple), está definido por un conjunto pequeño de variables como: número de partículas, temperatura y presión. El resto de las funciones termodinámicas pueden obtenerse de la ecuación de estado y de las ecuaciones termodinámicas fundamentales.

Cada estado del sistema está definido por un conjunto de N variables. Si consideramos a cada estado como un punto en un espacio N -dimensional (espacio de las fases) se tiene que todos los estados del sistema forman un conjunto. Las

propiedades del sistema se obtienen como promedios sobre dicho conjunto. El conjunto es entonces, una colección de puntos Γ en el espacio de las fases, distribuidos según una función de densidad de probabilidad $\rho(\Gamma)$. Esta función está determinada por los parámetros macroscópicos que se mantengan constantes (NPT, NVT, etc.). Considerando el Teorema de Liouville, como una ley de conservación de la densidad de probabilidad, se encuentra que $\rho(\Gamma)$ es independiente del tiempo ($d\rho/dt=0$).

Ahora se deben obtener los promedios del conjunto, pues hay infinitos puntos en el espacio de las fases y la suma tiene infinitos términos. En principio se busca seguir una trayectoria, en el espacio de las fases, que pase por todos los puntos. Dicho de otra forma, debe ser posible generar todos los estados accesibles al sistema para tenerlos en cuenta en el promedio. Si no se cumple esta condición y solamente se tienen en cuenta unos pocos estados, los resultados serán, obviamente incorrectos. Un sistema que cumpla con esta condición se dice que es ergódico¹⁸.

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

$$\rho_{en}(\Gamma) = w_{en}(\Gamma) / Q_{en} \quad (3.14)$$

$$Q_{en} = \sum w_{en}(\Gamma) \quad (3.15)$$

$$\langle A \rangle_{en} = \sum w_{en}(\Gamma) A / \sum w_{en}(\Gamma) \quad (3.16)$$

donde A es una propiedad que depende de Γ . La función de peso es una forma no normalizada de $\rho_{en}(\Gamma)$ con la función de partición Q_{en} (también llamada suma sobre estados) actuando como el factor de normalización. Ambas funciones Q_{en} y w_{en} pueden contener factores multiplicativos arbitrarios que dependen de la definición del cero de entropía. Q_{en} es función de las propiedades macroscópicas que definen al conjunto. La conexión con la termodinámica clásica se hace mediante la definición del potencial termodinámico Ψ_{en} ¹⁸:

$$\Psi_{en} = - \ln Q_{en} \quad (3.17)$$

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

Hasta aquí se ha asumido que los estados accesibles del sistema son discretos y que por lo tanto se puede sumar sobre ellos. Si el sistema está encerrado en un recipiente, habrá un número infinito de estados cuánticos. En la aproximación clásica Γ representa un conjunto de variables discretas por lo que es posible reemplazar la suma por una integral clásica. Sin embargo, en los cálculos no se puede realizar la

integración sin recurrir a un método numérico, es decir convertir las integrales en sumas, por lo que, distinguir entre una u otra aproximación no tiene relevancia práctica¹⁹.

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

Haciendo una analogía con la dinámica molecular en el sentido que el promedio (ec.3.16) del conjunto sea reemplazado por una trayectoria en el espacio de las fases. Se puede hacer una descripción general independiente del conjunto que se escoja, de manera que lo único que cambian son las formas de las ecuaciones y algunas de las variables. Supongamos que se pueda encontrar una ecuación de movimiento que permita pasar de un estado $\Gamma(\tau)$ al estado siguiente $\Gamma(\tau+1)$. Esto no necesita de ninguna interpretación física y puede ser completamente determinista o ser estocástica o aleatoria. Para que este método sea útil debe satisfacer algunas condiciones:

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

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

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{en} = 1/\tau_{obs} \sum^{\tau_{obs}} A(\Gamma(\tau)) \quad (3.18)$$

y que en la práctica τ_{obs} es un número grande. Esto es lo que hacen las simulaciones Monte Carlo. El truco radica en generar la trayectoria en el espacio de las fases. Debido al número finito de estados generados en cualquier simulación, debe

verificarse que los resultados no dependan del estado inicial (esto mismo ocurre en las simulaciones por dinámica molecular)⁶.

Métodos Monte Carlo

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

Estos experimentos de muestreo requieren la generación de números aleatorios seguida de algunas operaciones aritméticas y lógicas. Estas tareas se adaptan muy bien a las computadoras que junto con el alto desarrollo alcanzado por ellas explican el crecimiento que ha tenido el uso y mejora del método de Monte Carlo. El progreso ha sido tal que se lo considera "la técnica más poderosa y más comúnmente utilizada para analizar problemas complejos"²⁰.

Como ya se señaló, el método de Monte Carlo apunta a generar una trayectoria en el espacio de las fases la que realiza un muestreo en el conjunto seleccionado.

Integración Monte Carlo

Integración promedio de la muestra

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

$$F = \int f(x) dx \quad (3.19)$$

que se puede reescribir:

$$F = \int [f(x)/\rho(x)] \rho(x) dx \quad (3.20)$$

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

$$F = \langle f(\xi(\tau)) / \rho(\xi(\tau)) \rangle_{int} \quad (3.21)$$

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

$$\rho(x) = 1/(x_2 - x_1) \quad x_1 \leq x \leq x_2 \quad (3.22)$$

La integral de F puede estimarse como:

$$F \approx [(x_2 - x_1) / \tau_{max}] \sum^{\tau_{max}} f(\xi_\tau) \quad (3.23)$$

Si bien en el caso de una integral unidimensional simple, el método de Monte Carlo no puede competir con los de integración numérica, para las integrales

multidimensionales, que se encuentran en la mecánica estadística, este método, en conjunción con una correcta elección de $\rho(x)$, constituye la única solución práctica. Por ejemplo si se considera evaluar la integral configuracional $Z_{NVT} = \int e^{-\beta V} dr$, para un sistema que contiene 100 moléculas en un cubo de lado L. Aún la cruda aproximación de Simpson requiere 10 evaluaciones de la función para cada una de las 300 coordenadas de manera de cubrir el rango (-0.5L, 0.5L). Esto hace un total irrealizable de 10^{300} evaluaciones de la función. El método de integración promedio de la muestra para resolver esta integral, usando una distribución uniforme, puede esquematizarse de la siguiente manera. Una prueba τ consiste en:

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

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

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

$$Z_{NVT} \approx V^N / \tau_{\max} \sum^{\tau_{\max}} \exp(-\beta V(\tau)) \quad (3.24)$$

En principio, el número de configuraciones a generar puede incrementarse hasta que la integral sea estimada con la precisión deseada. Obviamente no se espera tener que realizar 10^{300} configuraciones como con la regla de Simpson pero nuevamente, un número grande de configuraciones pueden contribuir muy poco al promedio. Las dificultades aquí enumeradas se encuentran también cuando se pretende evaluar cualquier propiedad promedio del conjunto tal como:

$$\langle A \rangle_{NVT} = \int A e^{-\beta V(\tau)} d\tau / \int e^{-\beta V(\tau)} d\tau \approx \sum^{\tau_{\max}} A(\tau) e^{-\beta V(\tau)} / \sum \sum^{\tau_{\max}} e^{-\beta V(\tau)} \quad (3.25)$$

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

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

$$\langle A \rangle_{NVT} = \int \rho(\Gamma) A(\Gamma) d\Gamma \quad (3.26)$$

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

$$\langle A \rangle_{NVT} = \langle A \rho_{NVT} / \rho \rangle_{int} \quad (3.27)$$

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

$$\langle A \rangle_{NVT} = \langle A \rangle_{int} \quad (3.28)$$

Este método fue desarrollado por Metropolis et al²¹. Si bien el problema ha sido reformulado no está resuelto. La dificultad estriba en hallar un método para generar la secuencia aleatoria de configuraciones de manera tal que al final de la simulación cada estado haya ocurrido con la probabilidad adecuada. Además es posible realizar esto sin tener que calcular el factor de normalización para ρ_{NVT} es decir, la función de partición.

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

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

A continuación se describe el método desarrollado por Metropolis para resolver el problema.

Método de Metropolis

Suponiendo que se tiene un estado como el que se muestra en la figura (3.5), **sin importar** cómo se ha llegado a él.

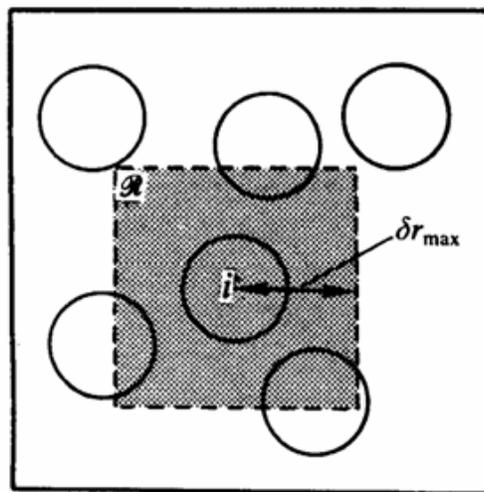


Figura 3-5 Esquema para generar un nuevo estado con probabilidad uniforme en el área gris

Para construir otra configuración o estado se elige al azar una molécula, la i -ésima, y se la desplaza de su posición r_i^m con igual probabilidad a cualquier punto r_i^n dentro del cuadrado R . En un problema tridimensional en lugar de un cuadrado se tendría un cubo pequeño centrado en la partícula en cuestión. En este caso, el cuadrado tiene lado $l = 2\delta r_{\max}$ y está centrado en la i -ésima molécula. El máximo desplazamiento permitido, δr_{\max} es un parámetro ajustable que gobierna el tamaño del cuadrado R y controla la convergencia de la cadena de Markov.

Una vez que la partícula está en su nueva posición, se calcula la energía potencial de esta nueva configuración. Luego se compara este valor con el de la configuración anterior. Aquí pueden presentarse dos casos, o bien la energía es menor o igual que la de la configuración anterior o la energía aumenta. Si se da la primera situación (menor energía) el movimiento es aceptado y se acepta la nueva configuración. Si la energía aumenta entonces se acepta el desplazamiento pero con una cierta probabilidad. Es posible demostrar que esta probabilidad deber ser:

$$P = e^{-\beta \delta V} \quad (3.29)$$

Donde: δV es la diferencia de energía entre ambas configuraciones. Para aceptar el movimiento y pasar a una nueva configuración se compara el valor de P con un número aleatorio generado en el rango $(0,1)$ y si éste es menor que P el movimiento es aceptado. En caso de que el movimiento deba ser rechazado la molécula es devuelta a su posición original y se considera que se está en la configuración siguiente de la cadena de Markov.

Si el máximo desplazamiento permitido, δr_{\max} , es muy pequeño, se aceptarán un gran número de movimientos, pero el espacio de las fases será recorrido muy lentamente (esto también se suele expresar diciendo que los estados están altamente correlacionados). Si por el contrario δr_{\max} es demasiado grande, la mayoría de los movimientos serán rechazados y de nuevo el espacio de las fases no será correctamente muestreado. En general se da a δr_{\max} un valor tal que el 50% de los movimientos sean aceptados.

Monte Carlo en el conjunto gran canónico

En el conjunto gran canónico el potencial químico μ del sistema se mantiene constante mientras que el número de partículas fluctúa. Estas simulaciones se realizan a μ , V y T constantes y el promedio de cualquier propiedad A , está dado por:

$$A_{\mu VT} = \sum (N!)^{-1} V^N z^N \int A(s) e^{-\beta V(s)} ds / Q_{\mu VT} \quad (3.30)$$

donde s son las coordenadas generalizadas, $z = e^{(\beta\mu)}/\Lambda^3$ la actividad, Λ la longitud de onda térmica de de Broglie y $Q_{\mu VT}$ la función de partición. Existen varias aproximaciones para construir la cadena de Markov que permita muestrear el espacio de las fases, sin embargo el más usado de estos métodos es el desarrollado por Norman y Filinov ²². Este método consta básicamente de tres tipos de movimientos:

1. una molécula es movida a una nueva posición;
2. una molécula es destruida (no se guarda registro de su posición);
3. una molécula es creada en una posición al azar.

El desplazamiento se trata igual que en el algoritmo de Metropolis. La creación o destrucción de una molécula es aceptada con probabilidades iguales. Si ambas probabilidades son iguales se garantiza que el **principio de reversibilidad microscópica** se satisface. Tal como se describió el método solamente puede crear o destruir una molécula a la vez. Tratar de hacer lo mismo con varias moléculas al mismo tiempo no mejora la convergencia del método y complica la programación del algoritmo por lo que en general se trata una molécula por vez. Si bien las probabilidades de creación P_c y destrucción P_d son iguales existe libertad en fijar el valor de la probabilidad para aceptar movimientos P_m . Norman y Filinov demostraron que es conveniente hacer $P_c = P_d = P_m = 1/3$ dado que esta condición acelera la convergencia de la cadena de Markov.

Métodos de cálculo de química cuántica

utilizados

Generalidades de la Química Computacional

La Química Computacional es una herramienta muy útil que permite obtener información crucial sobre las moléculas y las reacciones en las que ellas están involucradas, y que son imposibles de obtener a través de experimentos de Laboratorio^{23,24,25}. Dentro del campo de la Química Computacional pueden distinguirse los métodos basados en la *Mecánica Molecular* por una parte y por otra los métodos fundamentados por *Teorías sobre Estructura Electrónica*. Con ambas clases de métodos se aspira a conseguir los mismos objetivos, esto es, el análisis de la estructura y reactividad de las moléculas. Consecuentemente, con los métodos mencionados se llevan a cabo, básicamente, los mismos tipos de cálculos y que se describen a continuación:

- Calculan la energía de una estructura molecular particular, caracterizada por una cierta distribución de sus átomos o núcleos, y electrones. También calculan propiedades relacionadas con la energía;
- Realizan optimizaciones de las geometrías moleculares para alcanzar la estructura molecular de mayor estabilidad termodinámica. Estrictamente hablando, debe notarse que las optimizaciones moleculares no siempre conducen o encuentran las estructuras moleculares de mínima energía;
- Calculan las frecuencias vibracionales de moléculas, las cuales principalmente se deben a movimientos e interacciones interatómicas dentro de la propia molécula. Los cálculos de frecuencia son valiosos para predecir el valor de magnitudes termodinámicas. Debe puntualizarse que no todos los métodos de la Química Computacional son adecuados para el cálculo de frecuencias.

A continuación se desarrollan de manera breve algunos conceptos de los métodos empleados en el presente Trabajo de Tesis.

Métodos de Orbitales Moleculares Semiempíricos

Generalidades

Los métodos conocidos como Orbitales Moleculares (OM) Semiempíricos comienzan con la ecuación determinantal de Hartree-Fock pero realizan varias aproximaciones con el fin de reducir el tiempo de cálculo. Las técnicas de uso común son cálculos sobre los electrones de valencia, ya que desprecian los demás electrones en consideración, los cuales juegan un papel de menor importancia en los comportamientos químicos o bioquímicos. Para los electrones de la primera fila de la Tabla Periódica, los electrones 1s se definen como parte de un centro ("core") y para los átomos más pesados los electrones de las capas K y L. Así el Hamiltoniano autoconsistente (SCF) resulta:

$$H = H^{\text{core}} + \sum_j J_j - \sum_j K_j \quad (3.31)$$

Donde J y K son las integrales de Coulomb y de intercambio, respectivamente, sobre los electrones de valencia y H^{core} incorpora las energías cinéticas y de atracción a un centro, más que a un núcleo desnudo. Las integrales que resuelven H^{core} se reemplazan por parámetros empíricos o calculados.

Integral de Solapamiento

Los elementos de matriz H_{ik} en el determinante secular, involucran un gran número de integrales sobre orbitales atómicos, funciones χ , del tipo:

$$\langle \chi_m(1)\chi_n(1) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_1(2)\chi_s(2) \rangle \quad (3.32)$$

Estas integrales, que pueden escribirse como $(mn|1s)$, son difíciles de evaluar si las funciones atómicas χ_m se centran sobre diferentes átomos. Para salvar esta dificultad de cálculo, se usa una aproximación que supone:

$$(mn|1s) - \delta_{mn} \delta_{1s} (mm|H) \quad (3.33)$$

donde δ_{mm} y δ_{1s} son deltas de Kronecker y son iguales a cero a menos que los subíndices sean iguales. De esta manera, despreciando las diferenciales de solapamiento de funciones basadas en diferentes centros, se eliminan no sólo todas las integrales de tres y cuatro centros, sino también las integrales mono y bicéntricas con orbitales atómicos diferentes para cualquiera de los dos electrones. En consecuencia, se aplican otras aproximaciones o parametrizaciones que de alguna manera contrarresten esta consideración.

Métodos de cálculo semiempírico.

Existen diversos métodos de cálculo semiempírico, los cuales poseen diferente parametrizaciones. Algunos de ellos son el CNDO (Completed Neglect of Differential Overlap)²⁶, el cual, como su nombre lo indica, desprecia las integrales de solapamiento totalmente sobre los electrones de valencia y los electrones 1s se tratan como parte de un "core". Otro método muy popular es el MNDO (Modified Neglected of Diatomic Overlap)²⁷, donde las integrales de repulsión que representan la energía de interacción entre la distribución de cargas sobre los distintos átomos se identifican con la suma sobre todas las interacciones entre los momentos multipolares de las contribuciones de las cargas.

A pesar del amplio número de modelos existente para realizar cálculos semiempíricos, una mención aparte merece el modelo AM1 (Austin Model 1)²⁸, ya que este probablemente sea el método más utilizado para realizar este tipo de cálculos. Este modelo es una modificación del MNDO, ya que parametriza algunas integrales con métodos *ab initio*. Su principal ventaja sobre MNDO es que al modificar las interacciones de repulsión "core-core" dándole menos importancia a las repulsiones entre los átomos a la distancia de Van der Waals, por medio de un término adicional que define funciones Gaussianas esféricas, reproduce con mayor exactitud los enlaces de hidrógeno y mejora los resultados en las energías de activación.

Métodos ab initio

Generalidades

La teoría *ab initio* se basa en el cálculo de la ecuación de Schrödinger sin realizar ningún desprecio matemático, utilizando además un número pequeño de constantes físicas, tales como la velocidad de la luz (c), las cargas (Z) y masas (m) de los electrones y núcleos y la constante de Planck (h). Sin embargo, esta ecuación es tan compleja que es necesario suponer alguna forma explícita para su solución y por lo tanto no se obtiene una forma general como se desea. Estas restricciones hacen que la energía total que se obtiene no sea exacta.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se formula como:

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}} = E_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}} \quad (3.34)$$

Aquí el Hamiltoniano total (\mathbf{H}_{tot}) describe la posición de los núcleos atómicos y todas las interacciones entre los núcleos y los electrones que componen la molécula. En este sentido, el Hamiltoniano es el equivalente matemático de la estructura química de la molécula. La función de onda total (Ψ_{tot}) representa la distribución simultánea de todos los electrones en el campo de todos los núcleos. Finalmente, E_{tot} especifica la energía total del sistema.

Debido a que la masa de los núcleos atómicos es mucho mayor que la de los electrones, Born y Oppenheimer sugirieron separar las contribuciones electrónicas de las nucleares en la ecuación de Schrödinger, donde la parte electrónica de esta ecuación puede ser resuelta para un núcleo atómico estacionario donde la geometría se considera un conjunto de parámetros variables. Las optimizaciones por gradientes de geometría harán variar los parámetros geométricos hasta encontrar la mejor estructura molecular. Si se necesita conocer las características vibracionales, entonces debemos resolver la ecuación de Schrödinger nuclear²⁹. Para resolver la ecuación electrónica de Schrödinger es necesario especificar qué tipo de Hamiltoniano se usa. Generalmente, se usa un Hamiltoniano no relativista que ignora los efectos relativistas que los electrones pueden experimentar, ya que estos efectos se consideran constantes en los electrones y entonces se cancelan entre ellos al calcular diferencias de energía.

Método de Hartree-Fock.

El método denominado Hartree-Fock (HF) tiene como premisa la distribución de pares de electrones, uno con spin α y otro con spin β , en los orbitales moleculares disponibles. Se supone que la función de onda total polielectrónica puede construirse

a partir de funciones de onda monoeléctricas. Así, la ecuación de Schrödinger que es una ecuación de onda polielectrica, se convierte por aplicación de la teoría HF en varias ecuaciones de onda monoeléctricas (ecuaciones HF):

$$\mathbf{F}_i \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (3.35)$$

En las ecuaciones HF el operador de Fock (F) describe las interacciones que un electrón experimenta en el campo generado por el resto de los electrones y los núcleos atómicos. Las funciones de onda Φ_i son los orbitales moleculares (OM). La energía orbital (ε_i) corresponde a la energía con la cual el electrón está unido a la molécula. El método de Hartree-Fock, aproxima la función de onda como un producto antisimétrico (determinante de Slater) de spin-orbitales monoeléctricos, y proporciona los mejores orbitales espaciales incluidos en los spin-orbitales. Los cálculos de Hartree-Fock se hacen generalmente desarrollando cada orbital como una combinación lineal de funciones de base, y resolviendo iterativamente las ecuaciones de Hartree-Fock³⁰. Estos cálculos son realizados utilizando el algoritmo de Roothaan y se lo conoce como proceso del campo autoconsistente (Self Consistent Field o SCF), ya que el campo creado alrededor del electrón por la presencia del resto de los electrones y los núcleos atómicos de la molécula es variado hasta lograr la autoconsistencia.

Teoría del Funcional de Densidad (DFT)

Generalidades

Los primeros orígenes de esta teoría se encuentran en el método estadístico desarrollado por Thomas y Fermi en 1920³¹, en donde un sistema de electrones se considera análogo a un fluido homogéneo clásico, y en tal proposición, la densidad electrónica es de fundamental importancia. Posteriormente, en 1964, Hohenberg y Kohn publicaron un trabajo relevante con el que demostraron la siguiente relación entre la densidad electrónica y el estado de energía fundamental de un gas de electrones inhomogéneo³² *“Para un gas de electrones con densidad $\rho(r)$ que se encuentra en un campo de potencial $V(r)$, existe un funcional universal de la densidad, $F[\rho(r)]$, independiente de $V(r)$, tal que la expresión:*

$$E_0 = \int V(r) \rho(r) dr + F[\rho(r)] \quad (3.36)$$

tiene como valor mínimo el estado de energía fundamental asociado a $V(r)$ correcto”.

El funcional F no debe confundirse con el operador de Fock, denotado como \mathbf{F}

La ecuación (36) denominada ecuación de Honenberg-Kohn, es semejante a la ecuación de Hartree-Fock expresada de la forma:

$$E_0 = 2 \sum \sum h_{ji}^{\phi} \rho_{ij} + \sum \sum (2J_{ij}^{\phi} - K_{ij}^{\phi}) \rho_{ij} \quad (3.37)$$

Ya que en ambas el primer término corresponde a las energías monoeléctricas del sistema químico bajo estudio y el segundo término se refiere a las interacciones electrón- electrón expresadas de manera diferente.

Una diferencia fundamental entre estas dos teorías es que el término funcional de la densidad $F[\rho(r)]$ incluye tanto el intercambio de electrones como la energía de correlación electrónica, que HF no tiene en cuenta. Posteriormente, en 1965, Kohn y Sham³³ publicaron un formalismo que permite obtener $\rho(r)$ y por lo tanto calcular E_0 . La propuesta incluye la solución a las “ecuaciones de Kohn-Sham”:

$$h_{eff}^{KS} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r); \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (3.38)$$

donde h_{eff}^{KS} es el operador orbital monoeléctrico Kohn-Sham y ε_i las energías orbitales de Kohn-Sham. La densidad se obtiene a partir de $\psi_i(r)$ según:

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (3.39)$$

Estas ecuaciones muestran una considerable semejanza con las ecuaciones de Hartree-Fock. Sin embargo hay una diferencia profunda entre estas dos teorías y es que el operador KS, a diferencia del de HF, contiene un término que intenta considerar la energía de correlación mediante la ecuación:

$$h_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_C(r) + \mu_{XC}(r) \quad (3.40)$$

donde $-\frac{1}{2} \nabla^2$ es el operador de energía cinética, $V_C(r)$ es el potencial electrostático compuesto o potencial de Coulomb y μ_{XC} es el potencial de intercambio-correlación. μ_{XC} consta de dos elementos: uno es el intercambio de electrones tal como se encuentra en la ecuación de HF y el otro es la correlación electrónica, que está ausente en el formalismo de HF.

Métodos DFT.

La energía de intercambio-correlación es una cantidad que debe obtenerse por aproximación. Durante los últimos años la teoría DFT ha evolucionado sustancialmente. La Aproximación de la Densidad Local (LDA) fue la primer teoría que incluía componentes primitivos del intercambio y la correlación electrónica. Luego Becke incrementó la porción del intercambio en el formalismo LDA con un funcional de gradiente corregido, denominado B88³⁴. Casi simultáneamente, Lee, Yang y Parr

desarrollaron un funcional de gradiente corregido para la correlación denominado LYP³⁵. Posteriores modificaciones sobre el funcional de la energía de intercambio han incluido consideraciones por los efectos de la energía de intercambio exacta, a partir de lo que se desarrolló un nuevo funcional de energía conocido como “funcional triparametrizado de Becke”³⁶. Cuando este se combina con el funcional de correlación LYP, resulta el método DFT que se conoce como B3LYP. Este funcional triparametrizado también ha sido combinado con otros funcionales de correlación como los desarrollados por Perdew y Wang^{37, 38} (P86 y PW91). A continuación se detallan algunos de los funcionales explicados anteriormente:

$$\text{LDA} \quad E_{XC} = [E_X^{LDA} + E_C^{LDA}] \quad (3.41)$$

$$\text{B88} \quad E_{XC} = [E_X^{LDA} + E_C^{LDA}] + [\Delta E_X^{B88}] \quad (3.42)$$

$$\text{BLYP} \quad E_{XC} = [E_X^{LDA} + E_C^{LDA}] + [\Delta E_X^{B88}] + [\Delta E_C^{LYP}] \quad (3.43)$$

$$\text{B3LYP} \quad E_{XC} = [E_X^{LDA} + E_C^{LDA}] + a_0 [\Delta E_X^{eX}] + a_X [\Delta E_X^{B88}] + a_C [\Delta E_C^{LYP}] \quad (3.44)$$

$$\text{B3PW91} \quad E_{XC} = [E_X^{LDA} + E_C^{LDA}] + a_0 [\Delta E_X^{eX}] + a_X [\Delta E_X^{B88}] + a_C [\Delta E_C^{PW91}] \quad (3.45)$$

Referencias

- ¹ Rowley, L.A., Nicholson, D., and Parsonage, N.G. (1976) *Mol. Phys.*, 31, 365–87.
- ² Rowley, L.A., Nicholson, D., and Parsonage, N.G. (1976). *Mol. Phys.*, 31, 389–407
- ³ . Rowley, L.A., Nicholson, D., and Parsonage, N.G. (1978) *J. Comput. Phys.*, 26, 66–79.
- ⁴ Steele, W.A. (1978). *J. Phys. Chem.*, 82, 817–21.
- ⁵ 5. Kim, H.Y. and Cole, M.W. (1987). *Phys. Rev. B*, 35, 3990–4.
- ⁶ Allen, M.P. and Tildesley, D.J. (1987). *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press
- ⁷ Frenkel, D. and Smit, B. (2002). *Understanding Molecular Simulation, From Algorithms to Applications*, 2nd edn. Academic Press.
- ⁸ Haile, J.M. (1992). *Molecular Dynamics Simulations: Elementary Methods*. J. Wiley and Sons.
- ⁹ . Roth, M.W. (1998). *Phys. Rev. B*, 57, 12520–9.
- ¹⁰ Steele, W.A., Vernov, A., and Tildesley, D.J. (1987). *Carbon*, 25, 7–17.
- ¹¹ Evans, D.J. and Morriss, G.P. (1983). *Chem. Phys.*, 77, 63–6
- ¹² Nosé, S. (1984) *Mol. Phys.*, 52, 255–68.
- ¹³ . Hoover, W.G. (1985). *Phys. Rev. A*, 31, 1695–7
- ¹⁴ . Nosé, S. (1984). *J. Chem. Phys.*, 81, 511–19
- ¹⁵ Kofke, D.A. (1993).. *Mol. Phys.*, 78, 1331–6.
- ¹⁶ Kofke, D.A. (1993). *J. Chem. Phys.*, 98, 4149–62.
- ¹⁷ . Widom, B. (1963). *J. Chem. Phys.*, 39, 2802–12.
- ¹⁸ McQuarrie D.A., *Statistical Mechanics*, Ed. Harper and Row, New York, cap.2, 1976.
- ¹⁹ Cascarini de Torre, L.E.; Flores, E.S.; Llanos, J.L. and Bottani, E.J.; *Langmuir*, 11(1995)4742
- ²⁰ .Nicholson, D. and Parsonage, N.G.; *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*; Academic Press. Capítulo 3. (1982)

-
- ²¹ . Metropolis, N.; Rosenbluth, A.W.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.H. and Teller, E. J. *Chem. Phys.*, 21, 1087 (1953)
- ²² . Norman, G.E. and Filinov, V.S.; *High Temp. (USSR)*; 7(1969) 216
- ²³ J.B. Foresman, *Ab Initio Techniques in Chemistry: Interpretation and Visualization*, en M.L Swift and T.J. Zielinski (Eds) *What Every Chemist Should Know About Computing*, ACS Books, Washington, D.C., 1996.
- ²⁴ A. Szabo and N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1982.
- ²⁵ W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, and J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- ²⁶ G. Segal, J.Pople, *J. Chem. Phys.*, 94 (1966) 3289.
- ²⁷ M. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4499.
- ²⁸ M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healey, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902.
- ²⁹ J.A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, D. DeFrees, J.S. Binkley, M.J. Frisch, R.F. Whiteside, R.F. Hout, W.J. Henre, *Int. J. Quantum Chem., Symp.*, 15 (1981) 269.
- ³⁰ I. N. Levine, *Química Cuántica*, Prentice Hall, 5 ed, Madrid, 2001 pp. 467-574
- ³¹ L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (1927), 542. E. Fermi, *Introduzione alla Fisica Atomica*, Zanichelli, Bologna, 1928
- ³² P. Honenberg, W. Khon, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- ³³ W. Khon, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- ³⁴ A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098
- ³⁵ C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, 37 (1988) 785
- ³⁶ A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- ³⁷ J.P Perdew, *Phys. Rev. B.*, 33 (1986) 8822
- ³⁸ J.P Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B.*, 54 (1996) 16533.



Capítulo 4 . Adsorción sobre grafito

Introducción.

En los últimos tiempos, se han publicado muchos trabajos con resultados experimentales y teóricos sobre las propiedades de los gases adsorbidos sobre carbones grafitizados. Estos adsorbentes son carbones de un área superficial relativamente alta (10-80 m²/g) que fueron grafitizados por tratamientos con calor bajo condiciones que producen una superficie uniforme. Además el grafito es una sustancia muy accesible desde el punto de vista teórico ya que sus propiedades, tales como estructura cristalina, expansividad térmica, energía de enlace, etc., son bien conocidas.

Por otro lado es una sustancia simple, tanto químicamente como estructuralmente y es por esta razón que el estudio de la adsorción de gases sobre grafito es tan importante: posee una superficie casi plana, haciendo que los potenciales de interacción sean relativamente sencillos. De esta forma podemos enfocarnos en el estudio del sistema gas-sólido sin tener que sortear dificultades tales como la complejidad estructural.

Por esta razón el grafito es el sustrato elegido para poder comparar los resultados obtenidos experimentalmente y los datos obtenidos mediante cálculos teóricos.

Utilizamos una superficie de grafito como el primer paso en el estudio de la adsorción de metano en varios materiales carbonosos. A pesar de ser la superficie más simple y limpia, en el mecanismo de adsorción hay una gran cantidad de ambigüedades sobre algunos aspectos como la reacción de la pirólisis¹. Además, la superficie de grafito también se puede utilizar para imitar algunas superficies de carbono¹ a determinada escala.

Dos descripciones recientes^{2,3} sobre la adsorción de metano en la superficie de grafito abordan el problema desde dos puntos de vista diferentes: modelos mecano cuánticos semiempírico (SQM) para estudiar la interacción de metano de grafito² y simulaciones Monte Carlo empleando el conjunto Gran Canónico (GCMC)³.

En este trabajo buscamos, en primer lugar, una descripción unificada del mecanismo de adsorción que no se base sólo en los dos puntos de vista mencionados, sino también que esté en buen acuerdo con datos experimentales nuestros y de otros investigadores^{4,5}.

En el campo de los desarrollos científicos y tecnológicos, crece cada vez más el interés en la búsqueda y obtención de nuevos sistemas de almacenamiento y transporte de combustibles alternativos a los combustibles líquidos tradicionales⁶. Debido a sus ventajas desde el punto de vista medioambiental y su abundancia natural, el gas natural se está convirtiendo en una de estas alternativas. El gas natural se compone de metano, con una menor cantidad de etano, propano y butano, contiene pocos o ningún contaminantes y quema de forma limpia y eficiente. El bajo calor de combustión por unidad de volumen de gas natural, en comparación con el de los combustibles convencionales, requiere su compresión a altas presiones con el fin de utilizarlo, por ejemplo, en vehículos alimentados con gas, con los inconvenientes asociados con el peso y el volumen del recipiente de contención, los riesgos de seguridad, y los costos de los varios ciclos de compresión⁷. Por otra parte, la adsorción de gas natural a presiones relativamente bajas en los nuevos materiales carbonosos^{6,8} desarrollados a partir de carbones activados, fulerenos, nanotubos, etc.; abre la posibilidad de nuevas aplicaciones. Teniendo en cuenta que la superficie de grafito puede ser utilizado para imitar muchas superficies carbonosas⁹ a escala determinada, hay un renovado interés por los estudios experimentales y teóricos de la adsorción de metano en materiales carbonosos. Desde el punto de vista teórico, existen dos principales técnicas utilizadas en los estudios de adsorción: simulaciones Monte Carlo (MCS) con el conjunto gran canónico¹⁰ y cálculos a partir de la aproximación del campo medio (ACM) utilizando un modelo de gas reticular¹¹. Ambos métodos se aplicaron de forma independiente para describir las isothermas de adsorción de gases nobles en grafito y se han comparado con los resultados experimentales a diferentes temperaturas. Sin embargo, en los estudios de muchas superficies, es interesante comparar ambos resultados^{12,13} porque el MCS ofrece la posibilidad de estudiar el fenómeno a escala molecular (microscópico), pero está limitado por la capacidad del equipo, y la ACM da una descripción global (mesoscópica) de ambos (la superficie y el gas), pero ignora lo que sucede a nivel molecular. Sin embargo, dentro de cada rango, ambos modelos proporcionan información complementaria de los mismos fenómenos.

El estudio de la adsorción de hidrocarburos livianos es un tema tecnológicamente relevante por diversas razones, entre las que se pueden destacar la necesidad de aumentar la capacidad de almacenamiento de los mismos y la posibilidad de aplicar esta técnica al tratamiento de efluentes gaseosos.

En este contexto el conocimiento de las interacciones adsorbato – adsorbente, que desempeñan un papel importante en el proceso de adsorción, y su relación con las estructuras moleculares del adsorbato, por un lado, y superficiales del adsorbente

por el otro, resulta ser un elemento importante a la hora de diseñar unidades destinadas a la adsorción de estos gases.

El etano es un fluido similar al metano aunque, en cierto modo, más complejo, sus moléculas no tienen simetrías esféricas y con su rango de temperatura, en estado líquido, es más amplio.

En este trabajo discutimos las isotermas de adsorción de etano y etileno a temperaturas entre 123 K y 173 K. Estos gases, a pesar de que no difieren mucho en sus pesos moleculares, presentan diferencias tanto en la geometría como en la distribución electrónica de sus moléculas, que se manifiestan sobre un mismo adsorbente, como es por ejemplo un negro de humo grafitizado. El análisis de tales isotermas permite obtener información importante, tal como la naturaleza de la fase adsorbida, las energías involucradas en el proceso y la evolución de éstas energías tanto con el grado de cubrimiento superficial como con la temperatura.

Esta información permite, además, haciendo uso de simulaciones numéricas, estimar las fuerzas de interacción y el ordenamiento molecular en la fase adsorbida.

Estructura del grafito

La palabra "grafito" se deriva de la expresión griega "graphein", que significa "escribir". De hecho, el grafito se ha utilizado para escribir (y dibujar) desde los albores de la historia y ya se fabricaban lápices en Inglaterra en el siglo XV. En el siglo XVIII, se demostró que el grafito es en realidad una forma alotrópica de carbono.

El grafito es notable por la gran variedad de materiales que pueden ser producidos a partir de su forma básica, tales como fibras extremadamente fuertes, barreras impermeables al gas, y adsorbentes de gas. Estos materiales tan diversos tienen una característica en común: todos están edificados sobre el enlace trigonal sp^2 de átomos de carbono. En sentido estricto, el término "grafito" por sí mismo describe un material ideal con una estructura de grafito perfecta y sin defectos. Sin embargo, también es común, aunque incorrecto, usar dicho término para describir los materiales de grafito. Estos materiales son "carbones grafiticos", es decir, consistentes en materiales de carbono con la estructura del grafito, pero con una serie de defectos estructurales, o "carbones no grafiticos", es decir, materiales que constan en átomos de carbono con las redes hexagonales planas de la estructura del grafito, pero que carecen del orden cristalográfico en la dirección c . Esta es una diferencia fundamental y estos dos grupos de materiales son distintos en muchos aspectos, con distintas propiedades y aplicaciones.

El grafito se compone de una serie de capas apiladas de planos paralelos tal como se muestra esquemáticamente en la figura 4.1, con el enlace trigonal sp^2 . En la figura 4.1 (y las figuras posteriores de la estructura de carbono), los círculos muestran la posición de los átomos de carbono, no representando el tamaño real del átomo. Cada átomo, de hecho, está en contacto con sus vecinos.

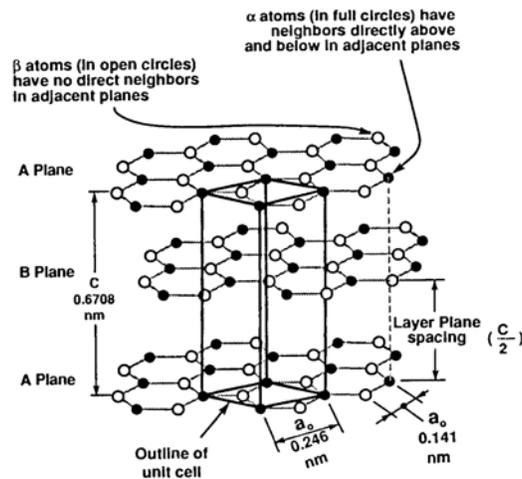


Figura 4-1 Estructura del cristal de grafito mostrando la secuencia de apilamiento ABAB y la celda unidad.

El cuarto electrón de valencia hibridizado está apareado con otro electrón deslocalizado del plano adyacente por uniones de van der Waals mucho más débiles (un enlace secundario derivado de la polarización estructural) de sólo 7 kJ/mol (enlace π).

El espacio entre los planos de cada capa es relativamente grande (0.335 nm), más del doble de la distancia entre los átomos en el plano basal y aproximadamente el doble del radio de van der Waals de carbono. El apilamiento de estos planos se presenta en dos formas ligeramente diferentes: hexagonal y romboédrico.

Grafito hexagonal. La secuencia más común de apilamiento del cristal de grafito es hexagonal (alfa) con un orden de apilamiento ABABAB, en otras palabras, cuando los átomos de carbono en cada capa otros se superponen unos sobre otros, como se muestra en la figura 4.1. Los átomos del tipo alfa, que tienen átomos vecinos en los planos adyacentes directamente por encima y por debajo, se muestran con círculos blancos. Los átomos del tipo beta, sin átomos correspondientes en estos planos, se muestran con círculos completos. Una vista de la secuencia de apilamiento perpendicular al plano básico se da en la figura 4.2.

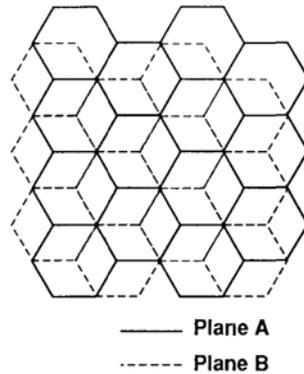


Figura 4-2 Esquema del grafito hexagonal. Vista perpendicular al plano basal

Grafito romboédrico. La otra estructura del grafito es romboédrica con un orden de apilamiento-ABCABCABC. Los átomos de carbono se superponen cada tres capas. Una vista de la secuencia de apilamiento perpendicular al plano básico se da en la figura 4.3.

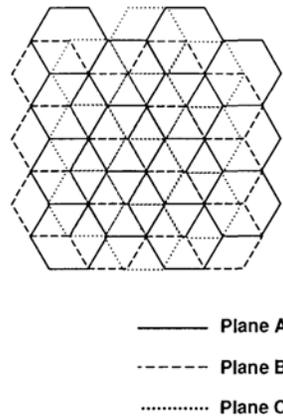


Figura 4-3 Esquema del grafito romboédrico. Vista perpendicular al plano basal

El grafito romboédrico es termodinámicamente inestable, y puede ser considerado como un fallo prolongado de apilamiento de grafito hexagonal. Nunca se encuentra en forma pura, sino en combinación con el grafito hexagonal, a veces hasta un 40% en algunos materiales naturales y sintéticos. Por lo general, vuelve a la forma hexagonal durante el tratamiento térmico por encima de 1300 ° C. Cabe señalar que en ambas estructuras, hexagonal y romboédrico, ningún plano basal se encuentra directamente sobre otro.

Adsorción de metano sobre grafito

La interacción gas-sólido

Comenzamos estudiando el potencial de interacción entre las moléculas de metano y la superficie de grafito empleando métodos semiempíricos PM3¹⁴ y el uso de software HyperChem¹⁵ para realizar los cálculos.

Debido a las características químicas similares, modelamos el plano de grafito con moléculas planas poliaromáticas, tal como se muestra en la figura 4.4.

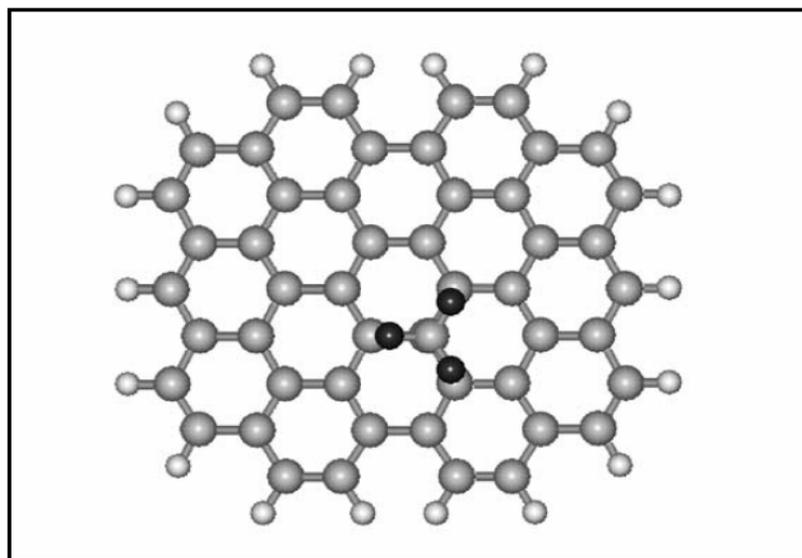


Figura 4-4 Geometría optimizada de una molécula de metano sobre una molécula poliaromática que simula una superficie de grafito.

Los complejos optimizados a nivel PM3 fueron sometidos a mayores optimizaciones de geometría utilizando la teoría del funcional de la densidad^{16,17}. Para ello, utilizamos el funcional PW91PW91¹⁸ con la base 6-31G, usando el paquete de cálculos moleculares Gaussian 03¹⁹. La geometría se optimizó manteniendo fija la geometría de la molécula del grafeno. Con la geometría optimizada se realizó un cálculo de punto simple con el mismo funcional y la base 6-31G (d, p). Se seleccionó este funcional por su bondad para representar el potencial intermolecular entre los dímeros de metano^{20,21}.

La energía de interacción ΔE_1 para las n moléculas de metano adsorbidas se calculó como:

$$\Delta E_1 = E(G - n \text{ CH}_4) - [E(G) + E(n \text{ CH}_4)] \quad (4.1)$$

donde $E(G - n \text{ CH}_4)$, $E(G)$ y $E(\text{CH}_4)$ es el complejo de grafito y metano, el grafito aislado y la molécula de metano, respectivamente.

Luego evaluamos la contribución a la energía ΔE_2 debido a las moléculas de metano, teniendo en cuenta la energía $E_a(n \text{ CH}_4)$, que corresponden a la misma configuración, pero sin la superficie de grafito, y su diferencia con las n moléculas de metano, que es:

$$\Delta E_2 = E_a(n \text{ CH}_4) - E_n(\text{CH}_4) \quad (4.2)$$

y finalmente tomamos la energía de interacción entre las moléculas de metano y el grafito como la diferencia entre ΔE_1 y ΔE_2 , o:

$$\Delta E = E(G - n \text{ CH}_4) - [E(G) + E_a(n \text{ CH}_4)] \quad (4.3)$$

Con el fin de considerar la energía de interacción cuando diferentes números de moléculas de metano se aproximan a la superficie, primero optimizamos la geometría de la primera molécula de metano en varias orientaciones relativas con respecto al plano de referencia de grafito². En la Tabla 4.1 se resumen los resultados de los cálculos PM3 y DFT de la primera molécula adsorbida.

Tabla 4-1. Resultados de los cálculos PM3 y DFT de la primera molécula adsorbida

	PM3		DFT	
	CH ₄ + grafito		CH ₄ + grafito	
Átomo	carga [Q]	d _{C-H} [Å]	carga [Q]	d _{C-H} [Å]
C	-0.125		-0.531	
3 H(superior)	0.029	1.087	0.129	1.099
H(inferior)	0.038	1.089	0.139	1.098
$\Delta E(\text{KJ/mol})$	-0.642		-2.96	
Distancia a la superficie	3.82		4.22	

El resultado optimizado para la primera molécula en la superficie de grafito se muestra en la figura 4.4, con un átomo de hidrógeno que apunta al sitio de adsorción “top”. Hay un aumento de la carga en el átomo de hidrógeno más bajo en ambos métodos, y la longitud de enlace en los cálculos PM3, mientras que utilizando DFT la longitud del enlace del hidrógeno inferior disminuye.

Con el fin de tener en cuenta dos moléculas de metano, se colocó una segunda molécula en otro sitio “top” (ver Figura 4-5). La optimización de la geometría se muestra en la Figura 4-6. La distancia entre los dos átomos de carbono es de 3,8 Å, y dos de los átomos de hidrógeno de cada molécula, que llamaremos laterales, forman

una línea recta C-H...H-C. También los átomos de hidrógeno más bajos, ahora forman un ángulo de 168 ° en lugar de un ángulo de 180 °.

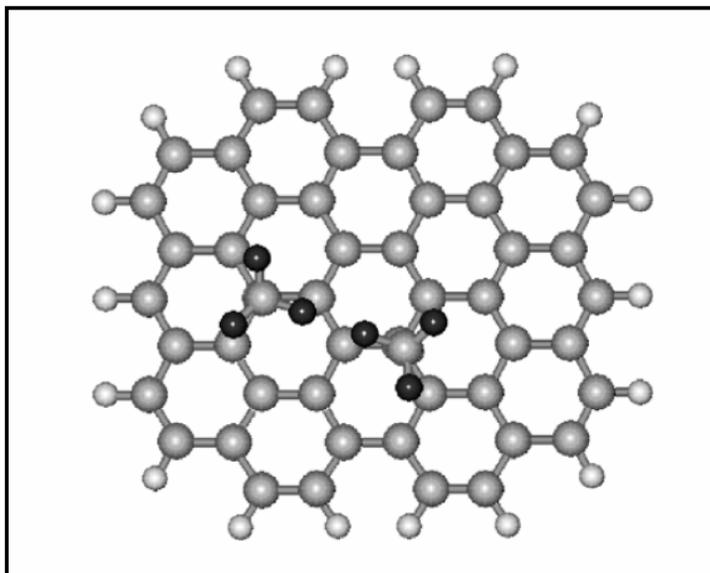


Figura 4-5 Dos moléculas de metano situadas en sitios top antes de comenzar los cálculos

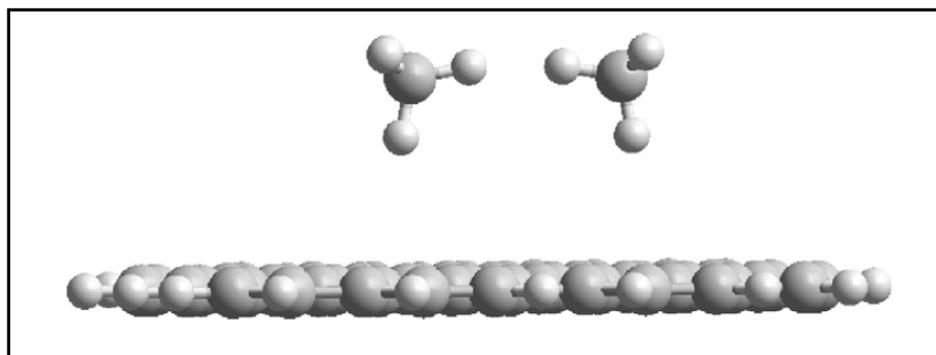


Figura 4-6 Geometría optimizada para las dos moléculas de metano

En la

Tabla **4-2** se comparan estos resultados con la optimización de la geometría en las moléculas de metano cuando están aisladas y cuando están en la superficie de grafito.

Mediante el empleo de la ecuación (4.3) se obtiene la energía de interacción entre las dos moléculas de metano y el plano de grafito como $\Delta E = - 1.211$ KJ/mol, lo que significa aproximadamente la misma contribución que una sola molécula de metano.

Tabla 4-2. Carga y distancia de enlaces de dos moléculas de metano aisladas, y las dos moléculas en la superficie de grafito para PM3 Y DFT

PM3					
2 CH ₄			2 CH ₄ + grafito		
Átomo	carga [Q]	d _{C-H} [Å]	Átomo	Carga [Q]	D _{C-H} [Å]
C	-0.124		C	-0.139	
H(lateral)	0.037	1.092	H(lateral)	0.040	1.092
3 H	0.029	1.087	2 H(superior)	0.030	1.087
			H(inferior)	0.039	1.089
DFT					
2 CH ₄			2 CH ₄ + grafito		
Átomo	carga [Q]	d _{C-H} [Å]	Átomo	Carga [Q]	d _{C-H} [Å]
C	-0.539		C	-0.54	
H(lateral)	0.14	1.099	H(lateral)	0.137	1.099
3 H	0.133	1.099	2 H(sup.)	0.127	1.099
			H(inf.)	0.141	1.098

Los resultados DFT se muestran también en la

Tabla 4-2. La distancia entre las moléculas de metano es 4.60 Å, la misma distancia que se encuentra cuando las moléculas están aisladas. Una vez más se observa una reducción en la longitud del enlace del hidrógeno más bajo y un aumento de la carga de este hidrógeno. La energía de interacción, calculada a partir de la ecuación. (4.3), es -5.78 KJ/mol para ambas moléculas. La distancia de las dos moléculas de metano a la superficie es 4,15 Å.

Para considerar el caso de tres moléculas de metano, hay dos formas de incorporar la tercer molécula de metano, (arreglo (a)) en una posición intermedia entre los otros dos (Figura 4-7) y el otro (arreglo (b)) Figura 4-8 a menos de una de las moléculas de metano otros dos (Figura 4-9, Figura 4-10).

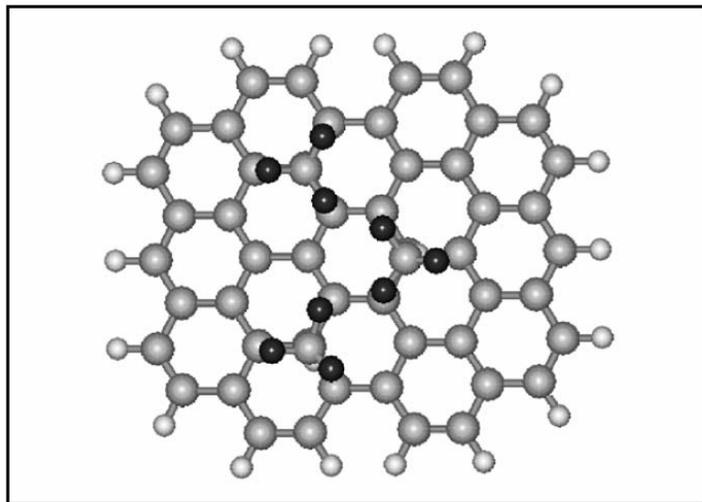


Figura 4-7 Tres moléculas de metano arreglo (a)

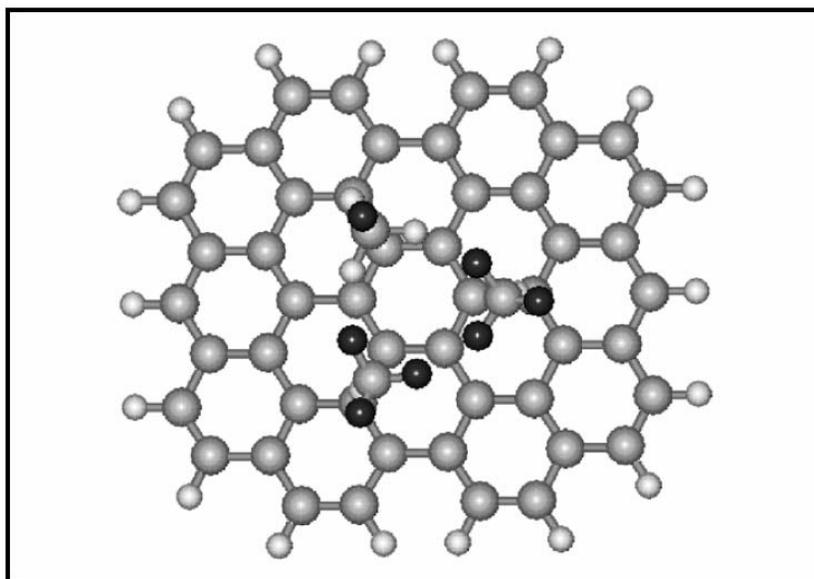


Figura 4-8 Tres moléculas de metano arreglo (b)

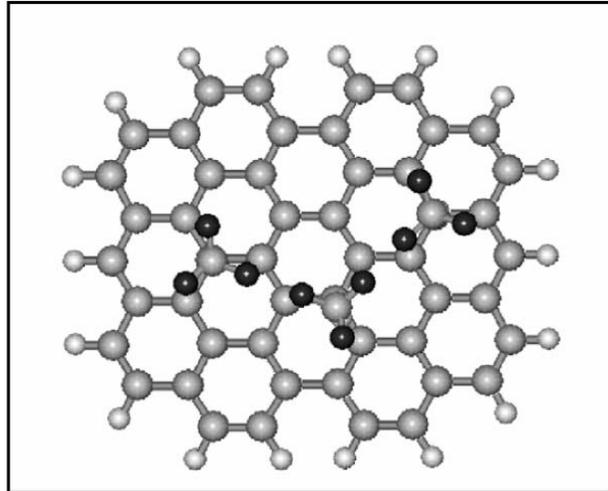


Figura 4-9 Tres moléculas de metano arreglo, geometría optimizada (vista superior)

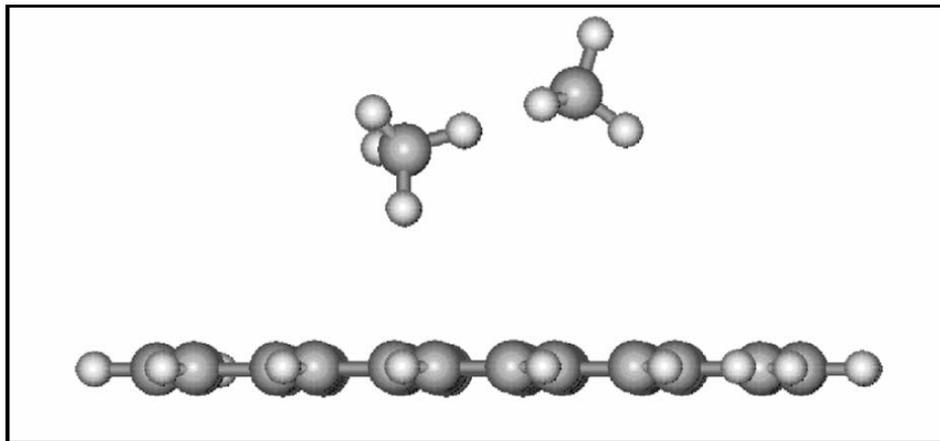


Figura 4-10 Tres moléculas de metano arreglo, geometría optimizada (vista superior).

Tabla 4-3. Cargas y distancias de enlace de tres moléculas de metano sobre la superficie de grafito, con los arreglos (a) y (b), respectivamente.

arreglo (a)			arreglo (b)		
PM3					
CH ₄	carga [Q]	d _{C-H} [Å]	CH ₄ (central)	carga [Q]	d _{C-H} [Å]
C	-0.152		C	-0.152	
H	0.029	1.086	H(lat.)	0.041	1.092
H(lat.)	0.041	1.092	H(lat.)	0.041	1.092
H(lat.)	0.040	1.092	H	0.029	1.086
H(inferior)	0.039	1.088	H(inferior)	0.040	1.089

CH ₄			CH ₄		
C	-0.152		C	-0.139	
H(lat.)	0.042	1.092	H	0.028	1.087
H	0.029	1.086	H	0.029	1.087
H(lat.)	0.041	1.092	H(lat.)	0.040	1.092
H(inferior)	0.039	1.088	H(inferior)	0.039	1.089
CH ₄			CH ₄		
C	-0.144		C	-0.139	
H(lat.)	0.041	1.092	H(lat.)	0.041	1.092
H(lat.)	0.041	1.092	H	0.029	1.087
H	0.028	1.086	H	0.028	1.087
H(inferior*)	0.033	1.086	H(inferior)	0.039	1.089

DFT					
CH ₄	carga [Q]	d _{C-H} [Å]	CH ₄ (central)	carga [Q]	d _{C-H} [Å]
C	-0.543		C	-0.551	
H	0.125	1.099	H(lat.)	0.139	1.099
H(lat.)	0.138	1.099	H(lat.)	0.139	1.099
H(lat.)	0.138	1.099	H	0.126	1.099
H(inferior)	0.137	1.099	H(inferior)	0.142	1.099
			CH ₄		
			C	-0.541	
			H	0.125	1.099
			H	0.125	1.099
			H(lat.)	0.139	1.099
			H(inferior)	0.142	1.099

Arreglo (a):

La optimización de la geometría provoca un desplazamiento de las moléculas de la parte superior de los sitios de puente, pero hay una rotación de la tercer molécula, con uno de los átomos de hidrógeno más arriba. Esta configuración proporciona distancias del átomo de carbono a la superficie de grafito de 4.92 Å para el metano superior y de 3,92 para las otras dos, respectivamente, lo que significa que están más separados que en los casos anteriores.

Se observa un estiramiento en las distancias CH tanto entre los hidrógenos laterales que participan en el enlace CH ··· HC, como con el hidrógeno más bajo.

La energía de interacción con la superficie es -1,106 KJ/mol, más baja que el caso de dos moléculas de metano. Esto puede deberse a una unión más fuerte entre las tres moléculas de metano, pero en todos los casos el sistema metano-grafito es energéticamente más estable que el de tres moléculas de metano aisladas.

Los resultados DFT indican que las tres moléculas de metano son equivalentes, es decir, las tres moléculas están a la misma distancia a la superficie (3,90 Å). Se puede observar el enlace CH ··· HC, por lo que las moléculas forman un triángulo perfecto. La energía de interacción es -13.92 KJ/mol más grande, que en el caso de las dos moléculas de metano.

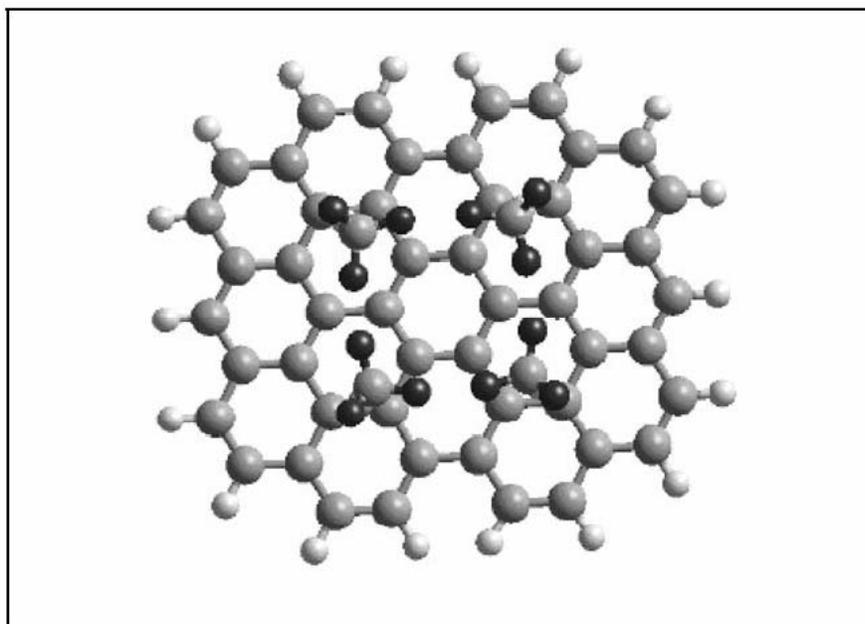


Figura 4-11 Cuatro moléculas de metano arreglo, geometría optimizada(vista superior)

Arreglo (b):

Aquí también observamos la formación de enlace CH ... HC entre las moléculas de metano, pero en este caso, la distancia de todas las moléculas de la superficie es de 3,83 Å de PM3 y 3.95 para los resultados DFT. La energía de interacción con el grafito es – 1,785 KJ/mol para PM3 y – 8.92 KJ/mol para DFT.

Por último incorporamos una cuarta molécula de metano a los arreglos anteriores. En este caso se obtuvieron las cuatro moléculas en el mismo plano a una distancia de 3.89 Å, para ambos métodos, desde la superficie del grafito como se muestra en la Figura 4-11 . La optimización de la geometría se da en la *Tabla 4-4*.

Tabla 4-4. Geometría de cuatro moléculas de metano, con el átomo de hidrógeno (a)abajo, (b)arriba

PM3				DFT			
CH ₄ (1)	charge [Q]	d _{C-H} [Å]	d _{C-G} [Å]	CH ₄ (1)	charge [Q]	d _{C-H} [Å]	d _{C-G} [Å]
C	-0.150		3.89	C	-0.549		3.79
H	0.041	1.092		H(up)	0.125	1.099	
H	0.029	1.086		H(lat)	0.139	1.099	
H	0.038	1.088		H(down)	0.136	1.099	
H	0.041	1.092		CH ₄ (2)			
CH ₄ (2)				C	-0.151		3.80
C	-0.151		3.89	H	0.039	1.099	
H	0.039	1.088		H	0.029	1.099	
H	0.029	1.086		H	0.041	1.099	
H	0.041	1.092		H	0.041	1.099	
H	0.041	1.092		CH ₄ (3)			
CH ₄ (3)				C	-0.15		3.82
C	-0.150		3.89	H	0.038	1.099	
H	0.038	1.088		H	0.029	1.099	
H	0.029	1.086		H	0.041	1.099	
H	0.041	1.092		H	0.041	1.099	
H	0.041	1.092		CH ₄ (4)			
CH ₄ (4)				C	-0.151		3.83
C	-0.151		3.89	H	0.039	1.099	
H	0.039	1.088		H	0.041	1.099	
H	0.041	1.092		H	0.029	1.099	
H	0.029	1.086		H	0.041	1.099	
H	0.041	1.092					

El efecto de la descripción de la superficie en el potencial.

Potencial gas-sólido.

Para calcular las interacciones gas-sólido, se emplearon dos modelos, el modelo analítico de Steele 10-4-3 de Steele²² :

$$\varphi^{gs}(r) = \varphi_w \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma^{sf}}{z} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^{sf}}{z} \right)^6 - \frac{(\sigma^{sf})^3}{6A_G + 0.61A_s^3} \right] \quad (4.4)$$

donde z es la distancia entre una partícula de fluido y la superficie del sustrato y Δ es la separación entre los planos reticulares. El parámetro φ_w de energía está dada por:

$$\varphi_w = 4\pi\rho_s\epsilon(\sigma^{sf})^3 \quad (4.5)$$

donde $\rho_s = 0.382 \text{ \AA}^{-2}$ es la densidad de átomos de carbono en la superficie de grafito. Los parámetros de interacción σ^{sf} y ϵ^{sf} se calcularon utilizando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot. La exactitud y las ventajas del potencial de adsorción dada en la ecuación 4.4 esta bien estudiada en la literatura²³.

En el otro modelo, que llamaremos modelo atomístico, el sustrato estuvo representado por cuatro láminas de grafeno, con una distancia de 3.35 Å entre planos. Se adoptó este número de láminas para optimizar los costos de cálculo, luego de realizar pruebas con estructuras cada un número creciente de láminas (hasta seis), que permitieron comprobar que no se producen cambios significativos por encima de cuatro. La distancia entre los átomos de carbono fue de 1,42 Å. El potencial se calcula en cada punto y se almacena en una matriz de 200 × 200 × 200.

Potenciales de Interacción Adsorbato-Adsorbato.

Para calcular las interacciones adsorbato-adsorbato se adopto el modelo de Martin y Siepmann²⁴ , tomando en cuenta el amplio rango de presiones y temperatura en que puede para reproducir los datos experimentales²⁵.

La interacción entre las moléculas de metano se modeló a través de un potencial de Lennard-Jones 12-6:

$$\varphi^{ff}(r) = 4\epsilon^{ff} \left[\left(\frac{\sigma^{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (4.6)$$

que describe la energía potencial entre dos moléculas de metano a una distancia r . Los parámetros utilizados en los cálculos se dan en la Tabla 4.5:

Tabla 4-5 Parámetros de interacción Lennard-Jones para metano en grafito^{26, 24}

	ϵ_{XX}/kB	$\sigma_{XX}/\text{Å}$
Metano (X = f)	148 K	3.81
Grafito (X = s)	28 K	3.40

Otra ventaja de los métodos de MC es que mediante los mismos también es posible obtener información sobre el calor isostérico de adsorción. El calor isostérico de adsorción ΔH_0 es la diferencia entre la entalpía molar del sorbato en la fase de vapor y la entalpía molar parcial de la fase adsorbida²⁷.

La entalpía es una función de la energía interna y el producto pV . En la fase de vapor, pV se supone igual a RT , y se desprecia el volumen molecular de la fase adsorbida. Suponiendo que la energía cinética molar es igual en el gas y en el estado adsorbido, el calor de adsorción puede expresarse en función de la energía potencial total molar en la fase gaseosa, E_t^g , y en la fase adsorbida, E_t^s .

$$-\Delta H^0 = RT - E_t^g + E_t^s \quad (4.7)$$

En las simulaciones GCMC, es equivalente a calcular $-\Delta H_0$ utilizando las derivadas parciales de la energía total promedio con respecto al número medio de moléculas adsorbidas $\langle N \rangle$.

$$-\Delta H^0 = RT - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} + \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \quad (4.8)$$

El calor isostérico de adsorción Q_{st} por lo tanto se puede calcular a través del método de las fluctuaciones:

$$Q_{st} = RT - \left[\frac{\langle E(N) \rangle - \langle E \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \right] \quad (4.9)$$

donde E_t es la suma de dos términos: la energía potencial entre moléculas adsorbidas y la energía potencial entre moléculas adsorbidas y la superficie del sustrato sólido. La energía potencial de interacción puede dividirse en las contribuciones fluido-fluido y las interacciones fluido-sólido:

$$Q_{st} = \left[RT - \frac{\langle E(N) \rangle - \langle E \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \right] - \frac{\langle E_s(N) \rangle - \langle E_s \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (4.10)$$

El término entre corchetes en la ecuación 4.10 es la contribución, al calor isostérico de adsorción, de la interacción fluido-fluido, mientras que el último término es la contribución de la interacción fluido-sólido.

Modelo de gas reticular en la aproximación de campo medio.

En esta sección, vamos a seguir la aproximación de Oliveira y Griffith¹¹, suponiendo, como en el modelo de gas de red habitual²⁸, que la región por encima del sustrato, accesible a las moléculas de metano, se pueda dividir en un conjunto de celdas cuyos centros formen una red regular. Sólo se admite una molécula por celda, y cada par de moléculas de gas en dos celdas adyacentes aporta una cantidad $\epsilon\mu$ para la energía potencial. Todas las moléculas de la capa j están sometidas a un potencial adicional de energía v_j debido al sustrato, con:

$$v_j = \epsilon \left[\delta_{jD} + \frac{(1 - \delta_{jC})C}{f} \right] \quad (4.11)$$

Si n_{jk} es el número de ocupación de la celda k -ésima en la capa j (0 vacía y 1 ocupada), entonces δ_{jk} es uno cuando $k = j$, y 0 en caso contrario. C y D son proporcionales a las energías mínimas para la interacción de una molécula de metano con un lámina continua semi-infinita continua (potencial 9-3)²⁹ y a la suma de los potenciales sobre sitios diferentes de la superficie, respectivamente.

Entonces, la probabilidad de Gibbs-Boltzmann para una configuración $\{n_{jk}\}$ tiene que ser proporcional a $\exp(-\beta H)$, $\beta = (kT)^{-1}$, donde:

$$H = -\epsilon \sum_{j,k} n_{jk} \mu_{jk} - \sum_j (\mu + v_j) \sum_k n_{jk} \quad (4.12)$$

Aquí, μ es el potencial químico del gas, además de una constante dependiente de la temperatura, donde (j,k) denota un pares de celdas contiguas.

Sea ρ_j el valor promedio de n_{jk} en la capa j . En la aproximación de campo medio³⁰, el gran potencial se obtiene minimizando Ω , donde:

$$\Omega L^{-2} = kT \sum_j \{ \rho_j \ln \rho_j + (1 - \rho_j) \ln(1 - \rho_j) \} - \sum_j (\mu + v_j) \rho_j - \epsilon \left[\frac{1}{2} a \sum_j \rho_j^2 + b \sum_j \rho_j \rho_{j+1} \right] \quad (4.13)$$

es una función de ρ_1, ρ_2 . Aquí, L^2 es el número de celdas en una sola capa, y cada celda tiene a vecinos más cercanos en la misma capa y b vecinos más cercanos justo encima de él. En un mínimo de Ω , el conjunto de ecuaciones acopladas:

$$m_j = \tanh \left[\frac{1}{2} \beta \left[\Delta \mu + v_j + \frac{1}{2} \epsilon (a m_j + b m_{j-1} + b m_{j+1}) \right] \right] \quad (4.14)$$

se satisface para $j=1,2,\dots$. Aquí, $m_j = 2\rho_j - 1$ ($m_0 = -1$) y $\Delta\mu = \mu + \epsilon(a/2 + b)$ es el potencial químico, menos el resultado del valor de una capa adsorbida de espesor infinito.

Para calcular las isotermas de adsorción, se trunca la ecuación 10 en $j = 20$ ($m_{21} = m_\infty$), donde m_∞ es la solución negativa de:

$$m_{cr} = \tanh\left[\frac{1}{2}\beta\left(\Delta\mu + \frac{1}{2}\epsilon(\sigma + 2b)m_{cr}\right)\right] = 2\rho_{cr} - 1 \quad (4.15)$$

La ecuación se resuelve numéricamente para diferentes valores de a,b que son apropiados para cada una de las configuraciones de red. Para cada valor de la β y $\Delta\mu$, hemos utilizado las soluciones que minimicen la ecuación 4.12.

Isotermas y perfiles de densidad.

Las figuras Figura 4-12, Figura 4-13 y Figura 4-14 muestran las isotermas experimentales a 80.2 K, 103 K y 113 K, respectivamente.

Las isotermas de menor temperatura medida (80.2 K a 103 K) dan dos escalones horizontales situados a presiones relativas de 0,325 y 0,725, respectivamente. Estos escalones están ausentes en las isotermas de mayores temperaturas (113 K, 123 K).

Los mismos pueden atribuirse al llenado de la primera y segunda capa, lo que confirma un mecanismo de adsorción capa por capa³¹. A medida que aumenta la temperatura, este tipo de adsorción ordenada es menos significativa, y por encima de 103 K, se alcanza la adsorción en multicapas antes que termine la de la monocapa.

Todas las isotermas, por encima y por debajo del punto triple del metano (90.7 K), mostraron que el espesor de la película aumenta asintóticamente a medida que la presión de vapor se acerca a la de saturación, lo que indica mojado completo de la superficie³².

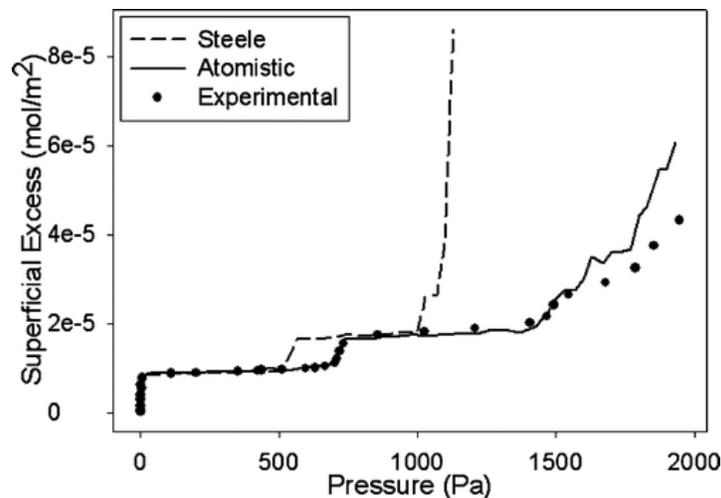


Figura 4-12 Isotermas de 80.2K. Los círculos son obtenidos a partir de resultados experimentales y simulaciones están representados por líneas discontinuas negro para el modelo analítico sólido y líneas grises para el modelo atomista

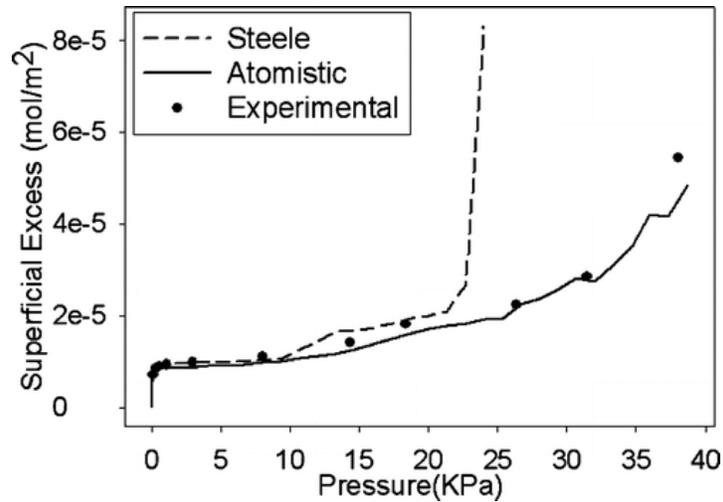


Figura 4-13 Isotermas a 103 K. Los círculos se obtienen de los resultados experimentales y simulaciones están representados por líneas discontinuas negro para el modelo analítico sólido y líneas grises para el modelo atomista.

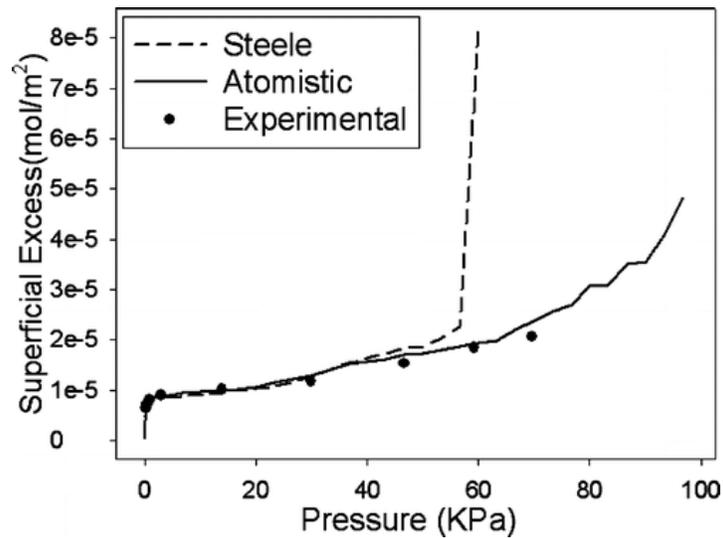


Figura 4-14 Isotermas a 113 K. Los círculos se obtienen de los resultados experimentales y simulaciones están representados por líneas discontinuas negro para el modelo analítico sólido y líneas grises para el modelo atomista.

Las isotermas de adsorción simuladas a 80.2 K, 103 K, y 113 K y los obtenidas por el modelo analítico también se comparan con las experimentales en las figuras 4.12-14.

El acuerdo entre los resultados experimentales y la simulación es muy bueno en todos los casos para el modelo atomista mientras que para el modelo analítico, hay un ajuste muy bueno en la región de la monocapa, dando una mayor adsorción a altas presiones y, finalmente condensa, después de que la tercer monocapa está formada.

El comportamiento observado se puede racionalizar teniendo en cuenta los perfiles de densidad ρ^* mostrados en las figuras 4.15-17 como función de la distancia

a la superficie y el grado de cobertura θ ($\theta = V_{\text{ads}} / V_{\text{mono}}$ donde V_{ads} es el volumen adsorbido y V_{mono} el volumen la monocapa).

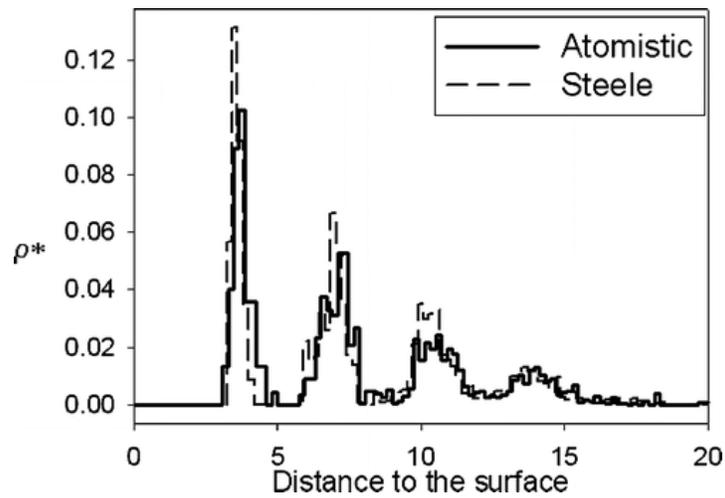


Figura 4-15 Perfiles de densidad ρ^* en función de la distancia a la superficie en angstroms y el grado de cobertura de θ en 80,2 K cuando la isoterma se ha completado. Las líneas continuas representan los resultados del modelo analítico, y las líneas discontinuas representan el modelo atomista en $\theta = 3.0$

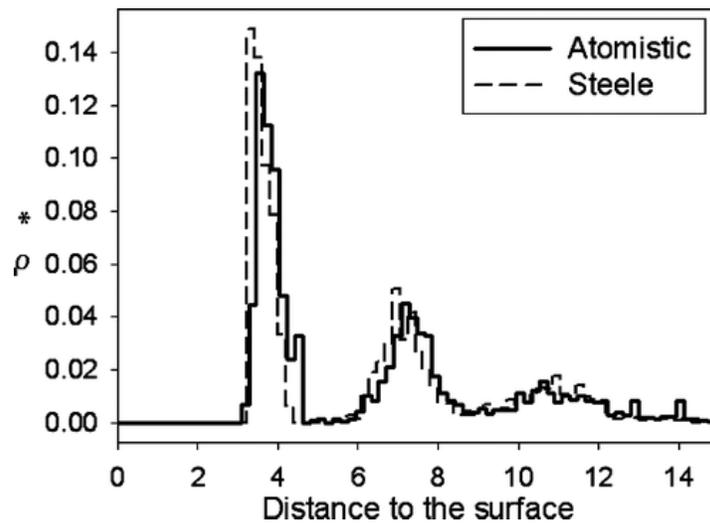


Figura 4-16 Perfiles de densidad ρ^* en función de la distancia a la superficie en angstroms y el grado de cobertura de θ a 103 K cuando la isoterma se ha completado. Las líneas continuas representan los resultados del modelo analítico, y las líneas discontinuas representan el modelo atomista en $\theta = 2.0$.

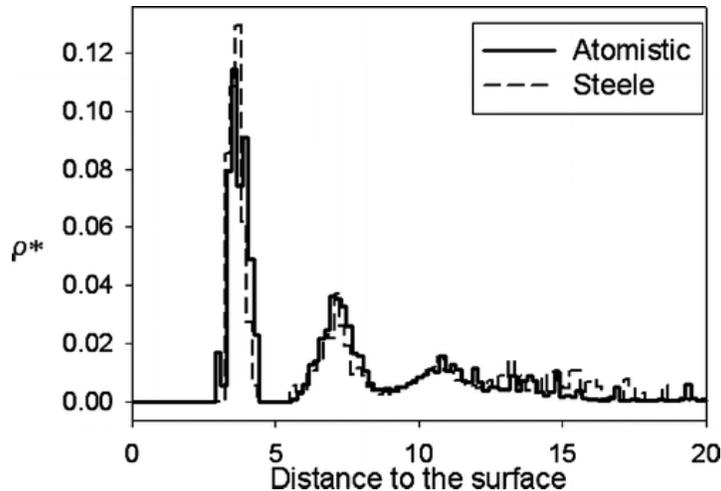


Figura 4-17 Perfiles de densidad ρ^ en función de la distancia a la superficie en angstroms y el grado de cobertura de θ a 113 K cuando la isoterma se ha completado. Las líneas continuas representan los resultados del modelo analítico, y las líneas discontinuas representan el modelo atomista en $\theta = 2.5$.*

A temperaturas más bajas, para el mismo cubrimiento, los perfiles de densidad del modelo analítico muestran una fase condensada más densa (aproximadamente 30%) que la del modelo atomista (figura 4.15). La diferencia en los perfiles de densidad en ambos modelos a estas temperaturas se debe a que la superficie es completamente plana y lisa en el caso del modelo analítico y el empaquetamiento de las moléculas de metano es más eficaz que en el modelo atomista, acorde al hecho que los efectos de corrugación de la superficie se tornan significativos.

La discusión anterior se puede resumir diciendo que, a pesar de su simplicidad, el modelo atomista da una excelente descripción de la fase adsorbida en todo el rango de presiones como consecuencia de una mejor representación del sustrato. El modelo presentado permite también una descripción de diferentes geometrías de sustratos, el aumento de los recursos de cómputo necesarios, en este caso sería compensado por el valor de los resultados obtenidos al investigar regímenes de altas presiones (por ejemplo, la mencionada investigación sobre tecnologías de almacenamiento de gas natural).

Por otra parte, el modelo analítico ofrece una descripción sencilla y rápida de las superficies homogéneas, incluso con un bajo grado de corrugación³³ cuando se tienen que explorar solo valores de bajas presiones.

También utilizamos el modelo de gas reticular, desde el enfoque del campo medio, para analizar el efecto de la densidad de la fase adsorbida. Para reproducir isothermas experimentales, tomamos $C = 12$ y $D = 20$, valores que son mayores que los obtenidos siguiendo los mismos argumentos propuestos por De Oliveira et al¹¹. para el

caso del metano. No obstante, estos cambios no afectan significativamente los resultados obtenidos.

El aumento de los parámetros de empaquetamiento a y b ($a = 9$, $b = 4$) da una densidad de la fase condensada mayor al valor experimental. La Figura 4-18 muestra los resultados de temperaturas reducidas ($\tau = 4 [\beta \epsilon (a + 2b)]^{-1}$) donde $\tau = 0,5383$ y $0,9$, para $T = 103$ K y 171 K, respectivamente. El último valor fue elegido porque es más bajo que la temperatura crítica y lo suficientemente alto como para mostrar el efecto de la temperatura. Siguiendo este modelo, vemos que a bajas temperaturas las isothermas muestran una mayor dependencia con la densidad de la fase condensada, pero cuando la temperatura aumenta y se acerca a la crítica, esta dependencia desaparece.

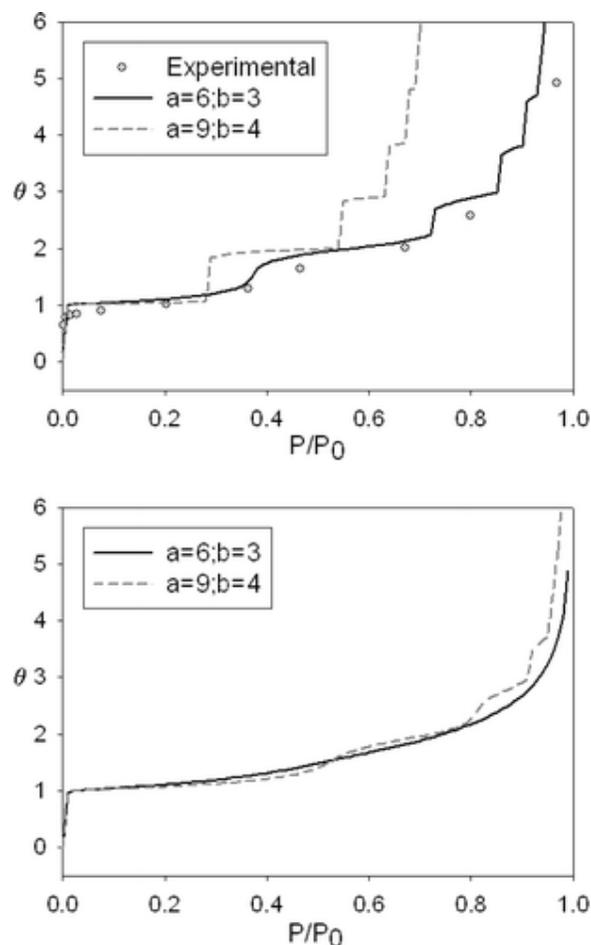


Figura 4-18 Isothermas experimentales e isothermas del modelo de gas de red a bajas temperaturas $\tau = 0,5383$ ($T = 103$ K) y $\tau = 0,9$ ($T = 171$ K), donde ($\tau = 4 [\beta \epsilon (a + 2b)]^{-1}$).

Calores isostéricos.

Las figuras 4.19-21 muestran los calores isostéricos de adsorción de las simulaciones, calculados mediante el empleo de la ecuación 10. Los resultados

experimentales de Q_{st} , en función del grado de cubrimiento θ , se obtuvieron de la ecuación de Clausius-Claperyron, también se muestran en las figuras 4.20-21. No es posible medir los valores a 80.2 K, pero los resultados propuestos por otros autores para sustratos y temperaturas similares³⁴ confirman las siguientes conclusiones. A temperaturas más bajas, Q_{st} muestra dos picos claro que se pueden atribuir al llenado de la primera y la segunda capa.

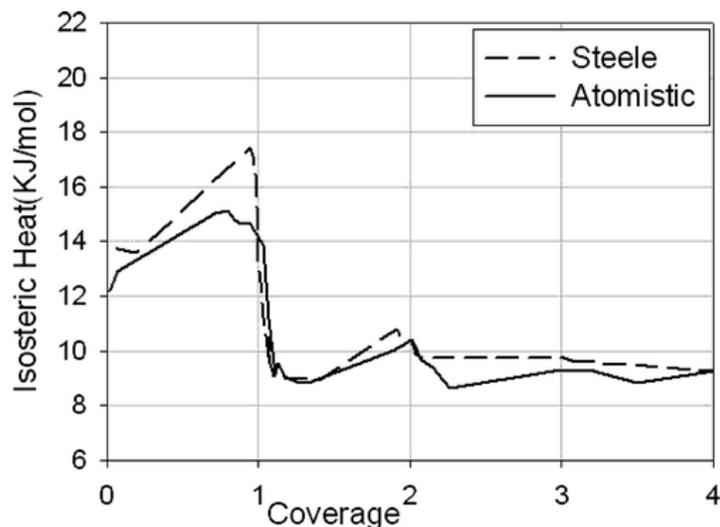


Figura 4-19 Calor isostérico de adsorción en función del grado de cobertura θ a 80,2 K. Las simulaciones están representados por líneas discontinuas negra para el modelo analítico y líneas grises sólida para el modelo atomista.

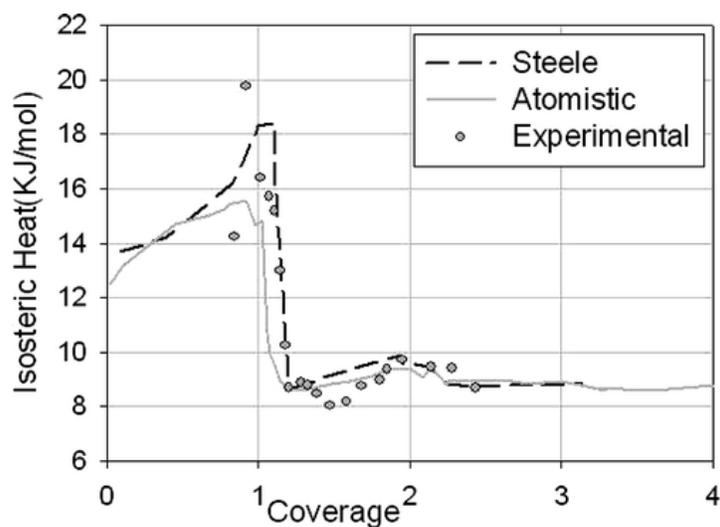


Figura 4-20 Calor isostérico de adsorción en función del grado de cobertura de θ a 103 K. Los círculos se obtienen de los resultados experimentales y simulaciones están representados por líneas discontinuas negra para el modelo analítico sólido y líneas grises para el modelo atomista.

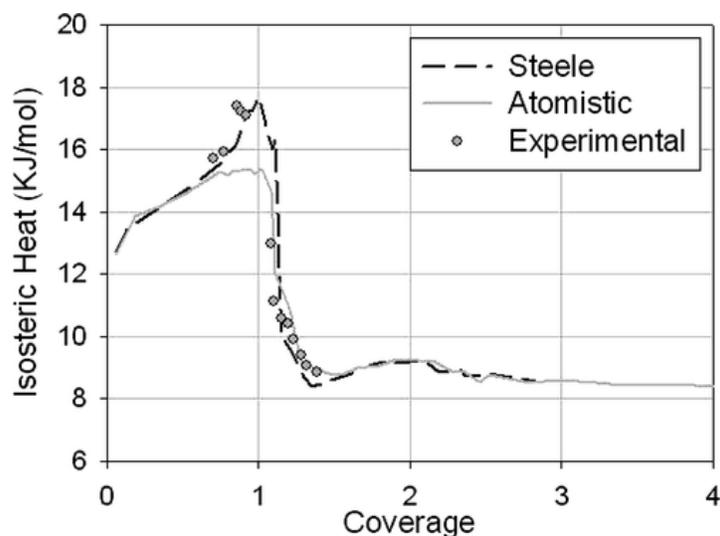


Figura 4-21 Calor isostérico de adsorción en función del grado de cobertura de θ a 113 K. Los círculos se obtienen de los resultados experimentales y simulaciones están representados por líneas discontinuas negro para el modelo analítico sólido y líneas grises para el modelo atomista

El calor de adsorción obtenido a partir del modelo atomista es de 12.6 kJ/mol, y el valor correspondiente para el modelo analítico es de 13.5 kJ/mol, en buen acuerdo con los valores de otros reportados en la literatura. Do y Do²⁵ obtuvieron un calor isostérico a cubrimiento cero de 12.6 kJ/mol, y Piper y Morrison³⁴ obtuvieron valores a temperaturas bastante similares de 13.4 y 13.7 kJ/mol.

Se ve un acuerdo entre los modelos analíticos y atomista en todo el rango de cubrimiento, excepto cerca de completarse la monocapa, donde el calor isostérico de adsorción dado por el modelo analítico es 3 kJ/mol mayor que el valor del modelo atomista.

En esta región, existe una mejor concordancia con los resultados experimentales para el modelo analítico. La diferencia entre ambos modelos se debe a la contribución de líquido-sólido, porque la contribución de líquido-líquido es la misma en ambos modelos.

Adsorbentes más complejos.

La buena descripción de los datos experimentales a partir de las simulaciones depende de la correcta elección de los modelos de potenciales que describan la interacción sólido - fluido y la interacción fluido - fluido.

En muchos casos se puede asumir que el adsorbato es una pseudo esfera y de esta forma reducir en gran medida el costo computacional.

Se ha comprobado que esta suposición funciona bien en el caso del metano, sin embargo también se utiliza para moléculas más complejas tales como etano, etileno, oxígeno y nitrógeno, moléculas que son de gran importancia industrial. Cabe preguntarse hasta qué punto son buenas estas aproximaciones y si pueden ser aplicadas al equilibrio de adsorción. Para tal fin es importante comparar los resultados obtenidos con los diferentes modelos a los resultados experimentales. El grafito es una vez más el campo de prueba empleado, ya que su geometría sencilla permite enfocarse en las diferencias existentes entre los potenciales.

Modelos para el oxígeno y el nitrógeno

- 1- Modelos de un solo sitio: Las moléculas son caracterizadas simplemente por los parámetros de ϵ_{xx} y σ que se muestran en la *Tabla 4-6*.

Tabla 4-6. Parámetros Lennard-Jones para el modelo pseudo esférico de nitrógeno y oxígeno

	ϵ_{xx}	σ_{xx}
C	28	3.4
N ₂	101.5	3.615
O ₂	122	3.433

- 2- Modelos de dos sitios: Es más realista, y coloca los sitios de interacción en los extremos donde se encuentran los átomos para una molécula diatómica, separados entre sí por una distancia r . Los parámetros de interacción se muestran en la *Tabla 4-7*.

Tabla 4-7. Parámetros de Lennard-Jones para los modelos diatómicos de nitrógeno y oxígeno

	ϵ_{xx}	σ_{xx}	R
N ₂	36.4	3.31	1.10
O ₂	52.	2.99	1.208

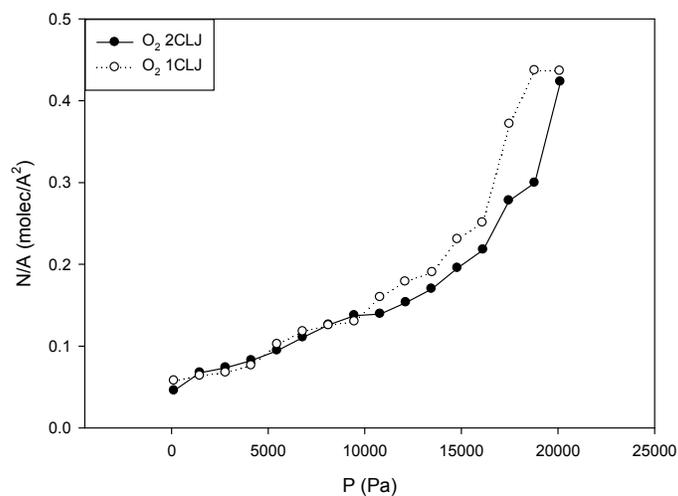


Figura 4-22 Isothermas de adsorción de O₂

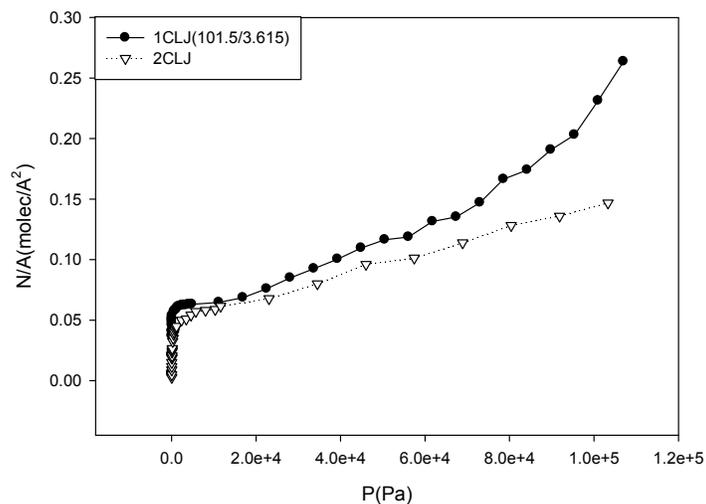


Figura 4-23 Isothermas de adsorción de N₂

Tal como se puede observar en la Figura 4-22 y en la Figura 4-23, los dos modelos funcionan bien.

Estudio de la adsorción de etano y etileno sobre negro de humo grafitizado.

Modelos para las moléculas de etano y etileno.

El modelo más sencillo es considerar a las moléculas como esferas, cuyo potencial está definido por el potencial 12-6 de Lennard-Jones.

Los parámetros que se encuentran en la *Tabla 4-8* fueron utilizados para describir el equilibrio líquido-vapor.

Tabla 4-8. Parámetros de interacción de Lennard-Jones para el modelo pseudo esférico de etano y etileno

	ϵ_{xx}/kB	$\sigma_{xx}/\text{Å}$
Etano	243	3.95
Etileno	201.8	4.218

También consideramos para el etileno y el etano el modelo AU-TraPPE, cuyos parámetros moleculares son propuestos por Martin y Siepmann³⁵ de etano y Wick y cols.³⁶ de etileno.

Este modelo une todos los átomos de hidrógeno a sus respectivos carbonos en un solo sitio de interacción, lo que lleva a introducir pseudo átomos tales como CH₄, CH₃, CH₂, CH y C. Esto puede reducir el número de sitios de interacción en un factor 3, aproximadamente y por lo tanto el costo computacional en un orden de magnitud.

El campo de fuerza TraPPE funciona bien para los alcanos y alquenos y es construido alrededor de los siguientes parámetros:

- Una longitud de enlace C-C común para los alcanos y otra para los alquenos.
- Un ángulo de enlace C-C-C en común para los alcanos y otra para los alquenos.
- Potencial diedro en común.

En la *Tabla 4-9* se muestran los potenciales para algunos pseudoátomos de este campo de fuerza.

Tabla 4-9. Potenciales para algunos pseudoátomos del modelo AU TraPPE

Pseudo átomo	ϵ	σ
CH ₃ (sp ₃)	98	3.75
CH ₂ (sp ₃)	46	3.95
CH ₂ (sp ₂)	85	3.675
CH(sp ₃)	10	4.65
CH(sp ₂)	47	3.73

Todos estos parámetros son un subconjunto de un conjunto más grande de pseudo átomos que tienen en cuenta los pseudoátomos vecinos. Sin embargo esto lleva a un gran número de parámetros y en este caso es preferible sacrificar un poco de precisión en pos de una mayor simplicidad.

En la Figura 4-24 se muestran los resultados de las simulaciones utilizando los dos modelos mencionados anteriormente para las isotermas y los calores isostéricos de adsorción. Se puede observar que los resultados entre los dos modelos difieren bastante, sobre todo en el etano, donde hay una gran diferencia en la cantidad de moléculas que puede llegar a albergar la superficie, debido al empaquetamiento, tal como se ve en la Figura 4-25:

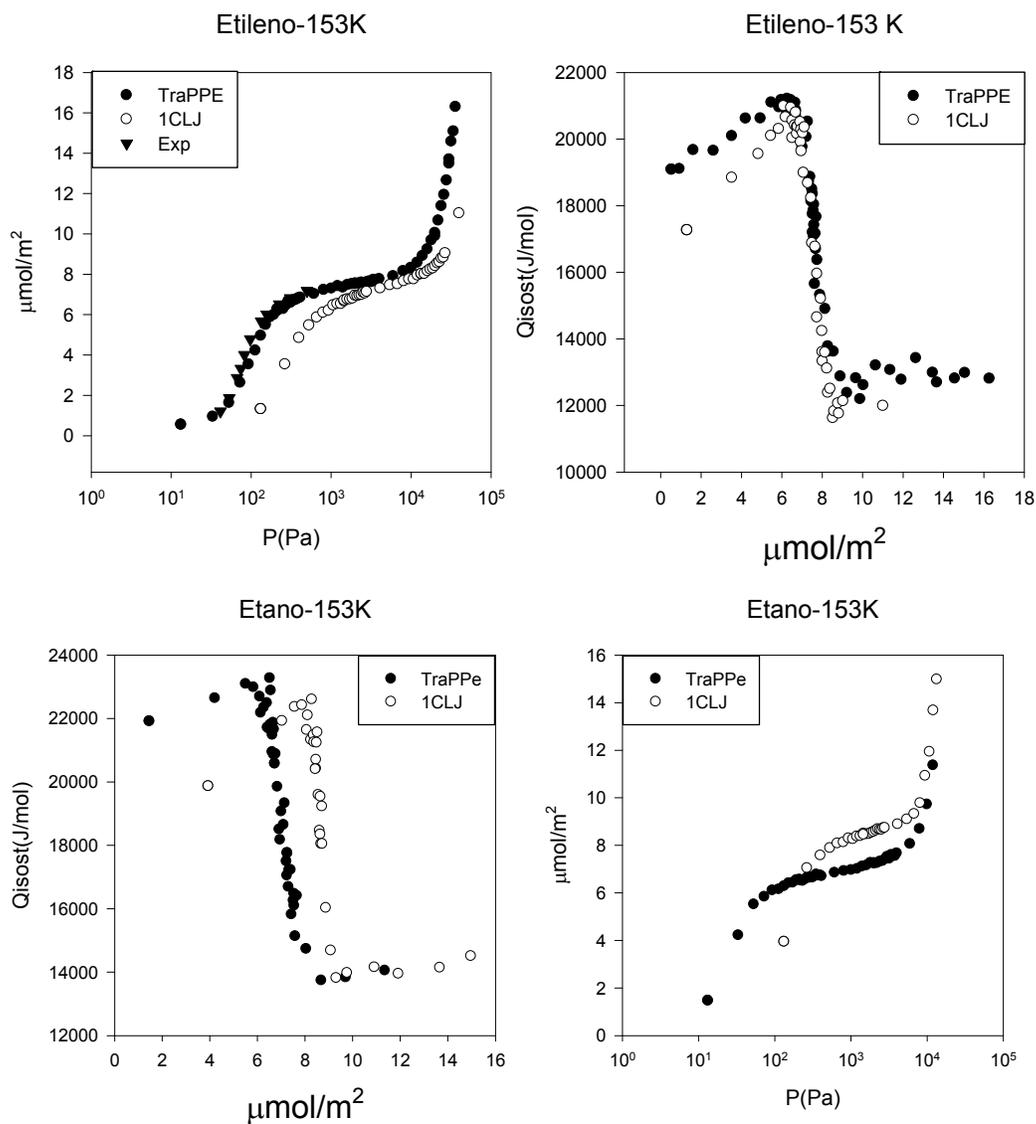


Figura 4-24 Calores isostéricos e isotermas para los dos modelos de etano y etileno



Figura 4-25 Configuración de las moléculas de etano para los dos modelos estudiados

Las isotermas para el etano se determinaron cada 10 K entre 133 K y 173 K. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4-26. Las isotermas para el etileno se determinaron cada 10 K entre 123 K y 173 K. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4-26.

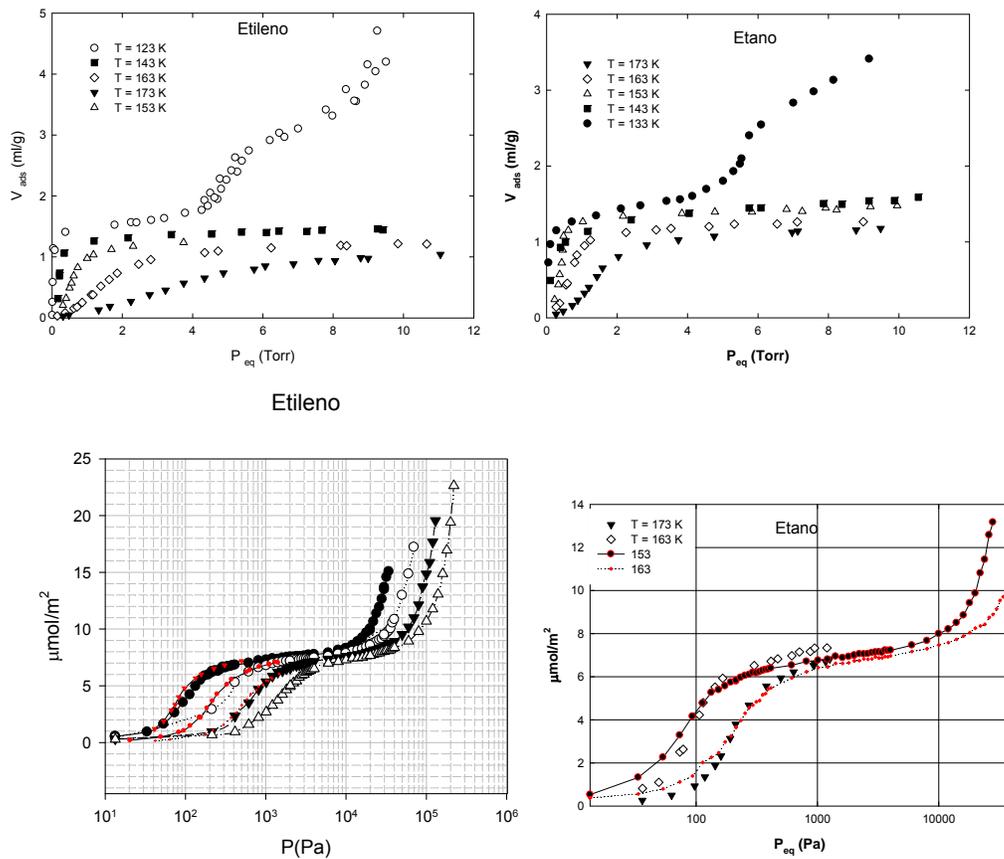


Figura 4-26 Isotermas para etano y etileno a) experimentales y b) comparación con las simulaciones

En ambos casos, como era de esperar, la cantidad adsorbida aumenta al disminuir la temperatura, y se puede observar, a las temperaturas más bajas, el

desarrollo de las isothermas en escalones características de isothermas sobre sólidos energéticamente homogéneos.

Comparando las isothermas de ambos gases a las distintas temperaturas se observa que las cantidades adsorbidas son mayores para el etano que para el etileno y que la diferencia disminuye a medida que la temperatura.

A partir de dos isothermas, determinadas a temperaturas próximas, es posible calcular el calor isostérico de adsorción Q_{st} para cada gas empleando la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4-27.

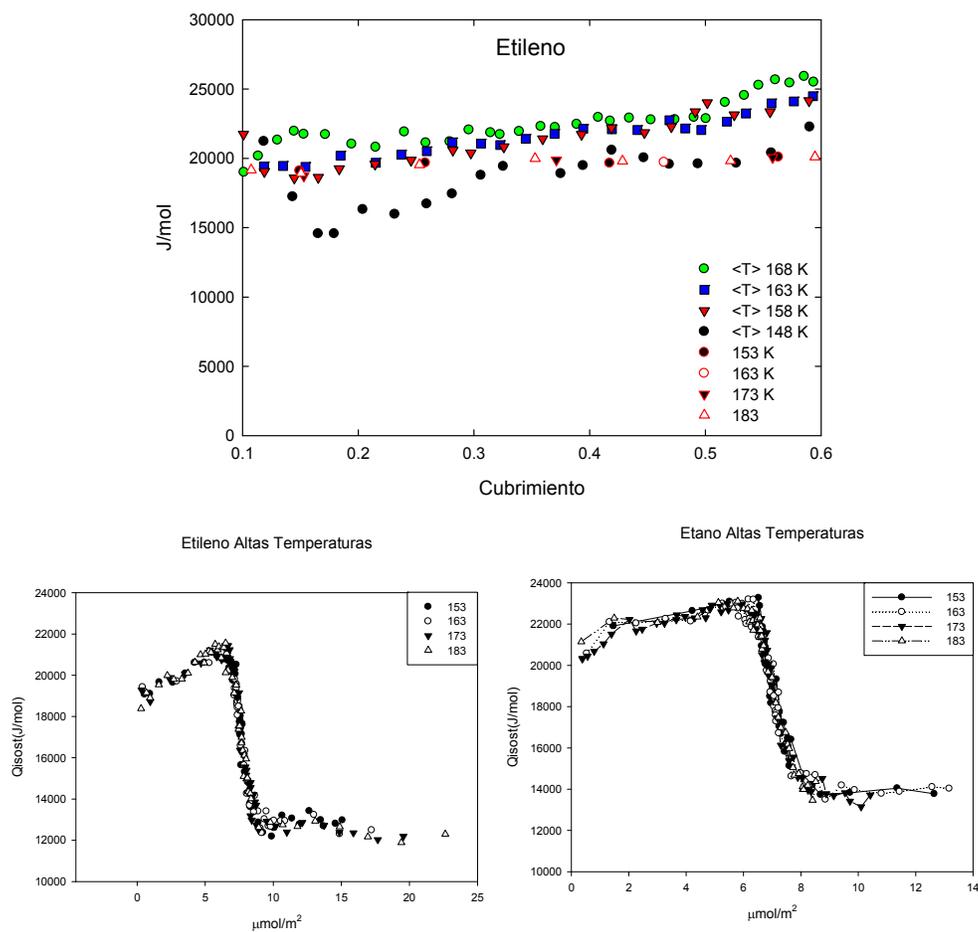


Figura 4-27 Calores isostéricos de etano y etileno

Se puede observar que para ambos gases casi no hay variación del calor isostérico con el grado de cubrimiento superficial en el rango estudiado. Asimismo, a bajos cubrimientos los resultados de las simulaciones concuerdan muy bien con los resultados obtenidos experimentalmente en el rango de temperaturas estudiado.

Conclusiones

De los cálculos se puede concluir que la energía de interacción entre uno, dos y tres moléculas de metano adsorbido sobre una superficie de grafito, que corresponde a la configuración más favorable, es casi la misma ($\approx \Delta E = 2.9$ KJ/mol).

De los resultados DFT observamos que la distancia de las moléculas de metano a la superficie disminuye de 4.2 Å de una molécula a 3.8 Å en el caso de cuatro y de PM3 esta distancia es siempre de 3.89 Å.

Por otra parte, las tres primeras moléculas de metano forman arreglos de acuerdo a las simetrías tanto del metano como del grafito. Esto significa que las moléculas de metano forman una configuración hexagonal de 4.5 Å un lado, a casi la misma distancia de 3.95 Å de la superficie. Esta situación es compatible con los menores cubrimientos, pero cuando aumenta el cubrimiento (es decir, cuatro moléculas de metano) la estructura cambia. Hay un cambio de la distancia entre las moléculas de metano y la superficie de grafito de 3,95 a 3,80 Å y la energía de interacción es $\Delta E \approx - 3.77$ KJ/mol, ahora configuración cambia de hexagonal a una cuadrada con el lado promedio de 4,5 Å.

Otro punto a tener en cuenta es que la interacción entre la energía del metano y la superficie de grafito, a bajos cubrimientos, es casi el mismo desde el sitio de adsorción a otro.

Es decir, que si bien las orientaciones relativas del metano juegan un papel importante en la adsorción del metano, las energías involucradas son bastantes bajas y en una primera aproximación, no se cometería demasiado error en considerar la molécula como pseudo esférica.

A baja temperatura, los resultados experimentales confirman el llenado de la primera y segunda aproximadamente a 0.325 y 0.725 de la presión relativa, respectivamente. Alrededor del punto triple (90.7 K), el metano líquido y sólido completamente mojan la superficie de grafito. Por encima de 113 K (punto de ebullición), no hay un mecanismo de llenado capa por capa, y todas las capas están disponibles para ser llenado.

A baja temperatura, las simulaciones MC muestran la adsorción de metano con un mecanismo de llenado capa por capa en ambos modelos, pero el llenado de cada capa se ajusta mejor a los resultados experimentales en el caso atomista, mientras que en el modelo analítico solo lo hace a presiones más bajas. Para el mismo grado de cubrimiento, los perfiles de densidad muestran que el modelo analítico posee una fase condensada más densa que la del modelo atomista porque las moléculas de metano se pueden organizar mejor en la superficie plana. Ambos modelos dan el

mismo calor isostérico de adsorción sobre todos los cubrimientos, excepto cerca de la finalización del llenado de la monocapa en primer lugar, en donde el modelo analítico da un mayor valor como resultado de la contribución líquido - sólido. Los calores de adsorción obtenidos a partir del modelo atomista son 12.6 kJ/mol, en buen acuerdo con los valores de otros reportados en la literatura^{25,34}. Y el valor correspondiente para el modelo analítico es de 13.5 kJ/mol.

El modelo de red de gas en la aproximación del campo medio confirma la configuración de red de empaquetamiento compacto y cómo la dependencia del mecanismo de capa por capa con la densidad de la fase condensada desaparece a medida que aumenta la temperatura.

El modelo analítico da una descripción sencilla y rápida de las superficies homogéneas, especialmente cuando tienen que explorarse los resultados en valores de baja presión.

El modelo atomista permite una descripción muy simple de todos los tipos de geometrías del sustrato en todo el rango de presiones, incluidos los valores altos, de gran interés en los estudios de almacenamiento de metano.

El mejor desempeño del modelo atomista se basa en una descripción más precisa de la interacción molécula-sustrato teniendo en cuenta las posiciones de los átomos de carbono en la superficie de grafito. Los cálculos realizados utilizando DFT³⁷ han demostrado que las diferencias de energía que ocurren en diferentes orientaciones de la molécula de metano con respecto al sustrato no son significativas.

El empleo de un adsorbente energéticamente homogéneo, con un potencial de adsorción relativamente bajo permite estudiar la influencia de las características moleculares del adsorbato.

En el caso de la adsorción de etano y etileno, en términos generales, la variación de las isotermas con la temperatura es la esperada para ambos gases.

La homogeneidad del adsorbente también se refleja en la casi nula variación del calor con el cubrimiento.

Los resultados informados muestran muy buen acuerdo con los obtenidos por Thomy A., Duval X. et al^{38,39} (5-6) con estos mismos gases sobre un adsorbente de similares características de homogeneidad superficial aunque de mayor superficie específica.

El conocimiento de los calores de adsorción, su variación con la temperatura y las temperaturas a las cuales comienza a manifestarse una adsorción ordenada en capas sirve como base a estudios, mediante simulaciones computacionales, destinados a determinar parámetros moleculares de la fase adsorbida.

Referencias

- ¹ Bandosz, T. J.; Biggs, M. J.; Gubbins, K. E.; Hattori, Y.; Iiyama T.; Kaneko, K.; Pikunic, J; Thomson, K. T., Molecular Models of Porous Carbons, in: Radovic, L. R. (ed.), Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker Inc., New York, 2003, vol. 28.
- ² H. Sabzyan, M. Babajani; J.Molec.Struct.:THEOCHEM 2005, 726, 155.
- ³ D. D. Do, H. D. Do; J. Phys. Chem., 2005, 109, 19288.
- ⁴ F .Jensen; Introduction to Computational Chemistry, Wiley, Chichester, 1999.
- ⁵ A. G. Albesa, J. L. Lanos, J. L. Vicente, to be published.
- ⁶ Radovic, L. R. Chemistry and Physics of Carbon; Marcel Dekker: NewYork, 2001; p 27.
- ⁷ Parkyns, N. D.; Quinn, D. F. In Porosity in Carbons; Patrick, J. W., Ed.;Edward Arnold: London, 1995; p 302.
- ⁸ Cracknell, R. F.; Gordon, P.; Gubbins, K. E. J. Phys. Chem. 1993, 97, 494.(4) Muris, M.; Dufau, N.; Bienfait, M.; Dupont-Pavlovsky, N.; Grillet, Y.;Palmari, J. P. Langmuir 2000, 16, 7019
- ⁹ Radovic, L. R. Chemistry and Physics of Carbon; Marcel Dekker: New York, 2003; p 28.
- ¹⁰ Bottani, E. J.; Bakaev, V. A. Langmuir 1994, 10, 1550.
- ¹¹ De Oliveira, M. J.; Griffiths, R. B. Surf. Sci. 1978, 71, 687.
- ¹² Rafti, M.; Vicente, J. L.; Uecker, H.; Imbihl, R. Chem. Phys. Lett. 2006, 421, 577.
- ¹³ Rafti, M.; Vicente, J. L. Phys. ReV. E 2007, 75, 061121.
- ¹⁴N. N. Avgul, A. V. Kiselev; in: Walker P. L. (ed.); Chemistry and Physics of Carbon; Marcel Dekker Inc., New York, 1970, vol. 6.
- ¹⁵Hyper Chem. Release 7.0 for Windows, Molecular Modeling System: Hyper Cube, <http://www.hyper.com>, 2002.
- ¹⁶W. Kohn, L. J. Sham; Phys. Rev. A, 1965, 140, 1133

-
- ¹⁷R. G. Parr, W. Yang; Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- ¹⁸Y. Wang, J. P. Perdew; Phys. Rev B, 1991, 44, 13298.
- ¹⁹M. J. Frisch et al., GAUSSIAN 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- ²⁰A. H. T. Li, S. D. Chao; J.Chem. Phys., 2006, 125, 94312.
- ²¹S. Tzuzuki, H. P. Lüthi; J.Chem. Phys., 2001, 114, 3949.
- ²²Steele, W. A. Surf. Sci. 1973, 36, 317.
- ²³Bottani, E. J. Langmuir 1999, 15, 5574.
- ²⁴Martin, M.; Siepmann, J. I. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 2569.
- ²⁵Do, D. D.; Do, H. D. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 19288.
- ²⁶Steele, W. A. The Interaction of Gases with Solid Surfaces; Pergamon: Oxford, England, 1974; Vol, 57, p 160.
- ²⁷Pascual, P.; Ungerer, P.; Taviatian, B.; Pernot, P.; Boutin, A. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5, 3684.
- ²⁸Stanley, H. E. Phase Transitions and Critical Phenomena; Oxford University Press: London, 1971; p 260.
- ²⁹Steele, W. A. The Interaction of Gases with Solid Surfaces; Pergamon: Oxford, England, 1974; Vol, 57, p 160
- ³⁰Burley, D. M. In Phase Transitions and Critical Phenomena; Domb C., Green, M. S., Eds.; Academic Press: London, 1972; Vol. 2, p 329.
- ³¹Hamilton, J. J.; Goodstein, D. L. Phys ReV. B 28 1983, 3838.
- ³²Hess, G. B. In Phase Transitions in Surface Films 2; Taub, H., Torzo, G., Lauter, H. J., Fain, S. C., Jr., Eds.; NATO ASI Series B; Plenum Press: New York, 1991; Vol. 267.
- ³³Kim, H. Y.; Steele, W. A. Phys. ReV. B 1992, 45, 6226.
- ³⁴Piper J.; Morrison, J. A. Phys. ReV. B 1984, 30, 3486.
- ³⁵Martín, M. G.; Siepmann, J. I. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 2569 -2577.

³⁶ Wick, CD, Martin, MG; Siepmann, Phys. JIJ. Chem. B 2000, 104, 8008-8016

³⁷ Albesa, A. G.; Vicente, J. L. J. Argent. Chem. Soc.

³⁸ Menaucourt, J., Thomy, A. et Duval, X.; Journal de Physique, Colloque C4, Tome 38, 195 (1977)

³⁹ Regnier, J., Menaucourt, J., Thomy, A. et Duval, X.; Journal de Chimie Physique, Nro. 7/8, 78 (1981)



Capítulo 5 . Adsorción sobre nanotubos y nanoconos

Introducción

Un nanotubo de carbono de pared simple (SWNT) puede ser descrito como una hoja de grafeno enrollada que se cierra en cada extremo con medio fullereno. Los nanotubos por lo general se caracterizan por su diámetro " d_t " y su ángulo quiral θ ($0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$) (figura 5.1) El vector quiral " C_h " se define con dos números enteros (n, m), llamados índices de de Hamada, y los vectores unitarios de la lámina de grafeno:

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (5.1)$$

El ángulo quiral θ es el ángulo entre el vector quiral C_h y la denominada dirección zigzag ($n, 0$). Los enteros (n, m) determinan d_t y θ mediante las relaciones:

$$d_t = \frac{1}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} a, \quad \sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (5.2)$$

Un nanotubo (n, m) se obtiene al enrollar la hoja de grafeno en la dirección del vector quiral " C_h ". Como clases especiales de nanotubos están los llamados nanotubos "sillón" (armchair) (n, n) y los nanotubos "zigzag" ($n, 0$). Todos los demás son nanotubos "quirales" (n, m) con $n \neq m$ y $m \neq 0$ (figura 5.1). El rectángulo que se forma con el vector de traslación T (definido más abajo) y el vector quiral " C_h " define la celda unidad de un nanotubo, que puede trasladarse en una sola dirección.

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2, \quad t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (5.3)$$

donde d_R es el mayor divisor común de ($2n + m, 2m + n$).

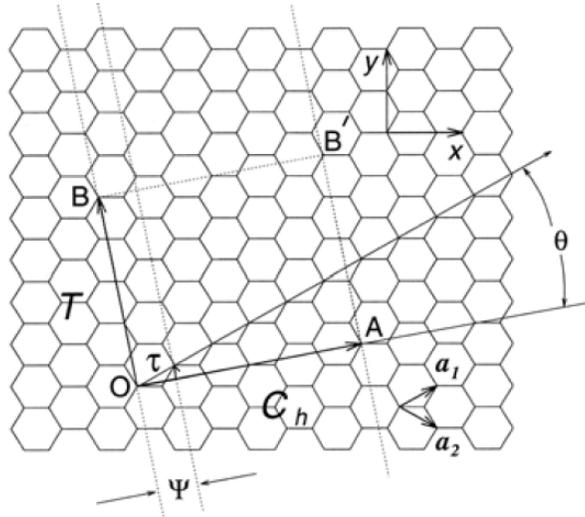


Figura 5-1 Definición de la celda unidad de un nanotubo de carbón

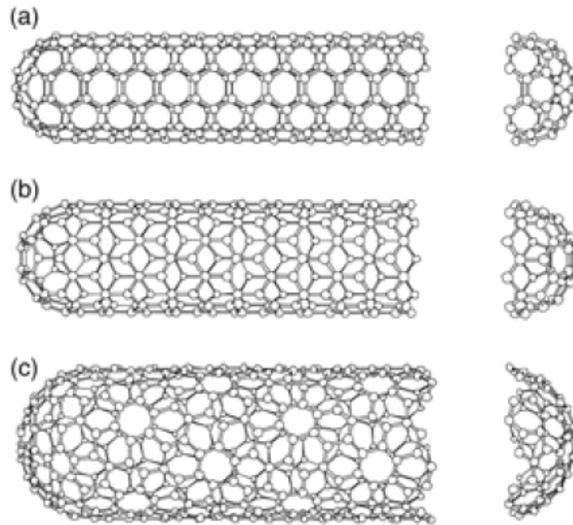


Figura 5-2 a) Nanotubo (5,5) sillón, b) Nanotubo (9,0) zig-zag y c) Nanotubo (10,5) nanotubo quiral

Experimentalmente se ha encontrado que el SWNT más delgado que se puede cerrar con la mitad de un fullereno C60 tiene un diámetro "d_i" de 6.78 Å. Sin embargo también se reportaron nanotubos más delgados, con un diámetro de 4 Å. En la figura 5.3 se muestran vectores quirales diferentes C_h con el correspondiente número de tapas de fullerenos también diferentes. El que un nanotubo sea conductor o semiconductor, está determinado por su quiralidad. Si (n-m)/3 es entero, el nanotubo es conductor, sino es semiconductor.

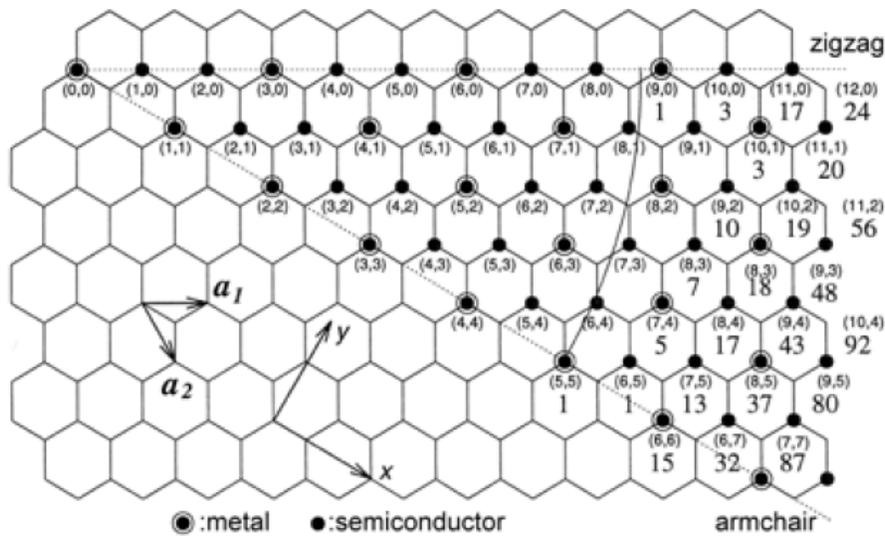


Figura 5-3 Vectores quirales diferentes C_h con el correspondiente número de capas de fullerenos diferentes

Frecuentemente los SWNT se encuentran agrupados en manojos formando una disposición triangular de nanotubos individuales. Tales nanotubos se mantienen unidos por débiles fuerzas de Van der Waals.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) son nanotubos formados por más de un cilindro de grafeno, anidados unos en otro (figura 5.4). Un apilamiento AB o ABC no es posible en los MWNT debido al radio de curvatura. En este sentido los MWNT son turbostráticos. Sin embargo, existe cierta correlación entre las capas, de modo que se puede decir que no son completamente turbostráticos. De acuerdo a cálculos teóricos, la distancia entre dos capas debe ser $d = 3.39 \text{ \AA}$, ligeramente más grande que en grafito. Por su parte, las imágenes TEM predicen, en general, para los MWNT una separación de $d = 3,4 \text{ \AA}$. Este valor es cercano al del grafito turbostrático ($d = 3,44 \text{ \AA}$).

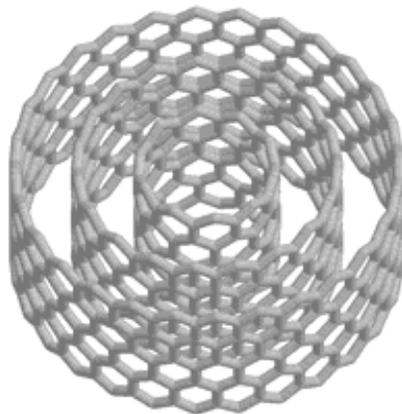


Figura 5-4 Nanotubos con más de un cilindro de grafeno, anidados unos en otro

Los nanotubos de carbón y los materiales carbonosos micro porosos en general presentan propiedades interesantes desde el punto de vista tecnológico, ya sea como medio para almacenamiento de hidrógeno y metano¹, que son fuentes de energía ambientalmente favorables, o bien como membranas para la separación de gases como oxígeno y nitrógeno². Las propiedades adsorptivas de los nanotubos y fullerenos difieren de otros carbonos grafiticos debido a la curvatura (es decir, ángulos en enlace del C-C-C) de la superficie del carbón. Los átomos de carbono deben adoptar una hibridación cuasi-sp² debido a su estructura altamente curvada. El grado de hibridación del orbital de valencia depende del radio del material³: un radio grande conduce a una hibridación cerca de sp² puro, mientras que un radio pequeño a una sp³. Para describir los fenómenos que ocurren a nivel molecular se emplean simulaciones, ya sea Monte Carlo Gran Canónica⁴, para estudiar la adsorción en equilibrio, o Dinámica⁵ cuando interesan las propiedades de transporte fuera del equilibrio. Sin embargo, la precisión de tales descripciones depende, en gran medida, de los modelos de potencial empleados, utilizándose normalmente el potencial 12-6 de Lennard-Jones, con los parámetros del grafito, o el potencial de Crowell-Brown, que no tienen en cuenta la curvatura de la superficie⁶. Este potencial deberá identificar el punto de equilibrio y brindar una buena aproximación alrededor del mismo, al menos hasta el punto de inflexión de la curva. Para lograr esto se debe contar con una buena descripción de los enlaces moleculares, pues estas aproximaciones podrían despreciar el efecto de la diferencia de hibridación de los orbitales atómicos de los carbonos del sustrato, inducida por la curvatura de la superficie. A tal fin, se derivaron campos de fuerza⁷ en donde el efecto de la curvatura fue tenido en cuenta, sin embargo, los parámetros calculados para estos campos sobre estimaban las interacciones con los nanotubos de menor radio al considerar como modelo una molécula con radicales libres.

Desde su descubrimiento, los nanotubos⁸ de carbón han atraído mucha atención por sus novedosas propiedades electrónicas y estructurales⁹. La capacidad de adsorción de estos materiales es una de las propiedades más interesantes, vinculada al almacenamiento de gases.

La adsorción de metano a presiones relativamente bajas en nuevos materiales carbonosos abre la posibilidad a muchas aplicaciones interesantes. Una de ellas está relacionada a la búsqueda y el desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento para combustibles alternativos (el gas natural, que consiste principalmente de metano, es una de las opciones más promisorias en este grupo).

La superficie de los nanotubos está íntimamente ligada a la del grafito, considerado un sustrato estándar en estudios de fases adsorbidas en dos

dimensiones.¹⁰ Además, los nanotubos ofrecen la oportunidad de estudiar las propiedades del adsorbato de acuerdo a la curvatura de los planos de grafeno y su confinamiento. Esto último abre también la posibilidad de producir estructuras verdaderamente unidimensionales, ya sea en el interior de los mismos o bien en los canales intersticiales que se forman cuando se agrupan en manojos.

La adsorción volumétrica^{11,12} es particularmente útil para estudiar SWNTs, dado que sus superficies son lo suficientemente uniformes como para adsorber moléculas simples y dar lugar a isothermas con escalones. Las isothermas de adsorción medidas en nanotubos cerrados generalmente exhiben dos subescalones, que aunque no son completamente verticales, indican que la adsorción ocurre en fracciones relativamente uniformes de superficie de la muestra.

La adsorción de metano sobre SWNT provee evidencias de estos “subescalones” no verticales en la isoterma. La naturaleza no vertical de los escalones es resultado de la presencia de una distribución de tamaños y de energías de adsorción en la superficie del sustrato.

Existen diferentes formas de producir manojos de nanotubos, por ejemplo: arco eléctrico, ablación láser y HiPco (High-Pressure CO conversión)^{13,14}. Los nanotubos producidos por el método de arco eléctrico tienen prácticamente todos sus extremos cerrados^{15,11}, mientras que se ha sugerido que los producidos mediante HiPco tienen presente un porcentaje de nanotubos abiertos¹²⁻¹⁶. Es por lo tanto razonable suponer que los nanotubos producidos por diferentes métodos pueden llegar a exhibir diferentes propiedades de adsorción. Recientemente algunos grupos de investigación¹⁷ midieron los calores isostéricos a bajos cubrimientos (Q_{st}) para Xe en nanotubos preparados por el método HiPco, y encontrando que Q_{st} para Xe en los nanotubos producidos mediante arco eléctrico tienen valores considerablemente más altos que aquellos producidos mediante HiPco. En contraste, los valores de Q_{st} para Ar en nanotubos producidos por arco eléctrico medidos por otros grupos^{18,19}, al mismo cubrimiento son bastantes similares. Por lo tanto, pareciera ser que las variaciones en la propiedades de adsorción medidas en nanotubos preparados por el mismo método son pequeñas comparadas con las variaciones en las propiedades cuando se consideran nanotubos preparados por distintos métodos. Esto implica que al comparar las simulaciones y los experimentos serán necesarias, en estas últimas el empleo de modelos atomísticos diferentes para describir con precisión los manojos de nanotubos.

Teóricamente, el primer problema que a resolver, cuando se llevan a cabo estudios de adsorción sobre nanotubos, es identificar los sitios de adsorción. Para los

SWNT cerrados, los posibles sitios de adsorción son: los canales intersticiales (ICs), los sitios externos (S), y los surcos entre dos nanotubos adyacentes (G).

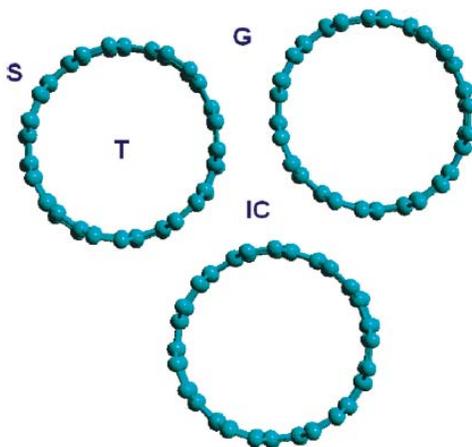


Figura 5-5 Posibles sitios de adsorción son: los canales intersticiales (ICs), los sitios externos (S), y los surcos entre dos nanotubos adyacentes (G) y el interior de los tubos(T)

Stan y Cole¹⁶ presentaron uno de los trabajos pioneros en la adsorción de gases raros en poros cilíndricos que simulaban nanotubos. Ellos estudiaron la adsorción a bajos cubrimientos y encontraron gran sensibilidad a las especies, al modelo de potencial asumido y al radio de los tubos. En el límite de bajo cubrimiento adoptaron un potencial que omitía los detalles atómicos como así también la interacción entre los átomos adsorbidos. Analizando la adsorción de CH₄ sobre grafito, se demostró⁶ la relevancia de la estructura del sustrato cuando el cubrimiento comienza a aumentar, consecuentemente debería ser reexaminada la validez de los potenciales promedios.

Shi y Johnson calcularon isothermas y calores isostéricos para Ar, CH₄, y Xe, usando dos modelos diferentes de manojos: el “homogéneo” que consistía en nanotubos de idéntico diámetro empaquetados en un retículo hexagonal; y el “heterogéneos” que consideraba nanotubos con diferentes diámetros empaquetados en una forma no perfecta, por lo tanto, presentan grandes defectos intersticiales. Muchos de estos defectos intersticiales son lo suficientemente grande para permitir la adsorción de varios gases. En contraste, los sitios intersticiales en los manojos homogéneos no pudieron acomodar ninguno de los gases que ellos simularon. Asimismo encontraron que el segundo modelo mostraba una mejor concordancia con los calores isostéricos experimentales¹⁷ para muestras de nanotubos producidas por arco eléctrico.

Experimentos recientes y simulaciones por computadora sugieren que los nanotubos HiPco son mejor modelados porque contienen una fracción de nanotubos

abiertos^{18,19,20} aunque a partir de los experimentos no queda claro si los modelos necesitan tener en cuenta la adsorción en los canales intersticiales para describir correctamente la adsorción en HiPco SWNTs.

Hasta ahora, el escenario más común propuesto^{21,22} para describir los procesos de adsorción es el siguiente: comienza como cadenas lineales en los sitios más energéticos de adsorción: los surcos en las superficies externas de los manojos y algunos canales intersticiales inducidos por defectos. Una vez que estos sitios se llenaron, la adsorción continúa en la superficie externa de los manojos.

Los nanoconos de carbono fueron identificados por primera vez en 1999²³. Al igual que los fullerenos y los nanotubos de paredes simples, los nanoconos están formados por una pared de átomos de carbonos con hibridación sp^2 . Los nanoconos poseen una estructura tubular con un diámetro que varía entre los 2 y 5 nm. Uno de los extremos de los nanoconos tiene una forma cónica^{24,25}. La principal diferencia con los nanotubos de carbón es que los nanoconos forman agregados cuasi esféricos, mientras que los nanotubos forman agregados que poseen los ejes paralelos entre sí. Los agregados de los nanoconos muestran a los ejes de los mismos alineados según una dirección radial, con los conos de las puntas apuntando hacia el exterior. Los diámetros de estas esferas se encuentran típicamente comprendidos entre 80 y 100 nm²⁶.

Un agregado de nanoconos presenta dos tipos de poros: poros externos, es decir los poros intersticiales formados entre los nanoconos individuales en los agregados esféricos y los poros internos, es decir en el espacio interior de los nanotubos. El acceso a este último tipo de poros requiere que los nanoconos sean sujetos a algún tipo de tratamiento para poder abrirlos^{27,28,29}.

La potencialidad práctica de los nanoconos ha sido ampliamente demostrada, algunos de los ejemplos incluyen: almacenamiento de metano^{30,31}, soporte de catalizadores^{32,33} y como tamices moleculares. A pesar de esto, el estudio de los fenómenos básicos de la adsorción ha sido muy limitado: se han realizados estudios sobre la adsorción de nitrógeno en el interior de los nanotubos³⁴ utilizando un modelo de sustrato continuo, y recientemente se analizó la adsorción de neón y tetra fluoruro de carbono sobre nanoconos cerrados^{35,36}.

Los nanotubos de carbono de paredes dobles son la manifestación más sencilla de los MWNT y como tales combinan las propiedades de los SWNT junto con la posibilidad de estudiar las interacciones entre los tubos concéntricos³⁷.

La distancia que existe entre los nanotubos dentro de un manojito puede variar de 0.33 a 0.41 nm³⁸.

Recientemente, se reportaron muchos métodos de síntesis, tales como deposición de vapor química catalítica (CCVD)^{39,40}, mediante un arco de descarga⁴¹ o mediante el calentamiento de fullerenos encapsulados en SWNT⁴².

Para poder obtener DWNT de alta pureza, normalmente se purifican mediante procesos basados en la oxidación y remoción de las partículas metálicas que actuaron como catalizadores.^{43,44,45} Siguiendo estos procesos se pudo comprobar que los DWNT se agrupan en manojos y que forman tubos de diámetros externos relativamente reducidos que se encuentran en el rango de 0.9 a 1.5 nm.

Otros trabajos indican que los tamaños de los diámetros externos e internos se encuentran entre 1.75 a 4.87 nm y 1.06 a 3.93 nm⁴⁶.

Estos manojos se forman debido a las atracciones del tipo de Van der Waals y pueden tomar la forma de arreglos hexagonales⁴⁷.

Los procesos oxidantes también llevan a que se produzca la apertura y el acortamiento de los nanotubos, permitiendo el acceso a nuevos sitios de adsorción⁴⁸.

Para SWNT cerrados en ambos extremos, los posibles sitios de adsorción son los canales intersticial (ICS), las paredes exteriores convexas, o en los sitios de la superficie exterior de los manojos (S), y, en los surcos entre dos superficies externas (G)⁴⁹. En los tubos abiertos, también se encuentran disponibles los sitios internos de los nanotubos (T)⁵⁰.

Cálculos realizados utilizando métodos ab initio y simulaciones Monte Carlo sobre SWNT mostraron que para los nanotubos con diámetros más pequeños, la energía de enlace del metano es mayor en los sitios de G que en los sitios S. Cuando el diámetro es suficientemente grande (al menos mayor de 20 Å) la mayor energía de unión corresponde a los sitios de ICs, seguido por los sitios de G y, por último los sitios S. En el caso de los tubos abiertos los sitios de T tienen la mayor energía de enlace⁵¹.

Debido a que los SWNT presentan un diámetro que se encuentra alrededor de los 13 nm, los sitios IC no son accesibles para las moléculas de metano. Sin embargo, los DWNT presentan una distribución de tamaños un poco mayor, por lo que los canales intersticiales se encontrarían habilitados para adsorber las moléculas de metano. Experimentos realizados con hidrógeno muestran que la capacidad de adsorción de los DWNT es mayor que la de los SWNT⁵².

Teniendo en cuenta que durante los procesos oxidantes no sólo se produce la apertura de los nanotubos, sino que también las paredes externas pueden sufrir algún tipo de alteración, en el presente trabajo estudiamos mediante simulaciones Monte Carlo la adsorción de metano sobre manojos de nanotubos de paredes dobles de distintos diámetros. En los cuales se tiene en cuenta el efecto que podría causar

sobre la capacidad de adsorción y sobre los calores isostéricos la presencia de heterogeneidades sobre las superficies de los nanotubos más externos.

Realizamos cálculos teóricos a nivel DFT para moléculas de metano, nitrógeno e hidrógeno sobre la superficie de distintos nanotubos, simulados mediante la deformación de una molécula de coroneno para evaluar el efecto de la curvatura sobre los parámetros del potencial de adsorción. Para la selección de los adsorbatos (nitrógeno, hidrógeno y metano) tomamos en cuenta que, para los dos primeros, existe alguna información previa en la literatura que permite establecer comparaciones, el nitrógeno es interesante en los procesos de separación de gases, y el metano es una fuente de energía menos compleja que el hidrógeno, para su almacenamiento en nanotubos^{53,54}.

Asimismo, vamos a estudiar en forma comparativa la adsorción sobre SWNT y SWNH de nitrógeno y metano para poder dilucidar cuáles son los sitios sobre los que estas moléculas se adsorben y cómo es el mecanismo de llenado.

Efecto de la Curvatura de la Superficie en la Adsorción de Gases Simples sobre Materiales Carbonosos

El modelo utilizado para simular la superficie del sustrato es una molécula de coroneno, tomada a partir de la superficie de un nanotubo, tal como se muestra en la figura 5.6.

Utilizamos nanotubos del tipo 'armchair', en los cuales $m = n$, pues existen evidencias que la fisisorción de gases simples es independiente de la quiralidad⁵⁵, de esta forma el diámetro queda definido con un único parámetro n . Con el objeto de compararlos posteriormente con resultados experimentales obtenidos en nuestro laboratorio, se seleccionó un rango de diámetros con valores que correspondieran a los nanotubos de simple pared que se obtienen a través de los métodos de producción más confiables, puesto que cuando los diámetros son grandes en realidad muchas veces se está en presencia de casos de doble pared⁵⁶. De manera que se tomaron los casos $(3,3)$; $(7,7)$; $(15,15)$, que corresponden a diámetros de 4.07 Å, 9.49 Å y 20.34 Å respectivamente.

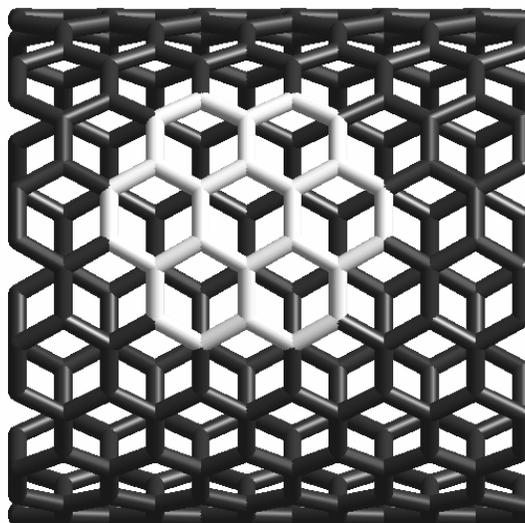


Figura 5-6 Modelo del racimo de carbono utilizado

Para determinar las curvas de energía potencial se utilizó la teoría del funcional de la densidad (DFT) por su bajo costo computacional y su precisión respecto a otros métodos ab initio. Se adoptó el funcional PW91PW91⁵⁷ junto a un conjunto de bases 6-31G (d, p) empleando el software Gaussian 03⁵⁸. Se utilizó este funcional por brindar buenos resultados en estructuras moleculares de grafito. Los errores por la superposición de bases se corrigieron mediante el método de Counterpoise⁵⁹. La energía de interacción viene dada por:

$$E_{(\text{interacción})} = E_{(\text{complejo})} - E_{(\text{infinito})} \quad (5.4)$$

siendo $E_{(\text{infinito})}$ la energía cuando la molécula de coroneno y la molécula del adsorbato se encuentran a una distancia mayor que 350 Å. Las moléculas de hidrógeno y nitrógeno se colocaron en forma paralela a la superficie del coroneno en todos los puntos. No se consideró la relajación en la geometría del adsorbato debido a que su efecto sobre la energía total de interacción es despreciable.

Los parámetros del potencial 12-6 de Lennard-Jones se calcularon a través de un ajuste con las curvas obtenidas.

Los resultados de los cálculos se muestran en las figuras 5.7-9. En la curva correspondiente al hidrógeno se observa que no hay grandes cambios de la energía de interacción en función del radio del nanotubo y que la energía de interacción es muy débil, al menos en su cara externa, dificultando el uso de estos sustratos (nanotubos cerrados) para su almacenamiento. Para el metano y el nitrógeno, el potencial menos atractivo corresponde a nanotubos de diámetro intermedio; siendo la energía de interacción similar para los potenciales en (3,3) y (15,15).

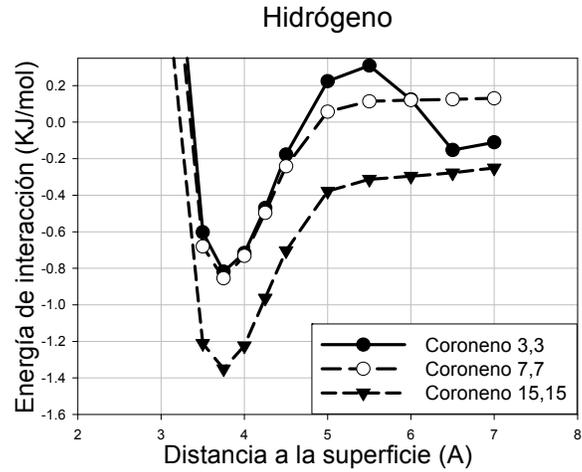


Figura 5-7 Curva de energía potencial para una molécula de hidrógeno

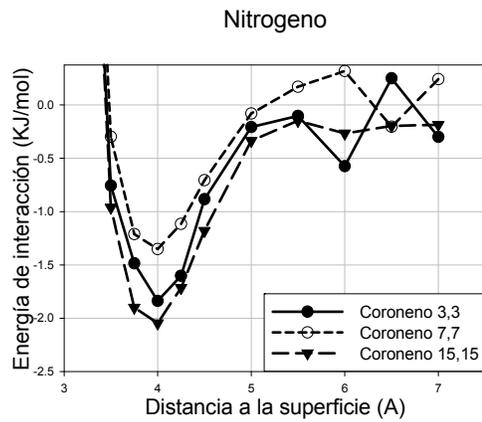


Figura 5-8 Curva de energía potencial para una molécula de nitrógeno

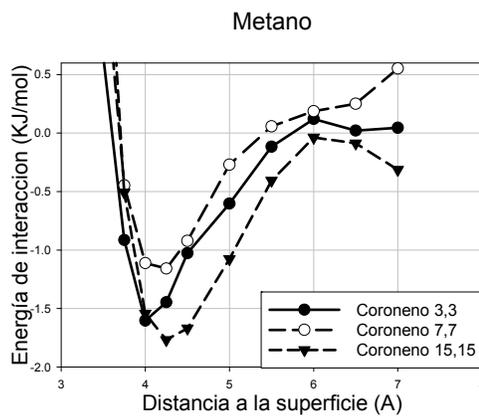


Figura 5-9 Curva de energía potencial para una molécula de metano

Cabe destacar que en todas las curvas de energía potencial la posición del mínimo casi no varía y que la gráfica correspondiente al nanotubo de mayor diámetro es la más abierta, extendiéndose fuera de la superficie.

Experimentalmente, la energía de interacción en nanotubos con hidrógeno es 3.3 KJ/mol⁶⁰, con nitrógeno 10.06 KJ/mol⁶¹ y con metano 10.5 KJ/mol⁶². Si bien, como en la mayoría de los cálculos GGA, las energías son inferiores a las experimentales, interesa determinar la magnitud de estas desviaciones y sus valores relativos que resultan en particular de esta base.

Las fluctuaciones a distancias más allá de 5 a 6 Angstrom de la superficie se deben a que, a menos que se las incluya explícitamente⁶³, DFT no toma en cuenta las interacciones de largo alcance, de todas maneras esto no afecta la presente descripción, pues la región de interés se encuentra alrededor del punto de equilibrio.

Las curvas fueron ajustadas a un potencial 12-6 de Lennard-Jones en la región alrededor del punto de equilibrio que no se extiende más allá de 5 Angstrom por encima de la superficie. En la tabla 5.1 se muestran los parámetros resultantes del ajuste, allí también se incluyen los valores para grafito tomados de la literatura.

Tabla 5-1 Parámetros de Lennard-Jones obtenidos mediante el ajuste de las curvas

Nanotubo	Nitrógeno		Metano		Hidrógeno	
	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(\text{K})$	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(\text{K})$	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(\text{K})$
3,3	3.70	20.19	4.02	14.73	3.76	7.41
7,7	3.74	15.31	4.02	12.56	3.69	12.62
15,15	3.68	18.77	4.18	14.91	3.68	9.36
Grafito	3.60	44.71	3.61	64.37	3.18	32.06

Se observa que la posición (σ), del punto de cambio de signo del potencial, prácticamente no se modifica en estos nanotubos y la profundidad (ϵ), del pozo de potencial, tampoco presenta una gran variación con la curvatura.

Adsorción de nitrógeno sobre nanoconos y nanotubos de carbón

Teniendo en cuenta la importancia de utilizar modelos atomísticos, en el presente trabajo se realizan simulaciones de adsorción de nitrógeno sobre el interior y el exterior de nanoconos y nanotubos de paredes simples, cerrados y abiertos y se

calculan los calores isostéricos de adsorción con el fin de obtener información básica que permita entender los mecanismos de llenado de este tipo de sustratos.

Realizamos simulaciones sobre los siguientes sólidos:

- Nanotubos de carbón (18,18) con los extremos cerrados
- Nanotubos de carbón (18,18) con los extremos abiertos
- Nanoconos de carbón cerrados
- Nanoconos de carbón abierto

Las bases, tanto de los nanoconos como de los nanotubos, tienen un diámetro de 2.5 nm. Para la simulación del nanotubo se consideraron condiciones periódicas de contorno sobre el eje z, de forma que este posee una longitud infinita. El nanocono posee un largo de 4 nm aproximadamente.

Se muestra un esquema de las estructuras en la figura 5.10

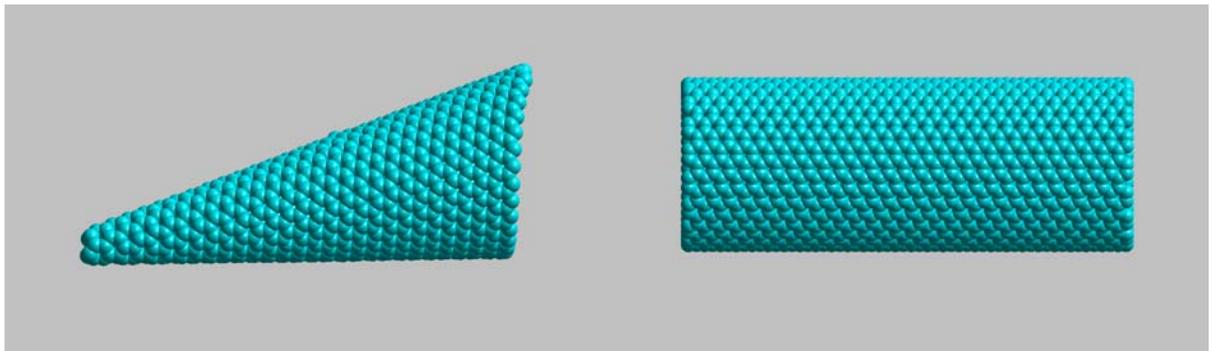


Figura 5-10 Esquema de la estructuras estudiadas a) Nanocono b) Nanotubo

La interacción entre las moléculas adsorbidas es modelada mediante el potencial de Lennard-Jones 6-12, que describe la energía potencial entre dos moléculas de nitrógeno, o entre una molécula de nitrógeno y un átomo de la superficie carbonosa cuando se encuentran a una distancia r . Para calcular la interacción entre una molécula de nitrógeno y un átomo de carbono se utilizaron las reglas de Lorentz Berthelot.

La energía de interacción entre las moléculas de nitrógeno y las superficies es del tipo L-J, considerando la aditividad mediante pares. Es decir la interacción con un cluster es la suma de las interacciones de Lennard-Jones con cada uno de los átomos de C que componen la superficie. Los parámetros empleados se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5-2. Parámetros de interacción de Lennard Jones

	ϵ_{XX}/k_B	$\sigma_{XX} / \text{Å}$
Nitrógeno (X=f)	94.95K	3.55
C (X=s)	28 K	3.40

Estructuras Cerradas

En la figura 5.11 se observan las isothermas simuladas a 77K para las estructuras cerradas. Se observa que a bajas presiones los nanotubos adsorben mayor cantidad de nitrógeno, a medida que la presión aumenta las capacidades se hacen iguales.

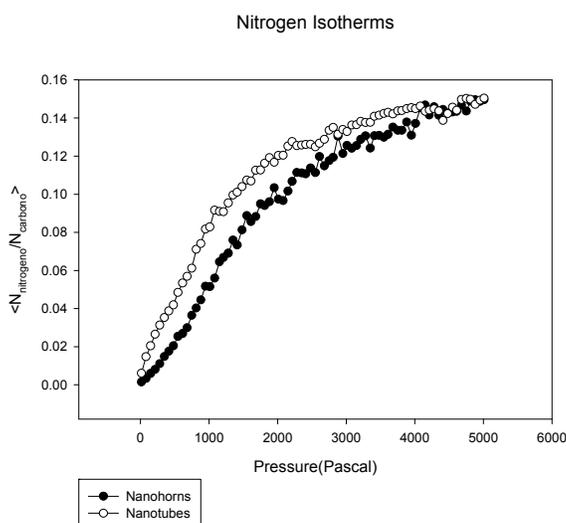


Figura 5-11 Isothermas a 77K. Los círculos abiertos corresponden al nanotubo y los círculos cerrados a los nanoconos

En la figura 5.12 se muestran los calores isostéricos. El calor calculado para el nanotubo es mayor que para el nanocono en todo el rango de cubrimiento, sin embargo, a cubrimiento cero los dos calores se acercan al mismo valor (aproximadamente 6.7 KJ/mol).

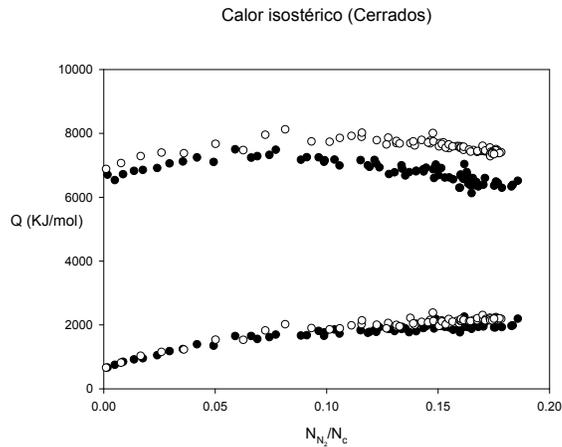


Figura 5-12 Calor isostéricos: Los círculos abiertos corresponden al nanotubo y los círculos cerrados a los nanocones. Los puntos inferiores corresponden a las interacciones fluido-fluido.

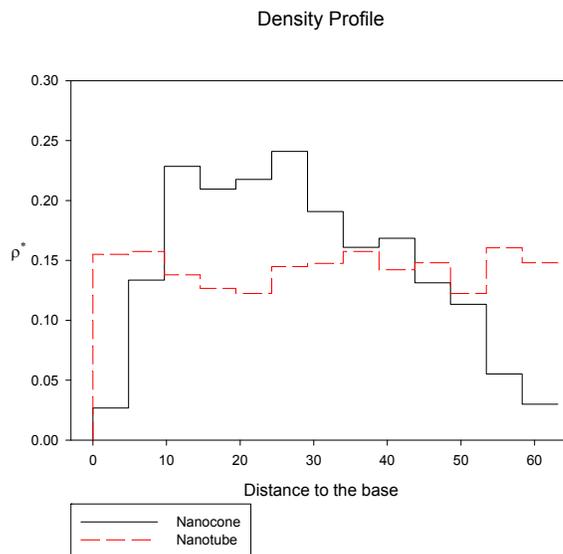


Figura 5-13 Perfiles de Densidad

En la figura 5.13 se observan los perfiles de densidad. En los nanotubos, la distribución de moléculas a lo largo del eje z es aproximadamente constante, mientras que en el nanocono, la distribución pasa por un máximo. Esto se debe a que existen dos factores que influyen en la adsorción, por un lado, mientras mayor sea la superficie (es decir el diámetro del nanocono o nanotubo) mayor va a ser la cantidad adsorbida, sin embargo, también existe el factor energético, y a medida que la molécula se acerca a la base del cono la contribución de los átomos vecinos es menor debido a que existen menos átomos. Es decir, una de las contribuciones aumenta con

el número de átomos y la otra disminuye, por lo tanto vamos a encontrarnos con la presencia de un máximo.

El diámetro del nanocono en la región donde se presenta el máximo varía desde 1.6 nm a 1.2 nm.

Estructuras abiertas

Como era de esperar, al tener en cuenta el interior de las estructuras, aumenta notablemente la capacidad de adsorción de los sustratos, aumentando más en el caso del nanotubo, esto se puede deber a que en la punta del nanocono, debido a su diámetro muy pequeño, existe una zona que es impenetrable para las moléculas de nitrógeno, sin embargo, debido también al pequeño diámetro de la punta el solapamiento de los potenciales de interacción crea un sitio de adsorción de alta energía, como se observa en la figura 5.15 donde se muestran los calores de adsorción, siendo en este caso la energía de adsorción a bajos cubrimientos mayor para el nanocono que para el nanotubo.

El aumento del calor isostérico se debe exclusivamente al aumento entre las interacciones fluido-sólido ya que se observa que las contribuciones fluido-fluido son iguales para ambas estructuras. Esto indica que el nitrógeno se encuentra en el mismo estado molecular en las dos estructuras abiertas.

Los procesos de adsorción son distintos en los dos casos: el llenado de los nanoconos empieza desde la punta cónica, es decir desde la zona de mayor energía potencial, y prosigue hasta la base del nanotubo. En la base del nanotubo, el llenado es aproximadamente en forma de capas. En los nanotubos, el llenado es en forma de capas en todo el rango de presiones estudiado.

El proceso de adsorción empieza en los nanoconos a presiones más bajas que en los nanotubos.

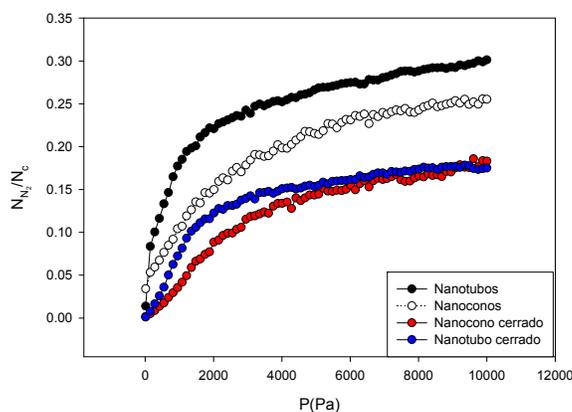


Figura 5-14 Isotermas de adsorción de N_2

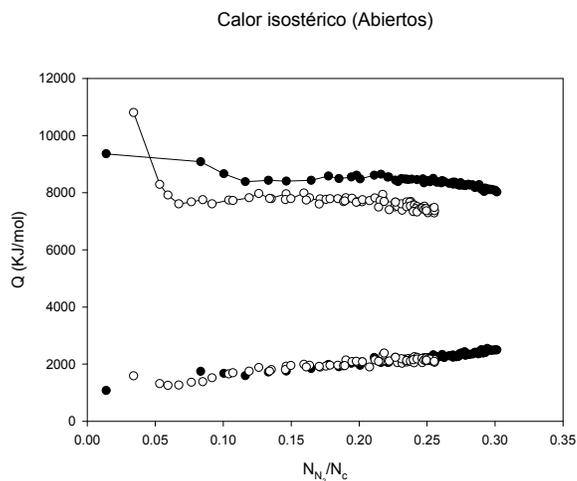


Figura 5-15 Calor isostéricos: Los círculos abiertos corresponden al nanotubo y los círculos cerrados a los nanoconos. Los puntos inferiores corresponden a las interacciones fluido-fluido

En los perfiles de densidad de las estructuras abiertas (figura 5.16), también se observa que la distribución pasa por un máximo en el caso de los nanoconos, y se mantiene más o menos uniforme para el nanotubo.

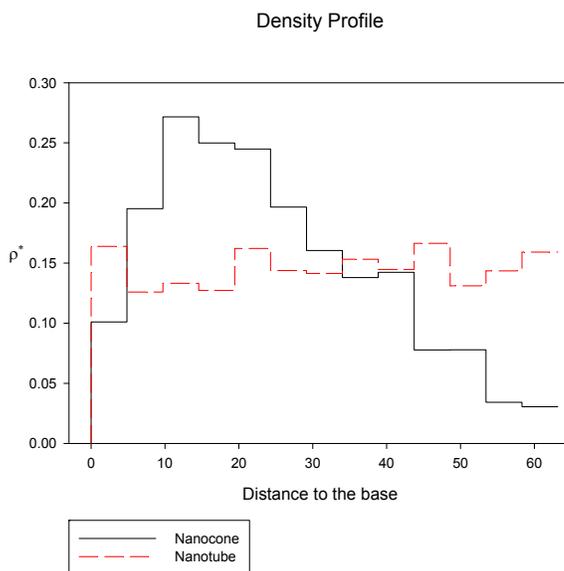


Figura 5-16 Perfiles de densidad

Adsorción de metano sobre SWCNT

Se midieron isothermas e adsorción volumétrica a 77.7 K, 93 K, 103.2 K, 113 K, y 123.2 K, empleando material Pyrex convencional. Las isothermas medidas a 77.7 K, 103.2 K y 113.2 K se muestran en la figura 5.17.

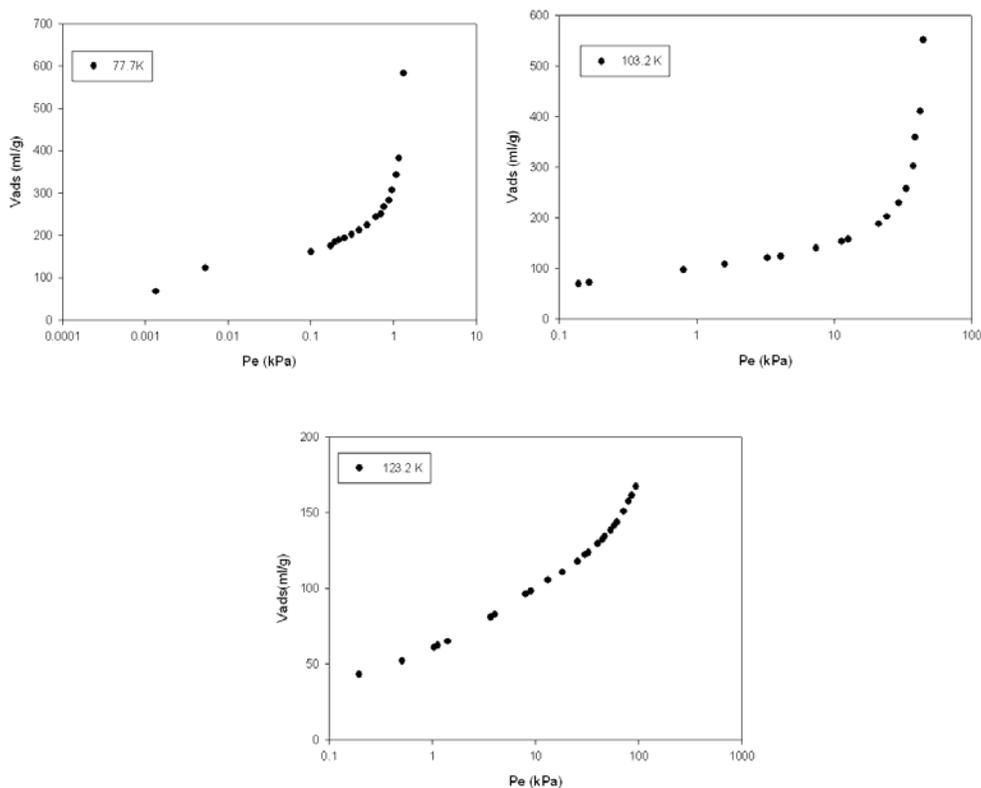


Figura 5-17 Isotermas de adsorción a 77.7 K, 103K y 113K

Las presiones y las temperaturas fueron controladas tal como se especificó en la sección 3⁶⁴. El gas utilizado es de Matheson Gas Products, tiene una pureza mayor al 99% y se utilizó tal como se recibió sin purificaciones adicionales. La muestra de HiPco SWNTs, fue del lote # CAS 7782-42-5 (Graphite), OSHA/PEL: 15 mg/m³ (total dust), ACGIH/TLV: 2 mg/m³ TWA, producido por Unidym, Inc. (USA).

Es posible calcular experimentalmente el calor isostérico Q_{st} del gas adsorbido mediante dos isothermas determinadas a dos temperaturas cercanas, T_1 y T_2 , a través de la ecuación:

$$Q_{st} = \frac{R T^2}{(T_2 - T_1)} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (5.5)$$

Donde p_1 y p_2 son las presiones medidas a las temperaturas T_1 y T_2 respectivamente, a un mismo cubrimiento y T es la temperatura promedio.

En nuestras simulaciones, las moléculas de metano se pueden adsorber en cuatro tipos de sitios: los canales intersticiales (ICs), los sitios externos (S), y los surcos entre dos nanotubos adyacentes (G) y, en el caso de los nanotubos abiertos, el interior de los mismos (T).

La búsqueda de los sitios menos energéticos se realizó utilizando el módulo de dinámica molecular del paquete HyperChem⁶⁵ se utilizó el modelo MM+.

Para calcular la energía de adsorción en cada sitio de adsorción empleamos un arreglo triangular con tres tubos idénticos como se muestra en la figura 5.5.

Los estudios teóricos de adsorción de gases han usado varios diámetros de nanotubos diferentes⁶⁶. En este estudio consideramos tres tipos de diámetros diferentes: 9.49 Å, 16.28 Å, y 20.34 Å, que corresponden los nanotubos (7,7), (12,12) y (15,15). La distancias entre los tubos fue siempre de 3.4 Å. Algunos de estos diámetros son mayores que los valores observados experimentalmente^{67,68} pero consideramos que este rango de diámetros tiene un rol relevante para la adsorción de CH₄, teniendo en cuenta que no estamos interesados en describir un tipo de manajo en particular. En vez de hacer esto, nuestro principal objetivo fue identificar la contribución de cada sitio de adsorción al proceso total.

Se adopto el modelo de Martin y Siepmann, al igual que en caso del grafito, para calcular las interacciones adsorbato-adsorbato debido a su capacidad para reproducir los datos experimentales en un amplio rango de presión y temperatura.

Las simulaciones se realizaron utilizando haces de tres nanotubos. La geometría de los haces se optimizó utilizando el método de MM.

La energía de interacción entre las moléculas de metano y los nanotubos se consideró aditiva de a pares: la interacción de una molécula con un racimo es el resultado de la adición de todas las interacciones Lennard-Jones con cada átomo de C que constituye cada nanotubo. La diferencia entre este método y la aproximación de uso continuo se señaló en el capítulo anterior.

Las optimizaciones de geometría obtenidas por los métodos MM+ y mediante DFT muestran que en los sitios surcos (groove), las moléculas de metano se orientan con dos átomos de hidrógeno apuntando hacia el hueco formado por las dos superficies, en forma paralela al eje mayor de los nanotubos.

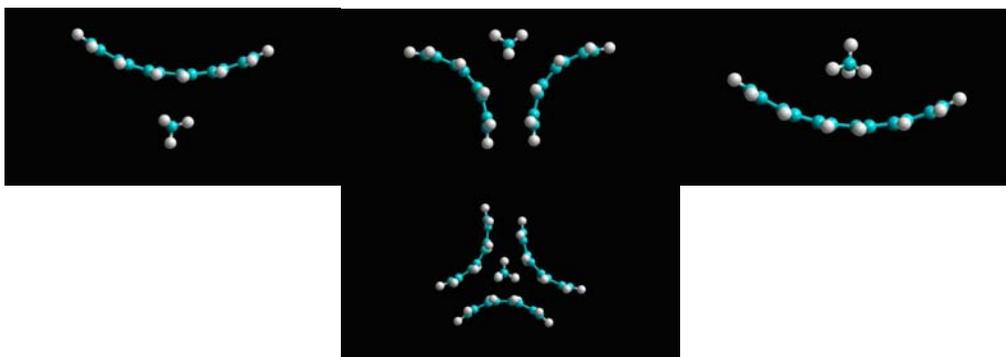


Figura 5-18 Geometría optimizada para los métodos MM+ y DFT ; a-c) (15,15); d) (12,12)

Tanto en las superficies exterior como en la parte interior, las moléculas de metano se acomodan de forma tal de presentar tres átomos hacia la superficie. En los canales intersticiales los átomos de hidrógeno de la molécula de metano también apuntan hacia los huecos.

Las energías obtenidas por ambos métodos se muestran en las tablas 5.3 y 5.4 y los experimentales en la tabla 5.5.

Tabla 5-3. Energías de interacción obtenidas con el método MM+

MM+ [KJ]	S	G	T	IC
7,7	-11.62	-23.28	-31.94	183.29
12,12	-13.23	-24.93	-21.21	-5.60
15,15	-13.77	-26.13	-19.14	-36.14

Tabla .5-4 Energías de interacción obtenidas con el método DFT

DFT [KJ]	S	G	T	IC
7,7	-10.78	-20.34	-25.58	776.89
12,12	-13.33	-22.25	-17.42	142.29
15,15	-13.12	-15.11	-15.48	-18.54

Tabla 5-5. Energías de interacción obtenidas de valores experimentales

Experimental Values [KJ]	S	G
Ref. ⁶⁹	-11.21	-18.28
Ref. ⁷⁰	-10.46	-24.27

Es importante notar la buena coincidencia entre los resultados obtenidos experimentalmente y los obtenidos de cálculos de primeros principios.

Sin embargo, de acuerdo con los cálculos MM+ y DFT, en los nanotubos (15,15) los sitios más favorables para la adsorción son los canales intersticiales. Esto no está en acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente.

Isotermas y calores isostéricos

Nanotubos abiertos con índice de Hamada (7,7)

En la figura 5.19 se muestran las isotermas para el arreglo de 3 nanotubos (7,7) a tres temperaturas distintas. Se observa que incluso a muy bajas presiones, el

interior de los nanotubos se encuentra completamente lleno. Esto se debe a su pequeño diámetro, el solapamiento de las paredes es muy grande, provocando que estos sean sitios de alta energía de adsorción.

Isotermas 7,7

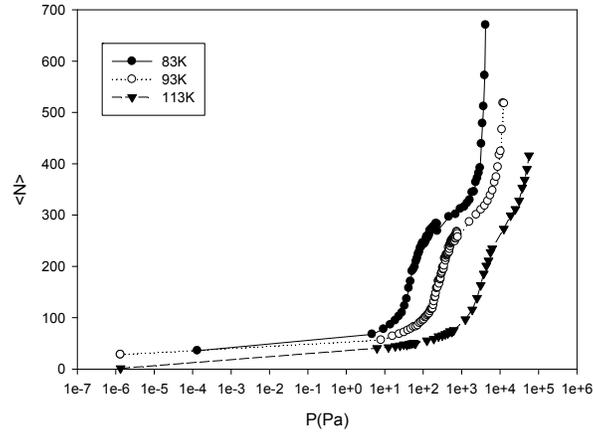


Figura 5-19 Isotermas para el arreglo de 3 nanotubos 7,7.

Esto se observa con mayor claridad en las figuras 5.20 y 5.21 que representan la curva de potencial y la curva de calor isostérico, respectivamente.

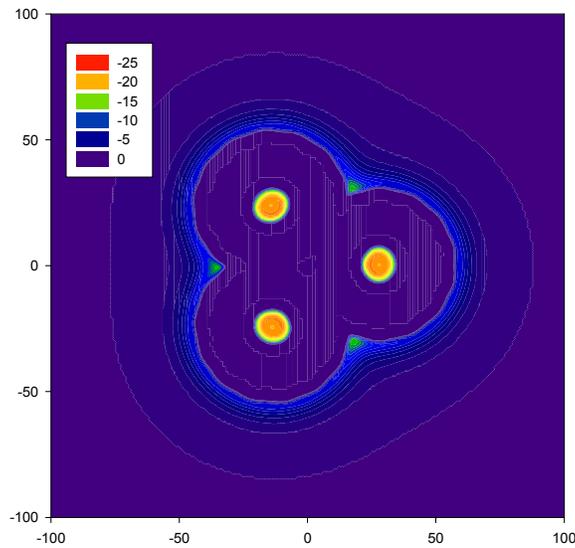


Figura 5-20 Mínimos de energía para el arreglo 7,7.

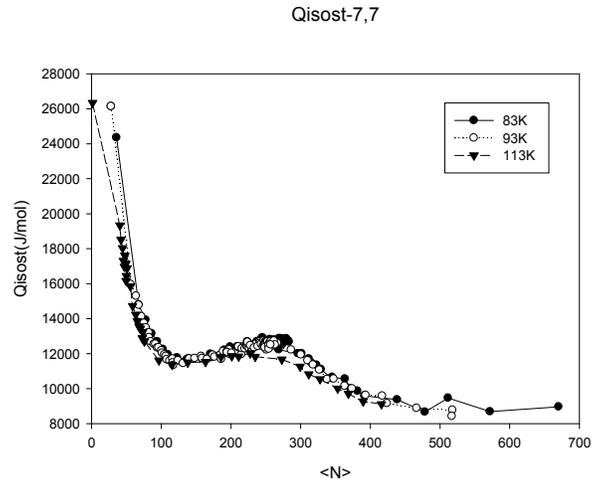


Figura 5-21 Calor isostérico para el arreglo 7,7.

Luego, los siguientes sitios que empiezan a llenarse son los surcos (G), y finalmente se produce la adsorción sobre la superficie de los nanotubos (S). Al igual que en todas las superficies con alto grado de grafitización el calor isostérico muestra un pico cuando se completa la primer monocapa sobre la superficie. La segunda monocapa empieza a formarse sobre los sitios G. (figura 5.22).

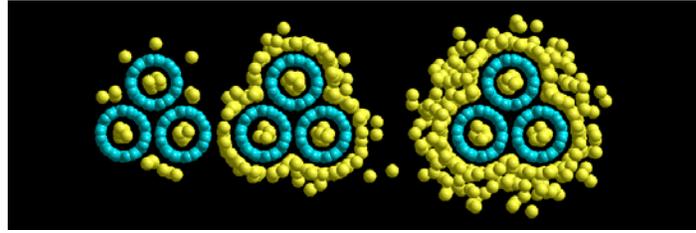


Figura 5-22 Imagen del proceso de adsorción para el arreglo 7,7.

Nanotubos abiertos con índice de Hamada (12,12)

A bajas presiones las moléculas de metano se adsorben sobre el interior de los nanotubos y los sitios G. A medida que aumenta la presión, se va formando una monocapa sobre la parte interior de los nanotubos (figura 5.23). Esto se observa tanto en la “rodilla” que se presenta en la región de bajas presiones, como en el pico que se produce en el calor isostérico a bajos cubrimientos. Al llenarse la primer monocapa en el interior de los nanotubos, se produce un nuevo sitio de alta energía en el centro del mismo, debido a la presencia de las moléculas de metano. Una vez que se llenó el centro, la adsorción prosigue en la superficie de los mismos. Al igual que en los nanotubos (7,7) la segunda monocapa empieza a formarse en los sitios G. (figura 5.26).

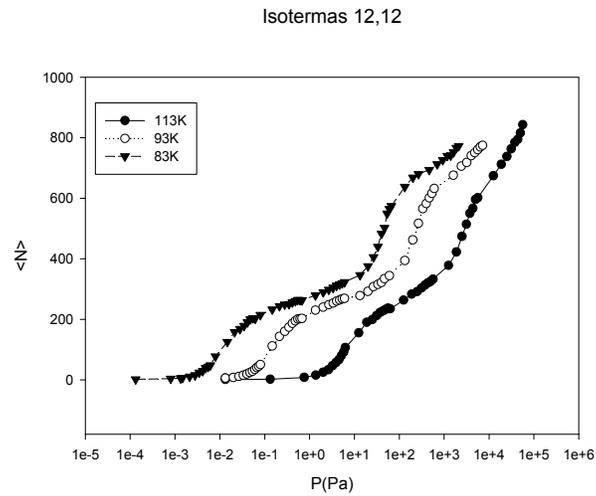


Figura 5-23 Isotermas para el arreglo de 3 nanotubos 12,12.

El perfil energético de la figura 5.24 muestra que el IC es un sitio con una energía favorable para la adsorción, aunque de energía mucho menor que los sitios G, sin embargo, en las simulaciones no se observan moléculas de metano en el interior de estos sitios.

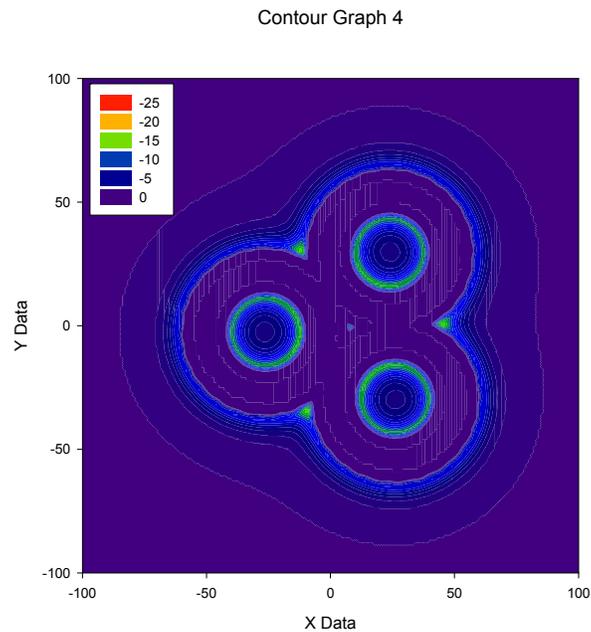


Figura 5-24 Mínimos de energía para el arreglo 12,12.

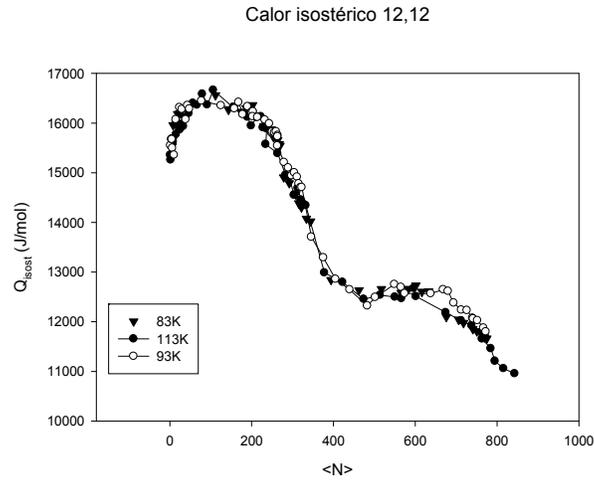


Figura 5-25 Calor isostérico para el arreglo 12,12.

Esto se debe a que las moléculas de metano son muy grandes como para poder acomodarse en estos lugares.

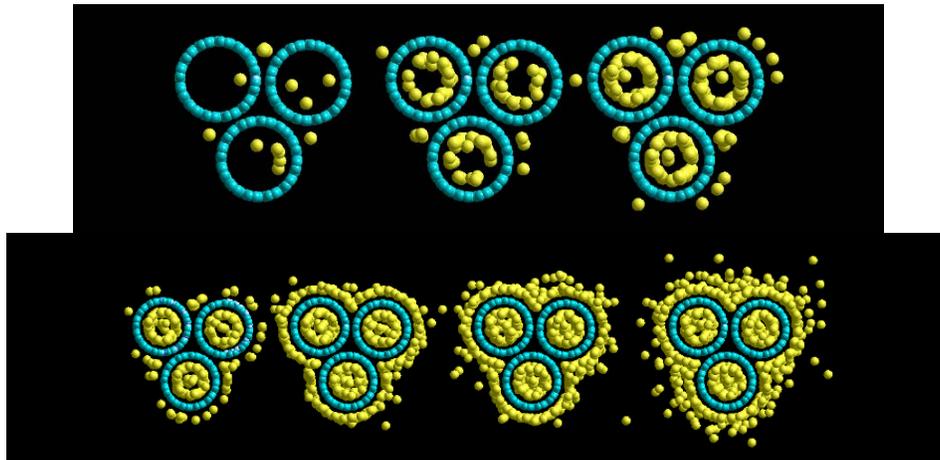


Figura 5-26 Imagen del proceso de adsorción para el arreglo 7,7.

Nanotubos abiertos con índice de Hamada (15,15)

Como se observa en la figura 5.27, el IC presenta la mayor energía de adsorción.

Contour Graph 6

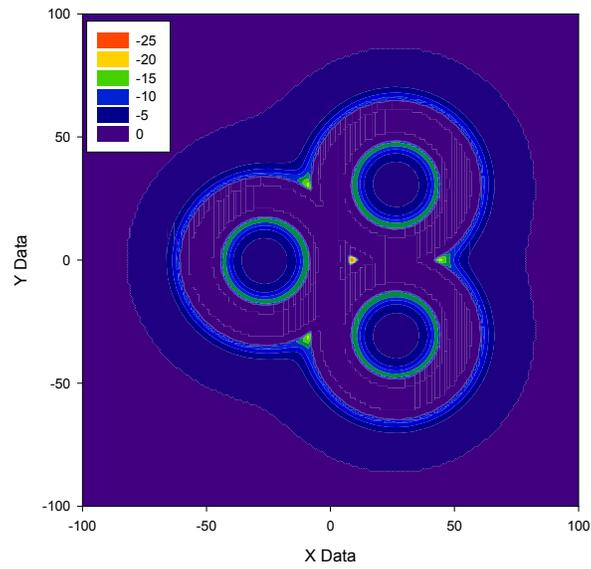


Figura 5-27 Mínimos de energía para el arreglo 15,15.

A muy bajas presiones, este sitio ya se encuentra ocupado por moléculas de metano.

Isotermas 15,15

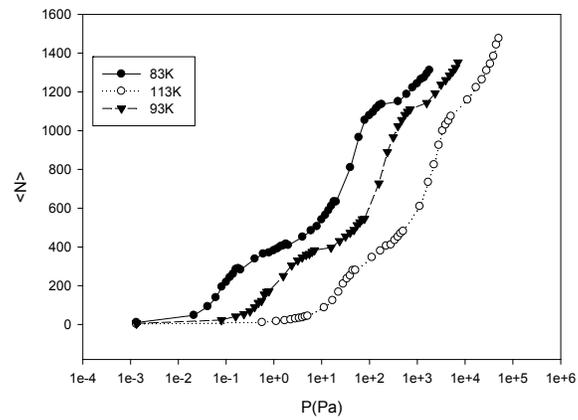


Figura 5-28 Isotermas para el arreglo de 3 nanotubos 15,15.

Esto queda claramente demostrado en la curva del calor isostérico.

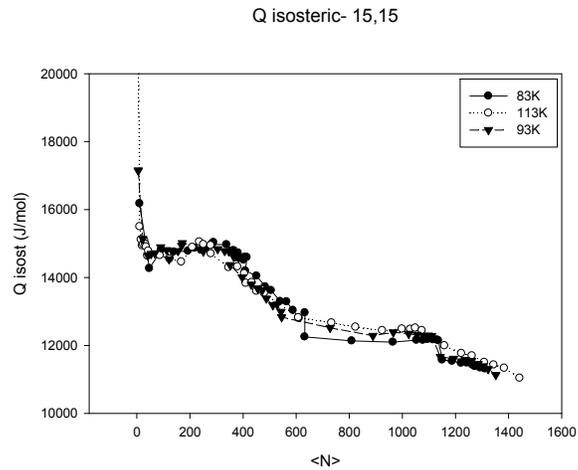


Figura 5-29 Calor isostérico para el arreglo de 3 nanotubos 15,15.

Luego, la adsorción continúa sobre el interior de los nanotubos y los sitios G. Una vez que se llenó la monocapa interior, la adsorción continúa sobre la superficie del nanotubos, y no en la zona central del mismo, como ocurría en el caso de los nanotubos (12,12). Finalmente, al llenarse la monocapa externa, se observa nuevamente un pico en el calor isostérico.

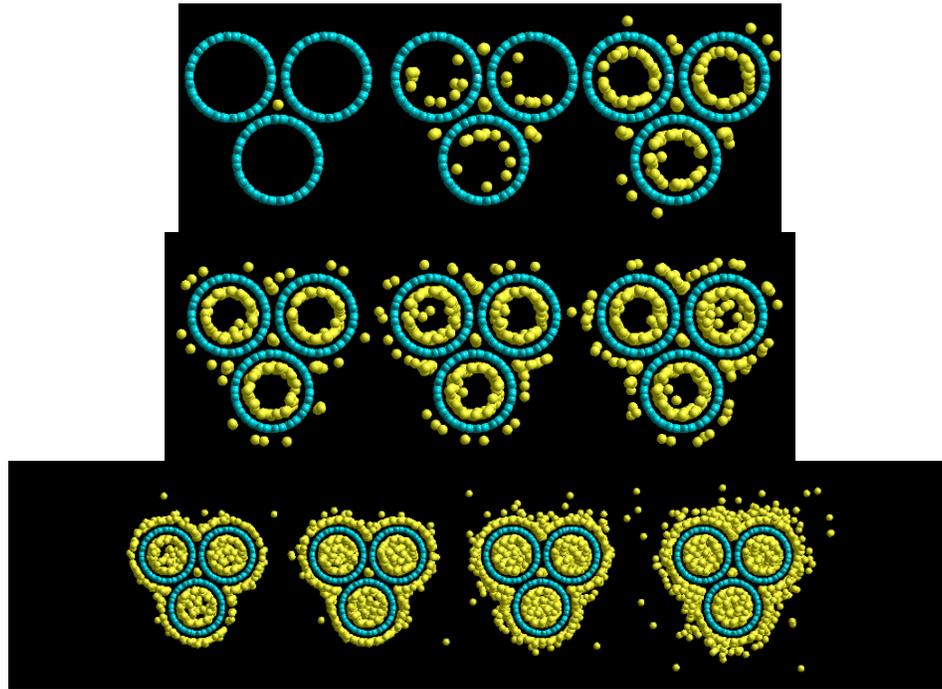


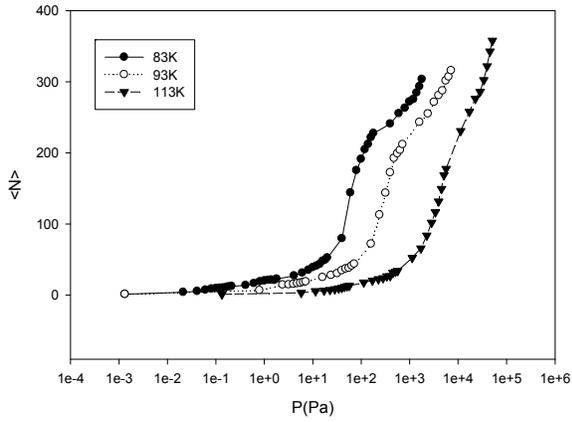
Figura 5-30 Imagen del proceso de adsorción para el arreglo 15,15.

Nanotubos cerrados

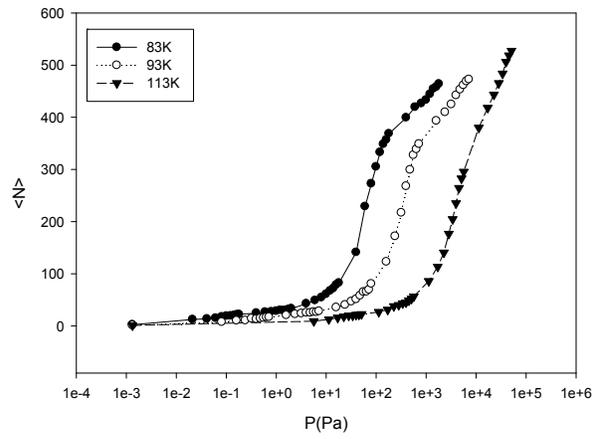
Las isothermas y los calores isostéricos para las estructuras cerradas se muestran en las figuras siguientes, no se observa gran diferencia en las isothermas, en términos de

un cubrimiento relativo, tomando como referencia el número de moléculas con el cual se llena la primer monocapa.

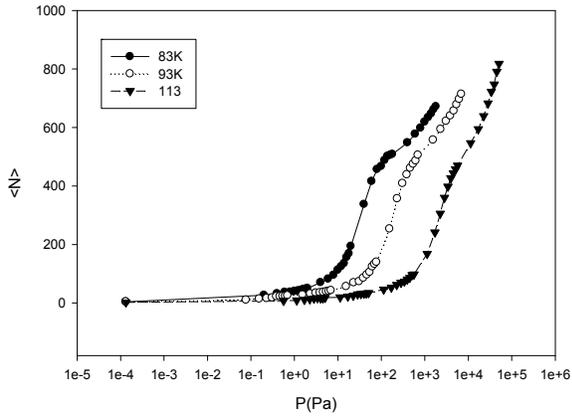
Isoterma-7,7-Cerrado



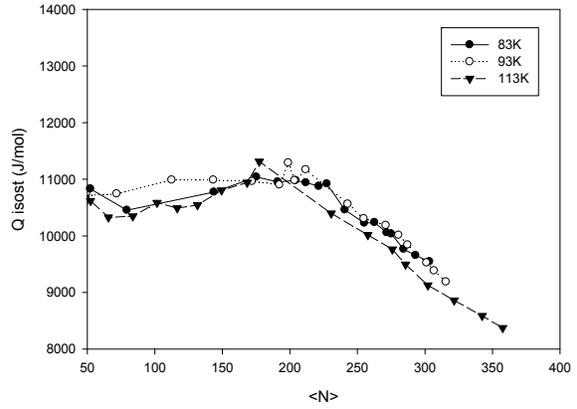
Isotermas 12,12 Cerrados



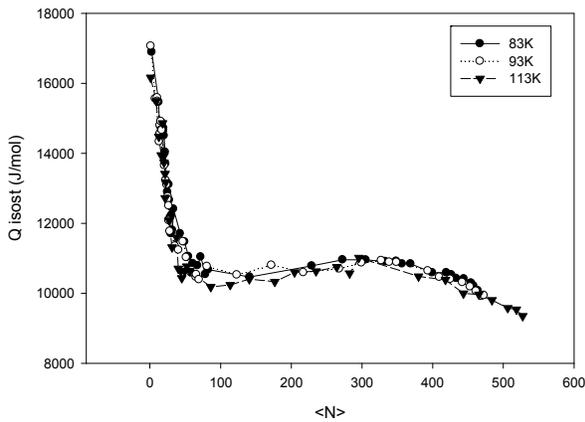
Isoterma 15,15-Cerrado



Q isost-7,7-Cerrado



Q isost - 12,12 - Cerrados



Qisost-15,15-Cerrado

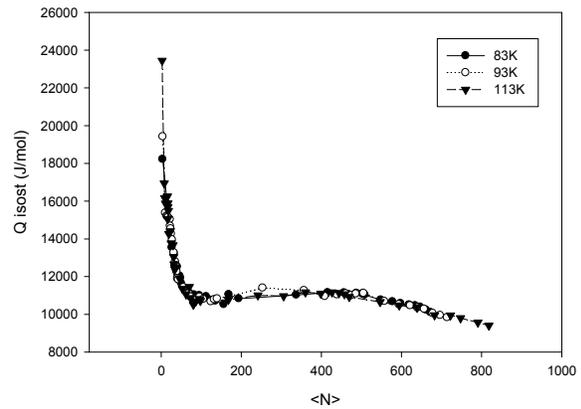


Figura. 5-31 Isotermas y Calores isostéricos para los nanotubos cerrados.

La principal diferencia se observa en los calores isostéricos para los nanotubos (15,15), debido a que estos nanotubos, aún con estructuras cerradas, poseen un sitio de alta energía en los canales intersticiales, que son los primeros sitios en llenarse.

Para las otras dos estructuras, (7,7) y (12,12), las moléculas de metano se adsorben sobre los sitios G y luego sobre la superficie externa de los nanotubos. Es por esto que sus perfiles energéticos son muy parecidos entre sí, luego de normalizar los cubrimientos, tomando como referencia el número de moléculas adsorbidas en la primer monocapa de los nanotubos.

Nanoconos abiertos y cerrados

A bajas presiones, los sitios de mayor energía se encuentran en la parte interior de las puntas de los nanoconos. Y con el aumento de la presión se va llenando toda la parte interna, al mismo tiempo que comienza la adsorción en la parte externa sobre los “canales intersticiales” formados por los conos, en la zona de la base. Estos son sitios de alta energía, con una energía similar a la que poseen los sitios G en los nanotubos regulares de carbón. La principal diferencia entre los sitios G de las dos estructuras (SWNT y SWNH) radica en la extensión de los mismos, es decir, los sitios G de los nanotubos se encuentran a lo largo de toda la estructura, mientras que los sitios G en los nanoconos solamente se encuentran en la base de los mismos, y a medida que aumenta la altura, la energía de adsorción disminuye.

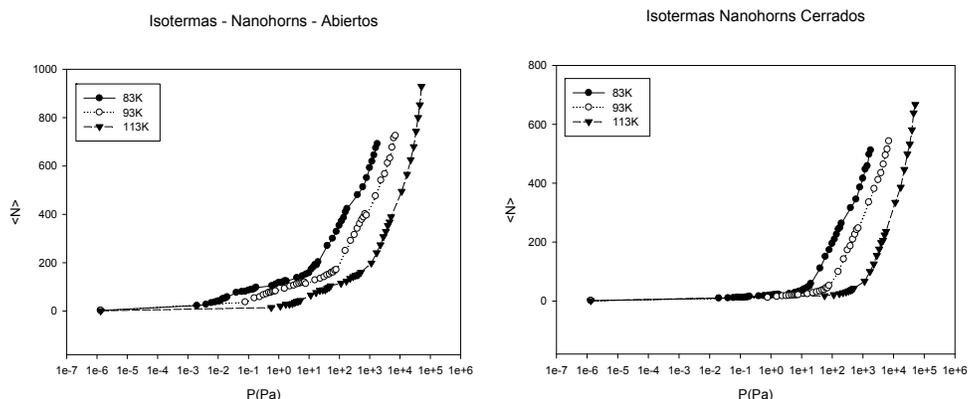


Figura 5-32 Isothermas para los nanoconos.

Una vez que se llenó la parte interior de los nanoconos, las moléculas de metano continúan adsorbiéndose sobre la superficie externa de los SWNH, y la parte inferior de los canales intersticiales formados por el espacio que queda entre los tres nanoconos. A presiones medias, los canales intersticiales se llenan y las moléculas de

metano crean un nuevo sitio de adsorción sobre los G y los IC. Esto ocurre tanto para los SWNH abiertos como para los cerrados.

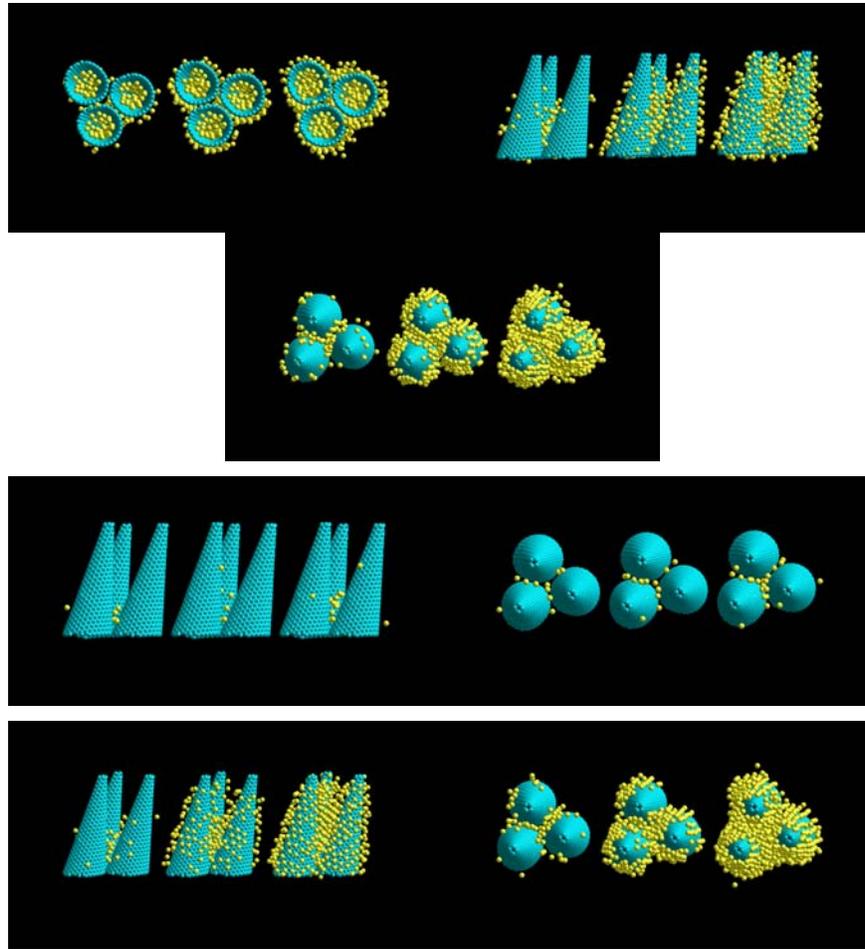


Figura 5-33 Imagen del proceso de adsorción para el arreglo de nanoconos.

El calor isostérico para los SWNH abiertos muestra que a bajos cubrimientos, la energía de adsorción es alta, para luego disminuir abruptamente. Esta energía alta corresponde al llenado de la parte interior de los SWNH. Inmediatamente después de haber caído, se produce una nueva subida en los valores de los calores, alrededor de $\langle N \rangle = 100$, en esta zona, ya se llenó el interior de los SWNH, y las moléculas comienzan a adsorberse en los canales intersticiales. Luego, el calor isostérico disminuye, indicando que la adsorción se realiza sobre sitios menos energéticos.

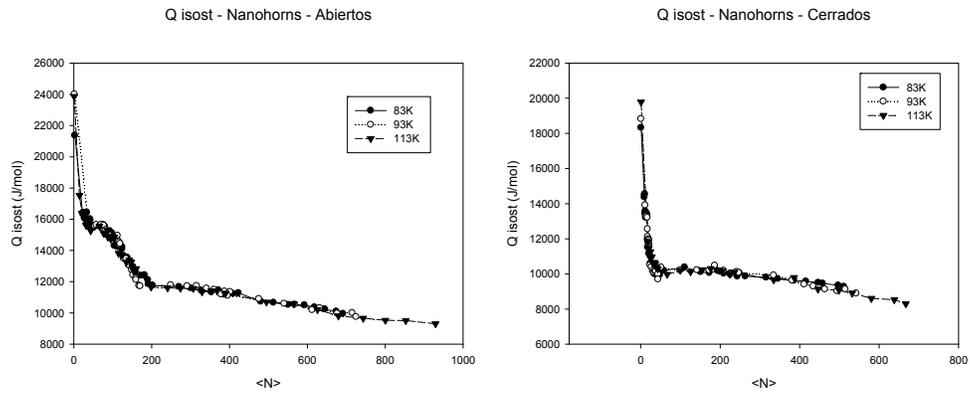


Figura 5-34 Calores isostéricos para los nanotubos cerrados.

Un perfil similar se observa para los SWNH cerrados. El valor límite a bajos cubrimientos corresponde a la adsorción de metano sobre la base de los IC, justo en la zona donde se encuentran los 3 SWNH. Luego, el calor isostérico disminuye suavemente.

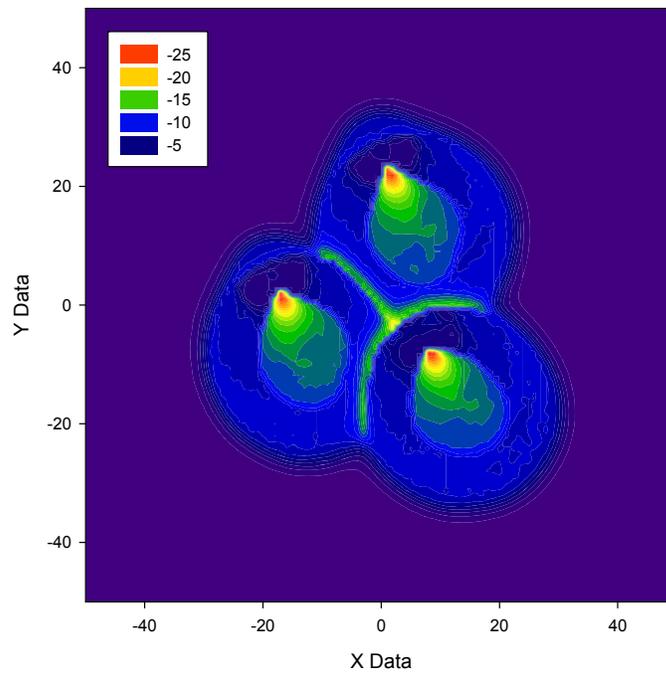


Figura 5-35 Mínimos de energía para el arreglo de nanoconos.

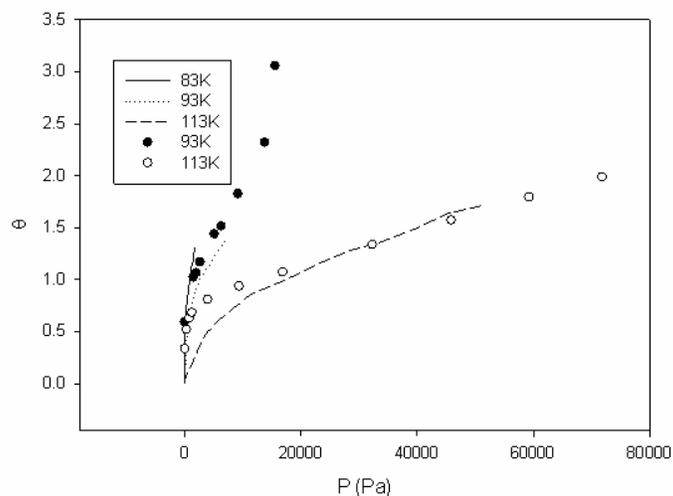


Figura 5-36 Resultados de las isoterma de adsorción a distintas temperaturas. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas los datos de las simulaciones.

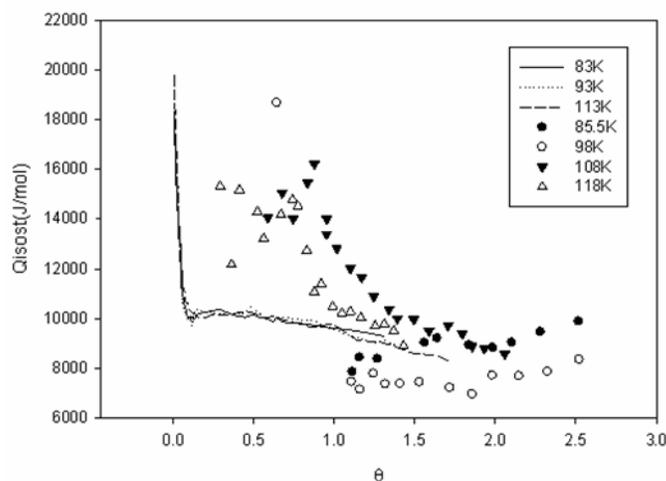


Figura 5-37 Resultados de los calores isostéricos a distintas temperaturas. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas los datos de las simulaciones.

En las figuras 5.36 y 5.37 se muestran los resultados experimentales y simulados de las isoterma de adsorción y los calores isostéricos en función del grado de cubrimiento, respectivamente.

A partir de los resultados de las simulaciones se observa que a bajas presiones comienza la adsorción en la parte externa sobre los “canales intersticiales” formados por los conos, en la zona de la base. Estos son sitios de alta energía, con una energía similar a la que poseen los sitios G en los nanotubos regulares de carbón. Como ya se señaló, la principal diferencia entre los sitios G de las dos estructuras (SWNT y SWNH) radica en la extensión de los mismos, es decir, los sitios G de los nanotubos se encuentran a lo largo de toda la estructura, mientras que los sitios G en los

nanoconos solamente se encuentran en la base de los mismos, y a medida que aumenta la altura, la energía de adsorción disminuye.

Luego, las moléculas de metano continúan adsorbiéndose sobre la superficie externa de los SWNH, y la parte inferior de los canales intersticiales formados por el espacio que queda entre los tres SWNH. A presiones medias, los canales intersticiales se llenan y las moléculas de metano crean un nuevo sitio de adsorción sobre los G y los IC.

El valor límite del calor isostérico a bajos cubrimientos corresponde a la adsorción de metano sobre la base de los IC, justo en la zona donde se encuentran los 3 SWNH. Luego, el calor isostérico disminuye suavemente. Este comportamiento se observa en todas las temperaturas estudiadas en las simulaciones, siendo los valores observados muy parecidos entre sí, mientras que los valores obtenidos experimentalmente muestran cierta dependencia con la temperatura. Esto indica que las estructuras de los nanoconos experimentales poseen heterogeneidades o impurezas.

Comparación con grafito

Siempre tomando como referencia el número de moléculas de grafito en la figura se compararon las isotermas para los tres tipos de nanotubos abiertos, y el calor isostérico de adsorción, todas a 113 K.

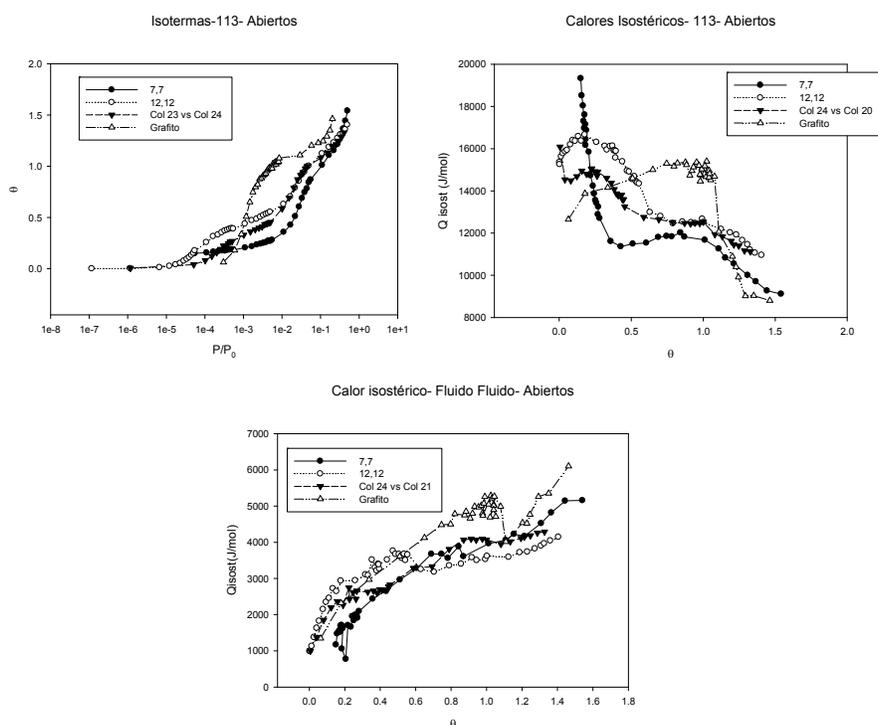


Figura. 5-38 a) Isotermas b) calor isostérico de adsorción c) contribución fluido-fluido para los tres tipos de nanotubos abiertos a 113 K.

Se observa que en el caso del grafito, se llega a la monocapa a una presión inferior que en el caso de los nanotubos, asimismo, el calor isostérico cuando se forma la monocapa es mayor para el grafito que para los nanotubos.

Esto se debe a las contribuciones gas-sólido y gas-gas. La mayor interacción gas-sólido que existe en la zona de la monocapa se debe a que los nanotubos son de pared simple, mientras que el grafito está compuesto por varias láminas de grafeno. Otro efecto importante es el de la curvatura, que hace que las interacciones gas-gas sean más fuertes en el grafito que en los nanotubos. Al formarse la monocapa, el número de moléculas vecinas en la superficie plana del grafito es mayor, en cambio, en el caso de los nanotubos, en la zona de la monocapa externa, cada molécula de metano está rodeada en promedio por un número menor de moléculas vecinas.

El caso contrario se observa en la zona de bajos cubrimientos, donde la curvatura favorece las interacciones entre moléculas vecinas y por lo tanto se ve un aumento en la contribución gas-gas del calor isostérico.

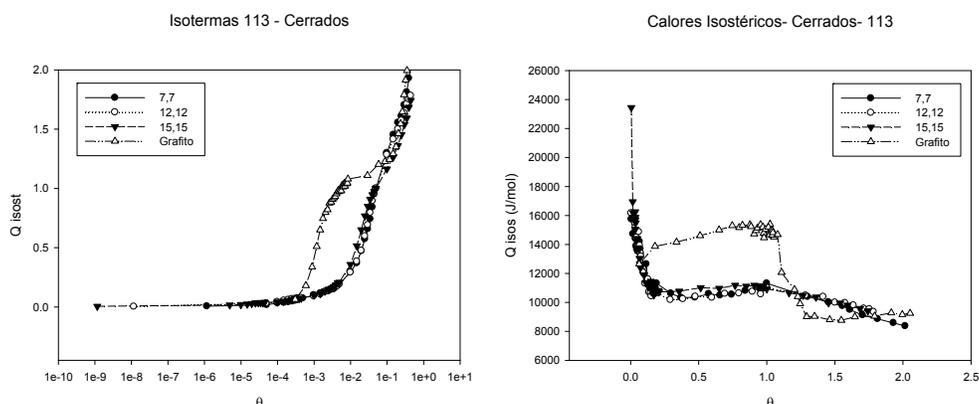


Figura 5-39 a) Isotermas b) calor isostérico de adsorción para los tres tipos de nanotubos abiertos a 113 K.

Adsorción de metano sobre nanotubos defectuosos de paredes dobles

Se simularon los siguientes nanotubos de doble pared: 5,5@10,10; 10,10@15,15 y 15,15@20,20. Los mismos se colocaron formando un arreglo triangular, de acuerdo con imágenes TEM obtenidas en la literatura. La distancia entre los nanotubos fue de 3.4 Å. De esta forma se consigue trabajar con el mínimo racimo que posee todas las características del sistema real.



Figura 5-40 Estructuras originales de los nanotubos de doble pared utilizados en las simulaciones.

Para obtener los distintos grados de defectos superficiales, se eliminaron en forma aleatoria los átomos que componían los nanotubos exteriores, de acuerdo a los siguientes porcentajes: 25%, 50% y 75%.

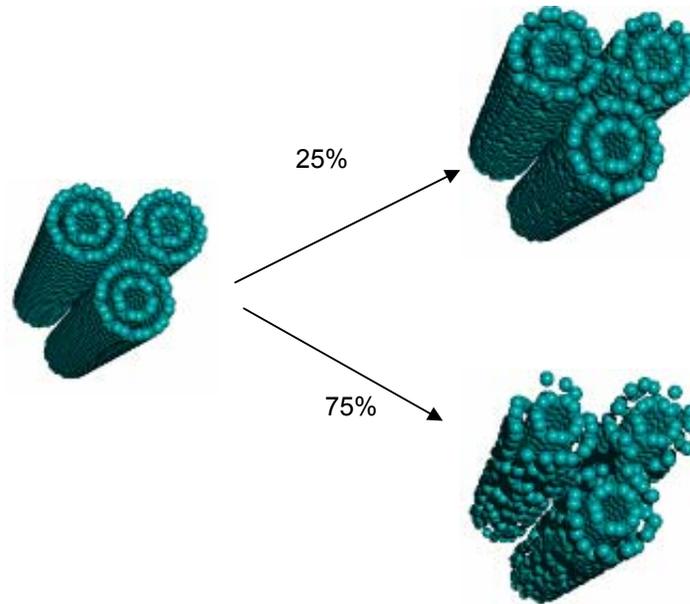


Figura 5-41 Esquema de las estructuras originales y modificadas.

En la figuras 5.42 se muestran las isothermas de adsorción para los nanotubos 5,5@10,10 a 83K para los distintos grados de heterogeneidades.

En la figura 5.42, se observa la formación de una pequeña rodilla, que corresponde al llenado de la monocapa alrededor del manojó de los nanotubos. Esta monocapa se completa a presiones bajas en los nanotubos que no poseen defectos; a presiones un poco más altas para los nanotubos con un 25% de defectos y no se observa en forma bien definida para los nanotubos con 50%. En el caso de los nanotubos con 75% de defectos directamente se produce la condensación a presiones muy altas, sin que la monocapa externa haya sido completada.

Nanotubos 5,5@10,10

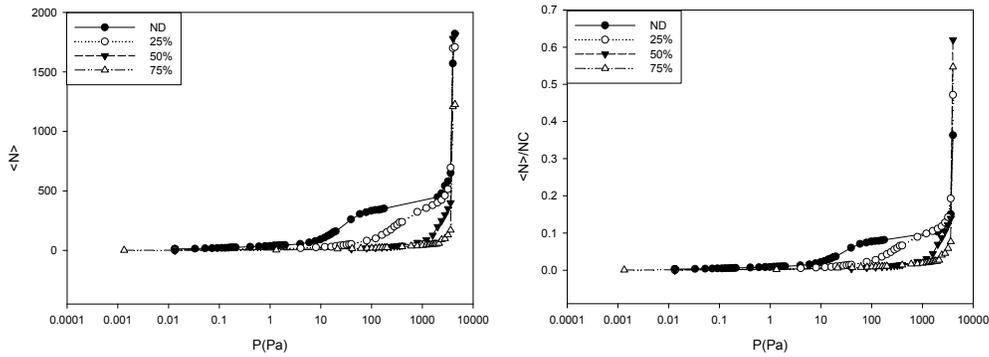


Figura 5-42 Isothermas adsorción para los nanotubos abiertos 5,5@10,10. a) 83K b) 113K

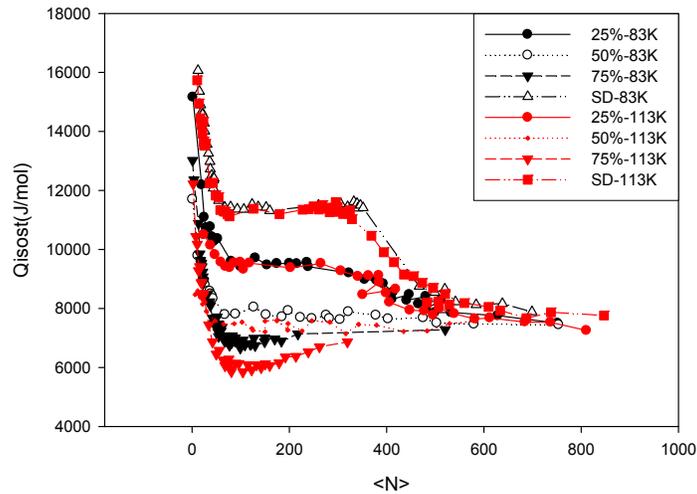


Figura 5-43 Calor isostérico de adsorción para los nanotubos abiertos 5,5@10,10.

En la figura 5.43 se muestran los perfiles de los calores isostéricos. Se observa que en todos los casos existen tres zonas bien definidas. A bajos cubrimientos el calor isostérico es alto, sin embargo, cae abruptamente hasta 11.5 KJ/mol, 9.5 KJ/mol, 8.0 KJ/mol y 6.7 KJ/mol a medida que aumenta la heterogeneidad del sustrato. En este punto se observa un plateau en el perfil de los calores, para luego volver a caer en el caso de los nanotubos sin defectos. En los nanotubos con defectos de 25% el calor isostérico disminuye en forma continua. En los nanotubos de 50% el calor se mantiene constante, mientras que para los de 75% el calor aumenta levemente con el cubrimiento. Hasta que todos los perfiles llegan al mismo valor límite de 8 KJ. El valor del calor isostérico en la zona media es similar al encontrado en manojos de nanotubos (10,10).

Las isothermas a 113 K muestran una tendencia similar a las observadas a 83 K, si bien los escalones que se observan son menos pronunciados.

Al comparar los perfiles de los calores isostéricos a dos temperaturas distintas, se observan diferencias, siendo de menor magnitud a medida que aumenta la temperatura. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que a menor temperatura, las moléculas de metano son capaces de explorar una mayor cantidad de sitios.

Las contribuciones gas-gas son similares, y a bajos cubrimientos no dependen de la heterogeneidad del sustrato. A cubrimientos más grandes la mayor interacción gas-gas se da en los sustratos que poseen un 75% de defectos. Las interacciones gas-gas no dependen de la temperatura, ya que a las dos temperaturas de trabajo las contribuciones gas-gas son muy similares entre sí para los sustratos estudiados.

Nanotubos 10,10@15,15

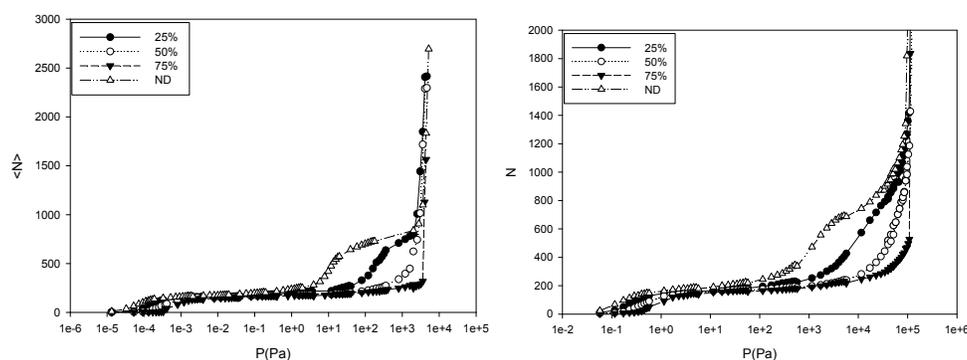


Figura 5-44 Isothermas de adsorción para los nanotubos abiertos 10,10@15,15. a) 83K b) 113K

Las isothermas obtenidas para los nanotubos 10,10@15,15 muestran unas tendencias similares a las que se observan para las isothermas de los nanotubos 5,5@10,10; es decir, el número de moléculas adsorbidas disminuye a medida que aumenta la cantidad de defectos superficiales. A diferencia de los nanotubos 5,5@10,10, los nanotubos 10,10@15,15 poseen la capacidad de poder llenar el espacio interior de los nanotubos internos. Esto se observa en la región de bajas presiones para las cuatro estructuras consideradas. El llenado comienza a presiones más bajas en los nanotubos sin defectos debido a que, como se observa en los calores isostéricos, la interacción gas-sólido es mayor.

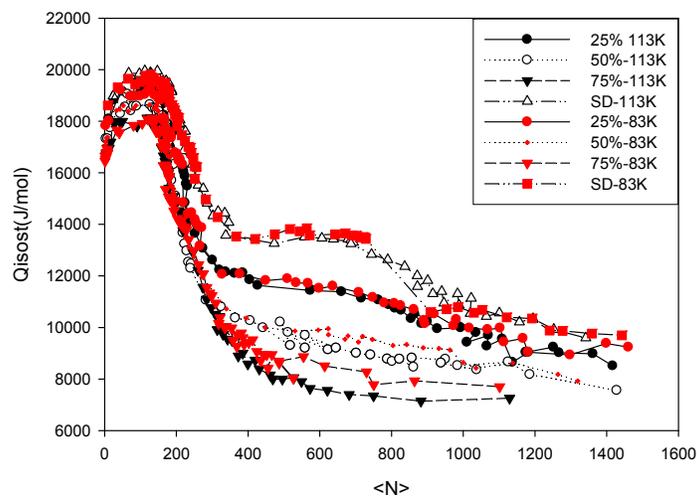


Figura 5-45 a) Calor isostérico de adsorción para los nanotubos abiertos 10,10@15,15.

La primer monocapa también se completa a presiones menores en el caso de los nanotubos sin defectos. En esta zona se observan las mismas tendencias en los calores isostéricos que en los nanotubos 5,5@10,10. El calor isostérico se mantiene constante en los nanotubos sin defectos, lo que evidencia la equivalencia de todos los sitios de adsorción, mientras que en los nanotubos heterogéneos el calor disminuye de forma continua, es decir que primero se llenan los sitios de mayor energía, como es de esperar.

Al igual que en los manojos de nanotubos de paredes simples, el llenado de la segunda monocapa comienza sobre los sitios G.

Las contribuciones gas-gas en los calores isostéricos muestran que en la zona de llenado del interior de los nanotubos son las mismas para todas las estructuras consideradas, llegando a un máximo cuando se completa. Sin embargo, en la zona de llenado de la monocapa externa existe un aumento que es función de la cantidad de defectos superficiales, siendo máximo para los nanotubos que poseen 75% de defectos.

A 113 K el llenado de las monocapas no se produce mediante un mecanismo de capa-a-capas sino que se hacen en forma continua, como se observa tanto en las isotermas como en los calores isostéricos. El perfil del calor isostérico para las contribuciones gas-gas muestra una menor diferencia para los distintos sustratos entre sí que en el caso de las contribuciones a gas-gas a 83 K.

A cubrimientos relativamente altos, el perfil del calor isostérico para el nanotubo 75% es claramente el de un material heterogéneo.

A 113 K el calor isostérico total es menor que a 83 K para los sustratos con heterogeneidades, sin embargo, la diferencia observada es menor que en el caso de los nanotubos 5,5@10,10.

Nanotubos 15,15@20,20

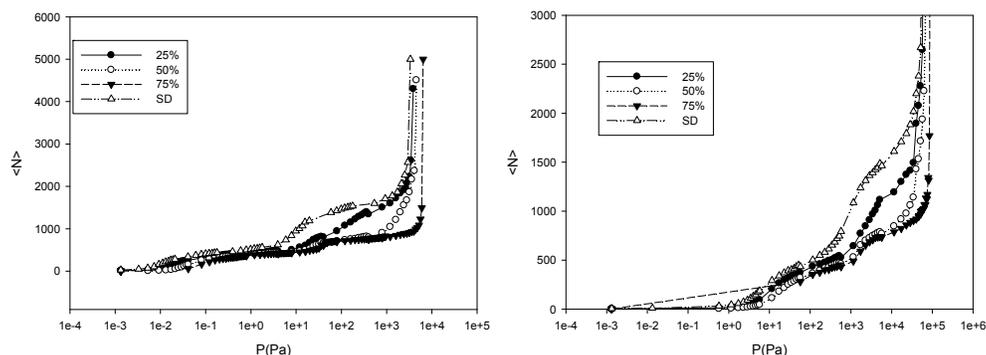


Figura 5-46 Isothermas de adsorción para los nanotubos abiertos 15,15@20,20. a)83K b)113K

Las isothermas, a diferencia de lo que ocurría en los nanotubos de menor diámetro, son muy distintas entre sí, y a partir de los calores isostéricos y los “snapshots” obtenidos de las simulaciones se puede observar que los mecanismos de llenados son muy distintos entre sí.

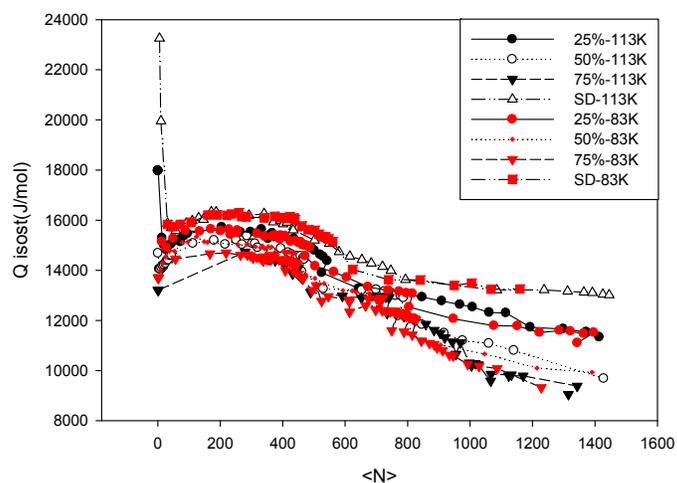


Figura 5-47 Calor isostérico de adsorción para los nanotubos abiertos 15,15@20,20.

En los nanotubos que no poseen defectos, la secuencia de llenado es la siguiente:

A muy bajas presiones se produce el llenado de los canales intersticiales (IC) y los surcos (G), luego se comienza a llenar la primera monocapa interior de los nanotubos, un vez que se completó la monocapa interior comienza el llenado de la monocapa externa, posteriormente se llena la segunda monocapa interna de los nanotubos; y finalmente se comienza a formar la segunda monocapa sobre los sitios G.

En los nanotubos con 25% de defectos, primero se llenan los canales intersticiales, luego el interior de los nanotubos y casi simultáneamente los sitios G. A presiónes más altas comienza a formarse la segunda monocapa en el interior de los nanotubos y finalmente se produce la adsorción sobre la superficie (S).

En los nanotubos que poseen un 50% de defectos, la adsorción comienza sobre el interior de los nanotubos, luego sobre los canales intersticiales (IC) y sigue en los sitios G. Al igual que en el caso anterior el llenado del interior de los nanotubos se produce antes de que se complete la adsorción sobre la superficie.

En los nanotubos con 75% de defectos superficiales el llenado total del interior de los nanotubos se produce antes de que comience la adsorción sobre los sitios G. En esta estructura, la formación de la segunda monocapa sobre los sitios G se da antes de que se complete la adsorción sobre la superficie (S).

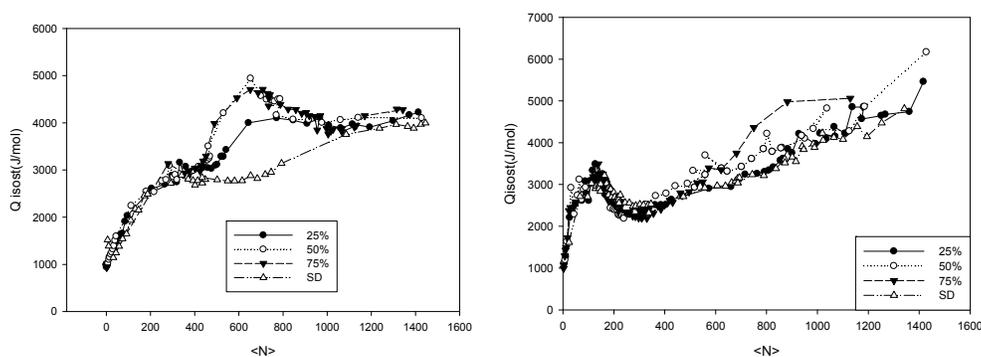


Figura 5-48 Contribución fluido-fluido al calor isotérico de adsorción para los nanotubos abiertos a) 15,15@20,20 b) 10,10@15,15.

La contribución gas-gas en los nanotubos muestra que el estado de la fase adsorbida es muy distinto y depende en gran medida del grado de heterogeneidad del sustrato. Mientras que en los otros nanotubos, la interacción gas-gas es aproximadamente constante.

Conclusiones

El análisis de los resultados obtenidos muestran que:

En la adsorción sobre superficies de grafeno con cierta curvatura, el mínimo de las curvas de energía potencial no se modifica con la curvatura de dicha superficie.

En todos los casos los valores de energía resultan inferiores a los obtenidos experimentalmente.

La base adoptada para realizar estos cálculos da una buena descripción alrededor del punto de equilibrio, pero en regiones muy alejadas de la superficie la aproximación falla mostrando oscilaciones.

Los parámetros que resultan de ajustar un potencial 12-6 de Lennard-Jones no muestran ninguna dependencia importante con la curvatura en el rango de los nanotubos considerado.

Mediante la descripción de las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre nanotubos y nanoconos de carbono abiertos y cerrados, se tienen los componentes básicos para estudiar los nanocuernos. El mecanismo de llenado de los poros interiores es distinto en estas estructuras, siendo el llenado de los nanotubos un mecanismo por capas, mientras que el llenado de los nanoconos es progresivo, desde zonas de mayor potencial, cerca del vértice, hacia las zonas de menor potencial, próximas a la base. Por el contrario, la adsorción sobre la superficie es igual para ambas estructuras.

La pequeña diferencia que se observa en el calor isostérico en las superficies cerradas se debe exclusivamente a la topografía de los sustratos. En las superficies abiertas, la diferencia en el calor isostérico de adsorción es mucho mayor, siendo mayor para el nanocono que para el nanotubo a bajas presiones. Esto se debe a que los nanoconos poseen una zona de gran energía potencial cerca de su vértice.

Al abrir los sustratos, es decir, al permitir el acceso a los espacios interiores, se ve que los nanotubos poseen mayor capacidad de adsorción, porque los nanoconos en las proximidades del vértice, a pesar de contar con una zona de gran energía potencial, tienen una región inaccesible a las moléculas de nitrógeno.

Obtuvimos las isothermas experimentales y determinamos el calor isostérico para metano adsorbido en nanotubos cerrados en los extremos.

Nuestros resultados se encuentran en acuerdo con otros reportados previamente para este sistema. Los resultados de la adsorción se pudieron interpretar asignando alta energía de adsorción a los surcos o sitios G (groove), los defectos intersticiales (IC) inducidos de pequeño diámetro, y baja energía de adsorción

sobre la superficie de los nanotubos, además de suponer un pequeño porcentaje de nanotubos abiertos.

Realizamos cálculos ab initio y de mecánica molecular para poder estimar la energía de adsorción de todos los sitios posibles de adsorción en los manojos homogéneos. Encontramos que para los nanotubos menor diámetro los sitios G son más energéticos que los sitios S. Cuando el diámetro es mayor que 20 Å la mayor energía de adsorción se encuentra en los canales intersticiales. Cuando los nanotubos son abiertos, la mayor energía se encuentra en el interior de los nanotubos.

Todos los escenarios que tratan de dar una descripción completa del proceso de adsorción son fuertemente dependientes del diámetro de los nanotubos. Esta dependencia sugiere puede ser más útil clasificar a los manojos de acuerdo a su diámetro, de forma análoga a la que se usa para la clasificación de los poros en los carbones activados.

Para nanotubos cerrados, el mecanismo completo sería como sigue: la adsorción comienza como cadena lineal (proceso unidimensional) en los sitios de mayor energía de adsorción. Estos sitios son los sitios G en el caso de los nanotubos más pequeños, pero por arriba de un diámetro crítico (que es diferente de acuerdo al tamaño de molécula que se adsorba) los sitios IC se vuelven más relevantes. Después que estos sitios se han llenado la adsorción comienza en la superficie de los nanotubos (adsorción bidimensional).

En el caso de los tubos abiertos, el mecanismo es más complejo. Mientras que para los muy angostos se puede asumir que en interior ocurre un proceso 1D y se llena primero, en los más anchos se llena el interior luego que los IC son completamente ocupados.

Dependiendo del diámetro de los nanotubos los valores de las energías de adsorción en el interior son comparables a los valores de los sitios G. Los sitios externos en la superficie siempre tienen la energía más baja de adsorción.

Al comparar las isothermas simuladas con aquellas obtenidas para el grafito notamos que la monocapa en el grafito se completa a una presión menor que la correspondiente a los nanotubos, y que el calor isostérico en la superficie mayor para el grafito. Esto se debe a la mayor interacción gas-sólido, ya que los nanotubos solo poseen una pared, mientras que el grafito se compone de muchas capas de grafeno. Además, se debe tomar en cuenta la interacción gas-gas ya que, debido a la curvatura, los nanotubos poseen un menor número de vecinos que en el caso del grafito y por lo tanto se reduce su interacción.

Los resultados obtenidos confirman la calidad del modelo atómico al analizar las fases adsorbidas en todo el rango de presiones y muestra que para poder tener

una completa descripción de la adsorción en los nanotubos de simple pared (SWNT) HiPco es importante tomar en cuenta la presencia de impurezas, como así también la contribución de manojos abiertos en los manojos.

El grado de heterogeneidad de los nanotubos dobles determina fuertemente el mecanismo de adsorción, principalmente en lo que respecta a las interacciones fluido-fluido.

Este comportamiento puede ser seguido mediante el análisis de las isotermas de adsorción, como así también por el comportamiento de los calores isostéricos de adsorción en función de la temperatura.

REFERENCIAS

- ¹Bhatia, S. K. y Myers, A. L., Optimum Conditions for Adsorptive Storage Langmuir, 22(4), 1688-1700, (2006).
- ² Arora, G. y Sandler, S., Nanoporous carbon membranes for separation of nitrogen y oxygen: Insight from molecular simulations, Fluid Phase Equilibria, 259(1),3-8, (2007).
- ³Niyogi, S. et al., Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes ,Acc. Chem. Res., 35(12), 1105 - 1113, (2002)
- ⁴Albesa, A. G., Llanos, J. L. y Vicente, J. L, Comparative Study of Methane Adsorption on Graphite, .Langmuir, 24(8),3836 - 3840, (2008).
- ⁵ Cheng, H., Cooper, A. C., Pez, G. P., Kostov, M. K., Piotrowski, P., y Stuart S. J., Molecular Dynamics Simulations on the Effects of Diameter y Chirality on Hydrogen Adsorption in Single Walled Carbon Nanotubes, J. Phys. B, 109,3780-3786, (2005).
- ⁶ Wang, Q. y Johnson, J., Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes y idealized carbon slit pores J. Chem. Phys. 110 (1), 577-586 (1999).
- ⁷ Kostov, M. K., Cheng, H., Cooper, A. C., y Pez, G. P., Influence of Carbon Curvature on Molecular Adsorptions in Carbon-Based Materials: A Force Field Approach, Phys. Rev. Lett., 89 (14),146105-1-4, (2002.).
- ⁸ Iijima, S. Nature (London) 1991, 354, 56.
- ⁹ Migone, A.D.; Talapatra, S. In Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology; Nalwa, H.S. Ed.; American Scientific, Los Angeles, 2004.
- ¹⁰ Albesa, A.G.; Llanos, J.L.; Vicente, J.L. Langmuir. 2008, 24, 3836.
- ¹¹ Talapatra, S.; Migone, A.D. Phys. Rev. B. 2002, 65, 045416.
- ¹² Muris, M.; Dufau, N.; Bienfait, M.; Dupont-Pavlovsky, N.; Grillet, Y.; Palmari, J.P. Langmuir. 2000, 16, 7019.
- ¹³ Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P. Eds. Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications. Springer-Verlag: Berlin, 2001.

-
- ¹⁴ Bronikowski, M.J.; Willis, P.A.; Colbert, D.T.; Smith, K.A.; Smalley, R.E. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2001, 19, 1800.
- ¹⁵ (11) Journet, C.; Bernier, P. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 1998, 67, 1.
- ¹⁶ (20) Stan, G.; Cole, M.W. *Surface Science.* 1998, 395, 280.
- ¹⁷ (21) Weber, S.E.; Talapatra, S.; Journet, C.; Zambano, A.Z.; Migone, A.D. *Phys. Rev. B.* 2000, 61,
- ¹⁸ (12) Agnihotri, S.; Mota, J.P.B.; Rostam-Abadi, M.; Rood, M.J. *Langmuir.* 2005, 21, 896.
- ¹⁹ Du, W.F.; Wilson, L.; Ripmeester, J.; Dutrisac, R.; Simard, B.; Deommee, S. *Nano Lett.* 2002, 2, 343.
- ²⁰ Kim, S.; Chen, L.; Johnson, J.K.; Marand, E. *J. Membr. Sci.* 2007, 294, 147.
- ²¹ Bienfait, M.; Zeppenfeld, P.; Dupont-Pavlovsky, N.; Muris, M.; Johnson, M.R.; Wilson, T.; DePies, M.; Vilches, O.E. *Phys. Rev. B.* 2004, 70, 035410.
- ²² Kuznetsova, A.; Yates Jr., J.; Liu, J.; Smalley, R.E. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 4180.
- ²³ Iijima, S.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kokai, F.; Takahashi, K. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 309, 165-170.
- ²⁴ Murata, K.; Kaneko, K.; Kokai, F.; Takahashi, K.; Yudasaka, M.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 331, 14-20
- ²⁵ Murata, K.; Kaneko, K.; Steele, W.A.; Kokai, F.; Takahashi, K.; Kasuya, D.; Yudasaka, M.; Iijima, S. *Nano Lett.* 2001, 1, 197-199
- ²⁶ Yamaguchi, T.; Bandow, S.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 389, 181-185.
- ²⁷ Bekyarova, E.; Kaneko, K.; Yudasaka, M.; Kasuya, D.; Iijima, S.; Huidobro, A.; Rodriguez-Reinoso, F. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 4479-4484.
- ²⁸ Yudasaka, M.; Fan, J.; Miyawaki, J.; Iijima, S. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 8909-8913.
- ²⁹ Yang, C.-M.; Noguchi, H.; Murata, K.; Yudasaka, M.; Hashimoto, A.; Iijima, S.; Kaneko, K. *Adv. Mater.* 2005, 17, 866-870.

-
- ³⁰ Bekyarova, E.; Murata, K.; Yudasaka, M.; Kasuya, D.; Iijima, S.; Tanaka, K.; Kanoh, H.; Kaneko, K. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 4681-4684.
- ³¹ Murata, K.; Hashimoto, A.; Yudasaka, M.; Kasuya, D.; Kaneko, K.; Iijima, S. *Adv. Mater.* 2004, 16, 1520-1522.
- ³² Nisha, J.A.; Yudasaka, M.; Bandow, S.; Kokai, F.; Takahashi, K.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 328, 381-386.
- ³³ Bekyarova, E.; Hashimoto, A.; Yudasaka, M.; Hattori, Y.; Murata, K.; Kanoh, H.; Kasuya, D.; Iijima, S.; Kaneko, K. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 3711-3714.
- ³⁴ T. Ohba, K. Murata, K. Kaneko, W.A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka and S. Iijima. *Nano Letters* (2001), Vol. 1, No.7, pp. 371-373
- ³⁵ Krungleviciute V, Aldo D. Migone AD, Pepka M, *Carbon* 47 (2009) 769 –774
- ³⁶ Krungleviciute V, Calbi MM, Wagner JA, Migone AD *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (15), pp 5742–5746
- ³⁷ R. Pfeiffer, T. Pichler, Y.A. Kim and H. Kuzmany, *Top Appl Phys* 111 (2008), pp. 495–530
- ³⁸ J.-C. Charlier, J.-P. Michenaud, *Phys. Rev. Lett.* 70, 1858–1861 (1993) 496, 509
- ³⁹ E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent and A. Rousset, *J. Mater. Chem.* 10 (2000), p. 249[4] E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney and C. Laurent, *Chem. Commun.* 12 (2003), p. 1442
- ⁴⁰ L.J. Ci, Z.L. Rao, Z.P. Zhou, D.S. Tang, Y.Q. Yan, Y.X. Liang, D.F. Liu, H.J. Yuan, W.Y. Zhou, G. Wang, W. Liu and S.S. Xie, *Chem. Phys. Lett.* 359 (2002), p. 63.
- ⁴¹ J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, E.P. Krinichnaya, A.V. Krestinin, R.O. Loutfy, A.P. Morawsky, V.E. Muradyan, E.D. Obraztsova, J. Sloan, S.V. Terekhov and D.N. Zakharov, *Carbon* 39 (2001), p. 76
- ⁴² S. Bandow, T. Hiraoka, T. Yumura, K. Hirahara, H. Shinohara and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* 384 (2004), p. 320.

-
- ⁴³ M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus: *Nature* 433,476 (2005) 498, 499.
- ⁴⁴ S. Osswald, E. Flahaut, H. Ye, Y. Gogotsi:, *Chem. Phys. Lett.* 402, 422–427 (2005) 498.
- ⁴⁵ S. Osswald, E. Flahaut, Y. Gogotsi:, *Chem. Mater.* 18,1525–1533 (2006) 498
- ⁴⁶ Lixiang Li, Feng Li, Chang Liu and Hui-Ming Cheng , , *Carbon* Volume 43, Issue 3, 2005, Pages 623-629
- ⁴⁷ H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, Y. J. Kim, K. Tantrakarn, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus: *Chem. Phys. Lett.* 414, 444–448 (2005) 500, 519
- ⁴⁸ Riccardo Marega, Gianluca Accorsi, Moreno Meneghetti, Andrea Parisini, Maurizio Prato and David Bonifazia, *Carbon* Volume 47, Issue 3, March 2009, Pages 675-682
- ⁴⁹ Talapatra, S. and Migone, A. D. *Phys. Rev. B* 2002, 65, 045416
- ⁵⁰ Agnihotri, S., Zheng, Y., Mota, J. P. B., Ivanov, I. and Kim, P. J. *Phys. Chem. C* 2007, 111, 13747
- ⁵¹ Alberto G. Albesa, Edgardo A. Fertitta and Jos L. Vicente*, *Langmuir*, Article ASAP
DOI: 10.1021/la902192a
- ⁵² Efficient H₂ Adsorption by Nanopores of High-Purity Double-Walled Carbon Nanotubes *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128 (39), pp 12636–12637
- ⁵³ Bhatia, S.K. y A.L. Myers; *Langmuir*: 22(4), 1688-1700 (2006).
- ⁵⁴ Zuttel, A.; *Materials Today*: 6(9), 24-33 (2003).
- ⁵⁵ Vilaplana, A.F.; *J. Chem. Phys.*: 122, 214724-1-7 (2005).
- ⁵⁶ Colomer, J.F. y otros seis autores; *Chem. Commun.*: 9/03142A, 1343-1344 (1999).
- ⁵⁷ Wang, Y. y J.P. Perdew; *Phys. Rev B*: 44(24), 13298-13307 (1991).
- ⁵⁸ Frisch, M. J. y otros 74 autores; *Gaussian 03, Revision B.02*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- ⁵⁹ Boys, S. F. y Bernardi, F., *Molecular Physics*. 19(4), 553-566,(1970).

-
- ⁶⁰ Okamoto, Y. e Y. Miyamoto;, J. Phys. Chem. B: 05(17), 3470-3474 (2001).
- ⁶¹ Wei B.-Y. y otros 4 autores; 81,126–133, (2003)
- ⁶² Talapatra, S. y A.D. Migone;, Phys. Rev. B: 65(4), 045416 (2002).
- ⁶³ Girifalco, L. A., y M. Hodak; Phys. Rev. B.: 65(12),125404-1-5 (2002).
- ⁶⁴ Heroux, L.; Krungleviciute, V.; Calbi, M.M.; Migone, A.D. J. Phys. Chem. B. 2006, 110, 12597.
- ⁶⁵ Hyper Chem. Release 7.0 for Windows, Molecular Modeling System: Hyper Cube, <http://www.hyper.com>, 2002.
- ⁶⁶ Shi, W.; Johnson, K. Phys. Rev. Lett. 2003, 91, 015504.
- ⁶⁷ Stan, G.; Bojan, M.J.; Curtarolo, S.; Gatica, S.M.; Cole, M.W. Phys. Rev. B. 2000, 62, 2173.
- ⁶⁸ Cao, D.; Zhang, X.; Chen, J.; Wang, W.; Yun, J. J. Phys. Chem. B. 2003, 107, 13286.
- ⁶⁹ Talapatra, S.; Zambano, A.Z.; Weber, S.E.; Migone, A.D. Phys. Rev. Lett. 2000, 85, 138.
- ⁷⁰ Muris, M.; Dufau, N.; Bienfait, M.; Dupont-Pavlovsky, N.; Grillet, Y.; Palmari, J.P. Langmuir. 2000, 16, 7019.



Capítulo 6 . Adsorción sobre carbones activados

Modelos de carbones activados

Los carbones porosos convencionales son los adsorbentes más utilizados para todo tipo de propósitos. Ejemplos específicos van desde el tratamiento en la ingesta de veneno¹ hasta la separación de proteínas y aminoácidos². Los carbones activados también han sido considerados como un medio para almacenar hidrógeno y metano^{3,4}. Los carbones convencionales también son usados para separar eficientemente N₂ y O₂^{5,6,7}.

Los carbones porosos son materiales en general desordenados y todavía no han podido ser caracterizados completamente mediante experimentos. Tanto para interpretar la información experimental, para poder caracterizar su estructura porosa, como para predecir la gran variedad de propiedades (capacidad de adsorción, calores de adsorción, constantes de difusión, etc.) de fases obtenidas por confinamiento dentro de dichos carbones, es necesario disponer de modelos realísticos que permitan describirlos. El modelo más comúnmente usado es el poros tipo ranura (Pikunic et al., 2003a) en el cual el carbón se representa mediante un apilamiento infinito de laminas de grafeno, separadas entre sí una cierta distancia, característica de cada tipo de poro. La heterogeneidad del material se toma en cuenta considerando un cierto rango de anchos de poros. Sin embargo, este modelo falla cuando se quiere tomar en cuenta la conectividad de los poros, su tortuosidad, su curvatura o segmentos defectuosos de grafenos observados en estudios de microscopía de transmisión electrónica y de rayos X. Consecuentemente tiene limitaciones para describir la adsorción⁸ y resulta particularmente inadecuado cuando se busca predecir los calores de adsorción en estos materiales.

La incapacidad de los modelos de poros simples para capturar estos y otros fenómenos importantes ha conducido al desarrollo de los modelos moleculares de carbones activados que incluyan la complejidad de los carbones reales Seaton et al⁹. desarrollaron una variación del modelo de poro tipo ranura para intentar tener en cuenta las irregularidades superficiales; Segarra y Glandt¹⁰ modelaron la microestructura como una colección de discos cilíndricos de un determinado espesor; Danh et al¹¹. propusieron un modelo basado en la observación que el incremento del número de capas de grafeno durante la pirólisis iba acompañado por el incremento del tamaño de poros; Acharya et al¹². presentaron un modelo para un carbón nanoporoso

basado en restricciones químicas y Thomson y Gubbins¹³ usaron el método de Monte Carlo reverso para modelar la microestructura de los carbones activados.

Una interpretación muy empleada para analizar gran cantidad de información experimental es la estructura jerárquica. Se consideran las llamadas unidades básicas estructurales (UBE) como el bloque fundamental mediante el cual se construyen los carbones activados. Las UBE consisten de unas pocas moléculas poliaromáticas alineadas. El tamaño de las UBE es del orden de los nanómetros. Hay una ausencia de orden del estilo del grafito y el espaciado entre las láminas es un poco mayor que el del grafito. Las UBE están ensambladas formando regiones de orientación molecular que a su vez se ensamblan para constituir las complejas estructuras que conforman el carbón activado¹⁴.

Teniendo en cuenta que incluso para adsorbentes tan simples como el grafito el modelo de la superficie juega un papel importante para la adsorción de gases¹⁵, en el presente trabajo se describe un modelo de carbón nanoporoso que consiste en unidades de moléculas poliaromáticas con diferente número de anillos, de manera que se obtengan diferentes UBE.

Una de las principales técnicas utilizadas en los estudios de adsorción son las simulaciones Monte Carlo (SMC), utilizando el conjunto Gran Canónico¹⁶ debido a que las mismas permiten estudiar los fenómenos a nivel molecular. En este trabajo la adsorción de nitrógeno, los calores isostéricos de adsorción y la función de distribución de pares son estudiados mediante las SMC y los resultados comparados con la información experimental.

Metodología usada para simular los carbones

En el presente trabajo se utilizan para simular la superficie agregados de moléculas poliaromáticas que contienen 24, 54, 96 y 150 átomos de carbono (Figura 6.1.a). Se simularon carbones con dos densidades aparentes distintas: 0.7 g/cm³ y 1.0 g/cm³. La presencia de los defectos también fue tomada en cuenta al crear racimos que poseen anillos con 5 y 7 átomos¹⁷ (Figura 6.1.b y 6.1.c)

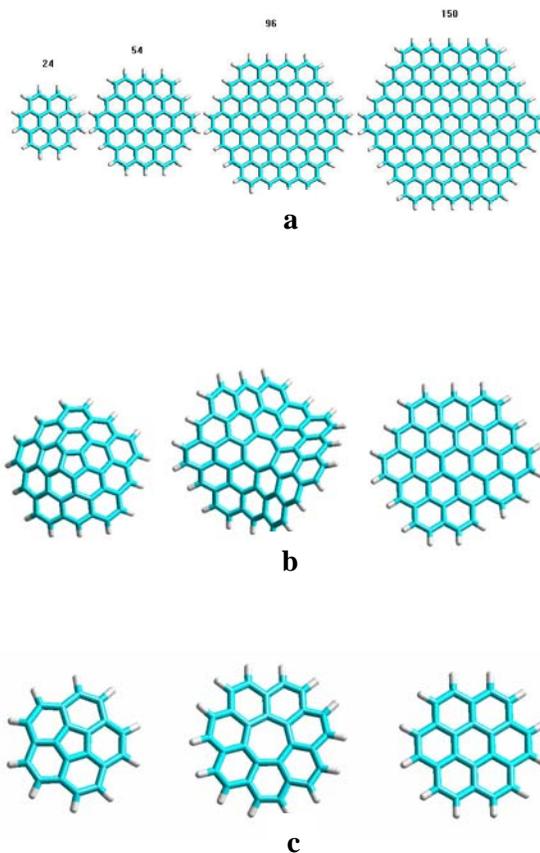


Figura 6-1 Agregados poliaromáticos utilizados para simular los carbones a) Sin defectos b) Defectuosos con densidad = 1.0 g/cc³ c) Defectuosos con densidad = 0.7 g/cc³

El algoritmo de preparación de los carbones consta de los siguientes pasos:

1. Configuración inicial:

1.1-La caja de simulación es llenada al azar mediante un tipo de agregado, de forma paralela al plano xy hasta que se alcanza la densidad deseada.

1.2-Los racimos fueron movidos aleatoriamente en los 3 ejes y a su vez podían ser rotados 10° en cualquiera de los planos.

2. Cálculo de la energía

2.1-La energía de los modelos fue calculada y luego guardada utilizando el método MM+ del software Hyperchem

Estos pasos fueron repetidos 500 veces para cada tipo de cluster y para cada densidad. El resultado de estos pasos fueron 5000 configuraciones de carbones activados.

3. Optimización de la energía

3.1-Los modelos que obtuvieron la menor energía fueron sometidos a un proceso de optimización de energía y son los que fueron utilizados en el presente trabajo.

Estos modelos son llamados C-24-07, C-54-07, C-96-07, C-150-07, C-24-1, C-54-1, C-96-1 y C-150-1, en donde el primer número indica el número de átomos de carbono de cada agregado y el segundo la densidad de los carbones simulados. Los modelos con anillos defectuosos son llamados C-D-07 y C-D-1, y contienen aproximadamente 10% y 4% de anillos no hexagonales, siendo el número de anillos de 7 átomos igual a aquellos con 5. En la figura 6.2 se muestra el modelo C-D-1

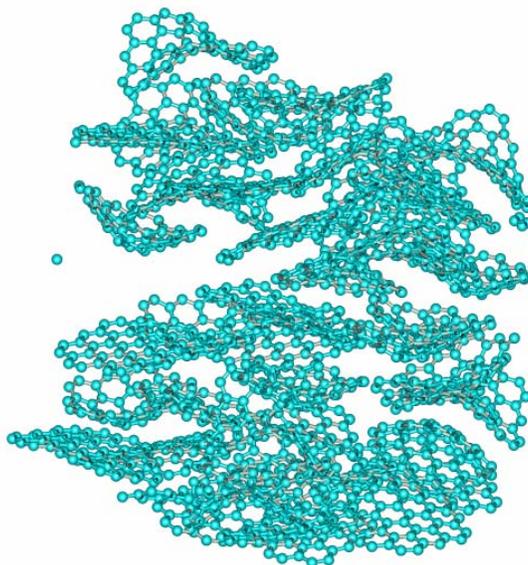


Figura 6-2 Imagen del modelo C-D-1

Función de distribución de pares

Las propiedades estructurales más utilizadas en el método Monte Carlo inverso son el factor de estructura $S(q)$ y la función de distribución de a pares (PDF por su sigla en inglés Pair Distribution Function), $g(r)$ ¹⁸, los cuales generalmente se obtienen mediante rayos X y experimentos de dispersión de neutrones¹⁹.

Una de las ventajas de construir modelos de carbones activados es que su microestructura puede conocerse exactamente, y por lo tanto el cálculo de la PDF es directo.

Isotermas de adsorción de nitrógeno

En el presente trabajo utilizamos nitrógeno y su potencial de interacción de a pares está descrita por el modelo de 1 centro de Lennard Jones.

Los parámetros de Lennard-Jones están listados en la tabla 6.1. La energía potencial de interacción entre dos partículas de fluido se calcula usando la ecuación del potencial 12-6 de Lennard- Jones.

$$\varphi_{ff}(r) = 4\varepsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (6.1)$$

donde r es la distancia de separación entre dos partículas.

Tabla 6-1: Parámetros de interacción de Lennard- Jones²⁰

	ε_{XX}/k_B	$\sigma_{XX} / \text{Å}$
Nitrógeno (X=f)	71.4 K	3.80
Grafito (X=s)	28 K	3.40

La energía de interacción entre una partícula de fluido y un átomo de carbono también se calcula mediante la ec.(6.1) con σ_{ff} y ε_{ff} siendo reemplazados por σ_{sf} y ε_{sf} , respectivamente. Estos parámetros moleculares cruzados fueron calculados utilizando la regla de Lorentz–Berthelot. Se utiliza esta regla por su simplicidad y porque provee buenos resultados en este tipo de sistemas.

$$\varepsilon_{sf} = (\varepsilon_{ss} \varepsilon_{ff})^{1/2}, \quad \sigma_{sf} = \frac{1}{2}(\sigma_{ss} + \sigma_{ff}) \quad (6.2)$$

Suponiendo que la aditividad de a pares se mantiene, la energía total se calcula sumando todas las interacciones de a pares entre las partículas del fluido, y entre los átomos individuales de carbón y las partículas del fluido de la siguiente manera;

$$U = \sum_{i,j>i} \varphi_{ij}(|r_i - r_j|) + \sum_{i,k} \varphi_{ik}(|r_i - r_k|) \quad (6.3)$$

Donde r_i y r_j son las posiciones de las partículas i y j del fluido, respectivamente, r_k la posición del átomo de carbono, φ_{ij} es la energía de interacción de a pares entre las partículas de fluido, y φ_{ik} es la energía de interacción de pares entre las partículas de fluido y los átomos de carbono.

Simulaciones Monte Carlo utilizando el conjunto Gran Canónico (GCMC)

En el conjunto gran canónico (μ, V, T), como el número de moléculas no es una variable fija, ésta varía durante el transcurso de la simulación y se puede obtener información acerca del número promedio de partículas en el sistema como una función de las condiciones externas.

En este conjunto además las partículas presentes en el sistema se pueden mover y evaluarse, la probabilidad de aceptar el movimiento según la regla de aceptación de la ec.(6.4), también se pueden crear y destruir partículas en el sistema cuyas probabilidades de aceptación están dadas por las ecs.(6.5) y (6.6) respectivamente;

$$P_{cre} = \min\{1, 1/(N+1)\exp[B-\Delta E/kT]\} \quad (6.4)$$

$$P_{des} = \min\{1, N \exp[\Delta E/kT-B]\} \quad (6.5)$$

$$B = \ln(fV/kBT) \quad (6.6)$$

donde P_{cre} es la probabilidad de crear una partícula, P_{des} la probabilidad de destruirla, V es el volumen del sistema, y N el número de partículas.

Las consideraciones y parámetros tomados en cuenta en las simulaciones fueron:

- i) Caja de simulación cúbica de 10σ de lado;
- ii) Radio de corte de 4σ ;
- iii) Número de pasos de termalización creación /destrucción /desplazamiento 2.5×10^6 , número de pasos para el promedio estadístico 5.0×10^4 ;
- iv) No se realizaron correcciones de largo alcance debido al radio de corte.

Otra de las ventajas del método GCMC es que también se puede obtener información sobre el calor isostérico. El calor isostérico se define como la diferencia entre la entalpía molar del adsorbato en la fase vapor y la entalpía molar parcial de la fase adsorbida. La entalpía es una función de la energía interna y del producto pV . Para la fase vapor, pV se toma igual a RT , y se desprecia el volumen molecular de la fase adsorbida. Si la energía cinética no cambia durante el proceso de adsorción, el calor de adsorción queda expresado como una función de la energía potencial molar en la fase vapor E_t^g y en la fase adsorbida E_t^s :

$$-\Delta H^0 = RT - E_t^s + E_t^g \quad (6.7)$$

En las simulaciones GCMC esto es equivalente a calcular $-\Delta H^0$ usando derivadas parciales del promedio de la energía total con respecto al número promedio de las moléculas adsorbidas.

La energía potencial molar parcial se calcula mediante la teoría de fluctuaciones y puede expresarse como:

$$-\Delta H^0 = RT - \frac{\partial \langle E_t^s \rangle}{\partial \langle N \rangle} + \frac{\partial \langle E_t^g \rangle}{\partial \langle N \rangle} \quad (6.8)$$

El calor isostérico de adsorción Q_{st} puede calcularse entonces utilizando teoría de fluctuaciones:

$$Q_{st} = RT - \left\{ \frac{[\langle E_t N \rangle - \langle E_t \rangle \langle N \rangle]}{[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2]} \right\} \quad (6.9)$$

Donde E_t es la suma de dos términos; la energía potencial entre las moléculas adsorbidas y la energía entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida del sustrato. Por lo tanto la energía potencial de interacción puede dividirse en dos contribuciones: fluido-fluido y fluido-sólido:

$$Q_{st} = \left[RT - \frac{\langle E_t^g N \rangle - \langle E_t^g \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \right] - \frac{\langle E_t^s N \rangle - \langle E_t^s \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (6.10)$$

Experimental

Las isothermas de adsorción a 77 K fueron determinadas volumétricamente utilizando equipamiento Pyrex convencional. Las presiones se determinaron utilizando manómetros de capacitancia absoluta Baratron AA 122-00010AB con un error máximo de 10^{-3} Torr y las temperaturas con termómetros digitales con sensores de Pt-100 (DIN). El máximo error experimental, fue del 0.3 % en el volumen adsorbido. El gas fue empleado sin ningún tratamiento previo y poseía una pureza mayor al 99% y fue provisto por Matheson Gas Products.

Las muestras fueron carbones activados CAT y SHIRASAGI que presentan estructura microporosa y FLUKA que además tiene una estructura mesoporosa. Las áreas específicas fueron: 928, 693 y 903 m^2/g respectivamente.

Resultados y discusión

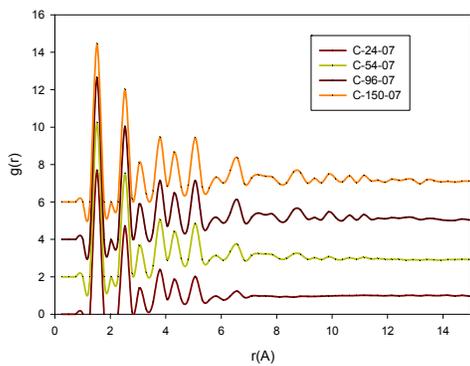
Función de distribución par

La figura 6.3 muestra la PDF para los diferentes modelos considerados en el trabajo. Se puede apreciar que en todos los modelos la posición del primer pico es la misma. Estas PDF coinciden con otras obtenidas experimentalmente para carbones reales^{21,22,23,24}. Estos picos pueden ser atribuidos a las distancias entre los átomos de carbono en el interior de cada racimo considerado.

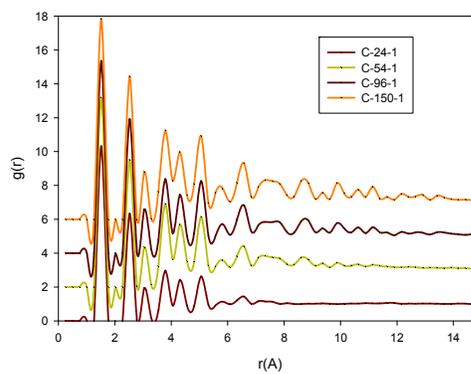
A mayores distancias, la información que puede obtenerse depende del tamaño de los racimos considerados. En los racimos más pequeños no se puede obtener información estructural cuando las distancias son mayores a 7 Å, distancia que coincide con el tamaño del racimo, indicando que estos modelos son altamente desordenados.

A partir de las PDF no es posible obtener información sobre la estructura inter racimo porque, como se observa, todos los modelos poseen diferentes estructuras y áreas superficiales, y aún así todas las PDF son muy similares. De esta forma, la información más valiosa que se puede obtener es el tamaño de los racimos que comprenden el carbón activado.

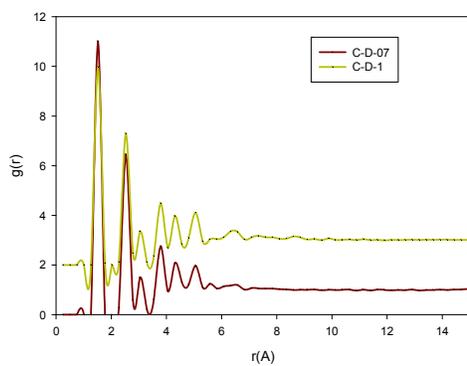
La figura 6.4 muestra una comparación entre los modelos de racimos defectuosos que tienen 24 y 54 átomos de carbono. Las principales diferencias entre las PDF se encuentran en los modelos defectuosos, ya que poseen un mayor desorden estructural, pues siendo los tamaños de los racimos similares, no se puede obtener información a distancias mayores de 6 Å.



a

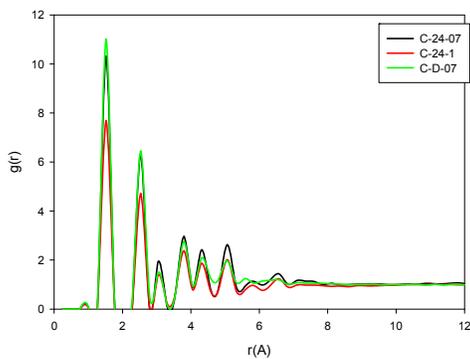


b

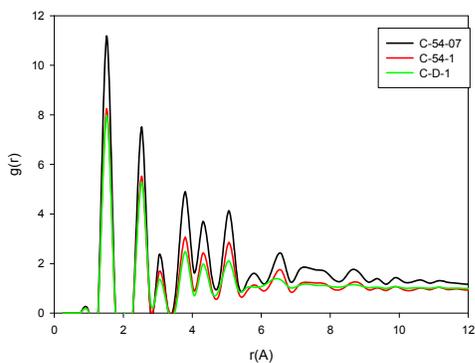


c

Figura 6-3 PDF a) Modelos con densidad = 0.7 g/cm³ b) Modelos con densidad = 1.0 g/cm³ c) Modelos defectuosos



a



b

Figura 6-4 Comparación entre distintos modelos

Isotermas de adsorción

En la figura 6.5 se muestran las isotermas de adsorción. A bajas presiones los modelos que tiene una mayor densidad poseen la mayor capacidad de adsorción. Sin embargo, cuando la presión aumenta los modelos con densidad 0.7 pueden adsorber una mayor cantidad de moléculas.

La comparación con las isotermas experimentales muestran un mejor ajuste a los modelos de alta densidad. Este comportamiento puede explicarse en términos del micro porosidad de los modelos, notando que un incremento en la densidad resulta en un incremento en la microporosidad de los carbones. Los ajustes mejoran cuando los modelos defectuosos son tomados en cuenta, aunque la tendencia observada es la misma. Sin embargo existe discrepancia entre los datos experimentales y las simulaciones a bajas presiones, evidenciando que estas últimas no capturan bien la región (microporosa) de centros de adsorción de alta energía. Esto se debe a que los sustratos modelados poseen una baja proporción de poros con tamaños menores de 10 Å, ya que los racimos tratan de ocupar todo el espacio de la celda de simulación. Es también por esto que los modelos con mayores densidades muestran una mejor correlación con los datos experimentales, pues al poseer el mismo tamaño de celda y un mayor número de átomos de carbono, la formación de microporosidades se ve favorecida.

Las superficies específicas de los sustratos fueron determinadas usando el modelo de BET, en la región lineal de las isotermas (P/P_0 entre 0.05 y 0.35). Los resultados de las superficies obtenidas mediante el análisis de las mediciones experimentales están en la tabla 6.2 y muestran una buena concordancia con los resultados experimentales. Se puede observar que en los modelos de baja densidad, la mayor superficie se encuentra en los sustratos con racimos de 24 átomos y en el modelo defectuoso.

Tabla 6-2: Superficies específicas para los modelos simulados

	Modelos con densidad=0.7					Modelos con densidad=1.0				
Tamaño de racimo	D	24	54	96	150	D	24	54	96	150
Superficies específicas (m ² /g)	1211	1083	694	781	680	746	854	981	810	773

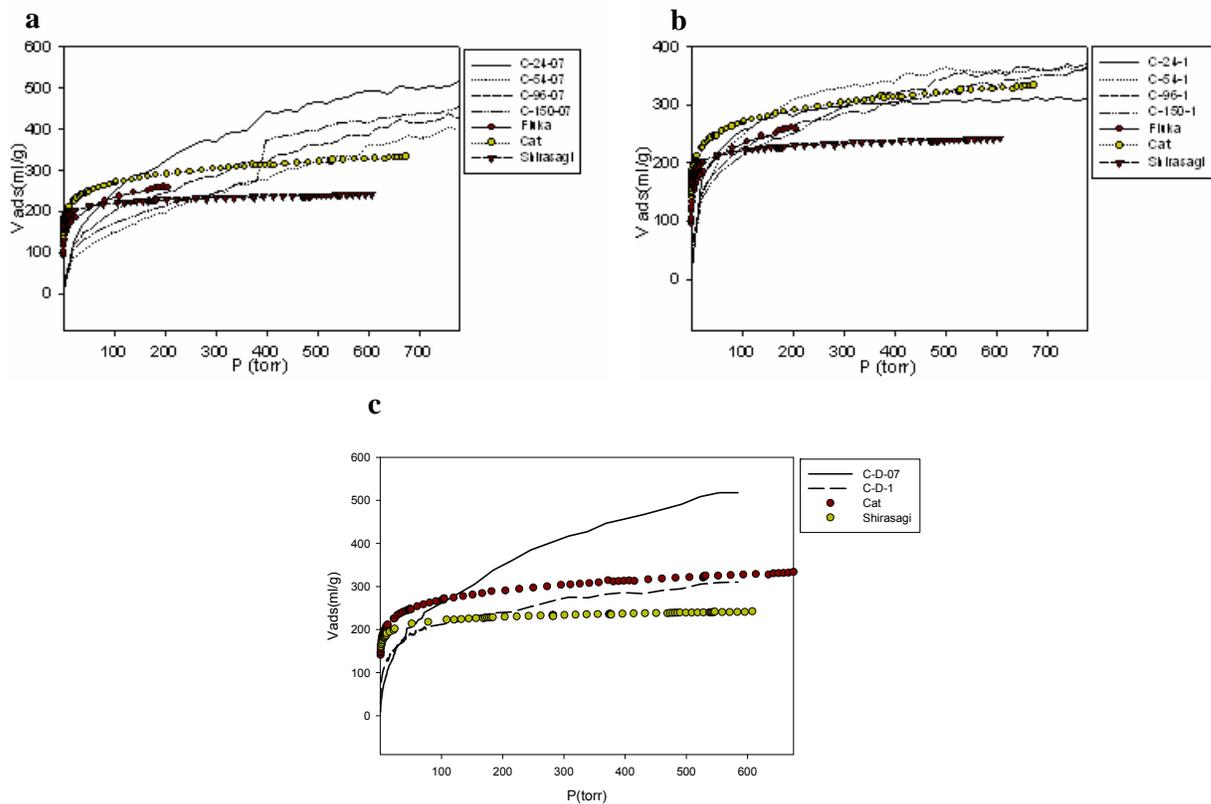


Figura 6-5 Isothermas simuladas y experimentales a 77K a) Modelos con densidad=0.7 g/cm³ b) Modelos con densidad=1.0 g/cm³ c) Modelos defectuosos

Calores isostéricos

La figura 6.6 muestra el calor isostérico de adsorción obtenido a partir de las simulaciones mediante la ecuación (6.10). La curva superior corresponde al calor isostérico total, la curva del medio a la contribución fluido-sólido y la curva inferior a las contribuciones fluido-fluido. El calor isostérico es mayor en los modelos con densidad 1.0 g/cm³. No se observan efectos importantes del tamaño de los racimos, excepto para la región de altos cubrimientos, donde, en ambas densidades, el calor isostérico es mayor para los racimos de menor tamaño. La diferencia que se encuentra entre los distintos modelos puede atribuirse a la contribución sólido-fluido, ya que la contribución fluido-fluido es la misma en todos los modelos. Esta diferencia se debe a que los racimos de menor energía presentan un mayor número de bordes, y los bordes son sitios en donde las moléculas de nitrógeno se adsorben.

Los valores obtenidos para los calores isostéricos con estos modelos son menores a algunos reportados en la literatura en alrededor de 2 KJ/mol²⁵. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que este modelo no presenta sitios de altas energías de adsorción, tales como grupos carboxílicos y oxigenados.

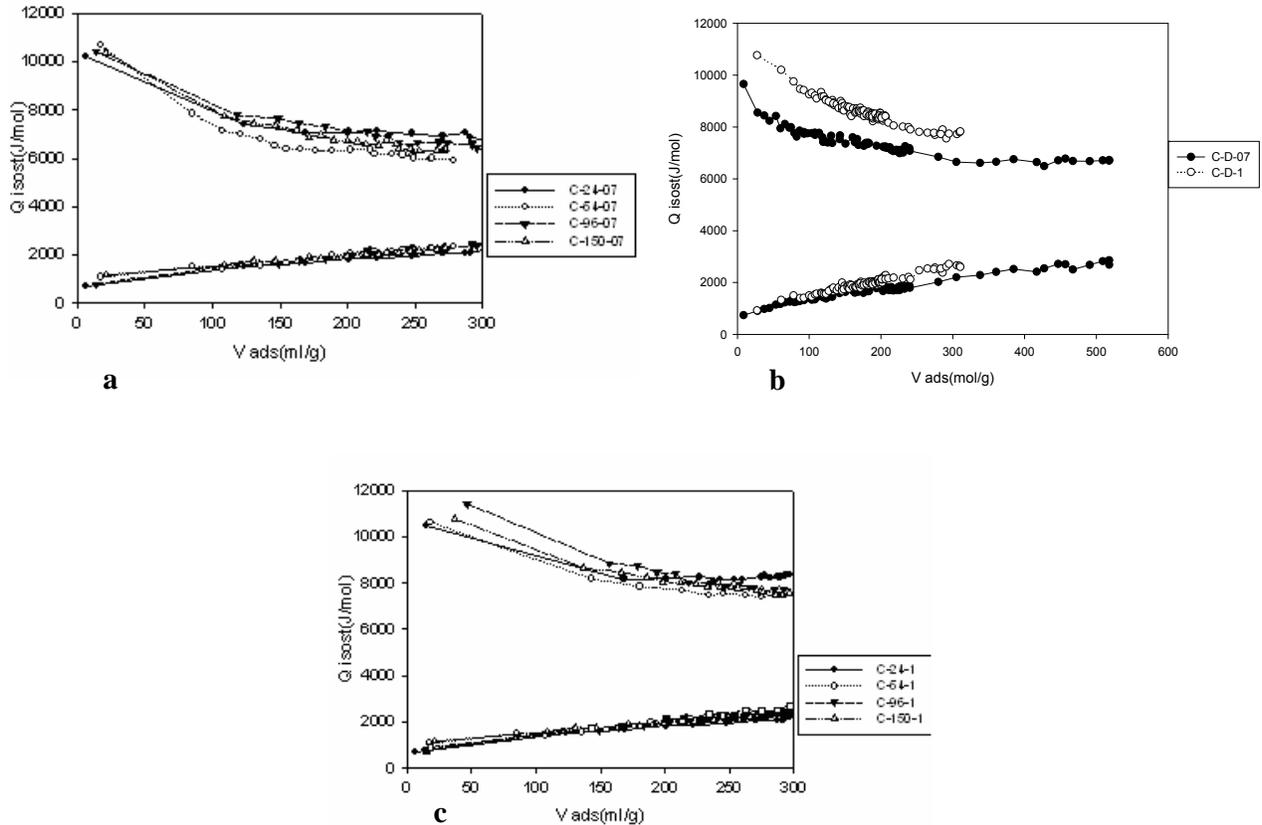


Figura 6-6 Calores isostéricos a 77 K a) Modelos con dens. $=0.7 \text{ g/cm}^3$ b) Modelos con dens. $=1.0 \text{ g/cm}^3$ c) Modelos defectuosos. La curva superior corresponde al calor isostérico total, la curva del medio a la contribución fluido-sólido y la curva inferior a las contribuciones fluido-fluido.

Adsorción de metano sobre carbones activados. Estudio mediante simulaciones Monte Carlo

El interés en el gas natural (GN) como combustible para vehículos ha crecido considerablemente en los últimos años en gran medida por ser mucho más barato que el combustible tradicional. Además de las razones económicas, es un combustible atractivo por ser menos contaminante que los combustibles tradicionales. Sin embargo, en condiciones normales el metano es un gas, y su densidad de energía (calor de combustión por unidad de volumen) es solamente 0.038 MJ/l , por lo tanto el kilometraje por unidad de volumen del tanque es muy bajo. Esto hace que la conveniencia del GN para aplicaciones como combustible depende de la capacidad de almacenamiento del tanque de combustible. Se han considerado varios métodos alternativos para aumentar la densidad de energía del GN y facilitar su uso como

combustible. El gas natural comprimido (GNC) es una solución alternativa utilizada en todo el mundo. Sin embargo, el uso de GNC tiene algunas desventajas. Los tanques de almacenaje de GNC deben ser recipientes que soporten alta presión. Por otra parte, para lograr una presión de 20.7 MPa (3000 PSI), se requiere una compresión gradual y costosa. Estos problemas pueden superarse si la densidad de energía del GN adecuada puede ser lograda bajo condiciones de baja presión y a temperatura ambiente, como es el caso del gas natural adsorbido (GNA). El GN se puede almacenar como fase adsorbida en materiales porosos. Esta opción es una alternativa interesante que supera los problemas antedichos del GNC. El uso de materiales adsorbentes en un recipiente de almacenamiento para almacenar el GN, a presión relativamente baja (3.5-4 MPa) y a temperatura ambiente, es una posibilidad para hacer que los vehículos del NG sean competitivos comparados con otros tipos de vehículo.

Modelo de los poros

El tamaño y la forma del poro son las características más importantes en la aplicación selectiva de la adsorción, pero, en el caso de carbón activado, son los más difíciles de definir. La estructura del poro en el carbón activado se origina a partir de los espacios vacíos entre las láminas de grafeno, y es altamente irregular²⁶. En este trabajo la estructura microporosa del carbón activado se modela como varios poros en forma de ranura, que es el más ampliamente utilizado en este campo²⁷. El ancho del poro, w se define como la distancia entre los centros de los átomos de carbono en paredes opuestas. Aunque en la literatura existen varios modelos propuestos para el metano, elegimos el modelo propuesto por Martin y Siepmann²⁸, por el buen ajuste con datos experimentales en un amplio rango de temperatura y presiones²⁹.

Se supone que la energía de interacción es del tipo Lennard-Jones.

$$\varphi_{i,j}^{(a,b)} = 4\varepsilon^{(a,b)} \left[\left(\frac{\sigma^{(a,b)}}{r_{ij}^{(a,b)}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{(a,b)}}{r_{ij}^{(a,b)}} \right)^6 \right] \quad (6.11)$$

Los parámetros para el modelo de Martin y Siepmann son: $\sigma=3.81$ y $\varepsilon/kT=148$.

La interacción entre una partícula del fluido y la superficie está evaluada a partir del potencial 10-4-3 de Steele³⁰:

$$\varphi(z) = 4\pi\rho_s\varepsilon^{(a,b)} [\sigma^{(a,b)}]^2 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma^{(a,b)}}{z} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^{(a,b)}}{z} \right)^4 - \frac{(\sigma^{(a,b)})^4}{6\Delta(z+0.61\Delta)^3} \right] \quad (6.12)$$

El potencial poro-gas, $U(z)_{poro}$, ecuación (6.13), es simplemente la suma de los potenciales pared-gas de cada una de las paredes opuestas que componen el poro.

$$U(z)_{poro} = U(z)_{pared} + U(w-z)_{pared}, \quad 0 < z < w \quad (6.13)$$

Resultados

Isotermas adsorción 113K

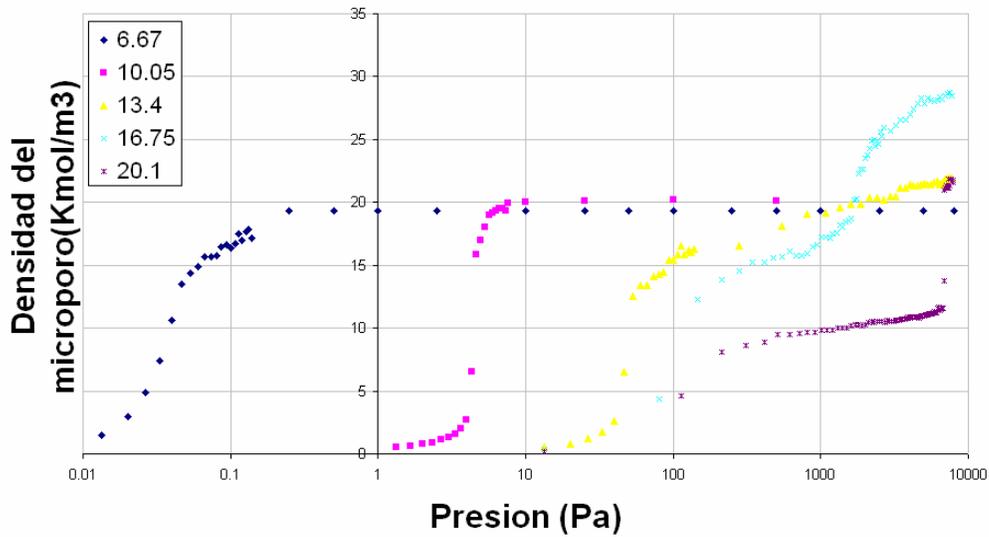


Figura 6-7 Isotermas de adsorción de metano a 113K

Adsorción a 273 K

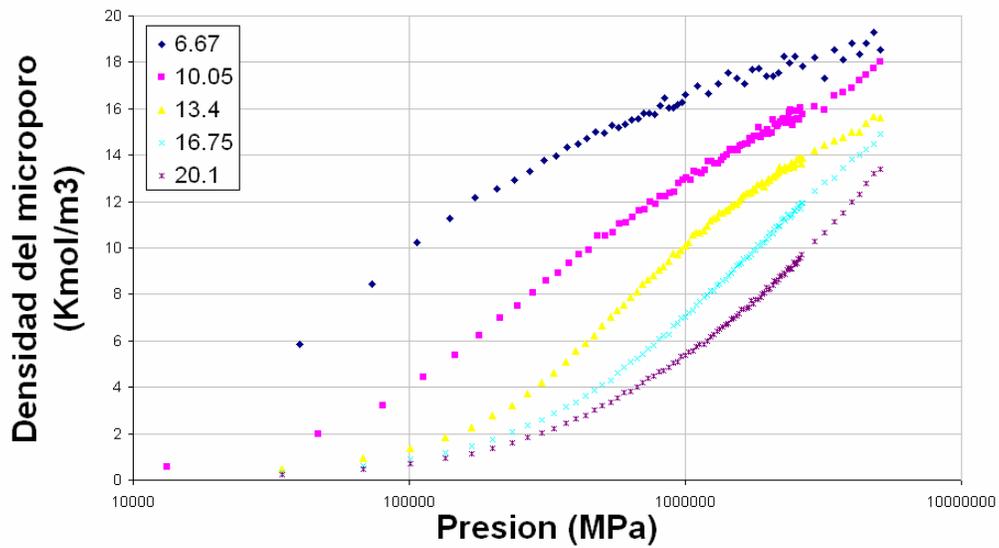


Figura 6-8 Isotermas de adsorción a 273 K

Calor isostérico de adsorción a 113 K

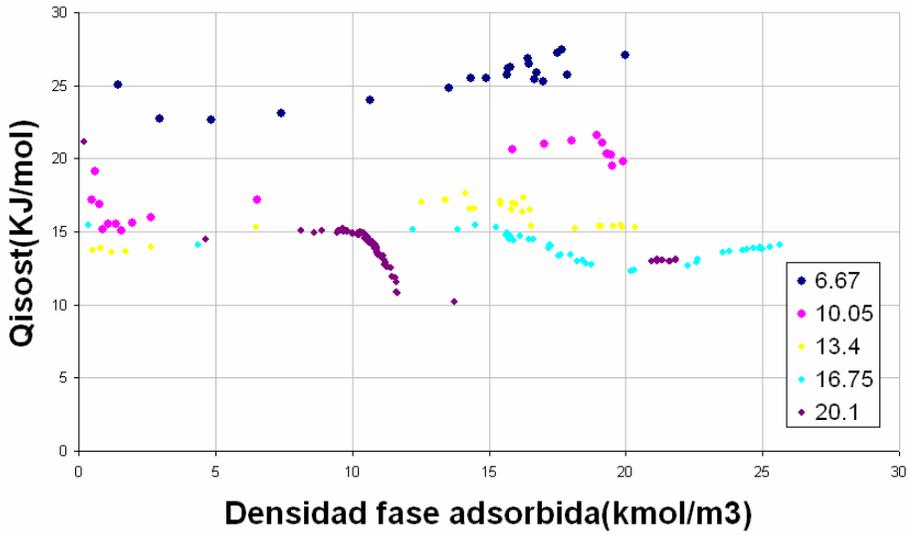


Figura 6-9 Calor isostérico de adsorción a 113 K

Calor isostérico 273 K

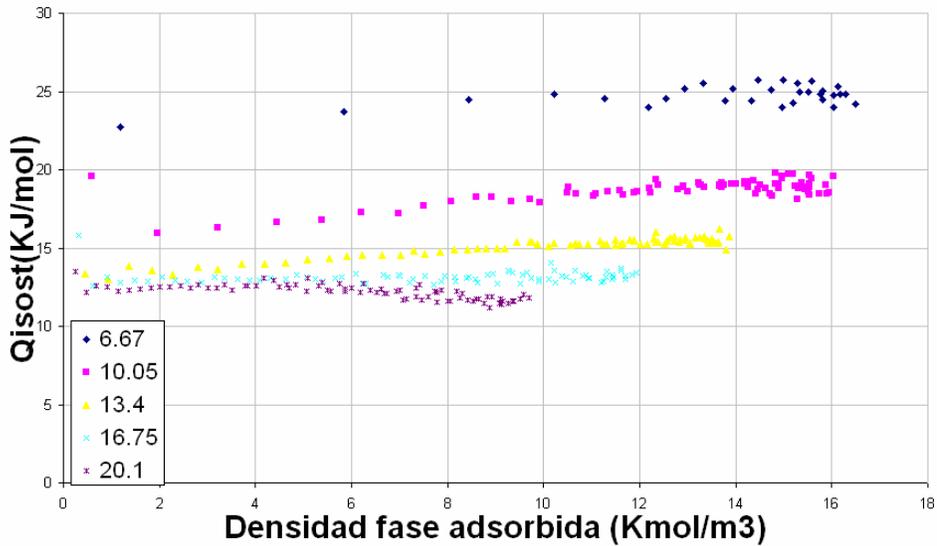


Figura 6-10 Calos isostérico de adsorción a 273K

Los resultados obtenidos mediante las simulaciones muestran que a bajas temperaturas, la mayor densidad de la fase adsorbida se obtiene en poros de 1.67 nm, alcanzando valores cercanos a los del metano en fase liquida. A mayor temperatura, y a las presiones de trabajo deseadas (4 Mpa), la mayor densidad se logra en los poros de 0.67 nm; sin embargo, el calor de adsorción para éste tamaño de poro es muy alto

(25 KJ/mol) indicando que las moléculas de metano se encuentran fuertemente unidas a la superficie, que a fines prácticos se traduce como una mayor dificultad al momento de la desorción.

Conclusiones

Presentamos un modelo molecular de carbón activado basado en arreglos de moléculas poliaromáticas que contienen 24, 54, 96 y 150 átomos de carbono. También fueron considerados los efectos de la presencia de anillos defectuosos. La principal ventaja de este modelo, a diferencia del modelo de poro tipo ranura, es que podría ser capaz de tener en cuenta la conectividad y la tortuosidad.

Este modelo presenta una separación entre las capas cercana a la separación que existe entre las distintas placas de grafito. La PDF muestra que hay un incremento en el orden a medida que aumenta que el tamaño de los clusters. Las PDF obtenidas con estos modelos muestran una buena concordancia aquellas obtenidas mediante experimentos y son bastante similares entre sí, mostrando que la PDF pueden no ser las mejores guías para reconstruir los carbones activados a partir de datos experimentales, dado que poseen diferentes capacidades de adsorción y diferentes áreas superficiales.

Las isothermas simuladas y las superficies específicas mostraron un buen comportamiento al ser comparadas con las obtenidas experimentalmente.

El otro modelo estudiado a partir de simulaciones Monte Carlo se estudia la adsorción de metano sobre poros de tipo ranura. A 273 K las mejores condiciones de almacenamiento se logran con el poro de ancho $w=1.00$ nm, tanto por la densidad de la fase adsorbida como por su calor de adsorción.

Referencias

- ¹ Erb, F.; Gairin, D.; Leroux, N. (1989);. *Journal de Toxicologie Clinique et Experimentale*: 9(4), 235-248.
- ² Chaimbault, P.; Petritis, K.; Elfakir, C.; Dreux, M. (2000);. *Journal of Chromatography A*: 870(1-2), 245-254
- ³ Prauchner, M.J.; Rodríguez-Reinoso, F. (2008). *Microporous and Mesoporous Materials*: 109(1-3), 581-584.
- ⁴ Jordá-Beneyto, M.; Lozano-Castelló, D.; Suárez-García, F.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. (2008);. *Microporous and Mesoporous Materials*: 112(1-3), 235-242.
- ⁵ Lee, S.-J., Jung, J.-H., Moon, J.-H., Jee, J.-G., Lee, C.-H. (2005). *Industrial and Engineering Chemistry Research*; 46(11): 3720-3728
- ⁶Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Díez Tascón, J.M. (2002); *Journal of Colloid and Interface Science*: 254(2), 414-416.
- ⁷ Burchell, T.D.; Omatete, O.O.; Gallego, N.C.; Baker, F.S. (2005); *Adsorption Science and Technology*: 23(3), 175-194.
- ⁸ Coasne, B.; Pikunic, J.P.; Pellenq, R.-M.; Gubbins, K.E. (2003); *Materials Research Society Symposium – Proceedings*; 790, 53-58.
- ⁹Seaton, N.A.; Friedman, S.P.; MacElroy, J.M.D.; Murphy, B.J. (1997);. *Langmuir*: 13(5), 1199-1204
- ¹⁰ Segarra, E.I.; Glandt, E.D. (1994); *Chemical Engineering Science*: 49(17), 2953-2965
- ¹¹ Dahn, J.R.; Xing, W.; Gao, Y. (1997);. *Carbon*: 35(6), 825-830
- ¹² Acharya, M.; Strano, M.S.; Mathews, J.P.; Billinge, S.J.L.; Petkov, V.; Subramoney, S.; Foley, H.C. (1999); *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical*
- ¹³ Thomson, K.T.; Gubbins, K.E. (2000); *Langmuir*: 16(13), 5761-5773.

-
- ¹⁴ Bandosz, T.J.; Biggs, M.J.; Gubbins, K.E.; Hattori, Y.; Iiyama, T.; Kaneko, K. Pikunic, J. y Thomson, K- Molecular models of Porous Carbon. In: Radovic LR, editor. Chemistry and physics of carbon, vol 28, New York; Dekker: 41-228; 2003
- ¹⁵ Albesa, A.G.; Llanos, J.L.; Vicente, J.L. (2008); Langmuir: 24(8), 3836-3840.
- ¹⁶ Bottani E.J. (1999);. Langmuir: 15(17), 5574-5577.
- ¹⁷ Harris, P.J.F.; Liu, Z.; Suenaga K. (2008). J. Phys. Condens. Matter: 20, 362201-362206
- ¹⁸ Palmer, J.C.; Brennan, J.K.; Hurley, M.M.; Balboa, A.; Gubbins, K.E. (2009) Carbon: 47(12), 2904-2913.
- ¹⁹ Smith, M.A.; Foley, H.C.; Lobo, R.F. (2004); Carbon: 42(10), 2041-2048.
- ²⁰ Takaba, H.; Matsuda, E.; Nair, B.N.; Nakao, S. (2002). J. Chem. Eng. Jpn.: 35, 1312-1321
- ²¹ Nguyen T.X.; Cohaut, N.; Bae J-S; Bhatia, S.K. (2008); Langmuir: 24(15), 7912–7922
- ²² Buriana, A.; Ratusznaa, A.; Doreb, J.C. (1998);. Carbon: 36(11), 1613-1621.
- ²³ Kumar, A.; Lobo, R.F.; Wagner, N.J. (2005) Carbon: 43(15), 3099-3111.
- ²⁴ Pikunic, J.; Clinard, C.; Cohaut, N.; Gubbins, K.E; Guet J-M; Pellenq, R-M; Rannou, I.; Rouzaud, J-N. (2003a); Langmuir: 19(20), 8565–8582
- ²⁵ Czerny, A.M.; Bénard, P.; Chahine, R. (2005);. Langmuir: 21(7), 2871-2875.
- ²⁶ Burchell, T. D. Carbon Materials for Advanced Technologies, Pergamon Press, Oxford, England, 1999.
- ²⁷ Kaneko, K.; Cracknell, R. F.; Nicholson, D. Langmuir 1994, 10, 4606-4609.
- ²⁸ Martin, M.; Siepmann, J. I. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 2569.
- ²⁹ D. D. Do and H. D. Do, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 19288-19295
- ³⁰ Steele, W. A. Surf. Sci. 1973, 36, 317.

Capítulo 7 . Adsorción de mezclas

Introducción:

Durante las últimas cuatro décadas ha habido un enorme crecimiento del desarrollo de nuevas tecnologías de separación y purificación. Estas se emplean en industrias químicas, petroquímicas, farmacéuticas, etc.

La adsorción se utiliza principalmente en la producción de hidrógeno a gran escala, de oxígeno a partir de aire en mediana escala, y deshidratación y remoción de trazas de impurezas sobre gases contaminados¹.

Tales procesos son controlados mediante programas de computadora en los que las subrutinas que calculan la adsorción en estado de equilibrio desempeñan un importante papel. La precisión y velocidad de los cálculos se verán reflejadas en el mayor grado de pureza de los gases a separar. Dado que la adsorción de gases siempre está acompañada por efectos entálpicos, la posibilidad de tomarlos en cuenta tiene una incuestionable influencia en los procesos productivos².

La predicción de los procesos de adsorción de mezclas a partir de los componentes puros es importante, ya sea desde el punto de vista teórico como el de sus aplicaciones. El desarrollo de modelos de adsorción ha atraído la atención desde hace largo tiempo^{3,4,5}. Estos modelos van desde la adsorción en adsorbentes homogéneos⁶, hasta modelos completamente heterogéneos⁷. Tomando en cuenta la adsorción en sitios simples o en sitios múltiples⁸. Todos los estudios tratan sobre la adsorción utilizando modelos de monocapas, existiendo muy pocos trabajos sobre la adsorción de mezclas gaseosas en multicapas, y tratando siempre a los sistemas de acuerdo a un modelo del campo medio^{9,10}. Cabe señalar que los sistemas estudiados muestran grandes efectos de la adsorción de un componente debido a la adsorción del otro y que el confinamiento induce cambios en el tipo de diagramas de fases que describen las mezclas.

Existen muchos estudios sobre adsorción sobre todo de hidrógeno y metano, tanto sobre grafito¹¹ como sobre nanotubos¹². Estos dos sustratos poseen la capacidad de adsorción en multicapas, tanto sobre la superficie como en la parte interna, en el caso de los nanotubos si poseen el diámetro adecuado.

Por otro lado, el calor isostérico de adsorción es una variable crítica de diseño para estimar el rendimiento de un proceso de separación de gases. Los calores pueden ser altos y una función compleja del grado de cubrimiento cuando los adsorbentes son heterogéneos. Ignorar estas características en el proceso puede llevar a grandes errores¹³. La medida de los calores isostéricos de adsorción de gases

simples puede llevarse a cabo empleando la ecuación de Clapeyron, sin embargo esto resulta poco práctico cuando se trata de mezclas, por lo que se deben realizar medidas calorimétricas¹⁴.

Otra cuestión importante a tener en cuenta es el efecto de la forma de las moléculas. Un reciente estudio sobre el efecto de la forma molecular en sistemas abiertos y sistemas confinados¹⁵ mostró que en los primeros la geometría del modelo no es importante como si lo puede llegar a ser los sistemas cerrados. La adsorción de una mezcla de gases sobre grafito puede llegar a ser considerada como un sistema en cierta forma confinado, ya que la adsorción de una especie se encuentra limitada por la presencia de la otra especie. Por otro lado, tanto el empaquetamiento como el número de lugares pueden llegar a ser distintos. Por lo que la predicción de la separación también llegaría a ser distinta. En este trabajo analizamos estos aspectos. Comparamos la diferencia de adsorción entre dos tipos de adsorbatos mediante una extensión de la teoría de Langmuir para mezclas binarias que considera la adsorción en multisitios¹⁶. También analizamos los efectos de las interacciones laterales en el modelado de las isothermas mediante el modelo de un gas reticular.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbón de paredes simples, se han realizado numerosos estudios sobre su capacidad para adsorber diferentes gases. Estos sistemas son de gran interés por sus aplicaciones ya sea como medio para almacenar gases de alta energía, como hidrógeno y metano, o como tamices moleculares para separar mezclas de gases. Una de las particularidades de los nanotubos de carbón es el hecho de tener sitios de adsorción con características unidimensionales.

Al día de la fecha, se han realizado numerosos determinaciones experimentales y simulaciones Monte Carlo del comportamiento de mezclas gaseosas sobre estos sistemas. Sin embargo, a pesar de su capacidad predictiva, las simulaciones no permiten una interpretación simple de las estructuras de las isothermas, recurriéndose normalmente al modelado mediante las isothermas de Langmuir, que no toman en cuenta las interacciones entre moléculas vecinas.

Es evidente la importancia de la tecnología de adsorción como una herramienta versátil para separar y purificar mezclas industriales. Desafortunadamente la cantidad de datos publicados para la adsorción de mezclas es muy pobre. Para paliar esta situación en la práctica se utilizan modelos empíricos o teóricos que permitan estimar los datos del equilibrio multicomponente deseado. De esto surge la real necesidad del estudio sobre estos sistemas para:

- i) Testear los modelos existentes de adsorción multicomponente
- ii) Desarrollar nuevos modelos o mejorar los ya existentes

iii) Proveer un mejor entendimiento de los fenómenos que ocurren en la adsorción de sistemas multicomponentes.

iv) Estudiar el efecto de la dimensionalidad, la temperatura, el tamaño de los poros y el potencial en la separación.

Modelos de isotermas

Modelo de Langmuir extendido

Para extender esta ecuación a una mezcla binaria de gases la función de partición canónica queda:

$$Q(N_1, N_2, M, T) = \frac{M! q_1(T)^{N_1} q_2(T)^{N_2}}{N_1! N_2! (M - N_1 - N_2)!} \quad (7.1)$$

donde:

$$q_1(T) = \exp(-w_1 / kT) \text{ y } q_2(T) = \exp(-w_2 / kT) \quad (7.2)$$

siendo w_i la energía de interacción entre una molécula de tipo i y la superficie.

Siguiendo los mismos pasos anteriores llegamos a:

$$\theta_i = \frac{q_i(T) p_i}{1 + \sum_j q_j(T) p_j} \quad (7.3)$$

Sistema de partículas que interaccionan entre sí.

Mezcla de gases con interacción entre nodos vecinos

Supongamos que tenemos una mezcla de gases, del tipo 1 y del tipo 2. El número total de moléculas de moléculas del gas 1 viene dado por:

$$2N_1 = 2N_{11} + N_{12} + N_{10} \quad (7.4)$$

y del gas 2

$$N_2 = 2N_{11} + N_{12} + N_{20} \quad (7.5)$$

El número total de sitios desocupados viene dado por:

$$2(M - N_1 - N_2) = 2N_{00} + N_{10} + N_{20} \quad (7.6)$$

La energía de interacción viene dada por:

$$w = N_{11} w_{11} + N_{22} w_{22} + N_{12} w_{12}$$

Las variables independientes son N_{10} , N_{20} y N_{12} . Al escribir la energía de interacción en término de estas variables queda como:

$$w = \left(N_1 - \frac{N_{10}}{2} - \frac{N_{12}}{2} \right) w_{11} + \left(N_2 - \frac{N_{20}}{2} - \frac{N_{12}}{2} \right) w_{22} + N_{12} w_{12} \quad (7.7)$$

La función de partición macrocanónica queda:

$$Q = q_1^{N_1} q_2^{N_2} \sum_{N_{12}} \sum_{N_{20}} \sum_{N_{10}} g(\) \exp \left[- \frac{\left(N_1 - \frac{N_{10}}{2} - \frac{N_{12}}{2} \right) w_{11} + \left(N_2 - \frac{N_{20}}{2} - \frac{N_{12}}{2} \right) w_{22} + N_{12} w_{12}}{kT} \right] =$$

$$\left(q_1 e^{-w_{11}/kT} \right)^{N_1} \left(q_2 e^{-w_{22}/kT} \right)^{N_2} \sum_{N_{12}} \sum_{N_{20}} \sum_{N_{10}} g(\) \exp \left[- \frac{\left(-\frac{N_{10}}{2} - \frac{N_{12}}{2} \right) w_{11} + \left(-\frac{N_{20}}{2} - \frac{N_{12}}{2} \right) w_{22} + N_{12} w_{12}}{kT} \right] \quad (7.8)$$

donde $g(\)$ es una función $g(N_1, N_2, N_{01}, N_{02}, N_{12}, M)$

El caso más simple (y el más interesante para la separación de gases) es cuando el cubrimiento es igual a 1, es decir que no existen sitios desocupados. Por lo tanto:

$$N_{10} = 0 \quad y \quad N_{20} = 0 \quad (7.9)$$

$$M = N_1 + N_2 \quad (7.10)$$

De esta forma, la energía de interacción es solo una función de N_1 , N_2 y N_{12} :

$$w = \left(N_1 - \frac{N_{12}}{2} \right) w_{11} + \left(N_2 - \frac{N_{12}}{2} \right) w_{22} + N_{12} w_{12} \quad (7.11)$$

$$= N_1 w_{11} - \frac{N_{12}}{2} w_{11} + (M - N_1) w_{22} - \frac{N_{12}}{2} w_{22} + N_{12} w_{12}$$

Si definimos:

$$W = w_{11} + w_{22} + 2w_{12} \quad (7.12)$$

La función de partición queda como:

$$Q(N_1, M, T) = \left(q_1 e^{-w_{11}/kT} \right)^{N_1} \left(q_2 e^{-w_{22}/kT} \right)^{M-N_1} \sum_{N_{12}} g(N_1, M, N_{12}) (\exp(W/2kT))^{N_{12}} \quad (7.13)$$

Y esta ecuación se resuelve de la misma manera que la ecuación anterior.

De esta forma vamos a obtener la fracción de moléculas del gas 1 adsorbidas en función de la presión.

$$-\frac{\mu_1}{kT} = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_1} \right) = \ln \left[\frac{(\beta + 1 - 2\theta_1) q_1 \exp(-w_{11}/kT)}{(\beta - 1 + 2\theta_1) q_2 \exp(-w_{22}/kT)} \right] \quad (7.14)$$

Siendo θ_1 la fracción de moléculas de gas 1 cuando el cubrimiento es total y:

$$\beta = [1 - 4\theta_1(1 - \theta_1)(1 - \exp(-W/kT))]^{1/2} \quad (7.15)$$

Aproximación de Bragg-Williams

Para una mezcla de gases, la función de partición, en la aproximación de B-W es:

$$Q(N_1, N_2, M, T) = \frac{M! q_1^{N_1} q_2^{N_2} \exp(-\bar{N}_{11} w_{11} / kT) \exp(-\bar{N}_{22} w_{22} / kT) \exp(-\bar{N}_{12} w_{12} / kT)}{N_1! N_2! (M - N_1 - N_2)!} \quad (7.16)$$

donde:

$$\bar{N}_{11} = c\theta_1 N_1 / 2 = cN_1^2 / 2M \quad (7.17)$$

$$\bar{N}_{22} = c\theta_2 N_2 / 2 = cN_2^2 / 2M \quad (7.18)$$

$$\bar{N}_{12} = c\theta_1 N_2 = c\theta_1 N_2 = cN_1 N_2 / M \quad (7.19)$$

Al reemplazar e igualar los potenciales químicos de las fases adsorbidas y la fase gaseosa obtenemos dos expresiones que pueden ser resueltas numéricamente.

$$\frac{N_1}{M - N_1 - N_2} = q_1 \exp(-(2N_1 w_{11} / kT + 0.5N_2 w_{12} / kT) / M) p_1 \quad (7.20)$$

$$\frac{N_2}{M - N_1 - N_2} = q_2 \exp(-(2N_2 w_{22} / kT + 0.5N_1 w_{12} / kT) / M) p_2 \quad (7.21)$$

Teoría de la solución adsorbida ideal

La teoría de la solución ideal-adsorbida (IAST) fue desarrollada por Myers y Prausnitz¹⁷ y es un método ampliamente utilizado para predecir la adsorción de mezclas a base únicamente de los datos de adsorción de los componentes puros. IAST es un análogo de la ley de Raoult para el equilibrio líquido-vapor y contiene el supuesto de que la mezcla adsorbida es una solución ideal. Por lo tanto, para un componente i en una solución ideal con fracción molar x_i :

$$p_i = p_i^0(\pi) x_i \quad (7.22)$$

donde p_i es la presión parcial de la fase gaseosa del componente i y $p_i^0(\pi)$ es la presión de cada componente i puro a la misma presión de esparcimiento π de la

mezcla. La presión de esparcimiento por unidad de área se relaciona con p_i^0 de cada componente i mediante la isoterma de adsorción de Gibbs:

$$\pi = RT \int_0^{p_i^0} N_i^0(p) d \ln p \quad (7.23)$$

donde $N_i^0(p)$ es la isoterma de adsorción del componente i puro dada por la cualquier isoterma que ajuste bien con los datos experimentales. La cantidad de gas adsorbido se puede calcular mediante la expresión:

$$N_i = \frac{x_i}{\sum_k x_k / N_k^0(p_k^0)} \quad (7.24)$$

A una determinada presión y composición, las ecuaciones. (7.22-24) pueden resolverse, junto con la identidad:

$$\sum_i \frac{P_{i0}}{p_i^0(\pi)} = 1 \quad (7.25)$$

para obtener la cantidad adsorbida de los componentes individuales en una mezcla.

El conjunto de ecuaciones presentadas no pueden en general ser resueltas analíticamente; por lo tanto se deben resolver numéricamente. Aunque la presión de esparcimiento si puede calcularse analíticamente, con la inversa la presión hipotética del componente puro versus la presión de esparcimiento no se puede, a excepción de las isotermas de Langmuir, Sips y Freundlich.

La isoterma de Sips se suele escribir de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{(bp)^{1/n}}{1 + (bp)^{1/n}} \quad (7.26)$$

Escrita de esta forma, la ecuación sólo se diferencia de la de Langmuir en el parámetro adicional "n". Si este parámetro es igual a uno, se recupera la ecuación de Langmuir, aplicable para superficies ideales. De modo tal que el parámetro n puede ser considerado como un parámetro que caracteriza a la heterogeneidad del sistema.

La isoterma de Toth es una isoterma empírica que satisface los límites de bajas y altas presiones. Es útil para describir sistemas en la zona de sub-monocapa y tiene la siguiente forma.

$$\sigma = \frac{bp}{[1 + (bp)^t]^{1/t}} \quad (7.27)$$

Los parámetros t y b son característicos de cada sistema adsorbato-adsorbente. A medida que el parámetro t se aleja de la unidad el sistema es más heterogéneo.

Se puede obtener otra ecuación empírica al asumir que la topografía de la superficie está constituida por parches y en cada parche se aplica la isoterma de Langmuir. Si la distribución de energía se asume uniforme se obtiene la ecuación Unilan (de UNIforme-LANgmuir)

$$\sigma = \frac{1}{2s} \ln \left(\frac{1 + \bar{b}e^s p}{1 + \bar{b}e^{-s} p} \right) \quad (7.28)$$

donde:

$$\bar{b} = b_{\infty} \exp \left(\frac{\bar{E}}{RT} \right); \bar{E} = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{2}; s = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{2RT} \quad (7.29)$$

E_{\max} y E_{\min} son la máxima y la mínima energías de la distribución respectivamente y b_{∞} es la afinidad de adsorción a temperatura infinita. El parámetro s caracteriza la heterogeneidad del sistema. Si $s=0$ la ecuación se reduce a la ecuación de Langmuir.

Selectividad

La selectividad de la especie i en relación con la especie j está definida como

$$S_{i,j} = \frac{\theta_i / \theta_j}{p_i / p_j} \quad (7.30)$$

Para la isoterma de Langmuir la selectividad es:

$$S_{i,j} = \frac{b_i(T)}{b_j(T)} \quad (7.31)$$

Es decir es una constante que solo depende de la temperatura del sistema y no del cubrimiento.

En el modelo de Bragg-Williams, la selectividad del sistema queda:

$$S_{i,j} = \frac{b_i(T)}{b_j(T)} \exp \left[- \left(\frac{\theta_1(4w_{11} - w_{12}) + \theta_2(w_{12} - 4w_{22})}{2kT} \right) \right] \quad (7.32)$$

que es una expresión que depende de θ_1 , θ_2 y T , como así también de las interacciones laterales.

Calores isostéricos

La variable termodinámica pertinente para describir los efectos del calor durante el proceso de adsorción dentro de un adsorbente es el calor isostérico de

adsorción. El calor de isostérico adsorción (q_i) de una mezcla de gases ideales en una carga específica n_i para ese componente se define por:

$$\frac{q_i}{RT^2} = \left[\frac{d \ln p_i}{dT} \right]_{n_i} \quad (7.33)$$

donde $p_i = P y_i$ es la presión parcial del componente i en equilibrio con la fase adsorbida con una carga específica de n_i para ese componente en temperatura T . Las variables P y y_i son, respectivamente, el total de gas a presión de fase y la fracción molar de componente i en la fase gaseosa. R es la constante de los gases.¹⁸

Sin embargo, como se dijo anteriormente, resulta poco práctico para medir de esta forma el calor isostérico ya que los datos necesarios para poder calcular no se encuentran fácilmente en la literatura.

En las simulaciones Monte Carlo el calor isostérico puede ser escrito como:

$$q_{st} = (H^b - H^{*,b}) + RT - \left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial N^a} \right)_{T,V^a} \quad (7.34)$$

Donde los súper índices $a, b, *$ denotan las fases adsorbidas, gaseosa e ideal, respectivamente y $U^{a,c}$ es la parte configuracional de la energía de interacción total, que incluye tanto las interacciones adsorbato-adsorbato y las interacciones adsorbato-adsorbente. Si consideramos que el comportamiento de la fase gaseosa es un comportamiento ideal, la ecuación se reduce a:

$$q_{st} = RT - \left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial N^a} \right)_{T,V^a} \quad (7.35)$$

En donde dU/dN puede ser obtenido mediante diferenciación numérica o bien mediante la teoría de fluctuaciones:

$$\left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial N^a} \right)_{T,V^a} = \frac{f(U, N)}{f(N, N)} \text{ donde } f(X, Y) = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle \quad (7.36)$$

y los corchetes significan que son valores promedios. Para adsorción en mezclas el cálculo del calor isostérico requiere la inversión de una matriz. El calor isostérico ayuda en la comprensión de la selectividad, como así también describe los fenómenos entrópicos. Para una mezcla binaria, el calor de adsorción del componente i puede obtenerse a partir de las simulaciones utilizando las siguientes expresiones:

$$q_{st,i} = RT - \left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial N_i^a} \right)_{T,V^a, N_{j \neq i}^a} \quad (7.37)$$

$$\left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial N_i^a} \right)_{T,V^a, N_{j \neq i}^a} = \sum_k \left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial \beta \mu_k} \right)_{T,V^a, N_{j \neq i}^a} \left(\frac{\partial \beta \mu_k}{\partial N_i^a} \right)_{T,V^a, N_{j \neq i}^a} \quad (7.38)$$

donde:

$$\left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial \beta \mu_k} \right)_{T, V^a, N_{j \neq i}^a} = f(U, N_k^a) \quad (7.39)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \beta \mu_1}{\partial N_1^a} & \frac{\partial \beta \mu_1}{\partial N_2^a} \\ \frac{\partial \beta \mu_2}{\partial N_1^a} & \frac{\partial \beta \mu_2}{\partial N_2^a} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(N_1^a, N_1^a) & f(N_1^a, N_2^a) \\ f(N_2^a, N_1^a) & f(N_2^a, N_2^a) \end{pmatrix}^{-1} \quad (7.40)$$

Adsorción en multicapas

Teoría del campo medio

El sistema de adsorción adoptado está basado en el modelo del gas reticular. Las moléculas de los componentes A y B de la mezcla binaria ocupan sitios en una red cúbica tridimensional. En este modelo no se toman en cuenta la posibilidad de diferencias en el tamaño de los componentes y se asume que todos los sitios son accesibles a las moléculas de adsorbatos. El sustrato sólido es la fuente de un potencial externo, que se supone es una función de la distancia en el eje z. En este trabajo se asume que la relación del potencial con la distancia es:

$$V_k(l) = \begin{cases} -V_0^k / l^3 & l \leq l_{\max} \\ 0 & l > l_{\max} \end{cases} \quad (7.41)$$

En donde la magnitud V_0^k determina la fuerza de interacción gas-sólido del K-ésimo componente y l_{\max} es la distancia de corte. En este trabajo asumimos que la distancia de corte es 5 para ambos componentes.

Las interacciones entre las partículas del sistema se encuentran restringidas a aquellas entre primeros vecinos. Por lo tanto, el Hamiltoniano para este modelo se puede escribir como:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{l=1} V_A(l) \sum_{i \in l} n_i^A + \sum_{l=1} V_B(l) \sum_{i \in l} n_i^B - u_{AA} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^A n_j^A - u_{BB} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^B n_j^B \\ & - u_{AB} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^A n_j^B - \mu_A \sum n_i^A - \mu_B \sum n_i^B \end{aligned} \quad (7.42)$$

Al aplicar la teoría del campo medio para adsorción en multicapas y generalizarla para mezclas binarias, se puede definir el potencial gran canónico como:

$$\begin{aligned} \Omega / L^2 = \sum_l \{ & k_B T [\rho_l^A \log \rho_l^A + \rho_l^B \log \rho_l^B + (1 - \rho_l^A - \rho_l^B) \log(1 - \rho_l^A - \rho_l^B)] - \\ & [\mu_A - V_A(l)] \rho_l^A - [\mu_B - V_B(l)] \rho_l^B - 2u_{AA} (\rho_l^A)^2 - 2u_{BB} (\rho_l^B)^2 - 4u_{AB} \rho_l^A \rho_l^B - u_{AA} \rho_{l+1}^A \rho_l^A \\ & - u_{BB} \rho_{l+1}^B \rho_l^B - u_{AB} (\rho_{l+1}^A \rho_l^B + \rho_{l+1}^B \rho_l^A) \} \end{aligned} \quad (7.43)$$

En la ecuación anterior definimos la densidad de cada capa como:

$$\rho_l^K = N_l^K / L^2 \quad (7.44)$$

donde N_l^K es el número de partículas del K-ésimo componente en la l-ésima capa. Luego minimizando el gran potencial con respecto a las densidades de A y B en cada capa y suponiendo que existen D capas, se obtiene un sistema de 2D ecuaciones simultáneas que deben ser resueltas. Se supone que $\rho_0^K = 0$ y que ρ_{D+1}^K es la densidad de la fase gaseosa.

A partir de estas relaciones y conociendo ρ_l^K para K=A, B es posible conocer los cubrimientos.

Adsorción de mezclas de nitrógeno y oxígeno

Los procesos comerciales de separación de aire por adsorción utilizan zeolitas sintéticas. Estas zeolitas son selectivas con respecto al nitrógeno, es decir, son capaces de adsorber más el nitrógeno que el oxígeno en una proporción 4:1 debido a la interacción entre la molécula de nitrógeno y el catión al oxígeno que compensa las cargas.

Sin embargo es deseable algún tipo de adsorbente que tenga preferencia por el oxígeno ya que para lograr la misma separación que con las zeolitas se necesita solamente $\frac{1}{4}$ del trabajo.¹⁹ Dentro de tales materiales se encuentran los materiales carbonosos, que poseen una mayor afinidad por el oxígeno²⁰. Siendo su uso principal como membranas selectivas.

Isotermas y selectividades

A la hora de realizar simulaciones computacionales muchas veces se utilizan modelos simplificados ya que esto deviene en un ahorro muy grande de tiempo de cálculo. Muchas veces el uso de estos modelos se encuentra justificado, ya que las diferencias entre los modelos simplificado y modelos complejos se ven compensadas por la rapidez y la facilidad a la hora de analizar los resultados.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que no todos los modelos son válidos en todas las condiciones. Es por eso que es importante conocer los límites de validez de cada modelo.

En la figura 7.1 se muestran los resultados de simulaciones Monte Carlo para una mezcla equimolar utilizando dos modelos de moléculas de nitrógeno y oxígeno, un modelo que considera a las moléculas como pseudo esféricas, es decir con un solo sitio de interacción por molécula (1CLJ) y un modelo más realista, que considera a las moléculas compuestas por dos sitios de interacción (2CLJ). Estos modelos fueron explicados con detalles en el capítulo 4. Asimismo se muestran los resultados de las selectividades para ambos modelos.

Se puede ver que existe un muy buen acuerdo entre los dos modelos, por lo cual, a esta composición el uso de cualquiera de los dos modelos es válido.

El comportamiento de la selectividad en función del número de moléculas adsorbidas se puede explicar utilizando la teoría del campo medio, tal como se ve en la figura 7.2. Cuando pasamos de un sistema monocapa a un sistema multicapas se ve que las cantidades relativas de oxígeno y nitrógeno cambian, logrando de esta forma que el factor de separación disminuya.

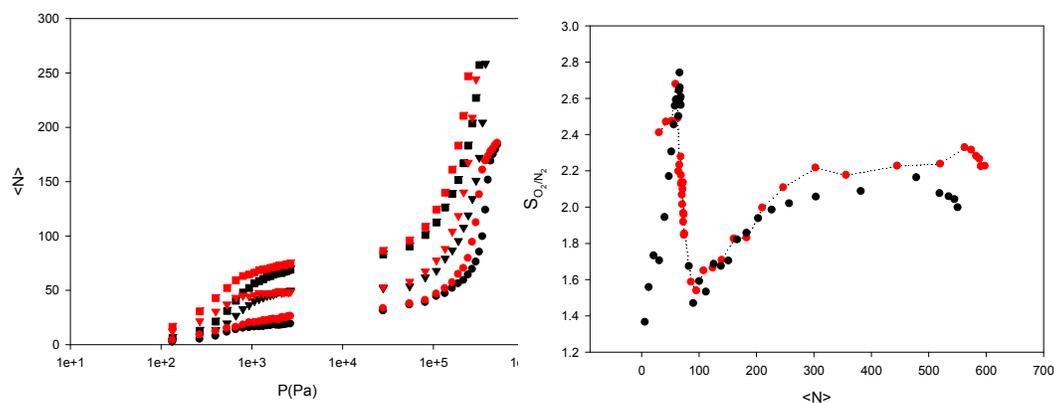


Figura 7-1 Simulaciones Monte Carlo a) Isotermas de adsorción ■ total ▼ oxígeno ● nitrógeno b) Selectividad. En negro se representa el modelo de 1CLJ y en rojo el modelo 2CLJ

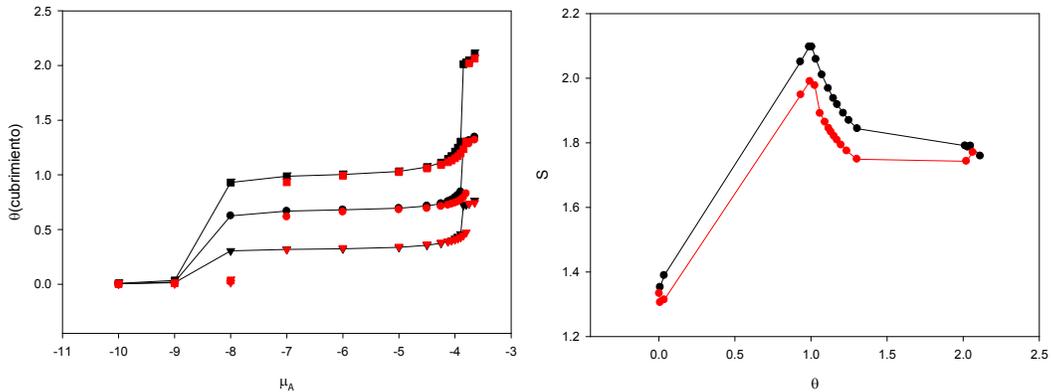


Figura 7-2 Teoría del campo medio a) Isothermas de adsorción ■ total ▼ nitrógeno ● oxígeno b) Selectividad. En negro se representa el modelo con $V_0=6$ y en rojo $V_0=5$. La relación entre el potencial del oxígeno y el nitrógeno es 1.04

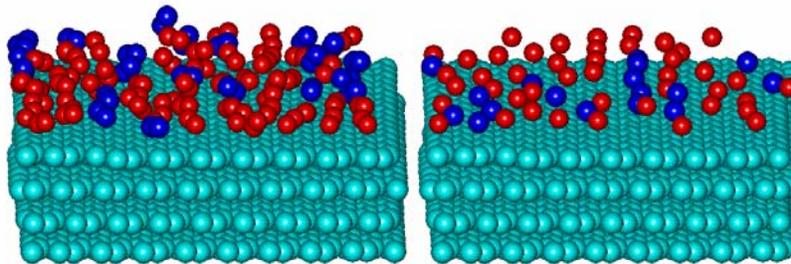


Figura 7-3 Instantáneas de las Simulaciones Monte Carlo a) 2CLJ b) 1CLJ. En azul se representa el Nitrógeno y en rojo el Oxígeno

Debido a la estructura de los manojos de nanotubos de carbón estos poseen la capacidad de adsorber moléculas tanto en el interior como en la superficie externa de los mismos. De esta forma existe la posibilidad de formar dos monocapas, una en el interior y otra en el exterior.

En forma contraria a lo que ocurría con otro tipo de moléculas, en este caso los canales intersticiales son capaces de albergar las moléculas de oxígeno, pero no las de nitrógeno, sin embargo, también debido a su pequeño tamaño, su contribución a la selectividad es despreciable.

En la figura 7.4 se muestran los resultados obtenidos para una mezcla equimolar utilizando los dos modelos de sustratos.

Al igual que en el caso del grafito se observa que ambos coinciden bien. Y como era de esperar, cada vez que se forma una monocapa, ya sea interna o externa se observa un máximo en la selectividad.

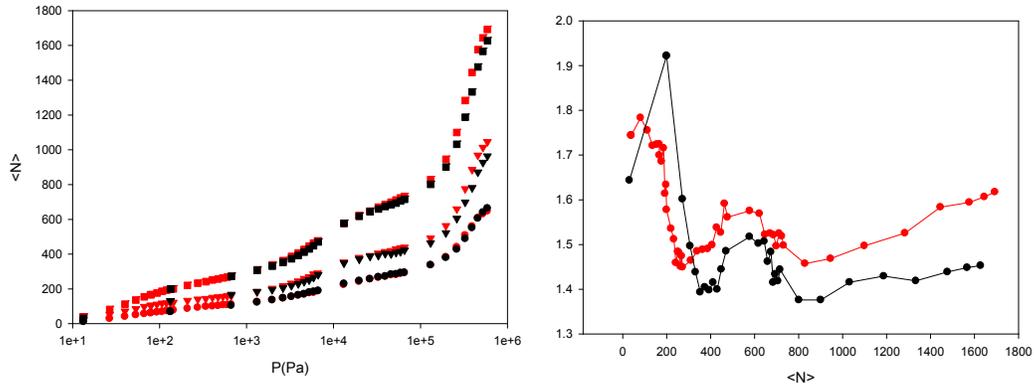


Figura 7-4 Simulaciones Monte Carlo sobre Nanotubos a) Isothermas de adsorción ■ total ▼ oxígeno ● nitrógeno b) Selectividad. En negro se representa el modelo de 1CLJ y en rojo el modelo 2CLJ

La principal diferencia que existe en el uso de los dos modelos se encuentra en que en el modelo 1CLJ las moléculas de oxígeno son demasiado grandes como para poder penetrar los canales intersticiales, mientras que el modelo 2CLJ sí tiene esta capacidad.

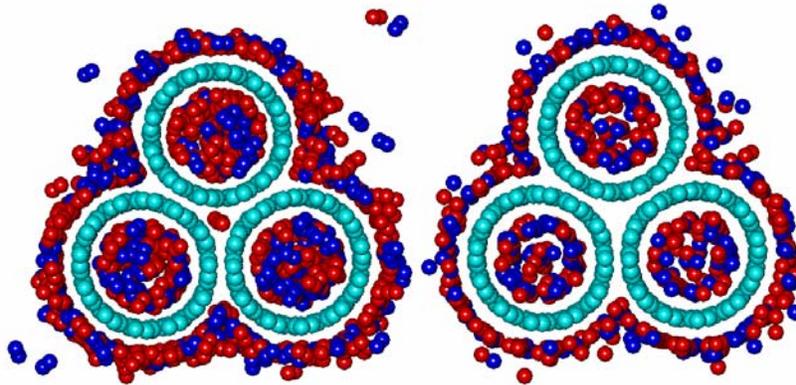


Figura 7-5 Instantáneas de las Simulaciones Monte Carlo sobre nanotubos 12,12 a) 2CLJ b) 1CLJ. En azul se representa el Nitrógeno y en rojo el Oxígeno

El estudio fue extendido a los nanotubos (7,7) y (12,12) a distintas temperaturas, pero utilizando solamente el modelo 2CLJ. En las figuras siguientes se muestran los resultados. Se puede observar que en todos los casos el comportamiento de la selectividad es similar: Se observa un máximo cada vez que se completa una monocapa y luego cae abruptamente para luego aumentar lentamente.

Las dos selectividades calculadas, a 100 K y a 80.2 K muestran que no existe una gran dependencia con la temperatura.

En el interior de los nanotubos, se observa que la selectividad aumenta con el grado de cubrimiento. Esta dependencia se explica más adelante utilizando un modelo reticular unidimensional.

Las selectividades en todos los casos se encuentran comprendidas entre 1 y 2, a diferencia de lo encontrado por otros investigadores que pronostican una selectividad que puede alcanzar el valor 82^{21} . La diferencia entre nuestros valores y el de ellos radica principalmente en el diámetro de nanotubos utilizados. En su trabajo ellos simulan nanotubos aislados con índices de Hamada (10,10); lo que provoca que los mecanismos de adsorción sean diferentes a los utilizados por nosotros.

Los nanotubos (10,10) poseen un diámetro lo suficientemente grande para que el oxígeno pueda formar una fase axial en el centro de los nanotubos, pero a su vez es demasiado pequeño como para que el nitrógeno lo pueda hacer. Esto provoca un aumento considerable en la selectividad. Por otro lado ellos solamente consideran la adsorción en el interior de los nanotubos, es decir un sistema cerrado, con lo cual los efectos entrópicos se ven aumentados. En nuestro caso consideramos un sistema en el cual las moléculas son capaces de adsorberse en la parte externa de los nanotubos, y por lo tanto no se observa el fenómeno de desplazamiento que normalmente se observa en los sistemas confinados.

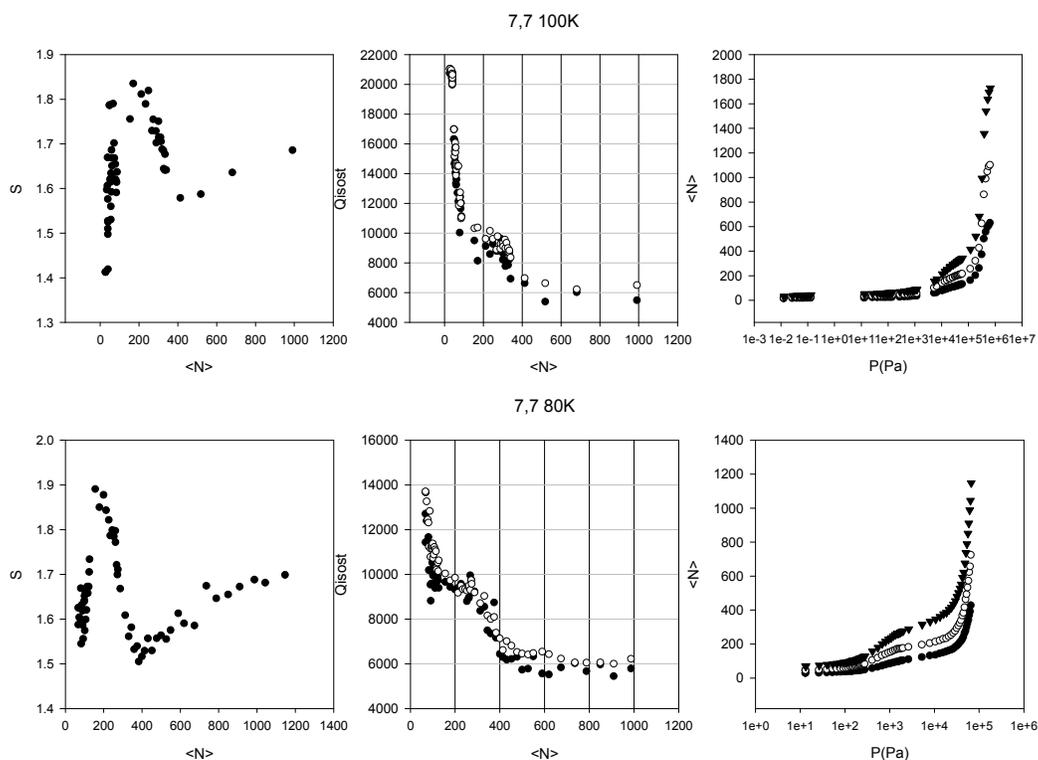


Figura 7-6 Selectividad, calor isostérico e isothermas de las mezclas para los distintos sustratos y temperaturas para nanotubos (7,7)

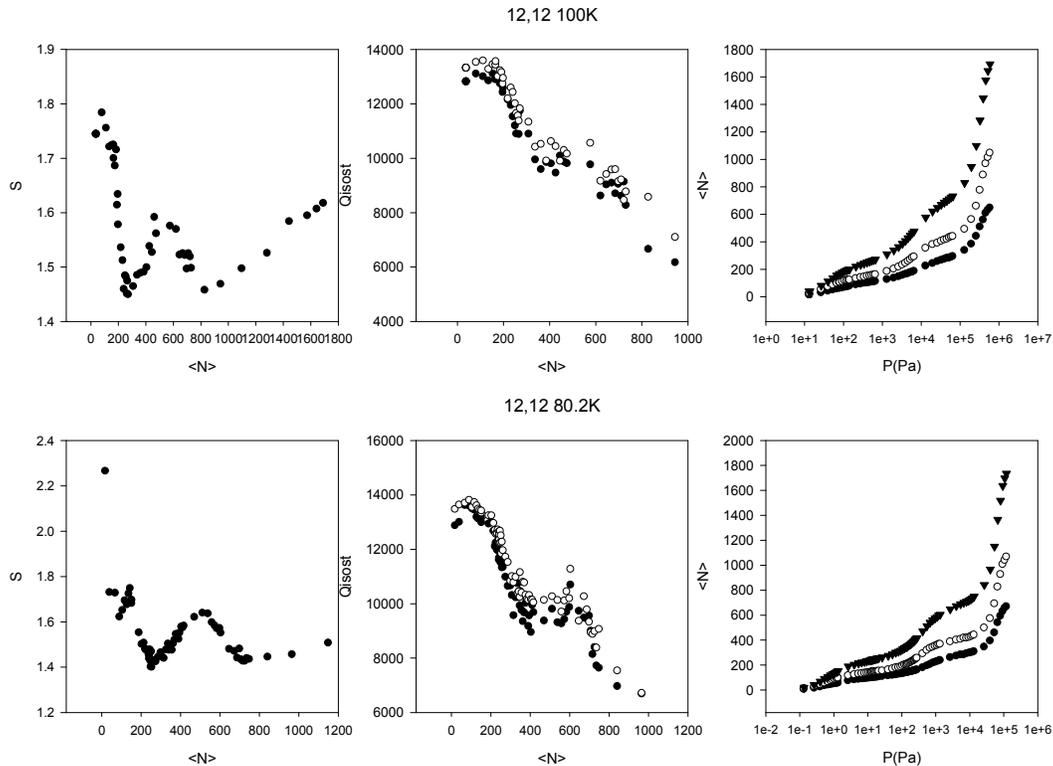


Figura 7-7 Selectividad, calor isostérico e isothermas de las mezclas para los distintos sustratos y temperaturas para nanotubos (12,12)

Adsorción de Aire

El aire de la troposfera es el que interviene en la respiración y está compuesto, aproximadamente, por un 78,08% de nitrógeno (N_2), un 20,94% de oxígeno (O_2), un 0,035% de dióxido de carbono (CO_2) y un 0,93% de gases inertes como el argón y el neón. Con el fin de simplificar esta mezcla gaseosa, consideramos que el aire está compuesto en un 80% de nitrógeno y un 20% de oxígeno.

Adsorción en grafito

En la figura 7-8 se muestran la selectividad, el calor isostérico y las isothermas de adsorción, respectivamente de una mezcla de composición similar a la del aire. También utilizamos los dos modelos de moléculas que se utilizaron en la sección anterior, es decir el modelo 1CLJ y el modelo 2CLJ.

Tal como se puede apreciar, la mayor diferencia entre los modelos se da en la selectividad. Esto es debido a que en el modelo 1CLJ se adsorbe una menor cantidad de nitrógeno y una mayor cantidad de oxígeno que en el modelo 2CLJ, y si bien la diferencia en las cantidades adsorbidas es pequeña, esto se traduce en un gran aumento de la selectividad en el modelo 1CLJ.

Otra diferencia importante es que en el caso del modelo 2CLJ la adsorción comienza a presiones menores que en el caso 2 CLJ.

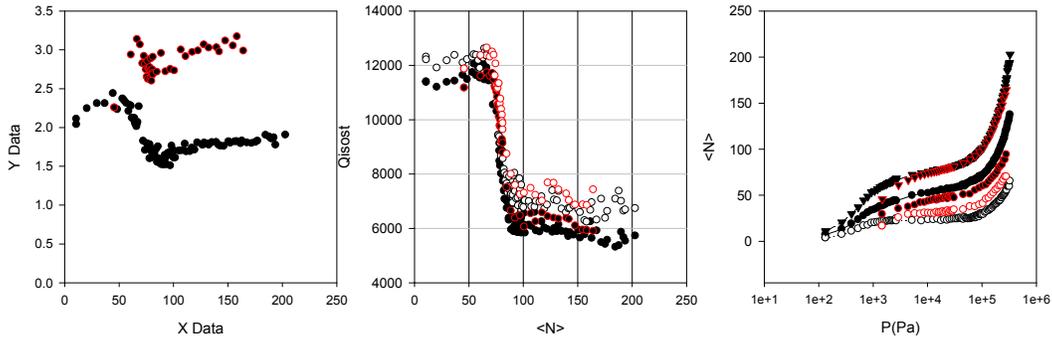


Figura 7-8 Selectividad, calor isostérico e isothermas para grafito

El mecanismo de adsorción también es ligeramente distinto entre los dos modelos, tal como se observa en los perfiles de densidad de la figura 7-9 y 7-10. En el modelo 1CLJ, a medida que aumenta la presión, se produce un desplazamiento de las moléculas de la primera monocapa y se comienza a poblar la segunda monocapa, esto ocurre tanto para el nitrógeno como para el oxígeno. En el modelo 2CLJ en cambio, a medida que aumenta la presión, la densidad del nitrógeno aumenta sobre la monocapa, mientras que la densidad del oxígeno disminuye ligeramente en la primera monocapa para empezar a formar la segunda. Este comportamiento es inesperado ya que entrópicamente se espera que se produzca un desplazamiento de las moléculas más grandes y no de las más chicas. Sin embargo el comportamiento observado puede justificarse en función de la temperatura de trabajo, ya que a altas temperaturas se favorecería la adsorción de nitrógeno²².

También se observa en las figuras que el ancho de la distribución es un poco más grande en el nitrógeno que en el oxígeno, esto ocurre para los dos modelos.

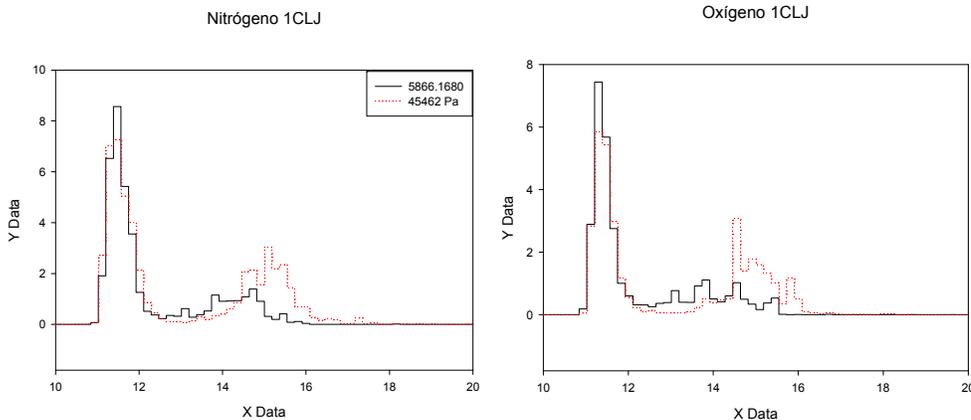


Figura 7-9 Perfiles de densidad para el modelo 1CLJ

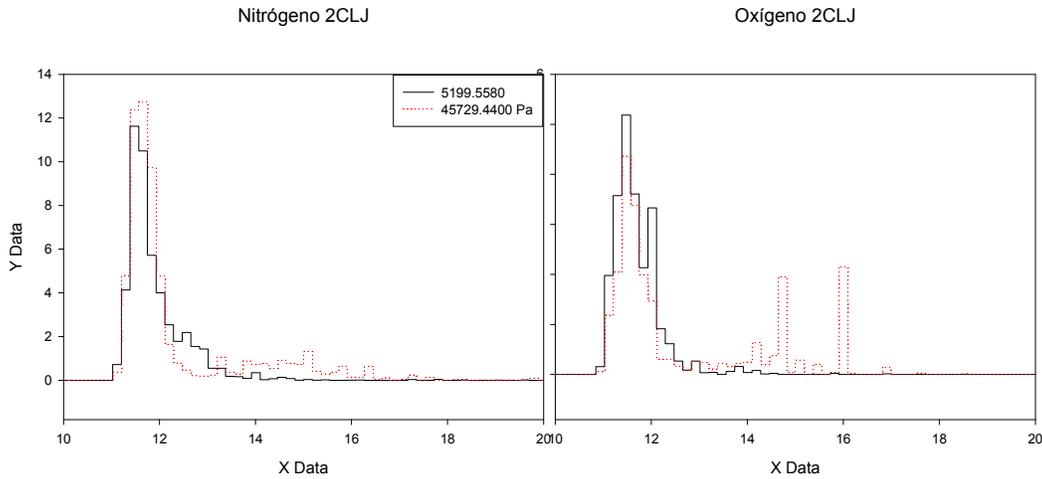


Figura 7-10 Perfiles de densidad para el modelo 2CLJ

Adsorción en poros tipo ranura

Uno de los modelos más sencillos a la hora de representar la topología del carbón activado es el de los poros tipo ranuras. Estos consisten en considerar a los poroso compuestos por dos paredes infinitas de grafito, separadas entre sí una distancia w .

En las figuras 7-11 se muestran la selectividad, el calor isostérico y las isothermas para distintos poros, caracterizados por el ancho de poro w .

En el poro de 6.7 \AA se observa que a bajas presiones y utilizando el modelo 1CLJ el número de moléculas de oxígeno adsorbidas es mayor que el número de moléculas de nitrógeno. Sin embargo, a presiones cercanas a 0.1 Pa se produce un entrecruzamiento y el nitrógeno se adsorbe en forma preferencial, tal como ocurría en el caso del grafito.

De la isoterma de oxígeno del modelo 1CLJ se observa que luego del entrecruzamiento hay un desplazamiento del oxígeno por el nitrógeno.

En el modelo 2CLJ la adsorción de oxígeno es siempre menor que la de nitrógeno

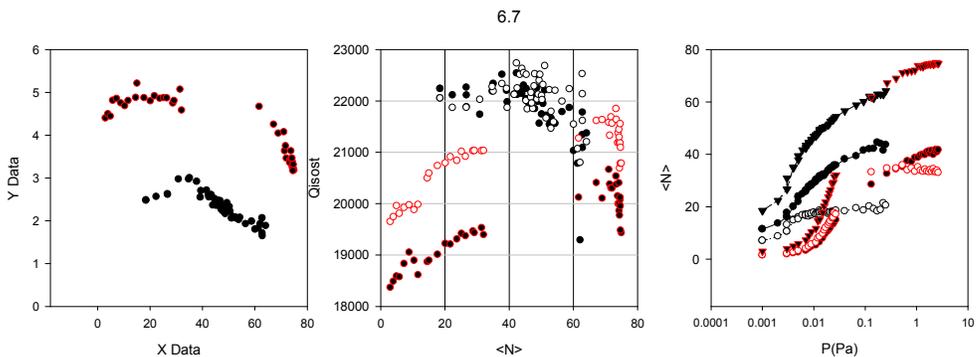


Figura 7-11 Selectividad, calor isostérico e isothermas para poro $w=6.7$

En el poro de 10.05 Å (fig 7-12) se observa que la selectividad del oxígeno con respecto a la del nitrógeno es menor que en el caso del poro 6.7 Å. Notoriamente las selectividades son similares en casi todo el rango de cubrimiento, al igual que los calores isostéricos. En las isothermas también se observa un comportamiento similar en los dos modelos, con la diferencia que a altas presiones, se produce el desplazamiento inverso que el observado en los poros más chicos ya que hay un desplazamiento del nitrógeno por el oxígeno lo que redundaría en un aumento de la selectividad. Esto solo se observa en el modelo 1CLJ.

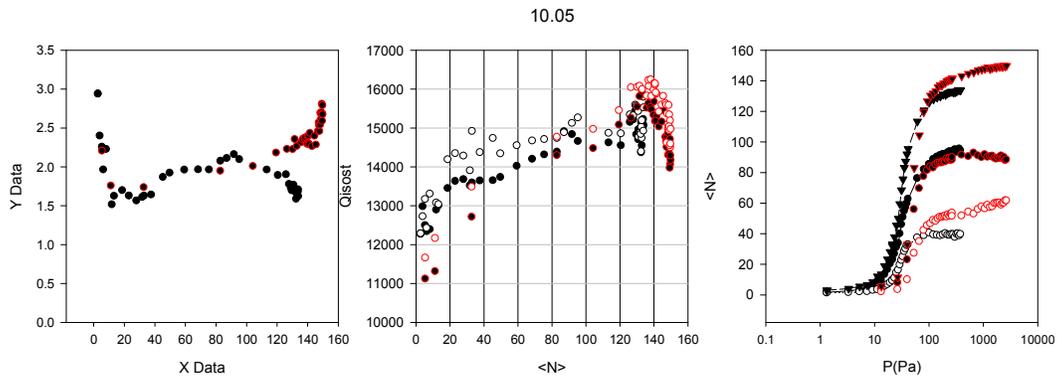


Figura 7-12 Selectividad, calor isostérico e isothermas para poro $w=10.05$

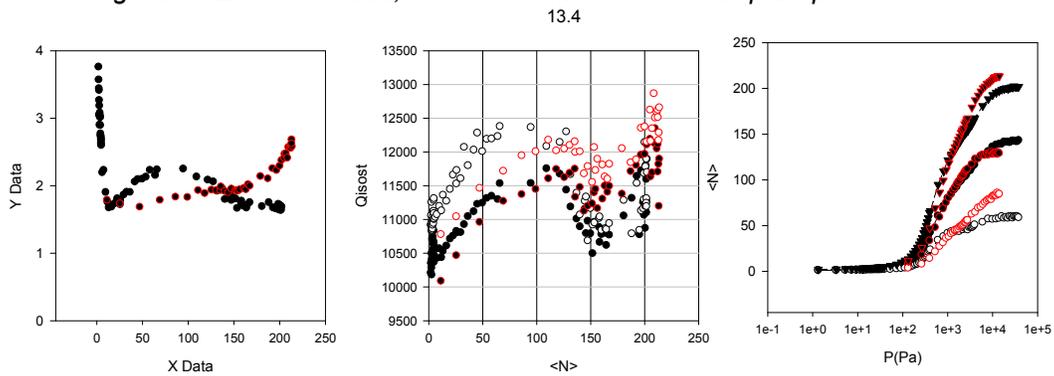


Figura 7-13 Selectividad, calor isostérico e isothermas para poro $w=13.4$

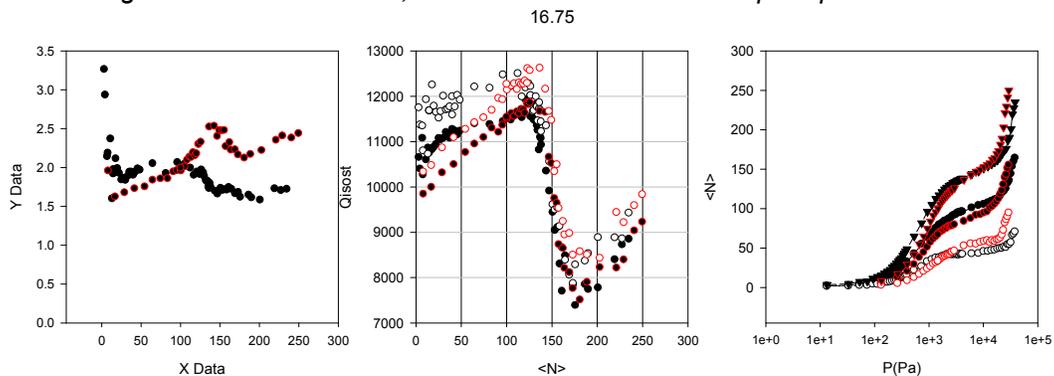


Figura 7-14 Selectividad, calor isostérico e isothermas para poro $w=16.75$

Modelo reticular

El sólido fue simulado mediante un retículo unidimensional. La fase gaseosa se tomó como un gas ideal, compuesto de 20% de oxígeno y 80% de nitrógeno. La energía de interacción entre las moléculas de la fase adsorbida se toma solamente entre moléculas vecinas.

Los potenciales de interacción se muestran en la tabla 7.1

Tabla 7-1. Potenciales de interacción tomados en las simulaciones

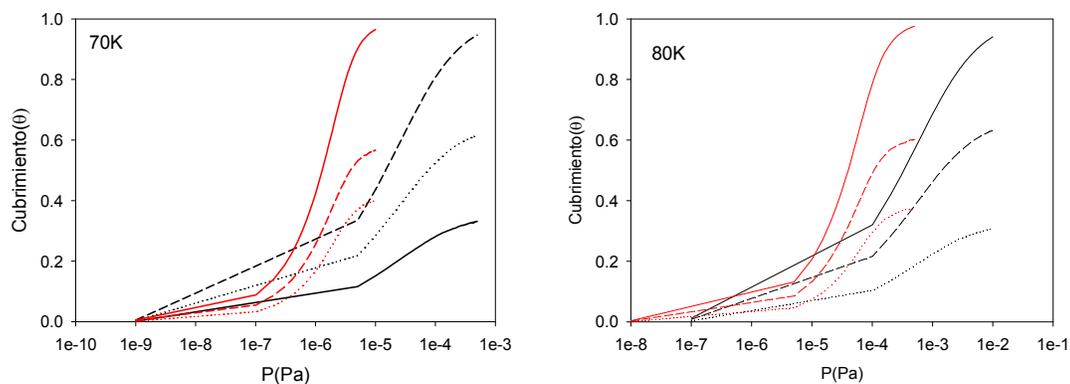
(K)	O ₂	N ₂
Sólido	1736	1630
O ₂	196.17	176.05
N ₂	176.05	155.93

Los valores de los parámetros de interacción fueron calculados usando el programa Hyperchem, utilizando el método de Mecánica Molecular MM+. Teniendo en cuenta la energía de interacción de las moléculas en el interior de un nanotubo del tipo armchair con índices (7,7).

Se realizaron simulaciones a seis temperaturas diferentes, teniendo en cuenta las interacciones laterales y también sin tenerlas en cuenta. Las temperaturas simuladas fueron: 70K, 80K, 90K, 250, 273 y 300K para poder comprobar también los efectos de la temperatura.

Resultados

Isotermas de adsorción.



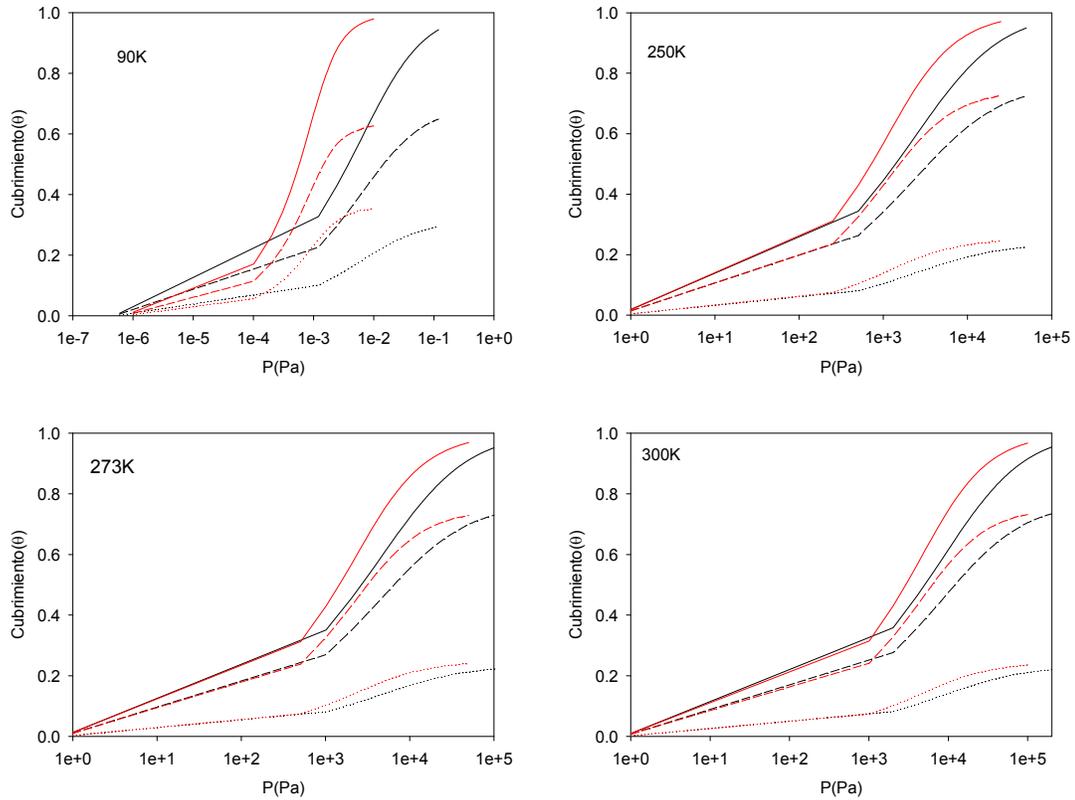
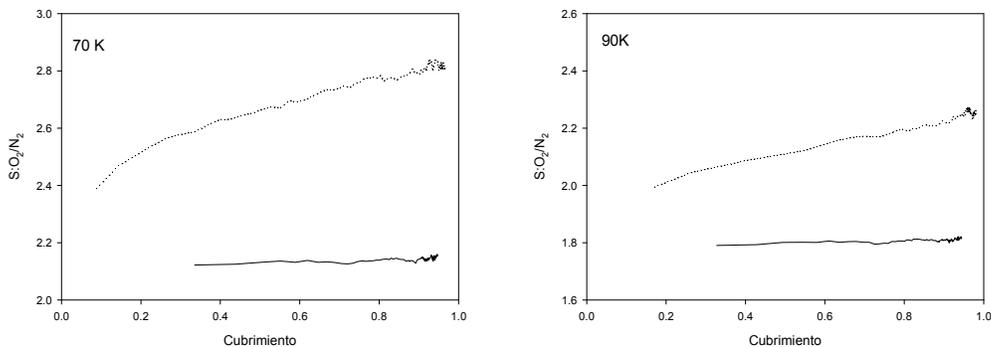


Figura 7-15 *Isotermas de adsorción para las mezclas a distintas temperaturas. Las líneas llenas representan el cubrimiento total. Las líneas punteadas el cubrimiento de oxígeno y las líneas a trazos, nitrógeno. En negro se presenta el modelo de Langmuir y en rojo el modelo teniendo en cuenta las interacciones laterales*

En la figura 7-15 se observan las isotermas de adsorción para las mezclas a distintas temperaturas. A bajas temperaturas, el modelo con interacciones laterales satura a presiones que son un orden de magnitud menor que las del modelo de Langmuir. A medida que aumenta la temperatura, la diferencia entre los dos modelos se vuelve despreciable.



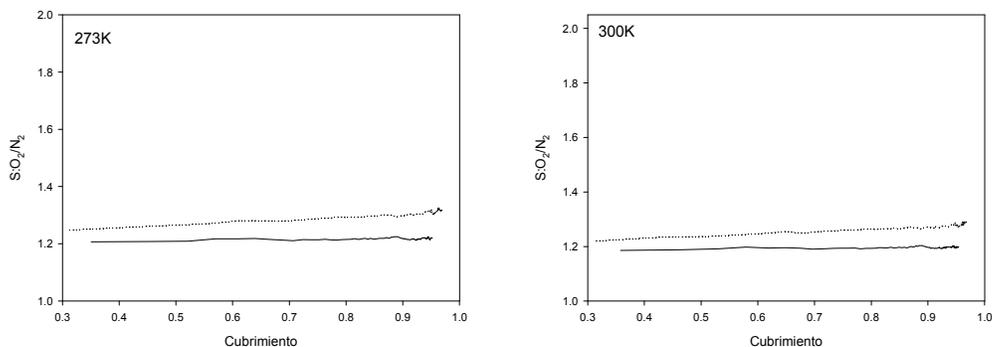


Figura 7-16 Selectividad entre oxígeno y nitrógeno a diferentes temperaturas. Las líneas llenas representan el modelo de Langmuir y las líneas punteadas el modelo con interacciones laterales.

En la figura 7-16 se muestran las selectividades a distintas temperaturas para los dos modelos, como es de esperar, en el modelo de Langmuir la selectividad es constante con el cubrimiento y solo depende de la temperatura. Los valores hallados para la selectividad del modelo reticular concuerdan muy bien con los valores obtenidos en las simulaciones utilizando modelos atómicos para el sustrato.

Al analizar las selectividades del modelo con interacciones laterales, se observa que aumenta con el cubrimiento. Y que a bajos cubrimientos, tiende a ser la misma que en el modelo de Langmuir. A altas temperaturas, la diferencia que existe entre el modelo de Langmuir y el modelo con las interacciones laterales es despreciable.

Esto puede ser analizado teniendo en cuenta la ecuación (7.32), ya que al aumentar la temperatura, o bien cuando el cubrimiento es muy bajo, el término dentro de los corchetes de la exponencial tiende a cero, por lo que la selectividad tiende a ser igual que en el modelo de Langmuir.

Adsorción de Mezclas Etano-Etileno

La separación de olefinas-parafina representa una de las separaciones más importante en las industrias química y petroquímica. La producción de plásticos, caucho, películas y otros productos químicos a partir de olefinas tales como etileno requiere olefinas de alta pureza (> 99,9%). El etileno es normalmente producido por el cracking o la descomposición térmica de etano, lo que resulta en que el gas del proceso sea una mezcla de etileno y etano craquear. La destilación criogénica tradicional es a la vez eficaz y fiable, y sigue siendo la tecnología dominante para la separación de etileno/etano, sin embargo, también es de alto consumo energético debido a la volatilidad similar de etano y etileno. En una típica planta de etileno, el aparato de

craqueo representa aproximadamente el 25% del coste de la unidad, mientras que el restante 75% se deriva de la compresión, la calefacción, la deshidratación, la recuperación y los sistemas de refrigeración²³.

Un método efectivo de separación de oleofina/parafina que produzca materias primas altamente enriquecidas de etileno sin el uso de criodestilación podría reducir los costos de energía y equipos asociados con separaciones de parafina/olefina. Existe por lo tanto un interés en desarrollar nuevas técnicas de separación²⁴. Se han investigado muchas separaciones alternativas, incluyendo la destilación extractiva, química y la adsorción física, y la separación de membrana-base²⁵. Una de estas alternativas de separación es la adsorción, la cual se encuentra todavía en fase de desarrollo. Los materiales adsorbentes normalmente se incorporan junto a metales de transición (cobre o plata), y como resultado se tiene la adsorción preferencial de la oleofina. Esta adsorción selectiva es debida a la fuerte interacción entre los enlaces insaturados de la oleofina y el ión del metal en la superficie, formando un complejo π . Debido a que la oleofina es adsorbida en forma preferencial²⁶ por estas sustancias se puede obtener la parafina en forma pura. Sin embargo, cuando es la parafina la que se adsorbe selectivamente, la oleofina puede ser obtenida en forma pura, lo que haría que la adsorción se vuelva una alternativa muy eficiente. Desafortunadamente son pocos los materiales que pueden lograr esto. Reciente mente se encontró por primera vez un material capaz de lograr esta separación²⁷. Esta adsorción preferencial se debe principalmente a la interacción entre los sitios metilos del adsorbente y el adsorbato²⁸

Tal como se vio en los capítulos anteriores, cuando se trata de componentes puros, existe una mayor adsorción de etano por sobre el etileno en los materiales carbonosos.

Es por lo tanto que este grupo de materiales representan una opción promisoría a la hora de obtener etileno de alto grado de pureza.

Grafito

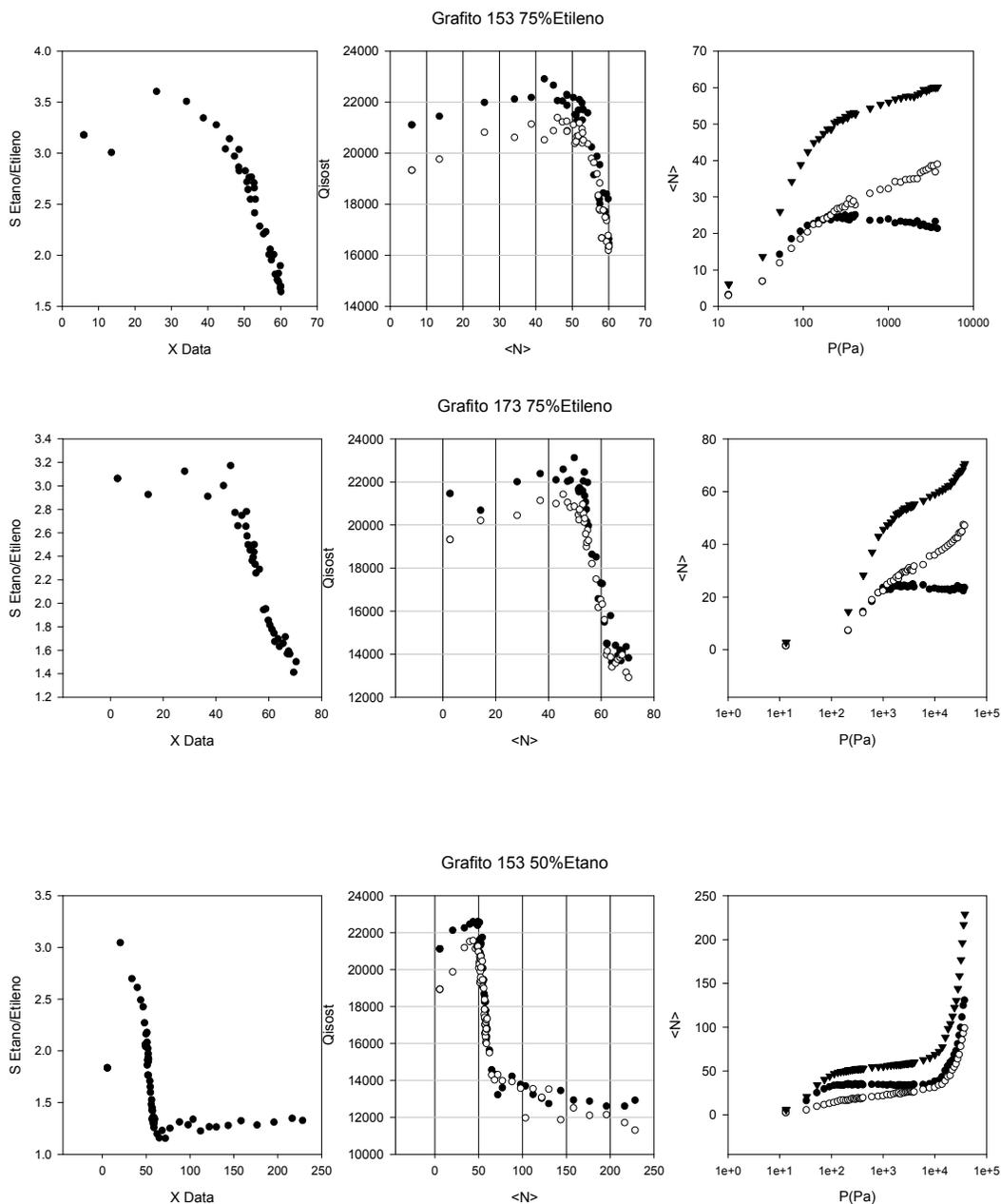
Las figuras muestran los resultados de las simulaciones para mezclas de distintas composiciones de etano y etileno y a distintas temperaturas.

Se puede observar que la selectividad en función del número de moléculas adsorbidas pasa por un máximo cuando se completa la monocapa, al igual que ocurre en las mezclas de nitrógeno y oxígeno. Esta disminución se debe a que a medida que aumenta la presión, se produce una disminución en el número de moléculas de etano adsorbidas, es decir que se observa un desplazamiento del etano por etileno. Esto es

debido a causas puramente entrópicas ya es más fácil acomodar en la superficie a las moléculas más pequeña de etileno.

Los calores isostéricos de adsorción para la mezcla son muy parecidos a los calores isostéricos de adsorción de las sustancias puras. Asimismo, se observa que no hay una gran variación de los mismos como función de la composición.

Los perfiles son aquellos correspondientes a superficies homogéneas.



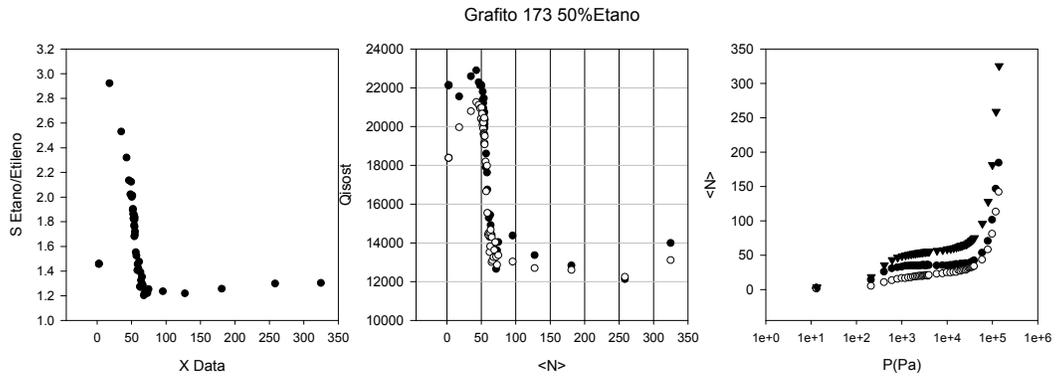


Figura 7-17 Selectividad, calor isostérico e isothermas para grafito a distintas temperaturas y composiciones

Al analizar las isothermas obtenidas en función de IAST (fig 7-18), se observa que las mejores correlaciones se obtienen cuando se considera el modelo de la isoterma UNILAN como isoterma local. Esto es entendible dado que la superficie considerada posee un grado bajo de heterogeneidad.

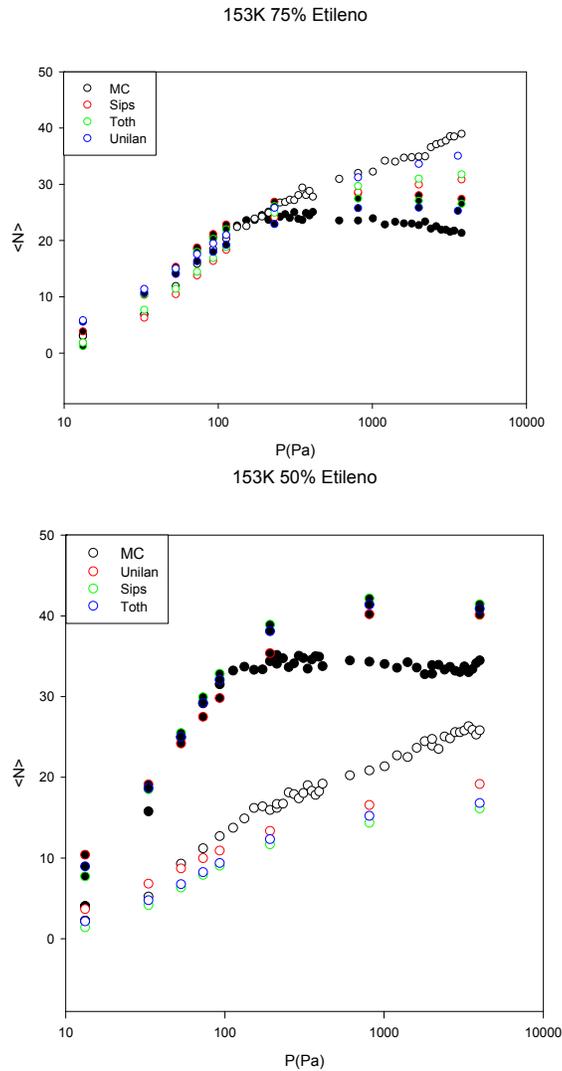


Figura 7-18 Resultados obtenidos luego del ajuste por IAST

Etano-Etileno sobre nanotubos

Una situación similar se observa en la adsorción de mezclas sobre nanotubos. Aunque en este caso el coeficiente de separación etano-etileno es menor que en el caso del grafito.

En este sustrato no se observa el efecto que se observaba en el grafito en relación al desplazamiento de las moléculas de etano por aquellas de etileno. Esto es debido a la curvatura de los nanotubos involucrados, ya que al tener diámetros pequeños, las moléculas no se pueden empaquetar en forma compacta, por lo tanto el efecto entrópico deja de ser tan importante.

Los calores isostéricos también son similares a aquellos obtenidos por las sustancias puras.

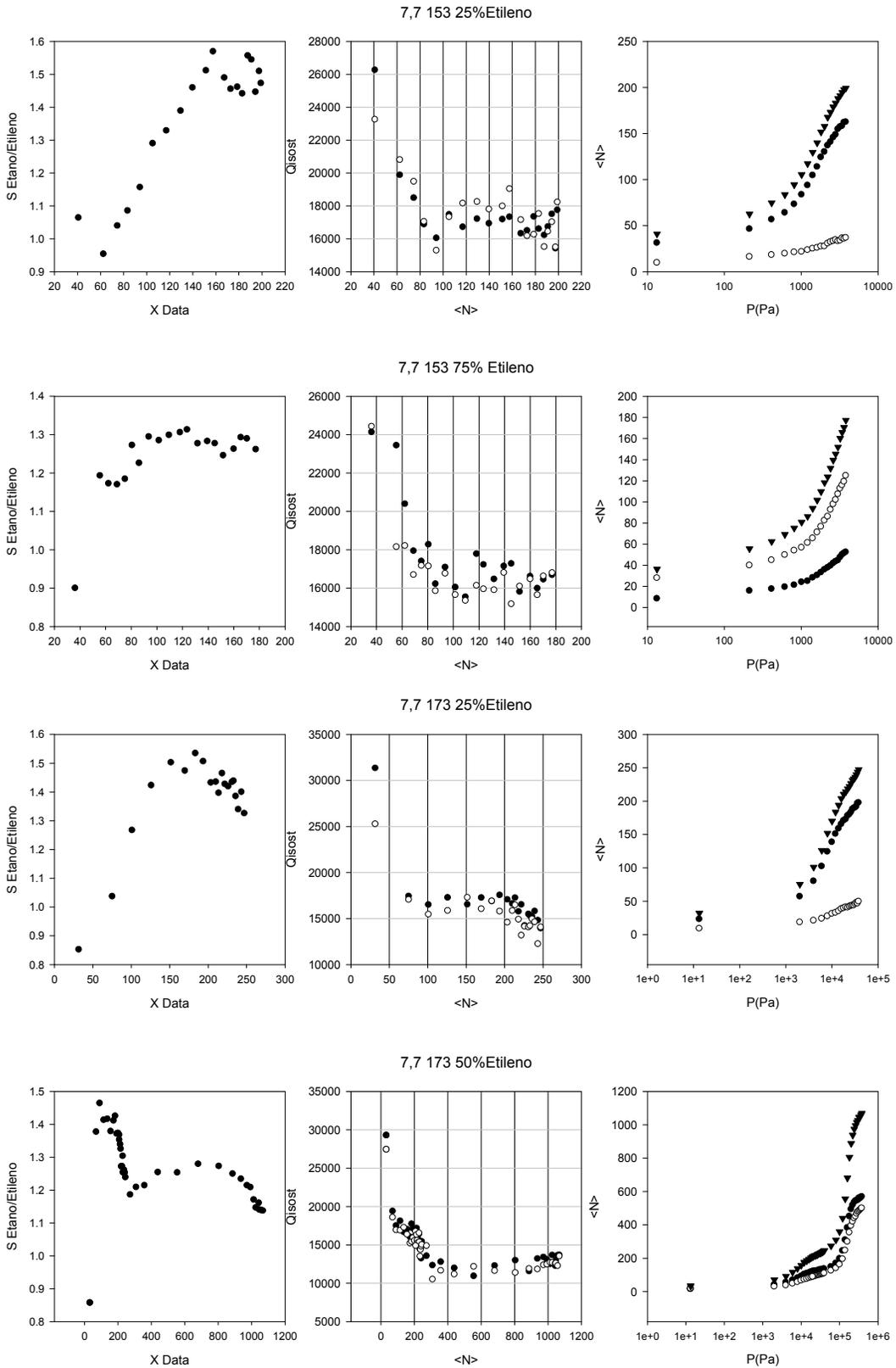


Figura 7-19 Selectividad, calor isostérico e isothermas para nanotubos

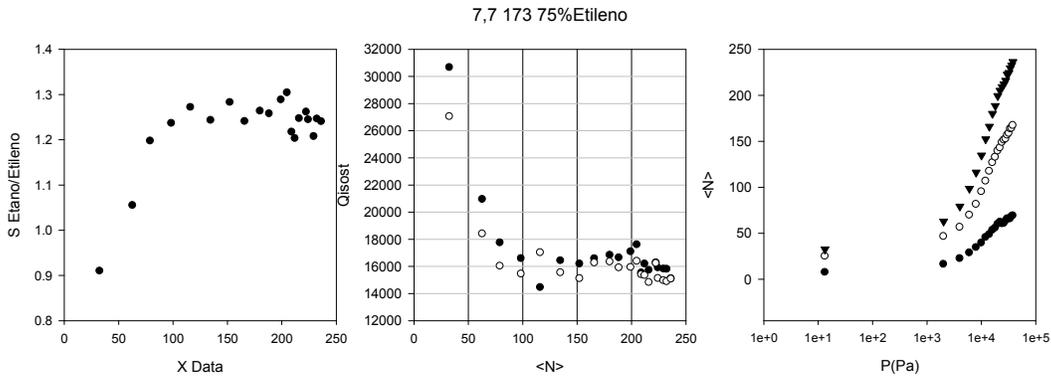


Figura 7.19 Selectividad, calor isostérico e isothermas para nanotubos

Al comparar las isothermas obtenidas mediante el modelo IAST (fig 7-20) vemos que hay diferencias entre las isothermas obtenidas con distintas composiciones. A medida que aumenta la composición de etano, el ajuste no es tan bueno. Sin embargo, dentro del rango de presiones y temperaturas consideradas se puede concluir que el modelo IAST funciona muy bien para este sistema.

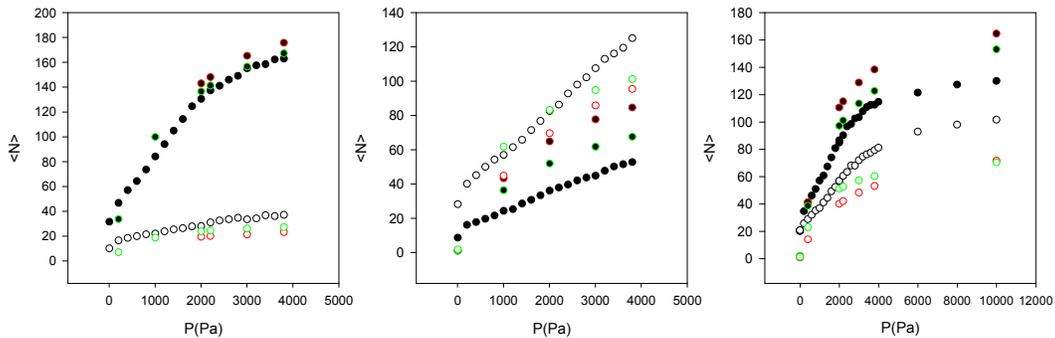


Figura 7-20 Resultados obtenidos luego del ajuste por IAST

Conclusiones

Se realizaron simulaciones MC de adsorción de mezclas equimolares de nitrógeno y oxígeno sobre dos adsorbentes distintos. En ambos casos se encontró que los modelos 1CLJ y 2CLJ dan resultados similares, tanto en las isothermas como en las selectividades.

La selectividad alcanza un máximo en ambos adsorbentes al llenarse la primer monocapa (en el caso de los nanotubos existen dos máximos, uno cuando se llena la primer monocapa interna y el otro cuando se llena la primer monocapa externa). Este comportamiento puede explicarse al aplicar la teoría del campo medio, observándose que a partir de la segunda monocapa cambian las cantidades relativas de los gases

adsorbidos ya que se ve modificado el potencial externo debido a la presencia de la primera monocapa.

A igual temperatura de trabajo se observa que el grafito favorece más la separación de gases que los nanotubos de carbón.

Las isothermas muestran que el modelo de Langmuir satura a presiones más altas que al tomar en cuenta las interacciones laterales en aproximadamente un orden de magnitud. Sin embargo, esta tendencia disminuye al aumentar la temperatura.

En las simulaciones con interacciones laterales, se encontró que la selectividad depende del grado de cubrimiento del sustrato. Mientras que para el modelo de Langmuir la selectividad solo depende de la temperatura. Las dos selectividades tienden a igualarse con el aumento de la temperatura.

El comportamiento de la selectividad en función de la temperatura puede explicarse mediante la aproximación de Bragg-Williams del campo medio.

Para las mezclas de etano-etileno se observa que el modelo IAST describe el sistema relativamente bien dentro del rango de presiones y composiciones estudiado.

Los materiales carbonosos son una buena alternativa a la hora de lograr un material adsorbente con preferencia sobre el etano de manera de conseguir la purificación del etileno.

Referencias

- ¹ Shivaji Sircar* *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 5435-5448
- ² K. Nieszporek *Langmuir* 2006, 22, 9623-9631
- ³ Runsheng Bai, Jingguang Deng, Ralph T. Yang *Langmuir*, Vol. 19, No. 7, 2003 2777
- ⁴ Bai And Yang *Journal Of Colloid And Interface Science* 239, 296–302 (2001)
- ⁵ K,G Ayappa *Chemical Phys. Lett* 282 (1998) 59-63
- ⁶ *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, Vol. 13, No. 3, 1974
- ⁷ James A. Ritter* And Shaheen A. Al-Muhtaseb *Langmuir* 1998, 14, 6528-6538
- ⁸ *Azizian and Bashiri Langmuir, Vol. 25, No. 4, 2009*
- ⁹ *K. Grabowski et al. Thin Solid Films 379 (2000) 297-307*
- ¹⁰ D. WOYWOD AND M. SCHOEN *PHYSICAL REVIEW E* **67**, 026122 ~2003!
- ¹¹ Alberto G. Albesa, Jorge L. Llanos, And José L. Vicente* *Langmuir*, **2008**, 24 (8), Pp 3836–3840
- ¹² Alberto G. Albesa, Edgardo A. Fertitta And José L. Vicente* *Langmuir*, **2010**, 26 (2), Pp 786–795
- ¹³ S. Sircar / *Applied Surface Science* 252 (2005) 647–653
- ¹⁴ Flor Siperstein, Raymond J. Gorte, and Alan L. Myers* *Langmuir*, Vol. 15, No. 4, 1999
- ¹⁵ D.D. Do et al. / *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 353 (2010) 10–29
- ¹⁶ Saeid Azizian* and Hadis Bashiri, *Langmuir* **2009**, 25, 2309-2312
- ¹⁷ A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE J.* 11, 121 (1965)
- ¹⁸ D.G. Hartzog, S. Sircar, *Adsorption* 1 (1995) 133.
- ¹⁹ A. Jayaraman, R.T. Yang / *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 625 – 634
- ²⁰ *G. Arora, S.I. Sandler / Fluid Phase Equilibria* 259 (2007) 3–8
- ²¹ Referencia Nanotubos
- ²² K. G. Ayappa *Langmuir* 1998, 14, 880-890

-
- ²³ A. Anson, Y. Wang, C.C.H. Lin, T.M. Kuznicki and S.M. Kuznicki, Adsorption of ethane and ethylene on modified ETS-10, *Chemical Engineering Science* **63** (2008), pp. 4171–4175.
- ²⁴ Fuertes, A.B. Menendez, I. Separation of hydrocarbon gas mixtures using phenolic resin-based carbon membranes *Separation and Purification Technology* Volume 28, Issue 1, 1 July 2002, Pages 29-41
- ²⁵ Eldrige, Olefin/paraffin separation technology: a review, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **32** (10) (1993), pp. 2208–2212
- ²⁶ Anson, A., Lin, C.C.H., Kuznicki, T.M., Kuznicki, S.M. Separation of ethylene/ethane mixtures by adsorption on small-pored titanosilicate molecular sieve. *Chemical Engineering Science* Volume 65, Issue 2, 2010, Pages 807-811
- ²⁷ Herdes, C., Valente, A., Lin, Z., Rocha, J., Coutinho, J. A. P., Medina, F., and Vega, L. F. *Langmuir* 2007 **23** 7299
- ²⁸ Maaiké C. Kroon and Lourdes F. Vega Selective Paraffin Removal from Ethane/Ethylene Mixtures by Adsorption into Aluminum Methylphosphonate- α : A Molecular Simulation Study. *Langmuir*, 2009, **25** (4), pp 2148–2152

Capítulo 8 . Conclusiones

De los cálculos se puede concluir que la energía de interacción entre uno, dos y tres moléculas de metano adsorbido sobre una superficie de grafito, que corresponde a la configuración más favorable, es casi la misma ($\approx \Delta E = 2.9$ KJ/mol).

De los resultados DFT observamos que la distancia de las moléculas de metano a la superficie disminuye de 4.2 Å de una molécula a 3.8 Å en el caso de cuatro y de PM3 esta distancia es siempre de 3.89 Å.

Por otra parte, las tres primeras moléculas de metano forman arreglos de acuerdo a las simetrías tanto del metano como del grafito. Esto significa que las moléculas de metano forman una configuración hexagonal de 4.5 Å un lado, a casi la misma distancia de 3.95 Å de la superficie. Esta situación es compatible con los menores cubrimientos, pero cuando aumenta el cubrimiento (es decir, cuatro moléculas de metano) la estructura cambia. Hay un cambio de la distancia entre las moléculas de metano y la superficie de grafito de 3,95 a 3,80 Å y la energía de interacción es $\Delta E \approx - 3.77$ KJ/mol, ahora configuración cambia de hexagonal a una cuadrada con el lado promedio de 4,5 Å.

Otro punto a tener en cuenta es que la interacción entre la energía del metano y la superficie de grafito, a bajos cubrimientos, es casi el mismo desde el sitio de adsorción a otro.

Es decir, que si bien las orientaciones relativas del metano juegan un papel importante en la adsorción del metano, las energías involucradas son bastantes bajas y en una primera aproximación, no se cometería demasiado error en considerar la molécula como pseudo esférica.

A baja temperatura, los resultados experimentales confirman el llenado de la primera y segunda aproximadamente a 0.325 y 0.725 de la presión relativa, respectivamente. Alrededor del punto triple (90.7 K), el metano líquido y sólido completamente mojan la superficie de grafito. Por encima de 113 K (punto de ebullición), no hay un mecanismo de llenado capa por capa, y todas las capas están disponibles para ser llenado.

A baja temperatura, las simulaciones MC muestran la adsorción de metano con un mecanismo de llenado capa por capa en ambos modelos, pero el llenado de cada capa se ajusta mejor a los resultados experimentales en el caso atomista, mientras que en el modelo analítico solo lo hace a presiones más bajas. Para el mismo grado de cubrimiento, los perfiles de densidad muestran que el modelo analítico posee una fase condensada más densa que la del modelo atomista porque las moléculas de

metano se pueden organizar mejor en la superficie plana. Ambos modelos dan el mismo calor isostérico de adsorción sobre todos los cubrimientos, excepto cerca de la finalización del llenado de la monocapa en primer lugar, en donde el modelo analítico da un mayor valor como resultado de la contribución líquido - sólido. Los calores de adsorción obtenidos a partir del modelo atomista son 12.6 kJ/mol, en buen acuerdo con los valores de otros reportados en la literatura^{25,34} Y el valor correspondiente para el modelo analítico es de 13.5 kJ/mol.

El modelo de red de gas en la aproximación del campo medio confirma la configuración de red de empaquetamiento compacto y cómo la dependencia del mecanismo de capa por capa con la densidad de la fase condensada desaparece a medida que aumenta la temperatura.

El modelo analítico da una descripción sencilla y rápida de las superficies homogéneas, especialmente cuando tienen que explorarse los resultados en valores de baja presión.

El modelo atomista permite una descripción muy simple de todos los tipos de geometrías del sustrato en todo el rango de presiones, incluidos los valores altos, de gran interés en los estudios de almacenamiento de metano.

El mejor desempeño del modelo atomista se basa en una descripción más precisa de la interacción molécula-sustrato teniendo en cuenta las posiciones de los átomos de carbono en la superficie de grafito. Los cálculos realizados utilizando DFT¹ han demostrado que las diferencias de energía que ocurren en diferentes orientaciones de la molécula de metano con respecto al sustrato no son significativas. El empleo de un adsorbente energéticamente homogéneo, con un potencial de adsorción relativamente bajo permite estudiar la influencia de las características moleculares del adsorbato.

En el caso de la adsorción de etano y etileno, en términos generales, la variación de las isotermas con la temperatura es la esperada para ambos gases.

La homogeneidad del adsorbente también se refleja en la casi nula variación del calor con el cubrimiento.

Los resultados informados muestran muy buen acuerdo con los obtenidos por Thomy A., Duval X. et al^{2,3} (5-6) con estos mismos gases sobre un adsorbente de similares características de homogeneidad superficial aunque de mayor superficie específica.

El conocimiento de los calores de adsorción, su variación con la temperatura y las temperaturas a las cuales comienza a manifestarse una adsorción ordenada en capas sirve como base a estudios, mediante simulaciones computacionales, destinados a determinar parámetros moleculares de la fase adsorbida

El análisis de los resultados obtenidos muestran que:

En la adsorción sobre superficies de grafeno con cierta curvatura, el mínimo de las curvas de energía potencial no se modifica con la curvatura de dicha superficie.

En todos los casos los valores de energía resultan inferiores a los obtenidos experimentalmente.

La base adoptada para realizar estos cálculos da una buena descripción alrededor del punto de equilibrio, pero en regiones muy alejadas de la superficie la aproximación falla mostrando oscilaciones.

Los parámetros que resultan de ajustar un potencial 12-6 de Lennard-Jones no muestran ninguna dependencia importante con la curvatura en el rango de los nanotubos considerado.

Mediante la descripción de las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre nanotubos y nanoconos de carbono abiertos y cerrados, se tienen los componentes básicos para estudiar los nanocuernos. El mecanismo de llenado de los poros interiores es distinto en estas estructuras, siendo el llenado de los nanotubos un mecanismo por capas, mientras que el llenado de los nanoconos es progresivo, desde zonas de mayor potencial, cerca del vértice, hacia las zonas de menor potencial, próximas a la base. Por el contrario, la adsorción sobre la superficie es igual para ambas estructuras.

La pequeña diferencia que se observa en el calor isostérico en las superficies cerradas se debe exclusivamente a la topografía de los sustratos. En las superficies abiertas, la diferencia en el calor isostérico de adsorción es mucho mayor, siendo mayor para el nanocono que para el nanotubo a bajas presiones. Esto se debe a que los nanoconos poseen una zona de gran energía potencial cerca de su vértice.

Al abrir los sustratos, es decir, al permitir el acceso a los espacios interiores, se ve que los nanotubos poseen mayor capacidad de adsorción, porque los nanoconos en las proximidades del vértice, a pesar de contar con una zona de gran energía potencial, tienen una región inaccesible a las moléculas de nitrógeno

Obtuvimos las isothermas experimentales y determinamos el calor isostérico para metano adsorbido en nanotubos cerrados en los extremos

Nuestros resultados se encuentran en acuerdo con otros reportados previamente para este sistema. Los resultados de la adsorción se pudieron interpretar asignando alta energía de adsorción a los surcos o sitios G (groove), los defectos intersticiales (IC) inducidos de pequeño diámetro, y baja energía de adsorción sobre la superficie de los nanotubos, además de suponer un pequeño porcentaje de nanotubos abiertos.

Realizamos cálculos ab initio y de mecánica molecular para poder estimar la energía de adsorción de todos los sitios posibles de adsorción en los manojos homogéneos. Encontramos que para los nanotubos menor diámetro los sitios G son más energéticos que los sitios S. Cuando el diámetro es mayor que 20 Å la mayor energía de adsorción se encuentra en los canales intersticiales. Cuando los nanotubos son abiertos, la mayor energía se encuentra en el interior de los nanotubos.

Todos los escenarios que tratan de dar una descripción completa del proceso de adsorción son fuertemente dependientes del diámetro de los nanotubos. Esta dependencia sugiere puede ser más útil clasificar a los manojos de acuerdo a su diámetro, de forma análoga a la que se usa para la clasificación de los poros en los carbones activados.

Para nanotubos cerrados, el mecanismo completo sería como sigue: la adsorción comienza como cadena lineal (proceso unidimensional) en los sitios de mayor energía de adsorción. Estos sitios son los sitios G en el caso de los nanotubos más pequeños, pero por arriba de un diámetro crítico (que es diferente de acuerdo al tamaño de molécula que se adsorba) los sitios IC se vuelven más relevantes.

Después que estos sitios se han llenado la adsorción comienza en la superficie de los nanotubos (adsorción bidimensional).

En el caso de los tubos abiertos, el mecanismo es más complejo. Mientras que para los muy angostos se puede asumir que en interior ocurre un proceso 1D y se llena primero, en los más anchos se llena el interior luego que los IC son completamente ocupados.

Dependiendo del diámetro de los nanotubos los valores de las energías de adsorción en el interior son comparables a los valores de los sitios G. Los sitios externos en la superficie siempre tienen la energía más baja de adsorción.

Al comparar las isotermas simuladas con aquellas obtenidas para el grafito notamos que la monocapa en el grafito se completa a una presión menor que la correspondiente a los nanotubos, y que el calor isostérico en la superficie mayor para el grafito. Esto se debe a la mayor interacción gas-sólido, ya que los nanotubos solo poseen una pared, mientras que el grafito se compone de muchas capas de grafeno.

Además, se debe tomar en cuenta la interacción gas-gas ya que, debido a la curvatura, los nanotubos poseen un menor número de vecinos que en el caso del grafito y por lo tanto se reduce su interacción.

Los resultados obtenidos confirman la calidad del modelo atómico al analizar las fases adsorbidas en todo el rango de presiones y muestra que para poder tener una completa descripción de la adsorción en los nanotubos de simple pared (SWNT)

HiPco es importante tomar en cuenta la presencia de impurezas, como así también la contribución de manojos abiertos en los manojos.

El grado de heterogeneidad de los nanotubos dobles determina fuertemente el mecanismo de adsorción, principalmente en lo que respecta a las interacciones fluido-fluido.

Este comportamiento puede ser seguido mediante el análisis de las isothermas de adsorción, como así también por el comportamiento de los calores isostéricos de adsorción en función de la temperatura.

Presentamos un modelo molecular de carbón activado basado en arreglos de moléculas poliaromáticas que contienen 24, 54, 96 y 150 átomos de carbono. También fueron considerados los efectos de la presencia de anillos defectuosos. La principal ventaja de este modelo, a diferencia del modelo de poro tipo ranura, es que podría ser capaz de tener en cuenta la conectividad y la tortuosidad.

Este modelo presenta una separación entre las capas cercana a la separación que existe entre las distintas placas de grafito. La PDF muestra que hay un incremento en el orden a medida que aumenta que el tamaño de los clusters. Las PDF obtenidas con estos modelos muestran una buena concordancia aquellas obtenidas mediante experimentos y son bastante similares entre sí, mostrando que la PDF pueden no ser las mejores guías para reconstruir los carbones activados a partir de datos experimentales, dado que poseen diferentes capacidades de adsorción y diferentes áreas superficiales.

Las isothermas simuladas y las superficies específicas mostraron un buen comportamiento al ser comparadas con las obtenidas experimentalmente.

El otro modelo estudiado a partir de simulaciones Monte Carlo se estudia la adsorción de metano sobre poros de tipo ranura. A 273 K las mejores condiciones de almacenamiento se logran con el poro de ancho $w=1.00$ nm, tanto por la densidad de la fase adsorbida como por su calor de adsorción.

Se realizaron simulaciones MC de adsorción de mezclas equimolares de nitrógeno y oxígeno sobre dos adsorbentes distintos. En ambos casos se encontró que los modelos 1CLJ y 2CLJ dan resultados similares, tanto en las isothermas como en las selectividades.

La selectividad alcanza un máximo en ambos adsorbentes al llenarse la primer monocapa (en el caso de los nanotubos existen dos máximos, uno cuando se llena la primer monocapa interna y el otro cuando se llena la primer monocapa externa). Este comportamiento puede explicarse al aplicar la teoría del campo medio, observándose que a partir de la segunda monocapa cambian las cantidades relativas de los gases

adsorbidos ya que se ve modificado el potencial externo debido a la presencia de la primera monocapa.

A igual temperatura de trabajo se observa que el grafito favorece más la separación de gases que los nanotubos de carbón.

Las isothermas muestran que el modelo de Langmuir satura a presiones más altas que al tomar en cuenta las interacciones laterales en aproximadamente un orden de magnitud. Sin embargo, esta tendencia disminuye al aumentar la temperatura.

En las simulaciones con interacciones laterales, se encontró que la selectividad depende del grado de cubrimiento del sustrato. Mientras que para el modelo de Langmuir la selectividad solo depende de la temperatura. Las dos selectividades tienden a igualarse con el aumento de la temperatura.

El comportamiento de la selectividad en función de la temperatura puede explicarse mediante la aproximación de Bragg-Williams del campo medio.

Para las mezclas de etano-etileno se observa que el modelo IAST describe el sistema relativamente bien dentro del rango de presiones y composiciones estudiado.

Los materiales carbonosos son una buena alternativa a la hora de lograr un material adsorbente con preferencia sobre el etano de manera de conseguir la purificación del etileno

¹ Albesa, A. G.; Vicente, J. L. J. Argent. Chem. Soc.

² Menaucourt, J., Thomy, A. et Duval, X.; Journal de Physique, Colloque C4, Tome 38, 195 (1977)

³ Regnier, J., Menaucourt, J., Thomy, A. et Duval, X.; Journal de Chimie Physique, Nro. 7/8, 78 (1981)