



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Estudio de las propiedades de transporte en materiales porosos mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR)**

**John Jairo Castañeda Cardona**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Escuela de Química  
Medellín, Colombia  
2012



# **Estudio de las propiedades de transporte en materiales porosos mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR)**

**John Jairo Castañeda Cardona**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magíster en Ciencias – Química**

Director:

Doctor, Químico Alejandro Ramírez Vélez

Codirectora:

Doctora, Química Elizabeth Pabón Gelves

Línea de Investigación:

Estudio de transporte en masa de materiales porosos

Grupo de Investigación:

Ciencia de Materiales Avanzados

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad Ciencias, Escuela de Química  
Medellín, Colombia

2012



## *Dedicatoria*

A mi familia y en especial a mi mamá  
*Luz Alba Cardona Jiménez* que  
Dios la tenga en el Cielo.



## **Agradecimientos**

Deseo expresar mi gran y sincero agradecimiento a los directores de tesis: al Profesor Dr. Alejandro Ramírez de la Universidad de Antioquia y a la Profesora Dra Elizabeth Pabón Gelves de la Universidad Nacional de Colombia por su tiempo, dedicación y paciencia durante el desarrollo de la tesis.

De igual forma, a todos los miembros de los grupos de Investigación Ciencia de los Materiales de la Universidad de Antioquia y Ciencia de Materiales Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia por su colaboración en todo momento. También a todas aquellas personas que me brindaron sus consejos y su voz de aliento.

A la Dirección de Investigaciones Medellín y proyectos convocatoria Nacional de Investigaciones 2008, por la financiación proporcionada mediante los proyecto N° 2010100-7771 y 2010100-7819.



## Resumen

La preparación de sílices mesoporosas ordenadas y su utilización en procesos que involucran transporte difusivo de masa es un tema de interés. La sílice SBA-16 es un material que presenta un arreglo cúbico 3D de mesoporos interconectados el cual se puede indexar en un grupo espacial  $Im3m$ . Los poros tipo caja (entre 5 - 15 nm de diámetro (Gobin, 2006)) interconectados con poros cilíndricos (con diámetros entre 1 - 6 nm (Kim *et al.*, 2004)) proporcionan condiciones favorables para el transporte de masa. En la preparación de estas sílices se busca obtener estructuras porosas que permitan un adecuado transporte de las sustancias para maximizar la eficiencia de los procesos. Por lo tanto, es importante cuantificar la propiedad de transporte en estos materiales. Esta cuantificación se realiza mediante el coeficiente de difusión efectiva o difusividad efectiva ( $D_e$ ). Para la determinación de la difusividad efectiva se han utilizado diferentes técnicas experimentales y de simulación computacional. En este trabajo se emplea la técnica experimental espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para la determinación de los coeficientes de difusión efectiva del hidrocarburo ciclohexano en la sílice SBA-16 a diferentes temperaturas y velocidades de flujo. Los coeficientes obtenidos se encuentran en el intervalo comprendido entre  $5,5 \times 10^{-14}$  y  $8,4 \times 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s.

Por otro lado, y como estudio preliminar al transporte de gases en materiales porosos desordenados, se utilizaron la teoría de la percolación y la técnica de Monte Carlo Cinético para representar la estructura porosa y simular el proceso de difusión de hidrógeno en este tipo de materiales. Se corroboró la aleatoriedad de los poros en el medio, inscrito dentro de un retículo cúbico simple, calculando el umbral de percolación a partir del parámetro de orden. En cuanto al transporte de masa, los resultados sugieren que el tamaño del poro, variado entre 1 y 5 nm, sólo afecta a la difusividad efectiva si los valores de porosidad se encuentran cerca al umbral de percolación, y que dicha difusividad es prácticamente independiente de la concentración de las moléculas de H<sub>2</sub>. La simulación tridimensional permitió caracterizar el comportamiento difusional anómalo

en función de la porosidad, siendo este consecuente con el reportado previamente para retículos bidimensionales

**Palabras clave:** difusividad efectiva, *FTIR*, sílice SBA-16, ciclohexano, Monte Carlo Cinético, medios porosos.

## Abstract

The preparation of ordered mesoporous silicas and their use in process involving diffusive transport of mass is a topic of interest. SBA-16 silica is a material which has a cubic arrangement of mesopores interconnected 3D which can be indexed in space group *Im3m*. The cage-like pores (between 5 to 15 nm (Gobin, 2006)) interconnected with cylindrical pores (with diameters ranging from 1 to 6 nm (Kim *et al.*, 2006)) Provide favorable conditions for mass transport. In preparing these silicas is sought porous structures that allow adequate transport of substances to maximize the efficiency of processes. Therefore, it is necessary to quantify the transport in these materials. This quantification is done using the effective diffusion coefficient ( $D_e$ ). To determine effective diffusion coefficient have been used experimental and computer simulation techniques. In this study fourier transform infrared spectroscopy was applied to determine of effective diffusion coefficient of ciclohexane in SBA-16 silica at different temperatures and flow rates. The results of the coefficients obtained are in the range between  $5,5 \times 10^{-14}$  y  $8,4 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Besides, as preliminary study the gas transport in disordered porous materials were used Percolation Theory and Kinetic Monte Carlo technique to represent porous structure and simulate the diffusion of hydrogen in these materials. It confirmed the randomness of the pores in the structure, inscribed in a simple cubic lattice, calculating the percolation threshold from order parameter. With regard to mass transport, the results suggest that the pore size, varied between 1 and 5 nm, only affects the effective diffusivity if the porosity values are close to the percolation threshold, and that the diffusivity is almost independent of the concentration of  $\text{H}_2$  molecules. The simulation allowed to characterize

the anomalous diffusional behavior as a function of porosity, this being consistent with that reported previously for two-dimensional lattices.

**Keywords:** Effective diffusivity, FTIR, SBA-16 silica, cyclohexane, Kinetic Monte Carlo, porous media.



# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XV</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XVII</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Marco teórico y estado del arte</b> .....	<b>5</b>
1.1 Sílices porosas .....	5
1.2 Efecto de las condiciones de síntesis sobre la morfología y la estructura porosa de la sílice SBA-16. ....	8
1.3 La difusión y su significado .....	11
1.3.1 Transporte por difusión .....	12
1.3.2 Mecanismos de difusión en sílices porosas tipo SBA-16.....	17
1.4 Técnicas experimentales y de simulación computacional para la determinación de los coeficientes de difusión en materiales porosos. ....	18
1.4.1 Técnicas experimentales.....	18
1.4.2 Técnicas de simulación computacional .....	26
1.5 Medidas de los coeficientes de difusión en sílices porosas SBA-16, estado del arte. ....	26
<b>2. Hipótesis y objetivos</b> .....	<b>29</b>
2.1 Hipótesis.....	29
2.2 Objetivos.....	29
2.2.1 Objetivos específicos .....	29
<b>3. Metodología</b> .....	<b>31</b>
3.1 Materiales .....	31
3.2 Medida de los coeficientes de difusión mediante FTIR .....	31
3.2.1 Preparación de las pastillas y activación .....	32
3.2.2 Medida del cambio en la absorbancia del ciclohexano en las pastillas de la SBA-16 mediante FTIR.....	33
3.2.3 Proceso de ajuste de los datos experimentales a la Ecuación (1.15) ..	33
3.3 Caracterización de la sílice SBA-16 y las pastillas .....	34
3.4 Simulación computacional .....	34
3.4.1 Representación de medios porosos desordenados .....	34
3.4.2 Control de cúmulos de poros y verificación de la aleatoriedad .....	35
3.4.3 Simulación del proceso de difusión .....	36

---

<b>4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>39</b>
4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	39
4.2 Propiedades texturales.....	40
4.3 Propiedades de transporte de masa de la sílice SBA-16.....	44
4.3.1 Efecto de la velocidad de flujo en las curvas de la difusión.....	47
4.4 Simulación computacional.....	51
<b>5. Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>57</b>
5.1 Conclusiones.....	57
5.2 Recomendaciones.....	58
<b>A. Anexo: Código parcial del ajuste.....</b>	<b>59</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>61</b>

## Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1-1: Esquema del método de síntesis sol-gel (Brinker <i>et al.</i> , 1990). .....	6
Figura 1-2: Representación de la sílice SBA-16 (Gobin, 2006). .....	8
Figura 1-3: Representación de los procesos de la (a) transporte por difusión debido a un gradiente de potencial químico, la flecha indica la dirección del transporte de masa y (b) autodifusión producida por el movimiento Browniano, las flechas indican el movimiento aleatorio y la trayectoria de las moléculas (Roque-Malherbe, 2007). .....	12
Figura 1-4: Mecanismos de transporte de moléculas gaseosas al interior de una sílice SBA-16: (a) difusión molecular libre, (b) difusión knudsen y (c) difusión superficial. ....	17
Figura 1-5: Desarrollo histórico de las técnicas experimentales para la determinación de la difusividad efectiva en materiales porosos (Ruthven, 2003). .....	19
Figura 1-6: Esquema general de un experimento de FTIR para la determinación (Roque-Malherbe, 2007). .....	20
Figura 1-7: Celda de gases para infrarrojo desde diferentes vistas (Karge <i>et al.</i> , 2008). 21	21
Figura 1-8: Curva de la difusión del ciclohexano en la sílice SBA-16 de un experimento realizado a una temperatura de 303K y un flujo de 100 mL/min. ....	23
Figura 3-9: Fotografía de la celda de gases de infrarrojo con la pastilla de la SBA-16 acoplada a los sistemas de calentamiento, de refrigeración y de vacío. ....	32
Figura 3-10: Representación del etiquetamiento de los poros de un corte transversal de un retículo 3D. ....	35
Figura 3-11: Medio poroso con dimensión lineal (L)=50, tamaño de poro ( $\ell$ )=1 porosidad ( $\epsilon$ )=0,6. El color blanco sobre la superficie representa la matriz sólida y en negro los poros. ....	38
Figura 4-12: Micrografías SEM de las muestras de la SBA-16: (a) material particulado, (b) pastilla. ....	40
Figura 4-13: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para la sílice SBA-16: (a) para el material particulado y (b) para una pastilla. ....	41
Figura 4-14: Curvas de la distribución del tamaño de poro para la sílice SBA-16 mediante el modelo BJH modificado (a) del material particulado y (b) en la pastilla. ....	43
Figura 4-15: Espectros de absorción en el infrarrojo del ciclohexano en una pastilla de la SBA-16 durante 10 minutos. ....	44
Figura 4-16: Curvas de la difusión del ciclohexano en las pastillas a un flujo de 100 mL/min y temperaturas de 303 K, 323 K y 343 K. ....	45
Figura 4-17: Curvas de la difusión del ciclohexano en las pastillas a un flujo de 200 mL/min a 303 K, 323 K y 343 K. ....	48

Figura 4-18: Curvas de la difusión del ciclohexano en las pastillas de la sílice a los flujos de 100 mL/min y de 200 mL/min y las temperaturas de: (a) 303 K, (b) 323 K. ....	50
Figura 4-19: Parámetro de orden en función de la porosidad, la línea vertical indica el umbral de percolación teórico para un retículo cúbico infinito. ....	52
Figura 4-20: Flux de moléculas en la cara superior del medio poroso para los materiales (a) y (b) descritos anteriormente. El recuadro anidado presenta el cambio en el comportamiento del flux con respecto al número de pasos de Monte Carlo. ....	53
Figura 4-21: Desplazamiento cuadrático medio vs número de pasos de Monte Carlo para un tamaño de poro $\ell=2$ nm. 4-21(b) Comportamiento lineal en el rango de observación utilizado para el cálculo de $D_e$ . ....	54
Figura 4-22: Difusividad efectiva, $D_e$ , normalizada con el coeficiente de transporte máximo, $D_{\varepsilon=1}$ , como función del tamaño de poro y la porosidad. ....	55
Figura 4-23: Difusividad efectiva como función de la concentración molecular para el material $\varepsilon=0.4$ , $\ell=2$ nm. ....	56

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 4-1: Propiedades estructurales de la sílice SBA-16 material particulado y en pastilla. Se muestra el área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , el volumen total de poro $V_t$ en $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , el volumen microporoso ( $V_{\text{mp}}$ ) en $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ y el diámetro de poro promedio ( $D_{\text{BJH}}$ ) en nm. .	42
Tabla 4-2: Coeficientes de difusividad efectiva ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) del ciclohexano en las pastillas de la SBA-16 a diferentes temperaturas y el valor de la constante $\beta$ ( $\text{s}^{-1}$ ) a partir de experimentos llevados en un flujo de $100 \text{ mLmin}^{-1}$ .	46
Tabla 4-3: Coeficientes de difusividad efectiva ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) del ciclohexano en las pastillas de la SBA 16 a diferentes temperaturas y valor de la constante $\beta$ obtenidos a un flujo de $200\text{mLmin}^{-1}$ .	49



# Introducción

Los materiales porosos tienen gran importancia en aplicaciones tecnológicas que involucran transporte de masa, como adsorción, catálisis, separación cromatográfica e inmovilización de sustancias debido a sus características porosas.

Estos procesos involucran fenómenos de transporte de masa debido a gradientes de concentración. Por ejemplo, estos materiales han sido evaluados en procesos que involucran fenómenos de difusión como la reacción catalítica de hidroxilación de benceno mediante VOx/SBA-16, (Zhu et al., 2008), la oxidación selectiva de alcohol bencílico libre de solvente (Sun et al., 2009), la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre materiales SBA-16 funcionalizados (Wei, et al., 2008), la adsorción en fase líquida de n-octano, octanol y etanol (Rockmann and Palies, 2007) y la separación cromatográfica de hidrocarburos aromáticos policíclicos (Sierra et al., 2004, Ramírez et al., 2006) entre otros.

Entre los estudios experimentales de la síntesis de materiales porosos ordenados se encuentra la síntesis de materiales tipo SBA<sup>1</sup>. Estos materiales son sintetizados a partir de copolímeros en bloque como agentes directores de la estructura porosa, a bajo pH, donde ocurre una interacción de los agentes directores y el precursor de la sílice (Hoang *et al.*, 2005, Sun, *et al.*, 2009). Los materiales SBA presentan un tamaño de poro grande, paredes de poro gruesa y alta estabilidad hidrotérmica (Sun, *et al.*, 2009, Gobin, 2006).

Uno de los tipos de materiales SBA es la sílice SBA-16, que presenta un arreglo cúbico 3D de mesoporos interconectados, lo cual proporciona unas condiciones favorables en la cinética de transferencia de masa. Estos materiales SBA-16 han sido evaluados en diferentes procesos como: catalizadores y soportes para catálisis (Zhu *et al.*, 2008, Rivera-Muñoz and Huirache- Acuña, 2010), adsorción (Rockmann and Palies, 2007, Wei,

---

<sup>1</sup> SBA: Materiales mesoporosos sintetizados en la Universidad de Santa Bárbara, California USA.

*et al.*, 2008, Rivera-Muñoz and Huirache- Acuña, 2010) y en la separación cromatográfica (Sierra *et al.*, 2004, Ramírez *et al.*, 2006).

En todas estas aplicaciones las propiedades estructurales de los materiales porosos afectan el transporte de masa (Grabec *et al.*, 2008, Sóos *et al.*, 2007, Langford *et al.*, 2006, Meyers *et al.*, 2001). Por lo tanto es necesario cuantificar el transporte de masa mediante el coeficiente de difusión efectiva o difusividad efectiva ( $D_e$ ), en estos materiales con el fin de optimizar los procesos en los que son aplicados. Esta cuantificación se puede realizar por técnicas tanto instrumentales como de simulación computacional.

Una de las técnicas instrumentales para la cuantificación del coeficiente de difusión efectiva es la espectroscopía de infrarrojo FTIR (Kärger, 2003, Brandani, 2007). En esta técnica la difusividad se mide por la observación de un fenómeno macroscópico como es el seguimiento en el cambio de la concentración de las moléculas que se difunden con el tiempo. Por lo tanto, en este estudio se implementa la técnica FTIR para caracterizar las propiedades de transporte de masa en la sílice mesoporosa SBA-16; la cual resulta ser relativamente accesible y además no se han reportados trabajos en la literatura sobre su utilización en la cuantificación de la difusividad en este tipo de materiales.

Teniendo en cuenta que la difusión de reactivos y/o productos también ocurre a través de estructuras porosas desordenadas; una de las tendencias actuales en este tema es el uso de la simulación computacional como herramienta adecuada para la caracterización del transporte de masa. Una de las técnicas utilizadas tradicionalmente es la simulación Monte Carlo (MC) (Langford, *et al.*, 2006, Meyers *et al.*, 2001). El método MC considera el sistema como un conjunto estadístico, donde el movimiento de las moléculas tiene una probabilidad conocida, descrita por una función de frecuencia igualmente conocida (Maisels, Kruis, Fissan, 2004). En los métodos MC tradicionales no existen bases físicas para correlacionar los tiempos computacionales y los reales, de manera que los coeficientes de difusión obtenidos son valores relativos al número de iteraciones en la simulación, o pasos de Monte Carlo. Una alternativa es el uso de Monte Carlo Cinético (MCC), en el cual se ingresan en el programa las velocidades de todos los procesos individuales relevantes (Voter, 2009; Laloué, 2007). Los métodos MC sólo han sido utilizados para el estudio de la difusión en sistemas pequeños. Por lo tanto, en este estudio se pretende además generar un modelo de red que represente un material con

poros aleatorios con el fin de caracterizar su estructura y determinar la difusividad efectiva de las moléculas en su interior.



# 1. Marco teórico y estado del arte

## 1.1 Sílices porosas

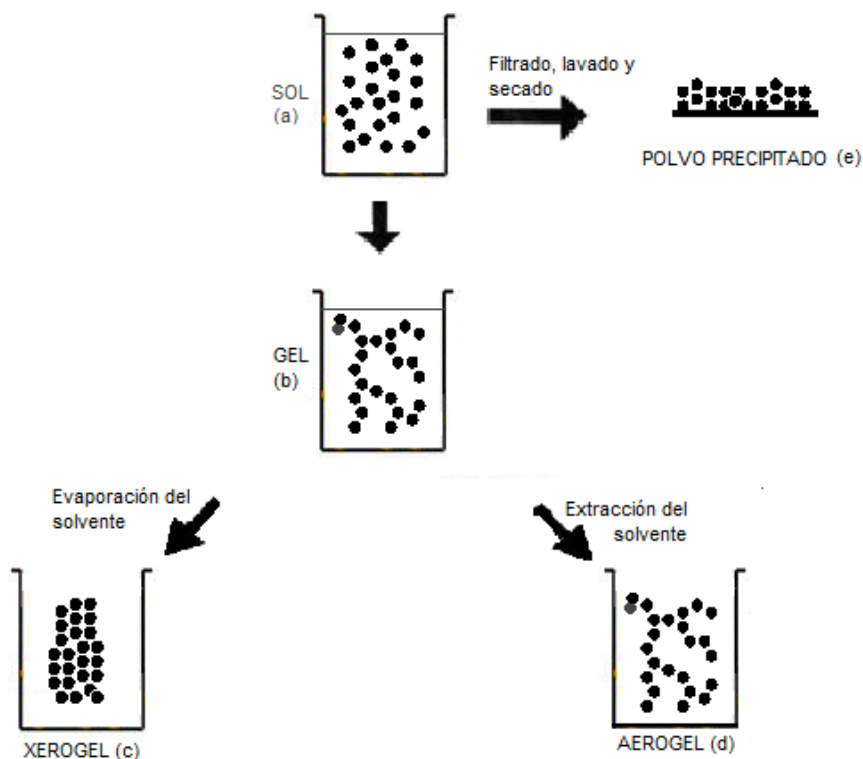
Los diferentes materiales de sílice porosa tienen un amplio número de aplicaciones. Una de las rutas de síntesis involucra un proceso sol-gel (ver Figura 1-1). La síntesis se inicia con la formación de una suspensión coloidal de partículas sólidas o sol (Figura 1-1 (a)), la cual puede ser posteriormente sometida a una transición de fase mediante desestabilización, precipitación o supersaturación, con el fin de obtener una masa sólida (Iler, 1978, Ahola, *et al.*, 2000, Rivera-Rodríguez *et al.*, 2007). Uno de los productos obtenidos en esta transición es conocido con el nombre de gel de sílice (ver Figura 1-1 (b)), donde además de la fase sólida existe un subproducto denominado solvente que puede ser agua o alcohol.

Los geles de sílice son materiales poliméricos del ácido silícico formados en un medio líquido, que puede ser un alcohol (alcogel) o agua (acuagel) (Iler, 1978, Ng, *et al.*, 2001) (Figura 1-1 (b)). Se constituyen por la unión de partículas esféricas de 2 a 20 nm de diámetro. Los xerogeles (Figura 1-1(c)) se obtienen por remoción del medio líquido presente en los geles de sílice (Iler, 1978), a presión atmosférica (Witoon *et al.*, 2011). La estructura se comprime y la porosidad se reduce en algún grado debido a las fuerzas de tensión superficial al remover el líquido (Iler, 1978). Estos materiales alcanzan áreas superficiales entre 830 y 1021 m<sup>2</sup>/g; los diámetros máximos de poro BJH se encuentran entre 2,56 y 2,84 nm (Witoon *et al.*, 2011). Los xerogeles de sílice se han utilizado como liberadores de medicamentos (Ahola, *et al.*, 2000), adsorbentes de CO<sub>2</sub> (Witoon *et al.*, 2011) y en recubrimientos antireflectivos de sistemas ópticos (Karasinski, *et al.*, 2000), entre otras aplicaciones. En los aerogeles de sílice (Figura 1-1(d)) el líquido se remueve de tal forma que no se modifique la estructura porosa (Iler, 1978). Se obtienen mediante secado supercrítico de una dispersión coloidal (He *et al.*, 2009, Baetens, *et al.*, 2011). Estos son materiales amorfos de gran porosidad interconectada, con diámetros de poros

promedio entre 5 y 70 nm. Debido a su porosidad, baja densidad aparente y tamaño de poro presentan buenas propiedades térmicas, acústicas y ópticas (Baetens, *et al.*, 2011).

Otro de los productos que se pueden obtener de la transición de fase del sol es la sílice de polvos precipitados, la cual se forma por la coagulación de agregados libres de la suspensión coloidal (ver Figura 1-1 (e)). Estos polvos precipitados son filtrados, lavados y secados (Iler, 1978). Están formados por aglomerado de partículas primarias (con diámetros de 5 a 100 nm) que pueden alcanzar tamaños entre 1 a 40  $\mu$ m. Los polvos presentan áreas superficiales específicas de 5 a 100  $\text{m}^2/\text{g}$  y poros con tamaño medio mayores a 30 nm. Su densidad varía entre 1,9 - 2,1  $\text{g}/\text{cm}^3$  (Iler, 1978). Las características del precipitado que pueden ser modificadas durante el proceso de precipitación son la forma y la distribución del tamaño de partícula, la porosidad, la distribución de tamaño de poro y el área superficial. Estos materiales han sido utilizados en cromatografía líquida y catálisis.

**Figura 1-1:** Esquema del método de síntesis sol-gel (Brinker *et al.*, 1990).

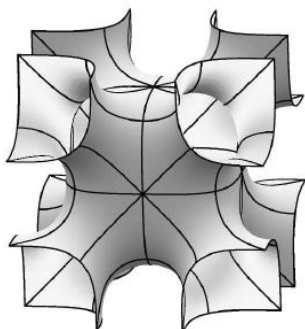


En muchas de las aplicaciones mencionadas anteriormente, como la separación cromatográfica y la catálisis, la difusión molecular juega un papel determinante. La difusión se ve afectada por los parámetros estructurales de las partículas (por ejemplo: diámetro promedio de poro, volumen de poro, área superficial, conectividad entre poros). Buscando mejorar la eficiencia, los parámetros estructurales han sido modulados mediante variaciones y control riguroso de las condiciones de síntesis en el proceso *sol-gel*. Como resultado de dicho control y el uso de directores estructurales, investigadores de la *Mobil Oil Corporation* lograron obtener en 1992 estructuras porosas ordenadas con áreas superficiales mayores a 1000 m<sup>2</sup>/g y con una distribución de tamaños de poro graduable y estrecha (Kumar and Gulians, 2010). Dentro de este grupo de materiales se encuentran las sílices mesoporosas MCM-41, MCM-48, SBA-15 y SBA-16 (Ciesla *et al.*, 1999; Wei, *et. al.* 2008).

La sílice SBA-16 es un material que se considera una interesante mesoestructura (Sun *et al.*, 2009, Rivera-Muñoz *et al.*, 2010). Esta sílice presenta un arreglo cúbico 3D de mesoporos interconectados el cual se puede indexar en un grupo espacial *Im3m* (ver Figura 1-2) (Meynen, *et al.*, 2009; Rivera-Muñoz and Huirache - Acuña, 2010). Los poros tipo caja (entre 5 - 15 nm de diámetro (Gobin, 2006)) interconectados con poros cilíndricos (con diámetros entre 1 - 6 nm (Kim *et al.*, 2004)) proporcionan condiciones favorables en la cinética de transporte de masa (Meynen, *et al.*, 2009). Además, las sílices SBA-16 presentan paredes de poro entre 4 – 6 nm (Meynen, *et al.*, 2009) lo que les confiere altas estabilidades térmicas y mecánicas (Grudzien, *et al.*, 2007; Wei, *et. al.* 2008; Sun, *et al.*, 2009). Generalmente estos materiales tienen asociada una porosidad secundaria en las paredes de poro. Ésta es conformada por poros con diámetros entre 2 a 5 nm (microporos) y un poco mayores 5 nm (mesoporos pequeños) (Gobin, 2006). Existen diferentes trabajos que buscan controlar su morfología y tamaños de poro (Amezcuca, *et al.*, 2005; Grudzien, *et al.*, 2007; Wei, *et. al.* 2008; Xue and Li, 2008; Zhu *et al.*, 2008; Sun, *et al.*, 2009). Estos materiales han sido evaluados en procesos que involucran fenómenos de difusión como la reacción catalítica de hidroxilación de benceno mediante VO<sub>x</sub>/SBA-16, (Zhu *et al.*, 2008), la oxidación selectiva de alcohol bencílico libre de solvente (Sun *et al.*, 2009), la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre materiales SBA-16

funcionalizados (Wei, *et al.*, 2008), la adsorción en fase líquida de *n*-octano, octanol y etanol (Rockmann and Kalies, 2007) y la separación cromatográfica de hidrocarburos aromáticos (Ramírez *et al.*, 2006) para mencionar sólo unos pocos ejemplos.

**Figura 1-2:** Representación de la sílice SBA-16 (Gobin, 2006).



## 1.2 Efecto de las condiciones de síntesis sobre la morfología y la estructura porosa de la sílice SBA-16

El control sobre las propiedades estructurales y morfológicas de la sílice SBA-16 es de gran importancia debido a las aplicaciones de estos materiales en los procesos anteriormente mencionados. Por ejemplo, la morfología de una sílice mesoporosa es una característica de interés en cromatografía líquida de alta eficiencia; ya que se requiere de partículas isométricas para el empaquetamiento compacto de las columnas. Las propiedades estructurales y morfológicas se ven afectadas por las condiciones de síntesis (pH, concentración de los tensoactivos, temperatura y la presencia de cosolventes) y el precursor silíceo (tetraetilortosilicato o silicato de sodio) (Yang *et al.*, 2004, Ballem *et al.*, 2010).

Una síntesis clásica de materiales SBA-16 se lleva a cabo en solución acuosa ácida, utilizando como fuente de silicio tetraetilortosilicato (TEOS) (Yan *et al.*, 2004, Wan and Zhao, 2007) y como agente director de estructura el uso de tensoactivos. Uno de los más utilizados es el copolímero tribloque no-iónico Pluronic F127 ( $\text{OPE}_{106}\text{OPP}_{70}\text{OPE}_{106}$ ). La

estructura de esta molécula anfifílica consiste de bloques de óxido de polietileno (OPE) los cuales son hidrofílicos y bloques de óxido de polipropileno (OPP) que son hidrofóbicos. El comportamiento anfifílico del Pluronic F127 permite formar micelas esféricas en el agua por encima de la concentración micelar crítica (Johansson, 2008). Con una distribución de las cadenas OPP en la región central que actúan como colas apolares y las cadenas del OPE expuestas al agua por ser más polares.

A continuación se presentan algunos resúmenes de trabajos experimentales que muestran el efecto de las condiciones de síntesis sobre la morfología y la estructura porosa.

Mesa *et al.* (2005) prepararon materiales SBA-16 con partículas de morfología isométrica con tamaños entre 3 y 10  $\mu\text{m}$  y características estructurales controladas. Los parámetros de síntesis variados fueron: la relación molar F127/TEOS (0,002 - 0,012), la concentración de HCl (0,4 - 1,6 M), además, de la adición del co-tensoactivo catiónico (CTMABr/TEOS = 0,02), la temperatura (40 - 125  $^{\circ}\text{C}$  en un paso de calentamiento) y la duración de la etapa de calentamiento (2 horas - 8 días). De acuerdo con los parámetros de síntesis, ellos observaron tres tipos de morfologías: poliedros, esferas y un gel con formas no definidas. Las partículas poliédricas se encontraron a relaciones molares medias de F127/TEOS (0,005), a concentraciones de HCl de 0,4 M y en presencia de CTMABr. Así como a temperaturas en el rango de 70 - 95  $^{\circ}\text{C}$  y durante cinco días. El tamaño de las partículas es de 2 a 10  $\mu\text{m}$  y el tamaño del poro de 5 nm a 70  $^{\circ}\text{C}$  y de 6 nm a 95  $^{\circ}\text{C}$ . Estas condiciones de síntesis favorecen moderadamente las interacciones tensoactivo- sílice y la formación de micelas uniformes y con una densidad que permite el crecimiento de una estructura porosa regular. A mayor acidez el tamaño de los poros aumenta un poco y es responsable de suavizar los bordes de los poliedros y conducir a la formación de partículas esféricas. Cuando el tiempo de la síntesis se incrementa y la temperatura es alta esta transformación se acentúa. En estas condiciones se presenta una degradación del tensoactivo, la pérdida de la regularidad de las micelas y la disminución de la interacción entre la sílice y el tensoactivo. Esto se relaciona con la formación de una SBA-16 con una porosidad desordenada. Las partículas esféricas las

obtuvieron al disminuir la relación molar de F127/TEOS (0,002). Esta tendencia se refuerza con el aumento de la temperatura y de la acidez. En general, Las partículas y el tamaño de los poros son similares a las partículas poliédricas. Las partículas con apariencia de gel las obtuvieron a una temperatura de 40 °C o menor, a cualquier proporción molar de F127/TEOS en el rango estudiado. El tamaño de poro de 3 nm parece estar relacionado con la presencia del co-tensoactivo.

Con el fin de aumentar el tamaño de poro, Li *et al.* (2006) mezclaron el tensoactivo F127 con el tensoactivo aniónico dodecilsulfonato de sodio (DSS). Mezclas con concentraciones del tensoactivo F127 entre 0,32 - 0,60 % (en masa), produjeron materiales SBA-16 mesoporosos ordenados con diferentes características. Además, la microporosidad secundaria de estos materiales pudo ser controlada al variar la cantidad del tensoactivo aniónico entre 0,010 y 0,015 g. Los materiales SBA-16, obtenidos a bajas concentraciones de tensoactivo F127 (0,32 y 0,40%), poseen mesoporos tipo caja con tamaños entre 54 y 56 Å y poros cilíndricos con tamaños entre 46 y 48 Å. La microporosidad secundaria en estos materiales es pequeña en comparación con un material SBA-16 de referencia obtenido a partir de una síntesis clásica. Esto sugiere que el DSS puede tener gran influencia en la interacción entre los grupos OPE del F127 con la fuente de sílice debido a que estos grupos hidrofílicos son los responsables de la microporosidad del material. Las SBA-16 obtenidas a altas concentraciones del F127 poseen mesoporos tipo caja al rededor de los 48 Å, poros cilíndricos cercanos a los 31 Å y un volumen microporoso alrededor de los 0,13 cm<sup>3</sup>/g.

Gobin (2006) sintetizó una serie de materiales SBA-16 utilizando TEOS, Pluronic F127, ácido clorhídrico, agua y butanol como co-solvente. Esta síntesis la llevó a cabo a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de envejecimiento. Él encontró que altas temperaturas o tiempos de envejecimiento prolongados estaban relacionados con tamaños de partículas grandes. Igualmente, estas condiciones favorecen el incremento en el tamaño de los mesoporos tipo caja o primarios (diámetros de poro entre 7,8 y 12.2 nm). También determinó que la contribución de los microporos al volumen de poro total decrece con temperaturas por encima de los 80 °C. Sugiriendo que a esta temperatura

se presenta una transición de fase en la que los microporos en las paredes de los mesoporos primarios crecen y se alargan.

Sierra *et al.* (2008) demostraron que es posible obtener sílice SBA-16 empleando el tensoactivo copolímero tribloque  $\text{OPE}_{140}\text{OPP}_{39}\text{OPE}_{140}$ . Este tensoactivo exhibe cadenas hidrofílicas más largas de óxido de polietileno (OPE) en comparación con F127 y origina poros tipo caja y cilíndricos con tamaños hasta de 12,5 nm y 6,2 nm respectivamente. En presencia de co-tensoactivo BrCTA se da lugar a la formación de sílices con morfología esférica de aspecto denso y liso. El tamaño de las partículas esféricas (2 – 8  $\mu\text{m}$ ) es mayor que el logrado a partir de la síntesis en ausencia de BrCTA (0.5 – 1  $\mu\text{m}$ ). En condiciones de temperatura moderadas (80 – 90°C) los mesoporos tipo caja muestran un gran ordenamiento. Un aumento de la temperatura acelera la velocidad de polimerización del TEOS, por ejemplo, con un cambio de 20 °C durante los primeros 10 minutos de la reacción se forma una pared de sílice más densa originando una menor cantidad de microporos.

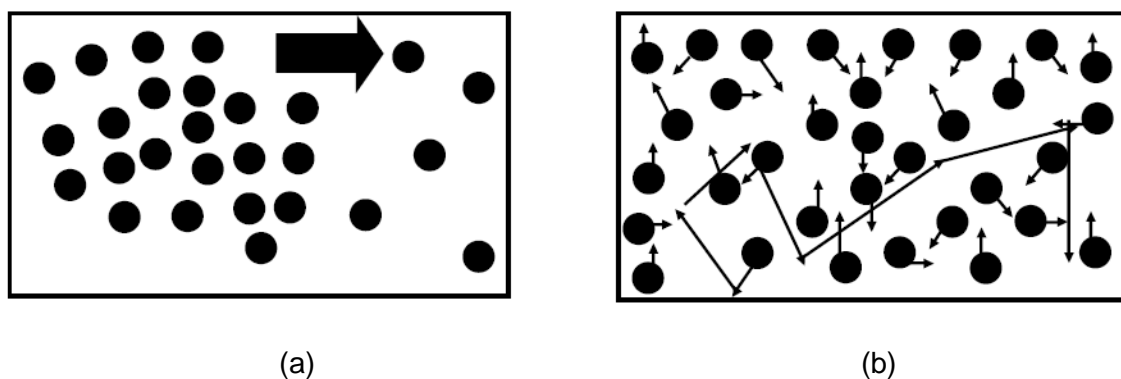
Ballem *et al.* (2010) obtuvieron partículas esféricas de SBA-16 mediante una síntesis clásica. Esta síntesis en medio ácido y con fuerte agitación fue llevada a cabo a diferentes temperaturas. Ellos muestran que a temperaturas entre 1 y 20°C el tamaño de las partículas (entre 7,5 y 9  $\mu\text{m}$ ) es independiente de la temperatura de síntesis y con temperaturas en el rango de 20 a 30°C se presenta una transición abrupta y la generación de partículas más pequeñas entre 3,2 a 0,9  $\mu\text{m}$ .

### 1.3 La difusión y su significado

Como se mencionó anteriormente, la difusión en sílices porosas es importante en catálisis, cromatografía y otros procesos de interés tecnológico como adsorción y separación de gases. Este transporte de masa se ve afectado por las propiedades estructurales de los materiales (Grabec *et al.*, 2008, Sóos *et al.*, 2007, Langford *et al.*, 2006, Meyers *et al.*, 2001, Meyers and Liapolis, 1998) y se origina debido a gradientes de potencial químico (transporte por difusión) y/o el movimiento Browniano de las moléculas

(autodifusión) (Roque-Malherbe, 2007). La diferencia entre los dos procesos se representa en la Figura 1-3:

**Figura 1-3:** Representación de los procesos de la (a) transporte por difusión debido a un gradiente de potencial químico, la flecha indica la dirección del transporte de masa y (b) autodifusión producida por el movimiento Browniano, las flechas indican el movimiento aleatorio y la trayectoria de las moléculas (Roque-Malherbe, 2007).



Se han desarrollado diferentes teorías para dar una descripción del fenómeno de transporte por difusión (ver Figura 1-3(a)). Dentro de éstas se encuentran las leyes de Fick y la teoría de Maxwell-Stefan. Con respecto a la autodifusión (ver Figura 1-3(b)), ésta puede ser estudiada mediante el seguimiento de la trayectoria de algunas moléculas marcadas en una mezcla con moléculas sin marcar. La autodifusión se puede relacionar con una cantidad microscópica llamada desplazamiento cuadrático medio a través de la ecuación propuesta por Einstein en su estudio sobre el movimiento Browniano (Schuring, 2002). A continuación se presenta una breve descripción de estas teorías.

### 1.3.1 Transporte por difusión

- Leyes de Fick

Estas leyes fueron propuestas por Fick en el siglo XIX (Schuring, 2002). La primera ley de Fick relaciona el flux ( $j$ ) de cierta especie o molécula con el gradiente de la

concentración de la especie  $\partial c / \partial z$ . Para un proceso de difusión unidimensional se expresa mediante (ver Ecuación (1.1)) (Schuring, 2002; Kârge and Vasenkov, 2005):

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1.1)$$

En la cual  $c$  es la concentración y  $z$  es la coordenada espacial de desplazamiento (Roque-Malherbe, 2007).  $D$  es el coeficiente de difusión o difusividad, el cual es una constante de proporcionalidad. Las unidades en el sistema internacional son:  $\text{m}^2/\text{s}$  (Roque-Malherbe, 2007).  $D$  no es función del gradiente de concentración y depende de la naturaleza del sistema y la temperatura como parámetro experimental. La combinación de la primera ley con la ecuación de continuidad expresada por (ver Ecuación (1.2)):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial z} \quad (1.2)$$

Produce la segunda ley de Fick conocida también como ecuación de Difusión. La cual se corresponde a (ver Ecuación (1.3)):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (1.3)$$

Por simplicidad las Ecuaciones (1.1) – (1.3) se han expresado para una sola dimensión, donde el eje  $z$  denota la dirección del flux (Kârge and Vasenkov, 2005).

Este modelo no tiene en cuenta la presencia de campos de fuerza externos, como los gradientes de presión. No considera el comportamiento no ideal del fluido y también ignora la influencia de otros componentes, es decir, los efectos cruzados. Estos efectos dan lugar a tres fenómenos que se exponen a continuación. El primero, llamado barrera de difusión, es un fenómeno observado cuando no hay flux de un componente a pesar de existir una fuerza directora. El segundo, llamado difusión inversa, es un fenómeno observado cuando la dirección de difusión de un componente es opuesta a la que se

espera por su fuerza motriz. Y el tercero, llamado difusión osmótica, es un fenómeno que se presenta cuando hay difusión de un componente a pesar de la ausencia de una fuerza motriz (Krishna and Wesselingh, 1997). Consecuentemente, la primera ley de Fick no es un modelo apropiado para la predicción de la difusividad y su dependencia de los parámetros experimentales (Kârger and Vasenkov, 2005) en algunos sistemas. Un modelo algo más elaborado que intenta superar estas limitaciones es el modelo Maxwell – Stefan, el cual se presenta a continuación (Kârger and Vasenkov, 2005).

- Modelo Maxwell-Stefan

Es un modelo macroscópico que asume el gradiente de potencial químico como la fuerza directora del transporte por difusión (Schuring, 2002). Este modelo proporciona una descripción adecuada de la difusión en sistemas multicomponentes y se fundamenta en el equilibrio existente entre la fuerza directora y las fuerzas de fricción entre las moléculas difundiéndose (ver Ecuación (1.4)) (Liu *et al.*, 2011):

$$\sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n x_j (u_i - u_j) \equiv - \frac{\nabla \mu_i}{RT} \quad (1.4)$$

La fuerza de fricción entre los componentes  $i$  y  $j$  es proporcional a la diferencia de velocidad ( $u_i - u_j$ ).  $R$  y  $T$  representan la constante de los gases y la temperatura absoluta, respectivamente.  $x_j$  es la fracción molar del componente  $j$ . La difusividad Maxwell–Stefan  $D_{ij}$  puede ser interpretado como el inverso del coeficiente de fricción (Liu *et al.*, 2011).

Los coeficientes de difusión obtenidos mediante el modelo Maxwell-Stefan y de Fick no son iguales. Comparando las dos formulaciones para un sistema binario se obtiene la relación dada por (ver Ecuación (1.5)) (Krishna and Wesselingh, 1997):

$$D_{MS} \Gamma = D_F \quad (1.5)$$

Donde  $D_{MS}$  es la difusividad a partir del modelo Maxwell- Stefan,  $D_F$  es la difusividad de Fick y  $\Gamma$  es el factor de corrección termodinámico que considera el comportamiento no ideal de las mezclas. En mezclas gaseosas a bajas presiones  $\Gamma = 1$  y los coeficientes Maxwell - Stefan y de Fick resultan ser idénticos. Mientras que el coeficiente de Fick es

un parámetro que integra efectos de fricción y de comportamiento no ideal del sistema que hace más compleja su interpretación (Krishna and Wesselingh, 1997).

- Autodifusión

La autodifusión se puede relacionar con la cantidad llamada desplazamiento cuadrático medio, ésta última definida mediante (ver Ecuación (1.6)) (Schuring, 2002):

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}^i(t) - \vec{r}^i(0))^2 \quad (1.6)$$

En donde N es el número de partículas en el sistema y  $\vec{r}^i(t)$  es la posición de la partícula  $i$  en el tiempo  $t$ . Asumiendo que las partículas se mueven aleatoriamente, se puede demostrar que para tiempos suficientemente largos el desplazamiento cuadrático medio es una función lineal con respecto al tiempo (ver Ecuación (1.7)):

$$\langle |\vec{r}^2(t)| \rangle = 6D_s t \quad (1.7)$$

Donde  $D_s$  es la constante de autodifusión. Esta ecuación se conoce como la relación de Einstein (Schuring, 2002).

Otra forma para definir el coeficiente de auto-difusividad es mediante el uso de las relaciones Green-Kubo, en las que la autodifusividad se puede calcular a partir de la función de auto-correlación de la velocidad. Esta cantidad expresa las correlaciones de las velocidades a diferentes tiempos (ver Ecuación (1.8)):

$$D_s = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle dt \quad (1.8)$$

Aunque es difícil de medir experimentalmente, la función de auto-correlación de la velocidad se usa en los métodos teóricos (Schuring, 2002).

En los procesos de difusión de moléculas libres de obstáculos, el desplazamiento cuadrático medio es una función lineal del tiempo (Saxton, 1994; Kimmich, 2002). Estos procesos se caracterizan por tener una función de densidad de probabilidad del desplazamiento o propagador  $P(\vec{r}, t)$ , el cual describe la probabilidad relativa del desplazamiento  $\vec{r}$  en un tiempo  $t$ , con una forma Gaussiana (Kimmich, 2002). Las restricciones geométricas impuestas por obstáculos como pueden ser las paredes de los poros de materiales porosos, así como las interacciones molécula-pared de poro y la tortuosidad presente en el material (Kimmich, 2002) originan propagadores no Gaussianos y una desviación en el comportamiento lineal del desplazamiento cuadrático medio y el tiempo, conocida como sub-difusión anómala. La difusión anómala se caracteriza porque el desplazamiento cuadrático medio de la molécula es proporcional al tiempo elevado a una potencia  $k$ , dada por (ver Ecuación (1.9)) (Kimmich, 2002):

$$\langle r^2 \rangle \propto t^k \quad (1.9)$$

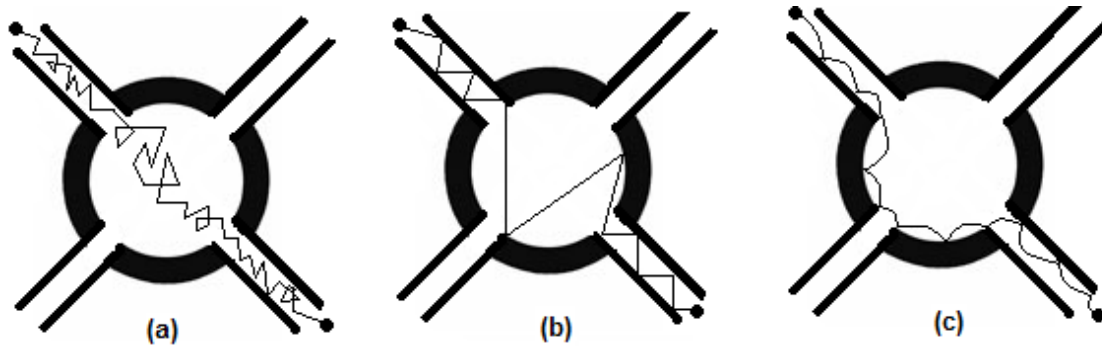
Dependiendo del valor de la potencia  $k$  se distinguen diferentes clases de difusión anómala. Cuando el valor de  $k$  es 0 las moléculas se encuentran localizadas. Se presenta una subdifusividad para  $0 < k < 1$ . Se tiene una difusión normal para  $k = 1$  y un comportamiento superdifusivo si  $k > 1$ . Una difusión balística Para  $k = 2$  y turbulenta para  $k = 3$ .

Los estudios teóricos y experimentales sobre la sub-difusión anómala en medios porosos se han llevado a cabo en materiales que poseen concentraciones de obstáculos en o por debajo o encima del umbral de percolación. Se ha podido demostrar que para concentraciones de obstáculos por debajo o por encima del umbral de percolación, tiempos de difusión suficientemente largos permiten alcanzar una difusión que se corresponde con la ecuación (1.7), es decir una difusión normal. Dicho tiempo depende de los obstáculos del medio, se hace infinito en el umbral de percolación y disminuyendo a medida que la porosidad aumenta o disminuye por encima de éste (Saxton, 1994).

### 1.3.2 Mecanismos de difusión en sílices porosas tipo SBA-16

La difusión que ocurre en las sílices porosas presenta diferentes mecanismos que dependen de las características físicas y químicas de la sílice. El mecanismo de difusión molecular libre se produce cuando el diámetro de poro es mayor que el camino libre medio de la molécula que se difunde. Luego, las colisiones entre las moléculas son más frecuentes que las que existen entre las moléculas y la pared del poro (ver Figura 1-4 (a)). A medida que disminuye el tamaño de los poros o el camino libre medio de las moléculas es mucho mayor que el diámetro medio de poro (ver Figura 1-4 (b)), el mecanismo predominante es la difusión Knudsen. Así que el número de colisiones molécula-pared de poro excede el número de colisiones intermoleculares (Roque-Malherbe, 2007). El mecanismo de difusión superficial, se presenta a lo largo de la superficie de la pared de poro con moléculas adsorbidas. Este mecanismo predomina en los microporosos y para moléculas fuertemente adsorbidas (ver Figura 1-4 (c)).

**Figura 1-4:** Mecanismos de transporte de moléculas gaseosas al interior de una sílice SBA-16: (a) difusión molecular libre, (b) difusión knudsen y (c) difusión superficial.



## 1.4 Técnicas experimentales y de simulación computacional para la determinación de los coeficientes de difusión en materiales porosos

Las propiedades estructurales de los materiales porosos afectan las aplicaciones que involucran el transporte de masa (Grabec *et al.*, 2008; Sóos *et al.*, 2007; Langford, *et al.*, 2006; Meyers *et al.*, 2001; Ramírez *et al.*, 2005; Meyers and Liapolis, 1998). Por lo tanto, es necesario cuantificar la propiedad de transporte en estos materiales. Esta cuantificación se realiza mediante el coeficiente de difusión efectiva o difusividad efectiva ( $D_e$ ). A continuación se presentan un breve panorama de las técnicas experimentales y de simulación computacional utilizadas para la determinación de la difusividad efectiva.

### 1.4.1 Técnicas experimentales

Los estudios experimentales sobre la difusión en materiales porosos se han llevado a cabo por diferentes técnicas. Éstas se pueden clasificar en dos grupos: técnicas de equilibrio y técnicas de no equilibrio (Kärger, 2003). El transporte por difusión se puede medir con la ayuda de técnicas de no equilibrio, mientras que la autodifusión se puede medir por técnicas de equilibrio.

En las técnicas de equilibrio están la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de gradiente de campo pulsado (RMN-GCP) y la espectroscopía de dispersión cuasi-elástica de neutrones (DQEN). En estas técnicas, las mediciones se realizan en escalas más pequeñas que las dimensiones de una partícula del material y permiten hacer un seguimiento de la trayectoria de las moléculas en un intervalo de tiempo. La difusividad se determina usando la ecuación de Einstein.

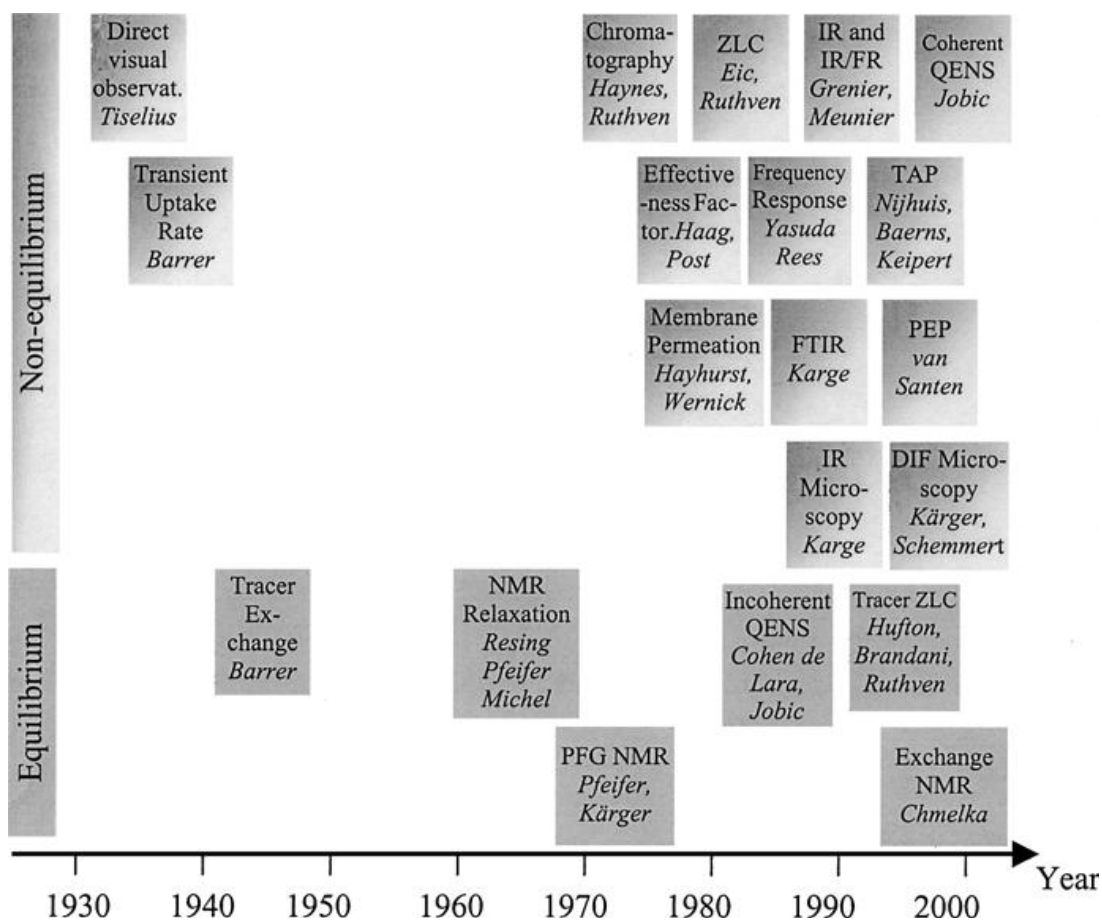
Dentro de las técnicas de no equilibrio, se encuentran la longitud de columna cero (LCC) y la espectroscopía de infrarrojo (FTIR), en las cuales la difusividad se mide por la observación de un fenómeno macroscópico como el seguimiento en el cambio de la concentración de las moléculas con el tiempo (Kärger, 2003, Brandani, 2007). Estas técnicas también denominadas técnicas macroscópicas suelen utilizar una capa de cristales del material o una membrana para medir el cambio de la concentración. La

interpretación de la respuesta se fundamenta a través de la segunda ley de Fick. (Roque-Malherbe, 2007; Karge, 2005; Karge and Kärger, 2008).

Cualquier aplicación de las técnicas de equilibrio y no equilibrio implican incertidumbres en la obtención de los resultados dadas las condiciones experimentales en que se realizan. Ésto ha llevado a que se reporten en la literatura valores de difusividad con diferencias de hasta de tres órdenes de magnitud entre las diferentes técnicas. El consenso general, es que todas estas mediciones son igualmente correctas dentro de sus respectivas incertidumbres (Brandani, 2007).

En la Figura 1-5 se presenta un esquema del desarrollo histórico de algunas técnicas para la determinación de los coeficientes de difusividad.

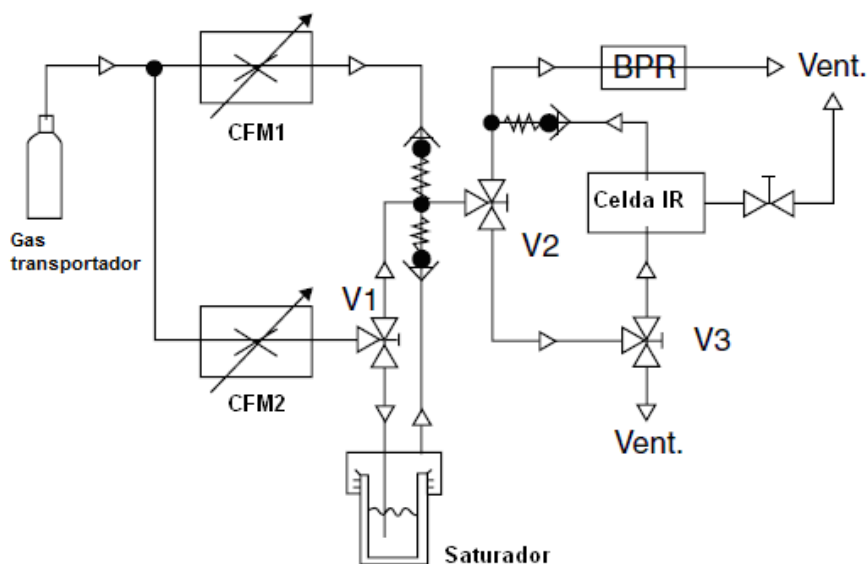
**Figura 1-5:** Desarrollo histórico de las técnicas experimentales para la determinación de la difusividad efectiva en materiales porosos (Ruthven, 2003).

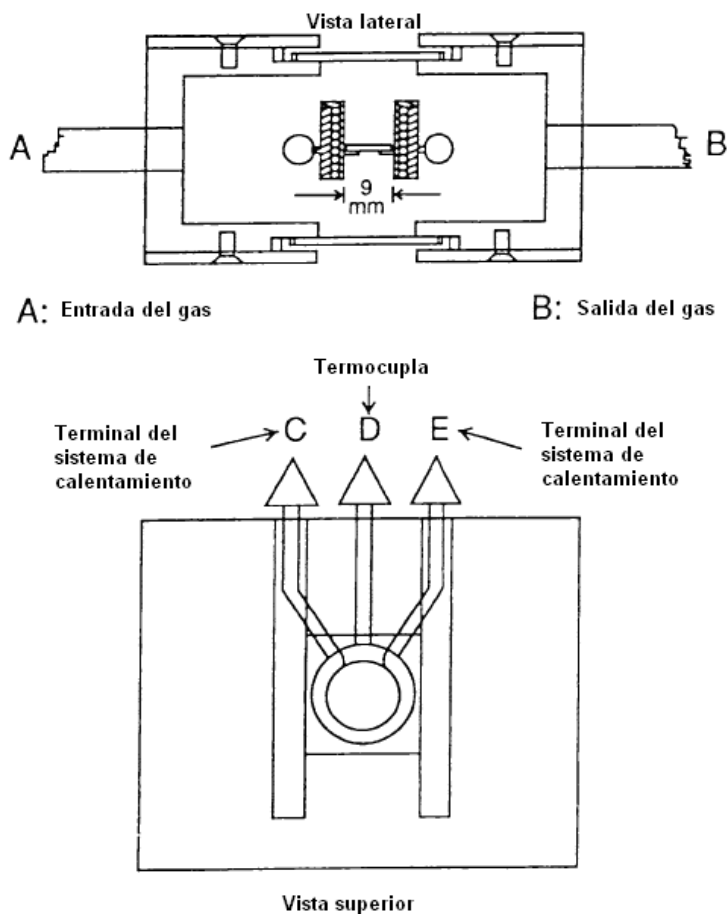


Seguidamente se presentan algunas características de la técnica experimental espectroscopía de Infrarrojo con transformada de fourier (FTIR). Esto debido a que es la técnica que se va a utilizar en este trabajo para la determinación de los coeficientes de difusión de ciclohexano en la sílice SBA-16.

El montaje experimental y el procedimiento generalmente usados en los experimentos FTIR para la difusión fueron desarrollados por Karge y Niessen (1991). En la Figura 1-6 se esquematiza una configuración del experimento de FTIR. La parte central del experimento es la celda de gases de infrarrojo en la que se encuentra la pastilla autosoportada del material poroso y se lleva a cabo el proceso de difusión (ver Figura1-7). La celda tiene ventanas transparentes a la luz infrarroja. Ésta se encuentra acoplada a una válvula de paso y a un saturador que contiene la sustancia prueba para la difusión. Todas las partes se conectan mediante tuberías de acero inoxidable. Además, se cuenta con equipos de calentamiento y refrigeración que permiten ajustar y mantener la temperatura deseada durante el experimento.

**Figura 1-6:** Esquema general de un experimento de FTIR para la determinación (Roque-Malherbe, 2007).



**Figura 1-7:** Celda de gases para infrarrojo desde diferentes vistas (Karge *et al.*,2008).

En el montaje se instalan controladores de flujo másico (CFM 1 y 2) que regulan el flujo de los gases. El proceso de activación de la muestra se realiza en un alto flujo del gas transportador (superior a 100 mL/min) y con aumento de la temperatura por un tiempo determinado. Se toma un espectro base del material activado como referencia (Roque-Malherbe, 2007; Roque-Malherbe and Ivanov, 2001; Karge, 2005). Esta condición de flujo garantiza una dispersión rápida del calor de adsorción, condiciones isotérmicas y una concentración estable de la sustancia prueba en los poros del material (Karge and Kärger, 2008).

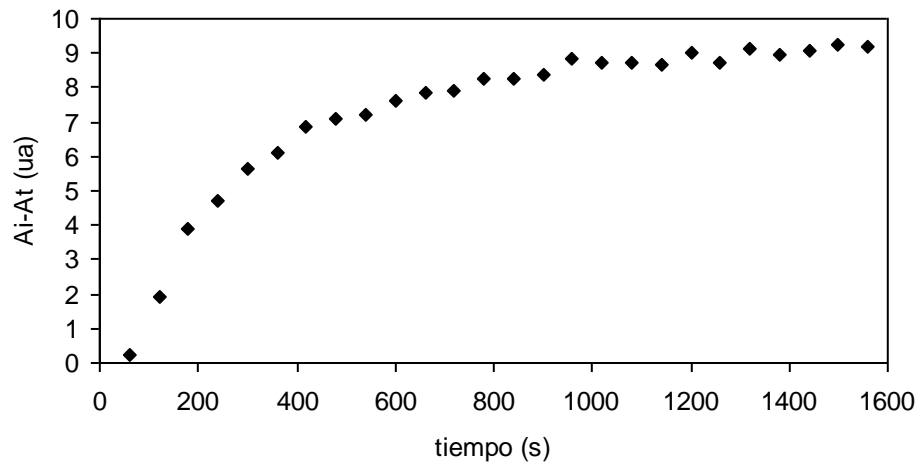
Se ha confirmado que la presencia del gas transportador no afecta las medidas de difusión. De igual forma, cuando el helio como gas de arrastre se reemplaza por el neón, el argón o criptón, no se observa ningún cambio en los resultados. Sólo el xenón puede causar algunas desviaciones como las que reportó Karge y Kärger (2008).

Después de la activación, la muestra es llevada a la temperatura a la cual se realiza el experimento de difusión. A esta temperatura se hace pasar un flujo del gas transportador saturado con la sustancia prueba. Esto se realiza por un tiempo suficiente para alcanzar condiciones de equilibrio.

Posteriormente, sólo el gas transportador a la misma velocidad de flujo se hace pasar a través del sistema para arrastrar la sustancia prueba de los poros del material. Se sigue el decaimiento de la cantidad de la sustancia mediante la disminución del área de una banda de absorción característica en el infrarrojo, cuya posición obviamente depende de la molécula estudiada. El registro de la banda de absorción se realiza cada cierto periodo de tiempo. Este registro permite construir una curva de la difusión de la sustancia prueba en el material. En la Figura 1-8 se muestra un ejemplo de la curva de la difusión para el ciclohexano en la sílice SBA-16.

A partir del momento en que se inicia con el registro de la banda de absorción la pastilla se encuentra saturada de moléculas de ciclohexano. Con el paso del gas transportador se van arrastrando estas moléculas presentándose una disminución en su cantidad. Por lo tanto, esta disminución provoca una reducción en el área de la banda de absorción de las moléculas en las pastillas. Inicialmente se toma un espectro a la pastilla de sílice saturada de ciclohexano. Al restar al área de esta banda el área de la banda en cada periodo de tiempo se construye una curva como la presentada en la Figura 1-8. Las mediciones iniciales (hasta los 800s Figura 1-8) muestran un crecimiento de la curva hasta que se alcanza una región donde las variaciones en el área de la absorbancia no son significativas es decir se da la formación de una región asintótica.

**Figura 1-8:** Curva de la difusión del ciclohexano en la sílice SBA-16 de un experimento realizado a una temperatura de 303K y un flujo de 100 mL/min.



La difusividad efectiva se obtiene mediante los ajustes iterativos de los datos del gráfico ( $A_i - A_t$ , reportado en unidades arbitrarias (ua)) en función de  $t$  (donde  $t$  es el tiempo en segundos,  $A_i$  el área para  $t = 0$  y  $A_t$  el área al tiempo  $t$ ) y una solución a la segunda ley de fick que modela el experimento.

Considerando un experimento de difusión de un sólo componente, en condiciones isotérmicas y para partículas de forma esférica del material poroso, se puede asumir que la difusión ocurre en dirección radial. Por lo tanto, la segunda ley de Fick (ver Ecuación 1.3) se puede expresar en coordenadas radiales mediante (ver Ecuación (1.10)):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = De \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1.10)$$

Donde  $C$  es la concentración de la fase adsorbida,  $D_e$  es la constante de difusión efectiva y  $r$  es la coordenada radial. Reemplazando la Ecuación (1.11) en la Ecuación (1.10) (Crack, 1975):

$$u(r,t) = rC(r,t) \quad (1.11)$$

La Ecuación (1.10) se convierte en (ver Ecuación (1.12)):

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (1.12)$$

Asumiendo una concentración inicial en la esfera de cero y una concentración superficial variable  $\phi(t)$  la solución a la Ecuación (1.12) está dada por (ver Ecuación 1.13) (Crank, 1975):

$$C = -\frac{2D_e}{ra} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-D_e n^2 \pi^2 t / a^2) n \pi \sin \frac{n\pi r}{a} \int_0^t \exp(D_e n^2 \pi^2 \lambda / a^2) \phi(\lambda) d\lambda \quad (1.13)$$

Donde  $a$  es el radio de la partícula. Cuando  $\phi(t) = C_0 \{1 - \exp(-\beta t)\}$  que representa un cambio rápido de la concentración en la superficie de la esfera durante un experimento, la Ecuación (1.13) se convierte en (ver Ecuación (1.14)) (Crack, 1975):

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{a}{r} \exp(-\beta t) \frac{\sin\left\{\left(\beta a^2 / D_e\right)^{1/2} r / a\right\}}{\sin\left\{\beta a^2 / D_e\right\}^{1/2}} - \frac{2\beta a^3}{\pi D_e r} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\exp(-D_e n^2 \pi^2 t / a^2)}{n(n^2 \pi^2 - \beta a^2 D_e)} \sin \frac{n\pi r}{a} \quad (1.14)$$

La curva de la difusión en función del tiempo queda expresada por (ver Ecuación (1.15)):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left( \frac{3D_e}{\beta a^2} \right) \exp(-\beta t) \left[ 1 - \left( \frac{\beta a^2}{D_e} \right)^{1/2} \left( \cot \left( \frac{\beta a^2}{D_e} \right)^{1/2} \right) \right] + \left( \frac{6\beta a^2}{D_e \pi^2} \right) * \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D_e n^2 \pi^2 t / a^2)}{n^2 (n^2 \pi^2 - \beta a^2 / D_e)} \quad (1.15)$$

Donde  $M_t$  es la cantidad de la sustancia prueba en el tiempo  $t$  y  $M_\infty$  es la cantidad de la sustancia en el equilibrio. Es decir, la cantidad a la que se llega sin variaciones significativas con el paso del tiempo. La relación  $M_t/M_\infty$  se puede aproximar a la relación entre  $A/A_\infty$ . Donde  $A$  es la diferencia de la absorbancia de la sustancia prueba entre en un tiempo inicial y un tiempo  $t$  ( $A_t$ ) y  $A_\infty$  es la absorbancia en el equilibrio. El valor de  $A_\infty$  corresponde al intercepto con el eje de la absorbancia de una recta paralela al eje del tiempo. Esta recta se traza sobre el tramo que no presenta variaciones significativas de absorbancia en la curva de la difusión o región asintótica.  $D_e$  es el coeficiente de difusión efectivo de un sólo componente. Además,  $a$  es el radio de las partículas del material poroso y  $\beta$  es una constante temporal que describe la evolución de la presión parcial de la sustancia en el espacio muerto de la celda (Roque-Malherbe *et.al* 1995, Roque-Malherbe and Ivanov, 2001).

El corte de la sumatoria de la Ecuación (1.15) se realiza comúnmente en el cuarto término, ya que los aportes a partir del quinto término no son significativos (Roque-Malherbe *et.al* 1995, Roque-Malherbe and Ivanov, 2001).

Tanto el coeficiente de difusión y el parámetro  $\beta$  en la Ecuación (1.15) son obtenidos mediante un método de regresión no lineal para el experimento. El proceso de ajuste se realiza mediante un procedimiento de mínimos cuadrados (Roque-Malherbe, 2007).

### **1.4.2 Técnicas de simulación computacional**

En general las dos técnicas utilizadas tradicionalmente para la determinación del coeficiente de difusión efectiva son la dinámica molecular (DM) y la simulación Monte Carlo (MC) (Langford, *et al.*, 2006, Meyers *et al.*, 2001). Seguidamente se presentan algunas de las características de las técnicas DM y MC.

En DM, las ecuaciones de movimiento de Newton para cada molécula son integradas numéricamente (Schuring, 2002). La configuración inicial es frecuentemente hallada mediante simulación MC. La DM sigue la evolución natural del sistema con el tiempo y permite evaluar coeficientes de difusión y autodifusión en sistemas pequeños, básicamente en un poro con geometría conocida o en una celda unitaria en el caso de zeolitas. Su extensión a redes de poros se ve limitada debido a que este método es computacionalmente demandante (Tallarek y Dusschonten, 1998, Maisels *et al.*, 2004).

El método MC considera el sistema como un conjunto estadístico, donde el movimiento de las moléculas tiene una probabilidad conocida, descrita por una función de frecuencia igualmente conocida (Maisels *et al.*, 2004). En los métodos MC tradicionales no existen bases físicas para correlacionar los tiempos computacionales y los reales, de manera que los coeficientes de difusión obtenidos son valores relativos al número de iteraciones en la simulación, o pasos de Monte Carlo. Una alternativa es el uso de Monte Carlo Cinético (MCC), en el cual se ingresan en el programa las velocidades de todos los procesos individuales relevantes (Voter, 2009; Laloué, 2007). Al igual que DM, los métodos MC sólo han sido utilizados para el estudio de la difusión en sistemas pequeños.

## **1.5 Medidas de los coeficientes de difusión en sílices porosas SBA-16, estado del arte**

A continuación se presentan algunos resúmenes de trabajos acerca de estudios de las propiedades de transporte en las SBA-16.

Gobin (2006) determinó la difusividad mediante la técnica de longitud de columna cero (LCC) de los hidrocarburos n-heptano, cumeno y mesitileno en materiales SBA-16. Él sintetizó un conjunto de estos materiales con diferentes propiedades estructurales. Él encontró que la difusividad efectiva del n-heptano, cumeno y mesitileno es de  $1,27 \times 10^{-13}$ ,  $3,53 \times 10^{-14}$  y  $2,74 \times 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s a 50 °C. Estos valores fueron obtenidos en una SBA-16 con tamaño de partícula de 15 µm y con un tratamiento hidrotérmico de un día a 60 °C. En general, él encontró que la difusividad efectiva del n-heptano es la más rápida que la difusividad del cumeno y mesitileno en las diferentes sílices SBA-16. Luego el diámetro cinético de las moléculas es el factor limitante para la difusión. Los diámetros cinéticos de n-heptano, cumeno y mesitileno son 0,43; 0,67 y 0,87 nm respectivamente. En materiales SBA-16 sintetizados con poros cilíndricos de tamaño microporoso se limita el acceso del cumeno y mesitileno al poro tipo caja. El incremento de la temperatura de síntesis de 45 °C a 60 °C favorece el aumento del tamaño de los poros cilíndricos. Esto ayuda a que el cumeno y mesitileno puedan entrar a los poros tipo caja más rápidamente. Él estableció que los mecanismos de difusión presentes en las sílices SBA-16 son en su mayoría difusión de Knudsen y difusión intracrystalina, la cual se presenta cuando los poros de la sílice poseen diámetros comparables a los diámetros de los hidrocarburos.

Huang *et al.* (2010) caracterizaron la difusión mediante la técnica LCC de heptano, cumeno y mesitileno en sílices SBA-15, SBA-16 y MCM-48 así como en el material microporoso SSZ-42. Ellos reportan para el cumeno valores de difusividad relativos al tamaño de la partícula de la SBA-16 ( $D_e/R^2$ ) de  $1,05 \times 10^{-4}$ ;  $1,32 \times 10^{-4}$  y  $2,06 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup> a las temperaturas de 50; 70 y 90 °C, respectivamente. Ellos demostraron que la estructura tridimensional de los poros de la SBA-16 permite una difusión mucho más rápida que la que se presenta en los poros cilíndricos rectos de la SBA-15. Además, que la energía de activación es significativamente más alta en la SBA-16 que en la SBA-15. Para todos los flujos de purga (100; 150 y 190 mL/min) las medidas obtenidas por el experimento LCC ocurren en un régimen controlado cinéticamente. Ellos concluyen que la técnica LCC es eficaz y relativamente barata para ser utilizada como una herramienta adicional para la caracterización de materiales porosos.

Dvoyashkin *et al.* (2010) estudiaron la difusión del ciclohexano, por medio de resonancia magnética nuclear con gradiente de campo pulsado (RMN-GCP), en vidrios de sílice mesoporosa con poros controlados (VPC). En el estudio se utilizaron VPC con diferentes grados de silanización superficial. Ellos encontraron que la modificación de la superficie del vidrio sílice con moléculas dimetiloctadecilmetoxisilano reduce la autodifusividad del ciclohexano en comparación con una muestra de sílice sin modificar. El coeficiente de autodifusividad para una muestra de VPC sin modificar es de  $2,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  con un diámetro promedio de poro de 98 nm. Mientras que una muestra de VPC modificada es de  $1,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  con un diámetro promedio de poro de 92 nm. Ellos concluyen que en el proceso de difusión tanto en la sílice modificada como sin modificar las contribuciones del mecanismo de difusión Knudsen son importantes.

En este trabajo se emplea la técnica experimental de no equilibrio FTIR para la determinación de los coeficientes de difusión efectiva del hidrocarburo ciclohexano en la sílice SBA-16. A continuación se presenta la metodología empleada para dicha determinación.

## **2. Hipótesis y objetivos**

### **2.1 Hipótesis**

Las propiedades de transporte molecular de masa de materiales porosos pueden ser obtenidas a partir de la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier. Asimismo, los modelos de red generados mediante simulación computacional, pueden ser utilizados para representar materiales con poros aleatorios y caracterizar la estructura de estos materiales en términos de conectividad y cuantificar la difusividad efectiva.

### **2.2 Objetivos generales**

- Determinar los coeficientes de difusión del hidrocarburo ciclohexano, en el material poroso SBA-16 mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.
- Desarrollar un modelo de red en el cual se pueda modular la porosidad y conectividad y que permita simular el transporte molecular de masa, en términos de la difusividad efectiva.

#### **2.2.1 Objetivos específicos**

- Configurar un montaje experimental adecuado con el equipo de FTIR que permita evaluar la variación de la concentración de un sorbato con el tiempo en materiales porosos.
- Medir la variación de la cantidad de ciclohexano en los materiales SBA-16 a diferentes temperaturas para construir las curvas de la difusión.

- Construir un modelo de red de poros adecuado para representar materiales porosos desordenados y en el cual se puedan modular características estructurales como porosidad y conectividad entre otros.
  
- Implementar mediante la técnica Monte Carlo la simulación del proceso de difusión que tiene lugar en materiales porosos desordenados.

## **3. Metodología**

### **3.1 Materiales**

Los materiales mesoporosos SBA-16 fueron suministrados por el grupo de investigación de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Antioquia. Estos materiales fueron obtenidos a partir de una síntesis reportada en la literatura (Sierra *et al.*, 2004). Estos materiales fueron calcinados a 673 K con el fin de remover los tensoactivos. La calcinación se realizó mediante un calentamiento a una velocidad de 1,5 °C/min y manteniendo luego la temperatura alcanzada durante 4 horas (Mesa *et al.*, 2005). Como molécula prueba para los experimentos de la difusión se utilizó el ciclohexano. Este es un hidrocarburo saturado, apolar y cíclico de 6 átomos de carbono (McMurry, 2000). Es un líquido incoloro en un contexto normal, que tienen una presión de vapor correspondiente a 12,7 kPa a 20 °C. Estas características permiten reducir las interacciones intermoleculares ciclohexano - pared de la sílice para eliminar otros efectos que no son considerados como el de adsorción. Dadas estas propiedades físicoquímicas y su fácil consecución se eligió como sustancia prueba para la determinación de los coeficientes de difusión efectiva en la sílice SBA-16. El ciclohexano (99%, Aldrich) fue utilizado en los experimentos de difusión y tratado previamente para retirar la humedad.

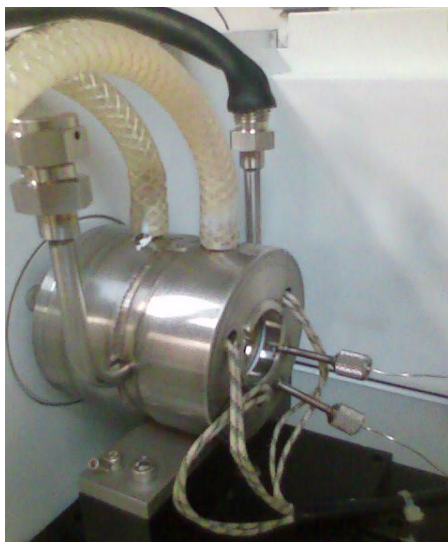
### **3.2 Medida de los coeficientes de difusión mediante FTIR**

La metodología utilizada en este trabajo para la determinación de los coeficientes de difusión efectiva de la SBA-16 mediante la técnica FTIR responde a las condiciones y equipos disponibles para su desarrollo.

### 3.2.1 Preparación de las pastillas y activación

A partir de los datos de la literatura, se seleccionó la masa por unidad de área ( $10 \text{ mg/cm}^2$ ) para la elaboración de pastillas para FTIR (Roque-Malherbe *et.al* 1995 y Roque-Malherbe and Ivanov, 2001). Por lo tanto, se elaboraron pastillas con diferentes masas de la sílice SBA-16, hasta encontrar la mejor relación para colocarlas en la celda de gases y con las características ópticas adecuadas. Posteriormente a estos ensayos se encontró que al comprimir en promedio  $20 \text{ mg/cm}^2$  se obtenían pastillas autosoportadas del material particulado adecuadas para los experimentos de difusión. Bajo las condiciones de una presión de 5 toneladas durante cuatro minutos. Las pastillas fueron llevadas a una celda especial de transmitancia y activadas en vacío a 438 K por 2 horas. La celda se acopló con todos los accesorios que garantizan un aislamiento del medio para realizar el experimento y las ventanas utilizadas fueron de seleniuro de zinc. En la Figura 3-9 se muestra la celda de gases con la pastilla conectada al equipo FTIR.

**Figura 3-9:** Fotografía de la celda de gases de infrarrojo con la pastilla de la SBA-16 acoplada a los sistemas de calentamiento, de refrigeración y de vacío.



### 3.2.2 Medida del cambio en la absorbancia del ciclohexano en las pastillas de la SBA-16 mediante FTIR

La activación de las pastillas se llevó a cabo en la celda de gases acoplada al FTIR. Este proceso se realizó con un aumento de la temperatura a 453K, a una velocidad de calentamiento de  $1.5 \text{ Kmin}^{-1}$  y en vacío. Esta temperatura se mantuvo durante 1 hora. Después de la activación se lleva la temperatura de las pastillas hasta un valor de 303 K, 323 K ó 343 K. La temperatura es controlada electrónicamente con una variación de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . A esta temperatura se hace pasar un flujo de nitrógeno seco de 100 mL/min ó 200 mL/min saturado con ciclohexano durante 1 hora.

Posteriormente, sólo nitrógeno seco a la misma velocidad de flujo fue pasado a través del sistema. Para obtener la curva de la difusión del ciclohexano, se hizo el seguimiento de la banda típica de flexión en el plano de los grupos  $\text{CH}_2$  centrada en  $1452 \text{ cm}^{-1}$ . El registro del área se realizó durante un tiempo de 26 minutos obteniendo espectros cada minuto. Los espectros fueron tomados en un espectrómetro FTIR Perkin Elmer con una resolución de  $8 \text{ cm}^{-1}$  controlado por software. El intervalo de medición de las áreas se realizó entre  $1359,05$  y  $1497,37 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.3 Proceso de ajuste de los datos experimentales a la Ecuación (1.15)

Los valores más adecuados para la difusividad efectiva y el parámetro  $\beta$  se obtuvieron mediante ajustes de los datos del gráfico  $(A_t - A_\infty)$  en función de  $t$  y la Ecuación (1.15). Los ajustes se realizaron mediante una optimización no lineal usando un algoritmo escrito en Matlab (MathWorks, 2011), el cual se describe a continuación. El programa principal inicia con la declaración de la variables  $\beta$ ,  $D_e$ ,  $a$  y  $A_\infty$  correspondientes a la Ecuación (1.15). También se declaran vectores con los datos del tiempo y la diferencia  $A_t - A_\infty$  para cada experimento (ver ejemplo en el apéndice A). En este trabajo los parámetros ajustados fueron  $D_e$  y  $\beta$ , cuyos valores de partida se tomaron con base en datos reportados en la literatura. El valor de " $a$ " fue tomado de las micrografías SEM (ver Figura 3-11(a):  $2,5 \times 10^{-6} \text{ m}$ ) y el de  $A_\infty$  fue leído de la gráfica  $(A_t - A_\infty)$  en función de  $t$  para

cada experimento. En el programa se invoca la función “*fminsearch*” (MathWorks, 2011) de la librería de Matlab que se encarga de encontrar el mínimo de una función multivariable. La ecuación a la cual se ajustaron los datos (Ecuación (1.15)) se declaró como subrutina. La función *fminsearch* mediante iteraciones permite minimizar la suma de los residuales al cuadrado de la ecuación. Los residuales son las distancias verticales de los puntos a la superficie de ajuste. Los nuevos valores de los parámetros ajustados se grafican en una curva y se compara con la curva original. Finalmente, se calcula el error del ajuste (ver Anexo A).

### 3.3 Caracterización de la sílice SBA-16 y las pastillas

Para estudiar las propiedades texturales se tomaron las isotermas de fisisorción de nitrógeno en un ASAP2010 (Micromeritics) después de la activación a 250 °C de las muestras calcinadas y las pastillas. El área superficial específica se evaluó por el método BET, el volumen de poro por método BJH, el volumen microporoso por la curva  $t$  y el diámetro de poro como el máximo en la curva de distribución de tamaño BJH. Para evaluar morfología y estimar tamaño de partícula se tomaron imágenes en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL (JSM-5910 LV) con detectores BES y SEI.

### 3.4 Simulación computacional

El algoritmo se programó mediante Fortran 90 bajo Windows. Toda la simulación fue realizada usando un procesador Core 2 Duo con 3 Gb de RAM.

#### 3.4.1 Representación de medios porosos desordenados

La representación computacional del medio poroso es obtenida al seleccionar aleatoriamente una fracción  $\varepsilon$  de los sitios que constituyen un retículo cúbico simple de dimensión lineal  $L$  y convertir cada sitio seleccionado en el centro de masa de un poro cúbico de tamaño  $\ell$ . Se define un cúmulo de poros como dos o más centros de masa ocupando sitios consecutivos en el retículo.

### 3.4.2 Control de cúmulos de poros y verificación de la aleatoriedad

Con el fin de tener un control de la distribución espacial de los poros, se implementa un algoritmo de etiquetamiento de los centros de masa que forman los cúmulos, el cual es una extensión tridimensional del propuesto por Ramírez *et al.* (Ramírez *et al.*, 2005). A diferencia de la rutina clásica sugerida por Hoshen *et al.* (1976), con esta propuesta los cúmulos son etiquetados en forma consecutiva mediante una sola inspección del retículo. Mediante ciclos que corren sobre los ejes de un sistema tridimensional se realiza la inspección de cada sitio del retículo. Se verifica si el sitio visitado corresponde a un centro de masa de un poro. Si es ser cierto se comprueba que los sitios vecinos a éste que se encuentran a la derecha, izquierda, arriba y abajo también son centros de masa. Después se le asigna un mismo número o etiqueta a todos los sitios que conforman el cúmulo de poros (ver Figura 3-10). En caso contrario, cuando un sitio visitado no corresponde a un poro se continúa el recorrido sobre los demás sitios. Estos ciclos concluyen cuando haya recorrido todo el retículo.

**Figura 3-10:** Representación del etiquetamiento de los poros de un corte transversal de un retículo 3D.

	1		1			2	2	2		3		4		
	1	1	1				2			3		4		
5		1			6		2		7		8		9	9

La distribución aleatoria de los poros en la estructura es corroborada obteniendo el umbral de percolación  $\epsilon_p$  a partir del parámetro de orden ( $P_\infty$ ). El umbral de percolación

es la mínima fracción de sitios del retículo que deben ser seleccionados aleatoriamente para obtener un camino continuo que una al menos dos de sus fronteras, también llamado camino percolante.  $P_{\infty}$  da la probabilidad de que un sitio elegido al azar pertenezca al cúmulo de mayor tamaño.

### 3.4.3 Simulación del proceso de difusión

En sólidos reales, el flujo de un fluido ocurre a través del camino percolante. Por lo tanto el estudio de la difusión en nuestro medio, es llevado a cabo sobre las diferentes configuraciones que este camino adopta cuando se varía la porosidad (fracción de sitios  $\epsilon$ ) por encima del umbral de percolación. El número de moléculas difundándose, las cuales se encuentran aleatoriamente distribuidas, se determina mediante la ecuación de estado en función de la presión y la temperatura. El hidrógeno se mueve al interior de los poros mediante pasos elementales de magnitud igual a su diámetro molecular ( $\sigma$ ), tomado como 0,28 nm, y son medidos a partir de su centro de masa. Con el fin de relacionar un paso computacional con el tiempo físico, la técnica de Monte Carlo Cinético (MCC) propone asignar una velocidad a cada proceso elemental. Se asigna como la velocidad molecular promedio la calculada a partir de la teoría cinética de los gases. El movimiento aleatorio del hidrógeno origina nuevas configuraciones, las cuales pueden ser aceptadas o rechazadas de acuerdo con la probabilidad,  $P_{\text{movimiento}}$  dada por (ver Ecuación (3.16)):

$$P_{\text{movimiento}} = \left\{ 1, \exp\left(\frac{-\Delta\phi_i}{k_B T}\right) \right\} \quad (3.16)$$

Donde  $\Delta\phi_i$  es el cambio en la energía potencial originado por el movimiento de la molécula  $i$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Aunque en el medio poroso simulado es posible evaluar el efecto que los parámetros estructurales tienen sobre los diferentes mecanismos de difusión, en una primera aproximación solo se consideran la difusión molecular libre y la Knudsen. En otras palabras, en este trabajo sólo se tendrán en cuenta las interacciones entre moléculas del gas. El efecto de las

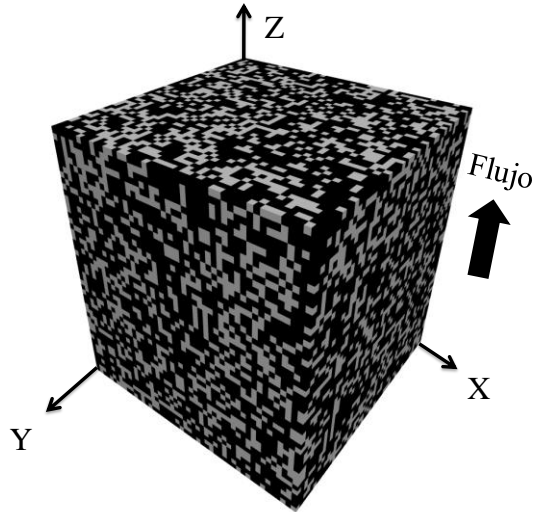
interacciones gas-pared de poro será presentado en un trabajo posterior. Consecuentemente, la energía potencial  $\Phi_i$ , descrita por la función de potencial Lennard-Jones 12-6 truncada a  $2\sigma$ , es calculada por (ver Ecuación (3.17)):

$$\Phi = \sum_{j=1}^{12} \delta_j \phi + \sum_{k=1}^6 \delta_k \phi_k \quad (3.17)$$

La primera sumatoria corre sobre los doce vecinos  $j$  que se encuentra ubicados a una distancia  $\sqrt{2}\sigma$  de la molécula  $i$ , en el retículo cúbico simple de unidad reticular  $\sigma$ . La segunda sumatoria corre sobre los seis vecinos  $k$  que se encuentran a una distancia de  $2\sigma$ .  $\delta_j$  y  $\delta_k$  son variables Booleanas que indican la presencia (1) o ausencia (0) de moléculas de hidrógeno a estas distancias.  $\Phi$  es la función Lennard-Jones con un parámetro  $\frac{\epsilon}{k_B} = 38,7(K)$  siendo  $\epsilon$  la profundidad del pozo de potencial. Las moléculas de hidrógeno pueden experimentar colisiones entre ellas o con la pared de poro, en ambos casos se asume un redireccionamiento aleatorio.

El transporte de masa a través del camino percolante tiene lugar a lo largo de la dirección  $\bar{z}$  y ocurre bajo condiciones de estado estable, esto se logra reemplazando cada molécula que es removida tras alcanzar la cara superior del medio poroso por una nueva en la cara inferior y aplicando condiciones de frontera periódica en las cuatro caras paralelas al flujo, ver Figura 3-11.

**Figura 3-11:** Medio poroso con dimensión lineal ( $L$ )=50, tamaño de poro ( $\ell$ )=1 porosidad ( $\epsilon$ )=0,6. El color blanco sobre la superficie representa la matriz sólida y en negro los poros.



La difusividad efectiva  $D_e$  es calculada con base en el desplazamiento cuadrático medio ( $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ ) de las  $N$  moléculas individuales, como fue demostrado por Einstein en su estudio sobre el movimiento Browniano (Einstein, 1950), de acuerdo con (ver Ecuación (3.18)):

$$D_e = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \frac{1}{6N} \sum_{i=1}^N (r_i(t + \Delta t) - r_i(t))^2 \quad (3.18)$$

Los resultados de difusividad reportados son obtenidos como un promedio de dos configuraciones del camino percolante, para un mismo valor de porosidad.

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

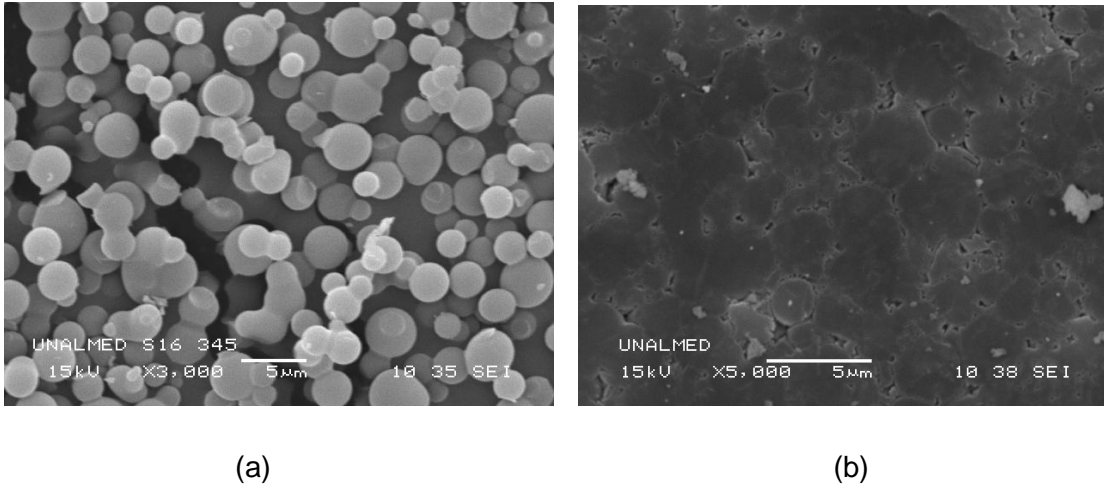
A continuación se presentan y se discuten los resultados de las imágenes de microscopía electrónica de barrido, las propiedades porosas obtenidas a partir de los estudios de la adsorción-desorción de nitrógeno y los estudios sobre la difusión del ciclohexano en la sílice mesoporosa SBA-16. Cabe mencionar que la sílice SBA-16 empleada en este trabajo, muestra los patrones de difracción de rayos X correspondiente a los valores de espaciamento  $d$ :  $d_{110}$  y  $d_{200}$  de un material mesoporoso ordenado (Sierra *et al.*, 2004).

### 4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de sílice SBA-16 en polvo y las pastillas se determinó mediante análisis de las micrografías SEM, las cuales se presentan en la Figura 4-12.

Se tomaron varias micrografías tanto al material particulado como a las pastillas con diferentes aumentos. La morfología de las partículas de la SBA-16 corresponde a una forma esférica (ver Figura 4-12(a)), mientras que la morfología de las partículas en las pastillas (ver Figura 4-12(b)) corresponde a formas irregulares que presentan un gran contacto y poco espacio entre ellas. Esta deformación de las partículas se debe al proceso de compactación que sufren cuando se someten a la presión de 5 toneladas con el fin de elaborar las pastillas autosoportadas. El radio promedio de las partículas de la SBA-16 estimados a partir de la Figura 4-12(a) corresponde a  $2,5 \times 10^{-6}$  m. Este valor se calculó como un promedio aritmético entre 20 mediciones de radios tomados de las micrografías.

**Figura 4-12:** Micrografías SEM de las muestras de la SBA-16: (a) material particulado, (b) pastilla.

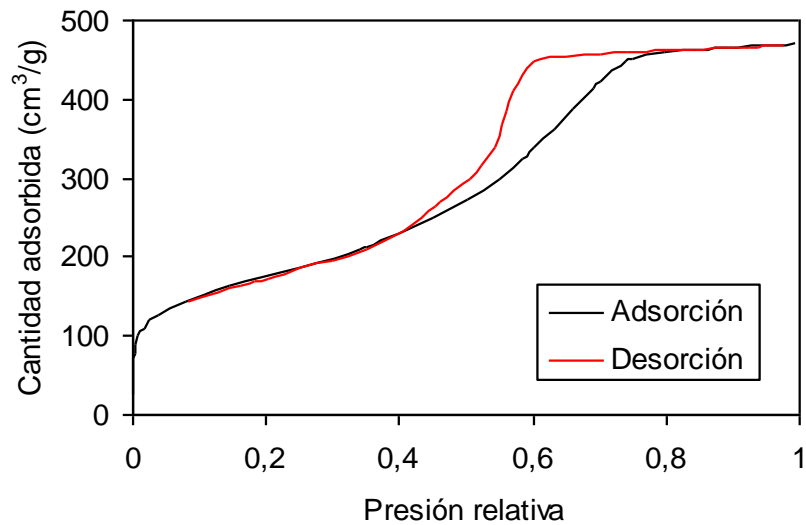


## 4.2 Propiedades texturales

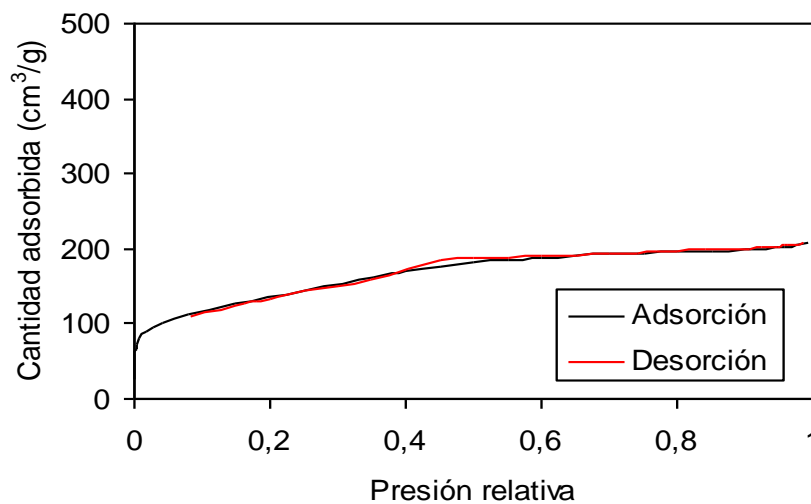
Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de la sílice SBA 16 se muestran en la Figura 4-13: Figura 4-13(a) material particulado, Figura 4-13(b) pastilla. La curva de adsorción en la Figura 4-13(a) se puede dividir en tres regiones. La primera a presiones relativas de hasta 0,3 que corresponde a la formación de una monocapa de las moléculas de nitrógeno en la sílice. La segunda se presenta a partir de presiones relativas mayores que 0,3 y corresponde a la formación de multicapas. En esta segunda región, a partir de la presión relativa de 0,47 se presenta una transición de fase. Esta transición corresponde al fenómeno de condensación capilar que ocurre en los mesoporos de la sílice. En la tercera región no hay cambios significativos en la cantidad de nitrógeno absorbido. Esta región se asocia con poros completamente llenos de líquido. El camino descrito por la curva de desorción no coincide con el camino de la curva de adsorción en la zona donde se presenta el fenómeno de condensación capilar. Estos caminos diferentes de las curvas de adsorción-desorción dan origen a un ciclo de

histéresis (Roque-Malherbe, 2007). Este ciclo se cierra cuando la curva de desorción se une con la curva de adsorción en la región de multicapas. Este tipo de isothermas es clasificado como tipo IV según la IUPAC que corresponde a materiales mesoporosos como la sílice SBA-16 (Gobin *et al.*, 2007; Roque-Malherbe, 2007).

**Figura 4-13:** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para la sílice SBA-16: (a) para el material particulado y (b) para una pastilla.



(a)



(b)

Al comparar las isothermas del material particulado (Figura 4-13(a)) y de la pastilla (Figura 4-13(b)) se observa una variación de la cantidad total de nitrógeno adsorbido que sugiere una disminución parcial de la mesoporosidad. En la Tabla 4-1 se presentan las propiedades estructurales del material particulado y de la pastilla de la sílice SBA-16. El área superficial del material particulado es mayor que el de las pastillas. De igual forma, con relación al volumen total en el material particulado se muestra una disminución comparado con la pastilla. El volumen microporoso en las pastillas es mayor en comparación con el material particulado de la sílice. Ésto sugiere un colapso parcial de la estructura mesoporosa debido a la presión que se ejerce para elaborar las pastillas.

**Tabla 4-1:** Propiedades estructurales de la sílice SBA-16 material particulado y en pastilla. Se muestra el área específica ( $S_{\text{BET}}$ )  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , el volumen total de poro  $V_t$  en  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , el volumen microporoso ( $V_{\text{mp}}$ ) en  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  y el diámetro de poro promedio ( $D_{\text{BJH}}$ ) en nm.

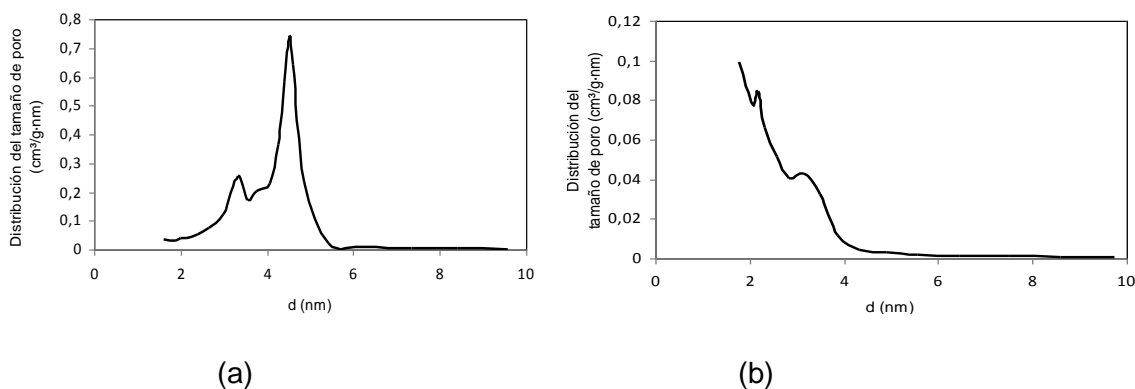
MUESTRA DE SBA-16	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_t$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{mp}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$D_{\text{BJH}}$ (nm)
Particulado	605	0,73	0,0065	4,74
Pastilla	289	0,18	0,0475	2,46

Sun *et al.* (2009) reportaron un estudio de la estabilidad mecánica en la sílice SBA-16. Ellos encontraron que con el aumento de la presión tanto el área superficial como el volumen de poro disminuyen gradualmente en las sílices. Por ejemplo, el área y el volumen de una muestra de sílice SBA-16 disminuyen de  $1203 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $1,350 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  a  $446 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $0,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  respectivamente cuando se aplica una presión de 4,17 toneladas. Los resultados presentados en este trabajo son consecuentes con los encontrados por Sun *et al.* (2009). Cuando se ejerce una presión de 5 toneladas al material particulado para elaborar la pastilla se produce una disminución tanto en el área superficial como en el volumen total de poro. Además Sun *et al.* (2009) también encontraron que al ejercer

una presión de hasta 13,5 toneladas la estructura de la sílice SBA-16 se conservaba. Esto lo determinaron mediante los estudios de difracción de rayos X, los cuales mostraban picos correspondientes a la estructura de la sílice SBA-16 hasta dicha presión. Por lo tanto se puede decir que a la presión de 5 toneladas utilizada para elaborar las pastillas aunque se destruye parcialmente la porosidad del material aún se conserva la estructura de la sílice tipo SBA-16.

En la Figura 4-14 se muestran las curvas de la distribución del tamaño de poro en función del diámetro de poro mediante el método BJH modificado por Halsey. Para el material particulado, Figura 4-14(a) y para la pastilla, Figura 14(b). De la Figura 14(a) se observan dos máximos de diámetros de poro uno de 4,5 y de 3,4 nm. El diámetro de 4,5 nm corresponde a los poros tipo caja y presentan una población mayoritaria en comparación a los poros con diámetro 3,2 nm que corresponden a los poros cilíndricos. De la Figura 14(b) se observan dos máximos de diámetros de poro uno de 3,2 y otro de 2,2 nm. Los poros con diámetro de 3,2 nm corresponden a la población minoritaria. Mientras que los poros con diámetros de 2,2 nm representan la población mayoritaria.

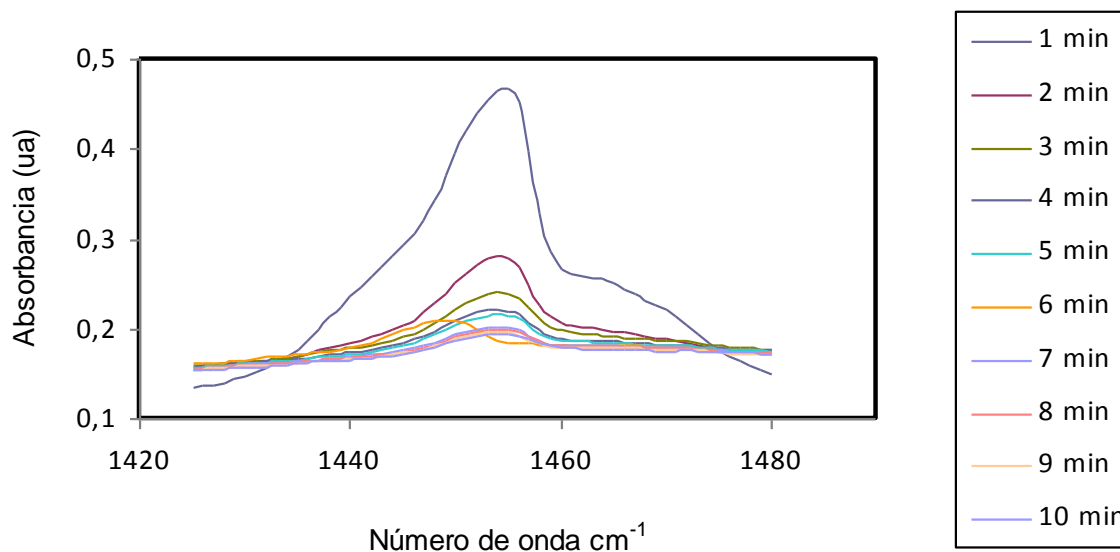
**Figura 4-14:** Curvas de la distribución del tamaño de poro para la sílice SBA-16 mediante el modelo BJH modificado (a) del material particulado y (b) en la pastilla.



### 4.3 Propiedades de transporte de masa de la sílice SBA-16

En la Figura 4-15 se muestra un ejemplo del seguimiento de la banda de absorción comprendida entre 1359,05 y 1497,37  $\text{cm}^{-1}$  del ciclohexano en la pastilla de la SBA-16. En esta Figura 4-15 se presentan diferentes curvas correspondientes a la banda de absorción durante 10 minutos, tomando un espectro cada minuto. Esta banda típica en el IR corresponde a la flexión en el plano de los grupos  $\text{CH}_2$ . El área de la banda de absorción está relacionada con la cantidad de ciclohexano presente en la pastilla. En la Figura 4-15 se observa que los espectros tomados presentan diferentes áreas de la banda de absorción. Esta diferencia en las áreas corresponde a una disminución de la absorción debido a que se remueve moléculas del ciclohexano de la pastilla con el paso de gas transportador. A partir de los datos del área de la banda de absorción en función del tiempo se construyen las curvas de la difusión del ciclohexano en las pastillas.

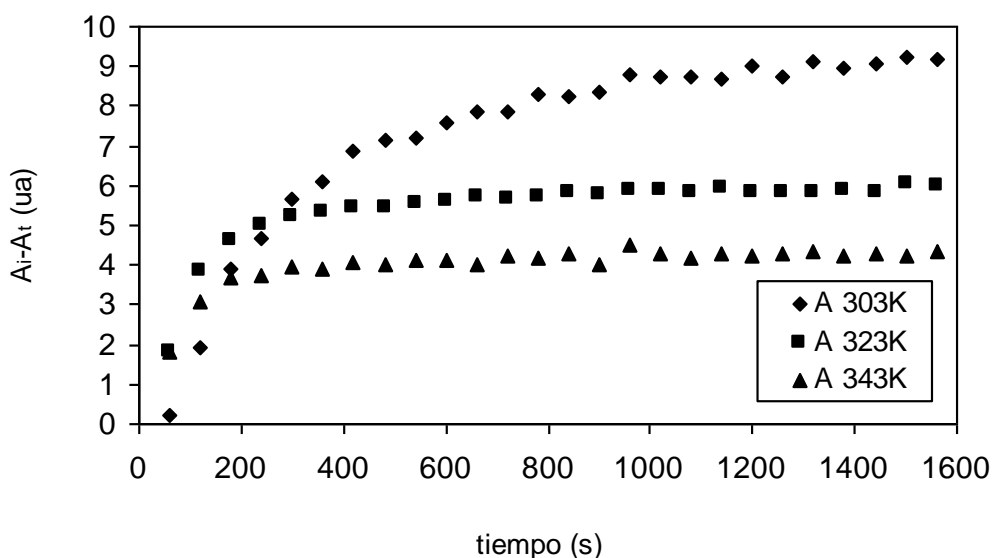
**Figura 4-15:** Espectros de absorción en el infrarrojo del ciclohexano en una pastilla de la SBA-16 durante 10 minutos.



En la Figura 4-16 se muestran las curvas de la difusión del ciclohexano en las pastillas de la sílice SBA-16 tomadas a las temperaturas de 303 K, 323 K y 343 K. El flujo utilizado para la saturación de las pastillas y el paso del gas transportador fue de 100 mL/min. Las curvas se dividen en dos regiones: la primera donde la curva presenta un crecimiento y la segunda región donde no se presentan variaciones significativas de la absorbancia. En esta última región se mide el valor de  $A_{\infty}$ .

En la Figura 4-16 se observa que a partir de los 220 segundos las curvas se separan o divergen. La curva construida con los datos obtenidos a la 303K continúa con un crecimiento y a los 1000 segundos alcanza la región donde la variación en la absorbancia es muy pequeña. La curva obtenida a la temperatura de 323K continúa un crecimiento hasta los 400 segundos donde se alcanza una región asintótica. La curva obtenida a los 343K a partir de los 220 segundos alcanza la región de variación muy pequeña de la absorbancia. La temperatura de 343K el valor más alto utilizado en los experimentos. Es en esta temperatura donde la absorbancia en el equilibrio  $A_{\infty}$  del ciclohexano se alcanza más rápidamente en comparación con las curvas a las temperaturas de 303 K y 323 K.

**Figura 4-16:** Curvas de la difusión del ciclohexano en las pastillas a un flujo de 100 mL/min y temperaturas de 303 K, 323 K y 343 K.



Los valores del parámetro  $D_e$  que cuantifica el transporte molecular de masa se calcularon mediante el ajuste de los datos de  $(A_i-A_t)$  y de  $t$  con la Ecuación (1.15). El valor de “ $a$ ” (el radio promedio de las partículas) en esta ecuación se tomó a partir de la micrografía de la Figura 4-11(a). El valor del parámetro  $A_\infty$  se obtuvo de la lectura del intercepto de la recta en la región de variación muy pequeña de la absorbancia en cada una de las curvas de difusión del ciclohexano con el eje  $A_i-A_t$ .

En la Tabla 4-2 se muestran los resultados de los parámetros  $D_e$  y  $\beta$  obtenidos mediante ajuste de los datos a la Ecuación (1.15) a diferentes temperaturas. Los valores de los parámetros se obtuvieron con errores de ajuste menores al 20%. Por la misma técnica FTIR, Roque-Malherbe *et al.* (2001) reportaron valores del coeficiente de difusión del *para* y *orto*-xileno en zeolitas H-ZSM-11 y H-SSZ-24. Ellos alcanzaron errores de ajuste de alrededor del 30%. Los errores del ajuste reportados por Roque-Malherbe *et al.* (2001) son mayores a los obtenidos en este trabajo. El coeficiente de difusividad efectiva presenta un aumento con la temperatura. Esto se debe a que se incrementa la energía cinética de las moléculas y por lo tanto el proceso de difusión. Se puede decir que los resultados de la difusión reportados en la Tabla 4-2 son consecuentes con valores reportados por Gobin (2006) para la difusión de hidrocarburos como n-heptano, cumeno y mesitileno en materiales SBA-16 determinados mediante la técnica LCC.

**Tabla 4-2:** Coeficientes de difusividad efectiva ( $m^2/s$ ) del ciclohexano en las pastillas de la SBA-16 a diferentes temperaturas y el valor de la constante  $\beta$  ( $s^{-1}$ ) a partir de experimentos llevados en un flujo de  $100 \text{ mLmin}^{-1}$ .

MATERIAL	$D_e(m^2/s)$	T(K)	$\beta$ ( $s^{-1}$ )
Pastillas	$6,1 \times 10^{-14}$	303	0,0107
SBA 16	$6,8 \times 10^{-14}$	323	0,0117
	$7,7 \times 10^{-14}$	343	0,0124

Por ejemplo, utilizando una sílice SBA-16 con un área superficial de  $370 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , un volumen total de poro de  $0,23 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  y un diámetro máximo de poro BJH de  $5,2 \text{ nm}$ . Gobin (2006) reporta a las temperaturas de  $303\text{K}$ ,  $323\text{K}$  y  $343\text{K}$  coeficientes de difusión del cumeno de  $5,43 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $6,34 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $7,15 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ , respectivamente.

Cabe anotar que aunque en la utilización de la técnica FTIR los materiales sufren unas modificaciones en su estructura porosa, los valores de difusividad se encuentran dentro de los rangos esperados. Por otro lado, sería conveniente realizar estudios a futuro para ahondar en el efecto que tiene la presión al elaborar las pastillas sobre los coeficientes de difusión efectiva.

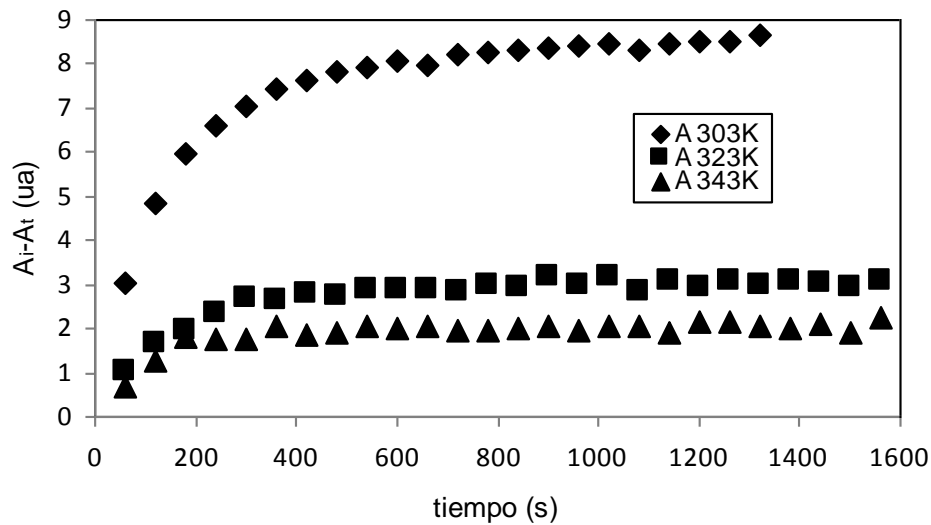
El diámetro cinético de las moléculas de ciclohexano es uno de los factores que limita el proceso de difusión en las pastillas. Ya que dependiendo del tamaño de las moléculas se puede presentar restricciones en el movimiento al interior de los poros. Tomando como diámetro cinético de la molécula de ciclohexano  $0,6 \text{ nm}$  (Dvoyashkin, *et al.* (2010)) y como diámetros de poro cilíndrico y tipo caja de la sílice en la pastilla  $2,2$  y  $3,2\text{nm}$  respectivamente (tomados de la Figura 4-13 (b)). Se puede decir que los diámetros de poros en la sílice corresponden entre 3 a 5 veces el diámetro cinético de las moléculas de ciclohexano. Luego este confinamiento determinaría el posible mecanismo de difusión del ciclohexano en la sílice.

#### **4.3.1 Efecto de la velocidad de flujo en las curvas de la difusión**

También se realizaron experimentos de la difusión del ciclohexano variando la velocidad de flujo de saturación de las pastillas y de paso del gas transportador (de  $100$  a  $200 \text{ mL/min}$ ). En la Figura 4-17 se presentan las curvas de la difusión a las temperaturas de  $303 \text{ K}$ ,  $323 \text{ K}$  y  $343 \text{ K}$ . En la Figura 4-17 se muestra una superposición de las curvas hasta un tiempo más corto en comparación a la presentada en la Figura 4-16 a un flujo

de 100 mL/min. Por lo tanto, las curvas divergen más rápidamente a una mayor velocidad de flujo del gas transportador. Igualmente, la región asintótica se alcanza más rápidamente (a los 200s) en la curva obtenida a partir del experimento que utiliza la temperatura más alta, 343K, en comparación a las curvas obtenidas a las temperaturas de 323K y 303K.

**Figura 4-17:** Curvas de la difusión del ciclohexano en las pastillas a un flujo de 200 mL/min a 303 K, 323 K y 343 K.



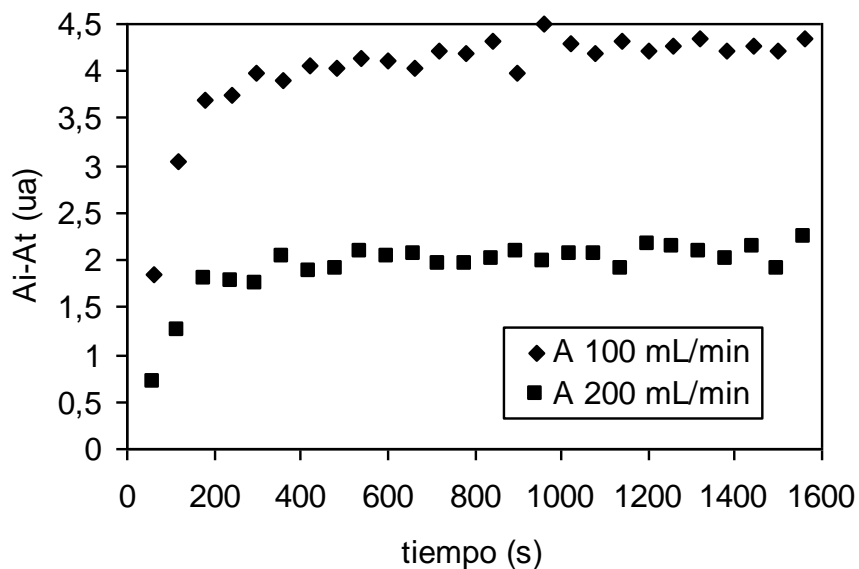
En la Tabla 4-3 se reportan los valores de los parámetros  $D_e$  y  $\beta$  a las diferentes temperaturas. De igual forma que los valores de  $D_e$  obtenidos a un flujo de 100 mL/min, el parámetro  $D_e$  muestra ser mayor a la temperatura de 343 K a la velocidad de flujo de 200 mL/min. A las temperaturas inferiores no es clara la tendencia de la difusividad efectiva con la temperatura al compararlos con las obtenidas a un flujo de 100 mL/min.

**Tabla 4-3:** Coeficientes de difusividad efectiva ( $m^2/s$ ) del ciclohexano en las pastillas de la SBA 16 a diferentes temperaturas y valor de la constante  $\beta$  obtenidos a un flujo de  $200mLmin^{-1}$ .

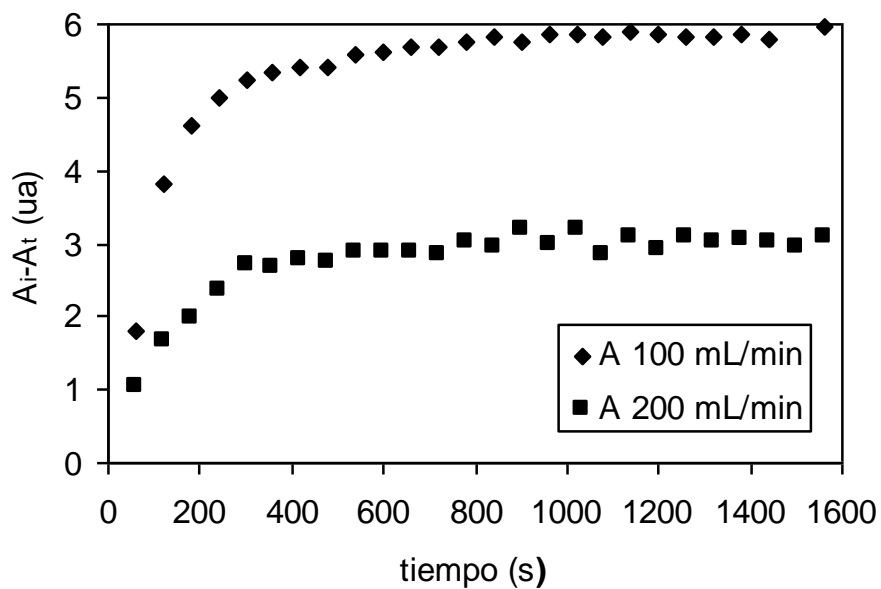
MATERIAL	$D_e(m^2/s)$	T(K)	$\beta(s^{-1})$
Pastillas	$5,6 \times 10^{-14}$	303	0,0096
SBA 16	$5,5 \times 10^{-14}$	323	0,0095
	$8,4 \times 10^{-14}$	343	0,0069

En las Figuras 4-18(a), 4-18(b) y 4-18(c) se comparan los resultados de difusión del ciclohexano a las dos velocidades de flujo (100 y 200 mL/min) y a una misma temperatura. En todas las curvas obtenidas al flujo de 200 mL/min la región asintótica se presenta a valores inferiores de  $A_i-A_f$  comparados con esta misma región en las curvas a 100 mL/min. Esto muestra que el arrastre de las moléculas de ciclohexano es más rápido a las altas velocidades del flujo utilizando la misma temperatura.

**Figura 4-18:** Curvas de la difusión del ciclohexano en las pastillas de la sílice a los flujos de 100 mL/min y de 200 mL/min y las temperaturas de: (a) 303 K, (b) 323 K.

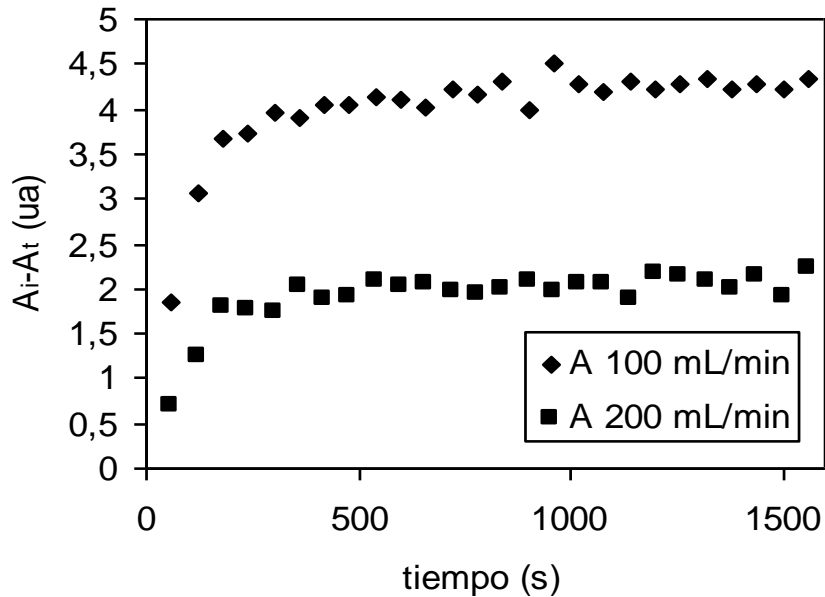


(a)



(b)

**Figura 17 (c):** Curvas de la difusión del ciclohexano en las pastillas de la sílice a los flujos de 100 mL/min y de 200 mL/min y la temperatura de 343.



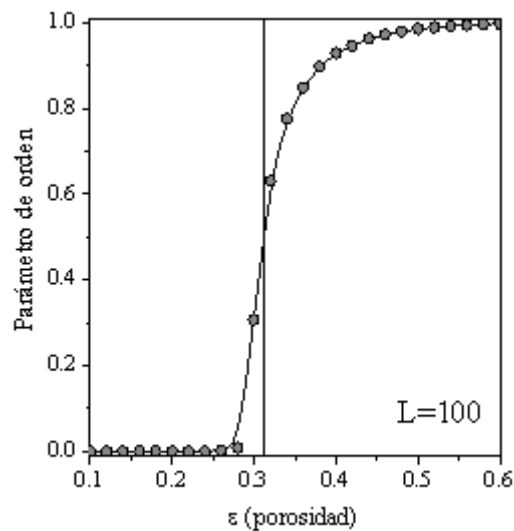
(c)

## 4.4 Simulación computacional

Una de las formas de caracterizar la propiedad de transporte de masa es mediante la simulación computacional. Para este trabajo como primer acercamiento se pretende simular el proceso de difusión de moléculas como el hidrógeno en materiales con poros aleatorios. En la Figura 4-19 se presenta el comportamiento del parámetro de orden en función de la porosidad del medio, para un retículo cúbico simple con dimensión lineal  $L=100$  y una  $\epsilon$  que varía desde 0,1 hasta 0,6 con un incremento constante de 0,02. El valor del umbral de percolación ( $\epsilon_p$ ), leído directamente en el punto donde ocurre la transición de fase geométrica o cambio de concavidad, es de 0,313. Este resultado es cercano al reportado en la literatura para este tipo de retículo (0,3117 (Stauffer, 1985)),

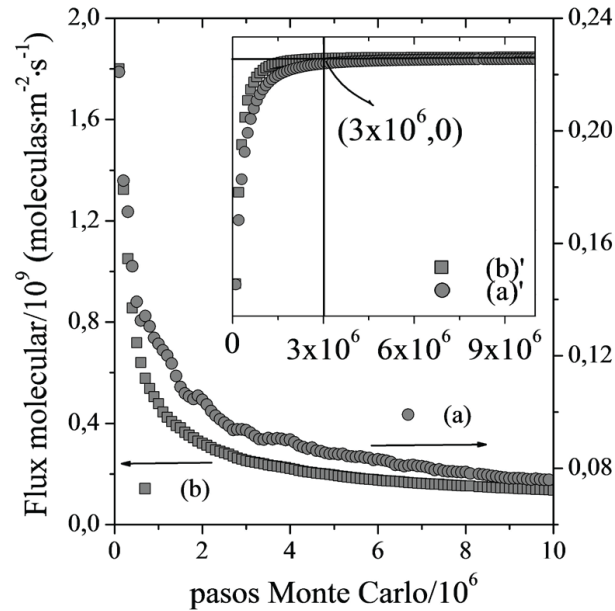
corroborando la distribución aleatoria de los poros y la validez del algoritmo de etiquetamiento propuesto.

**Figura 4-19:** Parámetro de orden en función de la porosidad, la línea vertical indica el umbral de percolación teórico para un retículo cúbico infinito.



El estudio de la difusión fue llevado a cabo manteniendo constantes los siguientes parámetros: dimensión lineal del retículo ( $L=20$ , valor que mantiene los esfuerzos computacionales dentro de límites razonables), temperatura ( $T=298\text{K}$ ) y presión del gas ( $P=5\text{ atm}$ ). La porosidad puede ser 0,4; 0,6 o 0,8, mientras que el tamaño del poro varía entre 1-5 nm. Como se observa en la Figura 4-20 para los materiales (a)  $\epsilon=0,4$ ;  $l=1\text{ nm}$  y (b)  $\epsilon = 0,8$ ;  $l = 5\text{ nm}$ , aproximadamente  $3 \times 10^6$  pasos de Monte Carlo son necesarios para eliminar la influencia de la distribución inicial de las moléculas y alcanzar un flux bajo estado estable. El mismo comportamiento es observado en los demás materiales. Consecuentemente, los primeros  $3 \times 10^6$  pasos deben ser descartados.

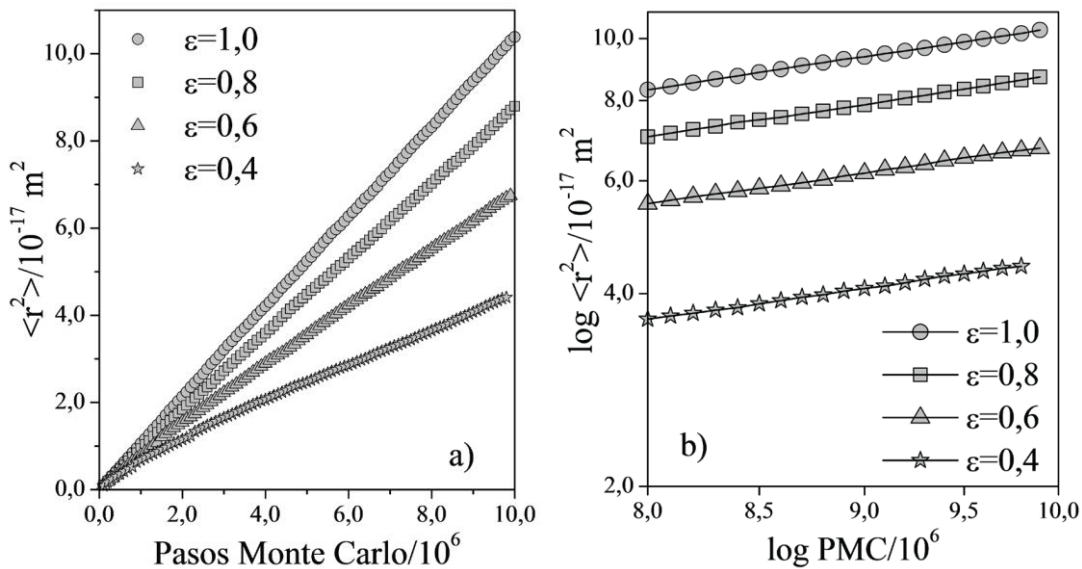
**Figura 4-20:** Flux de moléculas en la cara superior del medio poroso para los materiales (a) y (b) descritos anteriormente. El recuadro anidado presenta el cambio en el comportamiento del flux con respecto al número de pasos de Monte Carlo.



Resultados teóricos y experimentales (Kimmich, 2002; Klemm *et al.*, 2002; Saxton, 1994; Li *et al.*, 2006) han demostrado que la Ecuación (3.18) sólo se cumple, si el tiempo de observación es lo suficientemente grande como para permitir una distribución de probabilidad Gaussiana, es decir un régimen difusivo que se corresponda con  $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t$ . Dicho tiempo depende de la porosidad del medio, haciéndose infinito en el umbral de percolación ya que el cúmulo percolante posee una geometría interna fractal (Stauffer, 1985), y disminuyendo a medida que “ $\varepsilon$ ” aumenta por encima de éste (Saxton, 1994). En la Figura 4-21(a) se grafica el desplazamiento cuadrático medio como una función del tiempo para los valores de porosidad mencionados anteriormente. En el caso extremo  $\varepsilon = 1,0$ , la difusión ocurre en un retículo regular, la ley de difusión se cumple para todo  $t$  y el coeficiente de transporte es máximo ( $D_{\varepsilon=1}$ ). A menores porosidades, las moléculas

experimentan un mayor grado de confinamiento geométrico, las paredes de poro limitan su desplazamiento y se tiene una disminución progresiva en la difusividad. Para porosidades  $\leq 0,6$ , se observa una ligera curvatura por debajo de  $3 \times 10^6$  pasos de Monte Carlo. El mismo comportamiento ha sido reportado en trabajos previos pero para retículos bidimensionales (Saxton, 1994). Los valores de  $D_e$  son calculados en el rango de observación comprendido entre  $8 - 10 \times 10^6$  pasos de Monte Carlo. Dentro de este rango, el gráfico de  $\log \langle \Delta r^2(t) \rangle$  versus  $\log t$  para cada  $\varepsilon$  (Figura 4-21(b)) conduce a una línea recta con pendiente unitaria, asegurando un régimen de difusión normal y permitiendo el uso de la Ecuación (3.18).

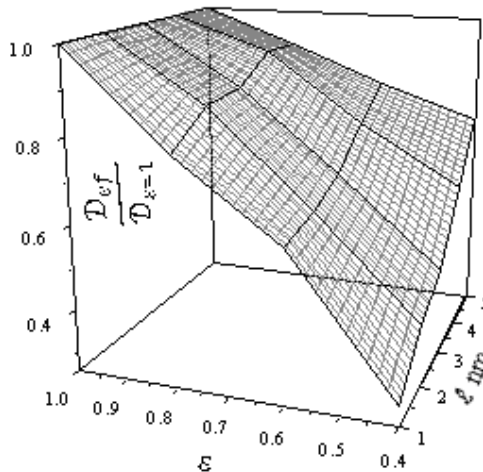
**Figura 4-21:** Desplazamiento cuadrático medio vs número de pasos de Monte Carlo para un tamaño de poro  $\ell=2$  nm. 4-21(b) Comportamiento lineal en el rango de observación utilizado para el cálculo de  $D_e$ .



Los efectos que la porosidad y el tamaño de poro tienen sobre el transporte difusivo, cuantificado en términos de la difusividad efectiva normalizada con el coeficiente de transporte máximo, son discutidos a continuación con base en la Figura 4-22.

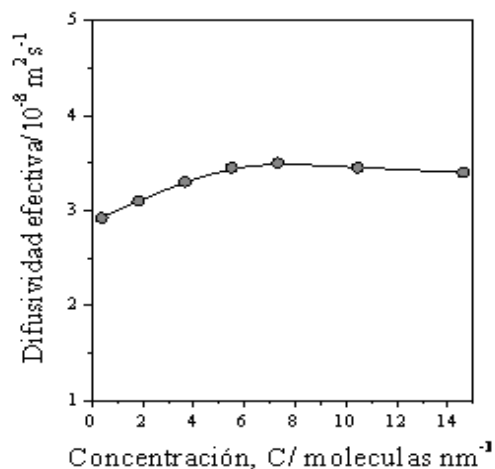
En general, se observa un aumento en la difusión con el tamaño de poro. Este comportamiento es más significativo cuando se tienen valores de porosidad cercanos a 0,4 y disminuye considerablemente para  $\varepsilon > 0,8$ . Cuando nos acercamos al umbral de percolación partiendo del límite  $\varepsilon = 1,0$ , la longitud promedio de las ramificaciones unidas al camino percolante, conocida como longitud de correlación, aumenta. Estas ramificaciones actúan como una fuerza de fricción sobre las moléculas en movimiento y retrasa su difusión (Stauffer, 1985). Si a lo anterior se le suma el confinamiento impuesto por la disminución de  $l$ , se tiene un efecto sinérgico que refleja la fuerte dependencia de  $D_e$  con el tamaño de poro para porosidades cercanas a 0,4. Aquí el mecanismo de difusión que predomina es Knudsen. Para porosidades mayores que 0,8, los obstáculos encontrados por el hidrógeno son pocos. Las colisiones entre moléculas son más frecuentes que las colisiones con cualquier pared de poro y el mecanismo que predomina es la difusión molecular libre.

**Figura 4-22:** Difusividad efectiva,  $D_e$ , normalizada con el coeficiente de transporte máximo,  $D_{\varepsilon=1}$ , como función del tamaño de poro y la porosidad.



La  $D_e$  en el material  $\varepsilon = 0,4$  con  $l = 2$  nm se encuentra entre  $2,9 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s para una concentración (C) de 0,37 moléculas/nm<sup>3</sup> y  $3,4 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s para una concentración de 14,6 moléculas/nm<sup>3</sup> (ver Figura 4-23). La poca dependencia de la difusividad con respecto a la concentración molecular, es atribuida al bajo grado de confinamiento (definido como la relación de tamaño entre molécula y poro) del H<sub>2</sub> en los canales porosos del sólido generado. Un comportamiento similar fue reportado por Krishna y colaboradores (Krishna and Baten, 2009) para moléculas con diámetros  $\leq 0,28$  nm (H<sub>2</sub>, Ne y He) en zeolitas con canales entre 0,74 nm y 0,36 nm.

**Figura 4-23:** Difusividad efectiva como función de la concentración molecular para el material  $\varepsilon=0.4$ ,  $l=2$  nm.



## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

Se logró implementar la técnica de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier para determinar los coeficientes de difusión del ciclohexano en la sílice mesoporosa tipo SBA-16. La caracterización de los materiales muestra que la presión ejercida para elaborar las pastillas afecta las propiedades morfológicas y porosas comparadas con el material particulado de la sílice. Además, con el modelo utilizado se obtuvieron valores de difusividad efectiva del ciclohexano en el intervalo comprendido entre  $5,5 \times 10^{-14}$  y  $8,4 \times 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s. El aumento de la temperatura en los experimentos de difusión muestra un incremento de los valores de los coeficientes de difusión efectiva. Este incremento es debido a que se logra una mayor energía cinética de las moléculas de ciclohexano. Las velocidades de flujo alto propician el establecimiento más rápido de las regiones asintóticas en las curvas de la difusión del ciclohexano.

En la simulación computacional el algoritmo implementado para el etiquetamiento mostró ser una rutina adecuada. Esto, porque el umbral de percolación obtenido a partir del parámetro de orden, está en acuerdo con el valor reportado en la literatura para este tipo de retículo. Con los valores de porosidad utilizados se pierde la fractalidad del cúmulo percolante, por lo que el tiempo necesario para alcanzar un régimen difusivo que siga un propagador Gaussiano es relativamente corto. Para valores de porosidad por encima del umbral de percolación, la difusividad efectiva aumenta hasta hacerse máxima e independiente del tamaño de poro, predominando el mecanismo de difusión molecular libre. En los sistemas porosos estudiados, la difusividad efectiva del hidrógeno muestra poca dependencia con respecto a la concentración molecular. Esto es debido al poco grado de confinamiento geométrico de las moléculas en los poros. Se demostró que el método Monte Carlo Cinético, además de arrojar valores de difusividad dentro de los

rangos esperados para los sólidos generados, puede ser extendido a más de un poro, manteniendo los tiempos computacionales dentro de límites razonables.

## 5.2 Recomendaciones

Como proyección a futuros trabajos, sería interesante realizar estudios para comprender más a fondo el efecto real que tiene la presión al elaborar las pastillas de la sílice sobre los coeficientes de difusión efectiva. Así como implementar la técnica LCC con detección FTIR.

Igualmente, utilizar diferentes clases de sustancias prueba que permitan establecer relaciones entre tamaño, forma y naturaleza química de las moléculas con el proceso de difusión en la sílice y compararlos con otros trabajos reportados en la literatura.

## A. Anexo: Código parcial del ajuste

A continuación se muestra un fragmento del código fuente correspondiente a los ajustes de los datos  $A_i$ - $A_i$  y tiempo a la Ecuación (1.15).

```
clear
clc

% Muestra de la sílice SBA16-3-45 bajo las condiciones Temp 303K y Flow 100 mL/min
%
z=[1;2;3;4;5;6;7;8;9;10;11;12;13;14;15;16;17;18;19;20;21;22;23;24;25;2;6];
x=60*z; %Convierte el tiempo en segundos
%Valores de la absorbancia corregida
y=[0.24;1.9246;3.9134;4.6949;5.6564;6.0863;6.8534;7.1192;7.188;7.5955;...7.8633;7.8823;8.2776
;8.267;8.371;8.8107;8.7267;8.7142;8.6595;9.019;8.7418;9.1215;8.9567;9.0438;9.2486;9.2018];

figure(1)% Gráfica los pares experimentales y la linea de tendencia de la SBA 16 3-45 303K/100
mL/min
plot(t,y,'-b',t,y,'o')
title('Gráfica de la absorción corregida en función del tiempo(s)');
legend('Datos experimentales');

Starting=[0.0099,6e-14,9.1]; % puntos de partida de los respetivos parámetros a ajustar

options=optimset('Display','iter','ToIX',1e-10,'MaxIter',10000,'MaxFunEvals',10000,'ToIFun',1e-10);
[Estimates,FVAL,EXITFLAG,OUTPUT]=fminsearch(@myfitsba16f,Starting,options,t,y)

a=2,5e-06; % Diámetro de la partícula en metros
B=Estimates(1) % Son los parametros para ser estimados minimizando
D=Estimates(2) % la suma de los errores

% Son los nuevos valores con la estimación de los parámetros
new=(1-((3*Estimates(2))/(Estimates(1)*(a^2)))*exp(-Estimates(1)*t)*(1-
((Estimates(1)*a^2)/Estimates(2))^0.5*(1/(tan((Estimates(1)*a^2)/Estimates(2))^0.5)))+(6*Estimate
s(1)*a^2)/Estimates(2)*pi^2*(exp((-Estimates(2)*t*pi^2)/a^2)/((pi^2)-
(Estimates(1)*a^2)/Estimates(2))))+(6*Estimates(1)*a^2)/Estimates(2)*pi^2*(exp((-
1*2^2*Estimates(2)*t*pi^2)/a^2)/(2^2*(2^2*pi^2)-
(Estimates(1)*a^2)/Estimates(2))))+(6*Estimates(1)*a^2)/Estimates(2)*pi^2*(exp((-
1*3^2*Estimates(2)*t*pi^2)/a^2)/(3^2*(3^2*pi^2)-
(Estimates(1)*a^2)/Estimates(2))))+(6*Estimates(1)*a^2)/Estimates(2)*pi^2*(exp((-
1*4^2*Estimates(2)*t*pi^2)/a^2)/(4^2*(4^2*pi^2)-(Estimates(1)*a^2)/Estimates(2))))*9.1;

% Esta nueva curva muestra los valores experimentales junto con los
% valores obtenidos a partir de los parámetros estimados.
figure(2)
plot(t,y,'o',t,new,'-r');
```

```
title('Curva de ajuste de los datos experimentales de la SBA 16 3-45 303K/100 mL/min a la  
función');  
legend('Datos experimentales', 'Ajuste de los datos');
```

## Bibliografía

ADHARVANA, M. and SYAMASUNDAR, K. Silicagel supported sodium hydrogensulfate as a heterogenous catalyst for high yield synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 221 (2004) 137-139.

AHOLA, M.; KORTESUO, P.; KANGASNIEMI, I.; KIESVAARA, J. AND YLI-URPO, A. Silica xerogel carrier material for controlled release of toremifene citrate. *International Journal of Pharmaceutics* 195 (2000) 219–227.

AMEZCUA, J. C.; LIZAMA, L.; SALCEDO, C.; PUENTE, I. *et al.* NiMo catalysts supported on titania-modified SBA-16 for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization. *Catalysis Today*. 107-108 (2005) 578–588.

BAETENS, R.; JELLE, B. P. and GUSTAVSEN, A. Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings* 43 (2011) 761–769.

BALLEM, M. A.; CÓRDOBA, J. M. and ODÉN, M. Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a three-dimensional pore system. *Microporous and Mesoporous Materials* 129 (2010) 106–111.

BRANDANI, S. Challenges in Macroscopic Measurement of Diffusion in Zeolites. *Diffusion Fundamentals* 6 (2007) 1 – 10.

BRINKER, C. J. and SCHERER, G. W. *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press. New York. 1990.

CIESLA, U. and SCHÜTH. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 131–149.

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. Second edition. Clarendon Press. Oxford. 1975

CUI, Y.; HANG, X.; ZHU, X.; LUO, H.; HU, Z.; ZOU, X. and HE, Q. Chemically modified silica gel with p-dimethylaminobenzaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by ICP-OES. *Microchemical Journal*. 87 (2007) 20–26.

DVOYASHKIN, M.; ROMANOVA, E. E.; EINICKE, W-D.; GLÄSER, R.; KÄRGER, J. and VALIULLIN, R. Diffusion of cyclohexane in native and surface-modified mesoporous glasses. *Adsorption* 17 (2010) 93–99.

EINSTEIN, A. On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat. *Annalen der Physik*. 17 (1905) 549-560.

GOBIN, O. C. SBA-16 Materials Synthesis, Diffusion and Sorption Properties. Laval University, Ste-Foy, Quebec, Canada, (2006).

GOBIN, O. C.; WAN, Y.; ZHAO, D.; KLEITZ, F. and KALIAGUINE, S. Mesoporous silica SBA-16 with tailored intrawall porosity Part 1: Synthesis and characterization. *The Journal of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 3053-3058.

GRABEC, I.; BELE, M. and OGOREV, B. Carbon black nanoparticles electrode prepared by using substrate-induced deposition approach. *Analytical Chimica Acta*. 628 (2008) 173-180.

GRUDZIEN, R. M.; GRABICA, B. E. and JARONIEC, M. Adsorption studies of thermal stability of SBA-16 mesoporous silicas. *Applied Surface Science*. 253 (2007) 5660-5665.

HADJAR, H.; BALARD, H. and PAPIRER, E. An inverse gas chromatography study of crystalline and amorphous silicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 99 (1995) 45 51.

HE, F.; ZHAO, H.; QU, X.; ZHANG, C. and QIU, W. Modified aging process for silica aerogel. *Journal of Materials Processing Technology*. 209 (2009) 1621–1626.

HOSHEN, J. and KOPELMAN, R. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. *Physical Review B*. 14 (1976) 3438-3445.

HUANG, Q.; EI' C, M.; XIAO, H. and KALIAGUINE, S. Characterization of the diffusion path in micro- and meso-porous materials from ZLC analysis. *Adsorption*. 16 (2010) 531–539.

ILER, R. K. *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons. New York. 1978.

JOHANSSON, E. Design of mesoporous silica templates for nanoparticle growth. Thesis for the degree of Master of Science. Sweden. 2008.

KÄRGER, J. Measurement of Diffusion in Zeolites—A Never Ending Challenge? *Adsorption* 9 (2003) 29–35.

KARGE, H. G. and KÄRGE J. Application of IR Spectroscopy, IR Microscopy, and Optical Interference Microscopy to Diffusion in Zeolites. *Molecular Sieves* 7 (2008) 135–206.

KARGE, H. and G NIESSEN W. A new method for the study of diffusion and counter-diffusion in zeolites. *Catalysis Today*. 8 (1991) 451-465.

KÄRGE, J. and VASENKOV, S. Quantitation of diffusion in zeolite catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* 85 (2005) 195–206.

KARASINSKI, P.; JAGLARZ, J.; REBEN, M.; SKOCZEK, E. and MAZUR, J. Porous silica xerogel films as antireflective coatings – Fabrication and characterization *Optical Materials*. 33 (2011) 1989–1994.

KIM, T-W.; RYOO, R.; KRUK, M.; GIERSZAL, K. P.; JARONIEC, M.; KAMIYA, S. and TERASAKI, O. Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time. *The Journal of Physical Chemistry B*. 108 (2004) 11480–11489.

KIMMICH, R. Strange kinetics, porous media, and NMR. *Chemical Physics*. 284 (2002) 253-285.

KLEMM, A.; METZLER, R. and KIMMICH, R. Diffusion on random-site percolation clusters: theory and NMR microscopy experiments with model objects. *Physical Review E*. 65 (2002) 021112-1-021112-11.

KRISHNA, R. Verification of the Maxwell–Stefan theory for mixture diffusion in zeolites by comparison with MD simulations. *Chemical Engineering Journal* 84 (2001) 207–214.

KRISHNA, R. and VAN BATEN, J. M. Insights into diffusion of gases in zeolites gained from molecular dynamics simulation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 109 (2008) 91-108.

KRISHNA, R. and WESSELINGH, J. A. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*. 52 (1997) 861–911.

KUMAR, P. and GULIANTS, V. V. Periodic mesoporous organic-inorganic hybrid materials: Applications in membrane separations and adsorptions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 132 (2010) 1-14.

LALOUÉ, N.; LAROCHE, C.; JOBIC, H. and MÉTHIVIER, A. Kinetic Monte Carlo study of binary diffusion in silicalite. *Adsorption*. Vol. 13. 2007. pp. 491-500.

LANGFORD, J. F.; SCHURE, M. R.; YAO, Y. *et al.* Effects of pore structure and molecular size on diffusion in chromatographic adsorbents. *Journal of Chromatography A*. 1126 (2006) 95-106.

LEBODA, R.; SKUBISZEWSKA-ZIE, J.; DABROWSKI, D. and TERTYKH, V.A. Effect of aerosil on the hydrothermal modification of porous structure of silica gel adsorbents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 172 (2000) 69–77.

LI, Y.; FARRHER, G. AND KIMMICH, R. Sub- and superdiffusive molecular displacement laws in disordered porous media probed by nuclear magnetic resonance. *Physical Review E*. 74. (2006). 066309-1- 066309-7.

LI, D.; GUAN, X.; SONG, J.; DI, Y.; ZHANG, D.; GE, X.; ZHAO, L. and XIAO, F.-H. Highly efficient synthesis of ordered mesoporous silica materials with controllable microporosity using surfactant mixtures as templates. *Colloid Surface A: Physicochemical Engineering Aspects* 272 (2006) 194–202.

LIU, X.; VLUGT, T. J. H. and BARDOW, A. Predictive Darken Equation for Maxwell-Stefan Diffusivities in Multicomponent Mixtures. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 50 (2011) 10350–10358.

MAISELS, A. KRUIS, F. E. and FISSAN, H. Direct simulation Monte Carlo for simultaneous nucleation, coagulation, and surface growth in dispersed systems. *Chemical Engineering Science*. 59 (2004) 2231-2239.

McMURRY, J. *Organic Chemistry*. 5 Ed. BrooksCole. Thomsomn Learning. Unites States of America. 2000.

MATHWORKS [online]. [www.mathworks.com](http://www.mathworks.com). [Consultado en 25-02-2011].

MESA, M.; SIERRA, L.; PATARIN, J. and GUTH, J.L. Morphology and porosity characteristics control of SBA-16 mesoporous silica. Effect of the triblock surfactant Pluronic F127 degradation during the synthesis. *Solid State Science*. 7 (2005) 990–997.

MEYERS, J. J. and LIAPIS, A.I. Network modeling of the intraparticle convection and diffusion of molecules in in porous particles packed in a chromatographic column. *Journal of Chromatography A*. 827 (1998) 197-213.

MEYERS, J. J.; NAHAR, S.; LUDLOW, D. K. AND LIAPIS, A.I. Determination of the pore connectivity and pore size distribution and pore spatial distribution of porous chromatographic particles from nitrogen sorption measurements and pore network modelling theory. *Journal of Chromatography A*. 907 (2001) 57-71.

MEYNEN, V: and VANASANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 125 (2009) 170-223.

NG, K. C.; CHUA, H.T.; CHUNG, C. Y.; LOKE, C. H.; KASHIWAGI, T.; AKISAWA, A. and SAHA, B. B. Experimental investigation of the silica gel–water adsorption isotherm characteristics. *Applied Thermal Engineering*. 21 (2001) 1631-1642.

QUANG, D. V.; SARAWADE, P. B.; HILONGA, A.; PARK, S. D.; KIM, J-K. and KIM, H. T. Facile route for preparation of silver nanoparticle-coated precipitated silica. *Applied Surface Science*. 257 (2011) 4250–4256.

RAMÍREZ, A.; SIERRA, L. y LÓPEZ, B. L. Síntesis y caracterización de fases estacionarias mesoporosas mediante pruebas cromatográficas y relaciones cuantitativas estructura-retención. *Revista Colombiana de Química*. 35 (2006) 147 – 162.

RAMÍREZ, A.; SIERRA, L.; MESA, M. and JOHANS, R. Simulation of nitrogen adsorption-desorption isotherms: hysteresis as an effect of pore connectivity. *Chemical Engineering Science*. 60 (2005) 4702-4708.

RIVERA-MUÑOZ, E. M. and HUIRACHE-ACUÑA, R. Sol Gel-Derived SBA-16 Mesoporous Material. *International Journal of Molecular Sciences*. 11 (2010) 3069-3086.

RIVERA-RODRÍGUEZ, C. and GARCÍA-RODRÍGUEZ, F.J. Síntesis de Xerogeles con Impurezas de Europio para Aplicaciones Dosimétricas. XVIII SNM Annual Meeting. Cancun, Quintana Roo, MEXICO, July 1-5, 2007.

ROCKMANN, R. and KALIES, G. Liquid adsorption of *n*-octane/octanol/ethanol on SBA-16 silica. *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 1–7.

ROQUE-MALHERBE, R.M.A. Adsorption and diffusion in Nanoporous materials. CRC Press. United States of America. 2007.

ROQUE-MALHERBE, R. and IVANOV, V. Study of diffusion and counter-diffusion of *para*- and *ortho*-xylene in H-SSZ-24 and h-ZMS-11 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 47 (2001) 25-38.

ROQUE-MALHERBE, R.; WENDELBO, R.; MIFSUD, A. and CORMA, A. Diffusion of Aromatic Hydrocarbons in H-ZSM-5, H-Beta, and H-MCM-22 Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*. 99 (1995) 14064-14071.

RUTHVEN, D. M. in *Fluid Transport in Nanoporous Materials*. Eds. CONNER, W.C. and FRAISSARD, J. Springer. Dordrecht. 2006. pp. 151-186.

SAXTON, M. J. Anomalous Diffusion Due to Obstacles: A Monte Carlo Study. *Biophysical Journal*. 66 (1994) 394-401.

SERRA, E.; BLANCO, R. M. y DÍAZ, I. Síntesis y caracterización de materiales mesoporoso ordenados como soportes en la inmovilización de lipasa. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 104 (2008) 97 – 103.

SIERRA, L., MESA, M., RAMÍREZ, A., LOPEZ, B. AND GUTH, J-L. Synthesis of micron-sized particles of mesoporous silica from tri-block surfactants in presence of fluoride, usable as stationary phases in HPLC. *Studies in Surface Science and Catalysis. Actas of the 14th International Zeolite*. 154 (2004) 573-580.

SIERRA, L.; VALANGE, S.; BARRAULT, J. and GUT, J - L. Templating behavior of a triblock copolymer surfactant with very long hydrophilic PEO chains (PEO<sub>140</sub>PPO<sub>39</sub>PEO<sub>140</sub>) for the synthesis of cubic mesoporous silica with large cage-like cavities. *Microporous and Mesoporous Materials*. 113 (2008) 352–361.

SCHURING, D. Diffusion in zeolites: towards a microscopic understanding. Eindhoven Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands. (2002).

SIOUFFI, A.-M. Silica gel-based monoliths prepared by the sol–gel method: facts and figures. *Journal of Chromatography A*. 1000 (2003) 801–818.

SÓOS, M.; RAJNIK, P. and STEPÁNEK, F. Percolation models of adsorption-desorption equilibria and kinetics for systems with hysteresis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 300 (2007) 191-203.

STAUFFER, D. Introduction to Percolation Theory. Ed. Taylor & Francis Group. Londres. 1985. 11-13, 17, 30-31.

SUN, H.; TANG, Q.; DU, Y.; LIU, X.; CHEN, Y. and YAN, Y. Mesostructured SBA-16 with excellent hydrothermal, thermal and mechanical stabilities: Modified synthesis and its catalytic application. *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2009) 317–323.

VOTER, A. F. Introduction to the kinetic Monte Carlo method. [Documento en línea]. Theoretical Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos [http://www.ipam.ucla.edu/publications/matut/matut\\_5898\\_preprint.pdf](http://www.ipam.ucla.edu/publications/matut/matut_5898_preprint.pdf) [Consultado: 25-6-2009].

WEI, J.; SHI, J.; PAN, H.; ZHAO, W.; YE, Q. and SHI, Y. Adsorption of carbon dioxide on organically functionalized SBA-16. *Microporous and Mesoporous Materials* (2008), 394-399.

WEI, G.; LIU, Y.; ZHANG, X.; YU, F. and DU, X. Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54 (2011) 2355–2366.

WITTOON, T.; TATAN, N.; RATTANAVICHIAN, P. and CHAREONPANICH, M. Preparation of silica xerogel with high silanol content from sodium silicate and its application as CO<sub>2</sub> adsorbent. *Ceramics International*. 37 (2011) 2297- 2303.

XUE, X. and LI, F. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto functionalized SBA-16 mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*. 116 (2008) 116-122.

YANG, H.; YAN, Y. and ZHAO, D. Mesoporous materials with spherical morphology: synthesis and bioapplication. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 10 (2004) 1146 – 1155.

---

ZHU, Y.; DONG, Y.; ZHAO, L.; YUAN, F. and FU, H. Highly Efficient VO<sub>x</sub>/SBA-16 Mesoporous Catalyst for Hydroxylation of Benzene. *Chinese Journal of Catalysis*. 29 (2008) 1067–1069.