

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“EQUILIBRIO Y TRANSPORTE DE MOLÉCULAS
PEQUEÑAS EN PENTACIANONITROSILFERRATOS
DE METALES DE TRANSICIÓN”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

P R E S E N T A

FIS. PAULA VERA-CRUZ DUTRÉNIT

Tutor: Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Resumen

Los materiales moleculares han cobrado una singular importancia en los últimos años debido a la posibilidad de controlar la topología y funcionalización de sus canales y poros por medio del ensamblaje apropiado de bloques moleculares para así satisfacer una propiedad funcional dada.

El tema principal de esta tesis es el transporte y el equilibrio de moléculas pequeñas en los pentacianonitrosilferratos (usualmente llamados nitroprusiatos) de cobalto y níquel. Las técnicas utilizadas fueron: difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, termogravimetría y cromatografía gaseosa inversa.

Se refinaron las estructuras de los materiales microporosos obtenidos por el método de Rietveld. A partir de este resultado fue posible determinar el tamaño y morfología de las cristalitas con el uso de la ecuación de Scherrer. Se encontró que las cristalitas de ambos materiales presentan una morfología que se puede aproximar a una esfera de diámetro: $498(11)\text{Å}$ para el NPCo y $195(5)\text{Å}$ para el NPNi.

Para determinar los coeficientes de difusión de agua de estos enrejados se estudió su deshidratación bajo condiciones isotérmicas. Estos estudios revelaron que lo que determina la diferencia en los coeficientes de difusión de agua de los nitroprusiatos cúbicos es el campo de adsorción producido por el metal ensamblador. Los valores de la difusividad intrínseca (D_0) calculados para la desorción de agua fueron del orden de $10^{-20}\text{m}^2/\text{s}$ para el nitroprusiato de cobalto y $10^{-21}\text{m}^2/\text{s}$ para el nitroprusiato de níquel. El valor menor para el NPNi se debe al mayor poder de polarización del níquel que genera interacciones más fuertes con las moléculas de agua.

Por último se estudió el almacenamiento de compuestos orgánicos volátiles por cromatografía gaseosa inversa. A partir de este estudio se encontró que estos materiales no sirven como adsorbentes o tamices de alcoholes ya que dichos sorbatos parecen descomponerse bajo las condiciones necesarias para el estudio. Sin embargo, se observó su potencialidad en el almacenamiento de n-alcanos, obteniéndose coeficientes de difusión con valores de $10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$.

Agradecimientos

Muchas personas han contribuido, de una u otra manera, a la elaboración de este trabajo. A todas ellas quiero expresar mi más sincero agradecimiento. En especial, agradezco a mi tutor, Luis Felipe del Castillo, por sus enseñanzas y constante dedicación. A Jorge Balmaseda, por sus consejos y gran amistad. A Joelis Rodríguez, por su apoyo. Agradezco a Omar Novelo, por ayudarme con la obtención de las micrográficas en el SEM. A Bere, Adela, Cris, Mario, Leslie, Juan, Edilso, Daniel y Saúl, mis compañeros y amigos. A mis papás Gaby y Alex y a mi hermano Mati, por su cariño. Finalmente a Daniel, por hacerme tan feliz.

También quiero agradecer a todos mis amigos y familia por haber estado siempre a mi lado, a pesar de que estuviera demasiado absorbida y ausente durante esta etapa de mi vida.

Quiero mencionar el apoyo financiero que me otorgó CONACYT durante mis estudios de maestría. Finalmente, destaco que este trabajo se desarrolló en el ámbito de los proyectos de investigación: CONACYT-SEP2004-C01-47070 y DGAPA-IN-119606.

Índice de contenido

Introducción	1
1. Estado del arte	4
1.1 Materiales microporosos.....	4
1.2 Adsorción en sólidos microporosos	7
1.3 Difusión en sólidos microporosos	9
1.3.1 Influencia de la morfología de las partículas en el proceso difusivo....	12
1.4 Materiales microporosos moleculares.....	13
1.4.1 Los nitroprusiatos.....	14
1.5 Resolución de estructuras cristalinas y morfología de cristalitas a partir de datos de difracción de polvos	15
2. Materiales y Métodos.....	18
2.1 Preparación de las muestras	18
2.2 Adquisición y procesamiento de los datos obtenidos mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido	19
2.2.1 Aspectos del refinamiento de las estructuras.....	20
2.3 Adquisición y estudio de las curvas de adsorción y desorción de agua.....	20
2.3.1 Procedimiento para determinar los coeficientes de difusión	21
2.4 Adquisición y ajuste de las isothermas de adsorción de COVs por cromatografía gaseosa inversa	23
2.4.1 Procedimiento para ajustar el perfil de los cromatogramas.....	24
3. Análisis estructural y determinación del tamaño y la morfología de las cristalitas.....	27
3.1 Refinamiento de las estructuras.....	27
3.2 Determinación del tamaño y morfología de las cristalitas mediante difracción de rayos X.....	34
3.3 Determinación del tamaño y morfología de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido	37
4. Estudio de la deshidratación y determinación de los coeficientes de difusión.....	41
4.1 Isothermas de adsorción.....	41
4.2 Curvas de desorción.....	43
4.3 Modelo de difusión.....	45
4.4 Hacia un mejor modelo de difusión.....	53

5. Estudio del almacenamiento de compuestos volátiles orgánicos	56
Conclusiones	59
Recomendaciones	60
Bibliografía	61
Presentación en congresos	70
Apéndices.....	71
I. Método de refinamiento de Rietveld	71
II. Ecuación de difusión en base a un modelo de Langmuir	73
III. Planteamiento de la ecuación de difusión en base a un modelo de Langmuir-Freundlich.....	75
IV. Función utilizada para modelar el perfil de los cromatogramas	78
V. Constantes utilizadas en el ajuste del perfil de los cromatogramas de acuerdo a la ecuación (2.9).....	80

Índice de figuras

Figura 1. Los seis tipos de isothermas de adsorción, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.....	7
Figura 2. Esquema de los tipos de poros presentes en una muestra de polvos de materiales microporosos.....	11
Figura 3. Cama idealizada de partículas adsorbentes esféricas uniformes microporosas.	11
Figura 4. Esquema del bloque molecular que conforma las estructuras de los pentacianonitrosilferratos.....	14
Figura 5. Ajuste final del perfil total por el método de Rietveld con el programa FULLPROF para el nitroprusiato de cobalto. La diferencia entre el perfil teórico (línea continua) y experimental (cruces) se muestra en la parte inferior del gráfico.	27
Figura 6. Ajuste de Rietveld del nitroprusiato de níquel. La diferencia entre el perfil teórico (línea continua) y experimental (cruces) se muestra en la parte inferior del gráfico.	28
Figura 7. Vista del entorno de los cationes metálicos en los nitroprusiatos cúbicos estudiados $M[Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O$ (M = Co, Ni).	30
Figura 8. Enrejado poroso de los nitroprusiatos cúbicos. a) Poro creado por vacancias del metal ensamblador. b) La esfera grande corresponde al poro creado por vacancias del bloque molecular y la chica representa los espacios intersticiales.	31
Figura 9. Aglomerados tetraédricos de aguas no coordinadas ubicadas en los espacios libres de la estructura microporosa de los nitroprusiatos cúbicos.....	32
Figura 10. Morfología de las cristalitas de los materiales obtenidos $M[Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O$ (M = Co, Ni). Se representa la diferencia de tamaños.....	36
Figura 11. Micrografías de los nitroprusiatos de cobalto y níquel.	39
Figura 12. Isothermas de adsorción de agua a 30°C en los nitroprusiatos de cobalto y níquel.	42

Figura 13. Curva termogravimétrica del nitroprusiato de cobalto, las condiciones de medición se describen en la Tabla 11 (muestra NPCo-1)	44
Figura 14. Un ejemplo del ajuste de la isoterma de desorción de acuerdo a la ecuación (4.8) para la muestra NPCo-1.	47
Figura 15. Representación de la variación del coeficiente de difusión con la concentración Q a lo largo del tiempo conforme a la ecuación (4.2), para la muestra NPCo-1	49
Figura 16. Representación de la variación del coeficiente de difusión con la concentración Q para diferentes masas iniciales, se muestra la χ^2 de la prueba de bondad de ajuste.	50
Figura 17. Representación de la variación del coeficiente de difusión con la concentración Q para diferentes velocidades de flujo.	51
Figura 18. Representación de la variación del coeficiente de difusión con la concentración Q para el nitroprusiato de cobalto y el de níquel.	51
Figura 19. Ajustes de las isotermas de adsorción de agua a partir de los modelos de Langmuir y de Langmuir-Freundlich.	54
Figura 20. Comparación de los patrones de DRX del nitroprusiato de cobalto antes (a) y después (b) del estudio de adsorción de los alcoholes.	58

Índice de tablas

Tabla 1. Condiciones de medición de las curvas termogravimétricas.....	21
Tabla 2. Resumen del refinamiento estructural de los nitroprusiatos de cobalto y níquel.....	28
Tabla 3. Posiciones atómicas, factores de temperatura (Biso) y factores de ocupación de las estructuras refinadas.	29
Tabla 4. Dimensiones de los poros, ventanas y espacios intersticiales de las estructuras estudiadas.....	31
Tabla 5. Distancia de enlace entre las moléculas de agua en los enrejados de los nitroprusiatos de cobalto y níquel.	32
Tabla 6. Volumen disponible total de celda de los materiales estudiados	33
Tabla 7. Tamaño de cristalita en las diferentes direcciones cristalográficas (hkl)..	35
Tabla 8. Direcciones cristalográficas significativas en el tamaño de las cristalitas.....	36
Tabla 9. Comparación de los tamaños de cristalita obtenidos con los reportados en la literatura [22]......	37
Tabla 10. Resultados del ajuste de las isothermas de adsorción de agua en $M[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}]$ (M = Co, Ni) con el modelo de Langmuir.....	41
Tabla 11. Características del proceso isotérmico de las curvas termogravimétricas obtenidas para los materiales estudiados.....	43
Tabla 12. Resultados del ajuste de las isothermas de desorción de agua, se expone el valor de D_0 para cada curva.....	48
Tabla 13. Comparación del ajuste de las isothermas de adsorción de agua de acuerdo al modelo de Langmuir y al modelo de Langmuir-Freundlich. ..	54
Tabla 14. Coeficientes de partición K_1 y K_2 y variable auxiliar D'	56
Tabla I. Condiciones experimentales de medición de los cromatogramas.....	80
Tabla II. Constantes utilizadas en el ajuste de los cromatogramas con ayuda de la función descrita en el apéndice IV.....	80

Introducción

El interés y el estudio de los sólidos porosos diseñados para cumplir una función específica se ha incrementado en los últimos años; particularmente por su aplicación como adsorbentes, tamices moleculares y catalizadores. En este sentido, se han logrado avances en el campo de las zeolitas (aluminosilicatos) y los carbones [1-6]. Sin embargo, los mejores resultados se han obtenido en el diseño de nuevos materiales basado en el ensamble de bloques moleculares [7-14]. Este éxito se debe a que los materiales moleculares permiten hacer un diseño más flexible que los materiales microporosos comúnmente utilizados (carbones y aluminosilicatos). Esto es posible a través del control de la topología y la funcionalización de sus canales y poros.

Algunos ejemplos de los materiales resultantes del ensamblaje de bloques moleculares son: los enrejados metal orgánicos (MOF) [15], los pentacianonitrosilferratos (comúnmente llamados nitroprusiatos) [16] y los hexacianometalatos [11]. Las propiedades adsorptivas y de transporte de estos materiales están determinadas por una variedad de factores, como las dimensiones y la topología de los poros que los conforman, la interacción entre las moléculas adsorbidas y la superficie del poro, y la conectividad de la red de poros [4].

Esta tesis se centra en el estudio de los nitroprusiatos. Estos materiales se construyen ensamblando bloques moleculares octaédricos del tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ a través de metales de transición. En la superficie de los poros del enrejado de los pentacianonitrosilferratos se pueden encontrar metales con esfera de coordinación incompleta, los cuales pueden ser utilizados como centros específicos de adsorción. La interacción adsorbato-adsorbente en dichos sitios específicos puede ser modificada colocando diferentes metales en los mismos. Este hecho, unido a una gran variedad de topologías de poros y canales fácilmente controlables, mediante el ensamblaje de los bloques moleculares a través de diferentes metales de transición, ofrecen a dichas estructuras una gran versatilidad [7]. La estructura cristalina de los nitroprusiatos de metales de transición ya ha sido determinada [17-26]. No obstante, existe relativamente poca información sobre los procesos de adsorción y/o desorción de agua y sustancias orgánicas en estos materiales [16,27-29].

La porosidad de los enrejados nanoporosos de los nitroprusiatos se encuentra inicialmente ocupada por moléculas de agua, las cuales pueden alojarse allí durante el proceso de cristalización o pueden ser adsorbidas del ambiente. La posibilidad de eliminar esas moléculas de agua es de vital importancia para poder utilizar estos materiales como adsorbentes y tamices. Los nitroprusiatos son capaces de desorber agua sin degradarse, obteniéndose así un enrejado abierto estable [26], el cual a su vez puede adsorber reversiblemente varias moléculas pequeñas orgánicas e inorgánicas [30,31]. En este sentido, para determinar la capacidad de almacenamiento de estos materiales, es necesario resolver el problema de la cinética de deshidratación. El proceso de deshidratación de los nitroprusiatos ha sido poco estudiado [27,29], el estudio de este proceso es de vital importancia como paso preliminar en la aplicación de dichos enrejados como adsorbentes de moléculas pequeñas. Esta tesis se enmarca en esta línea, y su objeto de estudio son los coeficientes de difusión de moléculas pequeñas en los nitroprusiatos de metales de transición.

El estudio de la deshidratación es importante debido a las aplicaciones potenciales de estos materiales como adsorbentes y tamices. Entre las moléculas pequeñas que pueden ser adsorbidas y retenidas destacan los compuestos orgánicos volátiles (conocidos como COVs), los cuales son contaminantes producidos por pinturas, barnices, etc. Estos contaminantes de ambientes cerrados son tóxicos para el ser humano, por lo que su eliminación de manera eficiente es un reto científico y tecnológico de la actualidad.

El estudio de los coeficientes de difusión de agua en estos materiales está sustentado en dos características importantes: la estabilidad del enrejado sin las moléculas de agua, y que éstas moléculas pueden desorberse y difundir al exterior al someter el material a gradientes de temperatura y/o concentración.

El *objetivo general* es determinar las características morfológicas de las cristalitas, así como las características de transporte y equilibrio de moléculas pequeñas de los pentacianonitrosilferratos de cobalto y níquel.

Se parte de la hipótesis de que mediante el estudio de la desorción de agua y conociendo la forma de la isoterma de equilibrio de adsorción, es posible determinar los coeficientes de difusión.

Los *objetivos particulares* son:

- Determinar el tamaño y morfología de las cristalitas de los nitroprusiatos de cobalto y níquel mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica.
- Estudiar la cinética de desorción de agua de los nitroprusiatos objeto de estudio en condiciones isotérmicas y determinar los coeficientes de difusión.
- Estudiar el almacenamiento de los vapores de los compuestos orgánicos volátiles: metanol, etanol, benceno, tolueno, p-xileno, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano, de los materiales microporosos objeto de estudio.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera: en el primer capítulo se expone el estado del arte, tanto en lo referente a los materiales estudiados como a los métodos utilizados para el estudio del proceso de difusión en materiales microporosos. En el capítulo 2 se resumen los métodos experimentales empleados para la preparación de las muestras y para su estudio, y se mencionan las herramientas de software empleadas en el procesamiento de los datos experimentales. En el capítulo 3 se exponen y discuten los resultados relacionados con la caracterización de las muestras. En el capítulo 4 se estudia el proceso de deshidratación de los materiales en condiciones isotérmicas y se determina la forma de los coeficientes de difusión. En el capítulo 5 se estudia la capacidad de almacenamiento de compuestos orgánicos volátiles y n-alcanos en los materiales objeto de estudio. Por último, en el capítulo 6 se exponen las principales conclusiones de este trabajo de investigación.

Capítulo 1

Estado del arte

1.1 Materiales microporosos

Cualquier material puede ser considerado como una combinación de átomos enlazados químicamente y los espacios libres entre ellos. Si los espacios libres tienen un volumen mayor al de una esfera de 0.25nm de diámetro, son considerados poros [32]. De acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC¹, los poros con diámetros libres menores a 2nm son llamados microporos. Cuando estos poros se extienden infinitamente en una dirección se les llama canales. Así, los sólidos microporosos son aquellos que poseen poros y/o canales con diámetros menores a 2nm. Estos poros y canales hacen que los sólidos microporosos tengan superficies que pueden llegar a ser mayores a 1500 m² por cada gramo de sólido [29]. Áreas superficiales tan extensas les proporcionan a estos materiales una gran capacidad para adsorber gases, lo cuál los convierte en los adsorbentes más utilizados en la práctica. Por otro lado, esta superficie es funcionalizable desde el punto de vista físico y químico con la introducción de centros de cargas y grupos con actividad química específica. Los canales, por su parte, pueden tener topologías variadas y la combinación de esas topologías con la actividad física y química de una superficie extensa convierten a estos materiales en una poderosa herramienta para la solución de un gran número de problemas tecnológicos y académicos. Así, encontramos que los sólidos microporosos de coordinación ofrecen la posibilidad de diseñar materiales para funcionalidades específicas, controlando la reactividad a lo largo de las paredes de los poros al incorporar diferentes grupos funcionales orgánicos e inorgánicos [7].

El diseño de materiales porosos permite crear los materiales necesarios para ser utilizados en dispositivos o sistemas con funcionalidades específicas. Quizás el

¹ Del inglés: *International Union of Pure and Applied Chemistry*; Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

tema más fundamental en el diseño de materiales porosos es la naturaleza de las interacciones adsorbato-adsorbente y la relación entre estas interacciones y la cinética y termodinámica de sorción. El estudio del fenómeno de adsorción y de las interacciones que tienen lugar en la interfase sólido–fluido constituyen una poderosa herramienta para la evaluación de la estructura y de los potenciales superficiales en esos materiales. En este contexto se pueden identificar ciertas metas: (i) la formulación de modelos mecánicos microscópicos, los cuales nos dan una descripción física sobre el comportamiento de fluidos en materiales porosos a nivel molecular; (ii) el desarrollo y aplicación de métodos para calcular las propiedades de equilibrio, como las isothermas de adsorción, y/o propiedades cinéticas como las difusividades; (iii) el desarrollo de teorías sobre el comportamiento microscópico de fluidos en materiales porosos y cómo este se refleja en las mediciones experimentales de equilibrio y cinética, y en el desempeño de estos materiales en aplicaciones específicas [7]. Esta tesis se inserta en tales metas a través del estudio de los fenómenos de transporte en los nitroprusiatos, por medio del estudio de los coeficientes de difusión de agua de estos materiales.

Una aplicación importante de los sólidos microporosos relacionada con las grandes dimensiones de las superficies y sus características es el proceso de la adsorción selectiva. Por ejemplo, el secado de gas natural, aire y otros gases industriales, así como la eliminación de CO₂ o de compuestos orgánicos volátiles. Otra aplicación de estos materiales está relacionada con el almacenamiento de energía. Su gran capacidad de adsorción ha sido ampliamente utilizada en el almacenamiento de gases combustibles, como H₂ [11,16,33] y CH₄ [5,15].

Entre las aplicaciones en el campo de la química y la biología que hacen uso de las propiedades de los sólidos microporosos destacan la catálisis [9,34], el reconocimiento molecular [35], y los reactores nanométricos selectivos a tamaño y forma [36]. Otra importante propiedad de algunos materiales microporosos de gran utilidad práctica es la de poseer cationes de intercambio [7]. Esta capacidad ha sido ampliamente utilizada para incrementar la capacidad de intercambio de los suelos y en el ablandamiento de agua [3], entre otras aplicaciones.

Entre estos materiales destacan las zeolitas, las cuales son aluminosilicatos cristalinos que pueden ser deshidratados sin modificar su estructura cristalina. Una vez deshidratados pueden readsorber agua o vapores de metanol, pero excluyen otros gases como éter o vapores de benceno. Las zeolitas microporosas constituyen la clase de tamices cristalinos moleculares más grande, han tenido un

enorme impacto como catalizadores y adsorbentes en las industrias química y petrolera [1,2,7,37]. Dentro de este tipo de materiales también destacan los carbones nanoporosos, los cuales son ampliamente usados en la industria y en la medicina para procesos de separación, al igual que en aplicaciones más nuevas como catalizadores, capacitores, almacenamiento de gases y aplicaciones de ingeniería biomédica [4,6].

Los MOF son otro ejemplo de materiales microporosos, se forman ensamblando iones o complejos inorgánicos con ligantes orgánicos y son considerados los análogos metal orgánicos de las zeolitas. Presentan estructuras cristalinas bien definidas y una alta estabilidad, por lo cual están siendo estudiados para aplicaciones en catálisis y separación de gases, entre otras [3,15,34,38]. Otros materiales análogos a las zeolitas son los cianometalatos, los cuales presentan propiedades interesantes para su uso como adsorbentes, tamices moleculares y catalizadores [8,30,31,39]. Dada su importancia, una familia de estos materiales será estudiada en el marco de este trabajo.

La mayor parte de las aplicaciones como adsorbentes, tamices y catalizadores que encuentran los sólidos microporosos se deben a la combinación de las características superficiales con la topología de los canales. Las zeolitas presentan una estructura porosa regular y cationes de intercambio, lo cual permite una selectividad en las moléculas adsorbidas. Por otro lado, los carbones nanoporosos presentan una microestructura desorganizada, con una distribución de tamaños de poros. No contienen cationes de intercambio, de manera que la selectividad en estos materiales se basa en el tamaño y forma de las moléculas adsorbidas. Los cianometalatos, por su parte, no contienen cationes de intercambio como las zeolitas, pero al poseer metales de transición las interacciones con las moléculas adsorbidas son menores que en las zeolitas aunque más fuertes que en los carbones. Así, los cianometalatos ofrecen la posibilidad de combinar superficies muy parecidas a las de los carbones con topologías de canales típicas de las zeolitas. Esta combinación es muy útil en un sin número de procesos de separación en los que la alta polaridad de las superficies de las zeolitas y la heterogeneidad topológica de los canales de los carbones son indeseables.

1.2 Adsorción en sólidos microporosos

Cuando un sólido se expone a un fluido a una presión definida en un espacio cerrado el fluido se concentra cerca del sólido, a este fenómeno se le llama adsorción. La adsorción se debe a las fuerzas que actúan entre los átomos del sólido y las moléculas del gas, las cuales son de dos tipos: van der Waals (dispersión – repulsión) e interacciones electrostáticas (polarización, dipolo y cuadrupolo) [40], estas fuerzas suelen ser mayores a las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas y es por eso que el gas se concentra cerca del sólido.

Los métodos de adsorción de gases y vapores son ampliamente utilizados para la caracterización de los materiales porosos. En el experimento de adsorción física se mide la cantidad adsorbida en exceso por el sólido, es decir, la diferencia entre la cantidad cerca del sólido y la cantidad de gas que ocupa el mismo volumen, en función de uno de los parámetros de estado: presión de equilibrio o temperatura de adsorción. Esta cantidad depende de la estructura física y química interna del adsorbente y de la naturaleza del adsorbato. En consecuencia, los resultados de las mediciones de adsorción contienen información sobre las propiedades energéticas y estructurales del adsorbente. Tradicionalmente, el proceso de adsorción se describe con una isoterma de adsorción, es decir, la cantidad de gas adsorbido por el material a temperatura constante en función de la presión. La mayoría de estas isothermas pueden ser agrupadas en seis tipos [41] (Figura 1).

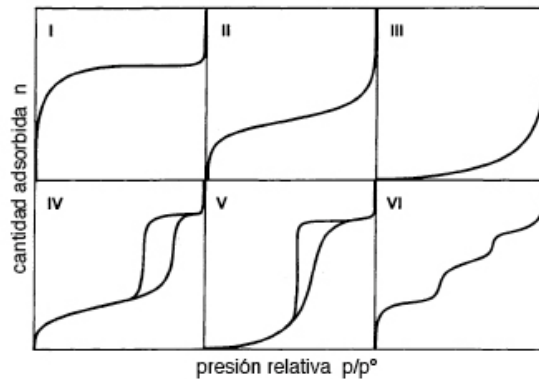


Figura 1. Los seis tipos de isothermas de adsorción, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

Las isothermas Tipo I son características de los sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas, donde la capacidad adsorptiva se ve controlada por el volumen de microporo accesible. Las isothermas Tipo II representan la adsorción en sólidos no poroso o macroporosos con una adsorción

monocapa-multicapa no restringida. Las Tipo III representan la adsorción en materiales no porosos donde la interacción adsorbato-adsorbente es débil. En las Tipo V las interacciones adsorbato-adsorbente también son débiles pero sólo se obtienen para ciertos adsorbentes porosos. Las isothermas Tipo IV son características de los sólidos mesoporosos. La histéresis está asociada con el llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar. Por último, las isothermas Tipo VI representan la adsorción multicapa por etapas en una superficie no porosa uniforme.

En los sólidos microporosos las moléculas del adsorbato tienen tamaños comparables con los microporos, de manera que las propiedades del sólido cambian durante la adsorción. La adsorción en estos materiales constituye un fenómeno volumétrico, es decir que se va llenando todo el volumen del poro. Como en los microporos los campos potenciales de las paredes vecinas se traslapan, la energía de interacción del sólido con una molécula gaseosa se ve incrementada, lo cual lleva a que la interacción sea lo suficientemente fuerte para llenar los poros completamente a presiones relativamente bajas. Como se mencionó, las isothermas representativas de estos materiales son de Tipo I, las cuales son comúnmente descritas por el modelo de Langmuir:

$$\frac{n_{ad}}{n_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (1.1)$$

donde n_{ad} es el número de moléculas adsorbidas, n_m es la capacidad límite de los microporos y K es la constante de equilibrio de Langmuir [42]. Este modelo se basa en las siguientes suposiciones:

- la adsorción ocurre en sitios localizados sobre la superficie
- cada sitio puede retener sólo una molécula de la fase adsorbida
- la energía de adsorción es la misma en todos los sitios (no existen interacciones adsorbato-adsorbente)
- no hay fuerza de interacción entre moléculas adyacentes de soluto

Un modelo más general utilizado para describir la adsorción en microporos es el de Langmuir-Freundlich. Este modelo se obtiene a partir de la teoría de soluciones de vacancias, considerando al sistema adsorbato-adsorbente como dos soluciones a diferentes concentraciones. Una solución es creada en los microporos y la otra en la fase gaseosa, de manera que el rol del solvente corresponde a las vacancias. La ecuación que describe este modelo es:

$$P = P_{0.5} \left(\frac{n_{ad}}{n_m - n_{ad}} \right)^g \quad (1.2)$$

donde n_{ad} es el número de moléculas adsorbidas, n_m es el número máximo de moléculas adsorbidas y $P_{0.5}$ es la presión de equilibrio para la cual $n_{ad} = n_m / 2$ y g es una constante que mide la idealidad de la solución [43].

1.3 Difusión en sólidos microporosos

La difusión es un proceso de transferencia de masa que puede ser entendido tanto desde el punto de vista microscópico como desde el macroscópico. Desde el punto de vista microscópico, la difusión es el resultado del movimiento molecular aleatorio. Desde el punto de vista macroscópico, la difusión ocurre debido a la tendencia de cada componente en un sistema a dispersarse de manera homogénea en el espacio, lo cual es un resultado directo de la 2ª ley de la termodinámica. La difusión suele ser monitoreada midiendo densidades de flujo material, definidos como el número de moléculas que pasa a través de un área de superficie dada por unidad de tiempo. El hecho de que estos flujos desaparezcan en la ausencia de gradientes de concentración motiva la primera ley de Fick, la cual postula que los flujos materiales son proporcionales al gradiente de concentración cuando estos gradientes son relativamente pequeños:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.3)$$

donde J es el flujo, c es la concentración de materia difusiva y D es el coeficiente de difusión, que al estar asociado con el transporte de materia es conocido como la difusividad de transporte [44].

El tratamiento macroscópico de la difusión sirve para los siguientes propósitos: (i) predecir las propiedades de transporte de los sistemas adsorbato-adsorbente; y (ii) conociendo las propiedades de transporte de un sistema huésped-hospedero, obtener las difusividades relevantes interpretando el comportamiento de transporte a partir de la 2ª ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (1.4)$$

donde la difusividad, D , suele presentar una dependencia con la concentración cuando la isoterma de adsorción es no lineal.

Las ecuaciones de Fick parten de suponer que la fuerza impulsora para la difusión es el gradiente de concentración. Sin embargo, como la difusión es una manifestación macroscópica de la tendencia a buscar el equilibrio, es claro que la

verdadera fuerza impulsora debe ser el gradiente de potencial químico. Así, la difusividad de Fick, D , se define de la siguiente manera:

$$\frac{D}{D_0} = \left(\frac{d \ln p}{d \ln c} \right)_T \quad (1.5)$$

donde p es la presión del adsorbato, c su concentración y D_0 es la difusividad intrínseca o corregida, que corresponde al valor de D cuando la concentración de adsorbato en el material es mínima. El factor de corrección termodinámica, $(d \ln p)/(d \ln c)$, representa el gradiente de la isoterma de equilibrio en coordenadas logarítmicas [45].

Ruthven [46] analiza la cinética de adsorción y desorción en una partícula adsorbente sujeta a un cambio en la concentración de la superficie para sistemas isotérmicos con difusión controlada. De acuerdo a la ecuación (1.5), se proponen tres modelos de difusión correspondientes a las isothermas de Langmuir (Tipo I), de Volmer (Tipo II) y exponencial (Tipo III). El modelo de difusión utilizado en esta tesis corresponde al modelo desarrollado para isothermas de Langmuir dado que los materiales obtenidos son microporosos.

La difusión en los poros puede ocurrir por diferentes mecanismos dependiendo del tamaño del poro, la concentración del adsorbato y otras condiciones. En los microporos la molécula que difunde nunca escapa al campo de fuerza de la superficie del adsorbente, de manera que el llenado de estos poros está controlada por interacciones fuertes entre las moléculas adsorbidas y las paredes de los poros, en consecuencia el transporte ocurre por un proceso activado que involucra “brincos” entre “sitios” de adsorción. A este tipo de difusión se le denomina “difusión intracrystalina” o de “microporo”. La difusión en poros más grandes, donde la molécula que difunde escapa al campo de la superficie, ocurre principalmente por mecanismos de difusión molecular, ya que la colisión entre moléculas que difunden ocurre más frecuentemente que entre estas y las paredes del poro. Este tipo de difusión es conocida como “difusión de macroporo” [40,45].

El hecho de que las aplicaciones de la mayoría de los materiales microporosos no involucren monocristales sino polvos de cristalitas significa que el transporte a través de camas de estas partículas involucra varios tipos distintos de difusión, incluyendo: difusión en los macroporos entre las partículas, difusión en la superficie de las partículas y difusión en los microporos (Figura 2) [44]. La difusión puede estar controlada por la difusión de microporo, la de macroporo o por una combinación de ambas resistencias. Si la resistencia de microporo predomina, la

concentración a través de la cama es uniforme y la tasa de sorción deberá ser independiente del tamaño de la muestra. Bajo estas condiciones, el sistema podrá ser considerado como un ensamble de micropartículas idénticas. Por otro lado, si la resistencia macroporo es dominante, la concentración en las partículas individuales será uniforme pero habrá un perfil de concentración a través de las macropartículas y la tasa de adsorción dependerá del tamaño de la muestra [40].

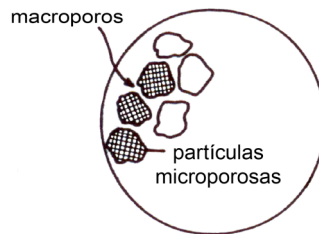


Figura 2. Esquema de los tipos de poros presentes en una muestra de polvos de materiales microporosos.

Convencionalmente, la difusión molecular en materiales porosos se ha estudiado sometiendo la muestra bajo estudio a un cambio en la presión externa y registrando la respuesta de la muestra, por ejemplo monitoreando la dependencia en el tiempo del cambio en la cantidad adsorbida. Para medir difusividades microporosas es necesario utilizar un ensamble de micropartículas donde este tipo de resistencia predomine, para ello la profundidad de la cama debe ser mucho mayor que el diámetro de cada partícula, de manera que la concentración no cambie significativamente sobre la superficie de la partícula (Figura 3). Se debe suponer equilibrio entre la fase adsorbida y la fase fluida en la superficie de la partícula y el sistema se debe considerar isotérmico para que el transporte pueda ser descrito por las ecuaciones de Fick. [45]. En el marco de este trabajo, se miden los coeficientes de difusión de los nitroprusiatos de cobalto y níquel por este método.

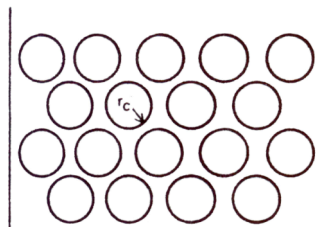


Figura 3. Cama idealizada de partículas adsorbentes esféricas uniformes microporosas.

Los coeficientes de difusión reportados para moléculas en zeolitas cubren un intervalo de $10^{-19}\text{m}^2/\text{s}$ para benceno en Ca-Y a $10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$ para metano en silicalita-1 [44]. Para la difusión de agua en zeolitas A se reportan coeficientes en un intervalo de 10^{-11} a $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$. Para los carbones microporosos el coeficiente de difusión de agua en la región microporo se reporta en el intervalo de 10^{-11} a $10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ [45]. Para los nitroprusiatos se reportaron difusividades del orden de 10^{-21} a $10^{-19}\text{m}^2/\text{s}$ para agua [47].

1.3.1 Influencia de la morfología de las partículas en el proceso difusivo

Los sólidos se obtienen en una de dos formas, ya sea como cristales o como polvos, dependiendo de la manera en que fueron preparados. La diferencia entre estas dos formas radica en el tamaño, ya que la mayoría de los polvos que utilizamos son en realidad cristales muy finos (cristalitas). La forma y tamaño de los cristales pueden ser alterados por el método de síntesis utilizado [48].

Las cristalitas que conforman los polvos suelen aglomerarse formando partículas policristalinas de mayor tamaño. El comportamiento y propiedades de estos materiales dependen en gran medida de la morfología de las partículas y cristalitas (forma, textura, etc.), de su tamaño y de la distribución de tamaños. Los tamaños de las partículas y cristalitas son una propiedad fundamental de los polvos, la cual afecta su capacidad de empaquetamiento y por lo tanto las propiedades de bulo, incluyendo: la densidad, la porosidad, la permeabilidad y la interacción con fluidos, entre otras [49]. Todos estos factores se ven reflejados en las propiedades difusivas del material.

La ecuación de difusión para un sistema dado debe considerar la geometría de las partículas, modificando la ec. (1.4) y las condiciones de frontera al sistema de coordenadas correspondiente. Por lo tanto, la solución de la ecuación, que expresa la dependencia de la concentración con el tiempo, también se verá modificada por la morfología de las partículas, dependiendo no sólo de su forma sino también de su tamaño.

1.4 Materiales microporosos moleculares

La creación de materiales porosos uniendo bloques moleculares mediante iones de metales de transición ofrece grandes posibilidades en la preparación de nuevos materiales. Los materiales microporosos moleculares se preparan combinando soluciones que contienen el bloque apropiado y los iones metálicos. Cuando se diseña la síntesis, se intenta explotar la naturaleza direccional de las interacciones metal-ligante para lograr topologías de enrejado específicas. El uso de bloques y ligantes moleculares para la construcción de materiales porosos tiene dos características que favorecen el diseño de los sólidos controlando la porosidad y la reactividad. Primero, la química de coordinación de los iones metálicos es extensa y bien establecida, lo cual permite numerosas combinaciones entre el metal y el ligante que pueden ser manipuladas a nivel molecular con el objetivo de favorecer la formación de un compuesto dado [50-53]. Segundo, las unidades moleculares de partida suelen tener buena solubilidad y las reacciones de formación ocurren, con frecuencia, a temperatura ambiente. En consecuencia, la integridad de las moléculas componentes se mantiene en el sólido y, frecuentemente, se puede establecer una conexión estrecha entre las propiedades moleculares y las del estado sólido. Otro aspecto importante de los materiales moleculares es que pueden tener enrejados catiónicos, aniónicos o neutros, lo cual les proporciona una gran versatilidad [7].

Un gran número de materiales moleculares porosos han sido obtenidos y estudiados con la finalidad de aplicarlos en catálisis, separación, almacenamiento de gases y reconocimiento molecular [12,14,31,34,52,54].

La investigación y desarrollo de materiales microporosos moleculares no pretende desplazar a los carbones y zeolitas de aquellas aplicaciones en que su eficiencia está bien probada y establecida, más bien tales estudios están orientados a sustentar nuevas aplicaciones.

Una de las familias con una gran cantidad de compuestos porosos es la de los cianometalatos. Sus potencialidades como materiales microporosos han motivado su exploración como adsorbentes y tamices [8,29-31,55]. Los cianometalatos constituyen una de las familias de materiales microporosos en las que las topologías de los poros y canales puede modificarse a voluntad [7,56]. Sus enrejados pueden ser catiónicos, aniónicos o neutros. La combinación de estos dos factores los provee de una gran versatilidad en el diseño de materiales microporosos con fines específicos. Sin embargo, han sido poco estudiados como

adsorbentes [30,31], tamices [8], intercambiadores de iones [57,58] y catalizadores [59,60]. Los cianometalatos más conocidos son los hexacianometalatos, los cuales han sido extensamente estudiados como prototipos de materiales microporosos [11,29-31,55,59,60]. Otra familia importante de los cianometalatos son los nitroprusiatos, los cuales han sido poco estudiados en este sentido [16,28,29,61] y son objeto de estudio de este trabajo.

1.4.1 Los nitroprusiatos

Los nitroprusiatos son los sólidos moleculares que resultan de ensamblar el bloque molecular $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ a través de cationes divalentes de metales de transición (Figura 4). A partir de ellos se pueden obtener materiales estables hasta cerca de los 150°C e insolubles en medios acuosos. Muchos de estos complejos cristalizan con un enrejado microporoso, lo cual les confiere propiedades zeolíticas [8,29].

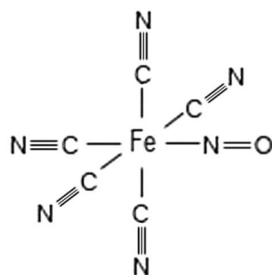


Figura 4. Esquema del bloque molecular que conforma las estructuras de los pentacianonitrosilferratos.

Los nitroprusiatos pertenecen a la familia de los complejos de policianuros metálicos. Estas redes porosas se forman al enlazar las moléculas de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ con los iones M^{2+} por medio de los grupos CN^- . En la estructura cristalina el nitrosil se enlaza al final y el oxígeno siempre permanece no enlazado, lo cual lleva al metal a tener una ocupación de $\frac{3}{4}$, generando un sistema de canales y poros debido a vacancias del metal. Estas vacancias producen pequeñas cavidades limitadas por los enlaces del grupos nitrosil. Para mantener el balance de carga en la estructura, las vacancias M^{2+} son compensadas por un mismo número de vacancias de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Estas últimas crean poros más grandes con aguas removibles (coordinadas al metal) que completan las esferas de coordinación del M^{2+} . El resto del espacio se ocupa con agua no coordinada o zeolítica, enlazada por puentes de hidrógeno. Ambos tipos de aguas pueden ser

removidas sin alterar la estructura porosa ni la simetría de la celda, obteniendo así una estructura abierta estable [16,26] (ver sección 3.1, Figura 8 y Figura 9).

Actualmente, la estructura de la mayoría de los nitroprusiatos ha sido determinada [17-26,62,63]. En este trabajo se estudiarán los nitroprusiatos de cobalto y níquel, los cuales han sido reportados con celdas cúbicas del grupo espacial $Fm\bar{3}m$, con parámetro de red: $a=10.2626(12)\text{Å}$ para el Co y $a=10.1827(11)\text{Å}$ para el Ni [22]. Ellos serán identificados como NPCo y NPNi respectivamente.

Recientemente, Torres-García *et al.* [27] estudiaron el proceso de deshidratación del nitroprusiato de cobalto pentahidratado. Reportan que la deshidratación de este material se lleva a cabo en dos etapas: la primera ocurre a temperaturas relativamente bajas (menores a 50°C) donde se liberan tres moléculas de agua, la segunda ocurre a los 65°C donde se liberan las últimas dos moléculas de agua. Se encuentra que a pesar de que la deshidratación ocurre en dos etapas, no existen estados hidratados estables intermedios. Se hace también un estudio cinético que donde se corrobora que los factores cinéticos son determinados a bajas temperaturas, este resultado sustenta la propuesta de este trabajo de estudiar el proceso isotérmico a 30°C para entender cómo ocurre el fenómeno de deshidratación.

1.5 Resolución de estructuras cristalinas y morfología de cristalitas a partir de datos de difracción de polvos

La difracción de rayos X por el método de polvos juega un papel importante en la determinación estructural de materiales cristalinos en los que no es posible obtener monocristales. La misma información estructural que es contenida en el patrón de difracción de monocristales está presente en los patrones de difracción de polvos. Sin embargo, la determinación estructural a partir de datos de difracción de polvos es más compleja debido a que la información correspondiente a tres dimensiones se ve confinada a una sola dimensión.

La información estructural de un sólido cristalino a partir de datos de difracción de polvos se obtiene a través de los máximos de difracción [64], teniendo en cuenta:

- posición angular – parámetros de red, sistema cristalino, grupo espacial de simetría;

- intensidad – estructura cristalina: posiciones atómicas, factores térmicos y de ocupación;
- forma del pico – tamaño de cristalita, tensiones, defectos.

La determinación estructural de un cristal a partir de datos de difracción de polvos puede ser dividida en tres etapas:

1. determinación de los parámetros de red, la simetría cristalina y el grupo espacial de simetría a partir del indexado del patrón de difracción;
2. determinación de la estructura cristalina a partir de un ajuste del patrón de difracción completo por el método de Le Bail [65];
3. refinamiento de la estructura cristalina para optimizar el ajuste, por el método de Rietveld [66].

Cómo ya se mencionó, el comportamiento y propiedades de materiales obtenidos como polvos dependen fuertemente del tamaño y morfología de las partículas y las cristalitas que lo conforman. Los tamaños de partícula suelen ser estudiados por microscopía electrónica, la única técnica que permite observar y medir directamente las partículas individuales. Sin embargo, los tamaños de cristalita pueden ser medidos por difracción de rayos X, la técnica más comúnmente utilizada para este fin, ya que puede ser usada en prácticamente cualquier muestra. Este trabajo de investigación estudia la influencia de los tamaños de cristalita en el fenómeno difusivo, partiendo de la suposición que el efecto debido al tamaño de partícula es despreciable. Por lo tanto, el estudio sobre el tamaño de partícula solamente servirá para complementar el estudio del tamaño de cristalita.

El ensanchamiento de los picos es un fenómeno muy conocido de los patrones de difracción de muestras policristalinas. Este efecto está relacionado con los defectos de red y el tamaño finito de los cristales difractantes [67,68]. Así, el ensanchamiento del pico puede ser utilizado para determinar el tamaño de las cristalitas, L , por medio de la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (1.6)$$

donde k es una constante (normalmente 0.9), λ la longitud de onda del haz, B es el ancho del pico a media altura (FWHM²) en radianes y θ es la posición del máximo del pico [69,70].

² Del inglés: *Full Width at Half Maximum*

La ecuación de Scherrer se basa en la suposición que el pico de difracción está asociado a una familia de planos cristalográficos en un cristal de tamaño limitado [71]. Así, L es la dimensión promedio del cristal perpendicular al plano de reflexión hkl correspondiente a cada pico [72]. Si se determinan los tamaños del cristal en las diferentes direcciones cristalográficas será posible determinar la forma del cristal. Como las cristalitas que conforman una muestra no suelen tener todas la misma forma y tamaño, la morfología calculada por este método es una aproximación de la forma real de las cristalitas [73].

Este método presenta ciertas limitaciones que deben ser consideradas [69]:

- Supone que todas las cristalitas son del mismo tamaño.
- Supone que el ensanchamiento del pico es debido únicamente al tamaño del cristal, despreciando los defectos y esfuerzos en el cristal.
- Es válido para cristalitas de dimensiones menores a 1000\AA . Sin embargo, el rango de mayor fidelidad es $0-500\text{\AA}$.

El ensanchamiento de los picos se suele ver afectado no sólo por características del cristal, sino también por un cierto error experimental. Para corregir el ensanchamiento instrumental es necesario medir una muestra estándar donde el tamaño de los cristales sea lo suficientemente grande para eliminar su efecto en el ancho de los picos. El patrón estándar debe medirse en las mismas condiciones con que se miden los patrones de las estructuras estudiadas, de manera que el ensanchamiento instrumental en todos ellos sea el mismo [74]. Así se pueden determinar los parámetros FWHM del instrumento y crear un fichero de resolución que permita ajustar solamente los parámetros FWHM característicos de las muestras.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

En este capítulo se abordan los siguientes aspectos: la preparación de los nitroprusiatos de cobalto y níquel, la adquisición de los datos de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido, las curvas de adsorción y desorción, las isotermas de adsorción de COVs por cromatografía gaseosa inversa y los métodos utilizados en el procesamiento de los resultados experimentales. También se describen detalladamente los métodos utilizados para ajustar las curvas de desorción y los perfiles cromatográficos y se expone la estrategia de refinamiento estructural a partir de los patrones de DRX.

2.1 Preparación de las muestras

Los reactivos utilizados para la síntesis de las muestras fueron: (i) Sulfatos de los metales de transición: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; y (ii) Nitroprusiato de sodio $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Todos de la marca Sigma-Aldrich con 99.0% de pureza.

Los sólidos estudiados se obtuvieron mezclando 150ml de una solución 0.03M de nitroprusiato de sodio (4.5mmol) con 150ml de soluciones 0.03M de los sulfatos de cobalto y níquel (4.5mmol). Se adicionó a una gota por segundo la solución del nitroprusiato a la solución del sulfato, agitando vigorosamente. El precipitado final se agitó durante 30 minutos y se dejó reposar 72 horas en la oscuridad. Al terminar el reposo, el precipitado se lavó cinco veces con agua destilada y se separó por medio de centrifugación. El sólido se colocó en un vidrio reloj y se dejó secar al aire.

2.2 Adquisición y procesamiento de los datos obtenidos mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido

Los patrones de DRX de los sólidos obtenidos fueron medidos en un difractómetro Bruker-D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.540562\text{\AA}$), equipado con un detector Vantec-1. Las mediciones se realizaron en el intervalo angular de 10 a 80° en 2θ con un paso angular de 0.016794° y un tiempo de conteo de 3s en cada paso. La corrección del ensanchamiento instrumental de los picos se hizo con una muestra de Hexaboruro de Lantano (LaB_6).

Las imágenes de los materiales microporosos estudiados se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Leica-Cambridge. Se obtuvieron imágenes con aumentos de 25 , 50 y 100 KX. Las muestras se recubrieron previamente con oro para volver conductora la superficie de las partículas y poder realizar el estudio adecuadamente.

Debido a que las muestras analizadas se obtuvieron en forma de polvos, los refinamientos de sus estructuras se llevaron a cabo por el método de Rietveld implementado en el programa FULLPROF [75]. El perfil se modeló con funciones pseudo-Voigt, las cuales calcularon diez veces el ancho a media altura (FWHM) alrededor de cada pico. La representación gráfica de los patrones durante el refinamiento se hizo con el programa WinPLOTR [76]. El fondo fue interpolado gráficamente con el programa Microcal Origin v.6¹. Para favorecer la convergencia del ajuste se introdujeron restricciones en las distancias interatómicas dentro del anión nitroprusiato: Fe–C (1.9\AA), C≡N (1.15\AA), Fe–N (1.63\AA) y N=O (1.13\AA) [22].

Previo al refinamiento se hizo la determinación de los parámetros de celda y la asignación de índices de Miller con los programas TREOR [77] y DICVOL [78]; las figuras de mérito de Wolf, $M(20)$ [79], en ambos casos fueron mayores a 25 , lo que indica una alta probabilidad de que las celdas propuestas fueran correctas.

A partir del ancho a media altura de los picos (FWHM) fue posible calcular el tamaño de las cristalitas en las diferentes direcciones cristalográficas (hkl). Con esta información se utilizó el programa SHAPE 7.2² para generar una figura tridimensional de las cristalitas.

¹ www.microcal.com

² www.shapesoftware.com

2.2.1 Aspectos del refinamiento de las estructuras

El primer paso hacia la determinación estructural de las muestras a partir de datos de difracción de polvos es la obtención de los parámetros de la celda y del sistema cristalino. Como la estructura cristalina de las muestras analizadas en este trabajo ya ha sido determinada [20,22], la información estructural (grupo espacial de simetría, posiciones atómicas y factor de ocupación de cada átomo) reportada será utilizada para llevar a cabo el refinamiento por el método de Rietveld (una descripción de este método se presenta en el apéndice I).

Para obtener los parámetros de celda es necesario indexar el patrón con los programas TREOR o DICVOL. A continuación se introducen estos valores y el grupo espacial de simetría en el fichero de entrada del programa FULLPROF con el propósito de ajustar el perfil total y extraer los factores de estructura correspondientes mediante el método de descomposición de patrones de Le Bail [65].

El siguiente paso es introducir las posiciones atómicas con sus factores de ocupación al fichero de entrada del programa FULLPROF, con el objetivo de refinar las posiciones atómicas por el método de Rietveld. Para obtener un mejor refinamiento es posible introducir restricciones geométricas basadas en el conocimiento estructural. Por este mismo método se obtienen los valores del ancho a media altura de cada pico tras corregir el ensanchamiento experimental.

Analizando las figuras de mérito del refinamiento (R_{wp} , R_{exp} , χ^2) es posible decidir si el refinamiento es correcto o no, un buen ajuste resulta de los valores más bajos de estos residuales. Un valor de $\chi^2 < 3$ indica que el ajuste obtenido es correcto [64].

2.3 Adquisición y estudio de las curvas de adsorción y desorción de agua

Las curvas termogravimétricas se registraron con una termobalanza de alta resolución TGAQ50 de *TA Instruments*. Las muestras se hidrataron en una atmósfera saturada con agua destilada previo al análisis. Los registros se realizaron en flujos de Nitrógeno seco de 100 a 200 ml/min. Se obtuvieron curvas para cada material variando el flujo y la masa inicial. Las condiciones de medición de las curvas obtenidas se presentan en la Tabla 1.

Las isotermas de adsorción de agua se registraron en un analizador de área superficial y porosidad marca Micromeritics ASAP 2020. Antes de la medición de la isoterma se activaron las muestras a 105°C para el NPNi y 70°C para el NPCo durante 48hrs, con el fin de eliminar las moléculas de agua presentes en el enrejado. Las isotermas de adsorción se obtuvieron a una temperatura de 30°C.

Tabla 1. Condiciones de medición de las curvas termogravimétricas.

Muestra	Masa inicial* (mg)	Flujo N ₂ (ml/min)	Temperatura Isoterma (°C)	Duración isoterma (min)
NPCo-1	6.048±0.006	100	30	700
NPCo-2	7.097±0.007	100	30	700
NPCo-3	8.071±0.008	100	30	700
NPCo-4	6.670±0.007	200	30	700
NPNi-1	7.839±0.008	120	30	900
NPNi-2	12.62±0.01	120	30	900
NPNi-3	11.97±0.01	200	30	900

* La masa inicial reportada corresponde al valor medido por la balanza antes de iniciar el experimento.

Los termogramas fueron analizados por medio del software TA Universal Analysis, obteniendo información referente a la pérdida de peso durante el proceso isotérmico y la pérdida de peso total durante el proceso de deshidratación. Se estudió la pérdida de peso durante el proceso isotérmico, analizando y ajustando las curvas empleando el programa Origin. Las isotermas de adsorción se ajustaron con el mismo programa.

2.3.1 Procedimiento para determinar los coeficientes de difusión

Las curvas de desorción se ajustaron de acuerdo al modelo propuesto por Ruthven en [46], donde se parte de la suposición que las isotermas de adsorción son del Tipo I o de Langmuir (Figura 1). La ecuación de difusión para este modelo es de la forma:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{D_0}{(1 - \lambda Q)^2} \frac{\partial q}{\partial x} \right] \quad (2.1)$$

con:

$$\lambda = \frac{q_\infty}{q_s} \quad \text{y} \quad Q = \frac{q}{q_\infty} \quad (2.2)$$

donde q_∞ es la concentración final, q_s es la concentración de saturación del material y D_0 es la difusividad intrínseca.

Suponiendo una condición inicial de saturación dentro del material y un equilibrio constante en la superficie del cristal (ℓ) manteniendo la concentración en cero para todo tiempo, las condiciones iniciales y de frontera que describen el sistema son:

$$\begin{aligned} q(x,0) &= q_s, & x > 0 \\ q(\ell,t) &= 0, & t > 0 \\ \frac{\partial q}{\partial x}(0,t) &= 0, & \forall t \end{aligned} \quad (2.3)$$

Así, la solución de la ecuación de difusión en la frontera de una partícula esférica de radio R expresada en términos de la cantidad de sustancia desorbida al tiempo t (m_t) es:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \exp\left[-3\kappa\sqrt{\frac{D_0 t}{R^2}}\right] \quad (2.4)$$

con:

$$\kappa = \sqrt{2\left(\frac{q_s}{q_\infty}\right)^2 \ln\left(\frac{q_s}{q_s - q_\infty}\right) - 2\frac{q_s}{q_\infty}} \quad (2.5)$$

donde m_∞ es la cantidad de sustancia desorbida al final del proceso (el valor de m_t cuando $t \rightarrow \infty$). El desarrollo de este modelo se describe en el apéndice II.

Las isotermas de adsorción de agua fueron ajustadas conforme a la ecuación de Langmuir (1.1) con ayuda del programa Origin. El ajuste se hizo en el intervalo de presiones relativas menores a 0.4, el cual corresponde a la adsorción en microporos. A partir de este ajuste fue posible determinar la capacidad límite de los microporos, n_s , correspondiente a la presión de saturación. El volumen de poro, V_p , de cada muestra se calculó multiplicando n_s por el volumen molar del agua en la fase líquida ($18.051\text{cm}^3/\text{mol}$).

A partir de los termogramas se obtuvieron los valores de la pérdida isotérmica de agua (m_∞), correspondiente a la pérdida de peso durante el proceso isotérmico, y la masa deshidratada (m_{des}). Con esta información se calcularon las constantes q_s (concentración de saturación) y q_∞ (concentración al final del proceso isotérmico),

necesarias para el ajuste de las isothermas de desorción. Las ecuaciones utilizadas para calcular dichas constantes se presentan a continuación:

$$q_{\infty} = \frac{m_{\infty}}{V_p \cdot m_{des}} \quad (2.6)$$

$$q_s = \frac{n_s}{V_p}$$

Para obtener las curvas de pérdida de masa necesarias para el ajuste del modelo de difusión (ec. (2.4)) se utilizó el siguiente cambio de variable en las curvas termogravimétricas:

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = \frac{m_0 - M_t}{M_t - M_{\infty}} \quad (2.7)$$

donde M_t es la masa restante al tiempo t , M_{∞} es la masa restante al final del proceso isotérmico y m_0 la masa inicial del proceso isotérmico. Así, se obtuvo una nueva gráfica (m_t/m_{∞} vs. \sqrt{t}), la cual se ajustó con una ecuación de la forma: $y=1-e^{-bx}$.

Para ajustar las isothermas de adsorción de acuerdo al modelo de Langmuir-Freundlich (1.2) y estimar los parámetros correspondientes, se ajustaron los datos experimentales con la forma lineal del modelo, buscando los valores de los parámetros donde los datos fueran mejor descritos por una recta. Al igual que en el ajuste de Langmuir, éste se llevó a cabo para presiones relativas bajas (<0.4) y se determinó la capacidad límite de los microporos (n_s) para la presión de saturación.

2.4 Adquisición y ajuste de las isothermas de adsorción de COVs por cromatografía gaseosa inversa

Los cromatogramas de las muestras estudiadas se obtuvieron en un cromatógrafo GC-8A con detector FID de Shimadzu, utilizando una tarjeta de adquisición de datos National Instruments. Previo al estudio, las muestras se activaron en una rampa de calentamiento de 90°C a 100°C a 1°C/min, durante 2½ horas.

Los registros se obtuvieron a 120°C para el NPNi y 100°C para el NPCo, con un flujo de 50ml/min y un volumen de inyección del espacio de cabeza (head space) a 17°C de 0.01cm³. Se utilizaron columnas de vidrio de 72cm de largo y 4mm de diámetro interno. Para la inyección se utilizó una microjeringa de 10ml. El espacio de cabeza (head space) se realizó en viales de 5ml herméticamente sellados.

Las sustancias utilizadas en el estudio del almacenamiento de compuestos orgánicos volátiles en los nitroprusiatos de cobalto y níquel fueron:

n-Alcanos: n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano.

Alcoholes: metanol y etanol.

Compuestos aromáticos: benceno, tolueno y p-xileno.

2.4.1 Procedimiento para ajustar el perfil de los cromatogramas

La isoterma del virial para sólidos microporosos tiene la forma:

$$P = \rho \cdot \exp(K_1 + K_2\rho + K_3\rho^2 + \dots) \quad (2.8)$$

donde P es la presión de equilibrio y ρ es la concentración de moles adsorbidos en el volumen de microporos. Las constantes K_1 y K_2 están relacionadas con la interacción adsorbato–adsorbente y con la interacción adsorbato–adsorbato respectivamente [43].

Los coeficientes de la isoterma de adsorción del virial y el coeficiente de difusión de los compuestos orgánicos objeto de estudio se determinaron utilizando el modelo de perfil para cromatografía no lineal propuesto por Guiochon *et al.* en [80]:

$$C(t) = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} \frac{\exp\left(\frac{(t_R - t)^2}{\beta t}\right)}{\coth\left(\frac{\mu}{2}\right) + \operatorname{erf}\left[\frac{(t_R - t)}{\sqrt{\beta t}}\right]} \quad (2.9)$$

donde α , β y μ son variables auxiliares para el ajuste del pico cromatográfico y t_R es el tiempo de retención del adsorbato en el adsorbente (descritas por las ecuaciones (2.10)).

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{2\sqrt{D'}}{\lambda U \sqrt{\pi}} \\
\beta^2 &= \frac{4D'}{U^2} \\
\mu &= \frac{\lambda U m}{2D' S} \\
t_R &= \frac{L}{U}
\end{aligned}
\tag{2.10}$$

siendo:

$$\begin{aligned}
\lambda &= \frac{2(K_2 \bar{C}_v - K_1)}{(K_1 + V_g/V_\ell) \bar{C}_v} \\
U &= \frac{u_a}{1 + k'_0} \\
k'_0 &= \frac{K_1}{\varepsilon} \\
\varepsilon &= \frac{V_g}{V_\ell m}
\end{aligned}
\tag{2.11}$$

donde m es la cantidad de muestra, V_ℓ el volumen de poro total del adsorbente en la columna, V_g el volumen disponible a la fase gaseosa, L la longitud de la columna, S el área de la sección transversal de la columna disponible para la fase gaseosa, u_a la velocidad promedio del gas acarreador, \bar{C}_v es la concentración promedio del gas acarreador y ε es la porosidad del adsorbente. Los valores de estas constantes se presentan en el apéndice V.

El ajuste de las variables α , β , μ y t_R se hizo utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt implementado en el programa Origin. Los detalles de la función utilizada se muestran en el apéndice IV.

Los parámetros D' (variable auxiliar del coeficiente de difusión global D_a), K_1 (primer coeficiente de partición de la ecuación del virial) y K_2 (segundo coeficiente de partición de la ecuación del virial) fueron estimados a partir de las variables ajustadas de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \varepsilon \left(\frac{t_R u_a}{L} - 1 \right) \\
 K_2 &= \frac{K_1}{C_v} + \frac{\mu \beta^2 L (K_1 \varepsilon + 1)}{4 m t_R \varepsilon C_v} \\
 D' &= \frac{\beta^2 L^2}{4 t_R^2}
 \end{aligned}
 \tag{2.12}$$

Capítulo 3

Análisis estructural y determinación del tamaño y la morfología de las cristalitas

En este capítulo se determina la estructura cristalina de los nitroprusiatos de cobalto y níquel a partir de sus patrones de difracción de rayos X de polvos, mediante el refinamiento estructural por el método de Rietveld. Con la información obtenida se determina la morfología y tamaño de las cristalitas por medio de la ecuación de Scherrer. Posteriormente se analiza el tamaño y morfología de las partículas por microscopía electrónica.

3.1 Refinamiento de las estructuras

En las Tabla 2 y Tabla 3 se muestra un resumen del refinamiento y las posiciones atómicas para las estructuras obtenidas. En las Figura 5 y Figura 6 se muestra el ajuste final del perfil total para el nitroprusiato de cobalto y níquel respectivamente.

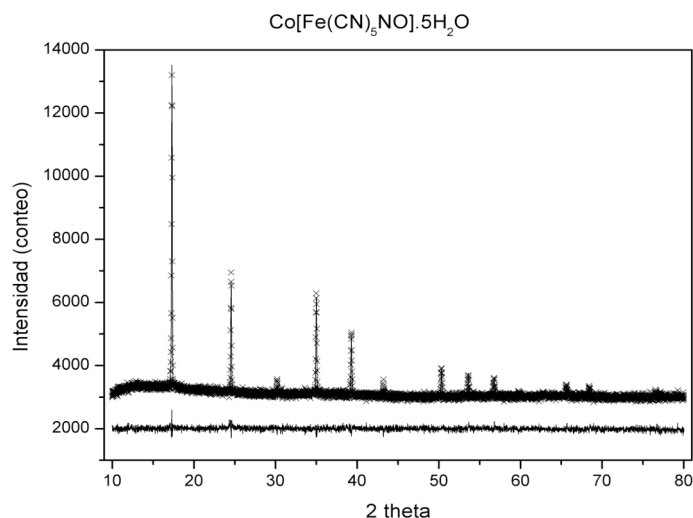


Figura 5. Ajuste final del perfil total por el método de Rietveld con el programa FULLPROF para el nitroprusiato de cobalto. La diferencia entre el perfil teórico (línea continua) y experimental (cruces) se muestra en la parte inferior del gráfico.

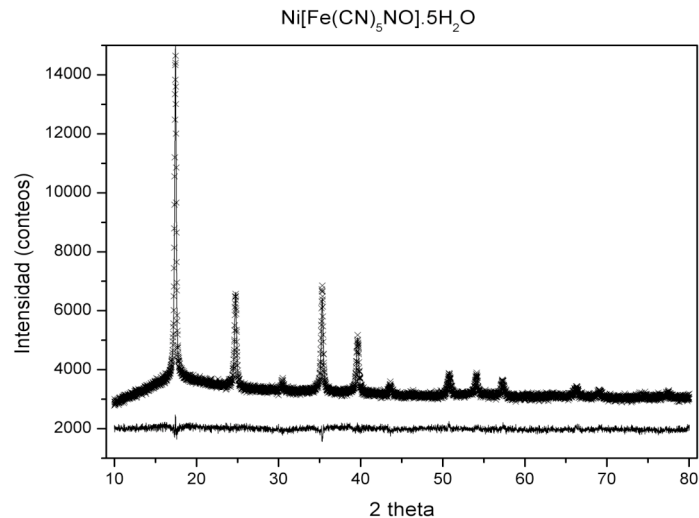


Figura 6. Ajuste de Rietveld del nitroprusiato de níquel. La diferencia entre el perfil teórico (línea continua) y experimental (cruces) se muestra en la parte inferior del gráfico.

Tabla 2. Resumen del refinamiento estructural de los nitroprusiados de cobalto y níquel.

	NPCo	NPNi
Celda Unitaria		
Grupo espacial	Fm3m	Fm3m
a (Å)	10.2470 (1)	10.1610 (3)
Volumen (Å ³)	1075.10 (3)	1049.09 (5)
Fórmulas unitarias por celda	3	3
Moléculas de agua por fórmula unitaria	5	5
Refinamiento		
Número de observaciones	4171	4171
Número de reflexiones	34	29
Número de distancias restringidas	4	4
Número de parámetros refinados	30	30
Estructurales	18	18
Perfil	12	12
R _{exp}	1.79	2.07
R _{wp}	1.95	1.73
χ ²	1.19	1.43

Tabla 3. Posiciones atómicas, factores de temperatura (Biso) y factores de ocupación de las estructuras refinadas.

Átomo*	x	y	z	Biso	Ocupación
NPCo					
Fe	0	0	0	2.85289	3/4
Co	0.5	0.5	0.5	1.59791	3/4
C1	0	0	0.18541	2.06388	5/8
N1	0	0	0.29762	2.06388	5/8
N	0	0	0.15906	2.06388	1/8
O	0	0	0.26934	2.06388	1/8
O1	0	0	0.30894	4.75881	1/4
O2	0	0	0	4.75881	1/4
O3	0.17602	0.17602	0.17602	4.75881	1/8
O4	0.22931	0.22931	0.22931	4.75881	1/8
NPNi					
Fe	0	0	0	2.61071	3/4
Ni	0.5	0.5	0.5	1.71013	3/4
C1	0	0	0.18689	2.22021	5/8
N1	0	0	0.29999	2.22021	5/8
N	0	0	0.16034	2.22021	1/8
O	0	0	0.27152	2.22021	1/8
O1	0	0	0.31566	4.99841	1/4
O2	0	0	0	4.99841	1/4
O3	0.17073	0.17073	0.17073	4.99841	1/8
O4	0.22602	0.22602	0.22602	4.99841	1/8

* C1,N1: grupo ciano; N,O: grupo nitro; O1: agua coordinada; O2,O3,O4: agua no coordinada.

Los sólidos moleculares obtenidos presentan una estructura cúbica fcc, del grupo espacial Fm3m con parámetros de celda $a=10.2470(1)\text{Å}$ para el nitroprusiato de cobalto y $a=10.1610(3)\text{Å}$ para el nitroprusiato de níquel (Tabla 2). Ambos presentan una estructura pentahidratada $M[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Co},\text{Ni}$). Los parámetros de celda obtenidos coinciden con los reportados por lo que podemos afirmar que estamos en presencia de las mismas estructuras ya reportadas [20,22].

En la estructura de los nitroprusiatos cúbicos, el Fe se encuentra enlazado por cinco grupos ciano (CN) a través del carbono y un grupo nitroso (NO), formando el bloque molecular $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. El metal ensamblador, M, se encuentra enlazado a cinco nitrógenos de los grupos ciano y a un agua coordinada (Tabla 3). De manera que el metal y el bloque molecular se encuentran enlazados por puentes ciano (Figura 7), formando una estructura rígida.

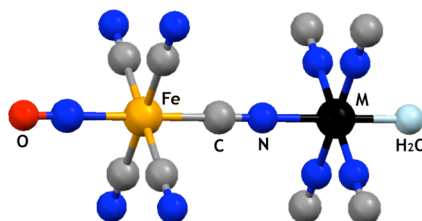


Figura 7. Vista del entorno de los cationes metálicos en los nitroprusiatos cúbicos estudiados $M[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$).

La variación observada en los tamaños de celda de los enrejados obtenidos está relacionada con las propiedades del metal ensamblador. El níquel tiene un mayor poder de polarización (3.858 para Ni y 3.652 para Co [81]), un radio iónico menor (0.83 para Ni y 0.885 para Co [82]) y una interacción más fuerte con su ambiente de coordinación (el grupo CN). Estos factores provocan que la cadena $\text{Ni}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ni}$ se acorte, reduciendo así el tamaño de la celda.

El bloque molecular provee en promedio cinco sitios de coordinación para el metal ensamblador, formando un enrejado tridimensional. Como sólo los átomos N de los ligantes CN se pueden enlazar al metal ensamblador, en una estructura tridimensional el ligante NO siempre permanece no enlazado en el extremo del O. Esto lleva a materiales con un sistema de canales. La formación de un sistema de poros más grandes e interconectados depende de la estructura cristalina y está relacionada con la ocurrencia de vacancias estructurales del metal y del bloque molecular.

En los nitroprusiatos cúbicos, los bloques moleculares se acomodan de tal manera que seis extremos no enlazados, del grupo NO, se orientan hacia la vacancia del metal, creando una cavidad hidrofóbica (Figura 8a). La vacancia del bloque molecular genera una cavidad mayor de carácter hidrofílico (Figura 8b). Las dimensiones de los poros y ventanas de las estructuras obtenidas se reportan en la Tabla 4. En ocasiones los poros se juntan formando cavidades más grandes, sin

embargo las vacancias no son suficientes para formar canales. De manera que los canales se forman mediante una combinación de poros y espacios intersticiales (Figura 8b). Este sistema de poros y canales de diversas dimensiones contribuye a que estos enrejados presenten una estructura muy abierta, favoreciendo su utilidad como adsorbentes y tamices.

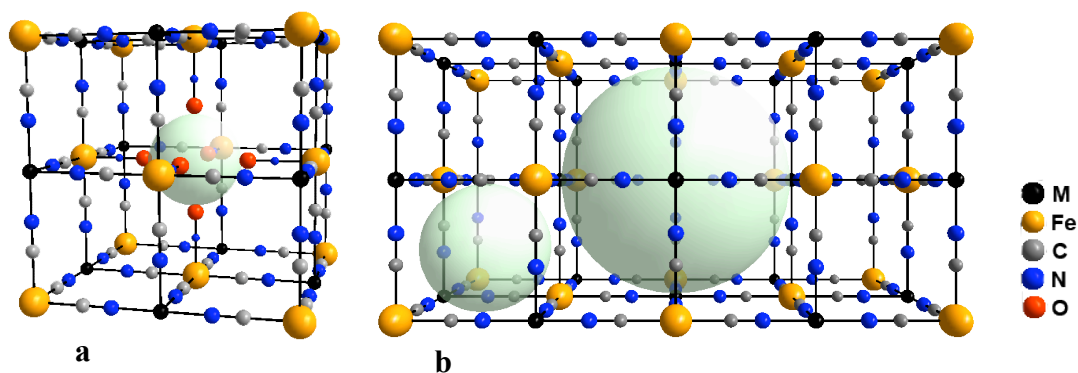


Figura 8. Enrejado poroso de los nitroprusiatos cúbicos. a) Poro creado por vacancias del metal ensamblador. b) La esfera grande corresponde al poro creado por vacancias del bloque molecular y la chica representa los espacios intersticiales.

En los enrejados de los nitroprusiatos obtenidos, el acceso a los poros de mayor tamaño está limitado por ventanas de menor tamaño (Figura 8b). Debido a la estructura cúbica de estos enrejados, el tamaño de éstas ventanas es igual al de los espacios intersticiales (Tabla 4).

Tabla 4. Dimensiones de los poros, ventanas y espacios intersticiales de las estructuras estudiadas.

Estructura	Volumen poro grande (\AA^3)	Volumen poro chico (\AA^3)	Tamaño ventanas y espacios intersticiales (\AA)
NPCo	904.39 (8)	55.31 (6)	3.5265 (3)
NPNi	879.95 (10)	52.41 (5)	3.4820 (3)

Los volúmenes de los poros y tamaño de las ventanas y espacios intersticiales son mayores en el nitroprusiato de cobalto que en el nitroprusiato de níquel (Tabla 4). Este resultado está relacionado con el mayor tamaño de celda del nitroprusiato de cobalto.

En la superficie de la cavidad más grande se encuentran seis átomos del metal M con una esfera de coordinación mixta formada por los extremos N de los grupos CN y las moléculas de agua coordinadas al metal. Esta cavidad se encuentra llena de moléculas de agua no coordinadas enlazadas por puentes de hidrógeno a las coordinadas. El resto de los espacios vacíos de la estructura también se encuentran llenos de moléculas de agua no coordinadas, las cuales suelen formar aglomerados tetraédricos (Figura 9) [22]. Las distancias de enlace entre las moléculas de agua se reportan en la Tabla 5.

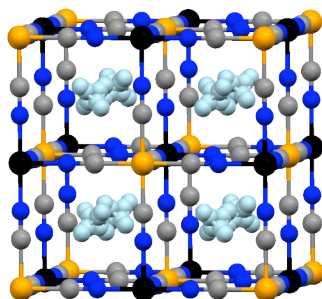


Figura 9. Aglomerados tetraédricos de aguas no coordinadas ubicadas en los espacios libres de la estructura microporosa de los nitroprusiatos cúbicos.

Tabla 5. Distancia de enlace entre las moléculas de agua en los enrejados de los nitroprusiatos de cobalto y níquel.

Moléculas	Longitud de enlace (Å)	
	<i>NPCo</i>	<i>NPNi</i>
O1–O2	2.8016 (2)	2.7613 (2)
O1–O3	3.2073 (3)	3.1657 (3)
O1–O4	3.4217 (2)	3.3730 (2)
O2–O3	4.0699 (2)	3.9777 (2)
O2–O4	4.5726 (3)	4.5577 (3)

Donde O1 son las moléculas de agua coordinadas al metal. O2 son las moléculas de agua no coordinada ubicadas en los poros grandes (Figura 8b). O3 y O4 son las moléculas de agua no coordinada organizadas en aglomerados tetraédricos.

Las diferencias en las distancias de enlace entre las moléculas de agua en las estructuras estudiadas (Tabla 5) se pueden atribuir a los puentes de hidrógeno que existen entre ellas. Se ha reportado que la fuerza de los enlaces por puentes de hidrógeno dependen de las distancias interatómicas O...O [83,84], donde los enlaces fuertes tienen distancias de contacto menores a 2.73Å y a medida que

incrementa esta distancia los enlaces se van volviendo más débiles. A partir de ello es posible identificar la diferencia en los tipos de enlaces formados por las moléculas de agua en los enrejados de los nitroprusiatos obtenidos. Se observa un único enlace fuerte entre la molécula coordinada (O1) y una de las moléculas no coordinadas (O2). Los demás enlaces entre las moléculas son de carácter débil. Estas diferencias en los enlaces de las moléculas de agua en los nitroprusiatos fueron estudiadas por Mullica *et al.* en [20].

En los nitroprusiatos cúbicos, la molécula de agua coordinada (O1) se enlaza con el metal a través del oxígeno (Figura 7), de manera que la polarización de los electrones del oxígeno por el metal incrementan la capacidad de los átomos de hidrógeno para formar puentes de hidrógeno. Como el níquel tiene un mayor poder de polarización que el cobalto, su interacción con la molécula de agua coordinada es mayor, incrementando aún más su capacidad de formar puentes de hidrógeno. Ello se ve reflejado en las distancias de enlace de las moléculas de agua (Tabla 5), donde se puede identificar que los puentes de hidrogeno entre las moléculas de agua en el nitroprusiato de níquel son más fuertes que en el nitroprusiato de cobalto.

La capacidad de almacenamiento de los materiales microporosos depende de su volumen disponible. En la Tabla 6 se reportan los volúmenes disponibles promedio de celda de ambas estructuras. Estos volúmenes corresponden al espacio libre promedio en la celda, del cual no todo es accesible a las moléculas adsorbidas debido a que los átomos y moléculas de la estructura impiden el acceso a una parte de este volumen. Sin embargo, es de esperarse que exista cierta correlación entre el volumen disponible promedio y el volumen accesible.

Tabla 6. Volumen disponible total de celda de los materiales estudiados

Estructura	Volumen disponible promedio de celda (Å³)
NPCo	889.08 (3)
NPNi	864.60 (5)

El volumen disponible promedio en el nitroprusiato de cobalto es mayor que en el nitroprusiato de níquel (Tabla 6). Este resultado coincide con los tamaños de celda obtenidos para estos materiales (Tabla 2), como el nitroprusiato de níquel presenta un tamaño de celda menor, es de esperarse que su volumen disponible también lo sea. Ello a su vez coincide con la relación observada en los tamaños de

los poros de estos materiales (Tabla 4). Se encontró que los volúmenes de los poros grandes de las estructuras obtenidas (Figura 8) son ligeramente mayores a los volúmenes disponibles en la celda. Por lo tanto, en estos enrejados la celda es más densa que el poro vacío.

Los valores reportados en las Tabla 2, Tabla 4 y Tabla 6 fueron calculados para los sólidos hidratados. Sin embargo, al deshidratarse la estructura de los nitroprusiatos cúbicos presenta una contracción de volumen de cerca del 2% [22], la cual afectará las dimensiones reportadas. Cuando se remueve el agua de la estructura, la interacción entre el metal y el grupo CN incrementa, lo cual provoca una reducción en la distancia M-N. Como el níquel presenta una mayor interacción con el grupo CN, la contracción de la celda será ligeramente mayor en el nitroprusiato de níquel.

Conforme a lo discutido en los párrafos anteriores se puede concluir que las propiedades del metal ensamblador afectan las dimensiones de los poros y modifican las propiedades de superficie de los poros, afectando su interacción con las moléculas huésped.

3.2 Determinación del tamaño y morfología de las cristalitas mediante difracción de rayos X

Los tamaños de las cristalitas en las diferentes direcciones cristalográficas se estimaron utilizando la ecuación de Scherrer (1.6) a partir del valor del ancho a media altura (FWHM) de cada reflexión (hkl). Analizando los patrones de difracción de polvos de ambos materiales (Figura 5 y Figura 6) es de esperarse que las cristalitas del nitroprusiato de níquel sean de menor tamaño, ya que presentan picos más anchos. Los resultados se presentan en la Tabla 7. Como se argumentó en el capítulo 1, este método es comúnmente utilizado para este propósito. Los valores menores a 1000Å confirman la validez de su aplicación en este estudio.

Tabla 7. Tamaño de cristalita en las diferentes direcciones cristalográficas (hkl).

hkl	N _{PCo}		N _{PNi}	
	FWHM (2 θ)	L (Å)	FWHM (2 θ)	L (Å)
1 1 1	0.1064	753	0.2364	339
2 0 0	0.1028	782	0.2190	367
2 2 0	0.1115	729	0.2776	293
3 1 1	0.1151	713	0.2652	310
2 2 2	0.1176	700	0.2835	291
4 0 0	0.1182	705	0.2811	297
3 3 1	0.1267	664	0.3248	259
4 2 0	0.1271	664	0.3157	268
4 2 2	0.1340	638	0.3342	256
3 3 3	0.1385	623	0.3532	245
5 1 1	0.1356	637	0.3344	259
4 4 0	0.1449	606	0.3893	226
5 3 1	0.1494	594	0.3879	229
4 4 2	0.1515	588	0.3973	225
6 0 0	0.1468	607	0.3717	240
6 2 0	0.1552	582	0.3957	229
5 3 3	0.1624	563	0.4224	217
6 2 2	0.1627	563	0.4161	221
4 4 4	0.1704	546	0.4478	209
5 5 1	0.1746	540	0.4735	200
7 1 1	0.1713	550	0.4409	214
6 4 0	0.1759	538	0.4714	201
6 4 2	0.1832	525	0.4856	199
5 5 3	0.1887	516	0.5023	195
7 3 1	0.1871	520	0.4889	200
8 0 0	0.1924	517	0.5022	199
7 3 3	0.2027	497	0.5315	191
6 4 4	0.2051	494	0.5445	187
8 2 0	0.2015	503	0.5257	194
6 6 0	0.2119	487		
8 2 2	0.2104	491		

Para determinar la morfología de las cristalitas se introdujo la información obtenida en la Tabla 7 al programa SHAPE, el cual generó una imagen tridimensional de las cristalitas. Se encontró que las dimensiones externas de las cristalitas se ven determinadas particularmente por ciertas direcciones cristalográficas, las cuales se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Direcciones cristalográficas significativas en el tamaño de las cristalitas.

<i>NPCo</i>		<i>NPNi</i>	
hkl	L (Å)	hkl	L (Å)
8 0 0	517	5 5 1	200
7 3 3	497	6 4 0	201
6 4 4	494	6 4 2	199
8 2 0	503	5 5 3	195
6 6 0	487	7 3 3	191
8 2 2	491	6 4 4	187
		8 2 0	194
Promedio	498 (11)		195 (5)

Se encontró que las cristalitas de ambos materiales presentan una morfología similar, la cual puede aproximarse a una esfera de diámetro: 498(11)Å para el nitroprusiato de cobalto y 195(5)Å para el nitroprusiato de níquel. Esta aproximación fue posible debido a que sus dimensiones varían muy poco (<3%) en las diferentes direcciones. La Figura 10 ilustra la morfología de las cristalitas, permitiendo visualizar su diferencia de tamaños.

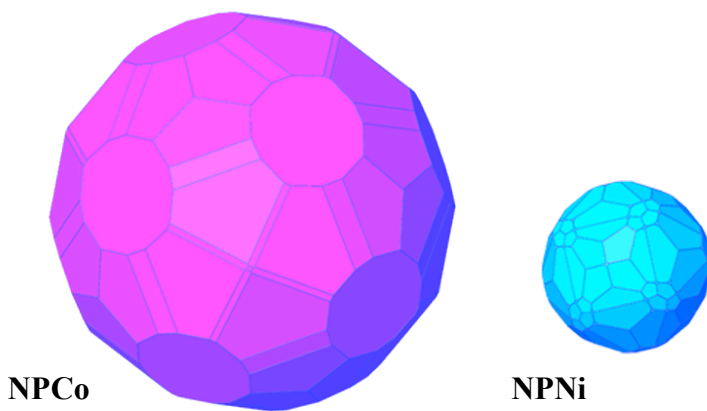


Figura 10. Morfología de las cristalitas de los materiales obtenidos $M[Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O$ ($M = Co, Ni$). Se representa la diferencia de tamaños.

El tamaño de las cristalitas está fuertemente influenciado por el metal ensamblador, el tamaño de las cristalitas del nitroprusiato de níquel es aproximadamente la mitad que el del nitroprusiato de cobalto. Este comportamiento pudiera estar relacionado con la interacción del metal con el grupo CN, la cual es más fuerte para el níquel. En estos materiales la esfera de coordinación del metal externo está distorsionada debido a las diferentes propiedades de enlace de sus ligantes (CN y H_2O), esta distorsión aumenta al

incrementar el poder polarizante del metal, el cual es mayor para el níquel [81]. Un poder de polarización mayor y una interacción más fuerte con el grupo CN significan que la desviación del metal desde su posición ideal incrementa, de manera que esta desviación es mayor para el níquel que para el cobalto. Es probable que una desviación grande del metal del sitio de simetría creará ciertos esfuerzos o tensiones locales que impiden u obstaculizan el crecimiento del cristal.

El tamaño de las cristalitas de estos materiales no ha sido muy estudiado [16,22], en la Tabla 9 se comparan los valores obtenidos en este trabajo con los reportados. Las dimensiones reportadas son menores a las obtenidas en este trabajo debido a la corrección del ensanchamiento instrumental que no había sido hecha en trabajos previos. Al corregir el ancho instrumental se obtienen anchos de picos menores, lo cual implica un aumento en el tamaño de las cristalitas. El error cometido al despreciar el ancho instrumental es superior al 75%, con lo que se demuestra que no es posible despreciar el ancho experimental.

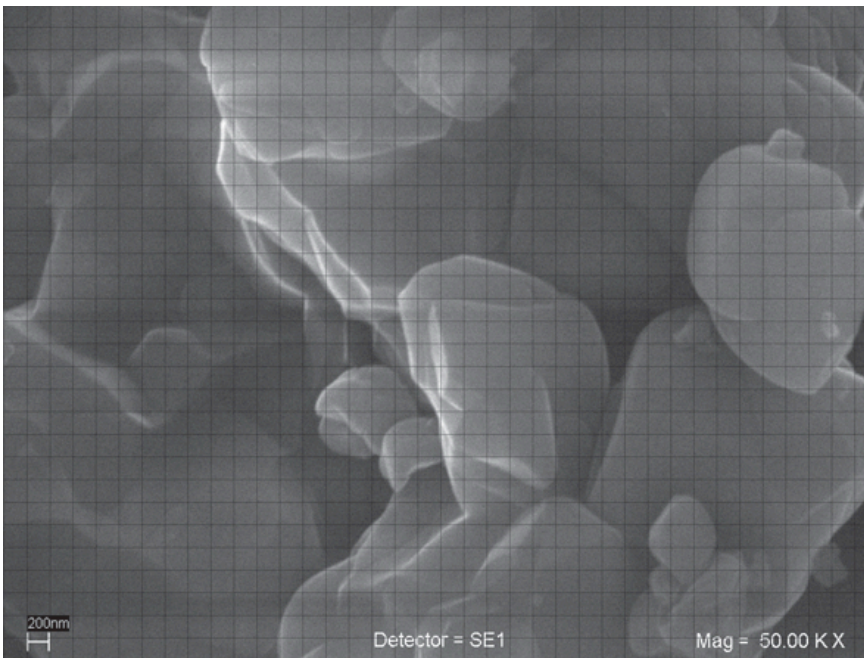
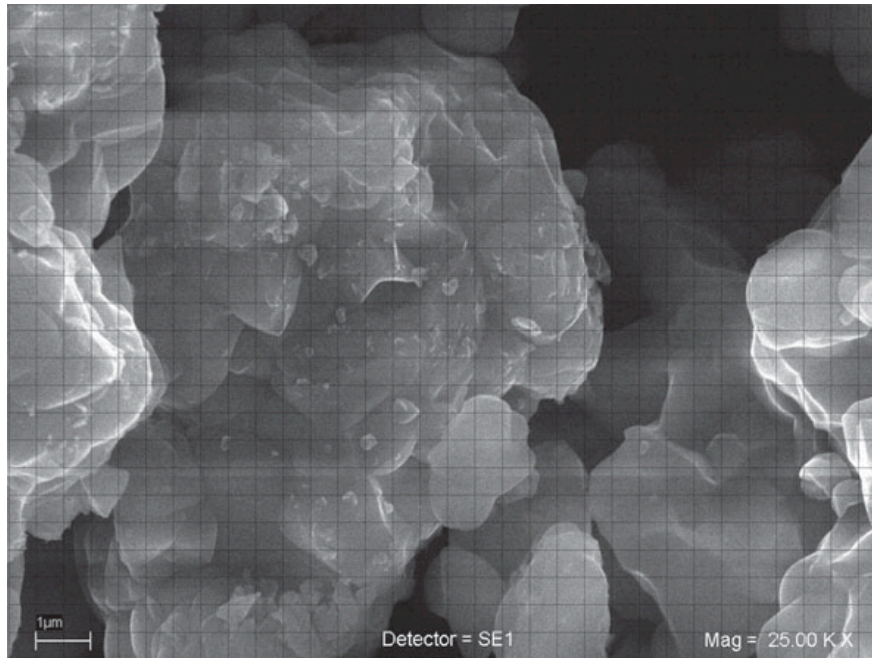
Tabla 9. Comparación de los tamaños de cristalita obtenidos con los reportados en la literatura [22].

Estructura	Tamaño de cristal obtenido (Å)	Tamaño de cristal reportado (Å)
NPCo	498	265
NPNi	195	110

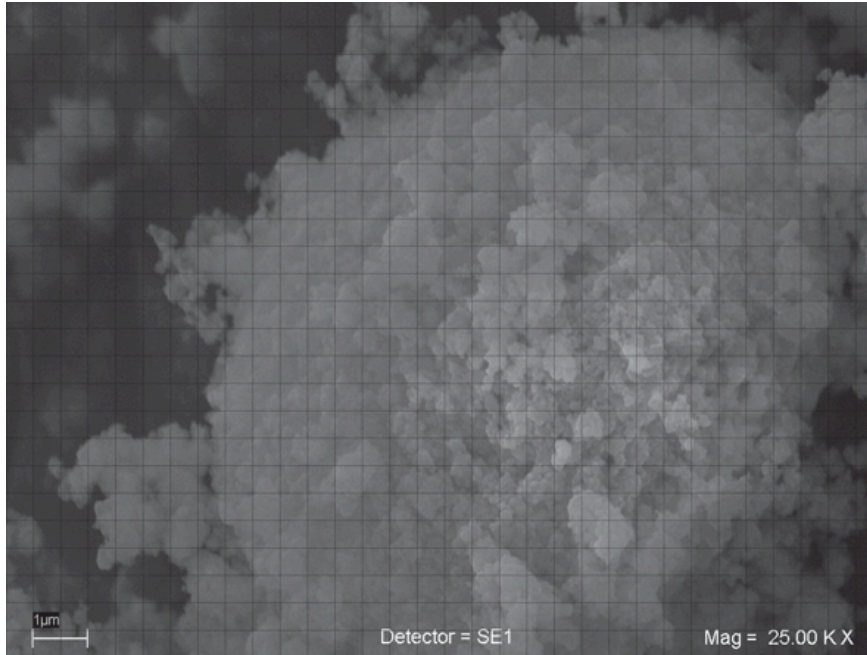
3.3 Determinación del tamaño y morfología de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido

Los polvos están compuestos por partículas (aglomerados de cristalitas), todos ellos de distintos tamaños y formas. Las micrografías de los materiales obtenidos se muestran en la Figura 11, en ellas fue posible estimar el tamaño y morfología de las partículas que los conforman.

Micrografía 1
NPCo (25 KX)

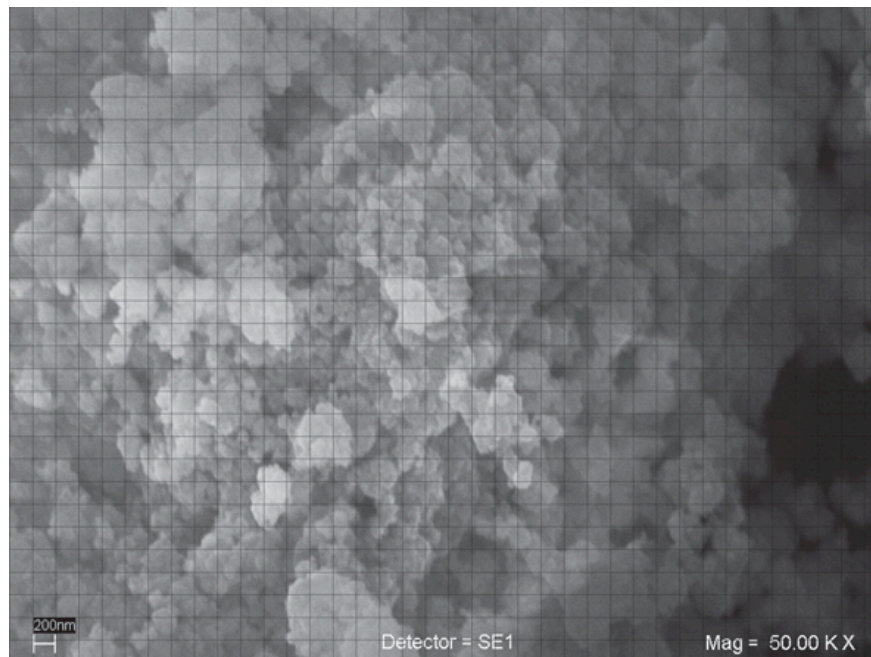


Micrografía 2
NPCo (50 KX)



Micrografía 3

NPNi (25 KX)



Micrografía 4

NPNi (50 KX)

Figura 11. Micrografías de los nitroprusiatos de cobalto y níquel.

A partir de las micrografías obtenidas (Figura 11) se puede observar que para el nitroprusiato de cobalto los aglomerados son de forma irregular, mientras que para el nitroprusiato de níquel son aproximadamente esféricos. En la micrografía 1 se puede identificar que los aglomerados más grandes se encuentran a su vez conformados por aglomerados más pequeños. Para el nitroprusiato de cobalto se

observan aglomerados muy compactos (micrografía 2), mientras que en el nitroprusiato de níquel las partículas que forman los aglomerados más grandes se encuentran más separadas, permitiendo identificarlas fácilmente (micrografía 4).

Las partículas del nitroprusiato de cobalto son, en general, más grandes que las del nitroprusiato de níquel. Las primeras presentan dimensiones aproximadas en el rango de 1500Å (probablemente formados por 2 o 3 cristalitas) hasta 6µm. Sin embargo, es importante observar que son pocas las partículas con dimensiones menores a los 4000Å. La distribución de tamaños de las partículas del nitroprusiato de níquel es más homogénea, con dimensiones desde aproximadamente 1000Å hasta 2µm.

La relación en los tamaños de las cristalitas observada por DRX vuelve a presentarse en los tamaños de las partículas formadas por estas cristalitas. Una vez más se tiene que las partículas del nitroprusiato de cobalto tienen un tamaño mayor a las del nitroprusiato de níquel.

Capítulo 4

Estudio de la deshidratación y determinación de los coeficientes de difusión

En esta sección se estudiará la cinética del proceso de deshidratación de los materiales objeto de estudio. El proceso de desorción de agua se puede describir a partir de la dependencia funcional entre el coeficiente de difusión y la concentración de agua en la porosidad, la cual está dada por la forma de la isoterma de adsorción de equilibrio. El primer ajuste propuesto parte de la suposición que la isoterma de adsorción de equilibrio es de tipo Langmuir [46]. El segundo ajuste que se propone, parte de la suposición que la forma de la isoterma de adsorción de equilibrio corresponde al modelo de Langmuir-Freundlich.

4.1 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de agua (Figura 12) fueron ajustadas con la ecuación de Langmuir. A partir de este ajuste se determinaron el número máximo de moléculas adsorbidas, n_s , y el volumen de poro, V_p , para cada material (Tabla 10).

Tabla 10. Resultados del ajuste de las isotermas de adsorción de agua en $M[Fe(CN)_5N]$ ($M = Co, Ni$) con el modelo de Langmuir.

Estructura	n_s (mmol/g)	n_s (mol/mol)	V_p (cm^3/g)
NPCo	17.7 ± 0.4	4.9 ± 0.1	0.319 ± 0.007
NPNi	16.2 ± 0.4	4.4 ± 0.1	0.292 ± 0.007

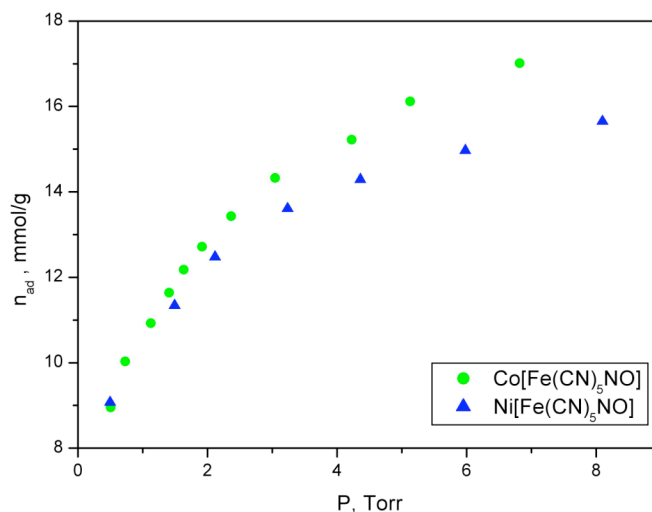


Figura 12. Isotermas de adsorción de agua a 30°C en los nitroprusiatos de cobalto y níquel.

De acuerdo a lo reportado por Balmaseda *et al.* [85], las primeras moléculas de agua en ser adsorbidas se coordinan al metal (Figura 7), ellas son adsorbidas por medio de interacciones fuertes a presiones muy bajas (menores a 0.1Torr). Una vez que estas moléculas coordinadas son adsorbidas, sirven como sitios activos para la adsorción de otras moléculas de agua, las cuales se enlazan a las primeras por puentes de hidrógeno. Este fenómeno se observa en la pendiente creciente abrupta al principio de la isoterma (Figura 12), donde la cantidad adsorbida aumenta rápidamente debido a las interacciones relativamente fuertes. Las últimas moléculas de agua en ser adsorbidas se sitúan en los espacios vacíos de la estructura, formando puentes de hidrógeno con las moléculas previamente adsorbidas o entre ellas para formar aglomerados. Así, la pendiente de la isoterma decrece progresivamente tendiendo al valor de saturación. El número de moléculas de saturación para el nitroprusiato de níquel es menor que en el nitroprusiato de cobalto (Tabla 10); este resultado es consistente con la relación que presentan estos materiales en el volumen de poro y el tamaño de celda (Tabla 2).

Se debe observar que la naturaleza energética de las moléculas de agua adsorbidas cambia, lo cual se verá reflejado en la temperatura de desorción de cada una de ellas. Se identifican tres tipos, las que se coordinan al metal, las cuales presentan las interacciones más fuertes con la estructura; las que se enlazan a las coordinadas por puentes de hidrógeno fuertes; y las que llenan los espacios vacíos, las cuales no se enlazan a las anteriores o lo hacen por medio de

puentes de hidrógeno débiles. Estos resultados coinciden con las distancias de enlace encontradas entre las moléculas de agua en las estructuras hidratadas de los nitroprusiatos de cobalto y níquel (Tabla 5). De acuerdo a lo reportado por Torres-García *et al.* en [27], la naturaleza energética de las primeras dos moléculas de agua adsorbidas es muy parecida, con una temperatura de desorción de 65°C. Mientras que la temperatura de desorción de las moléculas que presentan enlaces débiles es menor a 50°C.

4.2 Curvas de desorción

Se obtuvieron las curvas termogravimétricas para ambas muestras variando la cantidad de masa inicial y la velocidad de flujo de nitrógeno seco, una de estas curvas se ilustra en la Figura 13. Las características de las curvas obtenidas se presentan en la Tabla 11. Las curvas se estudiaron en el periodo isotérmico con el fin de determinar el coeficiente de difusión para un proceso lineal. Se buscó determinar el efecto de tres factores: cambio de la masa inicial (para descartar la resistencia en macro y mesoporos (ver sección 1.3), cambio en la velocidad del flujo de nitrógeno seco en la superficie (cambia la velocidad con que las moléculas de agua en la superficie del material pueden ser removidas) y cambio del metal ensamblador (lo cual cambia las características superficiales de los nanoporos). A partir de estas curvas se puede obtener información de la cantidad y naturaleza del agua cristalina desorbida durante el proceso isotérmico.

Tabla 11. Características del proceso isotérmico de las curvas termogravimétricas obtenidas para los materiales estudiados.

Muestra	Masa inicial* m_0 (mg)	Flujo N ₂ (ml/min)	Masa deshidratada m_{des} (mg)	Pérdida isotérmica m_{∞} (mg)	Pérdida isotérmica (%)	Moléculas de agua desorbidas (mol/mol)
NPCo-1	5.814±0.006	100	4.701±0.005	0.956±0.001	16.44	3.00
NPCo-2	6.804±0.007	100	5.436±0.005	1.145±0.001	16.83	3.09
NPCo-3	7.748±0.008	100	6.206±0.006	1.353±0.001	17.46	3.23
NPCo-4	6.447±0.006	200	5.284±0.005	1.039±0.001	16.11	2.93
NPNi-1	7.548±0.007	120	5.801±0.006	0.969±0.001	12.84	2.25
NPNi-2	12.21±0.01	120	9.343±0.009	1.837±0.001	15.04	2.70
NPNi-3	11.61±0.01	200	8.901±0.009	1.662±0.002	14.31	2.54

* La masa inicial corresponde al valor registrado al principio del proceso isotérmico.

Es importante mencionar que la masa inicial medida por la balanza (Tabla 1) y la masa inicial del proceso isotérmico (Tabla 11) son distintas. Esta diferencia se debe a que el equipo tarda un cierto tiempo en alcanzar la temperatura de 30°C para el proceso isotérmico, durante el cual la muestra está sometida a un flujo de nitrógeno seco. Por lo tanto, durante este tiempo ocurre una pérdida de agua que no pudo ser controlada. Ello se ve reflejado en la diferencia observada en las pérdidas isotérmicas porcentuales para muestras del mismo material (Tabla 11).

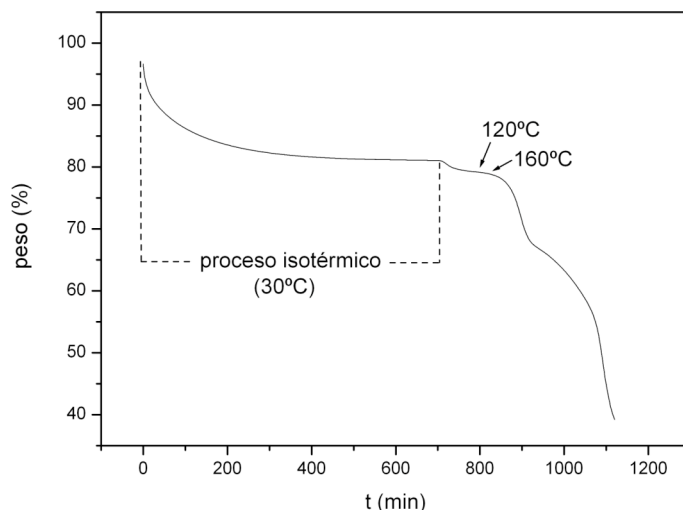


Figura 13. Curva termogravimétrica del nitroprusiato de cobalto, las condiciones de medición se describen en la Tabla 11 (muestra NPCo-1)

A partir de las curvas termogravimétricas (Figura 13) se pueden identificar las diferentes etapas del proceso de deshidratación de los materiales microporosos obtenidos. La primera pérdida de peso corresponde al proceso isotérmico a 30°C, el cual es estudiado en esta tesis. Durante este proceso se pierden aproximadamente tres moléculas de agua no coordinada por fórmula unidad (Tabla 11), las cuales se encuentran llenando los espacios vacíos de la estructura (ver sección 3.1). La segunda pérdida de peso corresponde a la desorción de las últimas dos moléculas de agua, este proceso comienza alrededor de los 60°C y termina cerca de los 120°C para el NPCo y 130°C para el NPNi. Una vez deshidratados, los complejos permanecen estables hasta cerca de los 150°C para el NPCo y 140°C para el NPNi, donde comienza el proceso de descomposición. La tercera pérdida de peso corresponde a la remoción del grupo NO y la cuarta a la remoción del grupo CN.

A partir de las curvas obtenidas se encontró que durante el proceso isotérmico se pierden aproximadamente 3 moléculas de agua para el nitroprusiato de cobalto y 2.5 moléculas para el nitroprusiato de níquel (Tabla 11). De acuerdo a los resultados de los refinamientos de estos materiales (sección 3.1, Tabla 2 y Tabla 4), el nitroprusiato de níquel presenta un tamaño de celda y dimensiones de poros y canales menores al nitroprusiato de cobalto. Como el proceso difusivo se ve limitado por el tamaño de los canales, se justifica que el número de moléculas liberadas por el nitroprusiato de níquel sea menor.

4.3 Modelo de difusión

La ecuación de difusión que describe un sistema de difusión isotérmica en un medio unidimensional semi-infinito donde la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración está determinado por el modelo de Langmuir es:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{D_0}{(1 - \lambda Q)^2} \frac{\partial q}{\partial x} \right] \quad (4.1)$$

donde el coeficiente de difusión tiene la forma:

$$D = \frac{D_0}{(1 - \lambda Q)^2} \quad (4.2)$$

siendo:

$$\lambda = \frac{q_\infty}{q_s} \quad \text{y} \quad Q = \frac{q}{q_\infty} \quad (4.3)$$

Suponiendo una condición inicial de saturación dentro del material y un equilibrio constante en la superficie del cristal (ℓ) manteniendo la concentración en cero para todo tiempo, las condiciones iniciales y de frontera que describen el sistema son:

$$\begin{aligned} q(x,0) &= q_s \quad , \quad x > 0 \\ q(\ell,t) &= 0 \quad , \quad t > 0 \\ \frac{\partial q}{\partial x}(0,t) &= 0 \quad , \quad \forall t \end{aligned} \quad (4.4)$$

La solución de la ecuación (4.1) con las condiciones (4.4) para un medio semi-infinito es obtenida por Fujita en [86] y Ruthven en [46]. Para los fines de este trabajo es necesaria la solución de la ecuación expresada en términos de la

cantidad de sustancia desorbida al tiempo t , la cual se obtiene integrando la concentración respecto al tiempo [87].

Debido a la morfología de las partículas obtenidas, es necesario transformar la solución obtenida para un medio semi-infinito de grosor 2ℓ a la de una partícula esférica de radio R . Ello se logra igualando la relación superficie-volumen para ambas morfologías de partícula, por medio del cambio de variable $\ell = R/3$. Así, la cantidad de sustancia desorbida al tiempo t en la frontera de una partícula esférica de radio R está dada por:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \exp\left[-3\kappa\sqrt{\frac{D_0 t}{R^2}}\right] \quad (4.5)$$

con:

$$\kappa = \sqrt{2\left(\frac{q_s}{q_\infty}\right)^2 \ln\left(\frac{q_s}{q_s - q_\infty}\right) - 2\frac{q_s}{q_\infty}} \quad (4.6)$$

donde m_t es la cantidad de sustancia desorbida al tiempo t , κ es una constante que depende de q_s y q_∞ , R es el radio de la partícula y D_0 es la difusividad intrínseca (ver ec. (1.5)), que es el parámetro desconocido.

Para obtener las curvas de pérdida de masa representadas por la ec. (4.5) se hizo el siguiente cambio de variable en las curvas termogravimétricas:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{m_0 - M_t}{M_t - M_\infty} \quad (4.7)$$

donde M_t es la masa restante de la muestra al tiempo t y M_∞ es la masa restante de la muestra al final del proceso isotérmico y m_0 es la masa al iniciar el proceso isotérmico (Tabla 11).

Así, se obtuvo una nueva gráfica (m_t/m_∞ vs. \sqrt{t}), la cual se ajustó con la ecuación:

$$y = 1 - e^{-bx} \quad (4.8)$$

donde b se relaciona con D_0 de la siguiente forma:

$$b = \frac{3\kappa\sqrt{D_0}}{R} \quad (4.9)$$

Un ejemplo del ajuste se muestra en la Figura 14, los valores de D_0 obtenidos para cada curva se presentan en la Tabla 12.

A partir de los valores obtenidos para D_0 (ec. (4.9)) se obtiene una nueva gráfica (D vs. Q) que representa el cambio del valor del coeficiente de difusión con la concentración en la superficie de la cristalita, de acuerdo a la ecuación (4.2), (Figura 15).

Uno de los factores más importantes en el análisis del fenómeno difusivo es la morfología de las cristalitas (ver sección 1.3.1), la cual juega un rol fundamental en la dependencia de la concentración con el tiempo. En los nitroprusiatos obtenidos las cristalitas tienen la misma forma (Figura 10), de manera que la variación de la concentración con el tiempo en ambos materiales puede ser descrita por la misma ecuación (4.5), donde la diferencia radica en las dimensiones de los cristales.

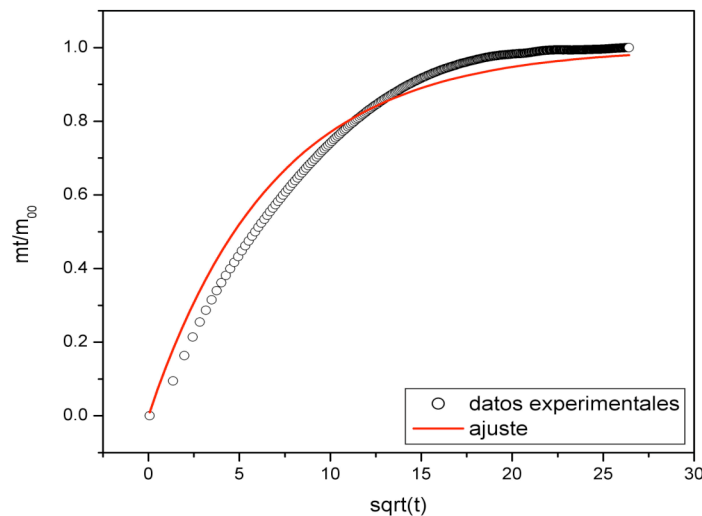


Figura 14. Un ejemplo del ajuste de la isoterma de desorción de acuerdo a la ecuación (4.8) para la muestra NPCo-1.

El modelo utilizado para ajustar las isotermas de desorción (ec. (4.5)) parte de la suposición que las isotermas de adsorción de agua pueden ser ajustadas de acuerdo al modelo de Langmuir. El modelo de Langmuir es un modelo muy sencillo utilizado para describir el proceso de adsorción en sólidos microporosos, el cual es válido en los casos donde la interacción adsorbato-adsorbato sea despreciable y la interacción adsorbato-adsorbente sea homogénea (ver sección 1.2) [43].

Las discrepancias observadas en el ajuste (Figura 14) se deben a que el sistema no cumple con todas las suposiciones del modelo de Langmuir. Este modelo supone que el calor de adsorción es el mismo en todos los sitios, sin embargo las

interacciones entre las moléculas adsorbidas y las obvias heterogeneidades superficiales pueden provocar que esta suposición no sea válida. Así mismo, el modelo no considera la influencia de las moléculas adsorbidas en la superficie del material. Por último, la suposición de que la interacción adsorbato-adsorbente es la misma en todos los casos no es apropiada para las estructuras obtenidas, ya que en el proceso de adsorción las moléculas de agua coordinada sirven como sitios activos para las moléculas de agua no coordinada, resultando en una adsorción heterogénea (ver sección 4.1).

Tabla 12. Resultados del ajuste de las isotermas de desorción de agua, se expone el valor de D_0 para cada curva.

Muestra	Flujo N_2 (ml/min)	Masa inicial (mg)	D_0 (m^2/s)	χ^2 reducido*
NPCo-1	100	5.814±0.006	1.55±0.04e ⁻²⁰	0.00144
NPCo-2	100	6.804±0.007	1.43±0.03e ⁻²⁰	0.00091
NPCo-3	100	7.748±0.008	1.24±0.02e ⁻²⁰	0.00132
NPCo-4	200	6.447±0.006	1.03±0.03e ⁻²⁰	0.00202
NPNi-1	120	7.538±0.007	2.9±0.1e ⁻²¹	0.00023
NPNi-2	120	12.21±0.01	2.52±0.06e ⁻²¹	0.00014
NPNi-3	200	11.61±0.01	1.73±0.05e ⁻²¹	0.00027

* Un buen ajuste corresponde a valores ≤ 1 .

Los valores de D_0 obtenidos para la difusión de agua en los nitroprusiatos (Tabla 12) difieren significativamente de los coeficientes de difusión de agua reportados para estructuras similares como las zeolitas A (10^{-11} a $10^{-9}m^2/s$) y los carbones microporosos (10^{-11} a $10^{-10}m^2/s$) [45] (ver sección 1.3). Las diferencias observadas en los valores del coeficiente de difusión se atribuyen a que las difusividades reportadas para las zeolitas A y los carbones microporosos corresponden al fenómeno difusivo durante la adsorción de agua, mientras que los coeficientes de difusión medidos en este trabajo corresponden al proceso de desorción. Como en todos estos materiales la difusividad no es constante, entonces la adsorción y desorción no son operaciones simétricas [46]. Por lo tanto, para hacer una comparación adecuada de los coeficientes de difusión en estos tres sistemas sería necesario calcularlos bajo procesos difusivos equivalentes. Sin embargo, en la literatura no se encontraron datos de coeficientes de difusión de agua medidos en el proceso de desorción en materiales microporosos.

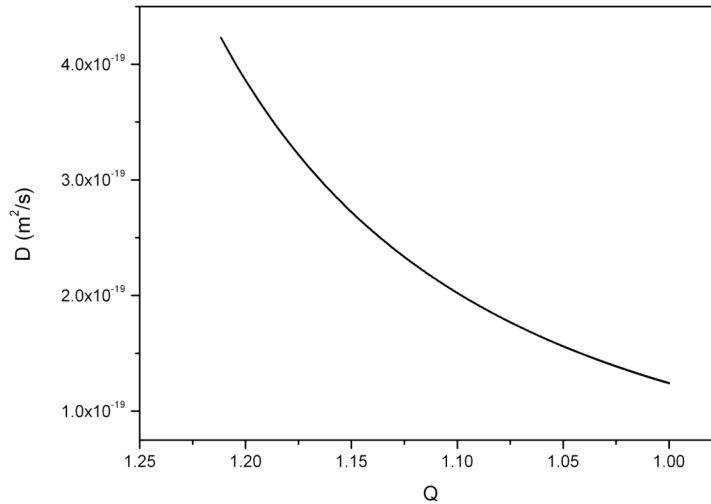


Figura 15. Representación de la variación del coeficiente de difusión con la concentración Q a lo largo del tiempo conforme a la ecuación (4.2), para la muestra NPCo-1

El coeficiente de difusión presenta un valor máximo al principio del proceso (para $q=q_s$), el cual comienza a decrecer a medida que disminuye la concentración en el material (Figura 15). Este comportamiento se debe a que la solución de la ecuación de difusión utilizada para ajustar las isotermas de desorción (4.5) sólo analiza el fenómeno difusivo en la frontera. De manera que el coeficiente de difusión dependerá solamente del gradiente de concentración, el cual decrece al disminuir la concentración dentro del material.

Es importante observar que el comportamiento del coeficiente de difusión con la concentración (ec. (4.5)) ha sido impuesto por la isoterma de adsorción. Por lo tanto, si los resultados se analizaran con un modelo distinto el comportamiento del coeficiente de difusión sería diferente. Sin embargo, el valor de D_0 calculado depende del material, por lo tanto éste será el mismo para cualquier modelo de difusión propuesto.

Analizando las curvas obtenidas para muestras con masas iniciales distintas (Figura 16), se encontró que las diferencias observadas entre ellas no son significativas, ya que la prueba de bondad de ajuste de las tres curvas respecto al promedio es menor al 0.005%. Por lo tanto, la difusión no depende del tamaño de la muestra, corroborando la hipótesis de que el proceso difusivo está controlado por la difusión en los microporos (ver sección 1.3).

El hecho de que el proceso difusivo sea independiente del tamaño de la muestra implica que la resistencia de macroporo es despreciable, por lo tanto el tamaño de los aglomerados no afectará el valor del coeficiente de difusión.

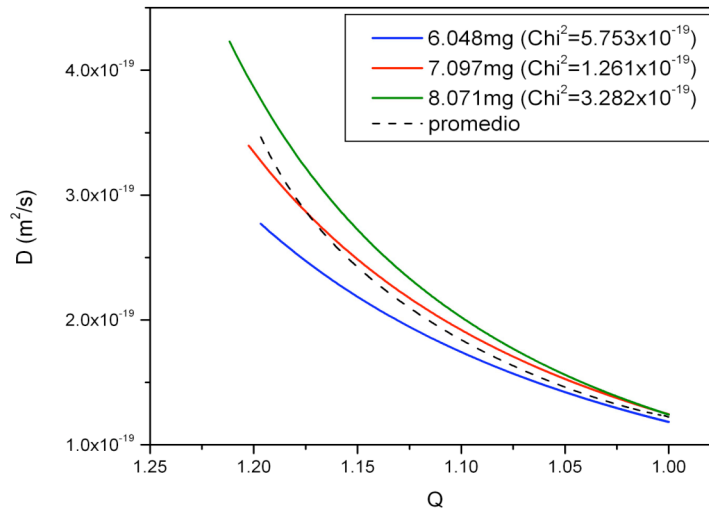


Figura 16. Representación de la variación del coeficiente de difusión con la concentración Q para diferentes masas iniciales, se muestra la χ^2 de la prueba de bondad de ajuste.

Al observar el comportamiento del coeficiente de difusión cuando se varía la velocidad del flujo de nitrógeno, o el metal de transición, se encontró que estos factores modifican de manera significativa el proceso difusivo.

La Figura 17 muestra la dependencia del coeficiente de difusión con la velocidad del flujo de nitrógeno seco en la superficie de la muestra, resultando en una disminución en el coeficiente de difusión al aumentar la velocidad del flujo. Cuando incrementa la velocidad del flujo aumenta el gradiente de concentración, lo cual promueve el flujo de agua hacia afuera del material; al mismo tiempo, se induce un flujo de nitrógeno hacia dentro del material, lo cual genera choques sobre la superficie. Estos choques obstaculizan la salida de las moléculas de agua, provocando que el proceso difusivo se vuelva más lento.

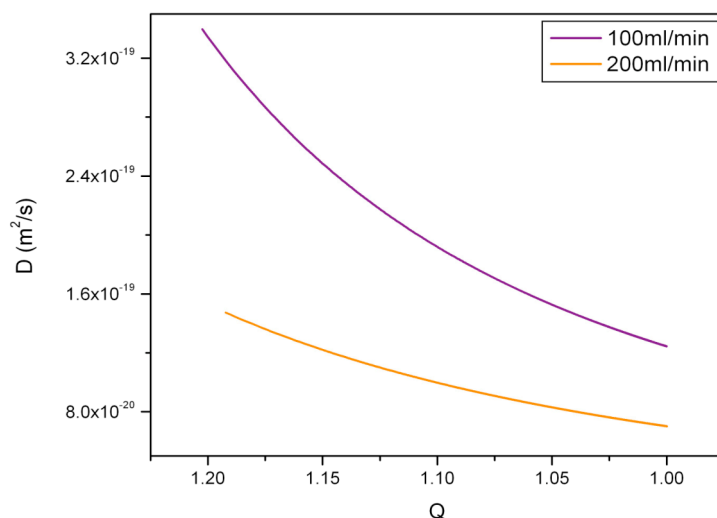


Figura 17. Representación de la variación del coeficiente de difusión con la concentración Q para diferentes velocidades de flujo.

Al cambiar el metal de transición se modifican las características superficiales de los poros, ello a su vez influirá en el proceso difusivo del material. Se encontró que el valor del coeficiente de difusión es menor para el nitroprusiato de níquel que para el de cobalto (Figura 18), con valores del orden de $10^{-19} \text{m}^2/\text{s}$ para el NPCo y $10^{-20} \text{m}^2/\text{s}$ para el NPNi.

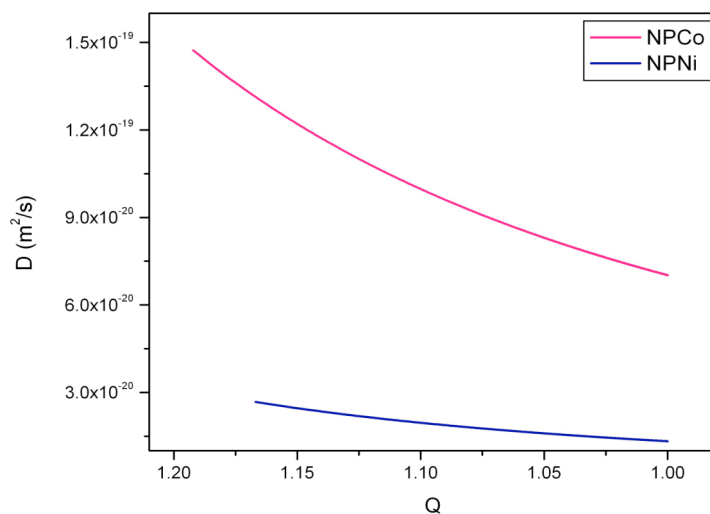


Figura 18. Representación de la variación del coeficiente de difusión con la concentración Q para el nitroprusiato de cobalto y el de níquel.

Los resultados observados en la Figura 18 pueden ser explicados por las interacciones dentro del material; el poder de polarización del níquel (3.858) es mayor al del cobalto (3.652), lo cual favorece su fuerte coordinación con especies polares como el agua. Las distancias de enlace calculadas entre las moléculas de agua dentro de las estructuras obtenidas (Tabla 5) son más cortas en el nitroprusiato de níquel y como en los puentes de hidrógeno la fuerza del enlace aumenta conforme su distancia se acorta [83], se puede afirmar que en el nitroprusiato de níquel las moléculas de agua están más fuertemente enlazadas que en el nitroprusiato de cobalto.

De acuerdo al modelo de difusión por saltos, el tiempo de retardo en cada sitio es proporcional a la suma de las interacciones adsorbato-adsorbente [45]. En las estructuras de los nitroprusiatos las moléculas de agua solamente interactúan en los sitios donde se encuentra el metal, de manera que las distancias recorridas por las moléculas de agua de sitio en sitio corresponden al tamaño de celda de los enrejados. Como el nitroprusiato de níquel presenta tamaños de celda menores (Tabla 2), la distancia entre los sitios de interacción disminuye, lo cual debe favorecer el proceso difusivo. Sin embargo, la interacción de las moléculas difusivas es mayor con el níquel, lo cual a su vez obstaculiza el proceso difusivo. Como el coeficiente de difusión en el nitroprusiato de níquel es menor que en el nitroprusiato de cobalto (Figura 18, Tabla 12), se puede concluir que en los nitroprusiatos cúbicos el grado de interacción de la molécula difusiva con el sitio tiene un efecto mayor sobre el fenómeno difusivo que la distancia que separa los sitios. Por lo tanto, se puede afirmar que el coeficiente de difusión disminuirá al aumentar la interacción adsorbato-adsorbente.

En base al modelo de difusión por saltos, otro factor que puede afectar el proceso difusivo es el tamaño de las ventanas de acceso a los poros. Es de esperarse que al disminuir el tamaño de la ventana se genere un efecto de cuello de botella, provocando así una disminución en el coeficiente de difusión. Los tamaños de ventana en las estructuras obtenidas son de 3.5265(3)Å en el nitroprusiato de cobalto y 3.4820(3)Å en el nitroprusiato de níquel (Tabla 4), de manera que el efecto del tamaño de ventana en el coeficiente de difusión debe ser mayor en el NPNi.

El diámetro cinético de la molécula de agua es de 2.65Å [88], de manera que las ventanas son 33% más grandes que su diámetro en el NPCo y 31% en el NPNi. Como en ambas estructuras los tamaños de ventana son significativamente mayores al diámetro cinético de la molécula difusiva, y la diferencia porcentual en

los tamaños de ventana es muy pequeña, se puede afirmar que en los nitroprusiatos cúbicos el tamaño de ventana no afectará significativamente el fenómeno de difusión de agua.

Conforme a lo discutido en los párrafos anteriores, se puede asegurar que lo que determina la diferencia en los coeficientes de difusión de agua de los nitroprusiatos cúbicos es el campo de adsorción producido por el metal ensamblador. Esta conclusión se fundamenta en que el material con un menor coeficiente de difusión presenta una mayor interacción con las moléculas difusivas.

4.4 Hacia un mejor modelo de difusión

Como parte del trabajo realizado en esta tesis se propone un nuevo modelo de difusión, el cual parte de la suposición que la forma de la isoterma de adsorción de equilibrio corresponde al modelo de Langmuir-Freundlich. En esta sección se justifica la propuesta de este nuevo modelo a través de una comparación con el modelo de Langmuir, argumentando que el modelo de Langmuir-Freundlich permite un mejor ajuste de las isotermas de adsorción en microporos. El desarrollo preliminar realizado para obtener la ecuación de difusión a partir de este modelo se presenta en el apéndice III.

Modelo de Langmuir:

$$\frac{n_{ad}}{n_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (4.10)$$

Modelo de Langmuir-Freundlich:

$$P = P_{0.5} \left(\frac{n_{ad}}{n_m - n_{ad}} \right)^g \quad (4.11)$$

donde donde P es la presión, n_{ad} es la cantidad adsorbida, n_m es la capacidad límite de los microporos, K es la constante de equilibrio de Langmuir, $P_{0.5}$ es la presión de equilibrio para la cual el número de moléculas adsorbidas equivale a $n_m/2$ y g es una constante que mide la idealidad de la solución.

En la Tabla 13 se presentan los resultados de los ajustes de las isotermas de adsorción de agua de los nitroprusiatos de cobalto y níquel a partir del modelo de Langmuir (ec. (4.10)) y del nuevo ajuste basado en el modelo de Langmuir-Freundlich (ec. (4.11)), los ajustes se presentan en la Figura 19. Las gráficas

fueron ajustadas para presiones relativas menores a 0.4, con el fin de garantizar que el proceso medido correspondiera sólo a la adsorción de microporo, y no se viera afectado por otros fenómenos como la condensación capilar. Se determinó el número máximo de moléculas adsorbidas en el enrejado (n_s), correspondiente a la presión de saturación.

Tabla 13. Comparación del ajuste de las isothermas de adsorción de agua de acuerdo al modelo de Langmuir y al modelo de Langmuir-Freundlich.

Estructura	modelo de Langmuir			
	n_m (mmol/g)	K (1/Torr)	n_s (mmol/g)	n_s (mol/mol)
NPCo	18.3±0.4	1.4±0.1	17.7±0.4	4.9±0.1
NPNi	16.6±0.3	1.6±0.2	16.2±0.4	4.4±0.1

Estructura	modelo de Langmuir-Freundlich				
	n_m (mmol/g)	$P_{0.5}$ (Torr)	g	n_s (mmol/g)	n_s (mol/mol)
NPCo	22.6±0.6	1.2±0.1	1.721±0.001	19.0±0.3	5.2±0.1
NPNi	24.9±0.6	2.1±0.3	2.542±0.001	17.7±0.2	4.9±0.1

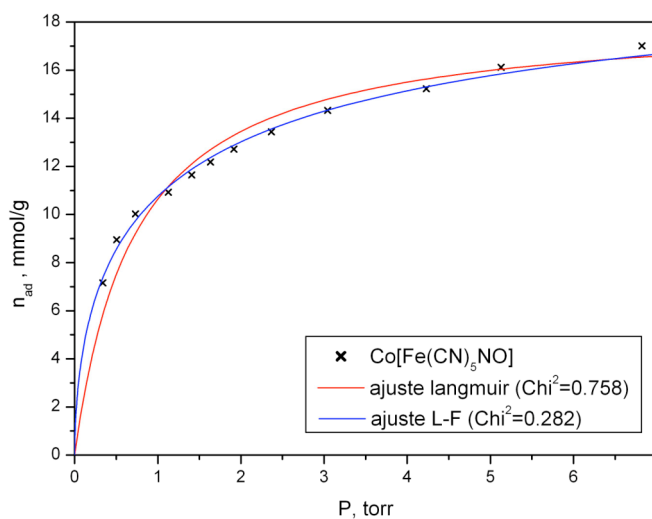


Figura 19. Ajustes de las isothermas de adsorción de agua a partir de los modelos de Langmuir y de Langmuir-Freundlich.

De acuerdo a la prueba de bondad de ajuste para el modelo de Langmuir-Freundlich, la probabilidad de rechazar la hipótesis nula de que el modelo describe los datos es 6.4×10^{-8} . Para el modelo de Langmuir esta probabilidad es 1.2×10^{-5} .

Aunque para ambos modelos la probabilidad de rechazar la hipótesis nula es baja, justificando su validez, la diferencia entre ellas es de tres órdenes de magnitud, reflejando una probabilidad significativamente menor en el ajuste de Langmuir-Freundlich respecto al ajuste de Langmuir.

En el modelo de Langmuir-Freundlich (ec. (4.11)) el valor de g está asociado con la idealidad de la solución. Para $g=1$, se reduce al modelo de Langmuir (ec. (4.10)), el cual representa un sistema ideal con cavidades abiertas independientes que intercambian energía y partículas, suponiendo una adsorción sin interacciones laterales y donde todos los sitios de adsorción tienen la misma energía. Así, un valor de $g>1$ en el ajuste de Langmuir-Freundlich cuantifica cómo se desvía la solución de la idealidad. Debido a que el sistema estudiado no satisface todas las condiciones del modelo de Langmuir, es de esperarse que este pueda ajustarse mejor con un modelo más general como lo es el de Langmuir-Freundlich. El valor de g obtenido para ambos materiales (Tabla 13) es significativamente diferente a uno, corroborando esta suposición.

Por otro lado, el modelo de Langmuir parte de la suposición que los poros tienen una sola energía de adsorción, lo cual para este sistema es poco probable al haber varios tipos de aguas adsorbidas en la estructura (ver sección 4.1). El modelo de Langmuir-Freundlich parte de una solución de vacancias que considera una distribución de interacciones adsorbato-adsorbente. Como la estructura de los nitroprusiatos presenta cavidades de distintos tamaños y entornos, que tienen distintos tipos de interacciones con las moléculas adsorbidas (Figura 8), es de esperarse que este modelo sea más adecuado para describir el comportamiento de adsorción en este tipo de materiales [28].

A partir de estos resultados se puede concluir que un modelo de difusión basado en el modelo de adsorción de Langmuir-Freundlich permitirá una mejor interpretación de los fenómenos difusivos que ocurren en los materiales microporosos. Sin embargo, la solución de esta ecuación está aún en proceso.

Capítulo 5

Estudio del almacenamiento de compuestos volátiles orgánicos

En este capítulo se estudia el almacenamiento de los vapores de los alcoholes: metanol y etanol; los compuestos aromáticos: benceno, tolueno y xileno; y los n-alcanos: n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano, de los nitroprusiados de cobalto y níquel.

En la Tabla 14 se muestran los coeficientes de partición K_1 y K_2 y la variable auxiliar D' relacionada con el coeficiente de difusión global, estimados de acuerdo al modelo descrito por la ecuación (2.9).

Tabla 14. Coeficientes de partición K_1 y K_2 y variable auxiliar D' .

Estructura	Adsorbato	K_1 (cm^3/m^2)	K_2 ($\text{cm}^6/\text{m}^2 \cdot \mu\text{mol}$)	D' (m^2/s)
NPCo	n-pentano (C_5H_{12})	35.268	0.2648	2.36×10^{-5}
	n-hexano (C_6H_{14})	78.698	0.3491	1.45×10^{-5}
	n-heptano (C_7H_{16})	86.489	0.4863	3.58×10^{-5}
	n-octano (C_8H_{18})	102.65	1.2681	1.78×10^{-5}
	n-nonano (C_9H_{20})	94.687	3.5698	1.36×10^{-5}
	n-decano ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)	426.43	9.1458	2.54×10^{-5}
NPNi	n-pentano (C_5H_{12})	146.69	0.3146	1.67×10^{-5}
	n-hexano (C_6H_{14})	159.36	0.5982	1.56×10^{-5}

El primer coeficiente de partición del virial K_1 está relacionado con la interacción adsorbato-adsorbente. Los valores calculados son mayores en el nitroprusiato de níquel que en el nitroprusiato de cobalto, lo cual se puede explicar a partir del poder polarizante del metal ensamblador, el cual es mayor para el níquel [82].

En el estudio de adsorción de n-alcanos del nitroprusiato de cobalto se observa que el valor del parámetro K_1 tiende a crecer con el número de átomos de carbono en el adsorbato. Al aumentar el número de átomos de carbono aumenta el número de átomos de hidrógeno, incrementando la probabilidad de la presencia de dipolos momentáneos o fuerzas de London, las cuales son las responsables de las interacciones adsorbato-adsorbente.

El segundo coeficiente de partición del virial K_2 presenta una correlación positiva con el número de átomos de carbono. Ello sugiere que la interacción adsorbato-adsorbato es mayor que la interacción adsorbato-adsorbente en la fase adsorbida, debido al número de sitios energéticos donde se realiza la interacción.

Los valores obtenidos para la variable auxiliar relacionada con el coeficiente de difusión, D' , son similares a los reportados para carbones activados con una polaridad superficial similar [89], ambos encontrándose en el orden de $10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$. Este hecho confirma la validez de los ajustes realizados.

Los perfiles de los picos cromatográficos correspondientes a n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano en el nitroprusiato de níquel fueron muy estrechos en las condiciones utilizadas, lo cual impidió su estudio con el modelo propuesto (ec. (2.9)). Estos estudios deberán repetirse posteriormente en condiciones cromatográficas diferentes.

En el estudio de adsorción de los compuestos aromáticos en los nitroprusiats de cobalto y níquel obtenidos se registraron picos cromatográficos muy estrechos, los cuales no pudieron ser ajustados de acuerdo al modelo propuesto. Estos resultados deberán repetirse posteriormente en condiciones cromatográficas diferentes.

En el estudio de adsorción de los alcoholes en los nitroprusiats de cobalto y níquel obtenidos se registraron picos cromatográficos muy estrechos que no pudieron ser ajustados con el modelo propuesto. Al terminar el experimento, se observó un oscurecimiento del material. Los estudios de DRX del sólido resultante demostraron que no ocurrió descomposición alguna del nitroprusiato original (Figura 20). Ello sugiere que pudo haber ocurrido una descomposición de los adsorbatos. Por lo tanto, estos enrejados no deben ser utilizados como adsorbentes o tamices de estos compuestos.

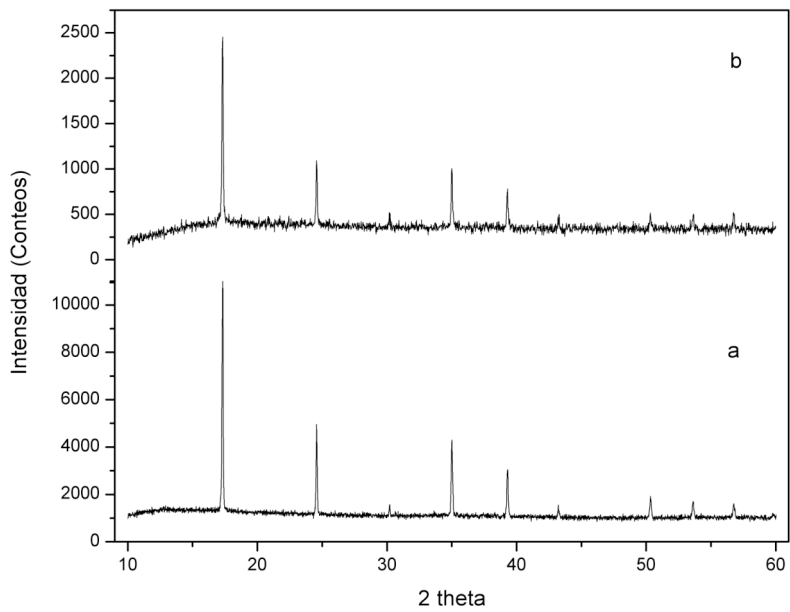


Figura 20. Comparación de los patrones de DRX del nitroprusiato de cobalto antes (a) y después (b) del estudio de adsorción de los alcoholes.

Conclusiones

1. Los nitroprusiatos de cobalto y níquel presentan una morfología de cristalita que puede ser aproximada a una esfera. Su diámetro depende del metal ensamblador, siendo este de 498(11)Å para el NPCo y 195(5)Å para el NPNi.
2. A partir del análisis de las micrografías de los materiales obtenidos por microscopia electrónica se encontró que los aglomerados del nitroprusiato de cobalto son de forma irregular y dimensiones más grandes que los del nitroprusiato de níquel, los cuales son más pequeños y aproximadamente esféricos. Los primeros presentan una distribución de tamaños desde 1500Å hasta unos 6µm, donde la mayoría son mayores a los 4000Å. En el nitroprusiato de níquel los aglomerados varían entre los 1000Å hasta unos 2µm.
3. Los valores de la difusividad intrínseca (D_0) calculados para la desorción de agua fueron del orden de $10^{-20} \text{m}^2/\text{s}$ para el nitroprusiato de cobalto y $10^{-21} \text{m}^2/\text{s}$ para el nitroprusiato de níquel. Esta diferencia se atribuye al poder polarizante del metal ensamblador involucrado, el cual determina la intensidad de interacción del enrejado con las moléculas de agua.
4. A partir del estudio del fenómeno de desorción de agua en los nitroprusiatos cúbicos se puede asegurar que lo que determina la diferencia en los coeficientes de difusión de agua de los nitroprusiatos cúbicos es el campo de adsorción producido por el metal ensamblador. Esta conclusión se fundamenta en que el material con un menor coeficiente de difusión presenta una mayor interacción con las moléculas difusivas.
5. El modelo de Langmuir-Freundlich arrojó un mejor ajuste de las isothermas de adsorción que el modelo de Langmuir, por lo cual se puede concluir que un modelo de difusión basado en el modelo de Langmuir-Freundlich permitirá una mejor interpretación de los fenómenos difusivos que ocurren en los materiales microporosos.
6. Los coeficientes de difusión calculados para los n-alcanos en los nitroprusiatos de cobalto y níquel son del orden de $10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$.
7. Los nitroprusiatos de cobalto y níquel no deben ser utilizados como adsorbentes o tamices de alcoholes ya que dichos sorbatos parecen descomponerse bajo las condiciones necesarias para el estudio.

Recomendaciones

1. Extender el estudio realizado a enrejados de diferentes simetrías, como por ejemplo los nitroprusiatos ortorrómbicos (obtenidos con manganeso, cadmio, hierro y zinc).
2. Resolver la ecuación de difusión en base al modelo de Langmuir-Freundlich para estudiar el fenómeno de desorción y determinar los coeficientes de difusión con una mayor precisión.
3. Extender el estudio de desorción (o desolvatación) para otros materiales microporosos potencialmente útiles en el almacenamiento de moléculas pequeñas, como los enrejados metal orgánicos (MOF).
4. Estudiar el almacenamiento de los n-alcanos y compuestos aromáticos en condiciones cromatográficas distintas para determinar la potencialidad de los nitroprusiatos cúbicos como adsorbentes o tamices de estos compuestos.
5. Preparar y publicar un artículo científico con los resultados obtenidos en una revistas de alto factor de impacto.

Bibliografía

1. Caro, J., Bülow, M., Schirmer, W., Kärger, J., Heink, W., Pfeifer, H. and Petrowitschzdanov, S. (1985) "Microdynamics of methane, ethane and propane in ZSM-5 type zeolites." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, **81**, 2541-2550.
2. Favre, D.E., Schaefer, D.J., Auerbach, S.M. and Chmelka, B.F. (1998) "Direct measurement of intercage hopping in strongly adsorbing guest-zeolite systems." *Physical Review Letters*, **81**, 26, 5852.
3. Hayashi, H., Côté, A., Furukawa, A., O'Keefe, M. and Yaghi, O.M. (2007) "Zeolite A imidazolate frameworks." *Nature Materials*, **6**, 501-506.
4. Cai, Q., Buts, A., Seaton, N. and Biggs, M. (2005) "Molecular simulation of gas transport in nanoporous carbons." *Diffusion Fundamentals*, **2**, 11, 1-2.
5. Chen, X.S., McEnaney, B., Mays, T.J., Alcaniz-Monge, J., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A. (1997) "Theoretical and experimental studies of methane adsorption on microporous carbons." *Carbon*, **35**, 9, 1251-1258.
6. Nechaev, Y.S. (2005) "Mechanisms of hydrogen sorption, solubility and diffusivity in carbon nanomaterials, relevance to the on-board storage problem." *Diffusion Fundamentals*, **2**, 100, 1 - 2.
7. Barton, T.J., Bull, L.M., Klemperer, W.G., Loy, D.A., McEnaney, B., Misono, M., Monson, P.A., Pez, G., Scherer, G.W., Vartuli, J.C. and Yaghi, O.M. (1999) "Tailored porous materials." *Chemistry of Materials*, **11**, 2633-2656.
8. Boxhoorn, G., Moolhuysen, J., Coolegem, J.G.F. and van Santen, R.A. (1985) "Cyanometallates: an underestimated class of molecular sieves." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **19**, 1305 - 1307.
9. Davis, M.E. (2002) "Ordered porous materials for emerging applications." *Nature*, **417**, 6891, 813-821.

10. Eddaoudi, M., Li, H. and Yaghi, O.M. (2000) "Highly porous and stable metal-organic frameworks: structure design and sorption properties." *Journal of the American Chemical Society*, **122**, 1391-1397.
11. Kaye, S.S. and Long, J.R. (2005) "Hydrogen storage in the dehydrated prussian blue analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)." *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 6506-6507.
12. Mallouk, T.E. (1997) "Crowns get organized." *Nature*, **387**, 6631, 350-351.
13. Yaghi, O.M., Li, H., Davis, C., Richardson, D. and Groy, T.L. (1998) "Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids." *Accounts of Chemical Research*, **31**, 8, 474-484.
14. Zhang, J., Williams, M.E., Keefe, M.H., Morris, G.A., Nguyen, S.T. and Hupp, J.T. (2002) "Molecular sieving and thin film transport by molecular materials featuring large component cavities." *Electrochemical and Solid-State Letters*, **5**, 5, E25-E28.
15. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keefe, M. and Yaghi, O.M. (2002) "Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage." *Science*, **295**, 469-472.
16. Culp, J.T., Matranga, C., Smith, M., Bittner, E. and Bockrath, B. (2006) "Hydrogen storage properties of metal nitroprussides $M[Fe(CN)_5NO]$, (M = Co, Ni)." *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 8325-8328.
17. Benavente, J.A., de Morán, O.E., Piro, O.E., Castellano, E.E. and Aymonino, P.J. (1997) "Crystal and anion structure, TGA, DTA, and infrared and Raman spectra of manganese(II) nitroprusside dihydrate, $Mn[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$." *Journal of Chemical Crystallography*, **27**, 6, 343-352.
18. Mullica, D.F., Sappenfield, E.L., Tippin, D.B. and Leschnitzer, D.H. (1989) "Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure analysis of zinc nitrosylpentacyanoferrate trihydrate, $ZnFe(CN)_5NO \cdot 3H_2O$." *Inorganica Chimica Acta*, **164**, 1, 99-103.

19. Mullica, D.F., Tippin, D.B. and Sappenfield, E.L. (1990) "The crystal structure of two nitroprussides: $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$." *Inorganica Chimica Acta*, **174**, 1, 129-135.
20. Mullica, D.F., Tippin, D.B. and Sappenfield, E.L. (1991) "Synthesis, spectroscopic studies and x-ray crystal structure analysis of cobalt nitroprusside, $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$." *Journal of Coordination Chemistry*, **24**, 83-91.
21. Gómez, A., Reguera, E. and Cranswick, L.M.D. (2001) "The structure of two orthorhombic nitroprussides: $\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$." *Polyhedron*, **20**, 165-170.
22. Gómez, A., Rodríguez-Hernández, J. and Reguera, E. (2007) "Crystal structures of cubic nitroprussides: $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M=Fe,Co,Ni). Obtaining structural information from the background." *Powder Diffraction*, **22**, 1, 27-34.
23. Gómez, A., Rodríguez-Hernández, J. and Reguera, E. (2004) "Unique coordination in metal nitroprussides: The structure of $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$." *Journal of Chemical Crystallography*, **34**, 12, 893-903.
24. Reguera, E., Dago, A., Gómez, A. and Bertrán, J.F. (1996) "Structural changes in insoluble metal nitroprussides on ageing." *Polyhedron*, **15**, 18, 3139-3145.
25. Rodríguez-Hernández, J., Reguera, E. and Gómez, A. (2005) "Crystal structure of orthorhombic ferrous nitroprusside: $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$." *Powder Diffraction*, **20**, 1, 27-32.
26. Rodríguez-Hernández, J., Reguera, E., Mir, M. and Mascarenhas, Y.P. (2007) "Crystal structures of three anhydrous nitroprussides: $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (M=Mn,Zn,Cd)." *Powder Diffraction*, **22**, 1, 40-46.
27. Torres-García, E., Balmaseda, J., del Castillo, L.F. and Reguera, E. (2006) "Thermal evolution of microporous nitroprussides on their dehydration process." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **86**, 2, 371-377.

28. Balmaseda, J., E. Reguera, A. Gomez, J. Roque, C. Vazquez and Autie, M. (2003) "On the microporous nature of transition metal nitroprussides." *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 11360-11369.
29. Balmaseda, J. (2003) "Evaluación de la estructura superficial y los potenciales de adsorción en materiales formados a partir del ensamblaje de los bloques moleculares: [Fe(CN)6] y [Fe(CN)5NO]." Tesis de Doctorado. *Instituto de Materiales y Reactivos*. Universidad de La Habana, La Habana.
30. Kuyper, J. and Boxhoorn, G. (1987) "Hexacyanometallate salts used as alkene-oxide polymerization catalysts and molecular sieves." *Journal of Catalysis*, **105**, 1, 163-174.
31. Cartraud, P., Cointot, A. and Renaud, A. (1981) "Zeolitic properties of mixed hexacyanoferrate(II) : K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂.xH₂O." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, **77**, 1561-1567.
32. McCusker, L.B., Liebau, F. and Engelhardt, G. (2001) "Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts." *Pure Applied Chemistry*, **73**, 2, 381-394.
33. Pukazhselvan, D., Sterlin Leo Hudson, M., Gupta, B.K., Shaz, M.A. and Srivastava, O.N. (2006) "Investigations on the desorption kinetics of Mm-doped NaAlH₄." *Journal of Alloys and Compounds*, **439**, 243-248.
34. Yaghi, O.M., Li, G. and Li, H. (1995) "Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework." *Nature*, **378**, 6558, 703-706.
35. Katz, A. and Davis, M.E. (2000) "Molecular imprinting of bulk, microporous silica." *Nature*, **403**, 6767, 286-289.
36. Seo, J.S., Whang, D., Lee, H., Jun, S.I., Oh, J., Jeon, Y.J. and Kim, K. (2000) "A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis." *Nature*, **404**, 6781, 982-986.
37. Bosch, P. (2003) "La zeolita, una piedra que hierve." *Materiales Avanzados*, **1**, 15-22.

38. Rowsell, J.L.C. and Yaghi, O.M. (2004) "Metal–organic frameworks: a new class of porous materials." *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**, 3-14.
39. Martínez-García, R., Reguera, E., Balmaseda, J., Ramos, G. and Yee-Madeira, H. (2004) "On the crystal structures of some nickel hexacyanoferrates (II,III)." *Powder Diffraction*, **19**, 3, 284-291.
40. Ruthven, D.M. (1984) *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, New York.
41. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, F. and Siemieniewska, T. (1985) "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity." *Pure & Applied Chemistry*, **57**, 4, 603-619.
42. Gregg, S.J. (1982) *Adsorption, surface area and porosity*. Academic, London.
43. Roque-Malherbe, R.M.A. (2007) *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*. CRC Press, Boca Raton.
44. Kärger, J., Vasenkov, S. and Auerbach, S.M. (2002) Diffusion in zeolites. In Auerbach, S.M., Carrado, K.A. and Dutta, P.K. (eds.), *Handbook of Zeolite Catalysts and Microporous Materials*. Marcel-Dekker Inc., New York.
45. Kärger, J. and Ruthven, D.M. (1992) *Diffusion in zeolites and other microporous solids*. John Wiley & Sons, New York.
46. Ruthven, D.M. (2004) "Sorption kinetics for diffusion-controlled systems with a strongly concentration-dependent diffusivity." *Chemical Engineering Science*, **59**, 4532-4545.
47. Nava, J.A. (2006) "Descripción física de la desorción del agua en materiales nano estructurados de nitrosil pentaciano ferratos." Tesis de Licenciatura. *Facultad de Ciencias*. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.
48. Ropp, R.C. (2003) *Solid state chemistry*. Elsevier, Amsterdam.
49. Allen, T. (2003) *Powder sampling and particle size determination*. Elsevier, Amsterdam.

50. Yaghi, O.M. and Li, H. (1995) "Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels." *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 41, 10401-10402.
51. Robinson, F. and Zaworotko, M.J. (1995) "Triple interpenetration in [Ag(4,4-bipyridine)][NO₃], a cationic polymer with a three-dimensional motif generated by self-assembly of T-shaped building blocks." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 2413 - 2414.
52. Gardner, G.B., Venkataraman, D., Moore, J.S. and Lee, S. (1995) "Spontaneous assembly of a hinged coordination network." *Nature*, **374**, 6525, 792-795.
53. Yaghi, O.M., Li, H. and Groy, T.L. (1996) "Construction of porous solids from hydrogen-bonded metal complexes of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid." *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 9096-9101.
54. Zaworotko, M.J. (1997) "Cooperative bonding affords a holesome story." *Nature*, **386**, 6622, 220-221.
55. Pérez, C. (2007) "Preparación y caracterización de materiales moleculares porosos potencialmente útiles para almacenar hidrógeno." Tesis de Maestría. *Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada*. Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México.
56. Iwamoto, T., Nishikiori, S. and Kitazawa, T. (1995) "Mineralomimetic chemistry of cyanometallates." *Supramolecular Chemistry*, **6**, 1, 179-186.
57. Ayrault, S., Loos-Neskovic, C., Fedoroff, M. and Garnier, E. (1994) "Copper hexacyanoferrates: preparation, composition and structure." *Talanta*, **41**, 9, 1435-1452.
58. Loos-Neskovic, C., Fedoroff, M. and Mecherri, M.O. (1990) "Ion fixation kinetics and column performance of nickel and zinc hexacyanoferrates(II)." *Analyst*, **115**, 981 - 987.
59. Reguera, E., Fernández-Bertrán, J., Díaz, C. and Molerio, J. (1992) "Behaviour of prussian blue during its interaction with ozone." *Hyperfine Interactions*, **73**, 3, 285-294.

60. Reguera, E., Fernandez-Bertran, J. and Duque, J. (1994) "On the interactions of ozone with manganous hexacyanoferrates." *Polyhedron*, **13**, 3, 479-484.
61. Reguera, E., Balmaseda, J., Rodríguez-Hernández, J., Autie, M., Gordillo, A. and Yee-Madeira, H. (2004) "Behavior of microporous nitroprussides in presence of ammonia." *Journal of Porous Materials*, **11**, 219-228.
62. Gómez, A. (2002) "Resolución de estructuras cristalinas en materiales moleculares derivados del azul de prusia a partir de patrones de difracción de polvos." Tesis de Doctorado. *Instituto de Materiales y Reactivos*. Universidad de La Habana, La Habana.
63. Rodríguez-Hernández, J. (2004) "Potencialidades de la función de distribución radial y la dispersión difusa en la resolución de estructuras cristalinas. Aplicación al estudio estructural de nitroprusiatos." Tesis de Maestría. *Instituto de Materiales y Reactivos*. Universidad de La Habana, La Habana.
64. Pecharsky, V.K. and Zavalij, P.Y. (2005) *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer, New York.
65. Le Bail, A., Duroy, H. and Fourquet, J.L. (1988) "Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction." *Materials Research Bulletin*, **23**, 3, 447-452.
66. Rietveld, H.M. (1969) "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 2, 65-71.
67. Martini, S. and Herrera, M.L. (2002) "X-ray diffraction and crystal size." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **79**, 3, 315-316.
68. Scardi, P. and Leoni, M. (2001) "Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems." *Acta Crystallographica Section A*, **57**, 604-613.
69. Cullity, B.D. (1978) *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley, USA.
70. Klug, A.P. and Alexander, L.E. (1974) *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. John Wiley & Sons, New York.

71. Hall, B.D., Zanchet, D. and Ugarte, D. (2000) "Estimating nanoparticle size from diffraction measurements." *Journal of Applied Crystallography*, **33**, 6, 1335-1341.
72. Patterson, A.L. (1939) "The Scherrer formula for X-ray particle size determination." *Physical Review*, **56**, 10, 978-982.
73. Scardi, P., Leoni, M. and Delhez, R. (2004) "Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review." *Journal of Applied Crystallography*, **37**, 3, 381-390.
74. Krill, C.E. and Birringer, R. (1998) "Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis." *Philosophical Magazine A*, **77**, 3, 621-640.
75. Rodríguez-Carvajal, J. (1993) "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction." *Physica B: Condensed Matter*, **192**, 1-2, 55-69.
76. Roisnel, T. and Rodríguez-Carvajal, J. (2000) WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum. In Delhez, R. and Mittenmeijer, E.J. (eds.), *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, pp. 118-123.
77. Werner, P.-E., Eriksson, L. and Westdahl, M. (1985) "TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries." *Journal of Applied Crystallography*, **18**, 367-370.
78. Boultif, A. and Louer, D. (1991) "Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method " *Journal of Applied Crystallography*, **24**, 987-993.
79. Wolff, P.M. (1968) "A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing " *Journal of Applied Crystallography*, **1**, 108-113.
80. Guiochon, G., Jaulmes, A., Vidal-Madjar, C. and Ladurelli, A. (1984) "Study of peak profiles in nonlinear gas chromatography. 1. Derivation of a theoretical model." *Journal of Physical Chemistry*, **88**, 5379-5385.
81. Zhang, Y. (1982) "Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids." *Inorganic Chemistry*, **21**, 11, 3889-3893.

82. Shannon, R. (1976) "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides." *Acta Crystallographica Section A*, **32**, 5, 751-767.
83. Brown, I.D. (1976) "On the geometry of O-H...O hydrogen bonds." *Acta Crystallographica*, **A32**, 24.
84. Desiraju, G.R. (2002) "Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders." *Accounts of Chemical Research*, **35**, 565-573.
85. Balmaseda, J., Reguera, E., Rodríguez-Hernández, J., Reguera, L. and Autie, M. (2006) "Behavior of transition metals ferricyanides as microporous materials." *Microporous and Mesoporous Materials*, **96**, 222-236.
86. Fujita, H. (1952) "The exact pattern of a concentration-dependent diffusion in a semi-infinite medium. Part II." *Textile Research Journal*, 823-827.
87. Crank, J. (1957) *The mathematics of diffusion*. Clarendon, Oxford.
88. Breck, D.W. (1984) Adsorption by dehydrated zeolite crystals. In *Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry, and use*. J. Wiley, New York.
89. Guiochon, G., Jaulmes, A., Vidal-Madjar, C. and Ladurelli, A. (1984) "Study of peak profiles in nonlinear gas chromatography. 2. Determination of the curvature of isotherms at zero surface coverage on graphitized carbon black." *Journal of Physical Chemistry*, **88**, 5385-5391.

Presentación en congresos

Balmaseda, J., Reguera, E., Nava, J. A., Vera-Cruz, P., del Castillo, L. F., “Adsorption of gases and vapors of small molecules on nitroprussides”, Poster presentado en el congreso: FOA9, 9th international conference on Fundamentals of Adsorption, May 20-25, 2007 Giardini Naxos, Sicily – Italy.

Vera-Cruz, P., del Castillo, L. F., Rodríguez-Hernández, J., Reguera E., Balmaseda, J., “Estructura y grado de hidratación en cianometalatos romboédricos”, Poster presentado en el congreso: Materia 2007, Octubre 7-12, Morelia, Michoacán – México.

del Castillo, L. F., Vera-Cruz, P., Reguera, E., Balmaseda, J., “Nitroprusiatos nanoporosos como adsorbentes de gases de pequeñas moléculas”, Presentación Oral en el congreso: Materia 2007, Octubre 7-12, Morelia, Michoacán – México. Presentado por: Dr. Luis Felipe del Castillo.

Apéndices

I. Método de refinamiento de Rietveld

El método de Rietveld [66] consiste en minimizar, mediante un algoritmo de mínimos cuadrados, la diferencia entre el patrón de polvos observado y el calculado, a través de la sumatoria:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (7.1)$$

donde w_i es el peso estadístico asignado al i -ésimo punto, y Y_i^{obs} , Y_i^{calc} son las intensidades observada y calculada, respectivamente, en el paso i .

El perfil del patrón de difracción de polvos para un modelo estructural es calculado utilizando la siguiente información:

1. Parámetros de red,
2. Posiciones atómicas y parámetros de desplazamiento,
3. Funciones analíticas que dependen de 2Θ que describen la forma y ancho del pico,
4. Una descripción de las intensidades del fondo.

Para modelar la forma del perfil de los máximos de difracción se pueden utilizar diversas funciones analíticas. Estas funciones de perfil son descritas por tres parámetros, la posición, la intensidad y el ancho de la función representado por el ancho a media altura (FWHM). Las funciones de perfil más comunes son: Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt y Pearson VII [64].

En el refinamiento de Rietveld el patrón de difracción de polvos calculado es comparado punto a punto con el patrón de difracción de polvos experimental, y los parámetros seleccionados que definen el modelo estructural y los que describen el perfil son ajustados por el método de mínimos cuadrados.

La calidad del refinamiento se cuantifica con las figuras de mérito correspondientes:

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum_i w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (Y_i^{obs})^2} \right\}^{1/2} \quad (7.2)$$

$$R_p = 100 \left\{ \frac{\sum_i |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_i |Y_i^{obs}|} \right\} \quad (7.3)$$

$$R_{exp} = 100 \left\{ N - P / \sum_i (Y_i^{obs})^2 \right\}^{1/2} \quad (7.4)$$

$$\chi^2 = (R_{wp} / R_{exp})^2 \quad (7.5)$$

donde R_{wp} es el error residual con peso, R_p el error residual sin peso, R_{exp} el R esperado y χ^2 la bondad del ajuste. Un buen ajuste resulta de los valores más bajos de estos residuales. Un valor de $\chi^2 < 3$ indica que el ajuste obtenido es correcto.

R_{wp} es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que refleja que tan cerca se encuentra el patrón teórico del experimental. Este contiene tanto la contribución de los errores del modelo como de la estadística de conteo; R_p refleja la parte de la diferencia entre el patrón experimental y el teórico que se debe solamente a la estadística del experimento; χ^2 brinda una idea de la magnitud de los errores del modelo respecto a los errores puramente estadísticos.

El programa ajustará los parámetros refinables hasta que el residuo (χ^2) alcance un mínimo, es decir, hasta que se alcance el mejor ajuste entre los patrones experimental y calculado. Sin embargo, este mínimo depende de que tan adecuado sea el modelo estructural de partida que se ha introducido para describir la muestra.

II. Ecuación de difusión en base a un modelo de Langmuir

Considerando el problema de difusión isotérmica en un medio unidimensional semi-infinito, la ecuación de difusión cuando el coeficiente de difusión depende de la concentración es:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial q}{\partial x} \right] \quad (7.6)$$

donde q corresponde a la concentración en la fase adsorbida.

Suponiendo una condición inicial de saturación dentro del material y un equilibrio constante en la superficie del cristal (ℓ) manteniendo la concentración en cero para todo tiempo, las condiciones iniciales y de frontera que describen el sistema son:

$$\begin{aligned} q(x,0) &= q_s \quad , \quad x > 0 \\ q(\ell,t) &= 0 \quad , \quad t > 0 \\ \frac{\partial q}{\partial x}(0,t) &= 0 \quad , \quad \forall t \end{aligned} \quad (7.7)$$

Si suponemos que la isoterma de adsorción de equilibrio tiene la forma de Langmuir, entonces la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración tiene la forma:

$$D = \frac{D_0}{(1 - \lambda Q)^2} \quad (7.8)$$

con:

$$\lambda = \frac{q_\infty}{q_s} \quad \text{y} \quad Q = \frac{q}{q_\infty} \quad (7.9)$$

donde q_∞ es el valor final de q en la isoterma de desorción, q_s es la concentración de saturación del material (ver ec. (2.6)) y D_0 es la difusividad intrínseca, ver ec. (1.5).

Sustituyendo la ecuación (7.8) en la ecuación (7.6) obtenemos la forma de la ecuación de difusión a resolver:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{D_0}{(1 - \lambda Q)^2} \frac{\partial q}{\partial x} \right] \quad (7.10)$$

La solución de la ecuación (7.10) con las condiciones (7.7) para un medio semi-infinito es obtenida por Fujita en [86] y Ruthven en [46]. Para los fines de este trabajo es necesaria la solución de la ecuación expresada en términos de la cantidad de sustancia desorbida al tiempo t, la cual se obtiene integrando la concentración respecto al tiempo [87]. Así, la solución tiene la forma:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \exp\left[-\kappa\sqrt{\frac{D_0 t}{\ell^2}}\right] \quad (7.11)$$

con:

$$\kappa = \sqrt{2\left(\frac{q_s}{q_\infty}\right)^2 \ln\left(\frac{q_s}{q_s - q_\infty}\right) - 2\frac{q_s}{q_\infty}} \quad (7.12)$$

donde m_∞ es la cantidad de sustancia desorbida al final del proceso (el valor de m_t cuando $t \rightarrow \infty$).

Para obtener la solución de la ecuación (7.10) para una partícula adsorbente esférica de radio R, es necesario hacer el cambio de variable $l=R/3$ en la expresión (7.11). Este cambio de variable se obtiene igualando la proporción del área externa al volumen para el sólido esférico. Así, la cantidad de sustancia desorbida al tiempo t en la frontera de una partícula esférica de radio R está dada por:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \exp\left[-3\kappa\sqrt{\frac{D_0 t}{R^2}}\right] \quad (7.13)$$

con:

$$\kappa = \sqrt{2\left(\frac{q_s}{q_\infty}\right)^2 \ln\left(\frac{q_s}{q_s - q_\infty}\right) - 2\frac{q_s}{q_\infty}} \quad (7.14)$$

III. Planteamiento de la ecuación de difusión en base a un modelo de Langmuir-Freundlich

Ajustando la isoterma de adsorción de equilibrio de acuerdo al modelo de Langmuir-Freundlich se tiene:

$$P = P_{0.5} \left(\frac{n_a}{n_m - n_{ad}} \right)^g ; \quad n_{ad} = \frac{n_m P_{0.5}^{-1/g} P^{1/g}}{1 + P_{0.5}^{-1/g} P^{1/g}} \quad (7.15)$$

donde n_{ad} es el número de moléculas adsorbidas (mmol/g), P la presión (Torr), n_m es el número máximo de moléculas adsorbidas, $P_{0.5}$ es la presión para la cual $n_{ad} = n_m / 2$ y g es una constante que mide la idealidad de la solución.

Dividiendo la ecuación (7.15) entre el volumen de poro (V_p) se obtiene una relación entre la concentración y la presión:

$$q = \frac{q_s P_{0.5}^{-1/g} P^{1/g}}{1 + P_{0.5}^{-1/g} P^{1/g}} \quad (7.16)$$

De acuerdo a la ley de los gases:

$$PV = nRT \quad (7.17)$$

lo cual se puede reescribir como:

$$P = cRT \quad (7.18)$$

Al tratarse de una isoterma la temperatura es constante, así podemos definir $\alpha = RT$ tal que:

$$P = \alpha c \quad (7.19)$$

donde c es la concentración del sorbato en la fase gaseosa.

Sustituyendo (7.19) en (7.16) obtenemos:

$$q = \frac{q_s P_{0.5}^{-1/g} \alpha^{1/g} c^{1/g}}{1 + P_{0.5}^{-1/g} \alpha^{1/g} c^{1/g}} \quad (7.20)$$

Si definimos las constantes:

$$G = 1/g ; \quad g \neq 0 \quad (7.21)$$

$$B = \alpha P_{0.5}^{-1} = RTP_{0.5}^{-1}$$

podemos reescribir la ecuación (7.20) de la siguiente manera:

$$q = \frac{q_s B^G c^G}{1 + B^G c^G} \quad (7.22)$$

Derivando la ec. (7.22) con respecto a c obtenemos:

$$\frac{dq}{dc} = \frac{q_s G B^G c^{G-1}}{(1 + B^G c^G)^2} \quad (7.23)$$

si suponemos que se adsorbe de la fase gaseosa, $q \gg c$ y como $G < 1$, entonces $q \gg c^G$, así:

$$q \approx q_s B^G c^G \quad (7.24)$$

aproximando la ec. (7.23) por serie de Taylor, dado que $B^G c^G \ll 1$:

$$\frac{dq}{dc} = \frac{q_s G B^G c^{G-1}}{(1 + B^G c^G)^2} \approx (q_s G B^G c^{G-1}) (1 - B^G c^G)^2 \quad (7.25)$$

Despejando c en (7.24) :

$$c = \left(\frac{q}{q_s B^G} \right)^{1/G} \quad (7.26)$$

Así, si sustituimos (7.26) en (7.25) obtenemos:

$$\frac{dq}{dc} = q_s G B \left(\frac{q}{q_s} \right)^{G-1/G} \left(1 - \frac{q}{q_s} \right)^2 \quad (7.27)$$

Considerando que el transporte ocurre a través de los poros con toda la acumulación dentro del sólido, el balance de masa diferencial para una partícula esférica es:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\varepsilon r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right] \quad (7.28)$$

donde ε es la porosidad del material.

Ahora, sabemos que $\partial c / \partial r = (\partial c / \partial q) (\partial q / \partial r)$, con esto es posible sustituir la ec. (7.27) en la ec. (7.28), obteniendo la forma de la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_0}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{\left(\frac{q}{q_s} \right)^{G-1/G} \left(1 - \frac{q}{q_s} \right)^2} \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad (7.29)$$

donde:

$$D_0 = \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) q_s G B} \quad (7.30)$$

Suponiendo una condición inicial de saturación dentro del material y un equilibrio constante en la superficie del cristal manteniendo la concentración en cero para todo tiempo, las condiciones iniciales y de frontera que describen el sistema son:

$$\begin{aligned}q(x,0) &= q_s \quad , \quad 0 \leq r \leq R \\q(R,t) &= q_\infty \quad , \quad t > 0 \\ \frac{\partial q}{\partial r}(0,t) &= 0 \quad , \quad \forall t\end{aligned}\tag{7.31}$$

IV. Función utilizada para modelar el perfil de los cromatogramas

[GENERAL INFORMATION]

Function Name=NLChromTR4par

Brief Description=user1

Function Source=N/A

Function Type=User-Defined

Function Form=Y-Script

Number Of Parameters=4

Number Of Independent Variables=1

Number Of Dependent Variables=1

[FITTING PARAMETERS]

Naming Method=User-Defined

Names=Alfa,timeR,beta,mu

Meanings=?

Initial Values=V(V),V(V),V(V),V(V)

Lower Bounds=--(X,OFF)

Upper Bounds=--(X,OFF)

Number Of Significant Digits=

[FORMULA]

Conc=(Alfa*EXP(-((timeR-time)^2)/(time*beta^2)))/(SQRT(time)*(1/TANH(mu/2)+ERF(((timeR-time))/(SQRT(time)*beta))));

[CONSTRAINTS]

/*Enter general linear constraints here*/

[CONSTANTS]

[INITIALIZATIONS]

/*Scripts to be executed before fitting, a good place for complicated initialization.*/

[AFTER FITTING]

/*Scripts to be executed after fitting, a good place for generating results.*/

getn

(v gas acarr [cm/s]) ua

(Long. Col. [cm³]) lcolumn
 (Vol. disp. gas [cm]) Vdead
 (Porosidad) Epsilon
 (Conc Solute Gas) Cv
 (Cosntantes del modelo);
 $D1=(\text{beta}*\text{lcolumn}/(2*\text{timeR}))^2$;
 $K1=\text{Epsilon}*(\text{timeR}*u/\text{lcolumn} - 1)$;
 $K2=(4*\text{Power}(\text{Epsilon},2)*\text{ns}*\text{Power}(\text{timeR},2)*u - \text{Power}(\text{beta},2)*(-1 + \text{Power}(\text{Epsilon},2)*\text{lcolumn}*\mu*\text{Vdead} + \text{Power}(\text{Epsilon},2)*\text{lcolumn}*\text{timeR}*(-4*\text{ns} + (\text{Power}(\text{beta},2)*\mu*u*\text{Vdead})/\text{lcolumn}))/4.*\text{Cv}*\text{Epsilon}*\text{lcolumn}*\text{ns}*\text{timeR})$;
 type -a "K1=\$(K1)";
 type -a "K2=\$(K2)";
 type -a "D1=\$(D1)";

[INDEPENDENT VARIABLES]

time=

[DEPENDENT VARIABLES]

Conc=

[CONTROLS]

General Linear Constraints=Off

Initialization Scripts=Off

Scripts After Fitting=On

Number Of Duplicates=N/A

Duplicate Offset=N/A

Duplicate Unit=N/A

Generate Curves After Fitting=Yes

Curve Point Spacing=Same X as Fitting Data

Generate Peaks After Fitting=Yes

Generate Peaks During Fitting=Yes

Generate Peaks with Baseline=Yes

Paste Parameters to Plot After Fitting=Yes

Paste Parameters to Notes Window After Fitting=Yes

Generate Residue After Fitting=No

Keep Parameters=No

V. Constantes utilizadas en el ajuste del perfil de los cromatogramas de acuerdo a la ecuación (2.9).

Las condiciones experimentales de medición de los cromatogramas de los n-alcenos en los nitroprusiatos de cobalto y níquel se presentan en la Tabla I. A partir de ellas se calcularon algunas de las constantes utilizadas en el ajuste de los cromatogramas (Tabla II).

Tabla I. Condiciones experimentales de medición de los cromatogramas.

Estructura	adsorbato	m (g)	T (K)	Pv (MPa)	V (cm ³)	T _C (K)	F ₀ (cm ³ /s)	L (cm)	S (cm ²)
NPCo	n-pentano	0.4186	290	0.0502115	0.01	393	0.8343	6	0.0069615
	n-hexano			0.0139886					
	n-heptano			0.00403618					
	n-octano			0.00118755					
	n-nonano			0.00085697					
	n-decano			0.0000951866					
NPNi	n-pentano	0.4229	290	0.0502115	0.01	383	0.8343	6	0.006606
	n-hexano			0.0139886					

Donde m es la cantidad de muestra, T es la temperatura del ambiente de trabajo, Pv es la presión del soluto, V es el volumen de soluto inyectado, F₀ es el flujo del gas acarreador a la salida de la columna, T_C es la temperatura de la columna, L es la longitud de la columna y S es el área de la sección transversal de la columna disponible para la fase gaseosa.

Tabla II. Constantes utilizadas en el ajuste de los cromatogramas con ayuda de la función descrita en el apéndice IV.

Estructura	adsorbato	η (μmol)	\bar{C}_v (μmol/s)	u _a (cm/s)	F _{rec} (cm ³ /s)	V _ℓ (cm ³ /g)	V _g (cm ³)	ε
NPCo	n-pentano	0.2081344	277.433	76.7360	0.534198	0.319	0.041769	0.338246
	n-hexano	0.05798	122.1955					
	n-heptano	0.01673	56.1094					
	n-octano	0.004923	26.4233					
	n-nonano	0.0035523	16.2314					
	n-decano	0.0003956	6.1736					
NPNi	n-pentano	0.2081344	231.5058	76.7406	0.5070	0.292	0.03964	0.296854
	n-hexano	0.05798	99.1687					

Donde η es la masa inicial del soluto, \bar{C}_v es la concentración promedio del gas acarreador, u_a es la velocidad promedio del gas acarreador, F_{rec} es el flujo rectificado del gas acarreador, V_ℓ es el volumen de poro total del adsorbente en la columna, V_g es el volumen disponible a la fase gaseosa y ε es la porosidad del adsorbente.

Las constantes descritas en la Tabla II fueron calculadas a partir de las siguientes relaciones:

$$F_{rec} = F_0 f_1 f_2 f_3 \quad (7.32)$$

$$\bar{C}_v = \frac{P_v}{RT} \quad (7.33)$$

$$\eta = \frac{PV}{RT} \quad (7.34)$$

$$V_o = f_1 F_{rec} t_m \quad (7.35)$$

$$u_a = \frac{LF_0}{V_g} \quad (7.36)$$

con:

$$f_1 = \frac{3\left(\frac{P_{entrada}}{P_{salida}}\right)^2 - 1}{2\left(\frac{P_{entrada}}{P_{salida}}\right)^3 - 1}$$

$$f_2 = \frac{T_c}{T} \quad (7.37)$$

$$f_3 = \frac{\left(P_{entrada} - P_v(H_2O)\right)}{P_{entrada}}$$

donde:

$$P_{entrada} = 2.806739 \text{ atm}$$

$$P_{salida} = 1 \text{ atm}$$

$$P_v(H_2O) = 0.0230723 \text{ atm}$$

$$t_m = 16 \text{ s}$$