



Universitat Autònoma de Barcelona

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  [http://cat.creativecommons.org/?page\\_id=184](http://cat.creativecommons.org/?page_id=184)

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

**WARNING.** The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>



**Universitat Autònoma  
de Barcelona**

**Utilización de técnicas de adsorción de gases  
para la caracterización textural de  
materiales micro y mesoporosos**

**Julio C. Fraile Sainz**

**Tesis Doctoral**

**Ph.D. in Chemistry**

Supervisor: Prof. Concepción Domingo Pascual

Supervisor: Dra. Ana M. López Periago

Tutor: Dr. José A. Ayllón Esteve

**Departament de Química - Facultat de Ciències**

**2022**



**Tesis presentada para aspirar al título de Doctor en  
Química por**

**Julio C. Fraile Sainz**

Supervisor:  
**Prof. Concepción Domingo Pascual**

Tutor:  
**Dr. José A. Ayllón Esteve**

Supervisor:  
**Dra. Ana M. López Periago**

Bellaterra, a mayo de 2022



## Resum

L'adsorció física de gasos és la tècnica de primera elecció per estudiar les característiques dels porus originats en materials sòlids. La tècnica determina amb precisió la quantitat de gas adsorbit en un material sòlid, i és considerada com una mesura directa de les propietats texturals en estructures poroses. Com avantatge d'aquesta tècnica, destaca l'existència d'equips de mesura d'adsorció de gasos automàtics amb, en principi, una fàcil operativitat. Tot i això, les isoterms obtingudes han de ser acuradament interpretades perquè proporcionin informació sobre l'àrea superficial, el volum de porus i la seva distribució per mida. En aquest treball es remarca que aquestes mesures d'adsorció no són tan directes i infal·libles com es descriu usualment a la literatura. La influència de l'equip utilitzat i les seves condicions de manteniment, la perícia i la precisió de l'operari en quant al maneig de l'equip, així com el correcte ús del model de tractament de dades utilitzat influeixen significativament en el resultat, especialment en materials d'estructura de porus complexa. S'ha observat que, interpretacions incorrectes de les isoterms d'adsorció/desorció, i la consegüent assignació fallida dels valors de les propietats texturals deduïdes, són presentades concurrentment en publicacions recents, sovint deduint-se d'aquestes mesures conclusions importants en la descripció del material. La introducció i l'experimental d'aquesta Tesi pretén contribuir a l'anàlisi correcta de l'adsorció de gasos amb els equips de fisorció automàtics de *Micromeritics*, així com evitar una mala interpretació de les dades derivades de l'adsorció.

El capítol 1 es focalitza en l'anàlisi de materials mesoporosos. L'adsorció de  $N_2$  a 77 K i a pressions subatmosfèriques es manté com a mètode universalment preminent per a la caracterització textural de materials mesoporosos, i es pot utilitzar per al control de qualitat de rutina, així com per a la investigació de nous materials. Aplicant-ho en un ampli rang de pressions relatives ( $< 0.001-1$ ), les isoterms d'adsorció/desorció de  $N_2$  proporcionen informació sobre l'àrea superficial específica aplicant l'equació BET (Brunauer, Emmett and Teller) i la distribució de mida de porus (*ca.* de 1-300 nm). El model clàssic de determinació de mida de mesopor desenvolupat per Barret, Joyner i Halenda (BJH), basat en l'equació de Kelvin, i corregit per a l'adsorció en multicapa, és el més utilitzat per als càlculs de la distribució de mida de porus al rang de mesoporus i macroporus petits. Aquest capítol aborda en particular el tractament de materials porosos de baixa densitat. És evident que quan es vol analitzar una mostra amb poca quantitat de material disponible, a causa de la seva baixa densitat, ens trobem que el volum d'adsorbent és un percentatge molt baix respecte de l'adsorbible involucrat, estant aquest darrer exposat a més variacions tèrmiques, que fan més imprecisa la mesura, ja que aquesta s'obté llegint, dels seus respectius transductors i termoparells, la pressió i la temperatura a l'interior de l'equip. Sota aquestes premisses, el principal objectiu d'aquest capítol és definir una sèrie de pautes que permetin treballar amb petites quantitats de mostra en equips d'adsorció automàtics, sense perdre

precisió en les mesures de les propietats texturals. Especialment, el desenvolupament experimental de la tècnica se centrarà en el tractament i la caracterització d'aerogels mesoporosos de grafè. Per això, s'ha realitzat un estudi previ amb un altre material mesoporós estandarditzat, nanopartícules de sílica-alúmina, que posseeix més densitat que els aerogels.

Finalment, el capítol 2 es dedica a l'anàlisi textural de materials microporosos. Múltiples models estan disponibles per a la determinació de mida i distribució de microporus, destacant el model convencional *t-plot* que utilitza elements de referència, el mètode Dubinin basat en càlculs d'energia d'adsorció, el de Horváth-Kawazoe aplicat per porus en forma de esclatxa (carbonis) i el model de Saito-Foley per a geometria de porus cilíndrics. El resultat de les mesures d'adsorció depèn de l'elecció del gas sonda, entre els quals hi ha l' $N_2$ , l'Ar, el Kr i el  $CO_2$ , que s'utilitzen sovint com a adsorbats, segons la naturalesa del material i la informació requerida. L'estudi de la determinació de la distribució de la mida dels microporus en materials cristal·lins amb superfície heterogènia s'ha de complementar mitjançant adsorció d'Ar a 87 o 77 K, ja que la presència d'un moment quadripolar important al  $N_2$  pot resultar en interaccions específiques amb l'adsorbent. Tots aquests paràmetres s'analitzen en aquest capítol per descriure la superfície de materials de porus homogeni, tipus zeolites, o heterogeni, tipus carbonis porosos (grafits, nanotubs de carboni) i xarxes metall orgàniques (MOFs). L'evolució dels materials microporosos ha estat espectacular en els darrers anys, apareixent els polímers de coordinació tipus MOFs. Molts d'aquests materials són sistemes cristal·lins microporosos rígids, amb paràmetres d'adsorció similars als de les zeolites, però d'altres tenen una estructura flexible, per la qual cosa varien el volum intern en funció de la pressió aplicada durant la mesura d'adsorció. Aquest tipus de materials s'analitza extensament en aquest capítol, que té com a objectiu definir els mètodes que cal utilitzar per estudiar l'adsorció en MOFs de manera adequada.

En resum, en aquesta Tesi, els errors i les limitacions més comunes en l'anàlisi d'àrees superficials i distribucions de mida de porus derivades d'isotermes d'adsorció/desorció de  $N_2$  a 77K en materials mesoporosos i microporosos s'identifiquen i es discuteixen en profunditat, amb especial èmfasi en materials mesoporosos de baixa densitat, *p. ex.* aerogels, i en materials microporosos flexibles, *p. ex.* MOFs i ZIFs.

## Resumen

La adsorción física de gases es la técnica de primera elección para estudiar las características de los poros originados en materiales sólidos. La técnica determina con precisión la cantidad de gas adsorbido en un material sólido, y es considerada como una medida directa de las propiedades texturales en estructuras porosas. Como ventaja de esta técnica destaca la existencia de equipos de medida de adsorción de gases automáticos con, en principio, fácil operatividad. Sin embargo, las isothermas obtenidas han de ser cuidadosamente interpretadas para que proporcionen información sobre el área superficial, el volumen de poro y su distribución por tamaño. En este trabajo se remarca que estas medidas de adsorción no son tan directas e infalibles como se describe usualmente en la literatura. La influencia del equipo utilizado y sus condiciones de mantenimiento, la pericia y precisión del operario en cuanto al manejo del equipo, así como el correcto uso del modelo de tratamiento de datos utilizado influyen significativamente en el resultado, especialmente en materiales de estructura de poro compleja. Se ha observado que, interpretaciones incorrectas de las isothermas de adsorción/desorción, y la consiguiente asignación fallida de los valores de las propiedades texturales deducidas, son concurrentemente presentadas en publicaciones recientes, a menudo deduciéndose de estas medidas conclusiones importantes en la descripción del material. La introducción y el experimental de esta Tesis pretende contribuir al análisis correcto de la adsorción de gases con los equipos de fisorción automáticos de *Micromeritics*, así como a evitar una mala interpretación de los datos derivados de la adsorción.

El capítulo 1 se centra en el análisis de materiales mesoporos. La adsorción de  $N_2$  a 77 K y a presiones subatmosféricas se mantiene como universalmente preeminente para la caracterización textural de materiales mesoporosos, y se puede utilizar para el control de calidad de rutina, así como para la investigación de nuevos materiales. Aplicándolo en un amplio rango de presiones relativas ( $< 0.001-1$ ), las isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  proporcionan información sobre el área superficial específica aplicando la ecuación BET (Brunauer, Emmett and Teller) y la distribución de tamaño de poros (*ca.* de 1-300 nm). El modelo clásico de determinación de tamaño de mesoporo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (BJH), basado en la ecuación de Kelvin, y corregido para para la adsorción en multicapa, es el más utilizado para los cálculos de la distribución de tamaño de poros en el rango de mesoporo y macroporos pequeños. Este capítulo aborda en particular el tratamiento de materiales porosos de baja densidad. Es evidente que cuando se quiere analizar una muestra con poca cantidad de material disponible debido a su baja densidad, nos encontramos con que el volumen de adsorbente es un porcentaje muy bajo respecto del adsorbible involucrado, estando este último expuesto a mayores variaciones térmicas que hacen más imprecisa la medida, ya que ésta se obtiene leyendo, de sus respectivos transductores y termopares, la presión y la temperatura en el interior del equipo. Bajo estas premisas, el principal

objetivo de este capítulo es definir una serie de pautas que permitan trabajar con cantidades de muestra pequeñas en equipos de adsorción automáticos, sin perder por ello precisión en las medidas de las propiedades texturales. Fundamentalmente, el desarrollo experimental de la técnica se centrará en el tratamiento y caracterización de aerogeles mesoporosos de grafeno. Para ello, se ha realizado un estudio previo con otro material mesoporoso estandarizado, nanopartículas de sílica-alúmina, que posee mayor densidad que los aerogeles.

Finalmente, el capítulo 2 se dedica al análisis textural de materiales microporosos. Múltiples modelos están disponibles para la determinación de tamaño y distribución de microporos, destacando el modelo convencional *t-plot* que utiliza elementos de referencia, el método Dubinin basado en cálculos de energía de adsorción, el de Horváth-Kawazoe aplicado para poros en forma de rendija (carbonos) y el modelo de Saito-Foley para geometría de poros cilíndricos. El resultado de las medidas de adsorción depende de la elección del gas sonda, entre los que se encuentra el N<sub>2</sub>, el Ar, el Kr y el CO<sub>2</sub>, que se utilizan con frecuencia como adsorbatos, según la naturaleza del material y la información requerida. El estudio de la determinación de la distribución del tamaño de los microporos en materiales cristalinos con superficie heterogénea se debe complementar mediante adsorción de Ar a 87 o 77 K, ya que la presencia de un momento cuadrupolar importante en el N<sub>2</sub> puede resultar en interacciones específicas con el adsorbente. Todos estos parámetros se analizan en este capítulo para describir la superficie de materiales de poro homogéneo, tipo zeolitas, o heterogéneo, tipo carbonos porosos (grafitos, nanotubos de carbono) y redes metalorgánicas (MOFs). La evolución de los materiales microporosos ha sido espectacular en los últimos años, apareciendo los polímeros de coordinación tipo MOFs. Muchos de estos materiales son sistemas cristalinos microporosos rígidos, con parámetros de adsorción similares a los de las zeolitas, pero otros poseen una estructura flexible por lo que varían su volumen interno en función de la presión aplicada durante la medida de adsorción. Este tipo de materiales se analiza extensamente en este capítulo, que tiene como objetivo definir los métodos a utilizar para estudiar la adsorción en MOFs de forma adecuada.

En resumen, en esta Tesis, los errores y limitaciones más comunes en el análisis de áreas superficiales y distribuciones de tamaño de poro derivadas de isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K en materiales mesoporosos y microporosos se identifican y discuten en profundidad, con especial énfasis en materiales mesoporosos de baja densidad, *p.ej.*, aerogeles; y en materiales microporosos flexibles, *p.ej.* MOFs y ZIFs.

## Abstract

The physical adsorption of gases is the technique of first choice to study the characteristics of the pores originated in solid materials. The technique accurately determines the amount of gas adsorbed on a solid material, and it is considered as a direct measurement of textural properties in porous structures. One advantage of this technique is the existence of automatic gas adsorption equipment that is, in principle, easy to operate. However, the obtained isotherms have to be carefully interpreted, so that they provide information on the surface area, the pore volume and pore size distribution. In this Thesis, it is emphasized that these adsorption measurements are not as direct and infallible as usually described in the literature. The influence of the equipment used and its maintenance conditions, the skill and precision of the technician in handling the equipment, as well as the correct use of the data processing model, significantly influence the result, especially in materials with a complex pore structure. It has been observed that, incorrect interpretation of the adsorption/desorption isotherms, and the consequent failed assignment of the values of the inferred textural properties, are concurrently presented in publications, often deducing from these measurements, important conclusions in the description of the material. The Introduction and Experimental sections of this Thesis aim to contribute to correctly measure gas adsorption with Micromeritics automatic physisorption equipment, as well as to avoid misinterpretation of data derived from adsorption.

Chapter 1 focuses on the analysis of mesoporous materials. N<sub>2</sub> adsorption at 77 K and sub-atmospheric pressures remains universally pre-eminent for textural characterization of mesoporous materials, and can be used for routine quality control as well as in the research of new materials. The N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms provide information of specific surface area, applying the BET equation (Brunauer, Emmett and Teller), and pore size distribution applying the classical mesopore sizing model developed by Barrett, Joyner and Halenda (BJH), based on the Kelvin equation, and corrected for multilayer adsorption, which is the most widely used model for pore size distribution calculations in the range of mesopore and small macropores. This chapter addresses, in particular, the treatment of low-density porous materials. It is evident that when we want to analyze a sample with a small amount of material available due to its low density, we find that the volume of adsorbent is a very low percentage with respect to the gas involved, the latter being exposed to greater thermal variations that make the measurement imprecise, since it is obtained by reading, from their respective transducers and thermocouples, the pressure and temperature inside the equipment. Under these premises, the main objective of this chapter is to define a series of guidelines that allow working with small amounts of sample in automatic adsorption equipment, without losing precision in the measurements of textural properties. Fundamentally, the experimental development of the technique focuses on the

treatment and characterization of graphene mesoporous aerogels. For this, a previous study is carried out with another standardized mesoporous material, silica-alumina nanoparticles, which has a higher density than aerogels.

Finally, chapter 2 is dedicated to the textural analysis of microporous materials. Multiple models are available for determining the size and distribution of micropores, highlighting the conventional t-plot model that uses reference elements, the Dubinin method based on adsorption energy calculations, the Horváth-Kawazoe method applied to slit-shaped pores (carbons) and the Saito-Foley model for cylindrical pore geometry. The result of the adsorption measurements depends on the choice of the probe gas, among which N<sub>2</sub>, Ar, Kr and CO<sub>2</sub> are frequently used as adsorbates, depending on the nature of the material and the information required. The study of the determination of the micropore size distribution in crystalline materials with heterogeneous surface should be complemented by Ar adsorption at 87 or 77 K, since the presence of an important quadrupole moment in N<sub>2</sub> can result in specific interactions with the adsorbent. All these parameters are analyzed in this chapter to describe the surface of homogeneous pore materials, zeolites, or heterogeneous, porous carbons (graphite, carbon nanotubes) and metalorganic frameworks (MOFs). The evolution of microporous materials has been spectacular in recent years, with the appearance of MOF-type coordination polymers. Many of these materials are rigid microporous crystalline systems, with adsorption parameters similar to those of zeolites, but others have a flexible structure, so their internal volume varies depending on the pressure applied during the adsorption measurement. This type of materials is extensively analyzed in this chapter, which aims to define the methods to be used to study adsorption on MOFs adequately.

In summary, in this Thesis, the most common errors and limitations in the analysis of surface area and pore size distribution derived from adsorption/desorption isotherms of N<sub>2</sub> at 77 K in mesoporous and microporous materials are identified and discussed in depth, with special emphasis on low-density mesoporous materials, *e.g.* aerogels; and in flexible microporous materials, *e.g.* MOFs and ZIFs.

## Agradecimientos

Llevo en el ICMAB muchos, muchísimos años, y nunca me había planteado llegar a hacer una tesis a pesar de haber pasado por delante mío una multitud de doctorandos y que ahora ya están repartidos por todo el orbe desempeñando, en la mayoría de los casos, actividades relacionadas con la ciencia. Con muchos he perdido aquella relación que manteníamos años ha, pero es lo que tiene la actividad diaria y la distancia, aunque sigo teniéndoles en mi recuerdo.

Quiero agradecer “enormemente” el lío en el que me ha metido mi directora de tesis, Concha, persona a la que tengo en gran estima y admiración, al empujarme a realizar lo que aquí presento. También le agradezco mi otra directora, Ana. A ambas he de reconocerles que, a pesar de su empeño me han ido animando y, por supuesto, me han hecho ver que el trabajo que estaba realizando tenía más interés y provecho del que me hubiera podido imaginar, sobre todo por la variedad de características de los materiales con los que hemos estado trabajando.

También, quiero agradecer a mi tutor, José Antonio, las explicaciones sobre las posibles causas de los extraños efectos, nada de *poltergeist*, que me iban pasando con algunas muestras, aunque en muchos casos eran las suyas propias, a veces infumables, las que me hacían tener cierta curiosidad.

Quiero agradecer a Jesús García (digo el apellido para que no haya una teológica confusión), los gratos momentos que tuvimos por lo ocurrente y su facilidad para hacer chiste de cualquier comentario que se hiciese y en todo momento, pero también por haberme instruido en el manejo del equipo y hacer que me empezara a instruir sobre el tema. Este agradecimiento también lo hago extensivo a Anabel, Jaime, Willy, Hassan, Jaume y Silvia por las divertidas tertulias y gran compañerismo que teníamos. Y con mención especial a Alejandra, por la gran amistad, la compenetración y complementariedad que establecimos a la hora de trabajar. Ellos fueron de las primeras personas del grupo de trabajo con los que estuve cuando llegué a este centro.

Después de todo el tiempo que llevo aquí, quiero mencionar a las personas con las que he estado trabajando, de las que me han hecho sentirme útil y gratamente, y con las que fuimos aprendiendo unos de otros, como a Carlos, Pedro, Nerea, Nuria, Laura, etc. (no quiero hacer una lista interminable, pero hay muchos más).

Y sin olvidarme del equipo actual, Albert (1 y 2), Márta y, en especial, Alex, a quien tengo para cualquier contratiempo y del que recibo tanta ayuda. También a mucha gente del Icmab con los que mantengo un gran compañerismo, apoyo y algunos cafés matutinos, a quienes no nombro aquí porque sé que me dejaría a muchos de ellos en el tintero, pero que ahí están.

Por último, agradecer a mi gran familia que es lo mejor que jamás haya tenido, a todos: a Paqui, Diego y Andrés, a mis hermanos, sobrinos, cuñados y, por supuesto, a los que ya se fueron (q.e.p.d.), que siempre les he tenido muy presentes.



## Nomenclatura

$a_a$ :	área transversal de la molécula del gas adsorbible [ $\text{nm}^2$ ]
$a_{\text{BET}}$ :	área superficial específica BET [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]
$a_{\text{Lang}}$ :	área superficial específica Langmuir [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]
$a_s$ :	área superficial específica [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]
$\beta$ :	constante de adsorción de Langmuir
C:	parámetro constante en la ecuación BET
D:	permeabilidad [ $\text{m}^2$ ]
$d_p$ :	diámetro de poro [ $\text{nm}$ ]
$H_{\text{ads}}$ :	entalpía de adsorción [ $\text{Jg}^{-1}$ ]
J:	caudal [ $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ]
$\Upsilon$ :	tensión superficial líquido gas [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\sigma$ :	tensión superficial líquido [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$m_a$ :	masa de gas adsorbido [ $\text{g}$ ]
$m_0$ :	masa total adsorbida a $p^0$ [ $\text{g}$ ]
$n_{\text{mc}}$ :	número de moléculas colisionantes
$n_m$ :	número de moléculas en la monocapa
N:	constante de Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$\theta$ :	fracción de espacios ocupados en la superficie o grado de recubrimiento ( $V_a/V_m$ )
$p_{\text{sc}}$ :	presión de vapor en equilibrio en una superficie curva [ $\text{Pa}$ ]
$p_s$ :	presión de vapor en equilibrio en una superficie plana [ $\text{Pa}$ ]
$p$ :	presión (parcial) del adsorbato [ $\text{Pa}$ ]
$p^0$ :	presión de saturación del gas adsorbible a la temperatura de medición [ $\text{Pa}$ ]
$p_c$ :	presión capilar [ $\text{Pa}$ ]
$\rho_l$ :	densidad del adsorbible líquido a la temperatura de medición [ $\text{gcm}^{-3}$ ]
$\rho_B$ :	densidad geométrica aparente [ $\text{gcm}^{-3}$ ]
$\rho_S$ :	densidad del esqueleto [ $\text{gcm}^{-3}$ ]
$r_k$ :	radio de Kelvin [ $\text{nm}$ ]
r:	radio de curvatura [ $\text{nm}$ ]
$r_p$ :	radio del poro [ $\text{nm}$ ]
R:	constante de los gases reales
t:	anchura de la capa de adsorción [ $\text{nm}$ ]
T:	temperatura [ $\text{K}$ ]
$t_{\text{eq}}$ :	tiempo de equilibrio [ $\text{s}$ ]
$\eta$ :	viscosidad [ $\text{mPa}$ ]
$V_a$ :	volumen de gas adsorbido [ $\text{cm}^3$ ]
$V_p$ :	volumen de poro [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]
$V_{\text{mp, t}}$ :	volumen de microporo [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]
$V_{\text{p, t}}$ :	volumen de poro total [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]
$V_m$ :	volumen de la monocapa [ $\text{cm}^3$ ]
$V_{\text{g(STP)}}$ :	volumen ocupado por 1 mol de adsorbato (gas ideal) a STP ( $22.4 \text{ Lmol}^{-1}$ )
$V_M$ :	volumen molar del adsorbato condensado [ $\text{cm}^3$ ]
w:	peso del adsorbente [ $\text{g}$ ]

## Acrónimos

BCD	Ácido tereftálico (1,4-bencenodicarboxílico)
BDDT	Braunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, and Teller
BET	Brunauer, Emmett, and Teller
BJH	Barrett, Joyner and Halenda
BTC	Ácido trimésico (1,3,5-bencenotricarboxílico)
CFS	Espacio libre frío ( <i>Cold Free Space</i> )
CNT	Nanotubos de Carbono
CP	Polímeros de coordinación
CY	Cheng-Yang (PSD de forma esférica)
DA	Dubinin-Astakhov
DFT	Teoría funcional de densidad ( <i>Density Functional Theory</i> )
DMF	N,N-Dimetilformamida
DR	Dubinin-Radushkevich
FAU	Faujasita
GO	Óxido de Grafeno
HK	Horváth-Kawazoe
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
MC	Método Monte Carlo
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
MIL	<i>Materiaux de l'Institut Lavoisier</i>
MOFs	Redes metalorgánicas ( <i>Metal-organic frameworks</i> )
MRI	Imagen por resonancia magnética
MWCNT	Nanotubo de carbono de pared múltiple
NIST	<i>National Institute for Standards and Technology</i>
NLDFT	<i>Non-Local Density Functional Theory</i>
NP	Nanopartículas
PSD	Distribución de tamaño de poro ( <i>Pore Size Distribution</i> )
QSDFT	<i>Quenched Solid Density Functional Theory</i>
rGO	Óxido de grafeno reducido
SA	Sílica-Alúmina mesoporosa (MSDS)
SAXS	Dispersión de rayos X de ángulo reducido
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous (University of California)</i>
SBU	Unidades de construcción secundarias
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SF	Saito-Foley (PSD de forma cilíndrica)
SFFM	Grupo de Fluidos supercríticos y materiales funcionales
STP	Temperatura (273K) y presión (100kPa) estándar
SWCNT	Nanotubo de carbono de pared simple
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TSE	Efecto de la Resistencia a la tracción
UiO	<i>Oslo University</i>
WFS	Espacio libre a temperatura ambiente ( <i>Warm Free Space</i> )
ZIF	Red zeolítica de imidazolato

# Índice



## Índice

RESUMEN	I
AGRADECIMIENTOS	VII
NOMENCLATURA	IX
ACRÓNIMOS	X
INTRODUCCIÓN	5
1 Introducción a la adsorción	7
2 Perspectiva histórica de los estudios de adsorción: hacia el análisis de microporos	9
3 Ecuación BET: hacia el análisis de mesoporos	14
4 Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC	16
5 Determinación de las propiedades texturales	25
5.1 Materiales mesoporosos	28
5.1.1 Volumen de poro	28
5.1.2 Área superficial	28
5.1.3 Distribución de tamaño de poro	31
5.2 Sólidos Microporosos	33
5.2.1 Volumen de poro	33
5.2.2 Área superficial	36
5.2.3 Distribución de tamaño de poro	37
OBJETIVOS	47
METODOLOGÍA Y MÉTODO EXPERIMENTAL	51
1 Introducción.	53
1.1 Métodos gravimétricos.	53
1.2 Métodos volumétricos.	56
2 Determinación de la isoterma de adsorción.	59
2.1 Descripción de los equipos de adsorción.	59
2.1.1. ASAP 2000.	60
2.1.2. ASAP 2020.	65
2.2 Preparación de la muestra.	67
2.3 Elección del gas adsorbible.	71
2.3.1. N <sub>2</sub>	72
2.3.2. Ar	73
2.3.3. Kr	74
2.3.4. CO <sub>2</sub>	74
2.4 Etapa de análisis.	75
3 Análisis de datos.	78
4 Precisión en las medidas de adsorción.	79
CAPÍTULO 1:	
CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS DE BAJA DENSIDAD	85
1 Introducción.	87
2 Adsorción en materiales mesoporosos.	87
2.1 Histéresis H1.	88

2.2	Histéresis H2 y H3.	90
2.2.1.	Agregados mesoporosos de NPs: H2.	92
2.2.2.	Aerogeles: H3.	93
3	Síntesis de aerogeles en condiciones supercríticas.	94
3.1	Fluidos supercríticos: scCO <sub>2</sub> .	94
3.2	Aerogeles de sílice (sílica).	97
3.3	Aerogeles de grafeno (óxido de grafeno).	98
4	Medición de propiedades texturales en muestras con poco peso.	101
4.1	Silica-Alúmina MSDS.	102
4.2	Aerogeles de GO.	109
4.2.1.	Influencia de la medida del espacio libre.	112
4.2.2.	Flexibilidad de la estructura.	113
4.2.3.	Macroporos y permeabilidad: tiempo de equilibrio.	114
CAPÍTULO 2:		
ADSORCIÓN EN MATERIALES MICROPOROSOS		123
1	Introducción.	125
2	Materiales microporosos.	125
3	Descripción de la adsorción en materiales microporosos.	128
4	Medición de propiedades texturales en sólidos microporosos homogéneos: Zeolita 13X	131
5	Medición de propiedades texturales en carbonos microporosos.	133
5.1	Adsorción en grafito con distintos adsorbatos: N <sub>2</sub> , Ar, Kr, CO <sub>2</sub>	134
5.2	Adsorción en materiales microporosos heterogéneos: SWCNTs.	138
6	Medición de propiedades texturales en MOFs.	141
6.1	MOFs de primera generación.	144
6.2	MOFs de segunda generación.	144
6.2.1.	MOFs microporosos rígidos	145
6.2.1.1.	UiO-66.	145
6.2.1.2.	HKUST-1.	147
6.2.2.	MOFs mesoporosos rígidos.	149
6.2.2.1.	MIL-100.	150
6.2.2.2.	NU-1000.	152
6.3	MOFs de tercera generación.	154
6.3.1.	Transformación monocristal-monocristal.	154
6.3.2.	Transformaciones reversibles.	155
6.3.2.1.	sc-CCMOF-1.	156
6.3.2.2.	ZIF-8.	158
6.3.2.3.	3-tptMOF.	163
CONCLUSIONES		171
CURRICULUM VITAE		177

# **Introducción**



## 1. Introducción a la adsorción

La adsorción es el fenómeno por el cual un sólido o un líquido atrae y retiene en su superficie gases, vapores, líquidos o moléculas disueltas, diferenciándose de la absorción, que es un fenómeno que afecta al volumen [1]. Por tanto, la adsorción se define como un fenómeno de superficie en la que un componente tiende a concentrarse en la interfase entre dos sustancias diferentes. El cambio en la concentración de una sustancia determinada en la interfase con respecto a las fases vecinas mide la adsorción. Innumerables procesos físicos, químicos y biológicos tienen lugar en el límite entre dos fases, o se inician en la interfase. Dependiendo del tipo de fases en contacto, se establecen los procesos de adsorción líquido-gas, líquido-líquido, sólido-líquido y sólido-gas. La mayoría de procesos de adsorción desarrollados a escala industrial están comprendidos en interfaces sólido-gas y sólido-líquido [2]:

- Purificación de combustibles gaseosos mediante la eliminación de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y Hg.
- Recuperación de disolventes orgánicos volátiles, así como de contaminantes orgánicos, nitrogenados y fosforosos, de aguas subterráneas y residuales.
- Separación y purificación de mezclas de líquidos y gases, productos químicos o isómeros.
- Purificación de aire, secado de gases y líquidos industriales.
- Producción de agua potable, adsorción de contaminantes y recuperación de nutrientes.
- Control del calentamiento global mediante reducción de la emisión de gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O).
- Control de la capa de ozono mediante la recuperación de clorofluorocarbonos.
- Aplicaciones en defensa, adsorción de contaminantes y agentes químicos tóxicos.

La evolución de las técnicas de adsorción se ha sustentado en el uso de adsorbentes microporosos, conocidos como tamices moleculares, utilizados sobre todo en catálisis y en procesos de separación y purificación de fluidos [3]. Históricamente, el carbón activo fue el primer adsorbente utilizado en aplicaciones en masa o industriales, y ha seguido siendo la elección preferida hasta principios de la Primera Guerra Mundial [4]. Durante el período entre la Primera y la Segunda Guerra Mundial se incrementó notablemente el uso industrial de adsorbentes, no sólo de carbón activo, sino también de compuestos

inorgánicos tipo gel de sílice y óxido de aluminio. Finalizada la Segunda Guerra Mundial, el progreso en la adsorción se revolucionó con el descubrimiento y la aplicación de las zeolitas sintéticas [5]. Hoy en día, los adsorbentes microporos de referencia son las zeolitas (aluminosilicatos) y algunos materiales con estructuras similares (aluminofosfatos). El carbón activo sigue utilizándose ampliamente como adsorbente microporoso, junto con otros adsorbentes de base carbón descubiertos más recientemente, *p.ej.*, fullerenos y nanotubos de carbono[6]. En la última década, se han desarrollado los materiales definidos como redes metalorgánicas (*metal-organic frameworks*, MOFs), materiales microporosos o con estructura jerarquizada micro/meso [7]. En cuanto a los materiales mesoporosos, la *Mobil Oil Corporation* desarrolló a finales de la década de 1980 una nueva familia, los denominados materiales MCM (*Mobil Composition of Matter*) [8], que comprenden poros estrictamente uniformes sintetizados mediante métodos de plantilla molecular que definen el tamaño de poro.

A nivel industrial, algunos de los adsorbentes comerciales más utilizados se muestran en la Fig. 1.



**Figura 1.** Adsorbentes comúnmente utilizados en la industria.

Aunque la adsorción siempre se produce por la acción de las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas, se debe distinguir entre fisisorción y quimisorción (Tabla 1).

**Tabla 1.** Diferencias relevantes entre la fisisorción y la quimisorción.

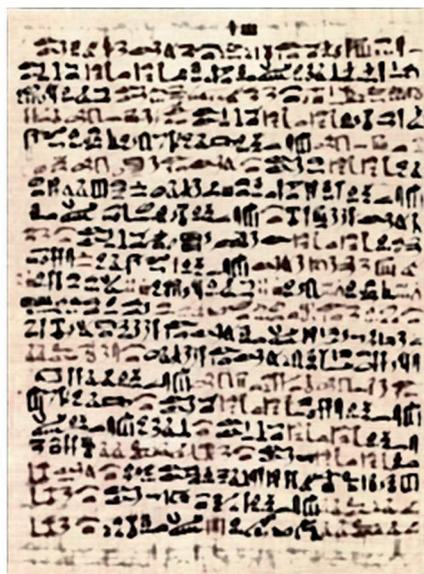
Fisisorción	Quimisorción
➤ Interacciones de Van der Waals débiles.	➤ Enlace químico fuerte.
➤ No es específica de lugares en la superficie, tienen lugar en cualquier molécula del adsorbente.	➤ Específica de lugares preferentes de adsorción.
➤ $\Delta H_{ads} = 8-20 \text{ kJmol}^{-1}$	➤ $\Delta H_{ads} = 50-500 \text{ kJmol}^{-1}$
➤ El aumento de temperatura reduce la adsorción.	➤ El aumento de temperatura favorece frecuentemente la adsorción
➤ No hay reacción química en la superficie.	➤ Pueden producirse reacciones catalíticas o de disociación.
➤ Adsorción en multicapa.	➤ Adsorción en monocapa.

El desarrollo de esta Tesis se ha focalizado en los estudios de **fisisorción en sistemas sólido-gas**, y, por tanto, serán los más ampliamente descritos en esta introducción.

## 2. Perspectiva histórica de los estudios de adsorción: hacia el análisis de microporos

El desarrollo científico del análisis y diseño de los procesos de adsorción es relativamente reciente, aunque sus raíces empíricas se extienden hasta la antigüedad, en relación, por ejemplo, con el uso de arcillas y carbón en medicina (antidiarreicos o antidotos para venenos en el antiguo Egipto - Papyrus Ebers 1550 BC -) o de arena en procesos de desalinización de agua (Tales de Mileto 600 BC) [9]. Los primeros estudios sistemáticos de los fenómenos de adsorción se los debemos a C. W. Scheele [10], quien los plasmó en su libro "Tratados químicos de aire y fuego" publicado en 1777 (Fig. 2b), y a F. Fontana [11], del que nos han llegado menos reseñas. Una vez adquiridos estos conocimientos básicos, el desarrollo industrial de los procesos de adsorción se produjo con bastante rapidez y, ya en 1794, una refinería de azúcar inglesa empleó carbón vegetal como adsorbente en una operación unitaria de ingeniería química para eliminar el color [12]. Actualmente, la mayor parte del azúcar de caña todavía se refina por percolación a través de carbón vegetal.

(a)



(b)

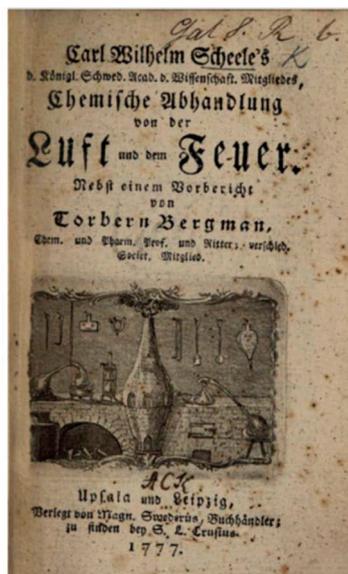


Figura 2. Papyrus Ebers (a) y C. W. Scheele "Tratados químicos de aire y fuego" (b).

Sin embargo, fue el desarrollo de los principios generales relacionados con la capilaridad, difusión y flujo los que permitieron realizar avances significativos en el estudio de la adsorción. De especial relevancia fueron los trabajos sobre capilaridad y mojado de superficies de T. Young [13] y P. S. de Laplace [14] publicados hacia 1805. La ecuación clásica de Young-Laplace (ec. 1) relaciona la presión capilar ( $\Delta P$ ), siempre en el lado cóncavo, con la tensión superficial líquido-líquido ( $\sigma$ ) y los radios de curvatura ( $r_1$  y  $r_2$ ) de la interfase entre dos fluidos inmiscibles.

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

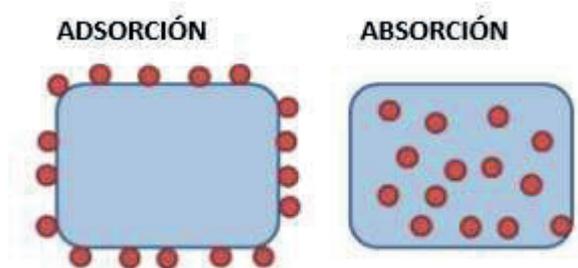
La ecuación (1) se puede simplificar a:

$\Delta P = 2\sigma/r$  para esferas y cilindros con los radios iguales  $r_1 = r_2$ ; y a

$\Delta P = \sigma/r$  para meniscos planos establecidos entre dos superficies paralelas en los que  $r_2$  tiende a infinito.

La descripción de la naturaleza de la adsorción se convirtió en un tema científico controvertido durante todo el siglo XIX. Los primeros estudios sistemáticos datan de 1814 y fueron realizados por T. de Saussure [15], que llegó a la conclusión de que las sustancias porosas pueden captar todo tipo de gases con evolución de calor, delimitando así el carácter exotérmico de los procesos de adsorción. En 1834, M. Faraday presentó la posibilidad de que los gases se adhirieran a las superficies a través de interacciones electrónicas [16]. Esta teoría fue descartada por J. J. Berzelius en 1836, quien describió

la adsorción preferente en materiales porosos como un fenómeno relacionado con la tensión superficial [17]. La idea de que la mayoría de los procesos de adsorción eran simplemente fenómenos de condensación capilar con radio de curvatura negativo se debatió intensamente durante el periodo comprendido entre 1850 y 1920 [18]. En 1881 se llevaron a cabo las primeras mediciones cuantitativas de isothermas de adsorción sobre carbón, conducidas por P. Chappuis [19], que fueron transformadas en ecuaciones empíricas por H. Kayser [20], quien definió, por primera vez, el término **adsorción** como un fenómeno de superficie, distinguiéndolo del término **absorción**, exclusivamente utilizado hasta ese momento. Se definió la adsorción como aquel proceso en el que el fluido no se incorpora al volumen del material, sino que es retenido en la superficie del adsorbente creando una película de adsorbato; mientras que se delimitó la absorción a los casos en que las moléculas de la fase fluida penetran en el volumen de la otra fase, constituyéndose una solución con esta segunda (Fig. 3).

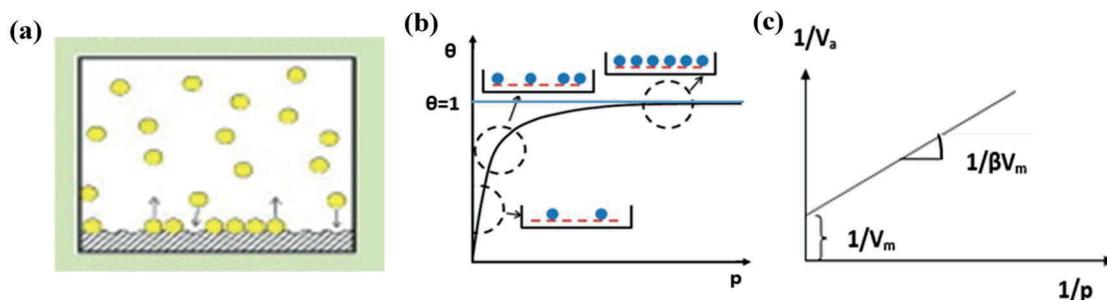


**Figura 3.** Representación esquemática de los fenómenos de adsorción y absorción.

La designación de **isoterma de adsorción** fue introducida por W. Ostwald en 1885, aplicando los principios de la teoría cinética de gases, previamente desarrollada por R. Boyle en el siglo XVII [21]. La ley de Boyle establece que la presión de un gas en un recipiente cerrado es inversamente proporcional al volumen del recipiente y que la presión es directamente proporcional a la temperatura, relacionando así la temperatura con la energía cinética. P. Sabatier presentó en 1902 las primeras pruebas empíricas claras de que la adsorción era un fenómeno de superficie, y lo hizo examinando la capacidad catalítica de diversas superficies metálicas [22]. Analizando diferentes isothermas, en 1909, J. W. McBain escribió que "la fijación de hidrógeno por un carbón parecía ocurrir en dos etapas: se iniciaba con un proceso rápido de adsorción que era seguido por otro lento de absorción en el interior del sólido" [23]. Incluso en la actualidad, en algunos sistemas es difícil distinguir claramente entre la adsorción en la interfase gas/sólido y la absorción en la estructura del sólido.

Para solucionar este problema, McBain propuso el uso del término *sorción* que cubriría ambos fenómenos [24]. En 1911, R. Zsigmondy indicó que la condensación de un vapor podía ocurrir en poros estrechos a presiones inferiores de la presión normal de saturación del vapor [25].

Un cambio radical en la aproximación a la ciencia de adsorción en superficie se produjo durante el periodo de 1915 a 1918, en el que I. Langmuir dedujo y publicó la ecuación de la isoterma que lleva su nombre (*isoterma de Langmuir o Tipo I*), delimitando también el concepto de *monocapa* (Fig. 4) [26].



**Figura 4.** Representación de la formación de la monocapa según Langmuir (a), de la isoterma Tipo I (b), y de la isoterma lineal (c).

Langmuir estableció tres premisas necesarias para describir la adsorción:

- (i) La tendencia es hacia la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas: "si algunas moléculas que interaccionan con la superficie se condensan, ha de transcurrir un intervalo de tiempo antes de que éstas se evaporen. Este retraso da lugar a una acumulación de moléculas en la capa superficial, y esto se puede considerar como la causa de la adsorción. Las fuerzas que actúan entre dos capas consecutivas de moléculas adsorbidas serán mucho menores que aquellas entre la superficie del sólido y la primera capa de moléculas, siendo la velocidad de evaporación de la segunda capa, por tanto, mucho más rápida que en la primera y el número de moléculas en la segunda capa será, pues, despreciable". La ecuación se basa en la presunción empírica de que cada lugar de adsorción acepta solo una molécula.
- (ii) Todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados.
- (iii) No hay interacción entre moléculas adsorbidas.

Con estas premisas y utilizando la teoría de colisión, Langmuir obtuvo la expresión de su isoterma al igualar las velocidades de condensación y evaporación en el equilibrio (ec. 2) [27]:

$$\theta = \frac{\beta n_{mc}}{1 + \beta n_{mc}} \quad (2)$$

La fracción de espacios ocupados en la superficie (grado de recubrimiento,  $\theta$ ), se define como la concentración de soluto adsorbido por unidad de superficie dividido por el límite máximo de la concentración superficial a saturación. La diferencia  $(1 - \theta)$  será el espacio libre en la superficie susceptible de ser ocupado. El parámetro  $n_{mc}$  representa el número de moléculas colisionantes por centímetro cuadrado de superficie, expresado como la fracción (concentración) de adsorbato disponible para la adsorción o bien como la presión parcial de gas/vapor. El parámetro  $\beta$  es la constante de adsorción de Langmuir, y representa el cociente de las constantes de adsorción y desorción, siendo un indicador del reparto de la especie a adsorber entre la interfase y la fase gaseosa. De hecho,  $\beta$  es un coeficiente de condensación que ha de ser inferior a 1, y que es mayor cuanto mayor sea la energía de adsorción y menor la temperatura. Para procesos de adsorción de gases,  $n_{mc}$  depende de la presión de vapor parcial ( $p$ ) y la isoterma se representa como (ec. 3):

$$\theta = \frac{V_a}{V_m} = \frac{\beta n_{mc}}{1 + \beta n_{mc}} \quad (3)$$

siendo  $V_a$  y  $V_m$  los volúmenes adsorbidos y de monocapa, respectivamente. La linealización de la ecuación conduce a (ec. 4) [28]:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{\beta V_m p} + \frac{1}{V_m} \quad (4)$$

Durante las primeras décadas del siglo XX, se midieron un gran número de isotermas de adsorción utilizándose como adsorbentes carbón activo y gel de sílice. Durante este periodo se hizo evidente que tanto las interacciones físicas como las químicas podían intervenir en la adsorción, dependiendo de la naturaleza del sistema gas/sólido y de las condiciones experimentales, fundamentalmente de la presión y la temperatura. W. D. Bancroft en 1918 definió la adsorción de gases en superficies sólidas a través de la formación de un enlace físico o químico, indicando que era la adsorción de líquidos la que frecuentemente conducía a condensación capilar [29].

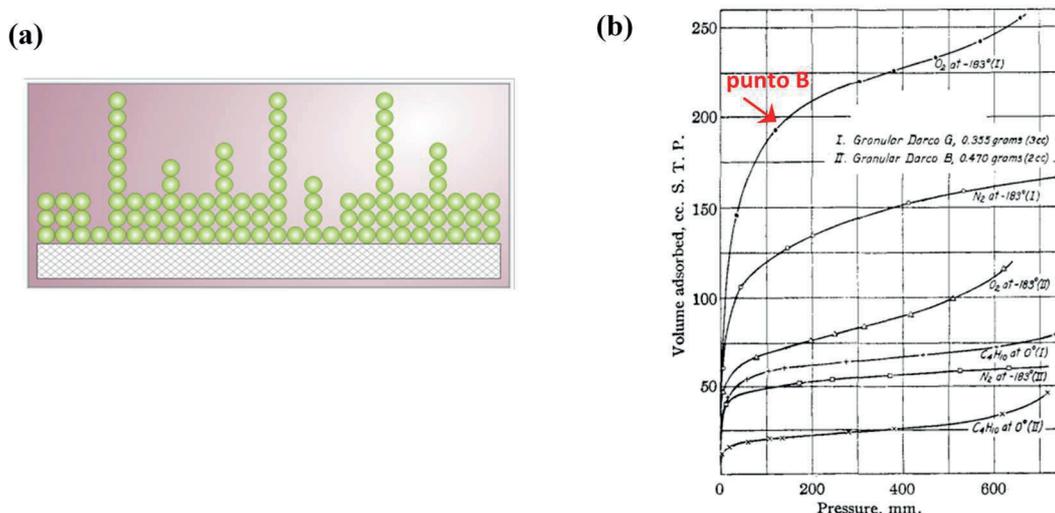
H. Taylor en 1931 fijó los términos de *quimisorción*, aplicado cuando hay un enlace químico directo entre el adsorbato y la superficie, y *fisisorción* (o *fisiadsorción*), en caso contrario [30]. En 1932, McBain llamó la atención sobre el hecho de que muchos estudios de adsorción se habían emprendido sobre sólidos cuya porosidad era tan extrema "como para aproximar el tamaño de los poros a las dimensiones moleculares o atómicas", sentando así las bases de los estudios de *llenado de microporo* [31]. Estos materiales eran conocidos como *tamices moleculares*, con un gran número de aplicaciones. A partir de ahí, se abrió un periodo de enconada discusión sobre la interpretación de la isoterma Tipo I. S. Brunauer y J. H. de Boer mantenían que la adsorción de la monocapa podía ocurrir en las paredes de los microporos antes del inicio del llenado del poro [32], mientras que M. M. Dubinin [33] y K. S. W. Sing [34] opinaban que el concepto de monocapa no se podía aplicar a los microporos, como en realidad ya había advertido Langmuir. El estudio extensivo y sistemático de la fisisorción sobre carbones activos, zeolitas sintéticas y otros adsorbentes microporosos (con diámetros de poro  $< 2$  nm) fue llevado a cabo por estos investigadores en las décadas de 1950-1970. En la actualidad, se entiende que la condensación capilar juega un papel secundario en la fisisorción, sólo importante en la adsorción de vapores en sólidos mesoporosos, con diámetros de poro superiores a 4 nm.

### 3. Ecuación BET: hacia el análisis de mesoporos

S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller (y colaboradores) realizaron el primer estudio sistemático del fenómeno de fisiadsorción durante las décadas de 1930 y 1940, ampliando las investigaciones de Langmuir al introducir los conceptos de adsorción en diferentes capas, es decir en *multicapa* (Fig. 5a). En este proceso, las moléculas en la monocapa actúan como centros para la adsorción de la segunda y siguientes capas y, en el caso más sencillo, esto conduce a la adsorción de un número infinito de capas a la presión de saturación.

La deducción de una nueva isoterma de adsorción que incluyera los conceptos de multicapa vino precedida por la adquisición de un gran número de datos experimentales que, al presentarlos gráficamente, se observó que diferían de la forma de la isoterma de tipo I. Muchas de estas medidas fueron llevadas a cabo por Brunauer y Emmet en la década de 1930, utilizándose distintos gases ( $N_2$ , Ar,  $O_2$ ,  $CO_2$  y  $C_4H_{10}$ ) adsorbidos sobre catalizadores de hierro y a temperaturas en el punto de ebullición del gas o próximas a él.

Se observó que estas isotermas presentaban una curva sigmoide, forma en S, definiéndolas como *isotermas Tipo II* (Fig. 5b).



**Figura 5.** Representación de una distribución al azar de sitios de adsorción cubiertos por una, dos, tres, etc., moléculas de adsorbato en multicapa (a), e isotermas medidas por Brunauer y Emmet sobre catalizadores de hierro (b).

En las isotermas medidas se diferenciaban tres regiones respecto al eje x: (i) una región cóncava a baja presión, (ii) una región lineal definida por una meseta a presión intermedia, y (iii) una región convexa a alta presión [35]. Uno de los conceptos más destacados desarrollados en estos trabajos fue la definición del *punto B*, considerado en la isoterma como el indicador de la transición entre la finalización de la monocapa y el desarrollo de la multicapa. Se demostró que la medición de la monocapa se debía llevar a cabo entre el final de la región cóncava a baja presión y al comienzo de la sección lineal intermedia, desplazándose la creencia generalizada de que la región lineal (meseta) era la que daba el valor de la cantidad necesaria para cubrir la superficie con una monocapa. En base a las mediciones experimentales de isotermas tipo II, Brunauer, Emmett y Teller desarrollaron la *ecuación BET*, publicada por primera vez en 1938, que permite calcular la cantidad de gas adsorbido a distintas presiones en sistemas de multicapa [36]. Como la isoterma de Langmuir, la ecuación BET también se desarrolla en base a tres aproximaciones importantes:

- (i) En condiciones de equilibrio, las velocidades de condensación y evaporación se igualan para cada capa adsorbida.
- (ii) Se asume que las constantes de velocidad de adsorción/desorción son las mismas para todas las capas después de la primera.

(iii) La energía de adsorción para las capas superiores se corresponde con el valor de la energía de condensación.

La ecuación BET toma la siguiente forma para el cálculo de la cantidad de gas adsorbida (ec. 5):

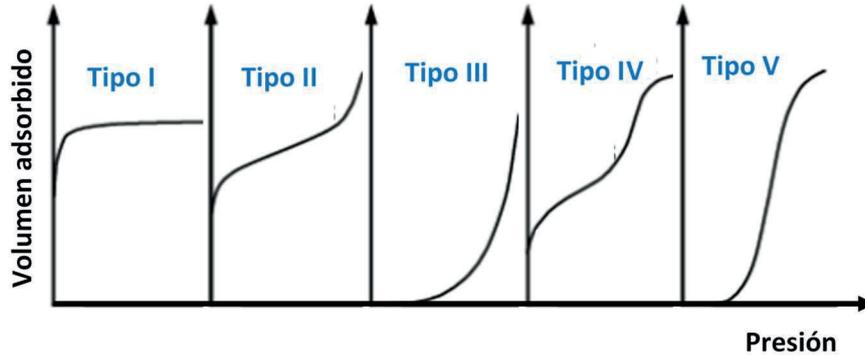
$$\theta = \frac{Cp}{p^0 - p \left[ 1 + (C - 1) \frac{p}{p^0} \right]} \quad (5)$$

donde C es la constante de BET, relacionada con el calor de adsorción de la primera capa, y  $p^0$  es la presión de saturación del adsorbato.

#### 4. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC

De una forma general, se puede representar el proceso de adsorción como  $V_a = f(w, T, C, p)$ , donde  $V_a$  es el volumen de gas adsorbido,  $w$  es el peso del adsorbente,  $p$  es la presión del adsorbato,  $T$  es la temperatura y  $C$  es una constante representando la interacción establecida entre el adsorbato y el adsorbente. En mediciones con  $w$  y  $T$  constantes, obtenemos la ecuación general de la isoterma de adsorción:  $V_a = f(p/p^0)$ , donde  $p/p^0$  representa la presión relativa, es decir, la presión del adsorbato ( $p$ ) dividida por su presión de saturación ( $p^0$ ). Gráficamente, la isoterma se representa como el volumen de gas adsorbido a temperatura constante en función de la presión del gas. Una importante aportación de Brunauer y Teller y sus colaboradores L. S. Deming y W. S. Deming fue la identificación de cinco tipos diferentes de isothermas de fisisorción, conocidas generalmente como clasificación BDDT, publicada en 1940 (Fig. 6) [37]. Esta clasificación se inicia con la de tipo I, o de Langmuir, de adsorción en monocapa. La isoterma del tipo II, o sigmoidea, se considera la forma normal para la adsorción en multicapa. Los tipos restantes de isothermas (III, IV y V) representan sistemas más complejos en los que las interacciones adsorbente-adsorbato son más débiles (III y V), o en los que los poros se llenan por condensación capilar (IV y V).

En 1985, la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) publicó un manual definiendo el procedimiento de análisis de datos de fisisorción para sistemas gas/sólido, con especial referencia a la determinación de la superficie específica y la porosidad [38]. Paralelamente, estandarizó las isothermas de adsorción basándose en la clasificación BDDT. Las conclusiones y recomendaciones de este documento son todavía ampliamente aceptadas y utilizadas por la comunidad científica.



**Figura 6.** Clasificación BDDT de isothermas de adsorción.

Este documento fue actualizado en 2015 para incluir nuevos términos y conceptos de adsorción aparecidos conjuntamente con el diseño de nuevos materiales [39]. Uno de los mayores propósitos de la IUPAC es estandarizar la terminología y nomenclatura utilizada para describir la fisisorción (Fig. 7). Por ejemplo, se redefinieron los términos de:

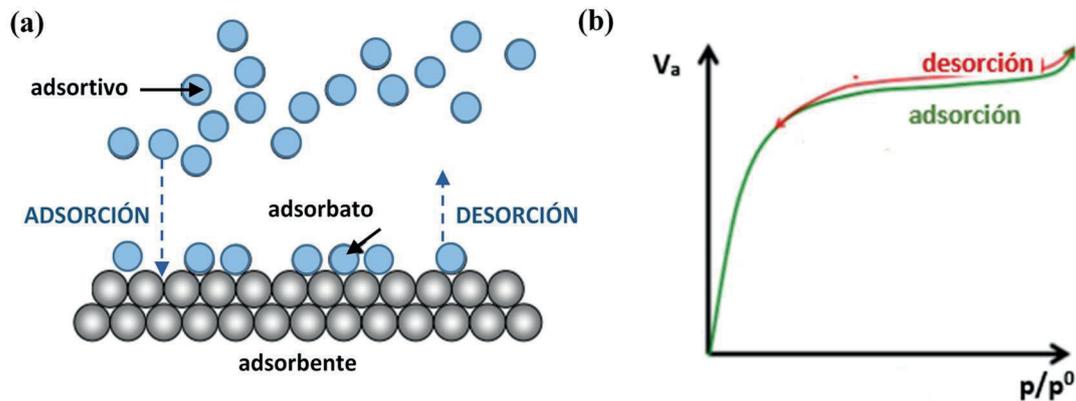
- **Adsorativo:** material en la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido.
- **Adsorbato:** material adsorbido.
- **Adsorbente:** sólido que adsorbe.
- **Isoterma:** relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas.
- **Isoterma de adsorción:** dirección desde la cual, experimentalmente, se han determinado los valores en la curva de adsorción.
- **Isoterma de desorción:** dirección desde la cual se han determinado los valores en la curva de desorción.
- **Histéresis:** diferencia entre las curvas de adsorción y desorción no coincidentes.
- **Superficie externa** de adsorbentes porosos: superficie externa a los poros.
- **Superficie interna:** superficie de las paredes de los poros.

En el contexto de la fisisorción en materiales porosos, se clasifican los poros según su diámetro:

- (i) **Microporos:** poros menores de 2 nm. Por presentar distintos mecanismos de adsorción, se distinguen entre:
  - Microporos estrechos o **ultramicroporos** (menores de 0.7 nm).
  - Microporos anchos o **supermicroporos** (de 0.7 a 2.0 nm).
- (ii) **Mesoporos:** poros entre 2 y 50 nm.

(iii) **Macroporos:** poros mayores de 50 nm.

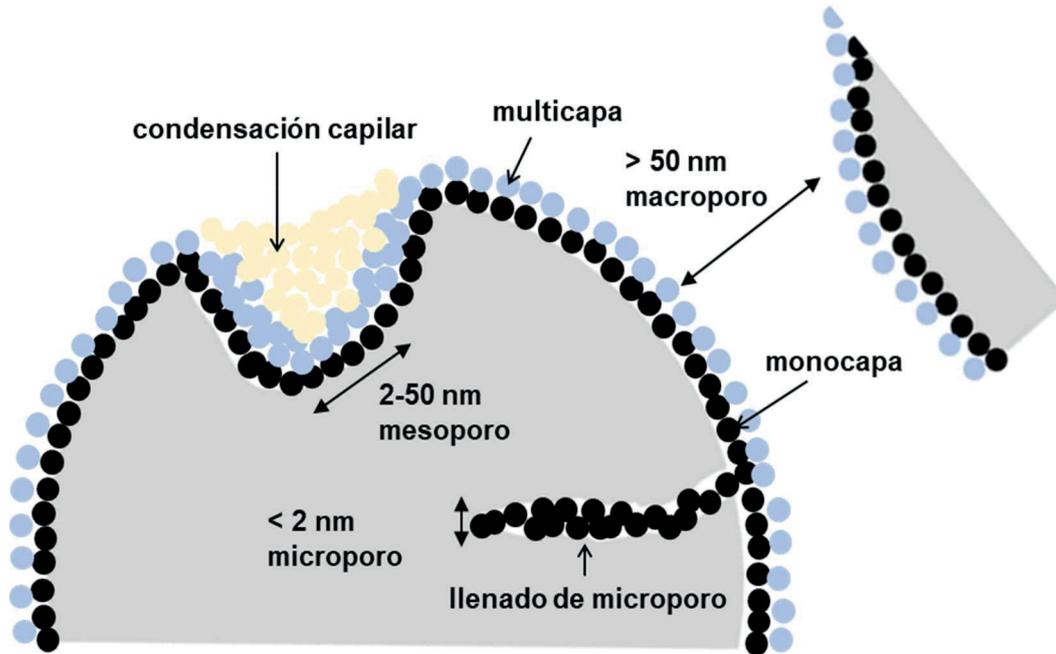
(iv) **Nanoporos:** abarca, en parte, las tres categorías de poros anteriores, pero con un límite superior de 100 nm.



**Figura 7.** Representación esquemática de los elementos más importantes en un proceso de fisiadsorción (a) y su representación gráfica mediante una isoterma (b).

La mayoría de los materiales porosos tienen poros que involucran varios de estos rangos (Fig. 8). En el caso de los materiales mayoritariamente microporosos, el proceso predominante de adsorción es el de llenado de microporos, en el que todo el volumen accesible en el microporo se considera como espacio de adsorción y todas las moléculas adsorbidas están en contacto con el adsorbente. En cambio, para meso y macroporos la adsorción está definida por un proceso de recubrimiento superficial de las paredes de los poros que comienza con la adsorción en monocapa, en la que todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la superficie del adsorbato.

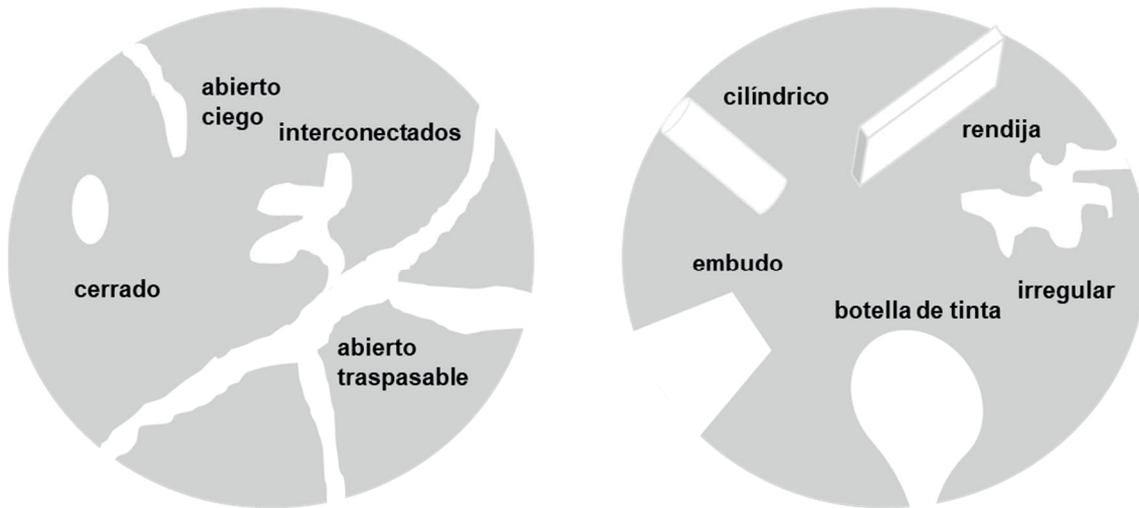
La capacidad de la monocapa ( $V_m$ ) se define como el volumen de adsorbato necesaria para recubrir la superficie, no necesariamente en empaquetamiento compacto. La fisiadsorción continúa con adsorción en multicapa, proceso en el que el espacio de adsorción acomoda más de una capa de adsorbato y no todas las moléculas están en contacto directo con el adsorbente. En algunos casos, estos procesos terminan con un mecanismo de condensación capilar para determinados sistemas mesoporosos.



**Figura 8.** Fisisorción en poros de distinto tamaño.

Los límites establecidos de tamaño de poro de: menor de 2 nm; 2 a 50 nm; y mayor de 50 nm. Para describir sus propiedades texturales son, hasta cierto punto arbitrarios, ya que los mecanismos de adsorción dependen también de la forma de los poros y de su apertura y conectividad (Fig. 9). En cuanto a su forma, se distinguen los poros cilíndricos, de rendija, en forma de embudo o de botella de tinta, y los irregulares. El tipo de poro se clasifica asimismo con respecto a su disponibilidad hacia un fluido externo, distinguiéndose entre poros cerrados y abiertos:

- **Poros cerrados:** están totalmente aislados de sus vecinos, y aunque no están disponibles para la adsorción de fluidos, pueden tener una gran influencia en diversas propiedades macroscópicas, tales como la densidad, las propiedades mecánicas o la conductividad térmica.
- **Poros abiertos:** son cavidades o canales continuos de comunicación con la superficie externa del material. Estos últimos pueden estar abiertos en dos extremos o más (poros traspasables), o solo en un extremo (poros ciegos). En el primer caso, se forman sistemas de poros interconectados, que suelen ser los más interesantes industrialmente.



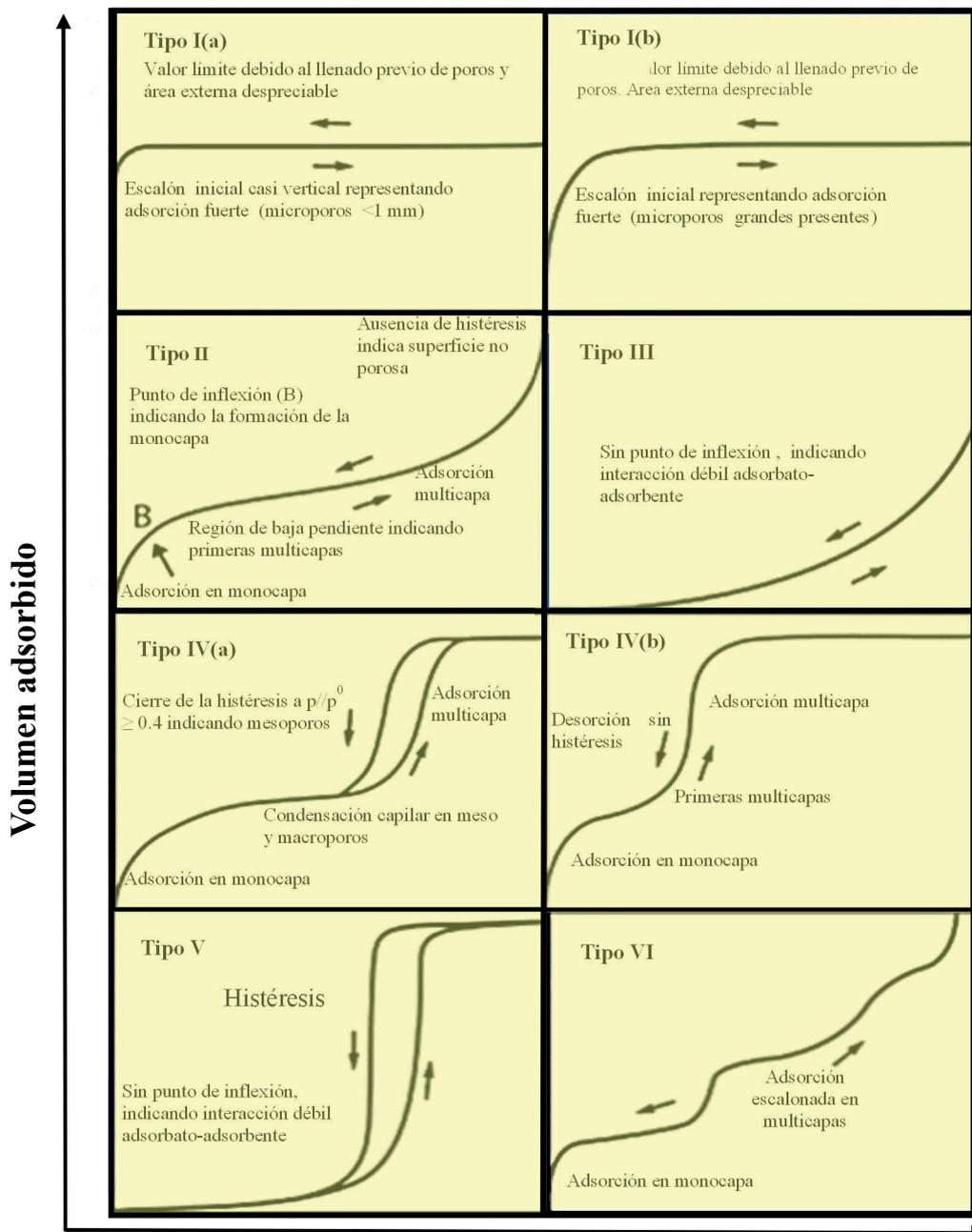
**Figura 9.** Conectividad y forma de posibles poros.

Si la superficie presenta surcos que tienen una profundidad inferior al tamaño de su apertura, entonces no se le considera poro, sino rugosidad.

Para poder obtener información estructural del adsorbente a partir de los datos de fisiadsorción, es importante comprender el mecanismo subyacente de la adsorción, ya sea monocapa, multicapa, condensación capilar o llenado de microporos, el cual se correlaciona con la superficie y la estructura de los poros y se refleja en la forma de la isoterma de adsorción. Para poder comparar resultados de adsorción, es necesario estandarizar primero la forma de presentación de los datos adquiridos, es decir, de las isotermas de adsorción. La cantidad de gas adsorbido se presentará en moles, gramos o, más habitualmente, en centímetros cúbicos a S.T.P. (*standard temperature and pressure*, 273 K y 100 kPa) y se dará el valor específico, es decir, por gramo de adsorbente desgasificado. Los datos de adsorción se presentarán en forma gráfica en un plano de coordenadas cartesianas, representándose en el eje de ordenadas la cantidad de gas adsorbida y en el eje de abscisas la presión relativa ( $p/p^0$ ) en el equilibrio. Si la medición se realiza por encima de la temperatura crítica del gas (donde la condensación no es posible y  $p^0$  no puede ser definido) la cantidad de gas adsorbida se representa directamente frente a  $p$ . Según la IUPAC, la mayoría de las isotermas de fisiadsorción se pueden agrupar en seis tipos (y algunos subtipos), que se enumeran a continuación (Fig. 10).

**La isoterma tipo I:** es reversible, cóncava con respecto a  $p/p^0$ , con un valor máximo de recubrimiento que viene determinado por el volumen de microporo accesible, y no por

el área superficial interna. El llenado de microporos es un proceso continuo que ocurre a presiones relativas bajas ( $p/p^0 < 0.015$ , en el  $N_2$  a 77K). Esta isoterma la presentan sólidos microporosos con superficie externa insignificante, tales como carbones activos, zeolitas, óxidos, etc. Obviamente, también representa fenómenos de quimiadsorción, pero estos no son tratados en profundidad en esta tesis. Las isotermas de **tipo I(a)** presentan una adsorción pronunciada a muy baja presión relativa, debido al establecimiento de fuerzas de interacción intensas causadas por la cercanía de las paredes del adsorbente entre sí.



**Figura 10.** Clasificación actual de las isotermas de adsorción según la IUPAC.

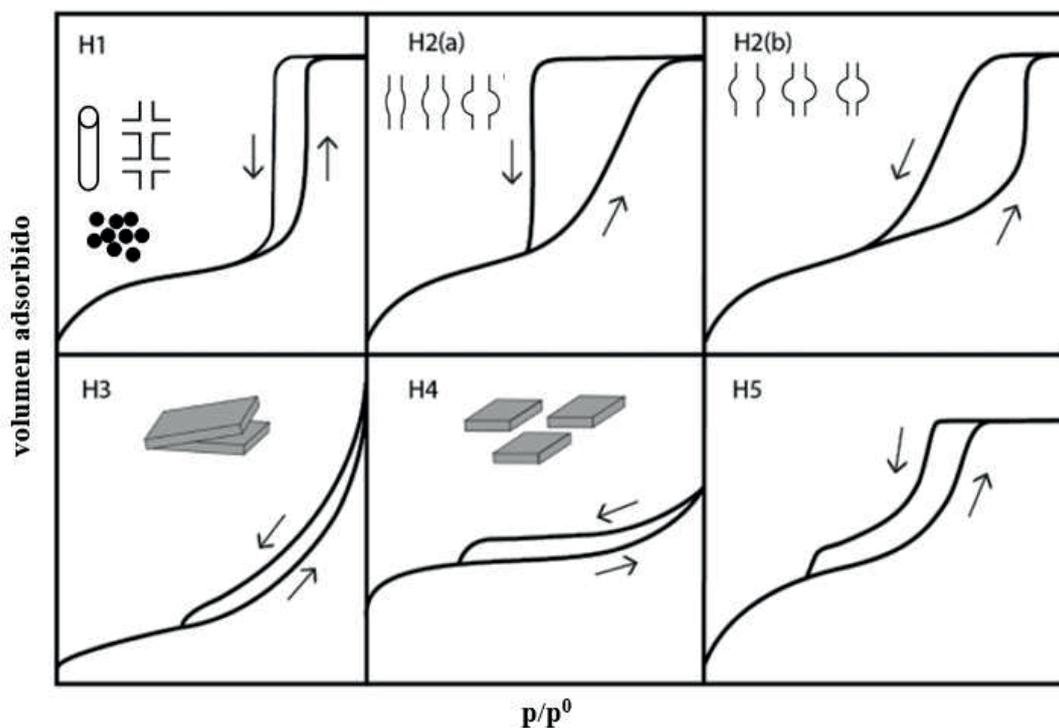
Estas fuerzas son elevadas en microporos estrechos de dimensiones moleculares (ultramicroporos  $< 0.7$  nm), lo que da como resultado un rápido llenado de microporos. Contrariamente, las isothermas de **tipo I(b)** se observan en materiales con distribuciones de tamaño de microporo en un rango más amplio, incluyendo supermicroporos y, posiblemente, mesoporos estrechos ( $< 2.5$  nm).

La **isoterma tipo II**: es reversible, y representa adsorción en multicapa sin restricciones, por lo que la curva tiende a infinito a presiones relativas elevadas. En ella, se puede identificar el punto B que representaría el recubrimiento de la monocapa. Se encuentra en adsorbentes no porosos o con macroporos.

La **isoterma tipo III**: es convexa con respecto a  $p/p^0$  y no presenta punto B. Es poco común y se observa en algunos materiales no porosos. Se obtiene en sistemas en los que la adsorción se produce con baja interacción adsorbato/adsorbente, siendo las fuerzas laterales entre las moléculas adsorbidas más fuertes que las anteriores.

La **isoterma tipo IV**: representa adsorción en multicapa, similar a la de Tipo II, pero con restricciones, ya que está limitada a  $p/p^0$  elevadas. Esta isoterma se encuentra en adsorbentes industriales, tipo gel de sílice o sílices mesoporosas. El comportamiento de adsorción en los mesoporos viene determinado por el tamaño de poro, así como por las interacciones adsorbente-adsorbato y entre las moléculas de adsorbato en el estado condensado. Así, para sistemas con un tamaño de poro inferior o superior a un tamaño crítico se observan isothermas reversibles o con histéresis. El diámetro crítico de poro depende del gas de adsorción y de la temperatura. Por ejemplo, para la adsorción de  $N_2$  en poros cilíndricos a 77 K, el tamaño crítico está en alrededor de 4 nm. Con adsorbentes que tienen mesoporos de anchura inferior al tamaño crítico, se observan las isothermas **tipo IV(b)**, completamente reversibles. También se han obtenido en sistemas con mesoporos cónicos o cilíndricos ciegos de mayor diámetro que el crítico. Contrariamente, cuando el ancho de poro excede el ancho crítico, aparece la isothermas **tipo IV(a)** que presenta histéresis en el ciclo adsorción / desorción, asociado con condensación capilar en mesoporos.

Una característica común a muchos bucles de histéresis es que el descenso brusco de la rama de desorción que conduce al punto de cierre inferior ocurre a una presión relativa independiente de la naturaleza del adsorbente poroso, y que es función de la naturaleza del adsorbato. Por ejemplo, para mediciones con  $N_2$  a 77 K, ocurre a  $p/p^0 = 0.42$ .



**Figura 11.** Clasificación según la IUPAC de los distintos bucles de histéresis observados.

La IUPAC ha clasificado las diferentes formas extremas de histéresis en las isothermas tipo IV en cinco tipos diferentes (Fig. 11), estableciéndose una correlación entre la forma del bucle y la forma del poro del adsorbente.

- La **histéresis H1** presenta curvas de adsorción y desorción relativamente verticales y paralelas y se corresponde con sistemas de poros cilíndricos abiertos o interconectados. Son un ejemplo clásico de condensación capilar retardada debido a la metaestabilidad de la multicapa adsorbida y a la existencia de líquido formado por nucleación, mientras que la evaporación se produce a través del equilibrio termodinámico en un poro abierto. Dado que la evaporación no implica nucleación, la etapa de desorción es equivalente a una transición líquido-vapor. Esta histéresis se encuentra principalmente en materiales mesoporosos ordenados con poros cilíndricos uniformes o redes de poros tridimensionales ordenadas (sílices MCM y similares). También se origina en sistemas formados por nano partículas finas aglomeradas.
- La **histéresis H2** se observa en estructuras de poros complejas, por ejemplo, con poros en forma de botella de tinta, en la que poros anchos tienen acceso a la superficie externa solo a través de cuellos estrechos.

En estos casos, la ruta de desorción a menudo depende de factores relacionados con el bloqueo de las aberturas. Así, la evaporación en los poros ya no ocurre a través del equilibrio líquido-vapor como en un poro abierto cilíndrico, sino que se retrasa ya que, cuando el cuello se evapora, el cuerpo de poro más ancho permanece lleno hasta que se alcanza una presión más baja, lo que conlleva histéresis. La presión de vapor de desorción dependerá del tamaño y la distribución espacial de los cuellos, dando lugar a dos tipos de histéresis. La histéresis **H2(a)** se produce cuando la distribución del tamaño de la cavidad de los poros es amplia en comparación con la distribución del tamaño de los cuellos que es más homogénea, lo que conduce a una pendiente de desorción pronunciada en la isoterma. En caso contrario, cuando la distribución de los cuerpos es estrecha y la de los cuellos ancha, aparece la histéresis **H2(b)**. Para sistemas en los que el diámetro del cuello es menor que un tamaño crítico (estimado en  $\sim 5\text{-}6$  nm para  $\text{N}_2$  a 77 K), el mecanismo de desorción de la parte ancha de los poros implica cavitación. La cavitación involucra la nucleación espontánea de una burbuja en el poro, que hace que el cuerpo del poro se vacíe mientras que el cuello del poro permanece lleno. Se ha encontrado evaporación controlada por cavitación en ciertas sílices y zeolitas micro/mesoporosas, en arcillas y en algunos carbones activos.

- La **histéresis H3** se atribuye a poros en forma de cuña formados por el apilamiento de partículas escamosas o plaquetas. No tiene restricción a la adsorción a alta  $p/p^0$ . Se observa frecuentemente con agregados de arcillas y en algunos sistemas macroporosos.
- La **histéresis H4** es el resultado de histéresis en poros con forma de hendidura resultantes de la estructura obtenida al situar plaquetas paralelas. La elevada adsorción a baja presión relativa indica microporosidad.
- La **histéresis H5** no es muy común, y se atribuye a sistemas con mesoporos abiertos o parcialmente abiertos.

La **isoterma tipo V**: es convexa con respecto a  $p/p^0$  y sin punto B definido, como la de tipo III, aunque ésta presenta cierta histéresis. Es poco común y solo se observa en algunos adsorbentes con mesoporosidad e interacciones adsorbato-adsorbente débiles.

La **isoterma tipo VI**: muestra una adsorción escalonada en multicapas, representando el primer escalón la monocapa. Se observa en adsorbentes no porosos de superficie homogénea, como carbones negros grafitizados.

## 5. Determinación de las propiedades texturales

Las propiedades texturales de un material poroso se definen mediante tres parámetros fundamentales:

- El **área superficial específica**: superficie evaluada/masa del adsorbente ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ),
- El **volumen de poro específico**: volumen del poro evaluado por la masa del adsorbente ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ); o la porosidad: volumen del poro evaluado por el volumen ocupado por el adsorbente incluyendo sus poros (%).
- El **tamaño de poro** (nm) y su distribución volumétrica ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  vs. nm).

Para poder estimar los valores de estas propiedades texturales se necesita tener un cierto conocimiento previo de la arquitectura porosa del sólido estudiado. Los tipos más comunes son:

- **Sólido macroporoso** (isoterma tipo II): a baja  $p/p^0$  se forma una monocapa, mientras que al aumentar la presión aparece la multicapa. No se puede distinguir entre la formación de la monocapa y la multicapa (punto B).
- **Sólido mesoporoso** (isoterma tipo IV): a baja  $p/p^0$  se forma una monocapa, mientras que al aumentar la presión aparece la multicapa, hasta que a cierta presión se produce una rápida condensación capilar. Cuando se han llenado los mesoporos, la adsorción continua en la superficie externa. Se puede distinguir la  $p/p^0$  a que corresponde el punto B.
- **Sólido microporoso** (isoterma tipo I): la adsorción tiene lugar a baja  $p/p^0$  casi en su totalidad, alcanzándose el llenado de poros sin condensación capilar. De hecho, este proceso no se puede distinguir del proceso de formación de la monocapa. La adsorción continua a más altas presiones en la superficie externa.

Los métodos más importantes desarrollados para la determinación cuantitativa de las propiedades texturales en base a la adsorción de  $\text{N}_2$  a baja temperatura se resumen en la Tabla 2 [40].

**Tabla 2.** Métodos de cálculo de propiedades texturales.

Propiedad	Método de tratamiento de datos	Material Adsorbente		
		Microporoso	Mesoporoso	Macroporoso o no poroso
Área superficial	BET		x	x
	<i>t</i> -plot, $\alpha_s$ -plot		x	x
	DFT/MC	x	x	x
Volumen de poro	Gurvitsch	x	x	
	BJH		x	
	<i>t</i> -plot, $\alpha_s$ -plot	x	x	
	pseudo-Langmuir	x		
	DR y DA	x		
	HK, SF, CY	x		
	NL y QS DFT/MC	x	x	
Tamaño de poro f(volumen)	BJH		x	
	HK, SF, CY	x		
	NL y QS	x		
	DFT/MC			

- **Langmuir:** La isoterma de Langmuir se dedujo para explicar la adsorción en monocapa en los procesos de quimiadsorción en superficies homogéneas. Sin embargo, hay isotermas que se ajustan a la ecuación de Langmuir sin que el proceso de adsorción tenga lugar mediante el mecanismo propuesto en su deducción. Así, esta ecuación se aplica con éxito en los procesos de fisiadsorción en microporos (*pseudo*-Langmuir) con isotermas tipo I.

- **BET** (Brunauer, Emmet, Teller): utilizado para determinar valores de área superficial utilizando un modelo de adsorción en multicapa.
- **BJH** (Barrett, Joyner, Halenda): calcula la distribución de tamaño de poros en mesoporos utilizando el modelo de Kelvin para el llenado de poros.
- **t-plot**: determina la superficie externa y el volumen de microporos utilizando isotermas de referencia de sustancias similares no porosas. El método  **$\alpha_s$ -plot** toma como referencia el valor a una presión relativa determinada, comúnmente a 0.4.
- **DR** (Dubinin- Radushkevich) y **DA** (Dubinin-Astakhov): calcula volúmenes de microporos relacionándolo con la energía de adsorción.
- **HK** (Horváth-Kawazoe): calcula la distribución de volumen de microporo con respecto al tamaño de poro utilizando la isoterma experimental en poros de rendija. Los modelos Saito-Foley y Cheng-Yang son extensiones que aplican el método a poros cilíndricos y esféricos.
- **DFT** (*Density Functional Theory*): método computacional utilizado para determinar micro y mesoporosidad en una distribución continua de volumen de poro representada frente al tamaño. **NLDFT** (Non-Local) y **QSDFT** (Quenched-Solid) son versiones mejoradas de la teoría funcional de densidad. Su precisión se contrasta con el uso de métodos basados en Monte Carlo (**MC**).

Sobre la base de la experiencia adquirida dentro del grupo de investigación y el análisis bibliográfico, los métodos más adecuados para la obtención de resultados, son:

- Área superficie total en mesoporos: método BET, DFT y MC
- Área de la superficie externa a los microporos: métodos *t-plot*,  *$\alpha_s$ -plot*
- Volumen de poro retenido: método de Gurvitsch
- Volumen total de microporos: métodos *t-plot*,  *$\alpha_s$ -plot*
- Volumen del mesoporo y distribución del tamaño del mesoporo: método BJH, DFT y MC
- Volumen de macroporos y distribución de tamaños de macroporos: porosimetría de mercurio.
- Tamaño de poro: se calcula geométricamente para poros cilíndricos estableciéndose la relación entre el volumen adsorbido y el área superficial.

Es importante mencionar que la presentación de valores para otras propiedades texturales, diferentes de las anteriormente mencionados, frecuentemente no tiene sentido o puede ser cuestionable. Por ejemplo, el área superficial de microporo no se puede estimar con adsorción de N<sub>2</sub>. La distribución de tamaño de microporo requiere confirmación con métodos independientes.

## **5.1. Materiales mesoporosos**

Los parámetros texturales básicos que definen a un sólido mesoporoso son el volumen de poro, el área superficial y la distribución volumétrica del tamaño de poro.

### **5.1.1. Volumen de poro**

La estimación del volumen de poro se hace mediante una medida directa referida al volumen ocupado por el adsorbato dentro del adsorbente, medido a una presión determinada. Para materiales exclusivamente mesoporosos, sin macroporos, con isothermas Tipo IV que alcanzan una meseta hacia  $p/p^0 = 0.95$ , el volumen de poro se deriva de la cantidad de gas adsorbida a una presión relativa cercana a la unidad. Para convertir el volumen de gas adsorbido ( $V_a$ ) en el volumen de poro ( $V_p$ ), generalmente se asume que los poros están llenos del adsorbente condensado en estado líquido. Esta suposición se conoce como la regla de Gurvitsch [41], que dice que la densidad del adsorbato adsorbido se puede tomar como la densidad del líquido ( $\rho_l$ ) a la temperatura de medición. El volumen de poro calculado de esta manera se considera frecuentemente como el “volumen total de poros”. Sin embargo, este último término no es adecuado ya que la ecuación de Kelvin nos indica que, por ejemplo, con N<sub>2</sub> a 77 K y una presión relativa tan alta como 0.99, sólo se llenan poros de hasta unos 100 nm de diámetro. Lo más procedente es denominar este valor como el volumen de [N<sub>2</sub>] retenido, expresado como líquido, especificando la presión relativa a la que corresponde el valor. En los sistemas tipo II, III o VI, en los que no se alcanza una meseta horizontal y no se puede calcular el valor máximo de adsorción, la medida directa del volumen de poro pierde todo sentido.

### **5.1.2. Área superficial**

La determinación del área superficial en materiales mesoporosos se lleva a cabo, principalmente, con el modelo matemático BET. Como se ha explicado anteriormente, todo el primer período de desarrollo de la teoría de adsorción se basó, principalmente, en

la ecuación BET que, junto con los conceptos de condensación capilar, sentaron las bases de la fisiadsorción. Este primer período de desarrollo terminó hacia la década de los 50 del siglo XX [42]. La ecuación BET introduce en su desarrollo el concepto de adsorción monomolecular de Langmuir en superficies energéticamente homogéneas, y lo extiende hacia la multicapa. La teoría sobre la que subyace la ecuación BET se basa en un modelo simplificado de adsorción monocapa-multicapa, que no es compatible con las interacciones adsorbato-adsorbato a baja cobertura o con la heterogeneidad energética exhibida por la mayoría de las superficies. A pesar de haber transcurrido más de 70 años desde la publicación de la ecuación BET, y de que sus limitaciones ya eran bien conocidas durante su postulado, esta ecuación sigue siendo fundamental en el desarrollo de la ciencia de adsorción moderna y se ha adoptado universalmente como un procedimiento estándar para la determinación del área superficial [43]. El éxito demostrado del método está también asociado a la naturaleza matemática que facilita el cálculo de la ecuación BET [44]. En general, las isothermas de tipo II y IV son susceptibles de análisis BET, ecuación que se aplica en dos etapas.

1. En primer lugar, es necesario transformar la isoterma de fisiadsorción, representada como  $V_a$  vs.  $p/p^0$ , en una gráfica BET con una relación lineal establecida entre la inversa del volumen adsorbido frente a la inversa de la presión relativa, en la forma dada por  $1/V_a((p^0/p)-1)$  y  $p/p^0$ , que es conocida como la representación lineal de la isoterma BET (ec. 6).

$$\frac{1}{V_a \left( \left( \frac{p^0}{p} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p^0} \quad (6)$$

El problema básico del uso de esta ecuación es la elección del intervalo de aplicación, en el cual se ha de cumplir que el valor del parámetro C sea positivo y alrededor del valor de 100. En la práctica, el rango de linealidad de la representación de la ecuación BET se restringe siempre a una parte bastante pequeña de las isothermas, acotándose para materiales mesoporosos a  $p/p^0$  entre 0.05-0.35. Esta ecuación se puede aplicar siempre que la gráfica BET sea lineal en la región de la isoterma que contiene el punto B y que el valor de la constante de BET (parámetro C) no sea ni demasiado bajo ni demasiado alto. El parámetro C está exponencialmente relacionado con la energía de adsorción de la monocapa y da una indicación útil de la forma de la isoterma en el rango de utilización de BET.

- Si  $C \geq 80$  la curvatura en la isoterma es pronunciada y el punto B está bien definido.
- Si  $C \leq 50$  el punto B no se puede identificar con precisión y el cálculo del número de moléculas en la monocapa ( $n_m$ ) es cuestionable.
- Si  $C < 2$  la isoterma es de tipo III o V y la ecuación BET no se puede aplicar.
- Si  $C > 150$  la adsorción es por quimisorción o por llenado de microporos.

**Multi-point BET:** en el método de puntos múltiples, el valor de  $V_a$  se mide en un mínimo de cinco valores de  $p/p^0$  (preferentemente un número mayor). Los datos adquiridos se consideran aceptables para un valor del cuadrado del coeficiente de correlación de Pearson,  $R^2 > 0.995$  (Fig. 12). En esta representación gráfica, la pendiente “A” corresponde al término dado por “ $(C-1)/V_m C$ ”, y la coordenada en el origen “I” al término “ $1/V_m C$ ”, siendo ambos parámetros evaluados por análisis de regresión lineal. Los valores de “A” e “I” se utilizan para calcular la cantidad de gas adsorbido en la monocapa,  $V_m$ , y la constante C en la ecuación BET:  $V_m = 1/[A+I]$  y  $C = 1+[A/I]$ .

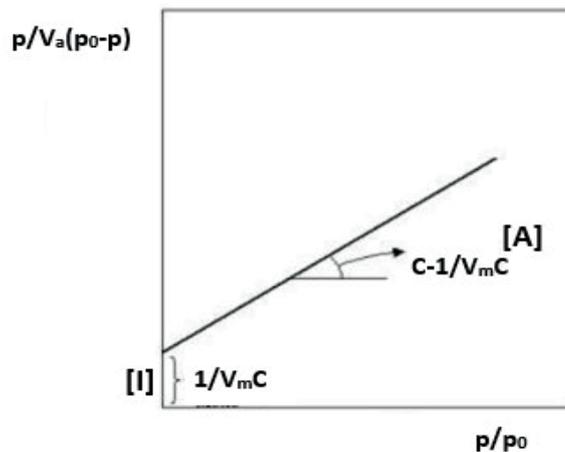


Figura 12. Representación lineal de la ecuación BET.

**Single-point BET:** una forma simplificada de tratar los datos es el método del punto único, en el que  $V_a$  se determina a  $p/p^0$  entre 0.2 y 0.3. Este método se utiliza en medidas rutinarias cuando el valor de C es suficientemente grande para ignorar el valor de I, lo que en realidad ocurre en muchos sistemas [45]. En este caso la ecuación a aplicar se reduce a (ec. 7):

$$V_m = V_a \left( 1 - \frac{p}{p^0} \right) \quad (7)$$

2. En segundo lugar, el área superficial específica BET,  $a_{BET}$ , se calcula a partir de la capacidad de la monocapa ( $V_m$ ) considerando un valor aceptado del área de la sección transversal molecular del adsorbato ( $a_a$ ) en modo adsorbido (ec. 8).

$$a_{BET} = V_m \cdot N \cdot a_a / w \cdot V_{g(STP)} \quad (8)$$

Para el cálculo de  $a_{BET}$ , la mayor incertidumbre radica en la imposibilidad de tener un conocimiento exacto del empaquetamiento existente entre las moléculas que constituyen la monocapa, y por tanto de su densidad real y del valor de  $a_a$ . Por tanto, la ecuación BET en muchos casos se utiliza como una herramienta comparativa entre diferentes sólidos y no como una ecuación que resulte en valores absolutos de superficie específica.

### 5.1.3. Distribución de tamaño de poro

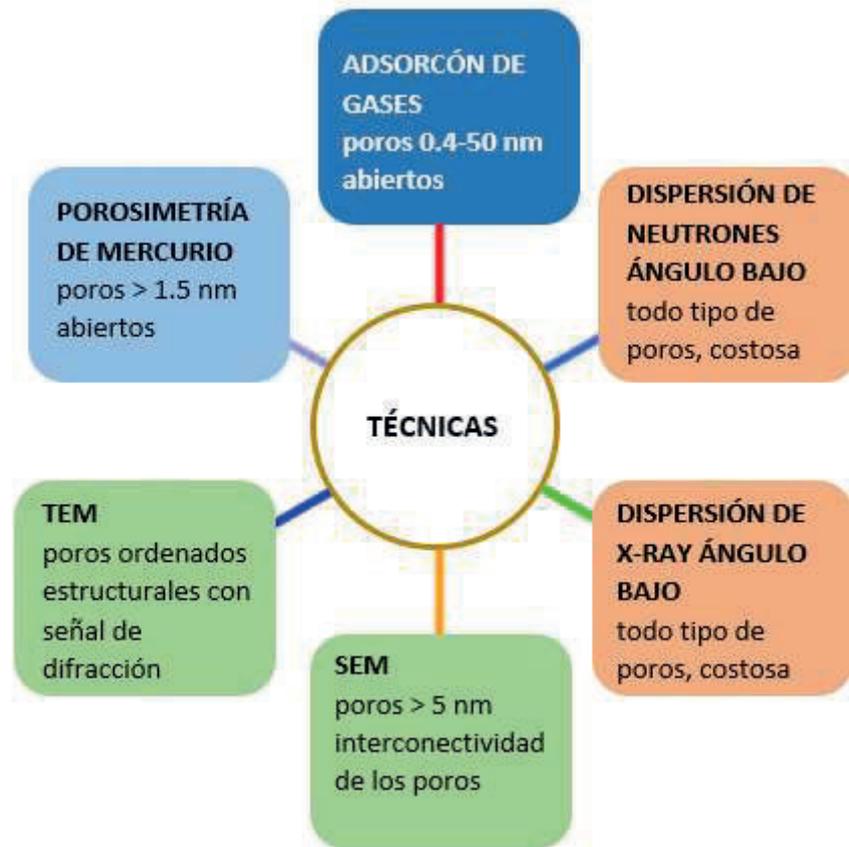
Las técnicas utilizadas para estimar el volumen de poro en función de la distribución de tamaños de poro en mesoporos (y microporos) son numerosas (Fig. 13). Sin embargo, la gran popularidad del método de adsorción de  $N_2$  ha conducido al desarrollo de un gran número de ecuaciones macroscópicas semiempíricas para el cálculo de esta propiedad textural, basadas todas ellas en el análisis de las isothermas.

Los fundamentos del análisis de distribución de tamaños de poro, en los mesoporos, se hallan en métodos derivados de la ecuación de Kelvin, propuesta en 1871. La ecuación de Kelvin, constituida como una relación fundamental de la química de superficie, describe la variación de la presión de vapor de equilibrio para una gota en función de la curvatura de la interfaz líquido-vapor (ec. 9) [46]:

$$p_c(T) = p_p(T) \exp\left(\frac{2\gamma}{n_L R T r_k}\right) \quad (9)$$

siendo  $p_c$  y  $p_p$  las presiones de vapor en equilibrio en una superficie curva y plana, respectivamente,  $\gamma$  la tensión superficial líquido-vapor,  $n_L$  el número de moles de líquido por unidad de volumen, y  $r_k$  el radio de la gota. Si la curvatura es convexa  $r_k$  es positivo y  $p_c > p_p$ . Si la curvatura es cóncava,  $r_k$  es negativo y  $p_c < p_p$ . La ecuación de Kelvin demuestra que la presión de vapor en una superficie convexa es mayor que en una lisa. Esta ecuación define la condensación capilar como un fenómeno por el cual un gas en un poro se condensa en una fase similar a un líquido a una presión menor que la presión de

saturación. En los mesoporos, el espacio de poro residual después de la adsorción en multicapa se llena por condensación capilar formando un menisco.



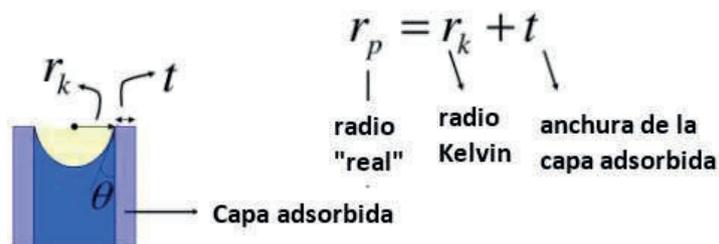
**Figura 13.** Técnicas comúnmente utilizadas para la medida de la porosidad, tamaño de poro y distribución de tamaño de poro.

De los muchos métodos diseñados para el análisis del tamaño de mesoporos utilizando modificaciones de la ecuación de Kelvin, la propuesta por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) en 1951 para poros cilíndricos es la más utilizada (ec. 10):

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{2\gamma v_M}{r_k RT} \cos \alpha \quad (10)$$

donde  $v_M$  es el volumen molar del adsorbato condensado,  $r_k$  (o radio de Kelvin) es el radio medio de curvatura del menisco líquido y  $\alpha$  el ángulo de contacto entre el sólido y la fase condensada (Fig. 14). Antes de producirse la condensación se produce un cierto grado de adsorción en la superficie, por lo que  $r_k$  no representa directamente el radio del poro, sino que se le ha de sumar la anchura de la capa de adsorción,  $t$ . Para tener en cuenta la película multicapa preadsorbida, la ecuación de Kelvin se combina con datos obtenidos del *t*-plot

(ver más adelante). Así,  $r_p = r_k + t$ , siendo  $r_p$  el radio real del poro y  $t$  la anchura de la capa adsorbida.



**Figura 14.** Cálculo del tamaño de poro en mesoporos a partir de la ecuación de Kelvin.

Para el análisis de tamaño de mesoporos estrechos, el método de la curva  $t$  estándar no es del todo satisfactorio, ya que las fuerzas debidas a la curvatura y las fuerzas superficiales no se tienen en cuenta adecuadamente. De manera similar, la validez de la ecuación de Kelvin es cuestionable en mesoporos pequeños. Sumando estos dos inconvenientes, el método BJH subestima en *ca.* 20-30% el tamaño de poro para mesoporos con un diámetro de poro  $< 10$  nm.

## 5.2. Sólidos Microporosos

### 5.2.1. Volumen de poro

El parámetro esencial que define los sistemas microporosos es el volumen de poro por unidad de masa, siendo también relevante el tamaño de poro. Para materiales microporosos, con una isoterma tipo I y una meseta prácticamente horizontal, el volumen de poro se puede calcular en la meseta como una medida directa de la capacidad de los microporos. Sin embargo, en la práctica, la meseta de la isoterma de adsorción rara vez es horizontal, ya que la mayoría de los adsorbentes microporosos tienen áreas superficiales externas apreciables y muchos también tienen poros en el intervalo de mesoporos. Para una mayor precisión, el volumen de poro se calcula con la determinación del espesor  $t$  en función de la presión relativa, técnica que permite determinar los volúmenes de poro de materiales micro y mesoporosos en comparación con una isoterma de adsorción de referencia de un material no poroso con una química de superficie similar. Este método de análisis de datos de isotermas fue introducido por J. H. de Boer [47], y se basa en la observación de que, para una gran variedad de sólidos macroporosos, el volumen adsorbido por unidad de superficie (es decir, el espesor estadístico  $t$  de la capa adsorbida, Fig. 14) en función de la presión sigue una única curva independiente del

sólido. El éxito del método depende de la elección de la isoterma de referencia, isoterma utilizada para determinar la dependencia de  $t$  frente a  $p/p^0$ , elección que se hace teniendo en cuenta el parámetro  $C$  en la ecuación BET representando la interacción adsorbato / superficie. Evidentemente, no existe una isoterma de referencia adecuada para todos los sólidos, encontrándose algunas de ellas almacenadas en el software de los equipos comerciales de adsorción. Se distinguen tres tipos de  $t$ -plot, representados en la Fig. 15, correspondientes a diferentes tipos de sólidos porosos.

- En un sólido no poroso (o macroporoso), trazando  $V_a$  en función de  $t$  se obtiene una línea recta que pasa por el origen (Fig. 15a). Su pendiente es directamente proporcional al área superficial del sólido.
- En un sólido microporoso, a medida que se van llenando estos poros, la superficie de adsorción disminuye, a la vez que la pendiente de la curva  $t$ , hasta que después del llenado completo aparece una línea recta con una pendiente correspondiente al área superficial externa (Fig. 15b). Si se extrapola a  $t=0$ , esta línea da una intersección positiva correspondiente al volumen adsorbido en los microporos. La superficie total no puede medirse en presencia de ultramicroporos en los que la fuerte interacción adsorbato / pared de poro y la baja relación tamaño de poro / tamaño molecular de adsorbato hacen que la adsorción sea muy diferente a la observada en superficies abiertas, no obteniéndose una línea recta en estos sólidos. Se ha de tener en cuenta que  $t$  se estima a partir de los datos de referencia para un material no poroso, de modo que no se tiene en cuenta el aumento del espesor de la capa adsorbida con la disminución del tamaño de los poros para una presión determinada (efecto de curvatura). Este efecto es mayor al disminuir el tamaño de poro.

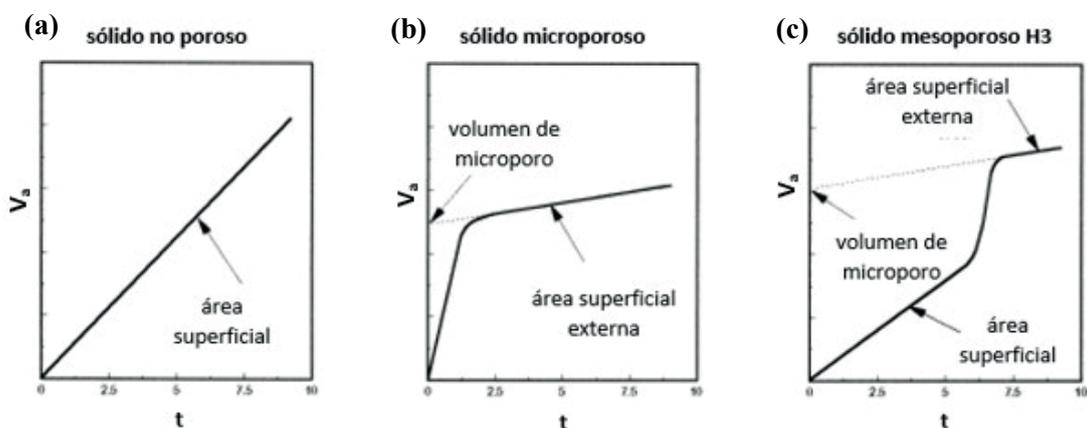


Figura 15. Formas de la gráfica  $t$  habitualmente encontradas para  $N_2$ .

- En un sólido que contiene mesoporos se observa una desviación hacia arriba de la linealidad correspondiente a la condensación capilar (Fig. 15c). Tras el llenado completo de los mesoporos se obtiene una nueva recta con pendiente correspondiente a la superficie exterior. La intersección de esta línea con el eje de ordenadas da el volumen de mesoporo y, si está presente, de microporo. Lamentablemente, en la mayoría de los casos, la parte recta es demasiado corta para permitir un cálculo correcto.

El método  $\alpha_s$ -plot es una variante simplificada del método t-plot propuesto por Sing en 1969 [48]. El punto de partida es la observación de que lo que realmente hace el método t-plot es comparar toda la forma de la isoterma experimental con la de una isoterma estándar. El método  $\alpha_s$ -plot considera que es suficiente normalizar la adsorción a un valor dado de  $p/p^0$ , normalmente a 0.4.

Las formulaciones semiempíricas descritas por Horváth y Kawazoe (HK) describen con cierta precisión el proceso de llenado en volumen que sufren los microporos. El método HK, desarrollado para poros en rendija (poros confinados por placas paralelas), presentes, por ejemplo, en muchos carbones activos, se basa en un enfoque cuasi termodinámico: se calcula la función potencial promedio dentro de los poros y se relaciona con la energía de interacción promedio de una molécula adsorbida y su cambio de energía libre a baja adsorción [49]. El resultado es una ecuación compleja en la que el tamaño de los poros está relacionado con la presión relativa a la que el adsorbato llena el poro. Para los poros cilíndricos, A. Saito y H. C. Foley propusieron una variante [50], mientras que L. S. Cheng y R. T. Yang definieron los poros esféricos [51]. Este método presenta el proceso de adsorción como un llenado repentino y completo de los poros vacíos, en lugar del resultado de una adsorción progresiva. Por lo tanto, el modelo calcula la adsorción en poros parcialmente llenos y en superficies externas como el llenado de nuevos poros. Varios investigadores han postulado que la ecuación HK se deben aplicar sólo a sólidos con una estructura uniforme de microporos.

Otra formulación empírica, también basada en el estudio de la microporosidad de carbones activos, fue la desarrollada por M. M. Dubinin y L. V. Radushkevich (DR) originalmente y, posteriormente generalizada por M. M. Dubinin y V. A. Astakhov (DA). La ecuación DA es la más desarrollada para describir estructuras microporosas no homogéneas [52]. Esta ecuación está basada en la correlación que existe entre la fracción

adsorbida y el potencial termodinámico de Polanyi, al que Dubinin denomina: “trabajo molar de adsorción” [53]. Este trabajo es la variación del potencial de Gibbs que sufre el fluido en el proceso de adsorción. La expresión de DA para la masa adsorbida ( $m_a$ ) viene dada por (ec. 11):

$$\frac{m_a(p, T)}{w} = m_0 \rho_l e^{-\left(\frac{RT}{D E_0} \ln\left(\frac{p^0}{p}\right)\right)^n} \quad (11)$$

En esta expresión  $RT \cdot \ln(p^0/p)$  es la interpretación termodinámica sobre el potencial de adsorción de Polanyi. La razón entre la masa del gas adsorbido, a cada presión y temperatura, y la de adsorbente, está representada por  $m_a(p, T) / w$ . El parámetro  $m_0$  es el peso total adsorbido cuando la presión del adsorbible es la de saturación líquido-vapor. Este parámetro está directamente relacionado con el volumen total de los microporos. Cuando la temperatura está por debajo de la crítica y no muy alejada de la del punto de ebullición, Dubinin asegura que el adsorbato estará en su fase líquida, si se encuentra lo suficientemente comprimido en el interior de los microporos, utilizándose la densidad del líquido,  $\rho_l$ , como la densidad del fluido adsorbido. Los restantes parámetros son: la energía característica de adsorción ( $D$ ) y el exponente ( $n$ ) que está relacionado con la distribución de poros y, para la mayoría de sólidos, varía entre 1 y 3. Un caso particular de esta ecuación es cuando  $n = 2$ , transformándose en la ecuación original de DR. Esta ecuación solo es aplicable a estructuras microporosas homogéneas.

### 5.2.2. Área superficial

Aunque frecuentemente aplicada, el uso de la ecuación BET para el cálculo del área superficial de sistemas con microporos (isotermas de Tipo I, II o IVb) se ha de llevar a cabo con extrema precaución, ya que en estos casos se hace imposible diferenciar los procesos de finalización de formación de monocapa y llenado de microporo. En estos casos, la aplicación de la ecuación BET conduce a un *valor aparente de área superficial* [54]. Incluso para poder calcular este valor aparente, se han de cumplir tres criterios:

- (i) El valor de  $C$  ha de ser positivo.
- (ii) La ecuación de BET sólo se aplica en el rango donde  $n(1-p/p^0)$  aumente linealmente con respecto a  $p/p^0$ , lo que para sistemas microporosos generalmente ocurre a  $p/p^0 < 0.1$ , ya que la condensación en los microporos ocurre a presiones relativas muy bajas.

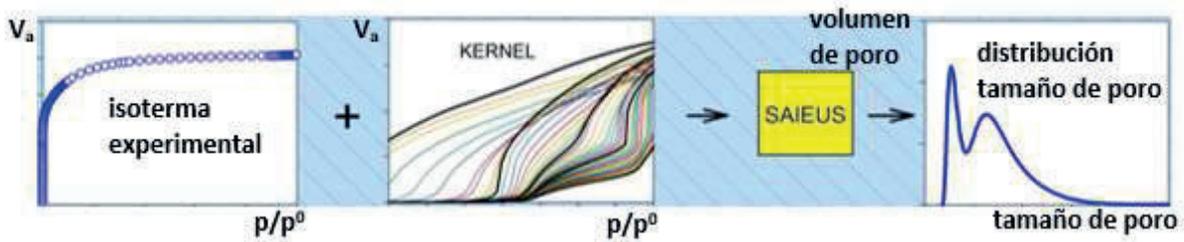
- (iii) El valor de  $p/p^0$  escogido para determinar el punto B aparente ha de caer en el área seleccionada para aplicar la ecuación BET.

### 5.2.3. Distribución de tamaño de poro

Se han realizado muchos intentos para ampliar la aplicabilidad del enfoque clásico macroscópico del tratamiento de mesoporos (ecuación de Kelvin) a poros más pequeños, habiéndose estudiado variaciones que implican funciones que describen variaciones para la tensión superficial y el volumen molar del líquido con el tamaño de los poros. Sin embargo, el concepto de una interfase lisa líquido-vapor no tiene sentido en microporos, lo que hace que el concepto clásico de tensión superficial sea inaplicable. Los fluidos dentro de los microporos se consideran confinados. En ellos, la densidad de la fase adsorbida puede oscilar significativamente con respecto al fluido líquido, debido a la influencia de la superposición de los potenciales ejercidos por las paredes opuestas del poro que densifican las moléculas (efecto de empaquetamiento). Por esta razón, las ecuaciones macroscópicas previamente descritas para mesoporos no son adecuadas para dar valores de distribución de tamaño de poro en microporos. En su lugar, recientemente, se han desarrollado herramientas microscópicas avanzadas, entre las que destacan los cálculos con la teoría funcional de densidad (DFT) y las simulaciones con el método de Monte Carlo (MC). La aplicación de estos métodos microscópicos basados en mecánica estadística permite definir los sistemas a nivel molecular. Se pueden aplicar en sistemas micro y mesoporosos y también son capaces de describir los procesos de histéresis.

La teoría **DFT** local se desarrolló en los años 1960s [55-57], aunque empezó realmente a aplicarse hace los años 1980s [58]. La disponibilidad de este método se ha intensificado más recientemente con el desarrollo de computadoras personales de alta velocidad. En la actualidad, el software DFT es comercial y está disponible para diversos adsorbentes y geometrías de poros. La *International Standard Organization* (ISO) ha recomendado el uso de DFT para calcular la distribución volumétrica de tamaños de poros, especialmente en sólidos microporosos [59]. Micromeritics introdujo el software para cálculos DFT en 1993 (software DFT V1.00) [60]. Actualmente, dispone la V3.00 de SAIEUS (*Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines*) con diversos 1D y 2D-NLDFT modelos disponibles, derivados de distintos tipos de materiales. El programa está diseñado para resolver la ecuación integral de adsorción para distribución de tamaño de poro a través del ajuste del modelo con los datos experimentales (Fig. 16). El software

de análisis de Quantachrome (Autosorb-1) también resuelve el conjunto de ecuaciones *kernel* por regresión de mínimos cuadrados.



**Figura 16.** Representación del programa SAIEUS, software proporcionado por Micromeritics.

La aproximación microscópica DFT no difieren en gran manera de las teorías clásicas macroscópicas, desde el punto de vista de que funcionan mediante la extracción de información mediante la generación, para un par adsorbato-adsorbente particular, de una serie de isothermas locales teóricas para cada tamaño de poro. Suponiendo que los poros se comportan de forma independiente, la adsorción total es simplemente la suma de las adsorciones individuales de todos los poros. La serie de isothermas teóricas se denomina *kernel*, y puede considerarse como una referencia teórica para una clase determinada de poros referidos a adsorbente, adsorbato, tamaño y forma. Como las funciones del *kernel* describen sólidos porosos con una geometría determinada, los mejores resultados se obtendrán en materiales con una estructura porosa ordenada. El cálculo de la función de distribución del tamaño de poro se realiza mediante la correlación de la isoterma de adsorción experimental con las teóricas, y se lleva a cabo en tres pasos:

1. Determinación de un modelo molecular para las interacciones adsorbato/adsorbente y, si se consideran también, las de adsorbato/adsorbato. Los cálculos están basados en tres potenciales diferentes:
  - Energía potencial intermolecular: el potencial fluido-fluido comúnmente utilizado es el potencial 6-12 de Lennard-Jones [61], ecuación empírica que describe el potencial de interacción entre dos centros moleculares o atómicos. Los parámetros de esta ecuación dependen de la temperatura y, en algunos casos, de la densidad de partículas debido a la posibilidad de interacciones múltiples a presiones altas. El desarrollo de la teoría de **NLDFT** (DFT no local), tiene en cuenta variaciones de corto alcance en la densidad del fluido, en particular cerca de la superficie del adsorbente donde la oscilación de la densidad del fluido puede ser muy fuerte. La

NLDFT describe el comportamiento de la densidad del fluido con mayor precisión que su DFT local.

- Energía potencial intramolecular: no se considera para moléculas simples, tales como el N<sub>2</sub> o los gases nobles. Sin embargo, para moléculas con un elevado momento cuadrupolar, como el CO<sub>2</sub>, se debe considerar debido a su implicación en el estiramiento o flexión del enlace.
  - Energía potencial fluido-sólido: depende de la geometría del poro.
2. Generación de la función *kernel* de isothermas de adsorción para el adsorbato en un conjunto de anchos de poro, p, y T.
  3. Desarrollo de la ecuación integral (ec. 12):

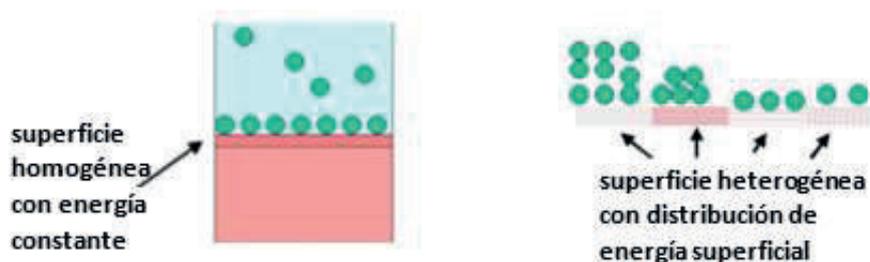
$$V_a \left( \frac{p}{p^0} \right) = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} V_{\text{DFT}} \left( \frac{p}{p^0}, D \right) \times f(D) dD \quad (12)$$

siendo f(D) una función de distribución de diámetro de poro, y D<sub>max</sub> y D<sub>min</sub> los tamaños de poro máximos y mínimos en la función kernel.

Los métodos DFT y NLDFT se basan en modelado molecular y tienen en cuenta la interacción establecida entre el adsorbato y el adsorbente, aunque siempre con un gran número de suposiciones simplistas que facilitan el cálculo. Así, estos métodos necesitan ciertas aproximaciones que hacen que la distribución de tamaño de poro deba considerarse como la *distribución efectiva de tamaño de poro*, debido en gran parte a la elección del potencial intermolecular, aunque también a la posible heterogeneidad de la superficie, así como a la forma de los poros que no siempre se ajustan a la forma asumida. La conectividad entre los poros tampoco se contempla.

Con el desarrollo del conocimiento de la superficie de los materiales adsorbentes a nivel molecular, se determina que las superficies sólidas son fundamentalmente heterogéneas. El concepto de heterogeneidad superficial está de acuerdo con los conceptos generales de la teoría del estado sólido (Fig. 17) [62]. Los sólidos reales tienen una estructura policristalina y amorfa. Los cristales finos de varios tamaños crean granos de diferentes formas y tamaños. Además de las grietas, fisuras y otros defectos en la superficie sólida, cuya existencia puede detectarse mediante varios métodos de observación, la heterogeneidad está provocada por perturbaciones y dislocaciones en la red cristalina correspondientes a la diferencia entre la estructura real y la red cristalina ideal.

Finalmente, la heterogeneidad puede estar causada por impurezas cuya presencia puede afectar significativamente las propiedades superficiales de los adsorbentes, particularmente de los catalizadores. La heterogeneidad superficial juega un papel importante en la adsorción en sólidos cristalinos y no cristalinos, no porosos, mesoporosos y macroporosos.



**Figura 17.** Representación esquemática de superficies homogéneas y heterogéneas con respecto a la adsorción.

Por otro lado, la principal fuente de heterogeneidad en los sólidos microporosos es su compleja estructura porosa, que contiene microporos de diferentes dimensiones y formas [63]. La distribución de microporos constituye la principal fuente de heterogeneidad de una estructura microporosa. La energía de distribución del potencial de adsorción y las distribuciones de tamaño de microporos se han de evaluar a baja presión a partir de la rama de adsorción en las isothermas, que es donde se reflejan las principales características de la heterogeneidad estructural y energética en los materiales microporosos. La comprensión del tema de la adsorción en superficies heterogéneas se hace difícil utilizando las ecuaciones clásicas de adsorción ya que matemáticamente no las incluyen. Los métodos de simulación por computadora MC se reconocen como herramientas poderosas para el modelado a nivel microscópico de superficies heterogéneas en sistemas de adsorción [64]. Dichos métodos incluyen el desarrollo de complejos modelos estructurales en 3D de sólidos porosos desordenados mediante técnicas avanzadas de simulación molecular, aunque estos aún son demasiado complejos para implementarlos en el análisis rutinario de equipos de adsorción.

La comparación de predicciones teóricas con datos experimentales realizada en los métodos microscópicos DFT es a menudo difícil, ya que las funciones *kernel* se desarrollan generalmente para poros con una geometría simple, cilindros o ranuras. Por el contrario, las simulaciones moleculares tipo MC permiten estudiar la adsorción del gas en poros con una estructura más realista, siempre que se disponga de modelos atomísticos.

Por tanto, estos métodos ayudan a comprender el efecto del confinamiento, de la textura de la superficie y de los defectos morfológicos, que pueden conducir a diferencias relevantes entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas. En las simulaciones de MC, el cálculo de la adsorción se realiza de forma más eficaz utilizando **GCMC**, que consiste en determinar las propiedades de un sistema a volumen constante (el volumen de poro con la fase adsorbida) en equilibrio con un depósito ficticio infinito de moléculas (asumido como gas ideal) que imponen su potencial químico y su temperatura [65]. La distribución de partículas de adsorbato se obtiene a partir de la simulación para un potencial químico dado. Para expresar el potencial químico en términos de presión se usa una ecuación de estado de la fase adsorbible.

## Referencias

1. C. Tien, *Introduction to Adsorption Basics, Analysis, and Applications*, Elsevier, The Netherlands (2019).
2. H. Patel, Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review, *Appl. Water Sci.* 9 (2019) 45(17).
3. D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*. John Wiley & Sons (1984).
4. J. A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón, Types of carbon adsorbents and their production, in: *Activated carbon surfaces in environmental remediation (Interface science and technology series, 7)* T. Bandosz Ed. ELSEVIER 2006 (ISBN: 0-12-370536-3) 1-48.
5. C. Martínez, A. Corma, Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes, *Coord. Chem. Reviews*, 255 (2011) 1558–1580.
6. O.G. Apul, T. Karanfil, Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: A critical review, *Water Res.* 68 (2015) 34-55.
7. H.-C. Joe Zhoua, S. Kitagawa, Metal–Organic Frameworks (MOFs), *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5415-5418.
8. C.T. Kresge, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, The discovery of Exxon Mobil's M41S family of mesoporous molecular sieves, *Stud. Surf. Sci. & Catalysis* 148 (2004) 53-72.
9. E. Robens, Some intriguing items in the history of adsorption, *Stud. Surf. Sci. & Catalysis* 87 (1994) 109-118.
10. C.W. Scheele, *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer* (Upsala, Sweden: Magnus Swederus, 1777).
11. F. Fontana, *Mem. Mat. Fis. Soc. Ital.* 1 (1777) 679.
12. J.R. West, Some industrial aspects of adsorption, *J. Chem. Educ.* 22 (1945) 398-405.
13. T. Young, An essay on the cohesion of fluids, *Phil. Trans. R. Soc.* (1805) 9565–9587.
14. P. S. de Laplace, *Traité de Mécanique Céleste*, v. 4 (Paris, France: Courcier, 1805) 1–79.
15. T. de Saussure, Beobachtungen über die Absorption der Gasarten durch verschiedene Körper, *Gilbert's Ann. Phys.* 47 (1814) 113-118.
16. M. Faraday, *Experimental Researches in Chemistry and Physics*. London: Richard Taylor and William Francis. (1859) pp. 33–53.
17. J.J. Berzelius, Quelques Idées sur une Nouvelle Force Agissant Dans les Combinaisons des Corps Organiques, *Ann. Chim.* 61 (1836) 146-151.
18. S.D. Forrester, C.H. Giles, The gas-solid adsorption isotherm: a historical survey up to 1918, *Chem. Ind.* (1971) 831-839.
19. P. Chappuis, *Ann. Phys. Chem. (Wien)* XII (1881) 161, 178, 179.
20. H. Kayser, Über die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur, *Ann. Physik Chemie* 248 (1881) 526-537.
21. W. Ostwald. *Studien zur chemischen Dynamik*, *J-Praktische Chemie* 31 (1885) 307–317.

22. P. Sabatier, J.B. Senderens, Direct hydrogenation of oxides of carbon in presence of various finely divided metals, *C. R. Acad. Sci.* 134 (1902) 689-691.
23. J. W. McBain, The Mechanism of the Adsorption (sorption) of Hydrogen by Carbon, *Phil. Mag.*, 18, (1909) 916-923.
24. J. W. McBain, A. M. Bakr, A new sorption balance, *J. Am. Chem. Soc.* 48 (1926) 690-695.
25. R. Zsigmondy, Über die Struktur des Gels der Kieselsäure. Theorie der Entwässerung, *Z. Anorg. Chem.* 71 (1911) 356-367.
26. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221-2295.
27. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Amer. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
28. F.D. Sandoval-Ibarra, J.L. López-Cervantes, J. Gracia-Fadrique, Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos, *Educ. Química* 26 (2015) 307-313.
29. W. D. Bancroft, Outline of colloid chemistry, *J. Franklin Inst.* 185 (1918) 199-230.
30. H. Taylor, Activated adsorption of hydrogen by zinc and chromium oxides, *Nature* 128 (1931) 636-639.
31. J.W. McBain, The Adsorption of Gases by Solids, *Farad. Soc.* (1932) 408-409.
32. J.H. de Boer, The dynamical character of adsorption, Clarendon Press, Oxford (1953).
33. M.M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.* 23 (1967) 487-499.
34. K.S.W. Sing, Surface Area Determination, Butterwoths, London (1970) pp. 25-34.
35. S. Brunauer, P. H. Emmett, The use of low temperature van der Waals adsorption isotherms in determining the surface area of variuous adsorbents, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 2682-2691.
36. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
37. S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1940) 1754-1760.
38. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
39. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
40. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Cat. Today* 41 (1998) 207-219.
41. J. Rouquerol, F. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press (2014).
42. V. Deitz, Bibliography of Solid Adsorbents 1943–1953, National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1956).
43. A. Dabrowski, Adsorption-from theory to practice, *Adv. Coll. Interface Sci.* 93 (2001) 135-224.

44. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London (1982).
45. S. Lowell, J.E. Shields, The single point BET method. In: Powder Surface Area and Porosity. Springer, Dordrecht (1984).
46. W. Thomson, On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid, *Phil. Mag.* 4 (1871) 448-452.
47. J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, Th.V. Osinga, The t-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption, *J. Colloid Interf. Sci.* 21 (1966) 405-414.
48. D. Atkinson, A.I. McLeod, K.S.W. Sing, Adsorptive properties of microporous carbons: primary and secondary micropore filling, *J. Chim. Phys.* 81 (1984) 791-794.
49. G. Horvath, K. Kawazoe, Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Jap.* 16 (1983) 470-475.
50. A. Saito, H.C. Foley, Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores, *AIChE J.* 37 (1991) 429-436.
51. L.S.Cheng, R.T. Yang, Improved Horvath-Kawazoe equations including spherical pore models for calculating micropore size distribution, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 2599-2609.
52. M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure, *Adv. Chem. Ser.* 102 (1970) 69-74.
53. M.M. Dubinin. The Potencial Theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Institute of Physical Chemistry, Academy of Science, Moscow, USSR (1959).
54. J.B. Parra-Soto, Materiales en adsorción y catálisis, *Rev. Grupo Esp. Ads. RSEQ* 6 (2013) 1-48.
55. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B* 136, (1964) B864-871.
56. W. Kohn, L. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev. A* 140 (1965) A1133-1138.
57. N. Mermin, Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. A* 137 (1965) A1441-1443.
58. P. Tarazona, U. Marini Bettolo Marconi, R. Evans, Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids, *Molec. Phys.* 60 (1987) 573-595.
59. ISO-15901-3, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption: Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption (2019), [standard/40364.html](https://www.iso.org/standard/40364.html)
60. P.A. Webb, J.P. Olivier, W.B. Conklin, A model of the physical adsorption isotherm. *American Lab.* 26 (1994) 38-43.
61. J. E. Lennard-Jones, Cohesion, *Proc. Phys. Soc.* 43 (1931) 461-482.
62. S. Ross, Physical Adsorption by Homogeneous and Heterogeneous Solid Surfaces. In: Bonis L.J., Hausner H.H. (eds) *Fundamental Phenomena in the Materials Sciences*. Springer, Boston, MA (1966).
63. K.V. Kumar, S. Gadipelli, B. Wood, K.A. Ramisetty, A.A. Stewart, D.J.L. Brett, C.A. Howard, F. Rodriguez-Reinoso, Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 10104-10137.

64. T. Vuong, P. Monson, Monte Carlo Simulations of Adsorbed Solutions in Heterogeneous Porous Materials, *Adsorption* 5 (1999) 295–304.
65. A. Malasics, D. Gillespie, D. Boda "Simulating prescribed particle densities in the grand canonical ensemble using iterative algorithms", *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 124102.



# **Objetivos**



## Objetivos

El principal objetivo de esta tesis ha sido valorizar la experiencia adquirida en el manejo de equipos de fisiadsorción de gases automáticos, en concreto en equipos de Micromeritics, adquirida durante el desarrollo de mi trabajo como técnico de laboratorio, primeramente, en el grupo de Crecimiento Cristalino (dirigido por el Prof. Rafael Rodríguez Clemente) y después en el grupo de Fluidos Supercríticos y Materiales Funcionales (dirigido por la Prof. Concepción Domingo Pascual). Lo que empezó considerándose una medida rutinaria de propiedades texturales en materiales bien definidos, ha evolucionado hacia el desarrollo de metodologías específicas que son plasmadas en esta Tesis Doctoral. Los objetivos particulares marcados para desarrollar la investigación concretada en esta memoria, se enumeran a continuación:

1. Sistematizar el conocimiento previo de ecuaciones utilizadas para modelar las isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición (77 K), extendiéndolas a nuevos materiales con porosidad heterogénea (*p.ej.*, aerogeles de grafeno) o con flexibilidad estructural (*p.ej.*, redes metalorgánicas), en los que la adsorción no tiene un comportamiento lineal con la presión aplicada.
2. Describir protocolos de mantenimiento de los equipos automáticos de adsorción que permitan llevar a cabo medidas fiables y comparables entre equipos, incluyéndose parámetros que van desde la realización de pesadas lo más exactas posibles, hasta el control preciso de la temperatura criogénica de medida. Alcanzar valores de alto vacío previo a la medida y eliminar todas las fugas de gases del circuito son también factores imprescindibles para obtener medidas exactas de adsorción.
3. Caracterizar texturalmente materiales mesoporosos de baja densidad, tipo aerogeles, buscando el rango de aplicación fiable de las medidas para baja cantidad de muestra.
4. Caracterizar texturalmente materiales microporosos flexibles, tipo MOFs, en los que el tratamiento de las isothermas de adsorción/desorción para la deducción de las propiedades texturales no es inmediato.



# **Metodología y método experimental**

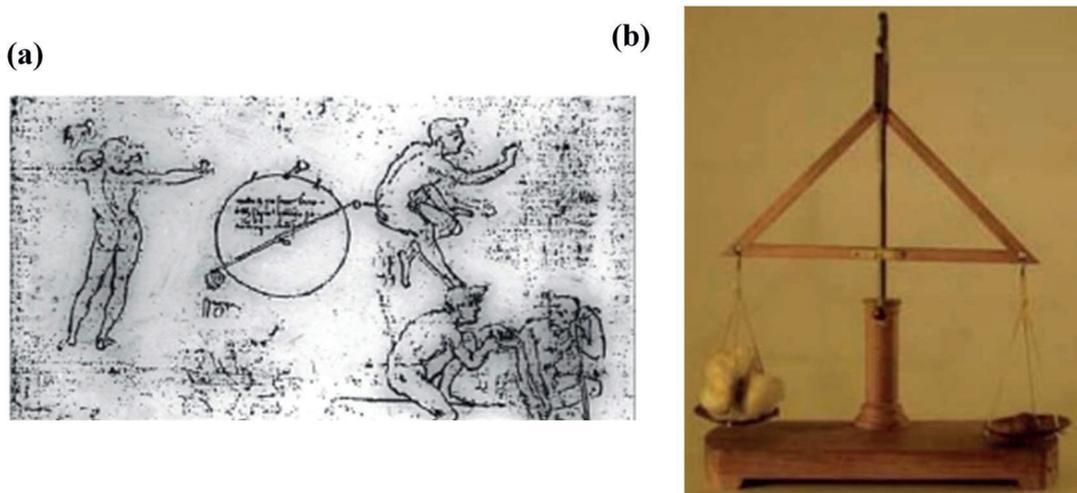


## 1. Introducción

El uso de las técnicas de adsorción física de gases está consensuado para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poros en una gran variedad de materiales sólidos, incluyendo adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, cerámicas y materiales de construcción. La medición de la adsorción en la interfaz gas/sólido es también una parte esencial de muchas investigaciones fundamentales sobre la naturaleza y el comportamiento de las superficies sólidas en nuevos materiales. Es importante destacar que la medición precisa de la adsorción en sólidos, y la consecuente caracterización de los adsorbentes, requieren de equipos con una alta sensibilidad, los cuales se han desarrollado solo recientemente, aunque la descripción de los principios químicos y físicos que rigen su construcción datan de la época de las primeras isotermas [1]. Los dos métodos históricamente utilizados para determinar la cantidad de gas adsorbida en un sólido son: los volumétricos o manométricos, aquellos que miden la cantidad de adsorbato eliminada de la fase gaseosa, o vapor, por adsorción; y los gravimétricos, aquellos que miden la ganancia de adsorbato en el adsorbente [2,3]. A continuación, se describen estos dos métodos, con especial énfasis en los métodos volumétricos que son los más utilizados en la parte experimental presentados en este trabajo.

### 1.1. Métodos gravimétricos

Los primeros aparatos de adsorción gravimétricos se desarrollaron ya en el siglo XV, con el objetivo de predecir fenómenos atmosféricos a través de la medida de la humedad del aire [4]. Así, el cardenal N. Cusanus describió en 1450 la primera de estas mediciones en su libro *"The layman about experiments with a balance"*, utilizando para ello una balanza, piedras (no adsorbentes de la humedad) y lana (que sí la adsorbe) [5]. L. B. Alberti describió, 20 años después, el proceso de adsorción empíricamente: "No se puede negar que el aire húmedo de la noche es atraído por la tierra ligera o penetra por sí mismo en los poros en los que se puede condensar fácilmente en agua" [6]. En base a estas observaciones, se desarrollaron los primeros higrómetros utilizando lana o esponja, cera y una balanza con el objetivo de medir "el peso del aire" y "la sequedad de los vientos". Fue Leonardo da Vinci (1452-1519) quien, mediante un salto cualitativo, utilizó estos instrumentos para "reconocer la calidad y densidad del aire y la posibilidad de lluvia, detectando cuando el tiempo atmosférico iba a cambiar" (Fig. 1) [7].



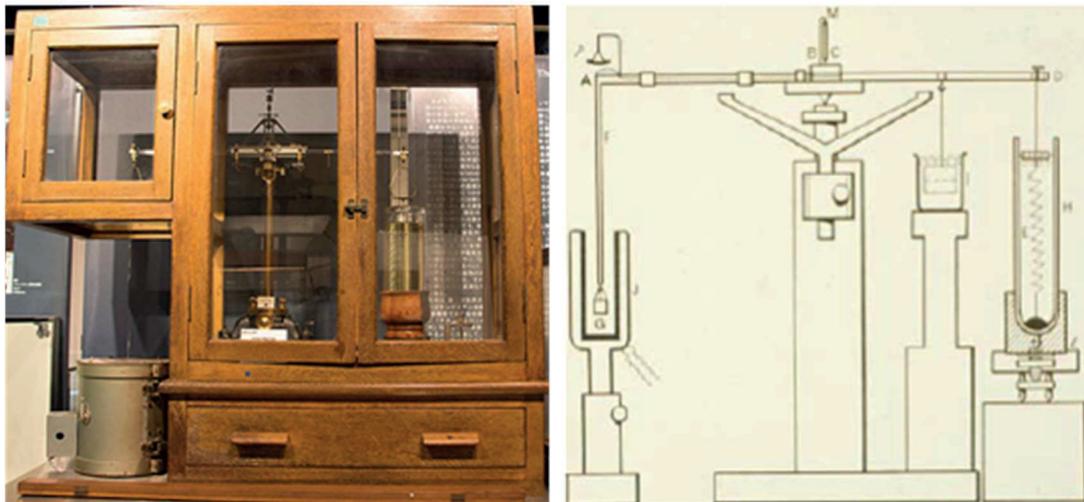
**Figura 1.** Balanza esquematizada (a) y construida (b) por Leonardo da Vinci, pesando cera de abeja (impermeable) y lana (permeable a la humedad).

Esta forma de medición evolucionó hacia sencillos higrómetros hechos de tela o cartón, extensamente utilizados en zonas agrícolas durante el siglo XX (Fig. 2).



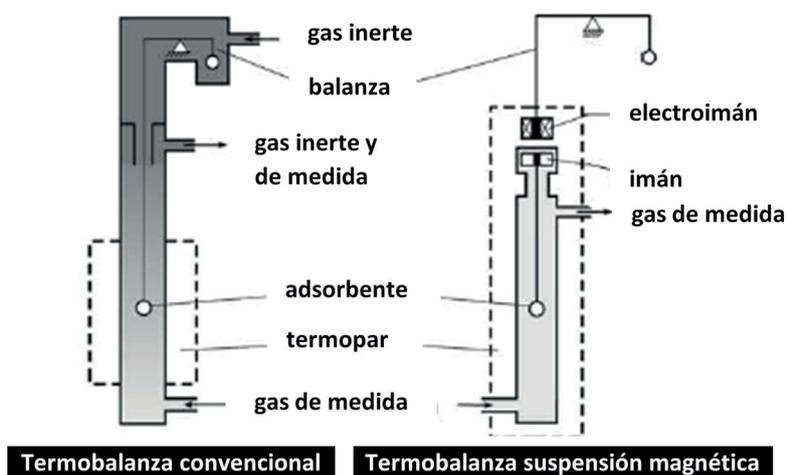
**Figura 2.** Higrómetros de papel, ampliamente utilizados durante el siglo XX. Estos higrómetros de fraile han cumplido recientemente 125 años.

El salto cuantitativo en la calidad de las medidas de adsorción vino dado gracias a la gran mejora experimentada en la precisión de las balanzas hacia mitad del siglo XIX, principalmente con la construcción, hacía 1860, de las primeras balanzas de vacío que evitaban la incertidumbre en la pesada debida a la flotabilidad de la muestra en el aire. La primera termobalanza comercial con vacío fue construida por K. Honda en 1915 (Fig. 3) [8,9].



**Figura 3.** Termobalanza construida por K. Honda en 1915.

El desarrollo, hacia finales del siglo XX, de las balanzas de suspensión magnética, en las que el recipiente que contiene la muestra está suspendido de un imán, ha mejorado enormemente la precisión de las medidas de adsorción por gravimetría. La balanza de suspensión magnética presenta, como mayor diferencia con respecto a la termobalanza convencional, el hecho de que su mecanismo de pesada está completamente aislado de la muestra (Fig. 4) [10].



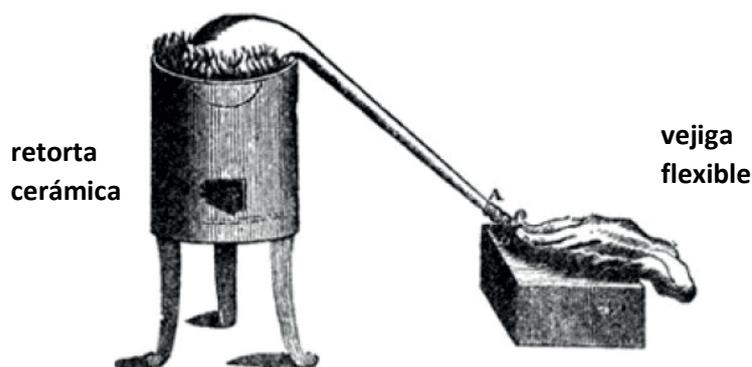
**Figura 4.** Comparación esquemática de una termobalanza convencional y otra de suspensión magnética.

Esta balanza tiene suspendido de uno de sus brazos un electroimán, mientras que la muestra cuelga de un hilo unido a un imán permanente. Las medidas de las variaciones de masa en la muestra se registran mediante cambios en el campo magnético. De este modo, mientras la muestra está sometida a las condiciones de operación, el mecanismo de la balanza se encuentra a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Los avances en las técnicas de microbalanza en vacío han mantenido el interés, en los métodos gravimétricos, para la determinación de isothermas de adsorción [11]. Teniendo en cuenta el equilibrio de adsorción, el cambio de peso del adsorbente puede seguirse directamente durante las etapas de desgasificación y adsorción y desorción. Los procedimientos gravimétricos son especialmente convenientes para mediciones con vapores (por ejemplo, con vapor de agua o con algunos adsorbentes orgánicos) a temperaturas no muy alejadas del ambiente. Sin embargo, a bajas temperaturas, en particular a temperaturas criogénicas, puede resultar difícil controlar los efectos de la convección y medir la temperatura exacta del adsorbente.

## 1.2. Métodos volumétricos

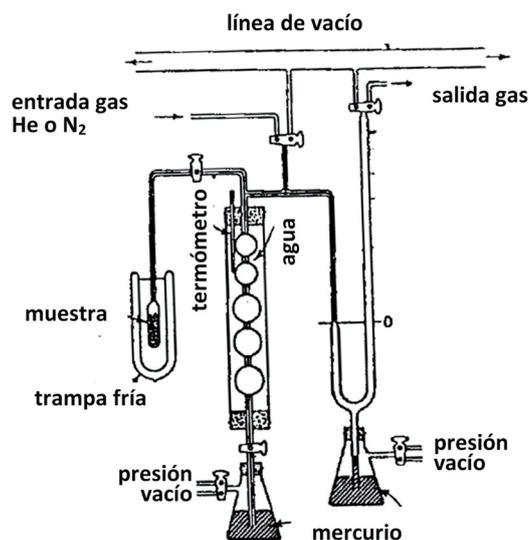
Las bases de la construcción de los primeros equipos diseñados específicamente para cuantificar la adsorción volumétrica fueron sentadas por C. W. Scheele, que comenzó a investigar, hacia 1770, la adsorción en sólidos de forma sistemática [12]. Para ello, Scheele utilizó una retorta cerámica y una vejiga flexible, ambas comunicadas (Fig. 5). Para la medición, llenó la retorta hasta la mitad de carbón muy seco, finamente triturado, y la calentó. Las observaciones volumétricas empíricas descritas fueron: (i) la expansión de la vejiga hasta un punto determinado; y (ii) el regreso del aire desde la vejiga al carbón al enfriar el sistema. De esta forma, cuantificó el volumen de aire adsorbido y liberado, concluyendo que correspondía a unas ocho veces el volumen de carbón.



**Figura 5.** Experimento de Scheele, comunicando una retorta cerámica (con carbón) y una vejiga flexible.

Los grandes avances en la modelización de la adsorción obtenidos hacia la primera mitad del siglo XX, fueron posibles gracias al diseño y construcción, hacia 1935 por parte de Emmett, de un equipo volumétrico de laboratorio con vacío y de gran precisión (Fig.

6), que rápidamente se convirtió en un prototipo apto para realizar medidas estáticas del volumen de adsorción en vacío [13].



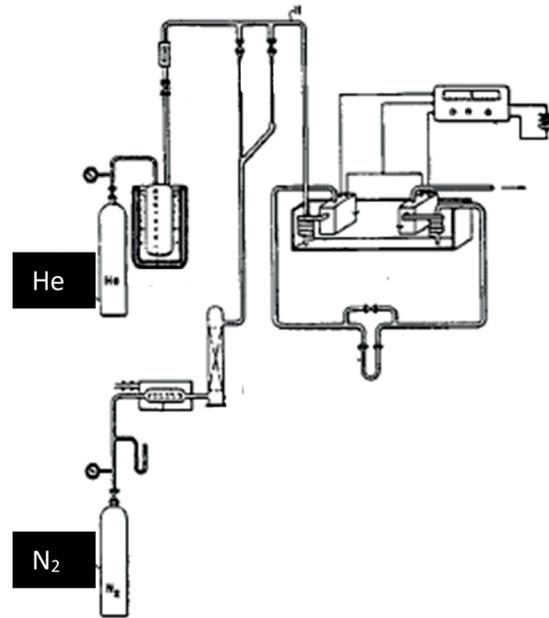
**Figura 6.** Equipo volumétrico estático diseñado por Emmet.

En 1951, W. V. Loebenstein and V. R. Deitz describieron una técnica de adsorción de gases basada en la dinámica de fluidos, que tenía como ventaja el hecho de que no requería el uso de vacío [14]. Las mediciones se llevaban a cabo con mezclas de un gas adsorbible (p.ej.,  $N_2$ ) y otro inerte (p.ej., He) que fluían a través de la muestra en vaivén hasta alcanzar el equilibrio. Se estableció que la cantidad de  $N_2$  adsorbida no estaba influenciada por la presencia de He.

En 1958, F. M. Nelson y F. T. Eggertsen mejoraron la técnica haciendo pasar la mezcla de gases a través de un lecho fluidizado [15]. La simplicidad del método permitió construir el primer equipo dinámico de medida de adsorción volumétrica o sortómetro, comercializado por Perkin Elmer y Shell (Fig. 7).

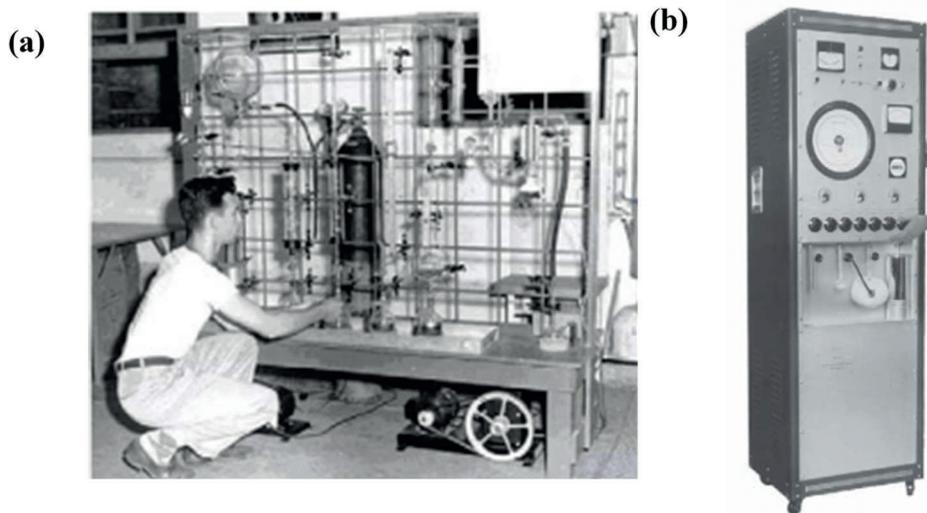
Hasta la década de los años 60 en el siglo XX, cada grupo de investigación construía su propio aparato de adsorción volumétrica estática utilizando tubos de vidrio y siguiendo el modelo de Emmet (Fig. 8a). De esta forma, los análisis, además de ser largos y tediosos, muchas veces conducían a resultados inconsistentes al compararlos con los obtenidos en diferentes dispositivos.

En 1962, W. Hendrix y C. Orr, del Instituto de Tecnología de Georgia (USA), construyeron el primer medidor de adsorción de gases totalmente metálico, el analizador Orr (Fig. 8b), fundando la compañía Micromeritics Instrument Corporation. Este equipo se consideró revolucionario, ya que independientemente de la precisión, lograba proporcionar resultados reproducibles en la cuantificación de la fisisorción.



**Figura 7.** Aparato volumétrico de adsorción diseñado por Nelsen y Eggertsen.

Actualmente, Micromeritics continúa siendo la empresa líder en la construcción de equipos de precisión para la medida de la adsorción de gases. Durante estos años, le han surgido diversos competidores, entre los que destaca la empresa Quantachrome Instruments GmbH en Europa, fundada en 1990 y adquirida en 2018 por Antor Paar GmbH (Austria), empresa líder en equipos de alta presión.



**Figura 8.** Primeros medidores volumétricos de adsorción de gases construidos en los laboratorios de Micromeritics: (a) con vidrio (Georgia Tech Archives, Final Report on EES Project No. 59J, 1949), y (b) analizador de Orr.

Gracias a estos equipos, se ha logrado un progreso considerable en la comprensión teórica del comportamiento de los fluidos en sistemas no homogéneos y en los cambios

de fase inherentes a los fluidos restringidos en poros pequeños notando la presencia de paredes, capilares o rendijas. El desarrollo técnico de los equipos y la mejora de la precisión de las medidas ha permitido, simultáneamente, realizar grandes avances en los estudios teóricos de la adsorción física de gases, no solo en superficies homogéneas sino también heterogéneas.

El desarrollo de esta tesis se ha basado principalmente en el uso de los equipos de **Micromeritics** para realizar medidas de adsorción. En algunos casos, los resultados se han comparado con los obtenidos por Quantachrome.

## **2. Determinación de la isoterma de adsorción/desorción**

La adsorción volumétrica de gases a presión atmosférica se ha utilizado principalmente para la caracterización estructural y textural de los sólidos, determinándose el área superficial, tamaño de poro, volumen, conectividad, etc. Por otro lado, la adsorción de gases se puede utilizar para evaluar directamente la capacidad de almacenamiento de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>, entre otros gases, en materiales porosos a la presión (generalmente alta) y temperatura de la aplicación de interés. La adsorción a alta presión introduce complejidades adicionales en la interpretación de los datos, ya que se ha de diferenciar entre las cantidades adsorbidas en exceso, totales y absolutas [16]. Sin embargo, para la adsorción de vapores a presiones bajas ( $\leq 100$  Pa, p.ej., con N<sub>2</sub>, Ar, Kr a temperatura criogénica), las cantidades adsorbidas de exceso en la superficie y las absolutas se pueden considerar esencialmente idénticas. La adsorción de gases a baja presión (hasta presión atmosférica) es el modo estudiado en esta Tesis.

### **2.1. Descripción de los equipos de adsorción**

Los equipos de adsorción que se han utilizado aquí son de la empresa Micromeritics Instrument Corporation [17]. Esta empresa está considerada como la líder mundial en el desarrollo de sistemas estandarizados de alto rendimiento para caracterización de partículas, polvos y materiales porosos con un claro enfoque en las propiedades físicas, la actividad química y las propiedades texturales del material. Los equipos más destacados que desarrollan son picnómetros de precisión, los de adsorción estática (BET, DFT) y de quimisorción dinámica, los porosímetros de intrusión, los de reología de polvo,

los de pruebas de actividad de catalizadores y los de medida de tamaño de partícula. Los equipos disponibles en nuestros laboratorios son los siguientes:

- MICROMERITICS ASAP 2000
- MICROMERITICS ASAP 2020

A continuación, se describirán estos equipos, detallándolos internamente no sólo en relación a las características de cada uno, sino también a las modificaciones realizadas en ellos con el objetivo de mejorar la precisión de las medidas y el tratamiento de los datos. Ambos, son equipos de adsorción física de tipo volumétrico, controlados por transductores de presión, y con una cámara de volumen conocido que sirve para para realizar las calibraciones del equipo. Ambos equipos incluyen una etapa para la preparación de la muestra y otra de análisis, cada una de ellas con su propio sistema de vacío.

### 2.1.1. ASAP 2000

El equipo ASAP 2000, cuya adquisición data de 1992, se esquematiza en la Fig. 9 en su forma original, en donde se detallan los elementos accesibles y la ubicación de las bombas de vacío. Debido a que es un equipo con cierta antigüedad, es más accesible en cuanto a su manejo. Por ejemplo, permite realizar calibraciones manuales con respecto al volumen y a la presión. Estas calibraciones se llevan a cabo anualmente, por lo que a pesar de su antigüedad sigue siendo un equipo muy fiable.

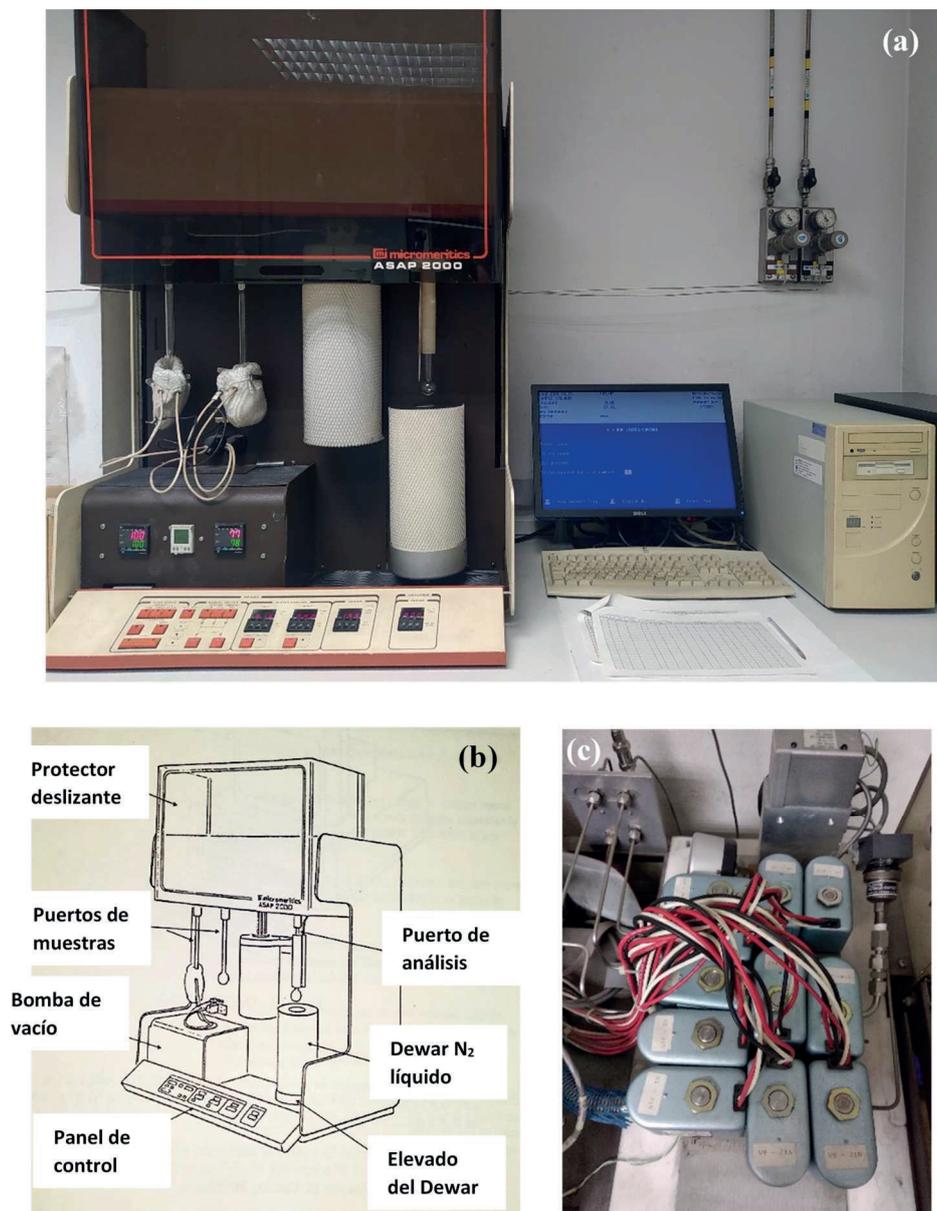
El procesado de las muestras con este equipo consta de dos etapas: la primera de desgasificación, con dos puertos de entrada; y la segunda de análisis.

En la *etapa de desgasificación*, este equipo tiene dos puertos habilitados con los que poder activar hasta dos muestras simultáneamente. La etapa consta de los siguientes elementos:

- Grupo de vacío que consiste en una bomba de paleta rotatoria. Lleva un filtro de alúmina y una trampa fría para evitar la salida de vapores contaminantes. Puede llegar a alcanzar un vacío de hasta 10 Pa.
- Bloque colector (*manifold*), controlando los pasos por electroválvulas para permitir desgasificar a dos velocidades distintas. Los cambios de estas

velocidades se efectúan automáticamente cuando se alcanza un grado de vacío asignado previamente.

- Manta calefactora, que, puesta sobre la muestra, puede llegar a una temperatura de 623 K. Su control, originalmente, se hacía por medio de un selector manual en el que se le asignaba el valor deseado y entraba en funcionamiento nada más empezar a hacerse el vacío. Este control se ha modificado por un termostato programable, debido a problemas inherentes por esa forma de proceder, sobretodo en muestras muy adsorbentes.



**Figura 9.** Equipo ASAP 2000: (a) aparato físico, (b) esquema, y (d) *manifold* de electroválvulas.

El proceso de desgasificación consiste en:

- Tarar el tubo de muestra (mostrado en la siguiente sección), varilla y tapón de cierre; rellenar el tubo con la cantidad adecuada de muestra, normalmente entre 50 y 1000 mg, dependiendo del tipo de muestra y de su superficie específica.
- Colocar el tubo en uno de los puertos de desgasificación.
- Seleccionar la temperatura a la que será sometida la muestra.
- Activar la muestra, para lo que el equipo hace una carga de  $N_2$  hasta alcanzar unos 110 kPa; después empieza a hacer vacío a velocidad controlada hasta alcanzar un valor prefijado, normalmente de 0.5 kPa o menor; pasado un cierto tiempo desde que se inicia el vacío, alrededor de 1 h, se procede a calentar a velocidad controlada; y una vez alcanzado el valor de presión prefijado, comienza a hacerse el vacío, pero ya sin restricción.

El tiempo de desgasificación depende de la temperatura a la que se someta la muestra y del grado de vacío deseado. La temperatura ha de ser la suficiente para poder eliminar los gases o vapores atrapados en el sólido, pero que no llegue a alterar la superficie de la muestra. En el diseño inicial del ASAP 2000, el proceso de aumento de temperatura en la desgasificación se tenía que llevar a cabo manualmente, lo que complicaba realizar procesos repetitivos y, por tanto, el hecho de poder estandarizar las medidas para un conjunto de muestras. Por ello, se han efectuado una serie de modificaciones en el equipo. Inicialmente, se le añadió un reloj que activaba y desactivaba el funcionamiento de la manta calefactora, para así fijar con precisión el momento y la duración del proceso de calentamiento. Con posterioridad, se le añadieron, para ambos puertos de desgasificación, sendos controladores de temperatura multietapas, los cuales permiten realizar procesos de calentamiento a distintas temperaturas programables con diferentes rampas y tiempos de permanencia.

Terminado el proceso de desgasificación, ya con la muestra a temperatura ambiente, se rellena el tubo con  $N_2$  a presión atmosférica y se procede a realizar una nueva pesada para determinar el peso final de la muestra.

La *etapa de análisis* contiene los siguientes elementos:

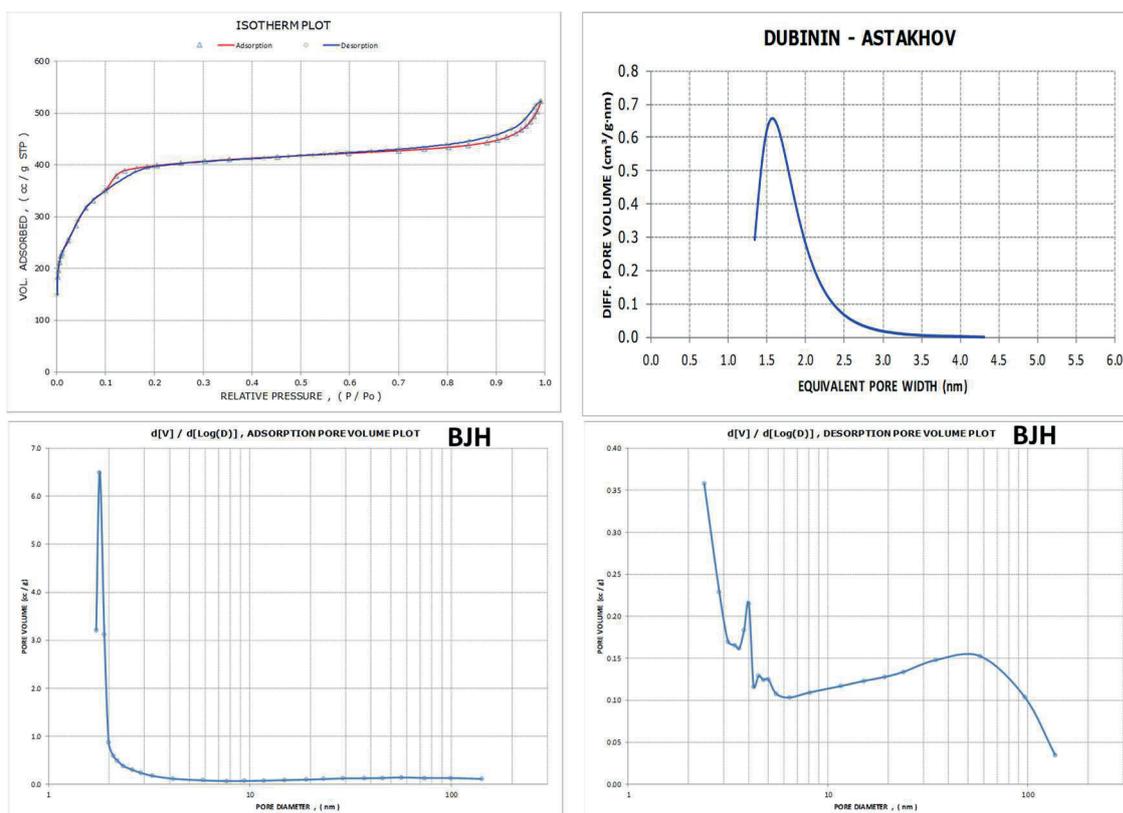
- Puerto de análisis, en donde se coloca el tubo de muestra. Consta de un vaso Dewar de 2 litros, para contener N<sub>2</sub> líquido, situado sobre una plataforma elevable.
- Bloque colector, con conexión mediante electroválvulas (Fig. 9c), válvulas electromecánicas diseñadas para controlar la entrada del gas de análisis, que en este equipo solo puede ser N<sub>2</sub>, Ar o Kr. También hay electroválvulas conectadas a la entrada del He y a la bomba de vacío.
- Grupo de vacío, similar al de la desgasificación, con bomba de paleta rotativa, trampa fría y filtro de alúmina. La bomba de vacío se cambió por otra unidad más potente y con un mayor caudal de bombeo. El valor de vacío máximo que se obtiene actualmente es del mismo orden que el de la desgasificación, *ca.* 10 Pa.

MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION			SUMMARY REPORT	
ASAP 2000 V2.04				
SAMPLE: B20-012 MK-56				
SUBMITTER: Marta K.		STARTED: 02/03/2020 - 10:56		
OPERATOR: J.F.		COMPLETED: 02/04/2020 - 06:59		
SAMPLE MASS: 0.0715 g		ANALYSIS GAS: Nitrogen		
WARM FREE SPACE: 0 cm <sup>3</sup>		COLD FREE SPACE: 50.931 cm <sup>3</sup>		
BATH TEMPERATURE: 77.150 K		EQUIL. INTERVAL: 10 s		
OUTGAS CONDITIONS: 150°C / 20h		WEIGHT LOSS: 33.49%		
BET SURFACE AREA REPORT				
BET SURFACE AREA:		1561.7842 ± 24.0222 m <sup>2</sup> /g		
SLOPE:		0.002752 ± 0.000043		
Y-INTERCEPT:		0.000035 ± 0.000004		
C:		79.8394		
VM:		358.7670 cm <sup>3</sup> /g STP		
CORRELATION COEFFICIENT:		0.998798		
RELATIVE PRESSURE	VOL ADSORBED (cm <sup>3</sup> /g STP)	BET EQUATION		
0.0232	253.8536	0.000094		
0.0396	283.5530	0.000145		
0.0598	317.2036	0.000201		
0.0745	331.2109	0.000243		
0.0992	350.5555	0.000314		
0.1217	378.7160	0.000366		
0.1389	388.9627	0.000415		
MICROPOROUS ANALYSIS REPORT				
MICROPOROUS VOLUME:		0.516715 cm <sup>3</sup> /g		
MICROPOROUS AREA:		1335.9507 m <sup>2</sup> /g		
EXTERNAL SURFACE AREA:		225.8336 m <sup>2</sup> /g		
SLOPE:		146.000495 ± 8.689206		
Y-INTERCEPT:		334.053876 ± 3.930779		
CORRELATION COEFFICIENT:		0.989486		
RELATIVE PRESSURE	STATISTICAL THICKNESS (nm)	VOL ADSORBED (cm <sup>3</sup> /g STP)		
0.1638	0.4131	393.6932		
0.1853	0.4273	396.5967		
0.2056	0.4405	398.9135		
0.2536	0.4713	403.3101		
0.3040	0.5038	407.1330		
AREA				
BET SURFACE AREA:		1561.7842 m <sup>2</sup> /g		
LANGMUR SURFACE AREA:		1916.4225 m <sup>2</sup> /g		
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/Po 0.1389:		1458.0644 m <sup>2</sup> /g		
BJH CUMULATIVE ADSORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 1.7000 AND 300.0000 nm DIAMETER:		798.5138 m <sup>2</sup> /g		
BJH CUMULATIVE DESORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 1.7000 AND 300.0000 nm DIAMETER:		146.5634 m <sup>2</sup> /g		
MICROPOROUS AREA:		1335.9507 m <sup>2</sup> /g		
DUBININ-ASTAKHOV MICROPOROUS AREA:		1055.2592 m <sup>2</sup> /g		
VOLUME				
SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 221.4919 nm DIAMETER AT P/Po 0.9912:		0.808183 cm <sup>3</sup> /g		
BJH CUMULATIVE ADSORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 1.7000 AND 300.0000 nm DIAMETER:		0.556247 cm <sup>3</sup> /g		
BJH CUMULATIVE DESORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 1.7000 AND 300.0000 nm DIAMETER:		0.261547 cm <sup>3</sup> /g		
MICROPOROUS VOLUME:		0.516715 cm <sup>3</sup> /g		
DUBININ-ASTAKHOV MICROPOROUS VOLUME:		0.455184 cm <sup>3</sup> /g		
PORE SIZE				
AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):		2.0699 nm		
BJH ADSORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):		2.7864 nm		
BJH DESORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):		7.1381 nm		
DUBININ-ASTAKHOV MEAN EQUIVALENT PORE WITH:		1.7254 nm		

**Figura 10.** Ejemplos de hojas Excel obtenidas con los datos de adsorción adquiridos por el equipo ASAP 2000, después de su transformación con la macro de Excel.

El funcionamiento de esta etapa está controlado por un ordenador. Debido a la antigüedad del equipo, su *software* solo funciona en MS-DOS (*Microsoft Disk Operating System*) y para tratar los datos adquiridos se han de extraer utilizando una disquetera de 2.5 pulgadas, o directamente por impresora. Entre las modificaciones realizadas al equipo para aumentar su vida útil, se ha hecho un programa que represente la información, tratándolo en Excel, a partir de los datos registrados en el disquete en formato *Unicode*. Este programa, se ha hecho como macro en Microsoft VBA (*Visual Basic for Application*) para mostrar toda la información posible: tablas de datos, gráficas, etc.

Del equipo se extraen los datos de adsorción y desorción, es decir la isoterma, y luego se aplican las ecuaciones correspondientes (BET y BJH para mesoporosos, o Langmuir, *t-plot* y DA para microporosos) para extraer información de área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro. En las Figs. 10 y 11 se muestran ejemplos de las hojas y gráficos Excel obtenidos con este equipo para una red metal-orgánica (MOF) micro/mesoporosa (MIL-100(Fe))



**Figura 11.** Ejemplos de gráficos Excel obtenidos con los datos de adsorción adquiridos por el equipo ASAP 2000, después de su transformación con la macro de Excel.

### 2.1.2. ASAP 2020

El equipo ASAP 2020 es más reciente que el anterior, siendo adquirido en el año 2005 (Fig. 12). Este equipo está controlado completamente desde un ordenador con un software propio de Micromeritics, que funciona bajo el sistema operativo Windows. Este equipo permite hacer análisis de adsorción física y química. Tiene seis entradas de gases distintos para trabajar en quimisorción y otras seis entradas para fisisorción.



Figura 12. Vistas frontal y lateral del equipo ASAP 2020.

Aparte, tiene dos entradas más: una, de N<sub>2</sub> para rellenar los tubos cuando acaban los procesos; y la otra de He para la determinación del volumen muerto. También, tiene otra entrada para trabajar con vapor de agua. Todas estas entradas se pueden apreciar en la vista lateral mostrada en la Fig. 12.

Al igual que en el equipo descrito anteriormente, la medida de la adsorción consta de dos etapas: la de preparación de muestra y la del análisis, seguido del tratamiento de datos. Las especificaciones dadas por el fabricante para este equipo en el modo fisisorción, el más utilizado en esta Tesis, se muestran en la Tabla 1.

El equipo incluye dos sistemas de vacío independientes que permiten la preparación simultánea de dos muestras y el de análisis de otro.

**Tabla 1.** Especificaciones dadas por Micromeritics para el equipo ASAP 2020.

<b>Análisis</b>	
Rango de análisis	10 <sup>-6</sup> a 950 torr
Bomba de desbaste	diafragma de 4 pasos
Área superficial mínima medible	estándar: 0.01 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Kr: 0.0005 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<b>Medidores de presión</b>	
Rango 1000 torr	10 <sup>-3</sup> a 1000 torr (0.15% )
Sistema Alto vacío – 10 torr	10 <sup>-5</sup> a 10 torr (0.15 %)
Sistema Microporo – 1 torr	10 <sup>-6</sup> a 1 torr (0.12 %)
<b>Control de temperatura</b>	
Transductor en <i>manifold</i>	Sonda de platino (RTD)
Criogenia	Dewar 3.2 L
Protección tubo	Camisa isotérmica
<b>Tratamiento de datos</b>	
Propiedades texturales	BET, t-plot, BJH, HK, DFT, NLDFT, etc.
Modelado avanzado	Calores de adsorción, AutoFit BET

Con respecto al ASAP 2000, este equipo presenta las ventajas de poder utilizar una gran variedad de gases o vapores (N<sub>2</sub>, Ar, Kr, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, vapor de agua y otros vapores, etc.) y en la posibilidad de alcanzar presiones relativas mucho más bajas. Para ello, los sistemas de vacío están formados por bombas turbomoleculares, que pueden

alcanzar un nivel de vacío menor de  $5 \times 10^{-8}$  Pa. Específicamente, este equipo se modificó mediante la instalación de una estación de bombeo T-Station 85 de Edwards (Fig. 13). La estación T-Station 85 combina una bomba turbomolecular nEXT85H con una bomba de diafragma en seco y un controlador simple, que proporciona velocidades de bombeo de 47 a  $84 \text{ L s}^{-1}$ . El sistema de vacío está libre de aceite (bomba seca), lo que evita la contaminación de las muestras con este fluido.



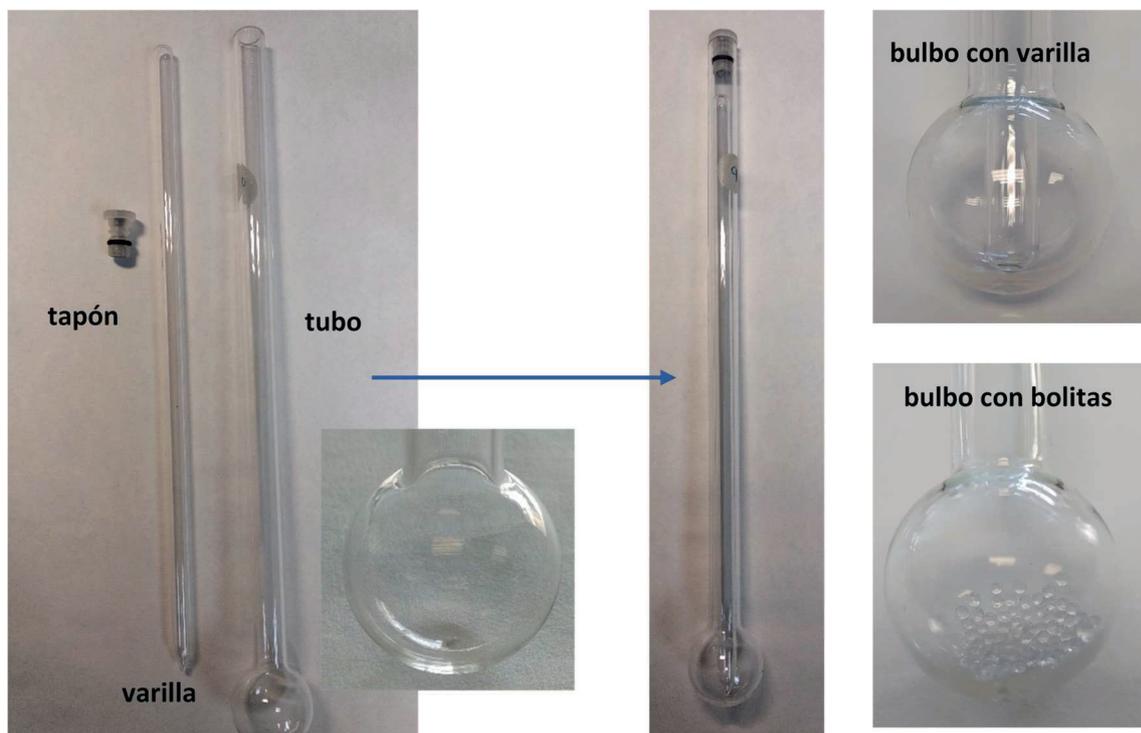
**Figura 13.** Estación de bombeo T-Station 85 de Edwards

Para ambos se equipos, se llevan a cabo comprobaciones periódicas sobre su precisión. Para esto se utilizan materiales comerciales cuyas propiedades texturales están estandarizadas. En particular, en nuestros laboratorios utilizamos sílica-alúmina mesoporosa MSDS con composición  $(\text{Fe, Mg})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  y tamaño medio de poro de  $11.3 \pm 1.5 \text{ nm}$ . Los valores texturales proporcionados son:  $a_{\text{BET}} = 214 \pm 6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $V_p = 0.60 \pm 0.08 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , a  $p/p^0$  0.990-0.998.

## 2.2. Preparación de la muestra

La muestra sólida se prepara, para su medida, introduciéndola dentro de una celda de cuarzo con la forma de un tubo capilar terminado en un bulbo (Fig. 14). El tubo de muestra estándar, diseñado para el instrumento de adsorción Micromeritics, es una unidad de una pieza con un bulbo para la muestra en un extremo de un tubo de cuarzo largo. El extremo opuesto proporciona la conexión al colector del instrumento. El tubo puede cerrarse con

un tapón, que dispone de una válvula de cierre por muelle para darle estanqueidad, para cuando no está instalado en el equipo. Para maximizar la sensibilidad del dispositivo, se puede utilizar insertos colocados dentro de los tubos de muestra para reducir su volumen libre. Micromeritics suministra para ello varillas de cuarzo. Este sistema no es adecuado en muchos casos, ya que, aunque parte de la varilla está introducida en el bulbo de medida y por tanto a la temperatura criogénica correspondiente, la parte superior está fuera del baño y a temperatura diferente. Como alternativa, en este estudio se ha analizado el uso de esferas de vidrio con adsorción prácticamente nula, añadidas al bulbo de medida.

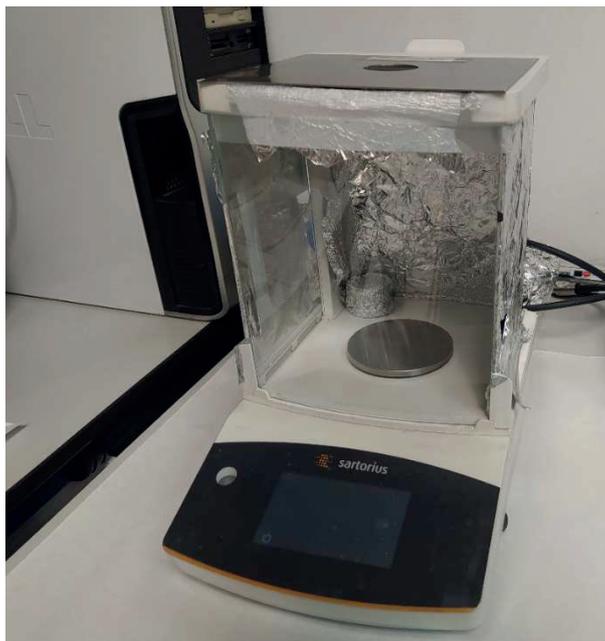


**Figura 14.** Tubos de cuarzo utilizados en los equipos BET como portamuestras, y sistemas empleados para reducir el volumen muerto (varillas y bolitas).

Previo a la inserción del tubo en el equipo de medida, el peso de la muestra debe conocerse con extrema precisión, ya que se ha de tener en cuenta que todos los valores de las propiedades texturales adquiridos son específicos. En nuestros laboratorios se ha designado una balanza exclusivamente para este uso. La actual balanza es de la marca Sartorius, de la serie QUINTIX224-1S, con una precisión de 0.0001 g (0.1 mg) y una capacidad de pesaje de 220 g (Fig. 15). Esta balanza dispone de un sistema de calibración interna completamente automático (isoCAL). De todas formas, se realizan comprobaciones manuales periódicas con un sistema de pesas patrón, que se lleva a cabo

cuando se limpia la balanza en profundidad, para eliminar cualquier interferencia en la medida del peso (restos, polvo), esta limpieza se termina con aspiración.

La correcta pesada de la muestra (antes y después de desgasificarla) es extremadamente importante al dar los resultados de los valores texturales, ya que estos son específicos (por unidad de masa). Los mayores problemas con los que nos hemos encontrado a la hora de pesar, han sido dos: las muestras de bajo peso y la electricidad estática:



**Figura 15.** Balanza Sartorius QUINTIX224-1S utilizada para pesar las muestras antes y después de la desgasificación.

- Para las muestras con baja densidad, tales como los aerogeles (introducción), la cantidad de masa de muestra es muy pequeña con respecto al peso del tubo (con y sin varilla) y tapón. El peso de muestra para los cálculos de adsorción se calcula pesando, en primer lugar, el tubo vacío con sus elementos, conservando esa información para después de la desgasificación, y finalmente pesando el conjunto con la muestra desgasificada. La pesada se realiza en ausencia de cualquier corriente de aire. Se tara y pesa la muestra un promedio de 15 veces cada vez, calculándose como peso real el valor medio obtenido. Se comprueba que el peso de la muestra no varíe con el tiempo, por ejemplo, debido a un problema de electrostática, de temperatura o de humedad. Hemos comprobado que estos protocolos permiten medir con precisión y reproducibilidad muestras de tan solo 1 mg.

- Muchos recipientes con tara, incluidos los de cuarzo, son propensos a la carga electrostática, lo cual puede influir negativamente en los resultados de pesaje. Por un lado, las muestras en polvo tienden a dispersarse o a adherirse al contenedor de tara debido a su propia electricidad estática, no llegando al bulbo de medida donde las condiciones criogénicas están más controladas. Por otro lado, la carga estática existente en el recipiente o en el objeto de pesada genera un campo electrostático, que puede crear fuerzas que se oponen a la gravedad. La balanza mide la suma de estas fuerzas y la presenta en pantalla, como si procediera del peso del objeto. Si la carga se escapa despacio debido, por ejemplo, a la elevada humedad atmosférica que existe en Barcelona, lugar de realización de estos experimentos, el valor de pesada mostrado deriva o no se estabiliza, y no es reproducible. De uno u otro modo, la pesada queda alterada, esto es, el resultado se falsea, o lo que es lo mismo, no es estable. Para paliar en parte este efecto, se ha forrado la balanza con papel de aluminio de forma que casi toda la parte interior de la balanza, e incluso el soporte del tubo, estén al mismo potencial eléctrico y se minimice el movimiento de las partículas con carga dentro del bulbo (Fig. 15). Recientemente, este problema se ha podido solucionar instalando al lado de la balanza un kit antiestático de Mettler Toledo, que genera una emisión de iones en una punta que al aproximarla por la muestra con carga estática o a los contenedores de tara, los descargan sin generar ningún tipo de turbulencia de aire en la cabina de pesaje (Fig. 16).



**Figura 16.** Desionizador utilizado para eliminar la carga estática de las muestras y recipientes antes de pesarlas.

### 2.3. Elección del gas adsorbible

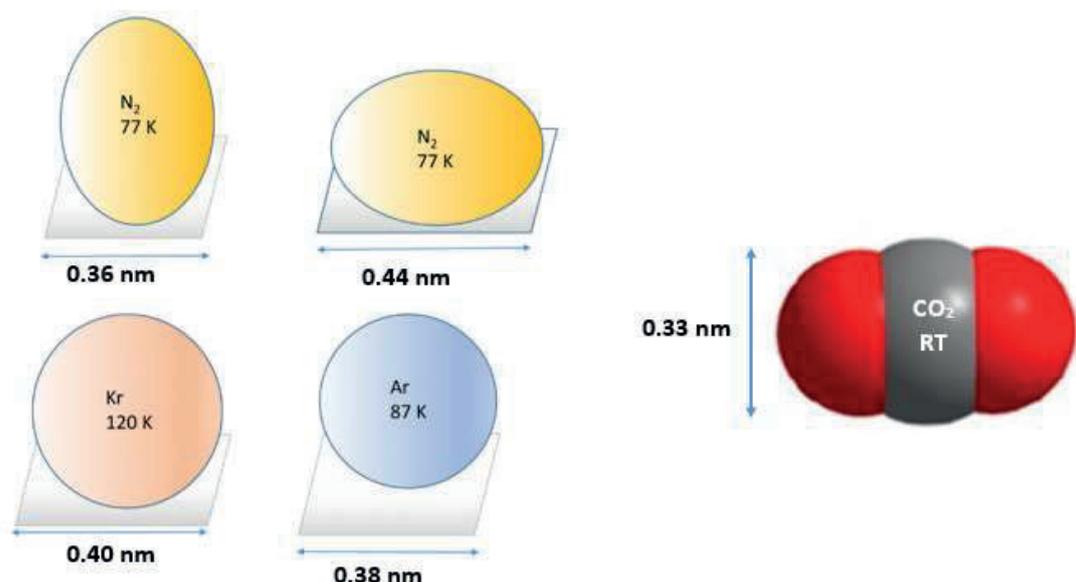
La fisisorción es un fenómeno general que ocurre siempre que un gas adsorbible se pone en contacto con la superficie de un sólido. Las fuerzas intermoleculares involucradas, son del mismo tipo que las responsables de las interacciones en los gases reales y la condensación de vapores. En ciertos gases, además de las fuerzas de dispersión atractivas y repulsivas de corto alcance (van der Waals), las interacciones moleculares específicas también participan en la adsorción, por ejemplo, aquellas debidas a la polarizabilidad o al momento cuadripolar, que generalmente aparecen como resultado de características geométricas y propiedades electrónicas particulares de las moléculas del gas y del adsorbente. Por tanto, la elección del gas que se quiere utilizar para las medidas de adsorción, se hará en función de las características fisicoquímicas de la superficie del sólido a estudiar, sin perder de vista factores tales como su área superficial estimada o su tamaño de microporo.

Actualmente, la adsorción criogénica de  $N_2$  se usa como un procedimiento estándar para la determinación del área específica BET (mensurable o aparente) de materiales pulverulentos y porosos, principalmente debido a la facilidad técnica de obtención de las isothermas de adsorción de este gas a su temperatura de ebullición (77 K). No obstante, esta ecuación se puede utilizar con todos los gases y vapores de los que se conozca el valor del área que recubrirá cada molécula constituyente (sección transversal). Si bien por motivos diferentes, como se verá a continuación, Ar y Kr son algunos de los gases más comúnmente utilizados, después del  $N_2$ .

**Tabla 2.** Características de los gases más comúnmente utilizados en las medidas de adsorción.

Gas	Temperatura medición [K]	Sección transversal $a_a$ [nm <sup>2</sup> ]	Momento cuadripolar $\times 10^{40}$ [cm <sup>2</sup> ]	Polarizabilidad $\times 10^{25}$ [cm <sup>3</sup> ]
<b>N<sub>2</sub></b>	77 (N <sub>2</sub> líquido)	0.162	$-4.72 \pm 0.26$	15.8
<b>Ar</b>	77 (N <sub>2</sub> líquido) 87 (Ar líquido)	0.142	---	---
<b>Kr</b>	77 (N <sub>2</sub> líquido) 115 (Kr líquido)	0.152-0.236	---	---
<b>CO<sub>2</sub></b>	$\geq 273K$	0.195	$-13.4 \pm 0.4$	26.5

Es importante mencionar que, por motivos técnicos, frecuentemente estos gases se utilizan a la temperatura de ebullición del N<sub>2</sub>. Finalmente, los estudios de adsorción de CO<sub>2</sub> están también plenamente extendidos. Como se ha mencionado, la correcta elección del gas de análisis para la medición de las propiedades texturales es fundamental para obtener la información más útil y precisa sobre un material. En la Tabla 2 se resumen algunos de los datos más relevantes de los gases de adsorción utilizados más frecuentemente, mostrándose los valores rutinarios utilizados por el software de los equipos para realizar los cálculos de las propiedades texturales. La Fig. 17 muestra gráficamente el tamaño de las distintas moléculas de adsorbato utilizadas aquí en función de su polarizabilidad.



**Figura 17.** Características geométricas de algunos gases comunes utilizados en el análisis de la fisioadsorción en superficie sólida. La razón detrás de la forma elipsoidal del N<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> es el momento cuadrupolar causado por la distribución de carga simétrica no esférica de los electrones alrededor de los núcleos atómicos. Al N<sub>2</sub> y al CO<sub>2</sub> se les asigna un diámetro cinético de 0.36 y 0.33 nm, respectivamente.

### 2.3.1. N<sub>2</sub>

De todos los gases y vapores disponibles y baratos que podrían utilizarse como adsorbible, el uso de N<sub>2</sub>, a su temperatura de ebullición de 77 K, sigue siendo universalmente preeminente, tanto para el control de calidad rutinario de adsorbentes, como para la investigación de nuevos materiales [18]. A esta temperatura, el N<sub>2</sub> está por debajo de su punto crítico y por tanto puede condensar en la superficie del adsorbente.

Sin embargo, se sabe que este gas tiene algunas limitaciones en su uso, principalmente debidas a su momento cuadrupolar, causado por una mayor densidad de electrones en los extremos de la molécula, que puede conducir a ciertas interacciones específicas con grupos funcionales o iones expuestos en la superficie del material a analizar. Estas interacciones, cuando se establecen, modifican la presión de llenado de los poros, dando lugar a imprecisiones en el cálculo de la distribución de tamaño de poros. Además, la posibilidad de obtener diferentes orientaciones para la molécula de  $N_2$  en la superficie de materiales con cierta polaridad, produce incertidumbre en la elección del valor de su área transversal ( $a_a$ ) efectiva, dato necesario para los cálculos del área superficial específica BET ( $a_{BET}$ ). Según la IUPAC, esta incertidumbre puede resultar en una diferencia del  $a_{BET}$  real y medida, de hasta un 20 %. A pesar de estas dificultades, los valores del  $a_{BET}$  obtenidos con  $N_2$  son altamente reproducibles y muy útiles en la evaluación comparativa de materiales. El  $N_2$  se utiliza preferentemente para el análisis de tamaño de mesoporos (2 a 50 nm), donde las interacciones superficiales no juegan un papel importante en los procesos de llenado de poros, y en el análisis de materiales microporosos (< 2 nm) con superficies no polares.

### 2.3.2. Ar

El Ar es un gas noble, monoatómico apolar y, por tanto, tiene una única orientación posible en la superficie de los sólidos, restando ambigüedad al cálculo del área de la sección transversal, a la vez que se eliminan las posibles interacciones con cualquier grupo funcional de la superficie [19]. Por tanto, la IUPAC recomienda el uso de este gas como adsorbtivo, a la temperatura de Ar líquido (87K), para la caracterización de sólidos con restricciones cinéticas (microporos pequeños o ultramicroporos) o con interacciones específicas (poros funcionalizados), ya que este gas tiene una mayor temperatura de ebullición que el  $N_2$  (ca. 10 K). Sin embargo, y dado el aumento del coste que supone la utilización de Ar líquido, que requiere criostatos complejos, las mediciones con Ar se suelen realizar en las condiciones de  $N_2$  líquido. En el caso de la adsorción de Ar a 77 K, la presión relativa se calcula como la relación entre la presión de vapor de equilibrio y la presión de vapor de saturación para el equilibrio gas-sólido, y no el de gas-líquido como ocurre con el  $N_2$  a 77 K [20].

### 2.3.3. Kr

La adsorción de Kr, gas noble, a 77 K se utiliza como método estándar para mediciones rutinarias de superficie de materiales con muy baja área superficial [21]. Como el Ar, el Kr es un gas monoatómico sin momento cuadrupolar. Las moléculas de Kr son aproximadamente un 25 % más grandes que las de N<sub>2</sub> (Fig. 10) y, por lo tanto, el Kr no debería ser más adecuado que el N<sub>2</sub> para la medición de materiales con área superficial específica baja. La razón de que sí lo sea se debe a su menor presión de vapor a 77 K (0.21 kPa) en comparación con el N<sub>2</sub> (101 kPa). La cantidad adsorbida de un gas en el método volumétrico se calcula a partir de la diferencia entre el número de moléculas dosificadas y el número de no adsorbidas a presión de equilibrio. La baja presión de vapor del Kr hace que la corrección del espacio libre ocupado por el gas no adsorbido sea extremadamente pequeña, lo que permite determinar valores pequeños de adsorción con una precisión razonable y, por tanto, medir áreas superficiales bajas. El uso de este gas tiene algunas desventajas en comparación con el N<sub>2</sub>, relacionadas, por un lado, con su alto coste (una botella de Kr de 10 L tiene un valor de aprox. 2000 €, frente a una de 50 L de N<sub>2</sub> que vale aprox. 200 €) y el elevado tiempo de medida y, por otro lado, con la incertidumbre del cálculo del área transversal a la temperatura de N<sub>2</sub> criogénico. A 77 K el Kr está 38.5 K por debajo de su punto triple y la presión de vapor es la de sublimación del sólido. Sin embargo, es habitual aplicar la ecuación BET asumiendo que la capa de Kr adsorbida es líquida. El área transversal del Kr, calculada a partir de la densidad del líquido sobreenfriado, es de 0.152 nm<sup>2</sup>, aunque a menudo se utilizan en los cálculos áreas más elevadas, de hasta 0.236 nm<sup>2</sup> [22].

### 2.3.4. CO<sub>2</sub>

Contrariamente a la adsorción de N<sub>2</sub> o gases inertes que se realiza a baja temperatura, preferentemente a la temperatura del punto triple de cada gas, la adsorción de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo a 273 K, a temperatura ambiente o, incluso, a temperaturas superiores [23]. Las bajas temperaturas utilizadas para llevar a cabo mediciones con N<sub>2</sub> y Ar dificultan su penetración en los ultramicroporos, principalmente debido a restricciones cinéticas. El CO<sub>2</sub>, con un diámetro cinético inferior al del N<sub>2</sub>, o al del Ar, al medirse alrededor de la temperatura ambiente minimiza las restricciones cinéticas. Las isothermas obtenidas brindan información acerca de la microporosidad más estrecha, correspondiente a aquellos poros de dimensiones inferiores a 0.7 nm. Sin embargo, al igual que el N<sub>2</sub>, el

CO<sub>2</sub> tiene un momento cuadrupolar importante que afecta a la adsorción. Cabe señalar que a 273 K y a presión atmosférica (la presión máxima de trabajo en el equipo de adsorción convencional), la presión relativa que se alcanza para el CO<sub>2</sub> es muy baja, de aproximadamente 0.03, ya que este gas tiene una alta presión de saturación. Este factor es importante tenerlo en cuenta al llevar a cabo el tratamiento de datos.

## 2.4. Etapa de análisis

La tecnología de fisiadsorción, desarrollada por Micromeritics, está relacionada con el hecho de que las temperaturas de medición permiten la condensación de los gases en superficies. La determinación volumétrica estática de la adsorción, en estos equipos, consta de cinco pasos diferenciados, todos ellos igualmente importantes y necesarios para realizar medidas con precisión. Es importante destacar, que esta precisión dependerá en gran medida de la pericia del técnico (pesada, elección del gas de medida y de las condiciones experimentales, fijación del tiempo de equilibrio, definición de los parámetros, etc.), así como de las condiciones en que se encuentre el equipo de medida (limpieza, ausencia de fugas de gases, calibración del control de temperatura, etc.). La forma en que se han llevado a cabo estos cinco pasos de la etapa de análisis durante la realización de esta tesis, se describen a continuación:

**(i) Desgasificación:** Antes de la determinación de cualquier isoterma de adsorción, todas las especies fisisorbidas deben eliminarse de la superficie del sólido. Si no se logra una desgasificación eficiente, los valores obtenidos de las propiedades texturales serán inferiores a los reales, ya que parte del área del adsorbato está cubierta con moléculas de los gases o vapores previamente adsorbidos. Para ello, la muestra se desgasifica exponiendo la superficie a un alto vacío o lavándola con un gas inerte. En cualquier caso, se suelen aplicar temperaturas elevadas para aumentar la velocidad a la que los contaminantes abandonan la superficie. En esta Tesis, las muestras se han desgasificado a alto vacío y calentándolas. La temperatura a la que se le somete depende de las características de la muestra, ya que se ha de evitar su degradación térmica. Para obtener isothermas reproducibles, es necesario controlar las condiciones de desgasificación dentro de límites que dependen de la naturaleza del adsorbente, es decir, las condiciones de desgasificación se han de elegir evitando cambios en la composición de la superficie, tales como descomposición química, formación de defectos superficiales o cambios irreversibles en la textura:

- La temperatura utilizada dependerá de la estabilidad del sólido. Para sólidos estables meso o macroporosos, en general, se somete la muestra a temperaturas de 383-423 K, que garantizan la desorción de la humedad adsorbida. Para sólidos estables microporosos, la temperatura de desgasificación ha de ser sensiblemente superior, alrededor de 573-623 K, debido a la necesidad de eliminar moléculas de agua quimiadsorbidas. En el caso de que los sólidos no sean estables térmicamente, se aconseja reducir la temperatura de desgasificación, compensándolo con aumento de tiempo.
- El programa de calentamiento se puede elegir para alcanzar la temperatura deseada mediante un proceso directo o mediante rampas. También se puede marcar la velocidad de aumento de la temperatura, p.ej. entre 1 y 10 Kmin<sup>-1</sup>, para ni alargarlo mucho ni hacerlo excesivamente rápido. Para muestras estables térmicamente se puede llevar a cabo un calentamiento rápido, lo que reducirá el tiempo de análisis total. Sin embargo, para otro tipo de muestras, se tendrán que buscar opciones de calentamiento más controladas, por ejemplo, la eliminación demasiado rápida del agua adsorbida en materiales porosos mecánicamente frágiles, como los aerogeles, puede resultar en una explosión y modificación de la porosidad, por lo que resulta aconsejable realizar esta etapa en procesos escalonados de calentamiento.
- El cambio de presión sobre el adsorbente y la presión residual. Es deseable alcanzar presiones de vacío menores de 10 Pa.
- El tiempo de desgasificación ha de ser suficiente, sin ser excesivo para, de nuevo, minimizar la duración total del análisis. En nuestros laboratorios se elige, comúnmente, un tiempo de desgasificación de 20 h, lo que permite no incrementar en exceso la temperatura de desgasificación. Para poder comparar distintas muestras, el proceso de desgasificación ha de ser el mismo en todos los casos. Una vez la muestra se ha desgasificado, esta se deja enfriar a temperatura ambiente y llenándose la celda con N<sub>2</sub> gas a presión atmosférica. En estas condiciones, se vuelve a pesar para conocer el peso real del sólido sin moléculas adsorbidas.

**(ii) Evacuación:** de la muestra, ya desgasificada y pesada, se elimina el N<sub>2</sub> a vacío.

**(iii) Medición del volumen muerto:** en la aplicación de técnicas volumétricas que implican un procedimiento de dosificación, debe tenerse en cuenta que los errores

sistemáticos en la medición de las dosis de gas inyectado son acumulativos, y que la cantidad que queda sin adsorber en el volumen muerto (es decir, el volumen vacío efectivo) se vuelve cada vez más importante a medida que aumenta la presión. La medición del volumen muerto comporta uno de los mayores orígenes de error dentro de la técnica de adsorción de gases. Por tanto, para determinar correctamente la cantidad adsorbida, el conocimiento preciso de este parámetro es crucial. Puede determinarse antes o después de la medición de la isoterma de adsorción, aunque en los protocolos establecidos en nuestro laboratorio hemos preferido determinar este parámetro siempre antes de llevar a cabo el análisis.

En el procedimiento estándar utilizado para medir el espacio muerto en las condiciones operativas utilizamos He a 77 K, un gas considerado no adsorbible, ya que a temperatura ambiente está por encima del punto crítico. Investigaciones recientes indican que los sólidos con ultramicroporos pueden adsorber cantidades no despreciables de He a la temperatura del N<sub>2</sub> líquido [24]. En estos casos, si el He atrapado no se elimina antes del análisis, puede afectar significativamente la forma de la isoterma de adsorción en el rango de presión ultra baja. Por lo tanto, se recomienda que habitualmente la muestra se desgasifique a vacío y calentándola después de su exposición al He.

**(iv) Adsorción:** una determinación manométrica estática, implica la medición de los cambios de presión producidos por volúmenes calibrados de gas dosificados. Se inicia con el sistema a vacío y se admite una cantidad (una dosis) conocida de gas puro en un volumen confinado y calibrado que contiene el adsorbente, que se mantiene a temperatura constante (*p.ej.*, a 77 K). A medida que tiene lugar la adsorción, la presión en el volumen confinado cae hasta que se establece el equilibrio. La cantidad de gas adsorbido a cada presión de equilibrio se da como la diferencia entre la cantidad de gas admitida y la cantidad de gas necesaria para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el espacio muerto. La isoterma de adsorción se construye punto por punto, en el rango seleccionado de presión. Para gases cuya presión relativa es la unidad a presión atmosférica, los datos se pueden representar en función de  $p/p^0$ , mediante la admisión hacia el adsorbente de cargas sucesivas de gas (dosificación volumétrica) y la aplicación de las leyes de los gases. Para obtener medidas de precisión, es necesario medir periódicamente la presión de saturación a las condiciones del análisis. Para ello, el equipo consta de un capilar de acero inoxidable que se somete a las mismas condiciones que la celda de la muestra a analizar.

(v) **Desorción:** El  $N_2$  se evacúa de forma controlada mediante la aplicación de vacío haciéndolo pasar por una cámara de volumen conocido y leyendo temperatura y presión en cada etapa, obteniéndose así la isoterma de desorción.

### 3. Análisis de datos

Una vez que se determina la isoterma experimental, existe una variedad de modelos para calcular parámetros cuantitativos derivados, tales como área superficial, volumen de poro o PSD [25]. Estos modelos se pueden dividir en métodos específicos y no específicos de poro, que difieren en su capacidad para diferenciar entre los tamaños de poro y están bien descritos en la literatura. Los equipos de adsorción física fueron concebidos, en un principio, para la determinación de los parámetros texturales de materiales mesoporosos. La forma más sencilla de extraer información de porosidad de las isotermas de  $N_2$ , en estos materiales, es mediante el uso de la conocida como regla de Gurvich, que establece que la cantidad adsorbida en la meseta límite de una isoterma es una medida de la capacidad de adsorción total, y para obtener el volumen de poro total correspondiente, se puede suponer que el adsorbato tiene el volumen molar del líquido a la temperatura operativa. La regla de Gurvich se desarrolló para materiales mesoporosos, restringiendo su aplicabilidad para materiales micro y macroporosos [26]. La presencia de microporos da como resultado volúmenes de poros totales inexactos, debido al tamizado molecular por microporos más pequeños y desviaciones de la densidad del líquido en los microporos (positiva o negativa, según el material) [27]. Las isotermas de los materiales macroporosos no tienen mesetas limitantes correspondientes a la máxima capacidad de adsorción.

El método no específico de poro utilizado casi universalmente para calcular el área superficial a partir de las isotermas de  $N_2$ , se basa en la teoría propuesta por Brunauer-Emmett-Teller (BET). En estos casos, el proceso de adsorción y su tratamiento con la ecuación BET se inicia con la formación, por parte del gas adsorbido, de una monocapa en la superficie del material mesoporoso a presiones relativas bajas, luego continúa formando multicapas a presiones relativas crecientes. Los datos son registrados en forma de una isoterma de adsorción. Para las isotermas en las que la formación de la monocapa y la multicapa no se distinguen, la ecuación BET no se puede aplicar. Para el resto de casos, el área de la superficie BET se evalúa típicamente en la unión de la isoterma de adsorción, entre la formación de la monocapa y la multicapa, mientras que la porosidad

se evalúa por encima de esta unión. A medida que la presión continúa aumentando hacia la saturación, los poros más grandes se van llenando y el gas adsorbido se va condensando dentro de los poros. El volumen de poro total se evalúa cerca del punto de saturación. La rama de desorción de la isoterma se registra disminuyendo la presión relativa. Durante este proceso, el adsorbato se evapora de los poros. Las diferencias entre los procesos de condensación capilar y evaporación pueden dar lugar a un bucle de histéresis en la isoterma.

Para poder aplicar la ecuación BET se han de cumplir los criterios enumerados a continuación (si alguno de estos criterios no se cumple, se ha de comenzar de nuevo el tratamiento de los datos de adsorción haciendo una nueva selección de puntos para el cálculo):

- El valor de  $C$  ha de ser positivo. Cuando el valor dado por defecto por el equipo en un determinado material es negativo, el técnico debe corregirlo cambiando los límites de presión relativa donde se calcula la ecuación BET.
- Debe obtenerse un ajuste lineal de los datos transformados de BET ( $R^2 > 0.995$ ). La formación de la monocapa debe estar entre los límites de los datos utilizados para determinar los parámetros de la ecuación BET.
- El valor de  $m_a(1-p/p^0)$  debe aumentar con  $p/p^0$  en el rango de datos utilizado para calcular los parámetros de la ecuación BET.
- El valor de  $1/(\sqrt{C}+1)$  debe ser similar a  $p/p^0$  en el punto de formación de la monocapa.

Por otro lado, en materiales microporosos, los valores texturales se determinan utilizando los puntos adquiridos a muy baja presión. Y, en este caso, la ecuación BET deja de tener sentido en la determinación del área superficial puesto que predomina el llenado de microporos, por la cantidad acumulada de adsorbato.

#### **4. Precisión en las medidas de adsorción**

En base a la experiencia obtenida, durante los años de medición, de propiedades texturales en los equipos de Micromeritics disponibles en los laboratorios del ICMAB-CSIC, se han de definir una serie de factores que deben considerarse para obtener una alta precisión en las medidas de adsorción de gases.

- **Temperatura:** cualquier parte del aparato que contengan volúmenes apreciables de gas, debe mantenerse a temperatura controlada. El bulbo del tubo portamuestra debe sumergirse a una profundidad de al menos 5 cm por debajo del nivel del N<sub>2</sub> líquido. El nivel de N<sub>2</sub> líquido en el *Dewar* debe mantenerse razonablemente constante para evitar variaciones en la temperatura durante la medición. El calibrado del volumen de referencia está realizado sobre una cámara de volumen conocido y que, a su vez, es una cámara de distribución (*manifold*), con varias válvulas de conexión, que está sometida a variaciones de las condiciones ambientales del laboratorio y supeditado al calor generado por el conjunto del equipo al encontrarse en su interior. Gran parte del gas adsorbible utilizado, pasa por distintas zonas que pueden permanecer a distintas temperaturas, hasta que alcanza la muestra que se encuentra dentro del tubo sumergida a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), además de que parte del tubo está al exterior, a temperatura ambiente. Los transductores de medida y la canalización correspondiente están en el interior del equipo y, por lo tanto, también a distinta temperatura. Por otro lado, con la duración del análisis, el baño criostático va perdiendo nivel del líquido criogénico, lo que provoca que disminuya la proporción del gas sometida a esa temperatura y vaya aumentando ligeramente la temperatura del conjunto. Para minimizar, en parte, este efecto, los equipos de Micromeritics utilizan una camisa aislante, patentada por ellos.
- **Presión:** la presión debe medirse con precisión en todo el espectro, desde vacío hasta atmosférica, combinando el uso de diferentes transductores que cubran varios rangos de presión. Para una correcta desgasificación se deben poder alcanzar presiones muy bajas de hasta ~0.1 Pa, por ejemplo, utilizando bombas turbomoleculares como la descrita anteriormente.
- **Pureza:** los gases utilizados para los análisis deben tener una alta pureza, mínimo 99.995 %. En el grado de pureza del adsorbato influye la propia pureza de los gases adsorbibles utilizados, así como posibles residuos de gases de otros análisis por no haber llegado a realizarse vaciados suficientemente completos previos al análisis. Es algo que el propio programa del equipo intenta evitar, haciendo un vacío exhaustivo en las zonas adyacentes, pero que dependerá fundamentalmente de su mantenimiento la minimización de este efecto.

- **Masa de muestra:** el peso de la muestra a medir debe ser suficiente para obtener medidas específicas de precisión. Se ha de tener en cuenta que la masa necesaria dependerá de la porosidad y del área superficial de la muestra. Así, se necesitará más masa de muestra en materiales con poca área superficial, reduciéndose este valor para materiales microporosos. Una circunstancia difícil de evitar es que las medidas de peso de referencia y la de la muestra desgasificada se realizan con varias horas de diferencia, e incluso en distinto día, lo cual concurre en distintas condiciones ambientales. Normalmente las muestras suelen presentar cargas estáticas que hacen imprecisas las medidas realizadas y, en concreto, las muestras pueden presentar muy baja densidad, o bien disponerse de muy poca cantidad, por lo que los pesos suelen ser muy bajos llegando, incluso, a ser de un orden de magnitud 1000 veces inferior al del tubo contenedor, siendo éste, además, muy largo y algo inestable al tener su base de apoyo esférica, a la hora de pesarlos. La medición del volumen muerto también está relacionada con la masa de la muestra. Se debe resaltar que este parámetro debe conocerse con extrema precisión, ya que generalmente representa el mayor elemento de incertidumbre en la medición de la cantidad adsorbida. Esta Tesis presta especial atención al análisis de este parámetro, con el objetivo de diseñar protocolos que permitan medir muestras de muy baja densidad, como son los aerogeles, con suficiente precisión. Este estudio se desarrolla en la Introducción.
- **Equilibrio:** el equipo de adsorción funciona bombeando una cantidad específica de gas al sistema y dándole tiempo hasta que se reestablezca el equilibrio, es decir, hasta que se adsorba en el material la cantidad pertinente. El mismo equipo decide con algoritmos internos cuando se ha establecido dicho equilibrio. Por otro lado, el técnico puede modificar las condiciones de (post-)equilibrio ( $\Delta t_{eq}$ ). Estas condiciones, que por rutina están en torno a los 10 s, se deben seleccionar correctamente, ya que un tiempo de post-equilibrio demasiado corto puede conducir a datos sub-equilibrados y a que las isothermas se desplacen a presiones relativas demasiado altas. El sub-equilibrio puede resultar problemático, en la medición de materiales con microporos estrechos, en la región de presión relativa baja de la isoterma donde los equilibrios pueden ser muy lentos. Por otro lado, con la aparición de nuevos materiales que pueden variar su microporosidad en función de la presión de gas inyectado, como ocurre con algunos MOFs, se vuelve más complejo determinar en qué momento se ha alcanzado el equilibrio y cuáles son las ecuaciones

pertinentes que se deben aplicar en cada intervalo de presión relativa. En estos casos, las formas de las isothermas no corresponden con ninguna de las definidas por la IUPAC y, por tanto, el cálculo de las propiedades texturales se debe hacer de forma independiente.

- **Proceso de desgasificación:** cuando se realiza en condiciones indebidas como, por ejemplo, con temperaturas superiores a las adecuadas al material de estudio, éste puede llegar a descomponerse en parte o, incluso, las partículas podrían sinterizar. También, con temperaturas inferiores a las requeridas, con tiempos cortos o con un bajo grado de vacío, puede ser que no se llegue a eliminar los gases o vapores que porten originalmente las muestras, fundamentalmente en los poros, lo que limitaría la adsorción durante el análisis.
- **Estanqueidad de las válvulas y *manifold*:** cuando una válvula separa dos zonas del circuito que tienen mucha diferencia de presión, es inevitable que pueda haber una ligera fuga, aunque sea mínima, siendo más evidente cuando se trabaja a muy bajas presiones relativas (zona de alto vacío).

## Referencias

1. K.W. Sing, Characterization of porous materials: past, present and future, *Coll. Surf. A: Physicochem. Aspects* 241 (2004) 3-7.
2. E. Robens, S.A.A. Jayaweera, Early history of adsorption measurements, *Ads. Sci. & Tech.* 32 (2014) 425-440.
3. E. Robens, Some intriguing items in the history of adsorption, *Stud. Surf. Sci. & Catalysis* 87 (1994) 109-118.
4. S. Kiefer, E. Robens, Some intriguing items in the history of volumetric and gravimetric adsorption measurements, *J. Therm. Anal. & Calorimetry* 94 (2008) 613-618.
5. N. Cusanus, *Idiota de staticis experimentis*, Dialogus, Ed., Straßburg (1450).
6. L. B. Alberti, *L'architettura*, Ed., Padua, Firenze (1483-1485).
7. L. da Vinci, *Codex Atlanticus – Saggio del Codice Atlantico*, Ed., Milano (1872).
8. K. Honda, Science report Tohoku University, 4 (1915) 97-100.
9. Y. Saito, J. Morikawa, Honda's thermobalance, *J. Therm. Anal. Calorim.* 113 (2013) 1157-1168.
10. G.Y. Yu, W.D. Hunt, M. Josowicz, J. Janata, Development of a magnetic quartz crystal microbalance, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 065111.
11. S.K. Vashist, P. Vashist, Recent advances in quartz crystal microbalance-based sensors, *J. Sensors* (2011) 571405.
12. C. W. Scheele, *Chemische Abhandlungen von der Luft und dem Feuer*, Ed., Engelmann, Leipzig (1777-1894).
13. S. Brunauer, *The adsorption of gases and vapours*. Oxford University Press, London (1943).
14. W.V. Loebenstein, V.R. Deitz, Oxygen chemisorption on carbon adsorbents, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 46 (1951) 51-59.
15. F.M. Nelson, F.T. Eggertsen, Determination of surface area adsorption measurements by a continuous flow method, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1387-1391.
16. K.A. Cychoz, M. Thommes, Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials, *Engineering* 4 (2018) 559-566.
17. [www.micromeritics.com](http://www.micromeritics.com)
18. K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 187-188 (2001) 3-9.
19. B. Coasne, Adsorption and structure of argon in activated porous carbons. *Molecular simulation*, Taylor & Francis, 32 (2006) 557-566.
20. M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C. H. Ko, Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 292-301.
21. E. Vogt, A. Węgrzynowicz, O. Vogt, Application of krypton and nitrogen isotherms to characterisation of hydrophobized fine dispersional limestone material, *Adsorption* 25 (2019) 477-483.
22. A.L. McClellan, H.F. Harnsberger, Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 23 (1967) 577-599.
23. M. Thommes, K.A. Cychoz, A.V. Neimark, Advanced physical adsorption characterization of nanoporous carbons J.M.D. Tascón (Ed.), *Novel carbon adsorbents*, Elsevier Ltd., Amsterdam (2012), pp. 107-145.
24. M. Shimomura, M. Yoshida, A. Endo, Influence of free-space calibration using He on the measurement of adsorption isotherms, *Adsorption* 23 (2017) 249-255.
25. F. Rouquerol, *Adsorption by Powders and Porous Solids : principles, methodology and applications*, Academic press, Oxford, 2014.
26. L.G. Gurvich, On the physico-chemical force of attraction, *J. Phys. Chem. Soc. Russia*, 47 (1915) 805-827.
27. M. Thommes, Physical adsorption characterization of nanoporous materials, *Chem. Ing. Technik*, 82 (2010) 1059-1073.



## **Capítulo 1:**

# **Caracterización de materiales mesoporosos de baja densidad**



## 1. Introducción

Es evidente, que cuando se quiere realizar un análisis de fisisorción de una muestra con poca cantidad de material, nos encontramos con que el volumen de adsorbente es un porcentaje muy bajo respecto del adsorbible involucrado, estando este último expuesto a mayores variaciones térmicas que hacen más imprecisa la medida, ya que ésta se obtiene leyendo, de sus respectivos transductores y termopares, la presión y la temperatura en el interior del equipo. Bajo estas premisas, el principal objetivo de este capítulo es definir una serie de pautas que permitan trabajar con cantidades de muestra pequeñas en equipos de adsorción automáticos, sin perder por ello precisión en las medidas de las propiedades texturales. Este problema se ha localizado fundamentalmente en materiales mesoporosos de baja densidad, que son a los que se dedicará este capítulo. Fundamentalmente, el desarrollo experimental de la técnica se centrará en el tratamiento y caracterización de aerogeles mesoporosos de grafeno. Para ello, se ha realizado un estudio previo con otro material mesoporoso estandarizado, p.ej., partículas de sílica-alúmina, que poseen mayor densidad que los aerogeles.

## 2. Adsorción en materiales mesoporosos

El comportamiento de adsorción en los mesoporos depende, no solo de la atracción fluido-pared sino también, significativamente, de las interacciones atractivas fluido-fluido [1]. Esto conduce a la aparición de adsorción en multicapa y condensación capilar. Si no se especifica lo contrario, los datos de adsorción en este trabajo han sido adquiridos utilizando N<sub>2</sub> a 77 K. La determinación del área superficial, tamaño de poro y volumen de mesoporoso, requiere instrumentos que sean capaces de medir isothermas en un rango de presión moderadamente alto ( $p/p^0 = 0.02-0.99$ ), utilizándose en nuestros experimentos los equipos ASAP2000 y ASAP2020 de Micromeritics. El área superficial se ha determinado con la ecuación BET, históricamente la más utilizada en materiales mesoporosos, que permite comparar con datos publicados en la literatura. Los cálculos para la determinación de la distribución de tamaño de poro (PSD) se han realizado aplicando el método BJH [2]. Estos cálculos se pueden realizar tanto en la rama de adsorción como en la de desorción de la isoterma, aunque se ha de determinar para cada tipo de material mesoporoso cuál es la más adecuada. En presencia de mesoporos, se producirá condensación capilar durante la adsorción, la cual está precedida por un estado líquido metaestable (menisco cilíndrico), mientras que la evaporación capilar durante la

desorción se produce a través de un menisco hemisférico que separa el vapor y la fase condensada capilar. Según la geometría y tamaño del mesoporo, puede ocurrir que la condensación capilar se produzca a una presión diferente a la que se produce la evaporación, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción. Los tipos más comunes de histéresis son H1 y H2-H3, según la clasificación de la IUPAC (Introducción). El origen de la histéresis se debe a diversos factores, en particular la geometría del poro puede ser responsable de la aparición del bucle de histéresis, causando cavitación o el efecto de bloqueo de poros durante la evaporación capilar [3,4]. Aunque estos son los factores más comunes, existen otros menos frecuentes que también pueden provocar que la adsorción y la desorción no sean fenómenos reversibles, como la aparición de estados metaestables en la fase líquida, el efecto de la tensión del líquido (TSE, *tensile strength effect*), la rugosidad, la deformación del sólido causada por la medida, etc.

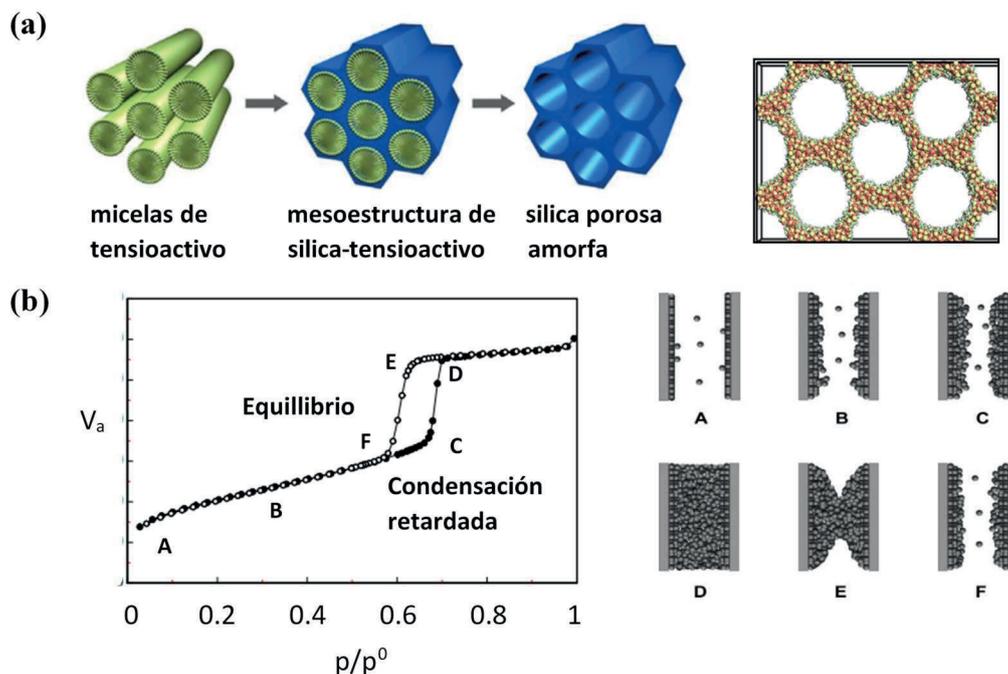
## 2.1. Histéresis H1

Cuando el material bajo investigación es puramente mesoporoso y contiene poros no intersectantes de geometría cilíndrica y tamaño similar (*p.ej.*, MCM-41 o SBA-15 del grupo de *periodic mesoporous silicas* [5]), la isoterma será de tipo IV acompañada de un bucle de histéresis tipo H1 (Fig. 1). En estos casos, la **rama de desorción** en la isoterma es termodinámicamente más precisa y adecuada para derivar valores de porosidad, PSD. En estos materiales, el adsorbato condensado en los mesoporos se evapora independientemente en cada poro, sin notar la influencia de los poros vecinos. Se distinguen tres tipos diferentes de condensación capilar:

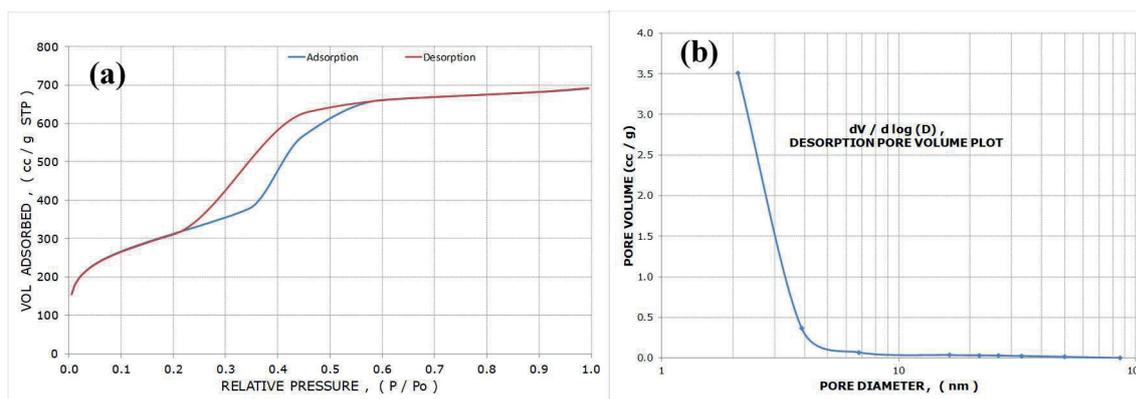
- i. En materiales con poros menores de *aprox.* 3-3.5 nm, se considera que tienen un tamaño crítico de mesoporos primarios que conduce a isothermas reversibles. El incremento brusco de adsorción ocurre como consecuencia de condensación capilar en equilibrio, sin histéresis durante la desorción.
- ii. En materiales con poros en el rango *aprox.* 3.5-4.5, las isothermas pueden exhibir bucles de histéresis que cierran a presiones relativas  $p/p^0 < 0.42$ , frecuentemente a 0.3. De hecho, cualquier histéresis por debajo de esta presión viola la termodinámica de la fisorción de equilibrio y, por lo tanto, debe estar relacionada con la quimisorción, la deformación estructural de la muestra o la falta de equilibrio

termodinámico. Este es el caso observado para el material MCM-41 (*ACS Materials*). Este material ha sido ampliamente estudiado en nuestros laboratorios [6-9], en su aplicación como adsorbente, para lo que fue necesario llevar a cabo un análisis profundo de sus propiedades texturales (Fig. 2). El MCM-41 tiene una disposición periódica con canales hexagonales uniformes de 3.8 nm de diámetro equivalente, que corren paralelos formando matrices unidimensionales que no se cruzan, un volumen de mesoporo extremadamente alto, del orden de  $0.9 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , y un área superficial de *aprox.*  $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . En esos casos, las teorías basadas en la fisisorción, para el cálculo de PSD, se deben interpretar con precaución. Como se ve en la Fig. 2b, la PSD y el tamaño medio de poro dado por el equipo no coincide con los valores teóricos.

- iii. En materiales con poros mayores de *aprox.* 4.5-5 nm, se desarrolla un bucle de histéresis completo causado por la condensación capilar (*p.ej.*,  $p/p^0 \sim 0.42$  para nitrógeno a 77 K).



**Figura 1.** Ejemplo de sílica amorfa mesoporosa: (a) creada a través de técnicas de plantilla; y (b) isoterma de adsorción/desorción con histéresis tipo H1 y comportamiento del fluido durante la adsorción y condensación (A, B, C, D) y desorción con formación de menisco (E, F) en un mesoporo cilíndrico.



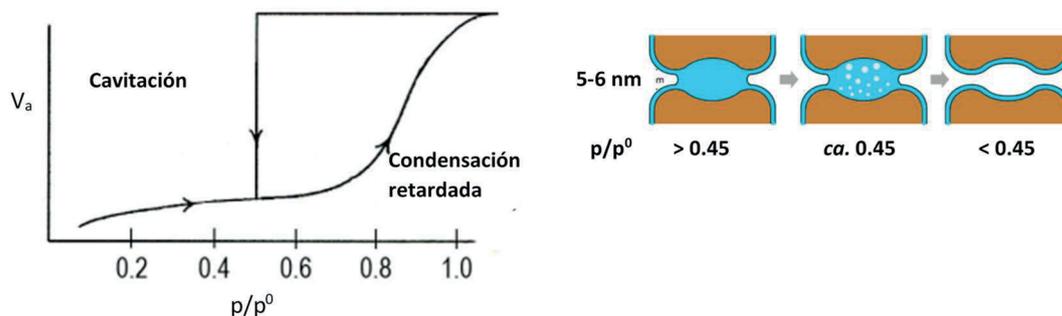
**Figura 2.** Gráficos extraídos del equipo ASAP-2000 para el material "MCM-41": (a) isoterma de adsorción/desorción, y (b) PSD calculado a partir de la rama de adsorción.

## 2.2. Histéresis H2 y H3

Generalmente, el material a analizar posee una distribución aleatoria de tamaños de poros, con poros pequeños conectando poros más grandes, y un sistema de poros interconectado. En estos casos, el bucle de histéresis puede ser de tipo H2 (común en agregados de NPs) o H3 (común en aerogeles), en los que la PSD es preferiblemente derivada de la **rama de adsorción** ya que, a menudo, la rama de desorción se ve muy afectada por efectos fisicoquímicos ajenos a la red de poros. Los más destacables, son:

- i. Aparición de los **procesos de cavitación** en materiales con aperturas de poros inferiores a 5-6 nm [10]. La teoría de la resistencia a la tracción (TSE) de los líquidos puros predice que en un vapor, la gota de líquido se formará por condensación cuando el fluido esté bajo tensiones suficientemente grandes (proporcionadas por las paredes de los poros), sin coincidir con las condiciones normales de condensación del vapor. Como efecto equivalente, la teoría también predice que las burbujas de vapor aparecen en el líquido (ebullición) solo cuando el líquido alcance condiciones de presión suficientemente bajas. Existe un límite de presión de estabilidad mecánica para el líquido, por debajo del cual un menisco macroscópico no puede existir en equilibrio, lo que lleva a la evaporación espontánea de todo el líquido del poro. En estos materiales mesoporosos, el bucle de histéresis se cierra a una presión de equilibrio cercana a la presión de condensación/ebullición del  $N_2$  ( $p/p^0 = 0.42$ ), generalmente en el rango 0.45-0.48. (Fig. 3). En realidad, la razón por la cual la isoterma de desorción se cierra a ésta presión relativa no está relacionada con el tamaño del poro, sino con las propiedades físicas del adsorbato y la cavitación de la fase adsorbida. En estos

casos, el PSD derivado de la isoterma de desorción siempre muestra un pico con tamaño de poro de *aprox.* 3.5-3.8 nm, relacionado con la presión de cavitación. Este tamaño de poro debe ignorarse, ya que no es representativo del material.

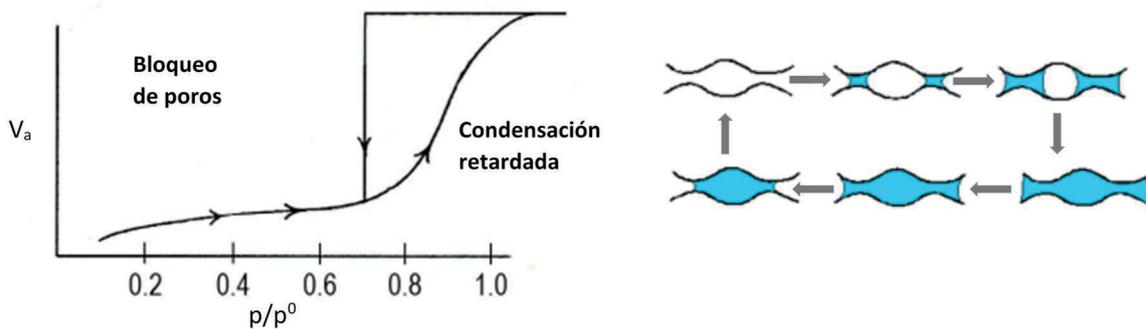


**Figura 3.** Tipo de isoterma obtenida cuando ocurre el fenómeno de cavitación, y representación esquemática del mismo.

- ii. Para materiales en los que el tamaño de apertura de poro es superior a 5-6 nm, se observa el fenómeno de **bloqueo de poro** durante la desorción, estando en estos casos la histéresis, entre la isoterma de adsorción y la de desorción, causada por la aparición de un mecanismo de desorción gradual (teoría de percolación) causado por la combinación de poros de diferentes tamaños (Fig. 4). La probabilidad de que un camino de desorción exista dependerá de la cantidad de fluido condensado que aún permanezca en el sólido, lo que da lugar al llamado efecto de bloqueo de poro [11]. Para estos materiales, la evaporación del adsorbato en ciertos poros depende de la evaporación en otros poros vecinos. Por ello, los tamaños de poro determinados desde la rama de desorción serán inferiores a los determinados desde la rama de adsorción, ya que el tamaño de poro, que la medida determina, durante la desorción no es el realmente existente de la cavidad, sino el de la ventana del poro. Por el contrario, en el proceso de adsorción/condensación, el bloqueo no existe, ya que todos los poros están en contacto con la fase gas, por lo que si algún poro todavía está vacío y rodeado de poros llenos de fluido condensado, solo deberá esperar a que la presión sea lo suficientemente alta para que la burbuja de gas en su interior condense y termine de llenarse a través del flujo de líquido proveniente de sus poros vecinos.

En síntesis, para estos sistemas es preferible la utilización de la rama de adsorción para el cálculo de la distribución de tamaño, a menos que no existan efectos de cavitación o bloqueo de poro. A continuación, se desarrollarán las características texturales de estos

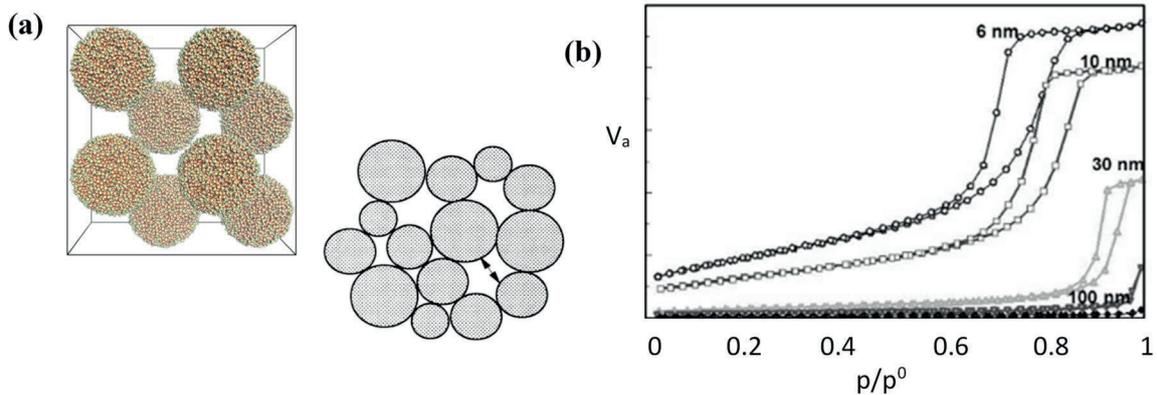
tipos de materiales, utilizándose para ello un material estándar comercial nanoparticulado con histéresis H2 y un aerogel sintetizado en nuestro laboratorio con histéresis H3.



**Figura 4.** Tipo de isoterma obtenida cuando ocurre el fenómeno de bloqueo de poros, y representación esquemática del mismo.

### 2.2.1. Agregados mesoporosos de NPs: H2

La agregación de partículas nanométricas siempre conduce a la formación de sistemas mesoporosos, por lo que el estudio de este fenómeno se ha convertido en un foco de gran interés científico. Los poros aparecen por la formación de intersticios entre las partículas constituyentes. Cuando las partículas tienen características esféricas, los poros tendrán un tamaño similar al de las partículas constituyentes. Estos sistemas presentan histéresis de tipo H2.



**Figura 5.** Representación y propiedades de NPs esféricas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ): (a) modelo de agregados de NPs, con tamaño de partícula homogéneo y heterogéneo, mostrando los huecos mesoporosos, y (b) ejemplo de isotermas obtenidas para materiales con distinto tamaño de partícula, desde 6 a 100 nm.

Este ha sido un sistema ampliamente estudiado en nuestros laboratorios en cuanto a las propiedades texturales de sistemas tan diversos como carbonato de calcio [12-14], cemento [15-17], sílica [18-20], óxido de titanio [21,22], óxido de cobre [23], o nanotubos de carbono [24], entre otros.

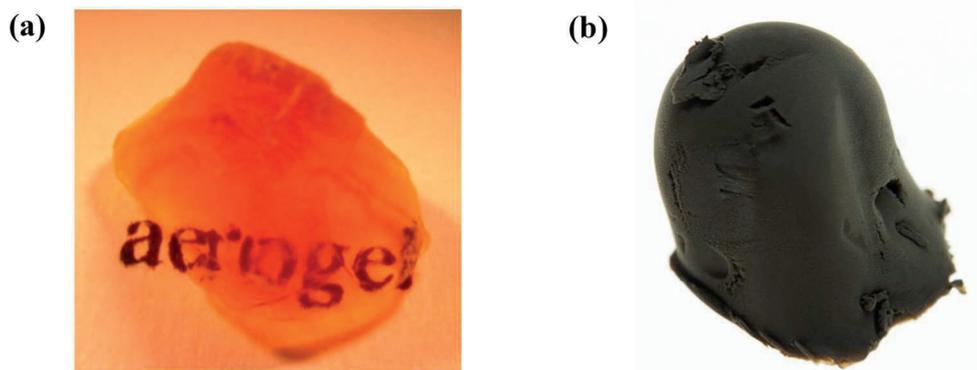
En general, la localización de los puntos de inicio y final de la histéresis, eliminando el fenómeno de cavitación, están relacionados con el tamaño de partícula, produciéndose a presiones relativas más elevadas a medida que éste aumenta, lo cual se correlaciona con tamaños de poro también más grandes (Fig. 5).

El material elegido en esta Tesis para llevar a cabo el análisis preliminar, en cuanto a la influencia de la cantidad de muestra en la medida de adsorción, es el habitualmente utilizado para calibrar periódicamente los equipos de fisiadsorción y suministrado por Micromeritics: sílica-alúmina mesoporosa MSDS con composición  $(\text{Fe, Mg})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Los valores texturales proporcionados, son: tamaño medio de poro de  $11.3 \pm 1.5$  nm, área específica  $a_{\text{BET}} = 214 \pm 6$  m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y volumen de poro  $V_p = 0.60 \pm 0.08$  cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> (a  $p/p^0$  0.990-0.998).

### 2.2.2. Aerogeles: H3

El aerogel es un material sintético sólido, ultraligero y poroso, derivado de un gel, en el que el componente líquido contenido ha sido reemplazado por un gas durante un proceso de secado. Así, el gel es el resultado del establecimiento de una red sólida en una dispersión previamente homogénea. Tal como se obtiene, el gel ocupa todo el volumen del líquido de partida y es un material de dos fases. La parte sólida se refiere a la red, y el volumen restante lo ocupa el líquido. El líquido ha de ser reemplazado por un gas para obtener el aerogel. Tal cambio, si no se controla, conduce a una contracción del gel que modifica profundamente la textura inicial. La contracción, asociada con el secado, se minimiza si el secado se realiza en condiciones supercríticas para el disolvente [25]. Utilizando una correcta nomenclatura, el término aerogel se aplica exclusivamente a materiales preparados por extracción del líquido de los poros de un gel en condiciones supercríticas. En el resto de casos se debe hablar de xerogeles, espumas, etc. Al eliminar el disolvente en un gel mediante secado supercrítico, la red sólida que forma el gel no se contrae, o lo hace mínimamente, y se obtiene un material extremadamente poroso y de baja densidad. El aerogel es considerado uno de los materiales sólidos más ligeros, pero al mismo tiempo puede ser muy fuerte, aunque frágil, y además, es un gran aislante térmico. Los aerogeles pueden estar hechos de una variedad de compuestos químicos, pero, históricamente, el material base para su formación ha sido la sílice (SiO<sub>2</sub>). Los aerogeles de sílica (Fig. 6(a)), con una estructura química parecida al vidrio, pero con una densidad mil veces más pequeña, fueron desarrollados por S.S. Kistler en 1931 [26], como

resultado de una apuesta entre él y C. Learned en la NASA sobre quién podría reemplazar el líquido de un tarro de gelatina por gas sin que el volumen de esta disminuyera. Posteriormente, se han fabricado aerogeles de alúmina, circonita, óxidos de estaño o wolframio o mezclas de estos óxidos, así como de polímeros orgánicos (resorcinol, formaldeídos, agar-agar, poliestireno, etc.). En 2013, el grupo de G. Chao [27] desarrollaron un aerogel de grafeno, cuya densidad de  $0.16 \text{ mgcm}^{-3}$  es la más baja jamás alcanzada para un material sintético (Fig. 6(b)).



**Figura 6.** Imágenes ópticas de aerogeles sintetizados en nuestro laboratorio: (a) sílica (teñidos con colorante naranja), y (b) grafeno.

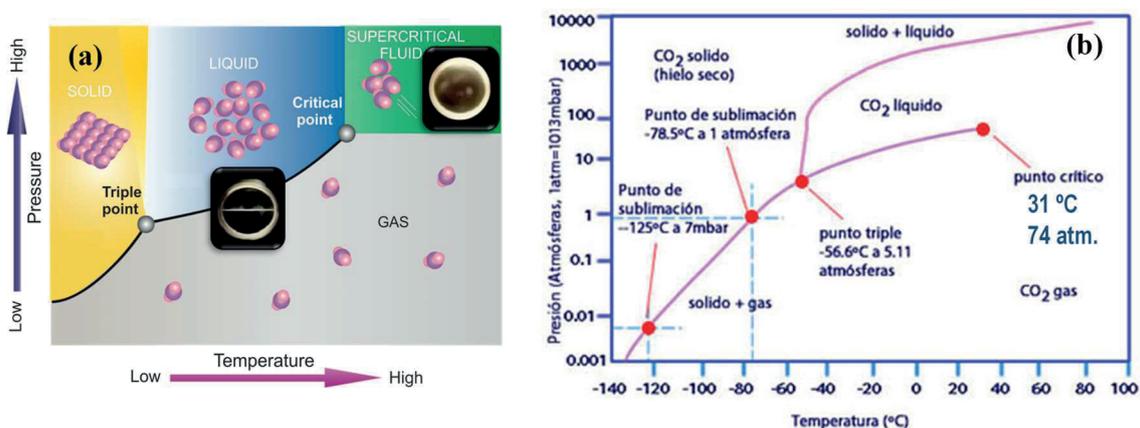
### 3. Síntesis de aerogeles en condiciones supercríticas

#### 3.1. Fluidos supercríticos: $\text{scCO}_2$

Fue un científico irlandés llamado T. Andrews quien, durante el siglo XIX, realizando estudios con  $\text{CO}_2$  a presión y someténdolo a diferentes temperaturas, reconoció, por primera vez, la existencia del punto crítico del este gas, el cual se ubica a  $304.13 \text{ K}$  ( $31^\circ\text{C}$ ). Pudo observar en su experimento que en dicho punto desaparecía el límite entre gas y líquido. En 1879, J.B. Hannay y J. Hogart midieron la solubilidad de distintos sólidos en fluidos supercríticos. Desde su descubrimiento, la tecnología basada en  $\text{CO}_2$  supercrítico ( $\text{scCO}_2$ ) se ha utilizado para sustituir disolventes orgánicos convencionales (tóxicos o contaminantes) aplicados en la fabricación de diferentes materiales. Por ejemplo, la extracción de cafeína del café, una de las bebidas más consumidas en el mundo, o el reciente uso de  $\text{scCO}_2$  para extraer tricloroanisol de los tapones de corcho, una molécula no deseada en la industria del vino, nos da una idea de la importancia del uso de este fluido supercrítico como disolvente industrial [28].

Un fluido está en condiciones supercríticas cuando está sometido a una presión y una temperatura por encima de su presión y temperatura críticas (que definen el punto crítico),

en las que las fases líquida y gaseosa se vuelven indistinguibles. En la región supercrítica, un aumento de la presión isotérmica por encima de la presión crítica o un aumento de la temperatura isobárica por encima de la temperatura crítica mantiene el fluido en esas mismas condiciones supercríticas, sin transición de fase [29]. La Fig. 7(a) muestra el diagrama de fases presión-temperatura de cualquier fluido. Específicamente, el CO<sub>2</sub> tiene una temperatura crítica (T<sub>c</sub>) de 304 K y una presión crítica (P<sub>c</sub>) de 7.4 MPa, alcanzándose el estado supercrítico por encima de estos valores (Fig. 7(b)). Un fluido supercrítico tiene propiedades tanto gaseosas como líquidas. Así, se comporta como un gas porque es comprimible y llena el recipiente que lo contiene, exhibe baja viscosidad y muestra alta difusividad. Y es similar a un líquido, porque tiene densidades elevadas y poder de solvatación comparable a algunos líquidos orgánicos de baja polaridad.

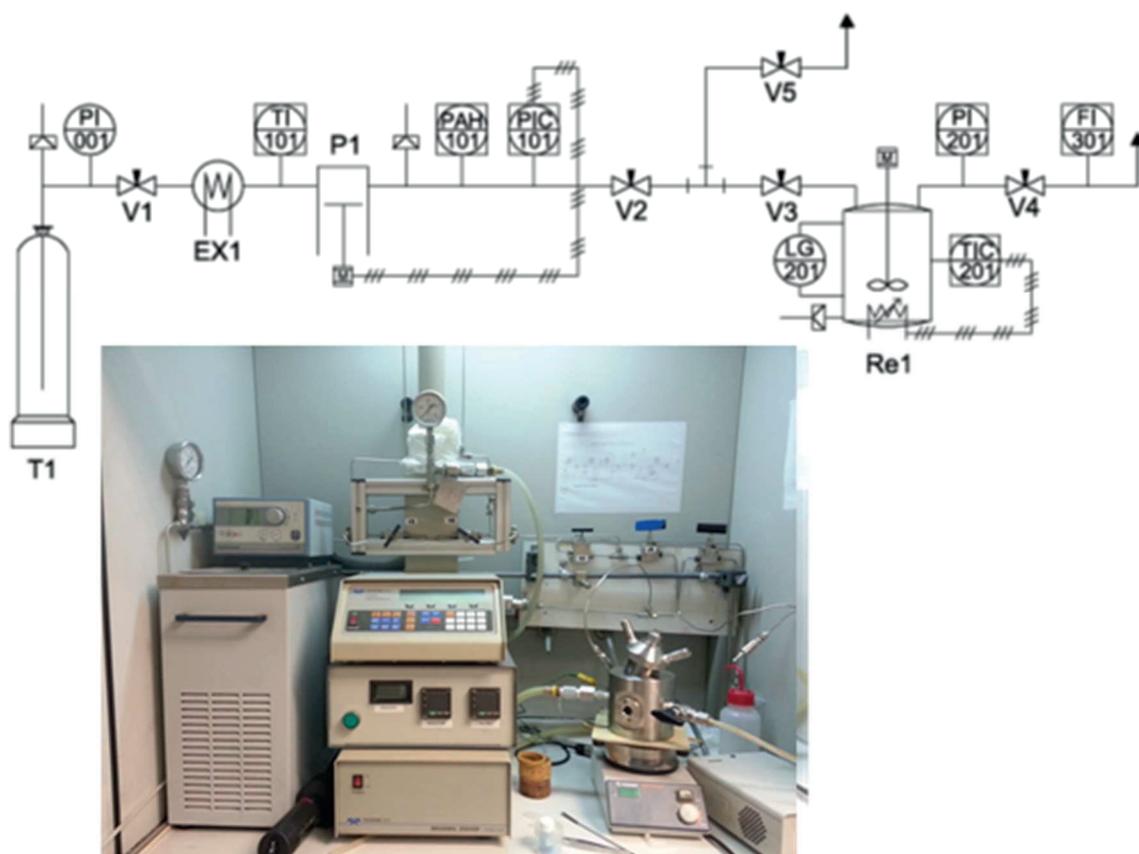


**Figura 7.** Diagrama de fases de: (a) un fluido en general, y (b) del CO<sub>2</sub> con indicación de sus parámetros críticos.

El uso de fluidos supercríticos requiere, necesariamente, de equipos de alta presión capaces de soportar las condiciones de operación. *Thar Process* (EE. UU.) [30] es una empresa que proporciona tecnología de fluidos supercríticos y diseño de equipos enfocados en procesos de extracción y separación a escala de laboratorio, siendo sus reactores los más utilizados en nuestros laboratorios. El diagrama de flujo (PFD) del equipo utilizado para sintetizar los aerogeles estudiados en esta Tesis Doctoral, se muestra en la Fig. 8.

La unidad consta básicamente de tres partes: secciones de refrigeración, compresión y reacción. El CO<sub>2</sub> (T1) ingresa inicialmente en las tuberías del equipo a 5-7 MPa y temperatura de laboratorio. A continuación, el CO<sub>2</sub> se licúa utilizando un baño de polietilenglicol. El sistema de refrigeración utilizado, proporciona suficiente superficie

de enfriamiento y contacto entre el CO<sub>2</sub> y el fluido de refrigeración en circulación para alcanzar la temperatura necesaria para obtener CO<sub>2</sub> líquido antes del bombeo del fluido, incluso trabajando con un flujo continuo de CO<sub>2</sub> a un caudal de 1-2 gmin<sup>-1</sup>. Para controlar el flujo se utilizan válvulas de aguja con junta de teflón, ya que proporcionan cierta capacidad de regulación de caudal. Se utiliza una bomba inyectora con un cuerpo de 260 mL (P1, *Teledyne ISCO 260D*) para elevar la presión de CO<sub>2</sub> hasta el valor de trabajo deseado, frecuentemente 15-25 MPa. El movimiento del émbolo de la bomba se puede controlar configurando una tasa de desplazamiento constante (control de flujo) o un valor de punto de ajuste de presión (PIC-101 en la fig. 8). En este último caso, la tasa de desplazamiento del émbolo permanece constante hasta que la diferencia entre el valor del punto de referencia y la presión del sistema es inferior a 1 MPa y, luego, la tasa se ralentiza para que se pueda alcanzar con precisión la presión deseada y se eliminan los sobrepulsos. El bombeo se detiene automáticamente en caso de que la presión de salida supere la alarma de presión máxima preestablecida (PAH-101).



**Fig. 8.** PFD del equipo de alta presión utilizado para realizar la síntesis de materiales, representando los elementos principales del equipo físico mostrado en la fotografía.

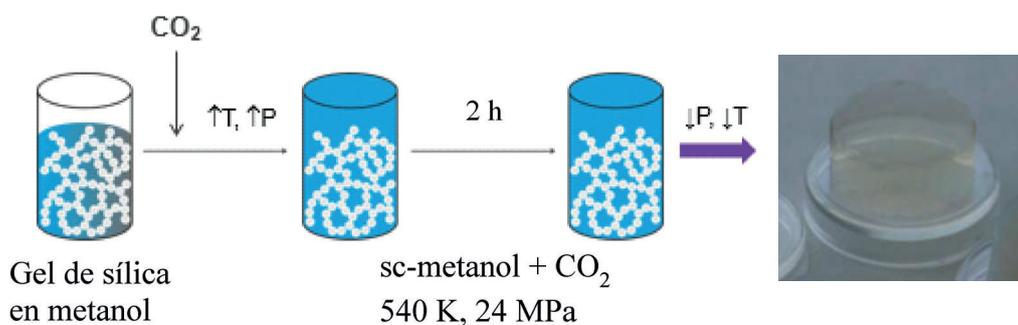
Además, se coloca un disco de ruptura en la línea de descarga de la bomba, como procedimiento de seguridad, en caso de alcanzar una sobrepresión (tamaño de 1/4” de Inconel, clasificado para una presión de explosión de 39 MPa a temperatura ambiente, *Autoclave Engineers*).

Hay que resaltar que el grupo, en el que se ha realizado esta Tesis doctoral, posee una amplia experiencia en el procesado de materiales utilizando tecnología supercrítica. Durante los últimos 25 años, hemos estado desarrollando estas técnicas en nuestros laboratorios, creándose el grupo *Supercritical Fluids and Functional Materials* (SFFM), trabajando en el diseño y construcción de los equipos de alta presión, así como en los sistemas de control de sus componentes. Muchos de los materiales sintetizados o funcionalizados utilizando esta tecnología han sido materiales porosos, por los que en todos ellos se ha llevado a cabo un exhaustivo análisis de las propiedades texturales, empleando para ello los equipos de fisisorción sitios en el laboratorio.

Los avances en esta tecnología, obtenidos en el seno del grupo SFFM, se han plasmado recientemente en un libro editado por la dirección del grupo [31]. Entre la multitud de materiales preparados en el seno del equipo de investigación, destacan los aerogeles, en un principio de sílice y, más recientemente, de óxido de grafeno, materiales que se describirán a continuación.

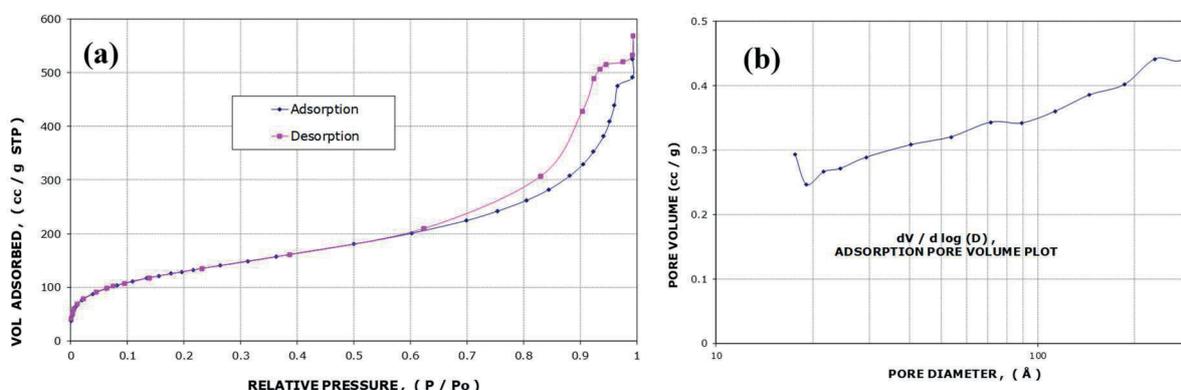
### 3.2. Aerogeles de sílice (sílica)

Los primeros estudios de propiedades texturales sobre aerogeles se realizaron en monolitos de aerogeles de sílice. La síntesis de estos materiales se lleva a cabo mediante secado supercrítico a temperaturas críticas de alcoholes (metano o etanol) (Fig. 9).



**Figura 9.** Representación esquemática del proceso de formación de monolitos de aerogel de sílice mediante el método de secado en el punto crítico.

Los aerogeles de sílica muestran ciclos de histéresis de tipo H3 (Fig. 10), con valores texturales de  $a_{\text{BET}}$  de 450-500  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  y  $V_p$  (BJH) de  $\sim 0.75 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . El  $\text{SiO}_2$  es una unidad molecular pesada, por lo que, en general, en estos materiales no se han presentado problemas importantes en su medición relacionados con bajo peso de muestra [32-34].



**Figura 10.** Gráficos extraídos del equipo ASAP-2000 para el material "aerogel de sílica": (a) isoterma de adsorción/desorción, y (b) PSD calculado a partir de la rama de adsorción.

### 3.3. Aerogeles de grafeno (óxido de grafeno)

En el contexto actual de desarrollo de nuevos materiales, se observa un creciente esfuerzo enfocado en formular materiales carbonáceos porosos con interés tecnológico, de los que destacan los nanotubos, las nanofibras, los fullerenos y el grafeno en sus diferentes formas. Todos ellos exhiben valores elevados de superficie específica, alta estabilidad química y térmica y relativo bajo coste, lo que los convierte en materiales óptimos en aplicaciones de adsorción. En desarrollos altamente tecnológicos, el procesamiento de nanoentidades, especialmente nanopulvos (0D), nanofilamentos (1D) o nanoláminas (2D), en objetos útiles, tales como monolitos, espumas, gránulos o películas, se ha vuelto esencial en varios sectores, no solo por obtenerse un mejor rendimiento, sino también por cuestiones relacionadas con la facilidad de manejo y seguridad del operario. En el campo de la adsorción, se están desarrollando materiales estructurados en 3D, generalmente constituidos por NPs ligadas entre sí, para reemplazar los tradicionales lechos de polvo o gránulos, resolviéndose así simultáneamente, alguno de los inconvenientes relacionados con la mala distribución del flujo, caminos preferenciales, caída de presión y resistencia a la transferencia de masa. Los materiales basados en carbono, incluidos el carbón activo, los nanotubos o el grafeno y sus análogos oxidados: el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), son algunas de

las matrices más estudiadas como adsorbentes estructurados (Fig. 11), y se han utilizado ampliamente en la adsorción de materiales peligrosos y para la degradación fotocatalítica de contaminantes en procesos de remediación de aguas, así como en procesos de fisisorción y quimisorción para separación de gases [35].



**Fig. 11.** Representación esquemática del grafeno y sus derivados oxigenados y reducidos.

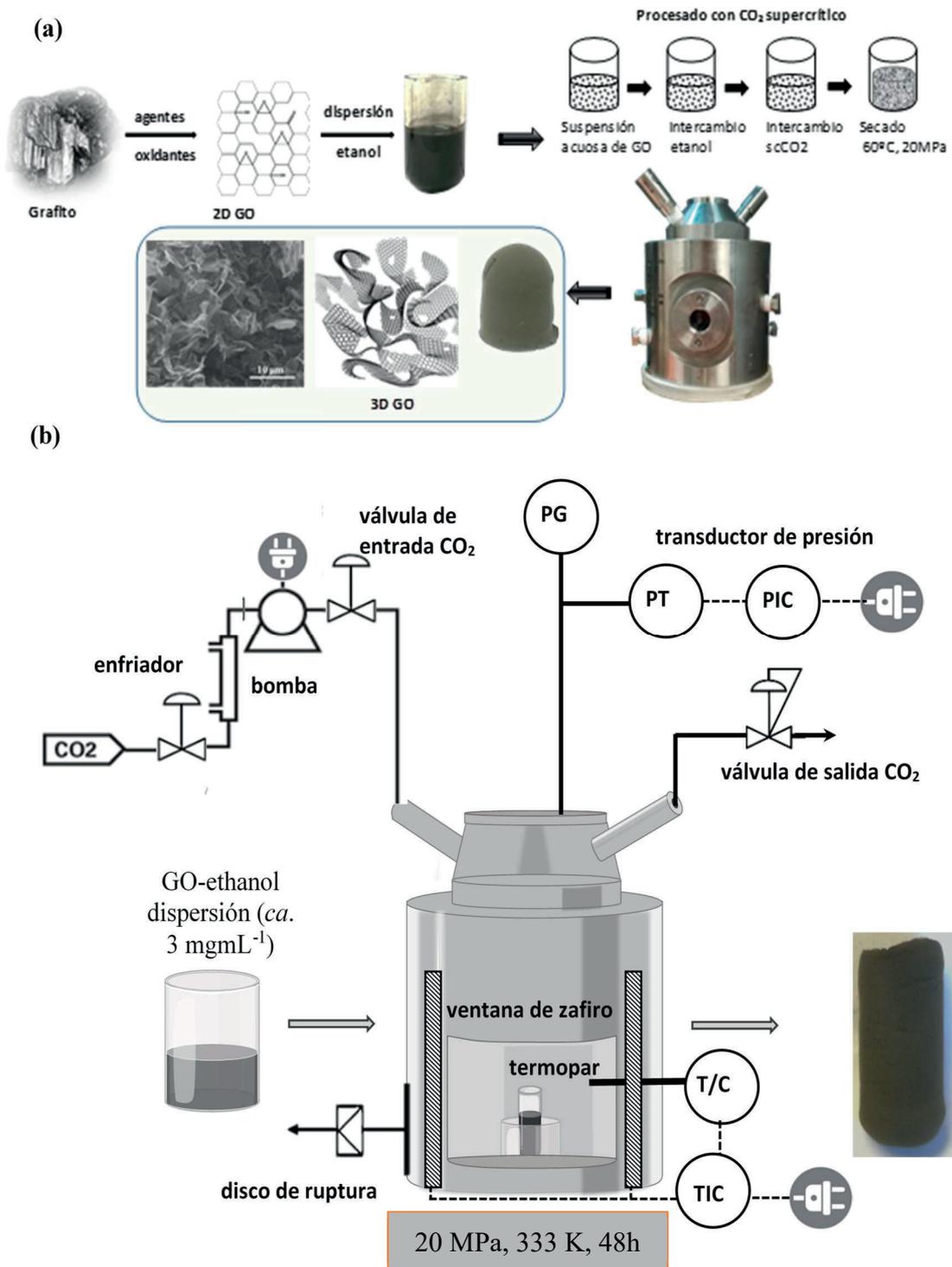
El mayor problema que se encuentra en la preparación de estructuras 3D con láminas de grafeno, es evitar la aglomeración de las estructuras 2D primarias con alta energía superficial. Para ello, se ha comprobado que el material más fácilmente exfoliable en líquidos polares es el GO, con un gran número de grupos oxigenados. También se ha descubierto que una de las formas más adecuadas de mantener esta exfoliación en sólidos secos es construir un aerogel de GO. Este proceso lo hemos patentado dentro del grupo SFFM [36]. El aerogel de GO se puede reducir, por métodos térmicos o químicos, a aerogeles de óxido de grafeno reducido (rGO).

En la producción aerogeles, de sílica o de grafeno, el empleo de un alcohol como líquido dispersante o exfoliante, combinado con un tratamiento de secado en el punto crítico del alcohol había sido, hasta el momento, la opción de síntesis más ampliamente descrita en la literatura (Fig. 9) [37]. Sin embargo, en el caso del GO, este método tiene como desventaja el uso de temperaturas muy elevadas ( $> 500$  K), la inflamabilidad inherente del disolvente, y los cambios producidos en la reactividad química del material tratado, ya que el método conduce a la reducción de GO, a rGO, con eliminación de la mayoría de grupos funcionales oxigenados del GO. En el grupo de investigación, se ha desarrollado un método de preparación de aerogeles de GO a baja temperatura, utilizando para ello tecnología de  $\text{CO}_2$  supercrítico [38], estando el método de preparación dentro de la patente mencionada.

La tecnología desarrollada en la patente ICMAB-CSIC, propone un método nuevo de producción de aerogeles de GO, partiendo de una dispersión alcohólica (metanol, etanol) de plaquetas de óxido de grafeno a temperatura ambiente, y aplicando posteriormente un

secado con CO<sub>2</sub> supercrítico a temperaturas bajas (*aprox.* 333 K) y presiones suaves (*aprox.* 20 MPa).

El procedimiento, esquematizado en la Fig. 12, se desarrolla en condiciones isotérmicas e isobáricas y es fácilmente reproducible, escalable y de bajo coste.



**Figura 12.** Síntesis de aerogeles de GO empleando scCO<sub>2</sub>: (a) esquema del proceso, y (b) representación del reactor utilizado con los accesorios más importantes.

El aerogel obtenido, combina estabilidad y robustez con una alta capacidad de funcionalización, otorgada por el gran número de grupos funcionales del óxido de grafeno de partida que se mantienen.

Su composición química muestra un grado de reducción de GO a rGO sorprendentemente bajo, además de exhibir un área superficial elevada,  $a_{BET} \sim 170-180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y un alto volumen de poro de  $0.45-0.50 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . El material presenta un ciclo de histéresis de tipo H3. Este material se ha desarrollado posteriormente como material compuesto con NPs de distintos tipos. *p.ej.*, óxidos de hierro magnéticos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para aplicaciones como contraste en resonancia magnética (MRI) [39], redes metal-orgánicas (MOFs) porosas para adsorción de gases [40], óxidos de Zn y Cu para catálisis, etc.

#### **4. Medición de propiedades texturales en muestras con poco peso**

Por defecto, se considera que los dispositivos de adsorción automática, tipo Micromeritics o Quantachrome, están ajustados para dar valores de medida con suficiente precisión en muestras con una superficie global de al menos  $5 \text{ m}^2$ . Esto significa que si el material a evaluar tiene un área específica de  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , se debe introducir al menos  $0.5 \text{ g}$  de muestra en el dispositivo. Por lo tanto, para un material con una superficie específica de  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  se requerirían sólo  $50 \text{ mg}$ ; y  $5 \text{ mg}$  serían suficientes si el material tiene una superficie de  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Sin embargo, esta progresión no se cumple y no se puede dar un valor absoluto en cuanto a la cantidad de material necesario para obtener medidas precisas, ya que se ha de tener en cuenta las características texturales del mismo, inicialmente, si es micro, meso o macroporoso, así como la forma de los poros. La masa de la muestra es un factor relevante para la precisión que se pueda alcanzar con la medida de adsorción y el consecuente cálculo de las propiedades texturales. Como se ha comentado en la parte experimental, realizar una medida precisa del peso del material desgasificado es indispensable para obtener datos correctos de adsorción. Este factor depende de la balanza utilizada, de su correcta calibración, y en gran manera de la pericia y experiencia del técnico que la realiza.

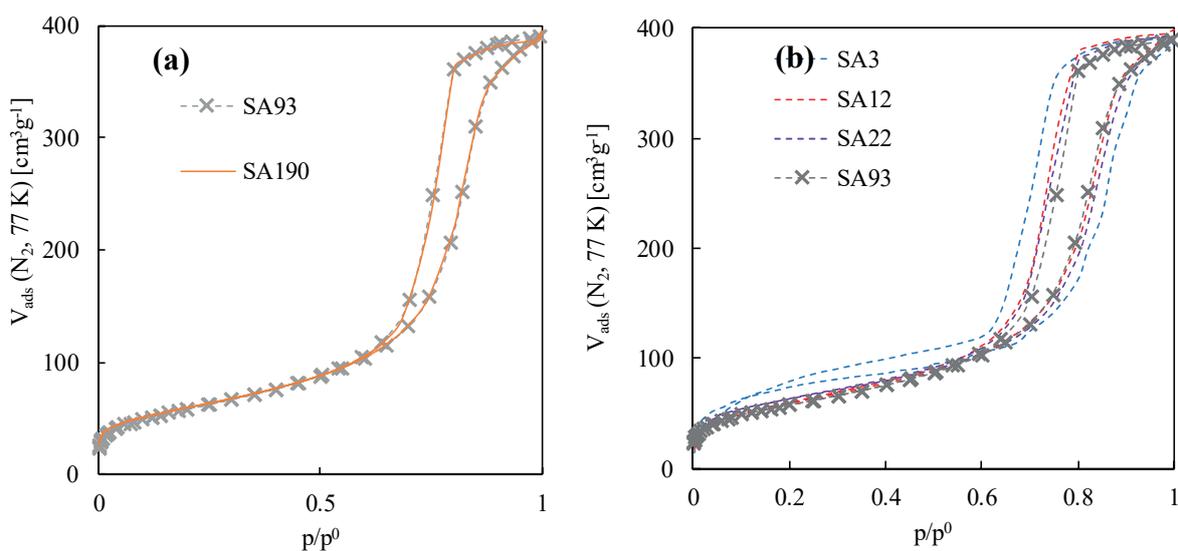
Alcanzar durante la síntesis del material la cantidad de muestra necesaria para una correcta medida de adsorción, puede resultar fácil en muchos casos. Sin embargo, el inconveniente en la obtención de una pequeña cantidad de masa, puede surgir en los casos donde la síntesis del material en cantidades altas sea dificultosa, ya sea por elevado coste o por bajo rendimiento.

Para materiales de muy baja densidad aparente, como los aerogeles o xerogeles monolíticos, este factor puede resultar realmente problemático. Además, la masa de muestra añadida, así como la densidad del producto, influyen en el cálculo de volumen muerto, siendo una de las mayores causas de imprecisión en medidas de adsorción. Finalmente, si bien el dispositivo de medida estándar está optimizado para todo tipo de muestras sólidas, de grano o polvo, no permite el uso de muestras monolíticas grandes, ni un fácil acceso a la muestra en la parte inferior del bulbo, ya que debe llegar a él a través de un capilar mucho más estrecho.

#### 4.1. Sílica-Alúmina MSDS

Como referencia, se ha elegido utilizar un material mesoporoso de sílica-alúmina (muestras SA), realizando una comparativa del efecto debido a la cantidad de muestra utilizada para el análisis de adsorción en  $N_2$  a 77 K en el equipo ASAP2020. El protocolo de desgasificación previo a la medida fue: 1 h a 363 K seguido de 6 h a 623 K. Este protocolo es el proporcionado por el fabricante.

Para los cálculos, se ha utilizado un valor de sección transversal del  $N_2$  de  $0.162 \text{ nm}^2$ . Se han medido varias muestras con distintos pesos:  $\sim 3 \text{ mg}$  (SA3),  $\sim 12 \text{ mg}$  (SA12),  $\sim 22 \text{ mg}$  (SA22),  $\sim 93 \text{ mg}$  (SA93) y  $\sim 190 \text{ mg}$  (SA190 mg). Las isothermas obtenidas tiene un bucle de histéresis de tipo H2 (Fig. 13).



**Figura 13.** Comparativa de las isothermas obtenidas para el material sílica-alúmina (MSDS) con distinta cantidad de muestra: (a) muestra de referencia SA93 comparada con SA190, y (b) muestras de bajo peso SA3, SA12 y SA22 comparadas con la de referencia SA93.

La Tabla 1 presenta los resultados texturales obtenidos para cada una de estas muestras, derivados de las isotermas de adsorción/desorción.

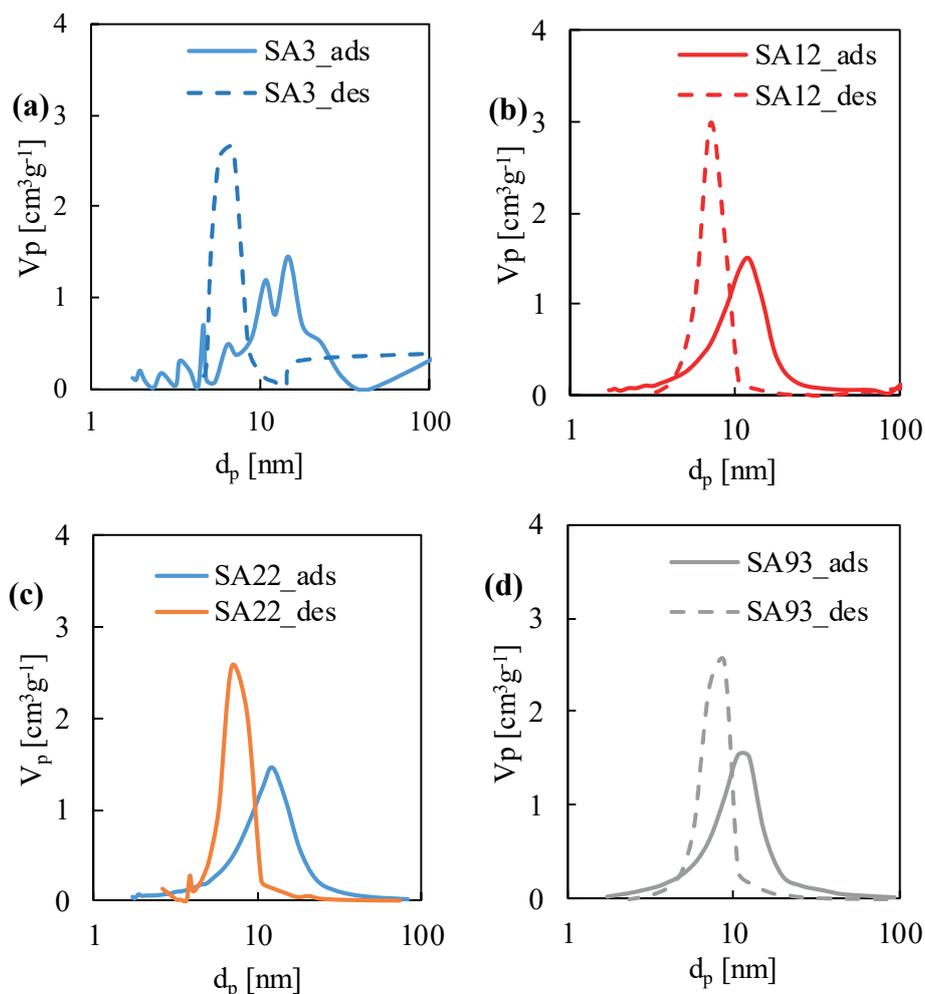
**Tabla 1.** Valores texturales obtenidos para las muestras de sílica-alúmina, derivados de las isotermas de adsorción/desorción obtenidas en N<sub>2</sub> a 77 K.

Muestra	peso [mg]	V <sub>m</sub> [cm <sup>3</sup> ]	a <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>p</sub> BJH <sub>ads</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	d <sub>p</sub> BJH <sub>ads</sub> [nm]	p/p <sup>0</sup> a 300 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> desorción	adsorción
SA3	2.9	61.5	268	1.58	25	0.726	0.885
SA12	12	50.8	221	0.76	11	0.743	0.884
SA22	22	50.3	218	0.61	9	0.771	0.871
SA93	93	50.0	218	0.61	9	0.776	0.851
SA190	190	48.3	210	0.61	9	0.777	0.846

La medición de referencia se ha realizado con una muestra de peso 93 mg (SA93), suficiente para eliminar la influencia del parámetro "masa de muestra" en la medida. Se ha comprobado, doblando el peso de la muestra (~ 190 mg, SA190), que las medidas de adsorción no varían apreciablemente y, por tanto, la muestra SA93 se puede utilizar como comparativa de referencia (Fig. 13(a)). La Fig.13(b), en la que se han utilizado las muestras de la Tabla 1 para la obtención de las isotermas, se observa que a menor masa hay un mayor error en los volúmenes adsorbidos, considerando como referencia la muestra SA93, como se ha mencionado anteriormente. Puede verse que, a medida que se aumenta la cantidad de muestra, la isoterma se va definiendo mejor. En la zona de bajas presiones relativas, los valores más altos de adsorción se corresponden con las de menor cantidad de muestra. Se aprecia el orden descendente del área superficial y del volumen de la monocapa a medida que aumenta el peso. Por otro lado, el llenado y vaciado de los mesoporos queda distorsionado por el bajo peso, lo que se observa analizando los valores de presión relativa a un valor concreto de volumen adsorbido en la isoterma, en este caso a 300 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> STP, datos que pueden servir para definir el ancho de la histéresis de la isoterma. También se ve que, tanto la muestra SA3 como la SA10, proporcionan una histéresis mucho más amplia que la que le correspondería referenciándolas a la muestra SA93. Estos resultados indican claramente que utilizando pesos bajos de muestra se obtienen valores erróneos sobreestimados, tanto de superficie específica como de

volumen y tamaño de poro. Se podría considerar que la muestra de *aprox.* 12 mg da valores cercanos a los de referencia en la zona de baja presión relativa, la utilizada para determinar el área superficial, aunque aún presenta un cierto ensanchamiento extra en el bucle de histéresis que distorsionará el gráfico de PSD. A partir de 20 mg, y trabajando bajo las condiciones experimentales determinadas a la vez que realizando las medidas un técnico experimentado, se podría considerar que las medidas obtenidas son correctas.

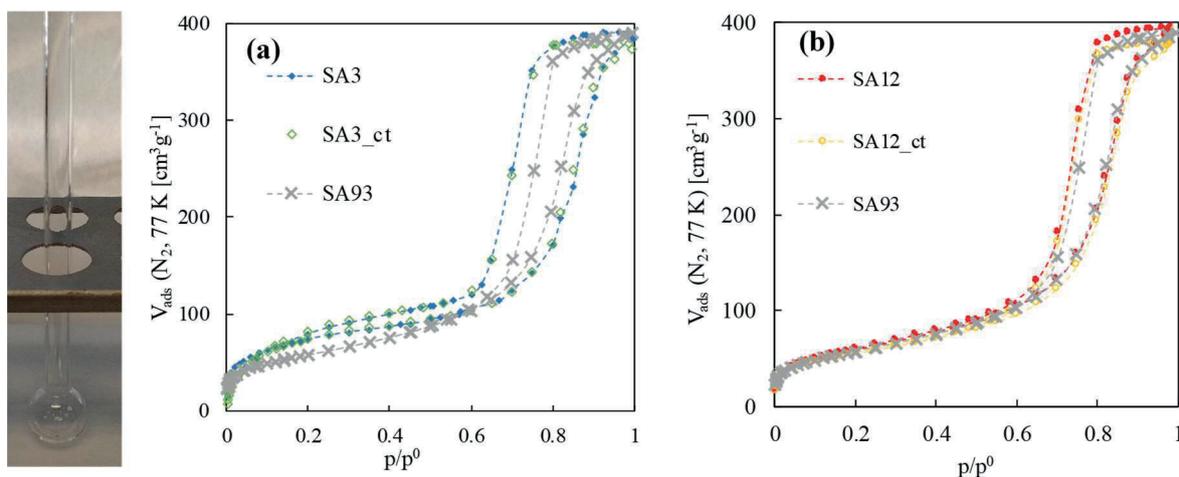
Las distribuciones de tamaño de poros (PSD) obtenidas para cada muestra, aplicando el método BJH a las ramas de adsorción y desorción, se presentan en la Fig. 14. En todos los casos se observa el efecto de bloqueo de poro descrito anteriormente, que ocurre para materiales mesoporosos con poros relativamente grandes de distinto tamaño, lo que conduce a PSD desplazadas hacia valores de poro más pequeños si se utiliza la rama de desorción. En estos casos, es más correcto utilizar la rama de adsorción.



**Figura 14.** PSD obtenidos para las curvas de adsorción y desorción, utilizando el método BJH, para las muestras: (a) SA3, (b) SA12, (c) SA22 y (d) SA93.

Se han realizado distintas pruebas para intentar corregir las desviaciones producidas por el uso de una cantidad de muestra más pequeña ( $\sim 10$  mg), con más o menos éxito:

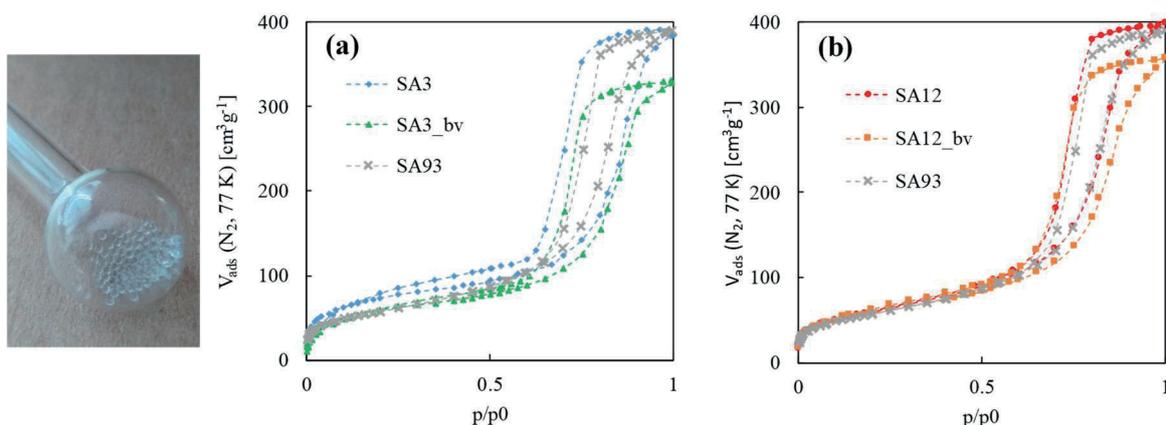
**(a) Tara del tubo vacío:** previo a las medidas de las muestras reales, se realizaron medidas exhaustivas del tubo a utilizar en cada caso, pero sin muestra. La intención era poder corregir los datos de los análisis restándoles, de forma precisa, la adsorción con el peso adaptado en cada caso, de los tubos vacíos. No se utilizaron varillas para reducir el volumen muerto, ya que estas conducen a un error mayor tanto en la medida de la pesada como en el análisis. La influencia de la corrección de tubo (ct) era mayor con las muestras que contenían menor cantidad y prácticamente nula con muestras de mayores masas (Fig. 15). Sin embargo, el resultado de este estudio no obtuvo el efecto esperado por ser más relevante el problema de la medida del volumen muerto, o espacio libre, mencionado anteriormente. Esta corrección no modifica la amplitud excesiva del ciclo de histéresis. Finalmente, se descartó realizar este método para las siguientes medidas.



**Figura 15.** Influencia de la corrección del tubo (ct) en las muestras para: (a) SA3, y (b) SA12, ambas comparadas con la referencia SA93.

**(b) Adición de material no adsorbente:** se han realizado medidas incluyendo en el tubo de medida un material con adsorción prácticamente nula, como es el vidrio, en este caso en forma de esferas de 2 mm de diámetro (ver parte Experimental). El objetivo era incrementar la proporción de volumen ocupado por el sólido en la zona del análisis y, así, minimizar el efecto del espacio libre. A diferencia de la introducción de una varilla a lo largo del tubo portamuestras (opción dada por el fabricante), estas esferas estarán íntegramente en el bulbo a la temperatura del baño criostático. Así, se reducen los efectos de transferencia de temperatura en la zona de análisis. Con la intención de reducir el espacio libre, se ha analizado el efecto de introducir 1 g de estas esferas de vidrio. Las

isotermas, medidas con las muestras SA3 y SA12, con y sin las bolitas de vidrio (bv), comparados con la muestra de referencia SA93, se muestran en la Fig. 16. Los resultados obtenidos, que se resumen en la Tabla 2, muestran que se mejora el comportamiento de adsorción para muestras de bajo peso al añadirse estas esferas de vidrio, igualando todas las isotermas entre las presiones relativas de 0.1 y 0.3, así como los volúmenes de monocapa adsorbidos, por lo que el cálculo del área superficial BET se mantiene dentro de un error muy reducido, incluso para la muestra SA3 de solo ~3 mg. Por otro lado, por encima de la presión relativa de 0.6, la corrección debida al vidrio no tiene efecto.



**Figura 16.** Influencia de la corrección por adición de bolitas de vidrio (bv) en el portamuestras para: (a) SA3, y (b) SA12, ambas comparadas con la referencia SA93.

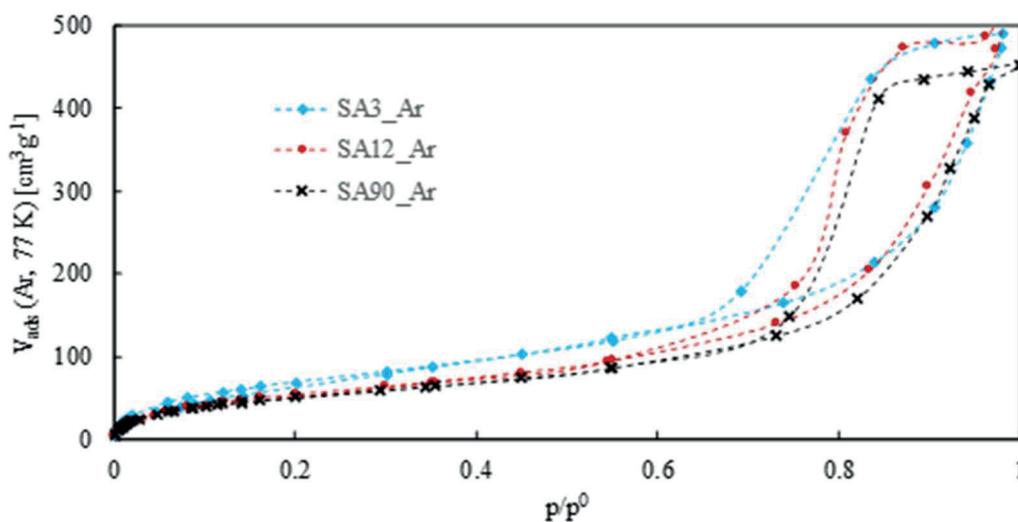
**Tabla 2.** Datos texturales comparativos de muestras de sílica-alúmina con varios pesos y a las que se le ha añadido 1 g de esferas de vidrio de 2 mm de diámetro durante la medida, obtenidas en N<sub>2</sub> a 77 K.

Muestra	V <sub>m</sub> [cm <sup>3</sup> ]	a <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>p</sub> BJH <sub>ads</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	p/p <sup>0</sup> a 300 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	
				desorción	adsorción
SA3_bv	49.4	216	0.51	0.776	0.912
SA12_bv	49.2	218	0.60	0.752	0.896
SA93	50.0	218	0.61	0.774	0.851

La adición de las esferas de vidrio produce una variación en el volumen inyectado de gas entre dos puntos consecutivos, lo que permite definir escalones de adsorción más pequeños, importante en sistemas donde la isoterma tiene una elevada pendiente. Si no se controla este parámetro, grandes cantidades de N<sub>2</sub> adsorbido o desorbido en un periodo

de tiempo muy corto pueden causar cambios de temperatura muy elevados en el portamuestra. Estos cambios, difíciles de compensar rápidamente por difusión térmica, pueden dar lugar a medidas erróneas. En principio, el uso de las bolitas de vidrio puede ser una buena alternativa si solo se quiere obtener el área superficial, es decir, medir con precisión sólo la primera parte de la isoterma, de una muestra mesoporosa de la que se disponga de muy poca cantidad (*p.ej.*, < 10 mg). Por otra parte, la medición de otras propiedades como el volumen total de poro o el PSD estará más comprometida, ya que los ciclos de histéresis no se reproducen con fidelidad.

**(c) Medición con Ar [41]:** por motivos técnicos, los análisis hechos con argón en esta Tesis, han sido realizados a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), y no a la que le correspondería para que la presión de saturación coincida con la atmosférica (punto de ebullición a 0.1 MPa de 87 K). En estas condiciones, la presión de saturación es de 26.6 kPa. La sección transversal utilizada para el Ar es de 0.142 nm<sup>2</sup>, más pequeña que la del N<sub>2</sub> (0.162 nm<sup>2</sup>), por lo que los volúmenes adsorbidos serán, en consecuencia, mayores a los obtenidos con nitrógeno. Utilizando este gas, las isotermas medidas a distintos pesos dejan claro que tanto en el ensanchamiento y altura de la histéresis como en la cantidad adsorbida (volumen adsorbido a  $p/p^0$  de 0.9), la influencia de la cantidad de muestra es también muy relevante (Fig. 17).



**Figura 17.** Comparativa de las isotermas obtenidas para sílica-alúmina con distinta cantidad de muestra, usando argón como adsorbato.

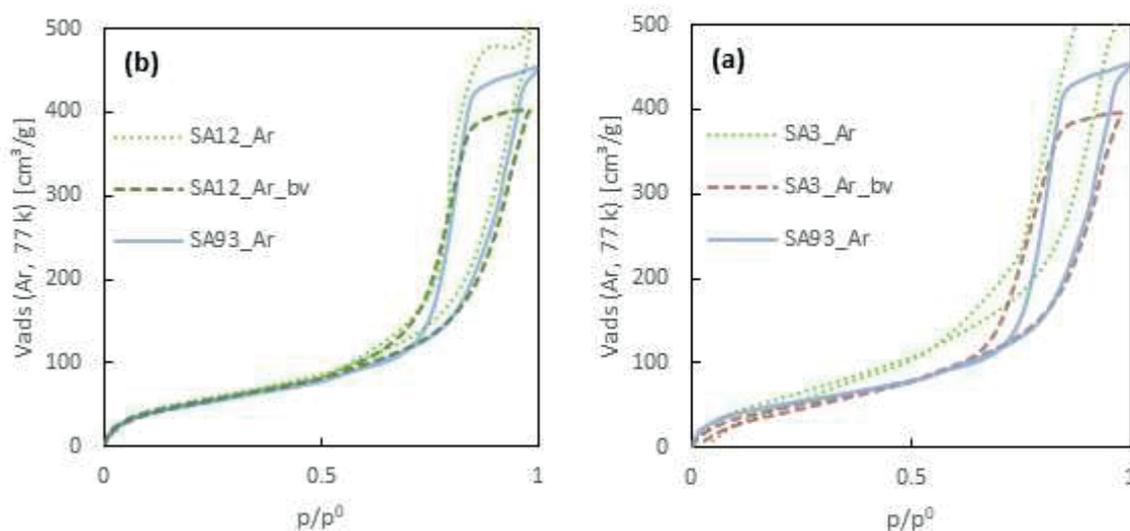
El Ar parece dar valores más parecidos a los de la muestra de referencia en la zona de medición del área superficial BET y del volumen de la monocapa sin necesidad de ningún

tipo de corrección de volumen muerto, p.ej. a valores de masa de ~ 10 mg, como se puede observar en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Valores texturales obtenidos para las muestras de sílica-alúmina, derivados de las isotermas de adsorción/desorción obtenidas en Ar a 77 K.

Muestra	$V_m$ [cm <sup>3</sup> ]	$a_{BET}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$p/p^0$ adsorción desorción	$300 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ adsorción	Volumen adsorbido a $p/p^0=0.9$ [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
SA3_Ar	58.3	222	0.780	0.914	0.45
SA12_Ar	47.5	181	0.787	0.920	0.39
SA93_Ar	44.4	169	0.802	0.929	0.35

Sin embargo, sí que tiene un efecto beneficioso el uso de las esferas de vidrio con pesos de ese orden e inferiores como se puede ver en la figura 18 y la Tabla 4.



**Figura 18.** Influencia de la corrección por adición de bolitas de vidrio (bv) en el portamuestras para: (a) SA3, y (b) SA12, ambas comparadas con la referencia SA93, usando argón como adsorbato.

Se puede apreciar que, usando las bolas de vidrio con el argón, a diferencia de su uso con el nitrógeno, las cantidades máximas adsorbidas se reducen. Sin embargo, la rama de adsorción mejora bastante, coincidiendo con la referencia hasta una presión relativa de *aprox.* 0.8. Por lo que resulta ventajoso para medidas del área superficial y del volumen de la monocapa, pero no para la PSD.

**Tabla 4.** Datos texturales comparativos de muestras de sílica-alúmina con varios pesos y a las que se le ha añadido 1 g de esferas de vidrio de 2 mm de diámetro durante la medida, obtenidas en Ar a 77 K.

Muestra	$V_m$ [cm <sup>3</sup> ]	$a_{BET}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$p/p^0$ adsorción 300 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>		Volumen adsorbido a $p/p^0$ 0.9 [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
			desorción	adsorción	
SA3_Ar_bv	43.9	167	0.794	0.953	0.32
SA12_Ar_bv	44.2	168	0.802	0.951	0.33
SA93_Ar	44.4	169	0.837	0.942	0.35

## 4.2. Aerogeles de GO

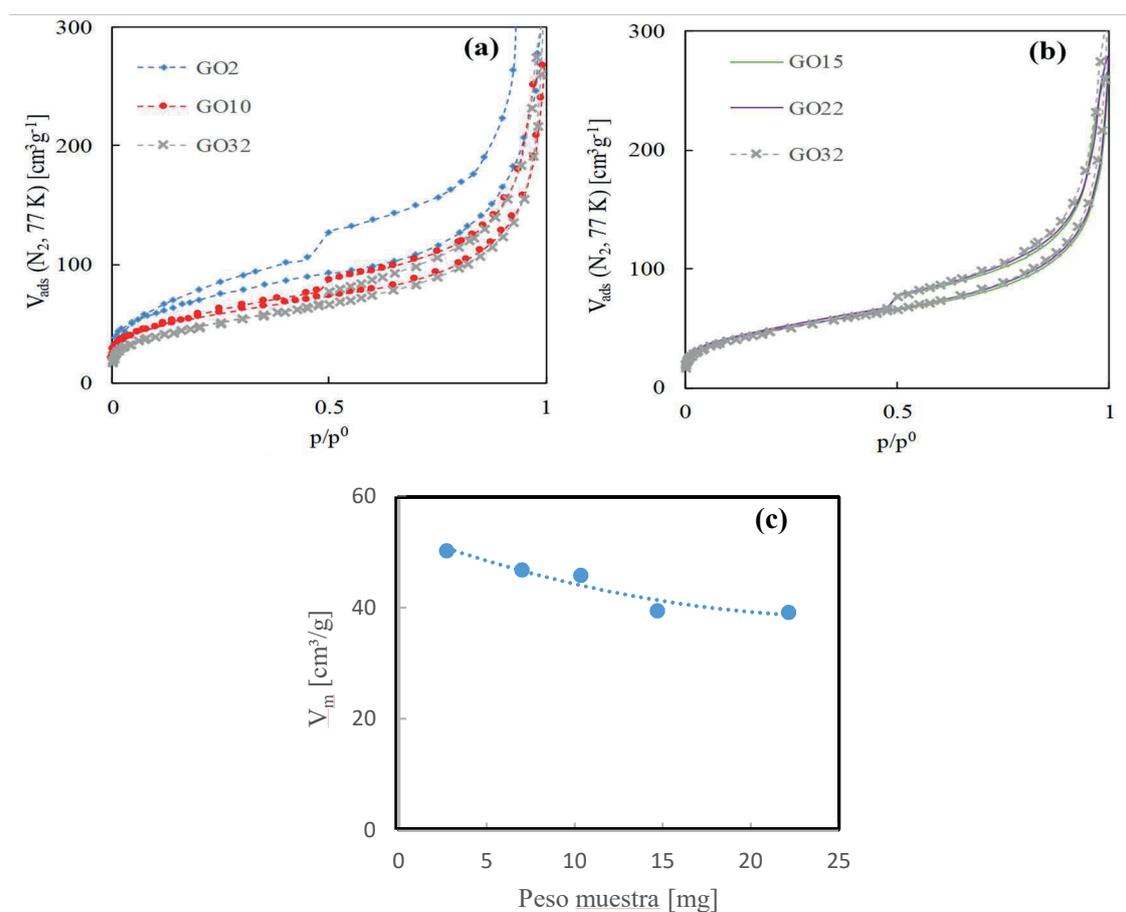
La siguiente etapa de este trabajo, ha consistido en realizar mediciones de adsorción en aerogeles de GO, obtenidos como muestras monolíticas (Fig. 6(b)). Cada monolito ocupa un volumen de *aprox.* 0.6-0.8 cm<sup>3</sup>, con un peso de entre 2 y 3 mg. El protocolo de desgasificación utilizado, consistió en tratar la muestra a 353 K durante 20 h, previo calentamiento con rampa de 4 Kmin<sup>-1</sup>. No se utilizaron temperaturas superiores para evitar eliminar los grupos funcionales oxigenados del GO. Para los cálculos, se ha utilizado un valor de sección transversal del N<sub>2</sub> de 0.162 nm<sup>2</sup>.

**Tabla 5.** Valores texturales obtenidos para las distintas muestras de GO, derivados de las isothermas de adsorción/desorción obtenidas en N<sub>2</sub> a 77 K.

Muestra	peso [mg]	$V_m$ [cm <sup>3</sup> ]	$a_{BET}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_p$ BJH <sub>ads</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$d_p$ BJH <sub>ads</sub> [nm]	$p/p^0$ a 100 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	
						desorción	adsorción
GO2	2.3	58.3	254	1.43	28	0.389	0.616
GO10	10	45.7	199	0.42	9	0.675	0.798
GO15	15	39.9	173	0.42	9	0.737	0.836
GO22	22	39.5	171	0.44	10	0.723	0.826
GO32	32	39.1	170	0.47	11	0.715	0.819

Se han realizado cinco mediciones en el equipo ASAP2020, con distinto número de monolitos: 1 (2.3 mg, GO2), 4 (10 mg, GO10), 6 (15 mg, GO15), 9 (22 mg, GO22) y 12 (32 mg, GO32). La Tabla 5 muestra los resultados texturales obtenidos para cada una de ellas, derivados de las isothermas de adsorción/desorción.

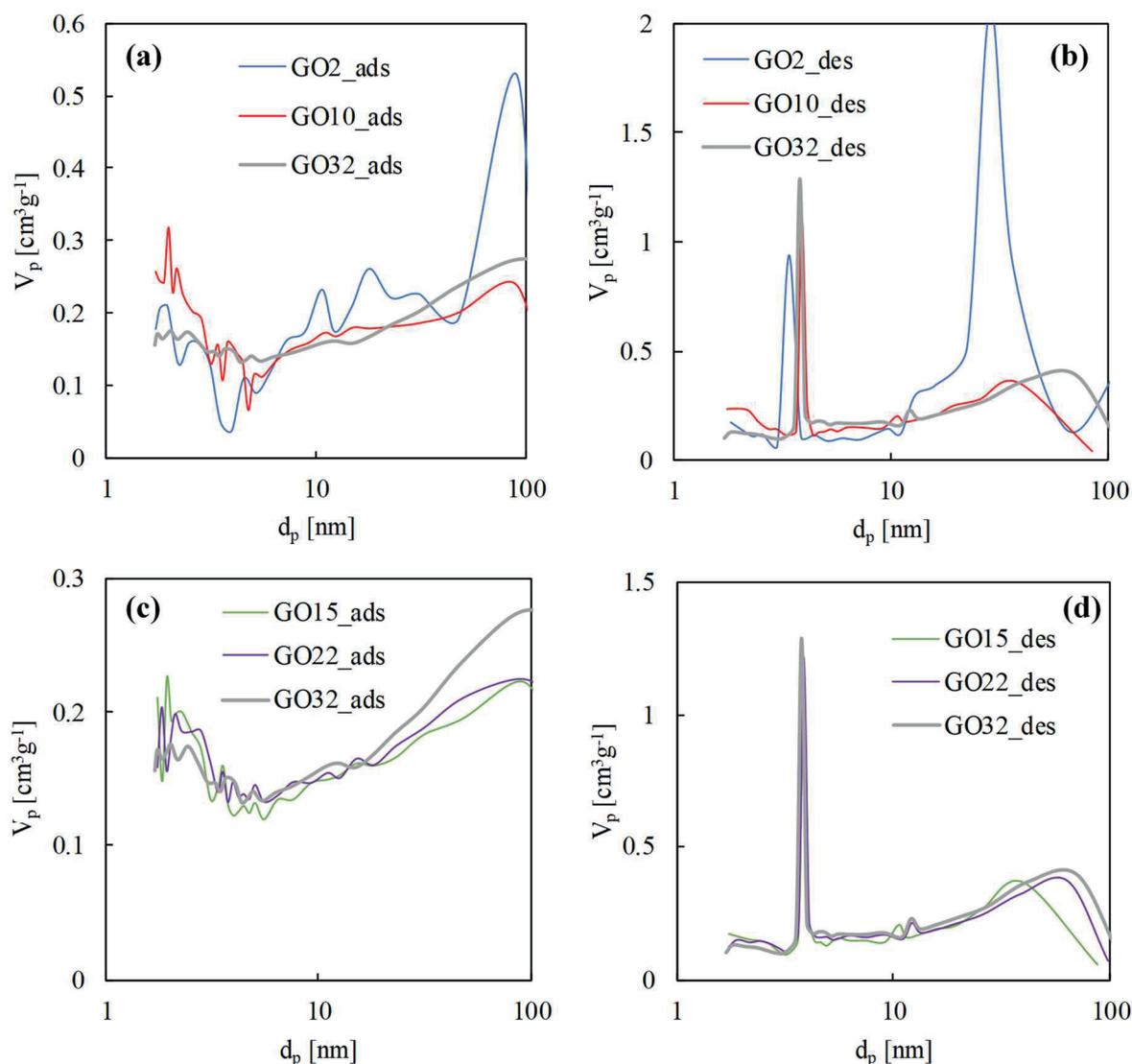
Las isothermas, de adsorción/desorción, obtenidas son de tipo H3 y se muestran en la Fig. 19, tomándose como referencia, donde el peso no es un factor determinante del valor de la adsorción, la muestra denominada GO32, con un peso total de 32 mg obtenido al juntar 12 monolitos. Por cuestiones de espacio, no se puede introducir más material dentro del bulbo del tubo de medida. Los resultados de adsorción y texturales claramente indican de nuevo que, a valores de peso bajos, las medidas de adsorción y los parámetros deducidos de ellas están sobrestimados (Fig. 19(a)).



**Figura 19.** Isothermas de adsorción/desorción obtenidas para GO utilizando distintos pesos de muestra: (a) GO2, GO10, (b) GO15, GO22, en ambos casos comparadas con la muestra de referencia GO32; y (c) línea de tendencia (punteada) mostrando la relación entre el peso de muestra y la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbida en la monocapa.

Cuando las muestras tienen un peso por encima de un cierto valor crítico de *aprox.* 15-20 mg, las curvas de adsorción/desorción se igualan entre ellas independientemente de la masa que contengan, tanto a bajas como a altas presiones relativas, proporcionando ciclos de histéresis similares (Fig. 19(b)), lo que se comprueba mediante una representación gráfica de la adsorción en la monocapa vs. el peso de cada muestra (Fig. 19(c)). En estas

muestras, alrededor de  $p/p^0 \sim 0.45$  se produce un cierre forzado del ciclo de histéresis. Este cierre forzado, es una caída repentina del volumen adsorbido a lo largo de la rama de desorción debido a un efecto de cavitación. En cuanto al PSD, estos aerogeles muestran un comportamiento diferente entre la rama de adsorción y la de desorción de la isoterma (Fig. 20).



**Figura 20.** PSD calculado a partir de la rama de adsorción (a,c) y desorción (b,d) para las distintas muestras de GO: (a,b) GO2, GO10, y (c,d) GO15, GO22, en ambos casos comparadas con la muestra de referencia GO32.

En todos los casos se observa el efecto de cavitación descrito anteriormente para la rama de desorción, lo que conduce a PSD calculadas por el método BJH, en esta rama, con picos de distribución estrechos centrados en 3.8 nm. Este resultado, extraído de esta rama, nos indica una presencia de poro que puede no existir, por lo que no es representativo del material y no se debe utilizar. El PSD calculado de la rama de adsorción

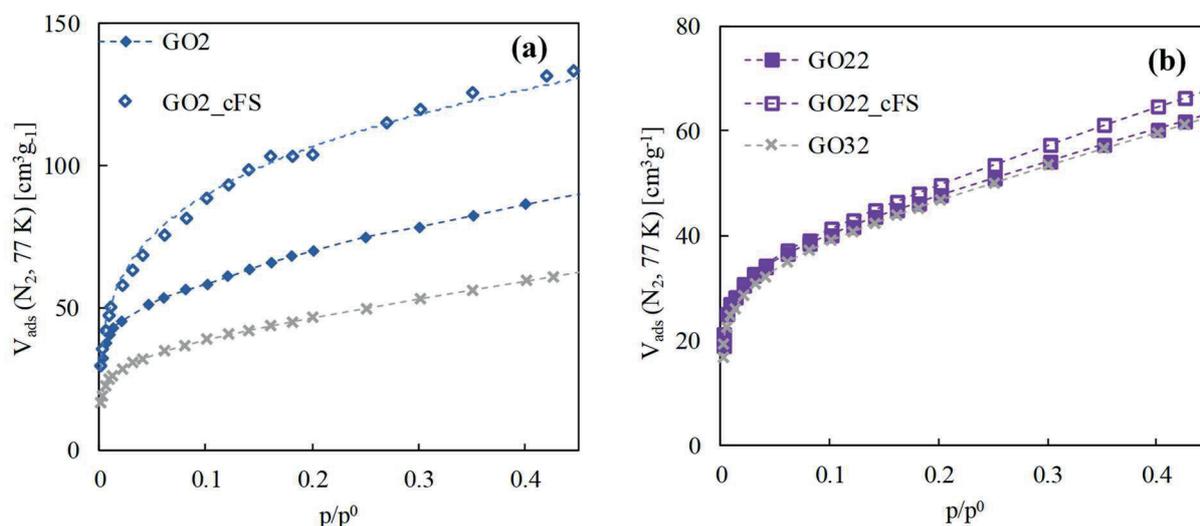
por el método BJH es más correcto e indica una distribución de tamaño más homogénea en todo el rango de mesoporos y, en particular, en el rango comprendido por debajo de los 5 nm, por lo que se originan los fenómenos de cavitación.

Estos efectos externos, *p.ej.*, influencia de la masa de muestra en la medida, presencia de cavitación, etc., detectados en la adsorción pueden considerarse comunes para materiales mesoporosos. Sin embargo, en los aerogeles ocurren efectos particulares relacionados fundamentalmente con su baja densidad, los cuales se describen a continuación.

#### 4.2.1. Influencia de la medida del espacio libre

La determinación del volumen muerto, o espacio libre, se debe realizar con la máxima precisión posible para obtener medidas correctas de adsorción. Debido a su baja densidad, los monolitos ocupan muy poco espacio físico en el portamuestras, por lo que los efectos de espacio libre se magnifican. Para analizar el efecto de la determinación de este volumen, se han analizado 1 (~2 mg) y 9 (~ 22 mg) monolitos de óxido de grafeno en dos ocasiones consecutivas, sin sacar las muestras del tubo. Para cada caso, se permitió al equipo realizar su correspondiente determinación del espacio libre. Para la obtención de este parámetro, la medida se hace introduciendo He supercrítico a temperatura ambiente, en un distribuidor de volumen conocido, a una presión ligeramente superior a la atmosférica. Una vez se estabiliza la lectura de presión en la cámara de distribución, se hace pasar el fluido al tubo de análisis, previamente sometido a alto vacío, observándose una disminución de la presión debida a la expansión producida por el aumento de volumen de ocupación del fluido y así, cuando de nuevo está estabilizada la lectura de presión, se obtiene el valor de espacio libre a temperatura ambiente (WFS, *Warm Free Space*). Después, se registra el nuevo valor con su temperatura leída en el distribuidor. Posteriormente, se hace subir el baño criostático, con lo que se sumerge en N<sub>2</sub> el tubo de análisis a 77 K y, cuando se estabiliza de nuevo la presión, se vuelve a calcular el nuevo valor, esta vez el de espacio libre en frío (CFS, *Cold Free Space*) teniendo en cuenta la ecuación general de los gases ideales. En la Fig. 21 se representan las curvas de adsorción obtenidas para las muestras GO2 y GO22, sin y con la corrección del espacio libre (cFS), en la zona de presión relativa inferior a la condensación del N<sub>2</sub> ( $p/p^0 = 0.42$ ), zona en la que la corrección de este factor tiene un mayor impacto.

Se observa que esta corrección modifica los valores de adsorción al alza, en gran medida para las muestras de poco peso y en menor cuantía para muestras con valores de adsorción similares al de referencia. Por tanto, esta corrección no será tenida en cuenta en las muestras medidas a continuación, ya que distorsiona el resultado.



**Figura 21.** Influencia de la corrección de espacio libre (cFS) para las muestras de aerogel de GO en la zona anterior a la presión de condensación del  $\text{N}_2$ : (a) GO2, y (b) GO22, en ambos casos comparadas con la referencia GO32.

#### 4.2.2. Flexibilidad de la estructura

Los aerogeles de grafeno o GO, forman parte del grupo de los materiales más livianos conocidos por el hombre, además de poseer cierto grado de flexibilidad estructural. Estas mismas características dificultan la necesaria caracterización en cuanto a las propiedades texturales. En la caracterización de aerogeles con cierta flexibilidad, se ha de tener en cuenta que el propio método de medida puede modificar las características propias del material. Así, se ha demostrado claramente que la mayoría de aerogeles se comprimen en gran medida en un porosímetro de mercurio, lo que hace esta técnica inadecuada para la medida del volumen de poro [42]. Para aerogeles relativamente rígidos, como los de sílice, se observa compresión durante la intrusión debido a fuerzas capilares, mientras que, para lo aerogeles con alta flexibilidad, el mercurio no entra en los poros, sino que los aplasta. Cuando se utiliza  $\text{N}_2$  como fluido de adsorción, el comportamiento de los aerogeles es similar al de la porosimetría de Hg, pero la magnitud de la contracción es muy inferior, pudiéndose ignorar en muchos casos. Se han considerado los aerogeles estudiados de GO como suficientemente rígidos para resistir la condensación del  $\text{N}_2$  sin una contracción plástica sustancial.

Los aerogeles de GO con los que se trabaja en esta tesis, tienen un cierto grado de flexibilidad observado mediante la medición de sus propiedades mecánicas. Se comprobó que los aerogeles eran comprensibles y elásticos hasta cierto punto, punto que fue inspeccionado realizando una prueba simple consistente en colocar pesas de balanza encima de los monolitos y medir la deformación (Fig. 22). Aplicando presión estática sobre el aerogel con una pesa de 50 g (12500 veces el peso del monolito), la longitud del monolito se redujo en un 5 %, recuperándose su forma inicial al retirar la pesa. Sin embargo, el monolito se encogió en un 50% al aplicar un peso de 200g (50000 veces el peso del monolito), y su forma y tamaño ya no se recuperó eliminando el peso. Este comportamiento es debido a la rotura parcial de la red interior del aerogel bajo la presión estática ejercida por la pesa.



**Figura 22.** Experimento de medida de deformación de monolitos de aerogel de GO.

#### **4.2.3. Macroporos y permeabilidad: tiempo de equilibrio**

Desde que se comenzó una intensa investigación de los aerogeles, en la década de 1980, la adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K se ha aplicado a esta clase de materiales porosos para determinar áreas superficiales específicas y distribuciones de tamaño de poro. Incluso en aerogeles que son lo suficientemente rígidos para resistir la condensación de nitrógeno, sin una contracción plástica sustancial, se observa comúnmente que gran parte del volumen de poro (a veces más de la mitad) no se detecta mediante la medición con  $N_2$  a 77 K. Si bien las áreas de superficie extraídas por esta técnica en materiales mesoporosos generalmente son consistentes con los datos derivados a través de otros métodos, por ejemplo, SAXS y TEM. El volumen de poro total no se detecta completamente para muestras con un alto grado de porosidad por encima del 85%,

como es el caso de los aerogeles de GO aquí estudiados. La densidad geométrica aparente ( $\rho_B$ ) de los monolitos de GO es de *aprox.*,  $4 \text{ mgcm}^{-3}$  y el BET de  $\sim 175 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , con una densidad del esqueleto ( $\rho_S$ ) de  $440 \text{ mgcm}^{-3}$ . Con estos datos, podemos calcular el volumen total de poro de este aerogel ( $V_{p,t}$ ):

$$V_{p,t} = m \left( \frac{1}{\rho_B} - \frac{1}{\rho_S} \right)$$

Para una masa,  $m=4\text{mg}$ , el valor de  $V_{p,t}$  obtenido, es de  $0.99 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  (el volumen ocupado por el esqueleto de GO es de solo  $0.009 \text{ cm}^3$ ). Sin embargo, el volumen de poro detectado por BJH, entre 2 y 300 nm, es de solo  $0.42 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , es decir, algo menos del 50 % del total. Se han propuesto varios mecanismos para explicar la discrepancia entre el volumen de poro total calculado a partir de las densidades aparente y esquelética de la muestra y el determinado a través de adsorción de  $\text{N}_2$ , destacándose los siguientes factores [43]:

- i. El volumen no detectado se ha atribuido históricamente a la presencia de **macroporos** no recopilados mediante adsorción de  $\text{N}_2$ . Sin embargo, esta deducción no es realista en vista de la baja **permeabilidad** constantemente observada en los geles húmedos, que son extremadamente difíciles de secar, de los que se obtienen los aerogeles, y de la baja permeabilidad de estos aerogeles cuando se utilizan en aplicaciones de adsorción o catálisis en medios líquidos. Esta baja permeabilidad es una clara indicación de la ausencia de una red macroporosa extensa con un volumen de macroporo elevado. La permeabilidad  $D$ , de un material poroso que tiene porosidad abierta, es una propiedad que explica la capacidad de un fluido para atravesarlo. El flujo o caudal de fluido a través de un material poroso se expresa mediante la ley de Darcy:  $J = - (D/\eta)\Delta P$ . Dentro de los aerogeles, el flujo se considera laminar, y es inversamente proporcional a la viscosidad del líquido  $\eta$ . Depende también del gradiente de presión  $\Delta P$  aplicado al líquido. Esta relación describe adecuadamente los líquidos o gases que fluyen a través de geles secados en el punto crítico de alcoholes, que no han sufrido contracción apreciable durante el secado. Sin embargo, para aerogeles de GO, parcialmente densificados debido a encogimiento durante el secado con  $\text{scCO}_2$ , el flujo corresponde a un régimen peculiar llamado régimen molecular o de Knudsen. Tal régimen, se establece cuando el camino libre medio de la molécula de gas es más largo que el diámetro del poro [44,45]. Una interpretación estándar de la isoterma (en términos de distribución de poros cilíndricos, como se hace en el método BJH, puede conducir a error si el

material se encuentra en el régimen molecular debido a una curvatura diferente del adsorbato, que puede ser negativa y, por tanto, llevar a la no-condensación en mesoporos. En estos casos, el análisis de la adsorción muestra que la interfaz entre el líquido adsorbido y su vapor puede adoptar una curvatura cero que hará que cese la condensación, aunque el poro esté prácticamente vacío. Esto ocurre independientemente del tamaño de los poros, por lo tanto, la isoterma puede indicar que los poros son demasiado grandes para permitir la condensación, incluso cuando todos los poros están en el intervalo de mesoporos. Por tanto, en estos casos, dar la distribución de mesoporos puede resultar engañoso.

- ii. La muestra se contrae durante el análisis de adsorción con N<sub>2</sub> (sin llegar a sufrir deformación plástica) debido a las fuerzas capilares, por lo que no expone el volumen de poro completo frente al adsorbato. En medidas de adsorción de N<sub>2</sub>, a medida que el N<sub>2</sub> líquido condensa en los poros, este genera una presión capilar definida por:  $p_c = 2\gamma_{N_2} / r_p$ , siendo la tensión superficial del N<sub>2</sub> a 77 K de  $\gamma_{N_2} = 0.00885 \text{ Jm}^{-2}$ . Diversos experimentos han mostrado una **contracción** significativa de las muestras altamente porosas conforme se va produciendo la adsorción. Sin embargo, a medida que la presión relativa se aproxima a la unidad, durante un ciclo de análisis de adsorción, los meniscos en la interfase adsorbato/vapor se aplanan y las **fuerzas capilares** desaparecen. En consecuencia, el esqueleto de la muestra se relaja y gradualmente hace accesible todo el volumen de poros al adsorbato. La contracción de la muestra debido a las fuerzas capilares en la adsorción tiene un gran impacto en la PSD, ya que la isoterma registrada refleja la adsorción en un material poroso parcialmente contraído en lugar de completamente relajado. El efecto de contracción siempre es más pronunciado en la rama de desorción, en la histéresis de la isoterma, ya que la presión capilar aumenta al disminuir la presión relativa.

En conclusión, parte de la porosidad total no medida puede ser atribuida a la presencia de macroporos no detectados por adsorción de N<sub>2</sub>, pero se asume que en su mayoría se debe a la baja permeabilidad del aerogel a las condiciones de medida, *p.ej.*, con nitrógeno criogénico, y al establecimiento de un régimen molecular de flujo. Para este tipo de aerogeles, suficientemente rígidos para permitir la medida de la adsorción con N<sub>2</sub> a 77 K, pero con baja permeabilidad, los estudios de adsorción han revelado que el volumen total de poros se detecta con mayor precisión cuando se permite que la muestra se equilibre

por completo en cada paso de adsorción. Los tiempos de equilibrio insuficientes afectan no solo al volumen de poro total sino también a la PSD, ya que el ancho de la histéresis en la isoterma aumentará siempre que el tiempo permitido para el equilibrio caiga por debajo del tiempo mínimo realmente necesario para lograr el equilibrio. En esta tesis, se ha comprobado la influencia de este parámetro en una muestra de bajo peso (GO2) y en otra de relativo peso elevado (GO22) aumentando el tiempo de equilibrio a 100 s. Con esta prueba se quiere verificar si el tiempo de (post-)equilibrio de 10 s es suficiente para considerar que las medidas son precisas, comparando dos procesos de adsorción de N<sub>2</sub> en diferentes tiempos de equilibrio con la misma muestra sin retirarla del tubo de medida.

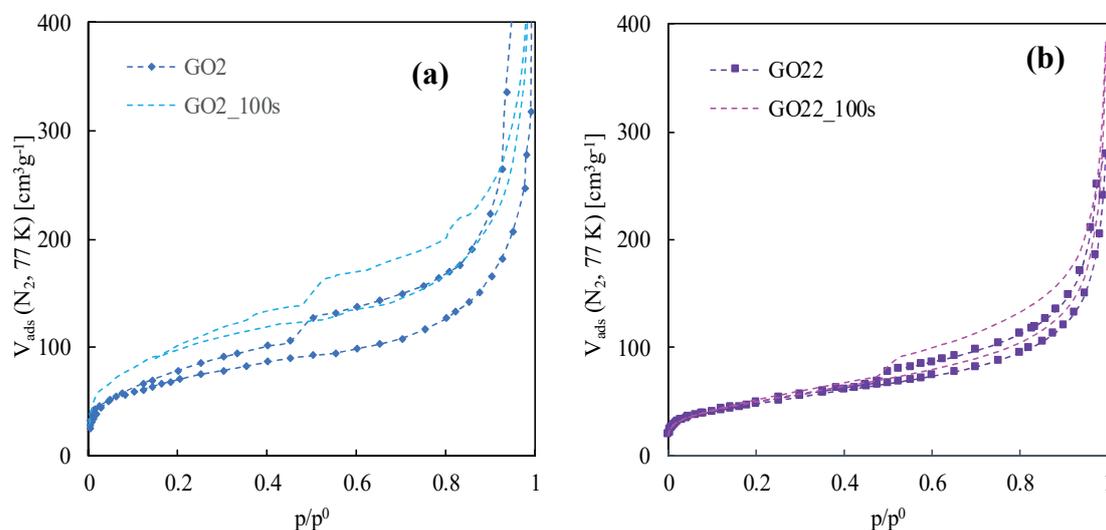
Para comprobar este factor, se han llevado a cabo medidas aumentando el tiempo de equilibrio en cada peldaño de adsorción. El software del equipo comercial ASAP2020 permite ajustar el parámetro de control del intervalo de tiempo de equilibrio para una determinada presión relativa,  $\Delta t_{ec}$ . El equipo define el equilibrio de adsorción como alcanzado cuando el cambio de presión dentro del tiempo de equilibrio es menos del 0.01% de la presión promedio durante todo el intervalo. Este valor se puede modificar desde 1 s (el intervalo mínimo utilizado es de 10s) hasta valores de varios minutos. En los experimentos realizados, se ha optado por incrementarlo hasta un valor de 100 s que, aunque probablemente no sea suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción en estos materiales, sí nos dará una idea del efecto de este parámetro. Los datos obtenidos a 100 s (muestras GO2\_100s y GO22\_100s) se muestran en la Tabla 6 y se representan en las gráficas de la Fig. 23, comparándolas con las muestras medidas a 10 s, GO2 y GO22, respectivamente.

En el caso de la muestra de poco peso (~ 2 mg), se observa que la adsorción medida aumenta significativamente al aumentarse el tiempo de equilibrio, ya desde presiones relativas muy bajas. En cambio, para la muestra de 22 mg, la adsorción a presiones relativas bajas, en el intervalo previo a la condensación del N<sub>2</sub>, la adsorción prácticamente no varía, por lo que los valores de área superficial medidos son similares en ambos casos. Sin embargo, el volumen de poro aumenta significativamente debido a que la adsorción aumenta significativamente a presiones superiores a la presión capilar debido al aumento del tiempo de equilibrio, es decir, se produce más condensación detectándose un volumen de mesoporo superior.

**Tabla 6.** Valores texturales obtenidos para las distintas muestras de GO, derivados de las isotermas de adsorción/desorción obtenidas en N<sub>2</sub> a 77 K.

Muestra	V <sub>m</sub> [cm <sup>3</sup> ]	a <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>p</sub> BJH <sub>ads</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	d <sub>p</sub> BJH <sub>ads</sub> [nm]	p/p <sup>0</sup> adsorción desorción	300 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> adsorción
GO2	58.3	254	1.43	28	0.389	0.616
GO2_100s	71.4	311	0.32	9.5	0.279	0.354
GO22	39.5	171	0.44	10	0.723	0.826
GO22_100s	40.4	175	0.58	12	0.601	0.772

Por tanto, es importante tener en cuenta este parámetro a la hora de comparar datos obtenidos con los equipos de adsorción física, el cual se debería suministrar junto con los parámetros habituales definidos para los experimentos (condiciones de desgasificación, presiones relativas, etc.). Este parámetro no se puede aumentar en exceso en medidas rutinarias, ya que alarga el tiempo de medida sobremanera. Así, si una medida de adsorción realizada a 10 s, consume unas 4 h, una realizada a 100 s, consumirá 20-30 h.



**Figura 23.** Influencia del tiempo de equilibrio en la medida de adsorción, variado desde 10 a 100 s (a) GO2 y GO2\_100s, y (b) GO22 y GO22\_100s.

## Referencias

1. C. G. Sonwane and S. K. Bhati, Characterization of Pore Size Distributions of Mesoporous Materials from Adsorption Isotherms, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 9099-9110.
2. R. Bardestani, G.S. Patience, S. Kaliaguine, Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements, BET, BJH, and DFT, *Can. J. Chem. Eng.* 97 (2019) 2781–2791.
3. P.T.M. Nguyen, D.D. Do, D. Nicholson, Pore connectivity and hysteresis in gas adsorption: A simple three-pore model, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 437 (2013) 56–68.
4. W. Lai, S. Yang, Y. Jiang, F. Zhao, Z. Li, B. Zaman, M. Fayaz, X. Li, Y. Chen, Artefact peaks of pore size distributions caused by unclosed sorption isotherm and tensile strength effect, *Adsorption* 26 (2020) 633–644.
5. U. Ciesla, F. Schuth, Ordered mesoporous materials, *Microp. Mesop. Mater.* 27 (1999) 131–149.
6. S. Builes, P. López-Aranguren, J. Fraile, L.F. Vega, C. Domingo, Alkylsilane-functionalized microporous and mesoporous materials: molecular simulation and experimental analysis of gas adsorption, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 10150-10161.
7. P. López-Aranguren, J. Fraile, L.F. Vega, C. Domingo, Regenerable solid CO<sub>2</sub> sorbents prepared by supercritical grafting of aminoalkoxysilane into low-cost mesoporous silica, *J. Supercrit. Fluids* 85 (2014) 68–80.
8. P. López-Aranguren, S. Builes, J. Fraile, L.F. Vega, C. Domingo, Understanding the performance of new amine-functionalized mesoporous silica materials for CO<sub>2</sub> adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 15611–15619.
9. P. López-Aranguren, S. Builes, J. Fraile, A. López-Periago, L.F. Vega, C. Domingo, Hybrid aminopolymer-silica materials for efficient CO<sub>2</sub> adsorption, *RSC Advances* 5 (2015) 104943-104953.
10. P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, Experimental Confirmation of Different Mechanisms of Evaporation from Ink-Bottle Type Pores: Equilibrium, Pore Blocking, and Cavitation, *Langmuir* 18 (2002) 9830-9837.
11. J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J. Perez-Ramirez, Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, *Microp. Mesop. Mater.* 60 (2003) 1–17.
12. J. García-Carmona, E. Loste, A. Fanovich, J. Gómez-Morales, J. Fraile, C. Domingo, Control of calcium carbonate morphology by precipitation in compressed and supercritical carbon dioxide media, *J. Crystal Growth* 271 (2004) 268-273.
13. C. Domingo, E. Loste, J. Gómez-Morales, J. García-Carmona, J. Fraile, Calcite Precipitation by a High-Pressure CO<sub>2</sub> Carbonation Route, *J. Supercrit. Fluids* 36 (2006) 202-215.
14. A.M. López-Periago, J. Fraile, P. López-Aranguren, L.F. Vega, C. Domingo, CO<sub>2</sub> capture efficiency and carbonation/calcination kinetics of micro and nanosized particles of supercritically precipitated calcium carbonate, *Chem. Eng. J.* 226 (2013) 357–366.
15. C.A. García-González, A. Hidalgo, C. Andrade, M.C. Alonso, J. Fraile, A.M. López-Periago, C. Domingo, Modification of composition and microstructure of Portland cement pastes as a result of natural and supercritical carbonation procedures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4985-4992.
16. C.A. García-González, A. Hidalgo, J. Fraile, A.M. López-Periago, C. Andrade, C. Domingo, Porosity and water permeability study of supercritically carbonated cement pastes involving mineral additions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2488-2496.
17. C.A. García-González, N. el Grouh, A. Hidalgo, J. Fraile, A.M. López-Periago, C. Andrade, C. Domingo, New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes, *J. Supercrit. Fluids* 43 (2008) 500-509.
18. E. Loste, A. Fanovich, J. Fraile, G. F. Woerlee, C. Domingo, Anhydrous supercritical carbon dioxide method for the controlled silanization of inorganic nanoparticles, *Adv. Mater.* 16 (2004) 739-744.

19. C. Domingo, E. Loste, J. Fraile, Grafting of trialkoxysilane on the surface of nanoparticles by conventional wet alcoholic and supercritical carbon dioxide deposition methods, *J. Supercrit. Fluids* 37 (2006) 72-86.
20. S. Builes, P. López-Aranguren, J. Fraile, L.F. Vega, C. Domingo, Analysis of CO<sub>2</sub> Adsorption in Amine-Functionalized Porous Silicas by Molecular Simulations, *Energy Fuels* 29 (2015) 3855–3862.
21. C. García-González, J. Fraile, A.M. López-Periago, C. Domingo, Preparation of silane-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Colloid Interf. Sci.* 338 (2009) 491-499.
22. C. García-González, J. Fraile, A.M. López-Periago, J. Saurina, C. Domingo, Measurements and correlation of octyltriethoxysilane solubility in supercritical CO<sub>2</sub> and assembly of functional silane monolayers on the surface of nanometric particles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 9952-9960.
23. J.A. Ayllón, J. Fraile, C. Domingo, Controlled self-assembly of mesoporous CuO networks guided by organic interlinking, *Part. Part. Systems Char.* (2019) 1800453.
24. M. Kierkowicz, E. Pach, J. Fraile, C. Domingo, B. Ballesteros, G. Tobias, The role of temperature on the degree of end-closing and filling of single-walled carbon nanotubes, *Nanomaterials* 11 (2021) 3365.
25. I. Smirnova, P. Gurikov, Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities, *J. Supercrit. Fluids* 134 (2018) 228–233
26. S. Kistler, Coherent Expanded Aerogels and Jellies, *Nature* 127 (1931) 741-745.
27. X. Zhen, S. Haiyan, G. Chao, Perspective: Graphene aerogel goes to superelasticity and ultraflyweight, *AIP Advances* 2 (2012) 032183.
28. M.J. Cocero, A. Martin, Precipitation Processes with Supercritical Fluids: Patents Review, *Recent Patents Eng.* 2 (2008) 9-20.
29. R. Noyori, Supercritical Fluids: Introduction, *Chem. Rev.* 99 (1999) 353–354.
30. <https://www.tharprocess.com/>
31. C. Domingo, P. Subra (Eds), *Supercritical Fluid Nanotechnology: Advances and Applications in Composites and Hybrid Nanomaterials*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (2015).
32. G.W. Scherer, Characterization of aerogels, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 76-77 (1998) 321-339.
33. G. Reichenauer, G.W. Scherer, Nitrogen adsorption in compliant materials, *J. Non-Cryst. Solids* 277 (2000) 162-172.
34. G. Reichenauer, G.W. Scherer, Nitrogen sorption in aerogels, *J. Non-Cryst. Solids* 285 (2001) 167-174.
35. Y. Zhang, Q. Wan, N. Yang, Recent Advances of Porous Graphene: Synthesis, Functionalization, and Electrochemical Applications, *Small* 15 (2019) 1903780.
36. C. Domingo, A. López-Periago, A. Borrás, G. Tobias, G. Goncalves, S. Sandoval, J. Fraile, Procedimiento de obtención de un aerogel de óxido de grafeno, Spain ES2722998 A1, International WO2019/158794.
37. G. Gorgolis, C. Galioti, Graphene aerogels: a review, *2D Mater.* 4 (2017) 032001.
38. A. Borrás, G. Gonçalves, G. Marban, S. Sandoval, S. Pinto, P.A.A.P. Marques, J. Fraile, G. Tobias, A.M. López-Periago, C. Domingo, Preparation and characterization of graphene oxide aerogels: exploring the limits of supercritical CO<sub>2</sub> fabrication methods, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 15903-15911.
39. A. Borrás, J. Fraile, A. Rosado, G. Marbán, G. Tobias, A.M. López-Periago, C. Domingo, Green and Solvent-Free Supercritical CO<sub>2</sub>-Assisted Production of Superparamagnetic Graphene Oxide Aerogels: Application as a Superior Contrast Agent in MRI, *ACS Sust. Chem. Eng.* 8 (2020) 4877–4888.
40. A. Rosado, A. Borrás, J. Fraile, J.A.R. Navarro, F. Suárez-García, K.C. Stylianou, A.M. López-Periago, J. Giner Planas, C. Domingo, A. Yazdi, HKUST-1 Metal–Organic Framework Nanoparticle/Graphene Oxide Nanocomposite Aerogels for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Adsorption and Separation, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 12712–12725.
41. F.J. Sotomayor, K.A. Cychoz, M. Thommes, Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies, *Acc. Mater. Surf. Res.* 3 (2018) 34-50.

42. R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J. Pirard, Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2114-2119.
43. G. Reichenaur, G.W. Scherer, Effects upon Nitrogen Sorption Analysis in Aerogels, *J. Colloid Interf. Sci.* 236 (2001) 385-386.
44. J. Phalippou, T. Woignier, R. Sempere, P. Diedonne, Highly porous aerogels of very low permeability, *Mater. Sci.* 20 (2002) 1.
45. S. Calas, R. Sempere, Textural properties of densified aerogels, *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 215-219.



## **Capítulo 2:**

# **Adsorción en materiales microporosos**



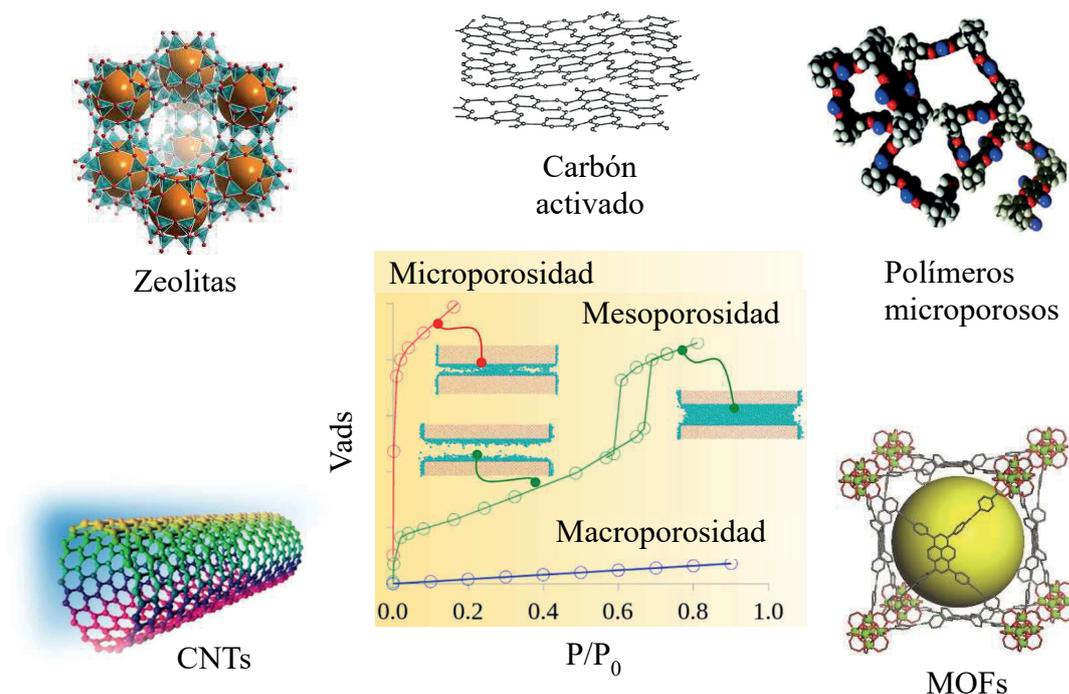
## 1. Introducción

Los materiales microporosos descritos en este capítulo, son un mundo aparte cuando se comparan con los materiales mesoporosos tratados en el capítulo 1, ya que su comportamiento de adsorción es totalmente diferente. Así, la ocupación de los microporos por el adsorbato no conlleva la formación previa de multicapas, como ocurre en el caso de los mesoporos, sino que el proceso de adsorción se realiza por un mecanismo de llenado volumétrico instantáneo (*pore filling*).

El primer objetivo de este capítulo, es definir las pautas de medida que se deben utilizar para caracterizar materiales microporosos, así como las ecuaciones más adecuadas para ello. El análisis se ha comenzado con materiales microporosos cristalinos de poro homogéneo, tipo zeolitas. Los conceptos adquiridos en el capítulo 1, referentes a cantidad de masa necesaria para obtener medidas exactas, se comprobarán también para este tipo de materiales, aunque, al tener una gran área superficial aparente, este parámetro no resulta ser tan determinante para la corrección en materiales microporosos. Como segundo objetivo, se ha marcado el analizar la porosidad de nanotubos de carbono (CNTs o *carbon nanotubes*), otro de los materiales microporosos con más incidencia científica en los últimos años. La evolución de los materiales microporosos ha sido espectacular en los últimos años, apareciendo los sistemas llamados de redes metalorgánicas (MOFs o *metal organic frameworks*). Muchos de estos materiales son sistemas cristalinos microporosos rígidos, con parámetros de adsorción similares a los de las zeolitas, pero otros poseen una estructura flexible por lo que varían su volumen interno en función de la presión aplicada durante la medida de adsorción. Este tipo de materiales se analiza en este capítulo, que tiene como tercer objetivo definir los métodos a utilizar para estudiar la adsorción en MOFs de forma adecuada.

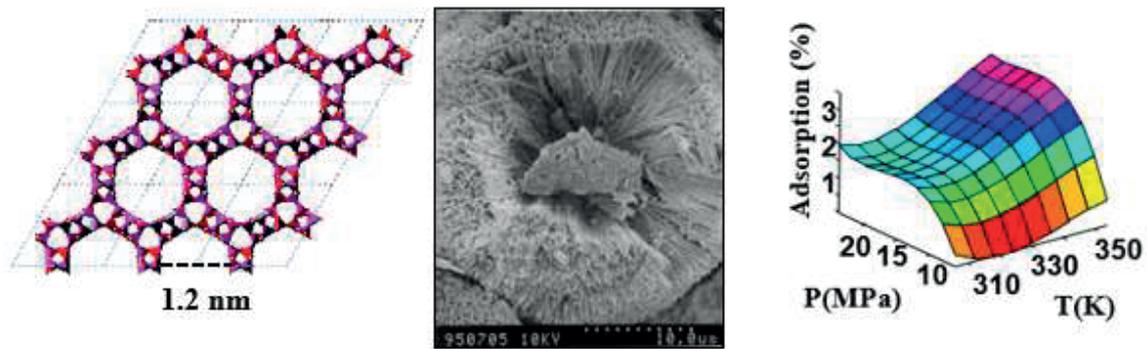
## 2. Materiales microporosos

Actualmente, distinguimos cuatro clases principales de materiales microporosos ampliamente utilizados en la industria: (i) el grupo de las zeolitas y aluminofosfatos, (ii) los carbones activados y los nanotubos de carbono (CNTs), (iii) los polímeros microporosos, y (iv) las redes metalorgánicas (MOFs) (Fig. 1).



**Figura 1.** Ejemplos de materiales microporosos comunes.

La familia de los materiales microporosos más importante, e históricamente más antigua, son los aluminosilicatos microporosos cristalinos, conocidos como zeolitas. Estos materiales contienen cavidades o canales interconectados con poros de dimensiones moleculares pequeños, en pocos casos superiores a 1 nm, y con una distribución de tamaño de poro extremadamente estrecha marcada por la estructura cristalina. El tamaño y la uniformidad de los poros en estos materiales permite separar diferentes moléculas por sus respectivas geometrías (selectividad de forma) o tamaño (permeabilidad por tamaño), por lo que estos materiales se conocen a menudo como tamices moleculares (*molecular sieves*) [1]. En el grupo de investigación donde esta tesis se ha realizado, se posee una amplia experiencia tanto en la síntesis como en la funcionalización mediante la adsorción de zeolitas, todas ellas caracterizadas a través de sus propiedades texturales medidas en los equipos ASAP2000 y ASAP2020. Inicialmente, se ha trabajado en la preparación e impregnación con técnicas de CO<sub>2</sub> supercrítico (scCO<sub>2</sub>) de la zeolita VPI-5, una de las pocas zeolitas caracterizadas por tener un tamaño de poro superior a 1 nm, en este caso de 1.2 nm (Fig. 2) [2,3].



**Figura 2.** Estudios de adsorción de distintos solutos realizados en la zeolita VPI-5.

Los MOFs se han definido como materiales fundamentalmente microporosos, híbridos compuestos por enlazadores orgánicos politópicos (*linkers*), con la posibilidad de formar al menos dos enlaces de coordinación simultáneamente, unidos por nodos inorgánicos (ion metálico o *cluster*) para formar una red 3D infinita porosa [4]. Forman parte de la gran familia de los polímeros de coordinación (CPs), donde se incluyen materiales extendidos porosos y no porosos. Además de formar topologías arquitectónicas que pueden ser isomórficas con las zeolitas, como en el caso de las estructuras tipo imidazolato (ZIFs) [5], una subclase de los MOFs, los enlazadores orgánicos se diseñan para producir MOFs de otras topologías, algunas realmente exóticas. Al igual que las zeolitas, los MOFs presentan secuencias periódicas de microporos y, sólo en algunos casos, de mesoporos pequeños ( $< 3$  nm), según el enlazador orgánico. Gracias a su relativamente elevado tamaño de poro, los MOFs pueden adsorber y facilitar las reacciones de moléculas que son demasiado voluminosas para penetrar en las zeolitas y otros tamices moleculares inorgánicos típicos con poros  $< 1$  nm. Se ha de resaltar, que la caracterización textural de estos materiales resulta imprescindible para describir sus propiedades y entender su estructura, aunque en algunos casos puede resultar compleja debido a su flexibilidad estructural. Otros tamices moleculares destacables son los carbonos activos, en los que la microporosidad se deriva de una estructura infinita de la red de C, y en la que una disposición aleatoria de láminas planas de grafeno está reticulada por unidades alifáticas no grafitizadas. Más recientemente se han desarrollado materiales microporosos orgánicos (poliméricos), cuyas estructuras imitan la del carbón activo pero que poseen químicas superficiales bien definidas, conseguidas mediante la incorporación de componentes aromáticos dentro de una red polimérica rígida [6]. Otros materiales de base grafeno ampliamente utilizados son los nanotubos de carbono (CNTs), alótropos del

carbono [7]. Su estructura procede de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Debido al grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, muestran distinta geometría interna y porosidad. Existen diferentes tipos de CNTs en función de las capas de grafito que los forman: de pared sencilla (SWCNTs) y de pared múltiple (MWCNTs). Los CNTs raramente muestran un sistema de poros homogéneo, debido en gran medida a la complejidad del método de síntesis y purificación. Por tanto, una buena caracterización textural dará mucha información sobre las propiedades de cada *batch* de material. Los protocolos de caracterización de estos materiales, particularmente los SWCNTs, también se han estudiado durante la realización de esta tesis [8].

### 3. Descripción de la adsorción en materiales microporosos

En la clasificación de la IUPAC, un material microporoso es un material que contiene poros con diámetros inferiores a 2 nm. Dichos materiales poseen grandes valores de “área superficial específica”, normalmente de 300 a 1500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, aunque actualmente se han descrito materiales que alcanzan los 7000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, e incluso más [9]. Los materiales microporosos son de gran importancia tecnológica en la adsorción y la catálisis heterogénea, con un uso anual de varios Mton por año. El conocimiento de las características estructurales y de adsorción básicas de los materiales microporosos, es un factor importante que determina y limita sus aplicaciones. Un problema importante en la caracterización de sólidos microporosos, es la evaluación de los parámetros que caracterizan la propia estructura microporosa, así como las interacciones adsorbato-adsorbente. Las paredes que forman un microporo se encuentran tan cerca una de la otra, que los potenciales de adsorción de éstas se traslapan. Este solapamiento del campo de fuerzas resulta, en interacciones muy fuertes, entre el adsorbente y el adsorbato, conduciendo esto a que el proceso de adsorción en los microporos sea altamente exotérmico y a que éstos sean ocupados totalmente a presiones muy bajas (fenómeno de *pore filling*) [10]. De acuerdo con esta teoría, la propiedad fundamental que determina la capacidad que presenta un sólido microporoso de adsorber moléculas de un gas o vapor no es la superficie específica, sino el **volumen específico de microporo**. Sin embargo, en la mayoría de trabajos publicados se siguen dando valores de superficie específica, aunque este parámetro no representa realmente el material. En relación con los microporos, utilizaremos el término "**superficie específica aparente**".

Como ya se ha comentado en la Introducción, la adsorción en sólidos microporosos conduce a isothermas tipo I, según la clasificación de la IUPAC. La interpretación clásica de estas isothermas, dada por Langmuir en el caso de sólidos con superficie plana, tiene su origen en la suposición de que la capa adsorbida en las paredes del sólido es del espesor de una molécula y, por tanto, la meseta de la isoterma corresponde al llenado de esta monocapa. La extensión de esta interpretación al caso de sólidos microporosos, aunque común, puede resultar demasiado simplista. El método de Langmuir, aplicable fundamentalmente a fenómenos de quimisorción, supone que el potencial de adsorción es constante en toda la superficie. El problema básico, en el caso de sólidos microporosos, es el cálculo del "volumen de llenado", que se ha de elegir entre el volumen en la meseta o, según Dubinin, el volumen retenido expresado como líquido en los microporos [11]. Como solución de compromiso, se suelen tomar los valores dados por el tramo recto a menor presión de las representaciones de la ecuación de Langmuir como los más correctos, pudiendo ser comparados con los obtenidos por otros métodos, especialmente con el método BET. Sin embargo, los mismos autores que crearon la ecuación BET reconocieron que no es aplicable por debajo de presiones relativas de 0.05 por la existencia de heterogeneidades superficiales, ni por encima de 0.35 debido a la existencia de fenómenos de condensación capilar, aspectos que no se contemplan en las bases de la teoría. Por otro lado, Dubinin afirma que todo el volumen de los microporos es realmente un espacio donde tiene lugar la adsorción y que, dado que la energía y el potencial de adsorción en los microporos son superiores a los existentes en poros grandes, el concepto de adsorción en multicapa pierde todo su significado físico, y con ello el de la propia ecuación BET, la cual no debería ser aplicada a sólidos microporosos [12]. Sin embargo, basándose en series de datos experimentales y la aceptación por parte de la IUPAC, se ha demostrado que la ecuación BET se puede aplicar a la determinación de valores de superficie específica aparente en sólidos microporosos, ya que proporciona valores que pueden tener una utilidad razonable. En muchas publicaciones, encontramos que se describen los materiales microporosos a través de los valores de superficie específica de Langmuir o de los obtenidos mediante la ecuación BET. Aunque los valores de superficie específica aparente obtenidos por estos métodos no sean totalmente representativos de la superficie específica real del sólido microporoso, en términos comparativos pueden resultar extremadamente útiles.

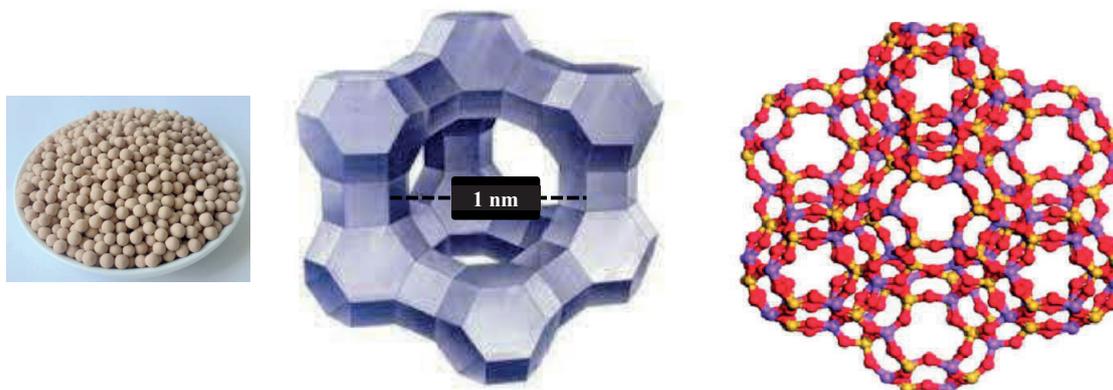
En cuanto al volumen de microporo, las mediciones de adsorción clásicas son muy populares porque se pueden utilizar para obtener propiedades estructurales básicas y proporcionar información directa sobre la microestructura del material. Los métodos clásicos más utilizados para la evaluación de la microporosidad (métodos  $t$  y  $\alpha_s$ ) se basan en la comparación de la forma de una isoterma determinada con la de una isoterma estándar de un sólido de referencia no poroso [13]. Estos métodos permiten medir el volumen total de microporos y el área de la superficie externa. La base de los diagramas  $t$  y  $\alpha_s$  se detalla en la literatura y varios autores han discutido su validez en diversas situaciones [14]. Brevemente, ya que la teoría se ha explicado en la Introducción, para aplicar estas metodologías, se ha de volver a trazar la isoterma de adsorción, manteniendo las cantidades (o volúmenes) adsorbidos en el material en estudio en ordenadas y la abscisa como una unidad normalizada con  $t$  o  $\alpha_s$ . Los valores de  $t$  o  $\alpha_s$  se obtienen a partir de la cantidad adsorbida en un material de referencia no poroso (para los mismos valores de presión relativa) con una isoterma de adsorción estándar. La unidad normalizada  $t$ , corresponde al espesor de las capas adsorbidas sobre el material no poroso de referencia,  $t = (V_a/V_m) \cdot t_m$ , donde  $V_a$  es la cantidad adsorbida a una presión relativa dada,  $V_m$  la cantidad adsorbida en la monocapa del material de referencia, y  $t_m$  es el espesor de una sola capa molecular, es decir, la anchura de una capa monomolecular de  $N_2$  adsorbido. Los diagramas  $t$  ( $t$ -plot), se utilizan casi exclusivamente cuando la isoterma estándar corresponde a la curva  $t$  para la adsorción de  $N_2$ , también conocida como "curva  $t$  universal". En el caso de las gráficas  $\alpha_s$ , la unidad normalizada que se utiliza es la que se obtiene dividiendo la cantidad adsorbida  $V_a$  por el valor de  $V_a$  a la presión relativa de 0.4.

Finalmente, se han desarrollado distintos métodos que intentan describir la distribución de tamaño de poros en materiales microporosos. Estas ecuaciones se han utilizado con el objetivo de obtener una evaluación cuantitativa de la microestructura de los materiales porosos [15]. Algunas de las ecuaciones más utilizadas para este fin se basan en la teoría de Dubinin, *p.ej.* ecuación de Dubinin-Astakhov (DA) para materiales microporosos homogéneos con una distribución de tamaño estrecha, y modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) para materiales con estructura microporosa heterogénea, es decir, con distribuciones anchas del tamaño de microporo. Otros métodos semi-empíricos y que tienen en cuenta la forma de los poros, son: el método de Horváth-Kawazoe para geometrías de poro en forma de rendijas; la versión para poros cilíndricos de Saito-Foley; y la de Cheng-Yang, para poros esféricos. Todos ellos tienen en cuenta las energías de

interacción adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato y son más representativas en poros de dimensiones moleculares. También hay métodos de determinación de distribuciones de tamaño de microporos de carácter estadístico, como el Método de Monte Carlo de simulación molecular, o la Teoría Funcional de Densidad (DFT) y las versiones más recientes como NLDFT (*Non-Local*) y QSDFT (*Quenched Solid*), que mejoran sustancialmente la interpretación de dicha distribución.

#### 4. Medición de propiedades texturales en sólidos microporosos homogéneos: Zeolita 13X

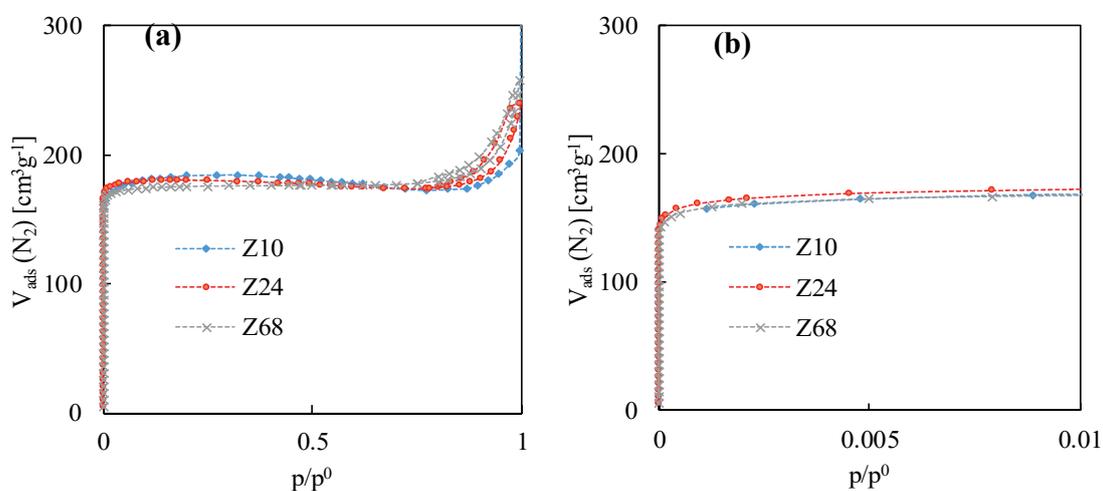
La zeolita 13X de BASF es un aluminosilicatos cristalino ( $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{mSiO}_2\text{nH}_2\text{O}$ ,  $m < 2.4$ ) sintético ampliamente utilizado en la industria como adsorbente y tamiz molecular. Su tipología es la de la Faujasita (FAU) con un tamaño de poro, determinado estructuralmente, de 1 nm (Fig. 3). Las moléculas con un diámetro cinético inferior a 0.9 nm serán adsorbidas por la zeolita 13X; de lo contrario, se excluirán. Estos tamices moleculares se utilizan para la eliminación de dióxido de carbono y humedad del aire, mercaptano y sulfuro de hidrógeno de hidrocarburos, butano, propano, etc [16].



**Figura 3.** Bolitas de zeolita 13X suministradas por BASF y representación esquemática de su estructura.

La Zeolita 13X, ha sido utilizada en esta tesis como un compuesto modelo para analizar la influencia del peso de muestra en la adsorción y, como se hizo en el capítulo 1, optimizar la cantidad de muestra necesaria para obtener medidas de precisión. La Zeolita 13 X fue suministrada por BASF en forma de esferas de unos 10 mg, por lo que esta será la unidad mínima utilizada para realizar las medidas. Estas zeolitas son altamente

higroscópicas, siendo necesaria una activación intensiva previa a la medida de adsorción de gases, que se realizó tratando la muestra en alto vacío a 623 K durante 24 h. La Fig. 4 muestra las isothermas de adsorción/desorción obtenidas con el equipo ASAP2020 medidas para pesos de 10, 24 y 68 mg, correspondientes a las muestras Z10, Z24 y Z68. Estas isothermas indican una subida brusca de la adsorción a presiones relativas muy bajas, inferiores a 0.001, representativa de materiales microporosos y llenado de poros instantáneo. Las isothermas continúan con una meseta, que, a presiones relativas cercanas a la atmosférica, muestran un pequeño ciclo de histéresis. Este comportamiento se asigna a la presencia de mesoporosidad establecida por aglomeración entre las partículas que constituyen las bolitas de zeolita 13X.



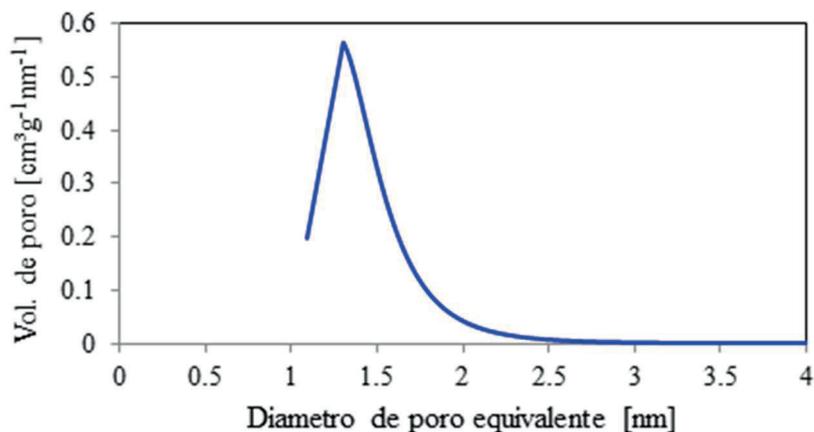
**Figura 4** . Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> obtenidas a 77 K para muestras de zeolita 13X de peso 10, 24 y 68 mg: (a) p/p<sup>0</sup> de 0 a 1 y (b) p/p<sup>0</sup> de 0 a 0.01.

Analizando estas isothermas obtenemos los datos de propiedades texturales calculados para cada muestra (Tabla 1). Podemos deducir que la influencia de utilizar muy poca cantidad de muestra en las medidas, es inferior a la observada en los sistemas mesoporosos. En los materiales microporosos, con 10 mg de muestra se pueden obtener resultados representativos. Esto es debido a la elevadísima área superficial aparente de estos materiales que, en gran medida, contrarresta los errores derivados del uso de la poca cantidad de muestra. Particularmente, en la zona de baja presión relativa (< 0.01), las tres isothermas de adsorción medidas muestran el mismo comportamiento, con los mismos valores aproximados de llenado en esta zona de la meseta. Como resultado, los valores de las propiedades texturales asignadas prácticamente no difieren.

**Tabla 1.** Propiedades texturales de las distintas muestras de zeolita 13X obtenidas de las medidas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

	Superficie específica aparente		método t	Dubinin-Astakhov	
	a <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	a <sub>Lang</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>mp,t</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>mp,DA</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	d <sub>p,DA</sub> [nm]
Z10	733	760	0.23	0.27	1.4
Z24	748	763	0.26	0.28	1.3
Z68	728	743	0.25	0.28	1.4

La distribución de tamaños de poros se ha estimado para la muestra Z68 utilizando la ecuación de Dubinin-Astakhov (Fig. 5). Siendo la Zeolita 13X un material de tamaño de poro homogéneo, la distribución de tamaño es muy estrecha. Sin embargo, en los cálculos está centrada alrededor de 1.3 nm, y no en 1 nm como dicta el análisis estructural. En general, este método tiende a sobrestimar el tamaño de poro, pero puede ser muy útil en casos en los que no se conozca la estructura del material, para así obtener una estimación de este valor.



**Figura 5.** Distribución de tamaño de poro obtenida para la muestra Z68 utilizando el método Dubinin-Astakhov.

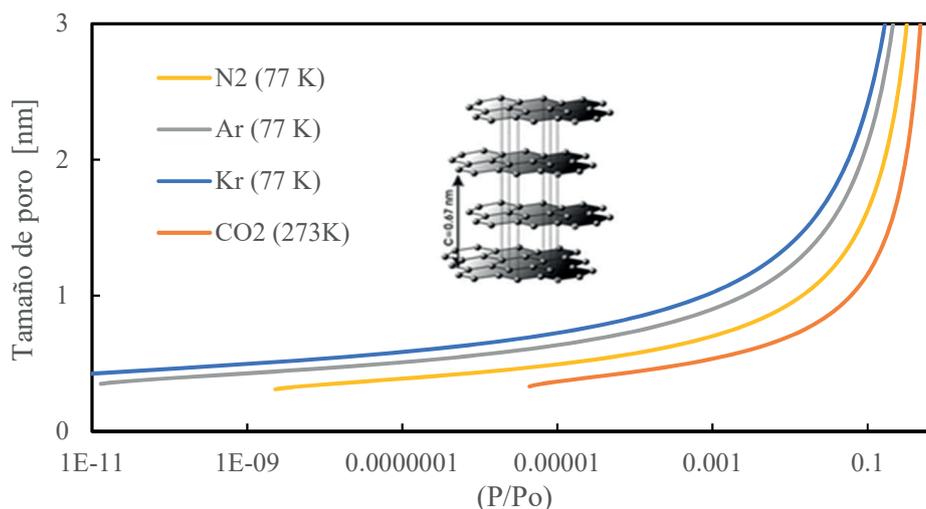
## 5. Medición de propiedades texturales en carbonos microporosos

Los parámetros que caracterizan a un carbón microporoso, desde el punto de vista de su capacidad adsorbente, son: la superficie, la distribución de tamaño de poros y el

volumen de poro [17]. En esta sección se revisan los aspectos concernientes a la evaluación de las superficies de los carbones microporosos. El análisis de adsorción con  $N_2$  a su temperatura de ebullición (77 K), es considerado como el método más habitual para calibrar carbones microporosos, adoptándose el límite de 2 nm como tamaño umbral de separación entre microporos y mesoporos, al tener en cuenta la diferencia de procesos del llenado de poros, considerándose a los mesoporos aquellos en los que el llenado se produce por condensación capilar. Sin embargo, este efecto no se produce en las mismas condiciones con los diferentes gases utilizados como adsorbibles, ni quizás sea la particularidad más adecuada, pero la consideramos como valor normalizado en este trabajo. Cuando caracterizamos muestras fundamentalmente microporosas de carbones, éstas corresponden a isothermas del tipo I, según la clasificación de la IUPAC, en las que se observa una súbita adsorción a presiones relativas muy bajas, y se alcanza un valor estable de meseta hasta que se llega a la presión de saturación. En el proceso de desorción se sigue la misma ruta que en la rama de adsorción, no produciéndose histéresis. A continuación, se muestran ejemplos de estudios de adsorción realizados en los equipos ASAP2000 y ASAP2020 referentes a grafito y en nanotubos de carbono.

### **5.1. Adsorción en grafito con distintos adsorbatos: $N_2$ , Ar, Kr, $CO_2$**

Para poder caracterizar un carbono microporoso, es primordial determinar las dimensiones de los poros, así como la capacidad de adsorción. Cuando se utilizan técnicas de fisiadsorción para determinar estos parámetros, nos encontramos con varios métodos en los que para caracterizar en detalle hay que determinar la isoterma en la zona de bajas presiones, por ejemplo, para el  $N_2$  menores de 16 kPa. Para el estudio de la distribución de tamaños de poro se ha de tener en cuenta la forma de éste y sus dimensiones. También, según el fluido a adsorber, nos encontraremos con un valor de tamaño mínimo que limitará su estudio. En la Fig. 6 se presentan los resultados obtenidos utilizando el método de Horváth-Kawazoe (Introducción), de la relación del tamaño de poro en función de la presión relativa aplicada para la adsorción de cuatro gases diferentes:  $N_2$ , Ar y Kr, a 77K; y  $CO_2$  a 273 K. Están basados en la adsorción de estos gases sobre una muestra de grafito con una geometría de microporos en forma de rendija.



**Figura 6.** Medición del tamaño de poro en grafito con distintos gases en función de la presión de gas aplicada.

**Tabla 2.** Tamaños de poros en forma de ranura del grafito y presiones relativas para distintos adsorbatos.

Adsorbato	$d_p$ [nm]	$p/p^0$	P [Pa]
N2 (77 K)	2	0.16	$1.62 \cdot 10^4$
	0.5	$1.0 \cdot 10^{-5}$	1.013
	0.4	$1.9 \cdot 10^{-7}$	0.0189
Ar (77 K)	2	0.085	$2.27 \cdot 10^3$
	0.64	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.267
	0.4	$1.7 \cdot 10^{-10}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$
Kr (77 K)	2	0.056	18
	0.73	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.003
	0.4	$7.5 \cdot 10^{-12}$	$2.48 \cdot 10^{-9}$
CO2 (273 K)	2	0.31	$1.08 \cdot 10^6$
	0.84	0.03	$1.05 \cdot 10^5$
	0.4	$2.9 \cdot 10^{-5}$	102
	0.37	$1.0 \cdot 10^{-5}$	34.8

Por otro lado, en base a estas isothermas se ha compilado la Tabla 2, en la que se muestran el tamaño de poro de 2 nm como límite superior, el de 0.4 nm como límite inferior común y el tamaño de poro que corresponde a la presión relativa de  $10^{-5}$ . En el caso del CO<sub>2</sub>, además, se representa el valor del máximo tamaño de poro que se podría obtener con la muestra de grafito en los equipos de análisis utilizados, a la temperatura de 273 K, que corresponde a una presión relativa de 0.03 (presión atmosférica), y que nos

indica que, en la distribución de tamaños de poros, solo nos mostrará hasta un tamaño de 0.84 nm (ultramicroporos). Se observa también que, para poros muy pequeños, una pequeña disminución de su valor hace que la presión baje considerablemente. El caso extremo lo vemos con el Kr, con una presión relativa de  $7.5 \cdot 10^{-12}$ , ya que estamos en el tamaño de la molécula del gas.

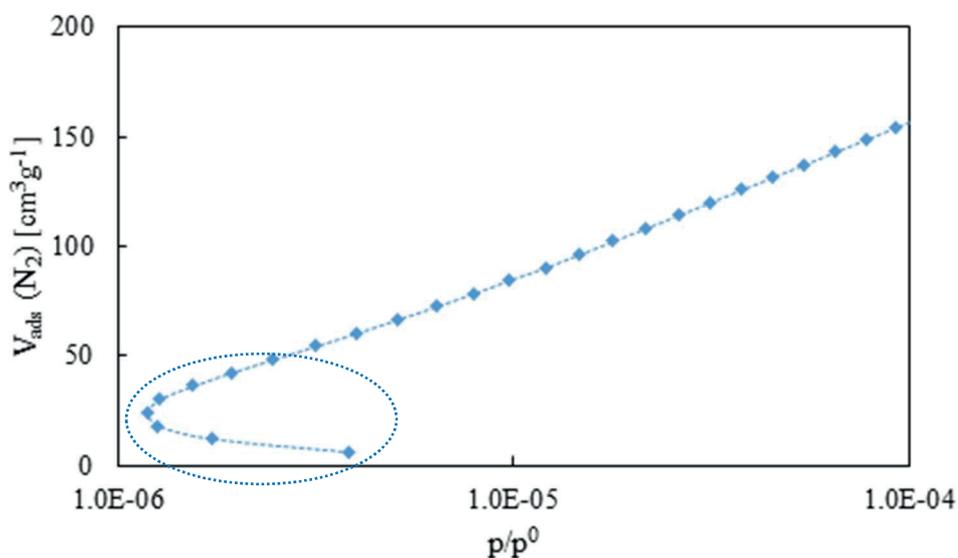
**Tabla 3.** Datos texturales obtenidos utilizando N<sub>2</sub> a 77 K para grafito a baja presión relativa.

$p/p^0$ ( $\times 10^{-6}$ )	P ( $\times 10^4$ ) [kPa]	V <sub>ads</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	time [h:min]
3.86	3.92	6.0	2:09
1.73	1.76	12	2:52
1.26	1.28	18	3:40
1.19	1.21	24	4:36
1.28	1.30	30	5:37
1.56	1.58	36	6:34
1.94	1.97	42	7:33
2.48	2.51	48	8:34
3.17	3.21	54	9:33
4.03	4.08	60	10:33
5.09	5.16	66	11:34
6.38	6.46	72	12:31
7.92	8.03	78	13:28
9.76	9.89	84	14:30
12.1	12.2	90	15:27

Se da la circunstancia de que cuanto más baja sea la presión, las moléculas de gas tienen una menor energía cinética y, además, habrá una menor concentración de ellas, por lo que el tiempo de equilibrado de la adsorción es mucho mayor. La Tabla 3 muestra los datos obtenidos a muy baja presión relativa, para el N<sub>2</sub> a 77 K, junto con el tiempo

transcurrido entre cada dato adquirido, lo que demuestra la extrema dilación de un análisis en el que se quiera obtener un proceso detallado de adsorción a baja presión, que podría llegar a durar varios días.

La transmisión térmica, desde el baño criogénico hasta el interior del recipiente de análisis es menos eficiente a alto vacío, es decir, con pocas moléculas de adsorbato presentes, y de ahí que a veces aparece un efecto improcedente en el ciclo de adsorción a muy bajas presiones relativas (Fig. 7). Así, aunque en todo momento vaya aumentando el volumen adsorbido, la presión disminuye inicialmente, hasta adquirir un cierto valor mínimo y, de ahí comienza a aumentar adecuadamente. Este efecto, común para muchos materiales microporosos, también relacionado con la oclusión de moléculas de He en poros muy pequeños, no se describe habitualmente debido a que las isothermas que se publican no son de alta resolución en la zona de muy bajas presiones. Se ha de tener en cuenta sólo cuando la adquisición de datos a muy baja presión sea relevante.

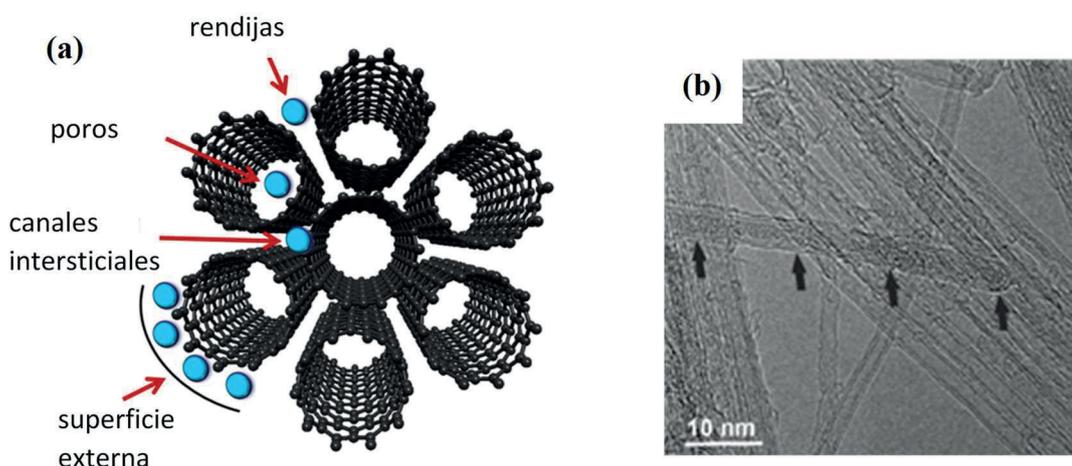


**Figura 7.** Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K sobre grafito obtenida en el rango de bajas presiones relativas, remarcando tramo de adsorción anómalo.

Lo que nos demuestra este estudio es que existe una limitación en el cálculo, por ejemplo, para una adsorbente con diámetro de poro de 0.34 nm, utilizando como adsorbato el N<sub>2</sub> a 77 K, la presión mínima obtenida en la Tabla 3 ( $1.9 \cdot 10^{-6}$ ) correspondería con un tamaño de poro cilíndrico de alrededor de 0.75 nm de diámetro, lo que nos impediría poder resolver distribuciones de tamaño de poro inferiores a este valor. Es importante obtener un conjunto de datos suficientes para determinar la curva de adsorción ya que los tamaños de poro que proporciona el cálculo están implícitamente relacionados con la presión.

## 5.2. Adsorción en materiales microporosos heterogéneos: SWCNTs [8]

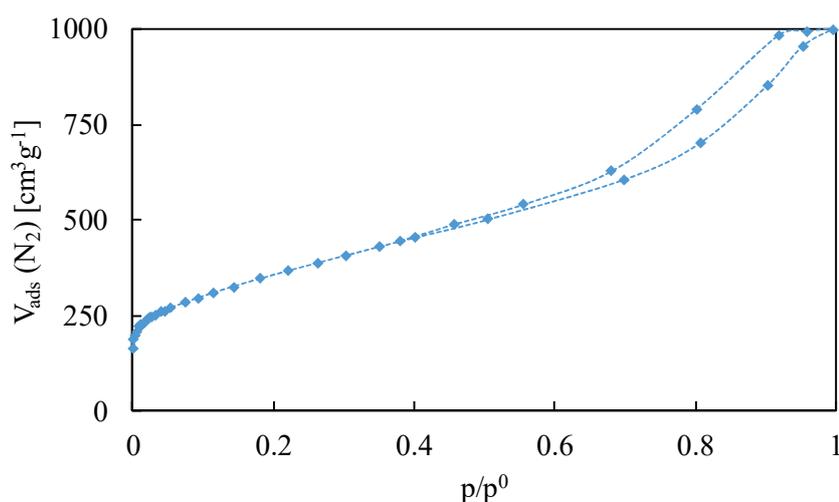
Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) son nanoestructuras cilíndricas compuestas de láminas individuales de carbono  $sp^2$  enrolladas y dispuestas como hexágonos adyacentes [19]. Los SWCNTs tienden a empaquetarse debido a las interacciones de Van der Waals. Por lo tanto, las posibles superficies disponibles para la adsorción incluyen el área exterior, los canales internos (microporos), los canales intersticiales y las ranuras (Fig. 8(a)). Estos materiales, con una elevadísima relación superficie/volumen y con núcleo hueco, pueden emplearse como huéspedes para moléculas adsorbidas y/o encapsuladas [20]. A altas temperaturas, los extremos de los SWCNTs se cierran espontáneamente con tapas de hemifullereno, lo cual es relevante para varias aplicaciones, incluidas la catálisis, el almacenamiento de gases y en biomedicina, incluyendo terapia y toma de imágenes biomédicas. Los SWCNTs utilizados en este estudio son comerciales, y, según el proveedor, están constituidos por fibras con un diámetro medio de nanotubo de 2.1 nm (Fig. 8(b)).



**Figura 8.** Morfología de los SWCNT: (a) representación esquemática de los nanotubos en la que los puntos azules representan las moléculas de gas adsorbidas en superficies accesibles, y (b) imagen de microscopía electrónica de transmisión.

Existe un interés especial en el uso de SWCNTs como recintos para el encapsulado de moléculas huésped, ya que los nanotubos ofrecen protección del entorno externo al material alojado, lo que permite, por ejemplo, la encapsulación de materiales sensibles al aire, gases e incluso radionúclidos para uso en medicina nuclear. Si bien se sabe que el cierre de los SWCNTs ocurre por calentamiento, la fracción de extremos tapados a diferentes temperaturas y las consiguientes implicaciones para el llenado con moléculas huésped es un área aún por explorar, que se ha analizado durante el desarrollo de esta

Tesis. Así, en esta sección se presenta un estudio sistemático realizado para comprender el papel de la temperatura en el grado de cierre final de los SWCNTs. Antes de cualquier medición de llenado con moléculas huésped, los SWCNTs comerciales (muestra comercial) se purificaron y se abrieron en los extremos utilizando vapor de agua y reflujo de ácido clorhídrico (muestra RT). Cuatro porciones de esta muestra se calentaron a 673, 973, 1173 y 1373 K para obtener distintos grados de cerrado. Las diferentes propiedades texturales de los SWCNTs con extremos cerrados y abiertos se han analizado mediante medidas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K en el equipo ASAP2000. Antes de la medición de adsorción de N<sub>2</sub>, las muestras se activaron a 573 K durante 12 h a vacío. El tipo de isoterma obtenida para las distintas muestras de SWCNTs se representan en la Fig. 9. La forma de las isotermas para los tubos es de tipo IV con ciclos de histéresis H2. Este resultado, es debido al empaquetamiento de las fibras de SWCNTs. La isoterma muestra contribución de microporosidad con adsorción significativa a bajas presiones relativas.



**Figura 9.** Isotherma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para la muestra de SWCNTs tratada a 673 K.

Los SWCNTs, según tengan los extremos cerrados o abiertos, varían en la información de la superficie específica, en el volumen adsorbido y en la distribución del tamaño de los poros, todos estos parámetros deducidos de las isotermas de adsorción. El área superficial específica se ha calculado aplicando la ecuación BET. La distribución de tamaño de poro de las diferentes muestras, se ha calculado utilizando un modelo basado en la teoría funcional de densidad no local (NLDFT) (Introducción). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

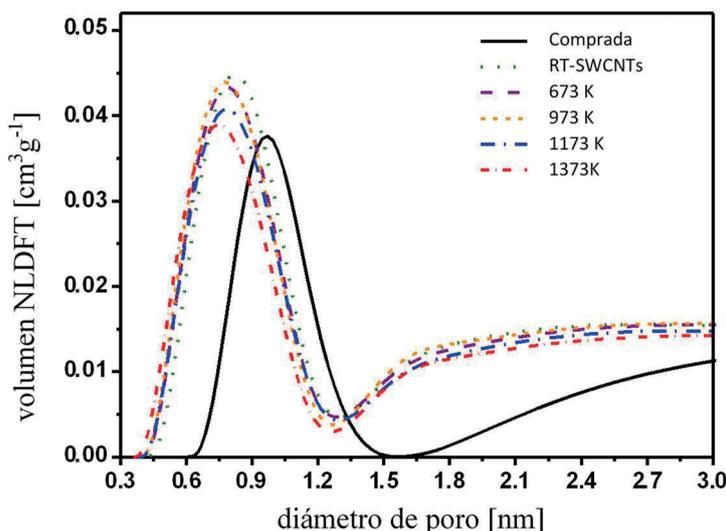
Los valores texturales obtenidos muestran que los SWCNTs tal como se recibieron (comprados) tienen área y volumen específicos significativamente menores que los RT-SWCNTs purificados. Este resultado, muestra que el tratamiento con vapor de agua y ácido clorhídrico abre eficientemente los extremos de los SWCNTs y elimina las impurezas carbonáceas, lo que aumenta significativamente el  $a_{\text{BET}}$  accesible, *p.ej.*, de 791 a  $1246 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y el  $V_{\text{NLDFT}}$  de 0.146 a  $0.231 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . De esta información se concluyó que el proceso de purificación eliminó impurezas existentes en el producto inicial, aumentando tanto la superficie específica aparente como el volumen acumulado de microporos alrededor de un 60 %. Los altos valores de estas propiedades texturales se mantuvieron en gran medida durante el tratamiento térmico realizado a 1073 K. Sin embargo, el recocido de los SWCNTs purificados a temperaturas de 1173 K o superiores dio como resultado una disminución progresiva del área superficial y volumen específicos, aunque esta reducción fue menos pronunciada que el aumento observado entre los RT-SWCNTs purificados y comerciales. Esta observación indica que, a 1173 K, los extremos de los SWCNTs comenzaron a cerrarse y la fracción de nanotubos con extremos cerrados aumentó en función de la temperatura.

**Tabla 4.** Superficie específica calculada por el método BET y volumen específico NLDFT acumulado hasta poros de tamaño 1.5 nm, calculado para las muestras de SWCNTs abiertos y cerrados

Muestra	$a_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	$V_{\text{NLDFT}}$ [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]
Comercial	1246	0.146
RT	1263	0.231
673 K	1285	0.220
973 K	1196	0.221
1173 K	1157	0.199
1373 K	791	0.194

Para analizar con mayor detalle el cierre de los nanotubos se parte en las isotermas de los valores por debajo de la presión relativa de 0.1, en donde se aplica el cálculo del modelo NLDFT para carbones con superficie heterogénea y así se obtiene la información sobre la distribución de poros inferiores a 3 nm, en especial sobre el volumen acumulado

de poros en el rango de entre 0.3 y 1.5 nm. Este rango se eligió analizando la representación del volumen de poro diferencial NLDFT frente al ancho de poro (Fig. 10). Como era de esperar, el tamaño medio de los poros, *aprox.* 0.8-0.9 nm, es más pequeño que el diámetro real de los nanotubos (*aprox.* 2.1 nm).

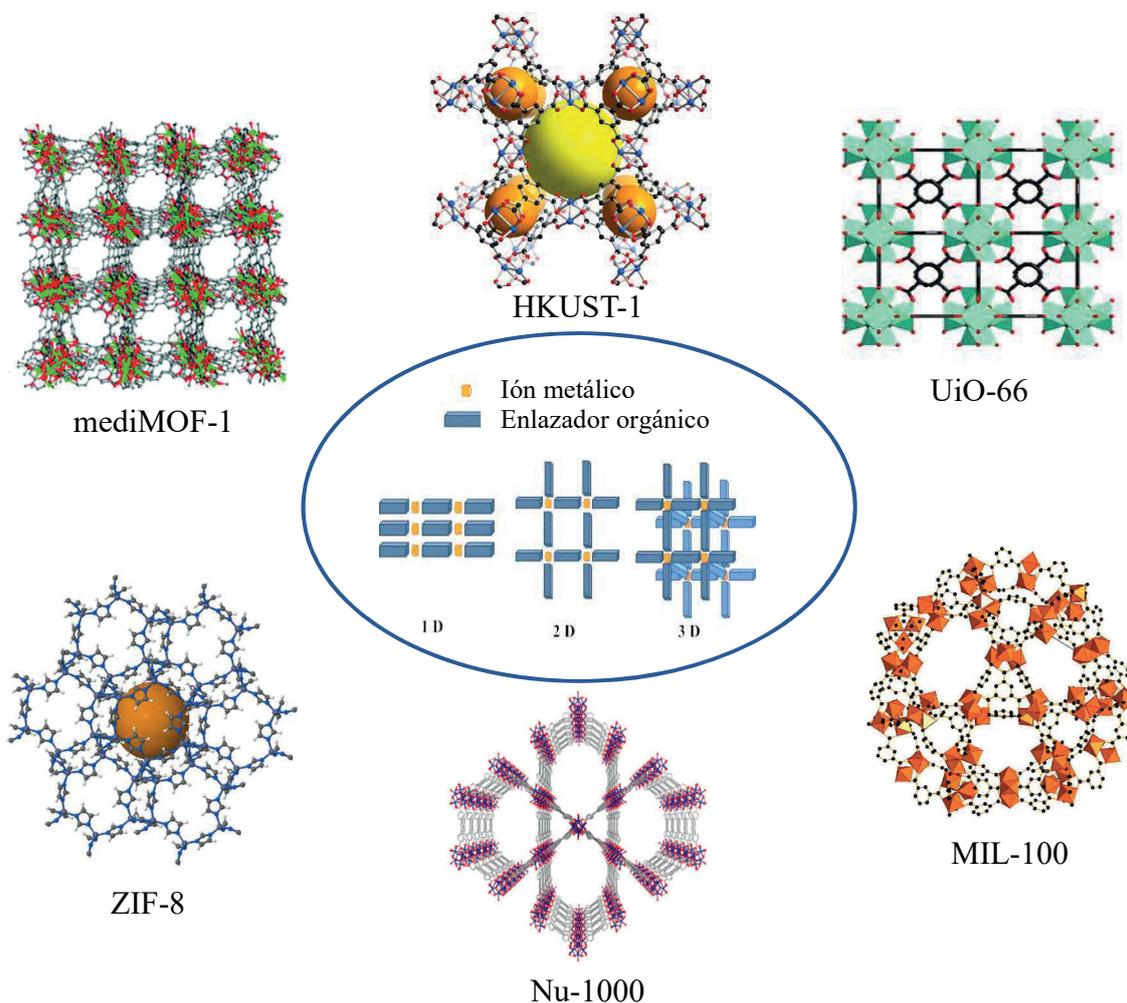


**Figura 10.** Distribución de tamaño de poros calculado por NLDFT para las distintas muestras de SWCNTs.

## 6. Medición de propiedades texturales en MOFs

Los polímeros de coordinación y la subclase de los MOFs, son estructuras híbridas que contienen centros de cationes metálicos o complejos de metal denominados "unidad de construcción secundaria" (SBU o *secondary building units*) unidos a enlazadores orgánicos. En estos compuestos, las unidades repetidas son complejos de coordinación. Estas entidades se extienden infinitamente en una, dos o tres dimensiones (1D, 2D o 3D) a través de enlaces de coordinación (Fig. 11). El estudio de los MOFs ha experimentado un rápido crecimiento en las últimas dos décadas debido a sus interesantes propiedades: flexibilidad en cuanto al diseño y funcionalización de sus poros, elevada superficie específica y síntesis menos complejas que la de las zeolitas, entre otras. Los MOFs han abierto camino a un nuevo campo interdisciplinar al introducir componentes orgánicos en estructuras tipo zeolitas, aumentando las posibilidades de diseño [21,22]. Así, en los años 90, los grupos de investigación de R. Robson, S. Kitagawa, O.M. Yaghi y G. Férey desarrollaron polímeros de coordinación cristalinos y porosos [23-26]. Mediante el concepto de química isorecticular, se han podido introducir grupos funcionales en la

estructura de MOFs conocidos, modificando sus propiedades y sus aplicaciones potenciales [27].



**Figura 11.** Algunos de los MOFs 3D estudiados en cuanto a sus propiedades texturales en el grupo de investigación SFFM.

S. Kitagawa planteó en 1998 una clasificación para el comportamiento de los MOFs microporosos con respecto a la adsorción que está, actualmente, ampliamente aceptada [28]. En ella se distinguen tres grandes grupos.

- i. **MOFs de primera generación:** la estructura de estos MOF colapsa al extraer las moléculas huésped, principalmente debido a la fuerte interacción electrostática entre el anfitrión (MOF) y el huésped (moléculas de disolvente).
- ii. **MOFs de segunda generación:** la estructura de estos MOFs es estable y robusta y su porosidad es permanente, ya que las interacciones entre el huésped (disolvente) y la

estructura del MOF son débiles, y la eliminación del disolvente no daña la estructura porosa.

- iii. ***MOFs de tercera generación***: la estructura de estos MOFs es flexible y dinámica ya que responde a ciertos estímulos externos, entre los que destaca la presión o la adsorción de moléculas huésped, modificando así el tamaño de poros o canales.

Los MOFs presentan características peculiares en cuanto a la adsorción, y estas cualidades han sido tratadas en esta tesis para cada MOF estudiado. Como punto importante, se ha examinado la reproducibilidad de las medidas experimentales, así como la característica especial de la adsorción de N<sub>2</sub> en MOFs. Recientemente el NIST (*National Institute for Standards and Technology*) ha desarrollado un listado que colecciona, de forma sistemática, datos publicados de adsorción de distintos gases en MOFs [29]. Cuando la adsorción en MOFs se modela utilizando métodos atomísticos, se observa con frecuencia que el área BET calculada desde la estructura cristalina ideal difiere del área BET medida en los materiales sintetizados, siendo esta última generalmente menor. Estas diferencias a menudo se atribuyen a defectos en el material real, aunque la identidad y las características de estos defectos rara vez se cuantifican. La suposición que subyace a esta escala, es que las porciones "no cristalinas" del material real no son porosas (o, más precisamente, no adsorben en superficie) [30]. El grupo en el que se ha realizado esta Tesis Doctoral tiene una gran experiencia en la preparación y modificación de CPs y MOFs, siempre utilizando tecnología de base scCO<sub>2</sub>. Se han desarrollado MOFs de las tres generaciones mencionadas. Las aplicaciones se han focalizado en procesos de adsorción y separación de gases, pero también se han tratado los usos biomédicos relacionados con la liberación de fármacos. Para determinar las propiedades de estos MOFs, muchos de ellos nuevos, así como la asignación de cada uno de estos MOFs en la generación correspondiente, fue necesario proceder a una caracterización textural exhaustiva. Es importante remarcar que, para poder cuantificar los efectos de adsorción particulares observados en estos materiales, las medidas de adsorción en MOFs se han realizado en alta resolución, es decir tomando un elevado número de puntos, tanto en la adsorción como en la desorción. Esto permite catalogar sus propiedades texturales de una forma más adecuada. Inicialmente, todos los MOFs conocidos eran microporosos. En la actualidad, se clasifican según el diámetro de sus poros, así, los MOFs con poros de hasta 2 nm de diámetro se denominan microporosos, y todos lo que estén por encima de este valor se denominan mesoporosos.

## 6.1. MOFs de primera generación [31-34]

En los MOFs de primera generación, su estructura colapsa al extraer las moléculas huésped, por lo que no muestran porosidad frente a la adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. En el grupo SFFM se han sintetizado los primeros ejemplos de MOFs nuevos de primera generación obtenidos utilizando exclusivamente tecnología basada en scCO<sub>2</sub>. Se ha trabajado con distintos materiales, de los que se destacan los MOFs basados en bipyridinas y triazinas sintetizados en scCO<sub>2</sub>. Como distintivo del grupo de investigación, se ha de mencionar que ha desarrollado un método nuevo para la síntesis de MOFs basado en el uso de scCO<sub>2</sub> como disolvente, con el objetivo de substituir los disolventes orgánicos en los métodos solvotermales. Los MOFs obtenidos en scCO<sub>2</sub> son principalmente de la primera generación, en muchos casos no son porosos y, en otros, colapsan durante el necesario proceso de activación, a alto vacío y con temperatura, previo a las medidas de adsorción de N<sub>2</sub>. Por tanto, en todos los casos los valores de volumen de poro son mínimos, indicando la formación de polímeros de coordinación densos. Se debe resaltar que, de todas formas, la medida de las propiedades texturales es imprescindible para caracterizar la tipología del material.

## 6.2. MOFs de segunda generación

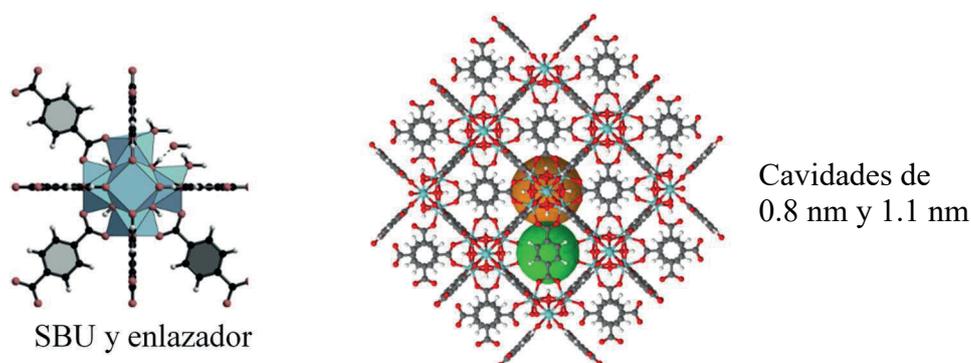
Los MOFs de segunda generación, de estructura rígida con porosidad permanente, son los más estudiados en la literatura científica. Algunos MOFs (HKUST-1, ZIF-8 o MIL-53(Al), entre otros) ya son sintetizados a escala industrial por BASF y comercializados por Sigma-Aldrich bajo el nombre general de Basolite®, aunque su implantación a nivel industrial todavía requiere de investigación. La síntesis de estos materiales a escala de laboratorio, en la mayoría de los casos, consiste en mezclar un precursor del metal, generalmente una sal, y el ligando orgánico en agua o un disolvente orgánico bajo condiciones hidrotermales o solvotermales a elevada temperatura. Este tipo de materiales también ha sido ampliamente estudiado en el grupo de SFFM, centrándonos en MOFs 3D sintetizados en mezclas binarias de líquidos iónicos y scCO<sub>2</sub> [35], ZIF-8 sintetizado en scCO<sub>2</sub>, MOFs de cúrcuma y derivados sintetizadas por solvotermal y en scCO<sub>2</sub> [36-38] y formación de materiales compuestos con ZIF-8, HKUST y NU-1000. Algunos de los MOFs más conocidos, *p.ej.*, ZIF-8 o MIL-100(Fe), se han podido preparar *in situ* utilizando tecnología de scCO<sub>2</sub>.

### 6.2.1. MOFs microporosos rígidos

A pesar del uso extendido de las zeolitas como adsorbente o tamiz molecular microporoso, la investigación en nuevos materiales cristalinos microporosos continúa con el objetivo de superar algunos inconvenientes, por ejemplo, la incorporación limitada de iones metálicos y la nula capacidad de funcionalización de las zeolitas. A este respecto, las estructuras de MOFs microporosos se han postulado como una propuesta excepcional y prometedora para el diseño y síntesis racional de materiales microporosos avanzados con extraordinarias propiedades texturales. Estos materiales constituyen una nueva vía, de gran interés, para la adsorción de gases tipo  $H_2$ ,  $CO_2$  o  $CH_4$ , y en la catálisis. A continuación, se describen las características de dos MOFs microporosos arquetípicos: el UiO-66 y el HKUST-1, ambos sintetizados y estudiados en nuestros laboratorios. La primera particularidad de estos materiales, que les diferencia de las zeolitas microporosas, es que la estructura de las paredes de los poros no es neutra, sino que está funcionalizada produciendo materiales hidrofílicos e hidrofóbicos. Como resultado, la interacción adsorbato-adsorbente es más importante que en las zeolitas y el llenado de poro no es totalmente instantáneo. Así, el llenado no finaliza a presiones relativas inferiores a 0.01 como en las zeolitas, sino a presiones ligeramente más elevadas, como se verá en el estudio de las isothermas de adsorción de  $N_2$  realizadas utilizando el ASAP2020.

#### 6.2.1.1. UiO-66 [39]

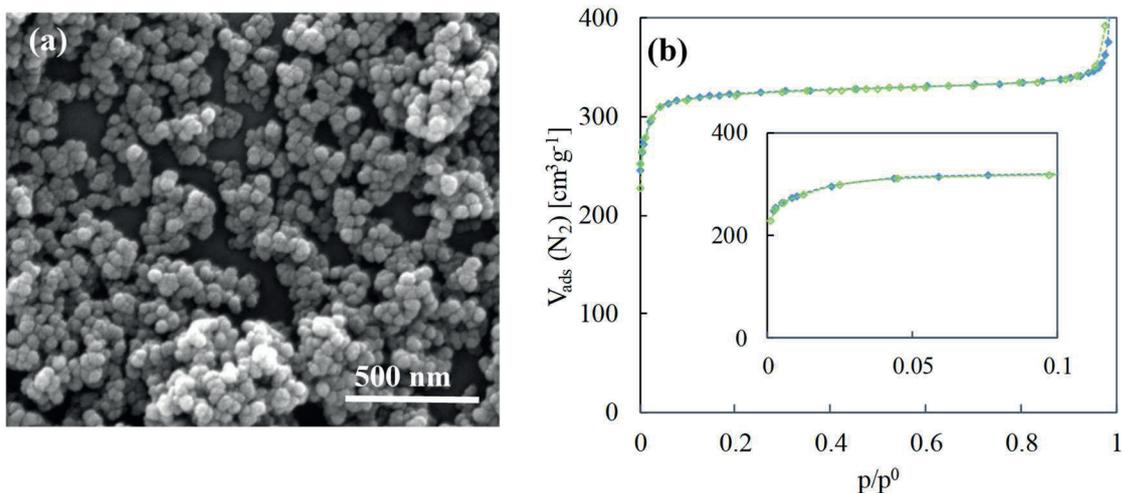
El UiO-66 (bencenodicarboxilato de zirconio,  $Zr_6O_4(OH)_4(C_8H_4O_4)$ ), siendo UiO acrónimo de *Oslo University*, es una red metalorgánica hidrofílica construida con SBU compuestas por un complejo de  $Zr^{4+}$ -O unido por ligandos de ácido tereftálico (1,4-bencenodicarboxílico) (BCD) (Fig. 12).



**Figura 12.** Representación esquemática de la estructura del MOF UiO-66.

La porosidad del UiO-66, se compone de cavidades octaédricas de 1.1 nm y cavidades tetraédricas de 0.8 nm interconectadas a través de ventanas triangulares de 0.6 nm [40]. El área superficial teórica, obtenida a partir del modelado geométrico del cristal ideal, es de  $1550 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  con un volumen de microporo de  $0.72 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Recientemente, el UiO-66, y otros MOF isoreticulares de la familia del Zr(IV), han recibido una considerable atención para ser utilizados con fines de purificación de agua, principalmente debido a la gran estabilidad del enlace Zr-O en un amplio rango de pH [41].

Para estudiar su comportamiento de adsorción, el UiO-66 se ha sintetizado en nuestros laboratorios mediante métodos solvotermales, en los que se ha hecho reaccionar oxiclорuro de zirconio ( $\text{ZrOCl}_2$ ) con BDC utilizando dimetilformamida (DMF) como disolvente. La notable basicidad del DMF actúa como agente desprotonante del BDC. El UiO-66 así obtenido es nanoparticulado, con un tamaño medio de partícula de 50 nm (Fig. 13a). Este material se ha de activar, previo a la medición de la adsorción, lo que se lleva a cabo con alto vacío y a 433 K durante 24 h. La isoterma de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  medida para este compuesto se muestra en la Fig. 13b, donde se ve que ésta es característica de un material microporoso (isoterma tipo I), ya que tiene una gran adsorción de  $\text{N}_2$  a presiones relativas bajas alcanzando, en este caso, la meseta a una presión relativa cercana a 0.05. Se diferencia de las zeolitas en donde, normalmente, la meseta se suele alcanzar a presiones relativas inferiores a 0.005.



**Figura 13.** Caracterización del MOF UiO-66: (a) imagen de microscopía electrónica de barrido de las nanopartículas, y (b) isoterma de adsorción (azul) /desorción (verde) de  $\text{N}_2$  a 77 K.

Este comportamiento en la adsorción, típico de los diversos MOFs como iremos viendo, se debe al tiempo necesario para organizar en los poros a las moléculas de

adsorbatos con momento cuadrupolar, como el del N<sub>2</sub>. En estos casos, las interacciones electrostáticas dipolo-cuadrupolo establecidas entre las paredes del adsorbente y el adsorbato son intensas, y el elevado grado de llenado conlleva un necesario reordenamiento del empaquetado de las moléculas de N<sub>2</sub>, que provoca la aparición en la isoterma de un incremento de adsorción en el rango de presiones relativas comprendido entre 0.005 y 0.05, antes de alcanzar la meseta. Este salto no conlleva histéresis con la desorción, aunque se ha de mencionar que en el caso de que aparezca, se deberá a una falta de suficientes puntos de lectura durante la medida de desorción. Por otro lado, la histéresis de adsorción observada a presiones relativas elevadas, representa a la mesoporosidad establecida por agregación de las nanopartículas de UiO-66.

Las propiedades texturales derivadas de esta isoterma se muestran en la Tabla 5. Los valores texturales experimentales y los simulados desde el cristal son similares, indicando un buen grado de cristalización para el UiO-66, a pesar de su tamaño nanométrico.

**Tabla 5.** Propiedades texturales del UiO-66 obtenidas de la medida de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

	Superficie específica aparente		Método t	Dubinin-Astakhov	
	a <sub>BET</sub>	a <sub>Lang</sub>	V <sub>mp,t</sub>	V <sub>mp,DA</sub>	d <sub>p,DA</sub>
	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	[nm]
UIO-66	1313	1379	0.46	0.60	1.5

### 6.2.1.2. HKUST-1 [42]

El HKUST-1, acrónimo de *Hong Kong University of Science and Technology*, también llamado MOF-199 (benceno-tri-carboxilato de cobre o Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>), fue desarrollado en 1999 y es, actualmente, uno de los MOFs más estudiados y utilizados a nivel comercial [43].

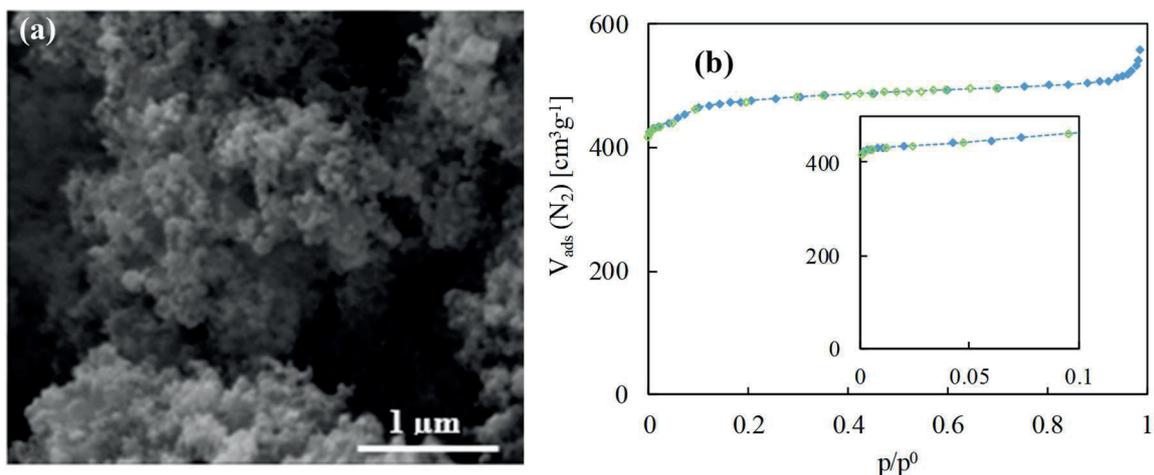
La estructura del HKUST-1 está compuesta por dos grupos de iones Cu<sup>2+</sup>, los cuales están coordinados con cuatro grupos carboxílicos, formando una SBU denominada rueda de paletas (*paddel wheel*), con fórmula Cu<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (Fig. 14). Estos cobres están unidos por el ligando orgánico ácido 1,3,5-benceno tricarboxílico (BTC). Este MOF contiene una distribución de tamaño de poro bimodal, caracterizada por canales de 0.9 nm de diámetro y poros pequeños con un tamaño de 0.35 nm. El área superficial específica aparente calculada para el cristal libre de defectos, es de 2153 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> con un volumen de poro superior a 0.8 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> [44].



**Figura 14.** Representación esquemática de la estructura del HKUST-1.

El HKUST-1 activado, es decir, después de eliminar el disolvente de síntesis del interior de los poros sin pérdida de cristalinidad, contiene centros metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  insaturados coordinativamente accesibles. Este MOF ha demostrado una notable capacidad en los procesos de adsorción y separación de gases [45].

El HKUST-1 está en la actualidad comercializado por BASF como Basolite C300. Sin embargo, el HKUST-1 utilizado para el análisis de adsorción en esta tesis ha sido preparado en nuestros laboratorios utilizando métodos solvotermales, ya que esto nos permite un mayor control de sus características. Para ello se ha mezclado en un disolvente, formado por [DMF:agua:etanol],  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{H}_3\text{BTC}$  y se ha añadido un exceso de una sal alcalina (acetato de sodio) para frenar el crecimiento cristalino y provocar la precipitación de partículas nanométricas. Las nanopartículas de HKUST-1 así obtenidas, de unos 20 nm de diámetro (Fig. 15a), tienen los poros llenos de disolvente, que se elimina por activación a 433 K durante 24 h sometiendo la muestra a alto vacío. La homogeneidad textural de los poros de HKUST-1 se refleja en la obtención de una isoterma tipo I de adsorción de  $\text{N}_2$  (Fig. 15b), que indica microporosidad y poros de tamaño uniforme, concordante con la estructura del HKUST-1. En este caso, la meseta de la isoterma se establece a presiones relativas del orden de 0.1.



**Figura 15.** Caracterización del HKUST1: (a) imagen de microscopia de barrido de las nanopartículas, y (b) isoterma de adsorción (azul) / desorción (verde) de N<sub>2</sub> a 77 K.

A partir de esta isoterma, se han calculado los parámetros texturales de la muestra (Tabla 6), que coinciden aproximadamente con los calculados teóricamente.

**Tabla 6.** Propiedades texturales del HKUST-1 obtenidas de la medida de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

	Superficie específica aparente		Método t	Dubinin-Astakhov	
	$a_{\text{BET}}$	$a_{\text{Lang}}$	$V_{\text{mp,t}}$	$V_{\text{mp,DA}}$	$d_{\text{p,DA}}$
	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	[nm]
HKUST-1	1864	1892	0.63	0.70	0.83

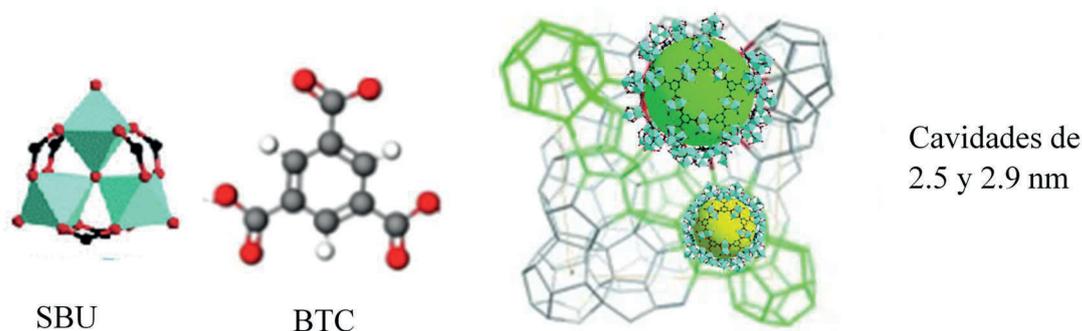
### 6.2.2. MOFs mesoporosos rígidos

La mayoría de los MOFs descritos hasta la fecha tienen tamaños de poro en el rango de los microporos, con altos valores de área superficial. Mientras que los valores elevados de área de superficie son deseables para aplicaciones relacionadas con adsorción y catálisis, tales poros estrechos reducen la velocidad de transferencia de masa. Por el contrario, los MOFs con cavidades en el rango de mesoporos (> 2 nm), a pesar de presentar valores de área superficial más bajos que los homólogos microporosos, tienen la ventaja del alto volumen de poro que permite la inclusión de moléculas grandes. Sin embargo, el desarrollo de estos MOFs no está exento de problemas, entre ellos el hecho de que cuando los tamaños de los poros entran en el régimen mesoporoso, el MOF tiende a colapsar. Por esta razón, se conocen muchos menos MOFs mesoporosos que

microporosos. En esta Tesis, abordaremos las propiedades texturales de dos tipos de MOFs, el MIL-100 y el NU-1000, ambos sintetizados en nuestro laboratorio.

### 6.2.2.1. MIL-100 [46]

Los carboxilatos (ácidos carboxílicos aromáticos) metálicos micro y mesoporosos, denominados MIL-n (MIL por *Materiaux de l'Institut Lavoisier* de Versailles), asociados con las investigaciones llevadas a cabo por G. Férey en la primera década del siglo XXI, se construyen utilizando cationes trivalentes, tales como vanadio (III), cromo (III), hierro (III), aluminio (III), galio (III) o indio (III) [47]. Estos MOFs, de marco abierto, se asemejan en parte a las topologías de las zeolitas, pero difieren en la química de superficie, la densidad y el tamaño de los poros, y por tanto en sus propiedades y aplicaciones. Entre ellos, destaca la familia MIL-100 de MOFs mesoporosos. Específicamente, el trimesato de hierro(III), MIL-100(Fe) cristalino, ha despertado un enorme interés en aplicaciones de administración controlada de fármacos que involucran a grandes moléculas huésped (*p.ej.*, fármacos, ácidos nucleicos, enzimas), ya que estos MOFs son biocompatibles. El MOF de MIL-100 se construye a partir de supertetraedros híbridos, generados por la coordinación de trímeros oxocéntricos de octaedros de hierro (III) con ácido trimésico. Los supertetraedros híbridos se ensamblan, por repetición regular, en una arquitectura micro y mesoporosa cristalina. Esta estructura rígida contiene dos tipos de cavidades mesoporosas interconectadas accesibles por ventanas microporosas, las cavidades mesoporosas pequeñas (2.5 nm) delimitadas por aperturas pentagonales de 0.56 nm y las cavidades mesoporosas más grandes (2.9 nm) accesibles también a través de aperturas hexagonales más grandes de 0.86 nm (Fig. 16).

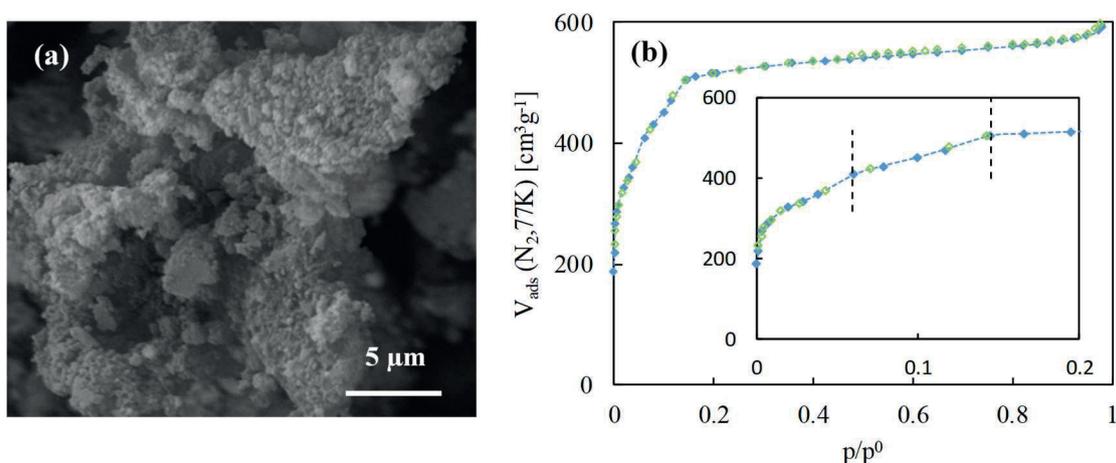


**Figura 16.** Representación esquemática de la estructura del MIL-100.

Además, cada trímero de hierro posee dos sitios metálicos coordinativamente insaturados accesibles, capaces de coordinar una amplia gama de especies dipolares o

cuadripolares. Debido a su estructura rígida y regular, el cristal ideal del MIL-100(Fe) presenta una elevada superficie específica ( $2400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y volumen de poro ( $1.2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ).

En este trabajo, el MIL-100(Fe) se ha sintetizado siguiendo un método hidrotermal, en el que cloruro de hierro(III) ( $\text{FeCl}_3$ ) y el ácido trimésico se hacen reaccionar en agua a 403 K. Se obtiene así un sistema nanoparticulado de cristales con diámetros de 80-100 nm (Fig. 17a). La Fig. 17b muestra la isoterma de adsorción obtenida para el compuesto MIL-100(Fe), donde se puede ver que el perfil es similar al de un material microporoso.



**Figura 17.** Caracterización del MIL-100: (a) imagen de microscopía electrónica de barrido, y (b) isoterma de adsorción (azul) / desorción (verde) de  $\text{N}_2$ .

**Tabla 7.** Propiedades texturales de la muestra de MIL-100(Fe) obtenidas de la medida de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K.

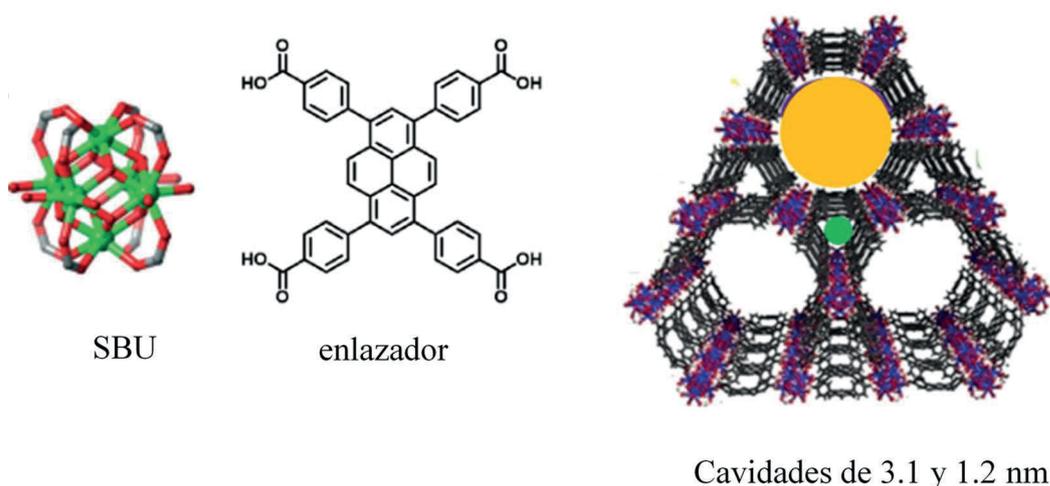
	Superficie específica aparente		Método t	Dubinin-Astakhov	
	$a_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	$a_{\text{Lang}}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	$V_{\text{mp,t}}$ [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]	$V_{\text{mp,DA}}$ [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]	$d_{\text{p,DA}}$ [nm]
MIL-100(Fe)	1997	2478	0.72	0.56	1.8

Para estos compuestos de mesoporo pequeño y con conexiones de microporos entre los mesoporos, los procesos de llenado de microporo y de fisisorción en mesoporos por adsorción en monocapa a bajas presiones no se pueden separar en la isoterma, por lo que no muestran isothermas de tipo IV, típica de los materiales mesoporosos. La isoterma presenta dos cambios de pendiente significativos a presiones relativas bajas, el primero a 0.07 y el segundo a 0.15, correspondientes al reordenamiento del  $\text{N}_2$  en relación al llenado de los poros de 2.5 y 2.9 nm, respectivamente. Durante la desorción no se produce

histéresis, indicando que los escalones no son debidos a ningún tipo de condensación capilar durante el llenado. Las propiedades texturales derivadas de esta isoterma se muestran en la Tabla 7.

#### 6.2.2.2. NU-1000

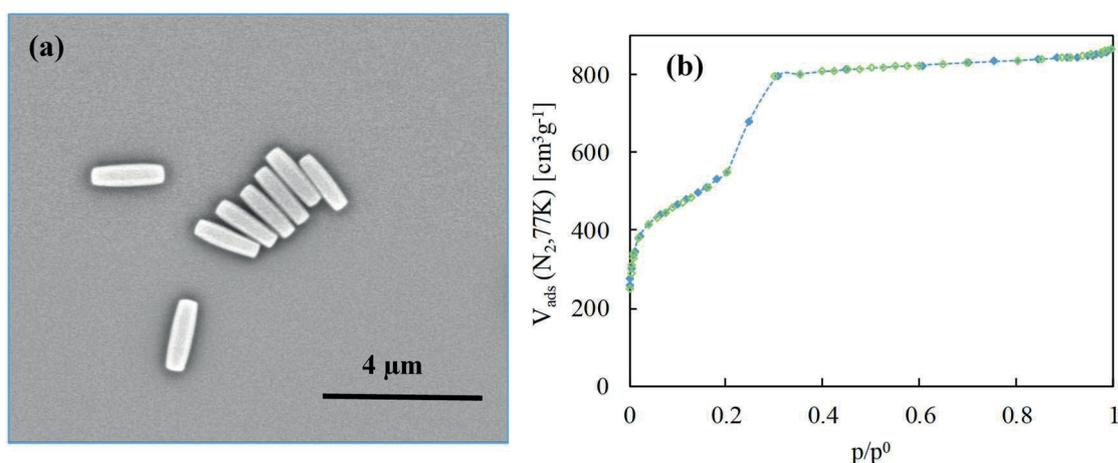
Como se ha comentado para el HKUST-1, los MOFs que contienen nodos de zirconio, con fuertes enlaces O-Zr, son especialmente útiles por su excepcional estabilidad térmica, química y mecánica. Por lo tanto, estos materiales son adecuados en muchas reacciones catalíticas que se llevan a cabo en medios acuosos, o para procesos que requieren agentes químicos agresivos que incluyen altas temperaturas. Uno de estos MOFs, descrito recientemente, es el NU-1000 mesoporoso. Sintetizado por primera vez por el grupo de O.K. Farha [48]. El NU-1000, es un MOF con nodos de hexazirconio ( $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{8+}$ ) que están conectados a través del enlazador tetratópico 1,3,6,8-tetrakis(ácido p-benzoico)pireno. La estructura final contiene dos tipos de canales, uno de prisma hexagonal, con un diámetro de poro de 3.1 nm, con grupos hidroxilo orientados hacia adentro, y otro con geometría de prisma triangular, con un diámetro de poro de 1.2 nm (Fig. 18). Estos canales están conectados por ventanas ortogonales de 1x0.8 nm. Para este MOF se ha calculado una superficie específica de  $2320 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y un volumen de poro de  $1.4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , utilizando el método de simulación de Monte Carlo.



**Figura 18.** Representación esquemática de la estructura del NU-1000.

El NU-1000 ha sido sintetizado en nuestro laboratorio utilizando un método solvotermal en el que el  $\text{ZrOCl}_2$  se hace reaccionar con el enlazador de base pireno en

DMF a 373-383 K, utilizando ácido trifluoroacético para controlar el tamaño y producir un sistema de partículas monodisperso. El resultado es la precipitación de partículas cilíndricas con un tamaño de  $2 \times 0.5 \mu\text{m}$  (Fig. 19a). La isoterma de adsorción se muestra en la Fig. 19b. Esta isoterma ha sido descrita como de tipo IVb, correspondiente a un proceso de adsorción/desorción reversible que ocurre en mesoporos pequeños en la zona de presión relativa de 0.2 a 0.3, es decir por debajo del punto de condensación del  $\text{N}_2$  a 77 K. Esta isoterma también tiene un componente importante relativo a un material microporoso (isoterma tipo I), con elevada adsorción a presiones relativas inferiores a 0.05.



**Figura 19.** Caracterización del NU-1000: (a) imagen de microscopía electrónica de barrido de las partículas, y (b) isoterma de adsorción (azul) / desorción (verde) de  $\text{N}_2$  a 77 K.

En la Tabla 8 se muestran las propiedades texturales calculadas sobre esta isoterma. En este caso, la aplicación de la ecuación DA no da resultados pertinentes debido a mezcla de micro y mesoporosidad del sistema. Se ha aplicado el método t para calcular la microporosidad y el BJH para estimar la mesoporosidad.

**Tabla 8.** Propiedades texturales de la muestra NU-1000 obtenidas de la medida de adsorción de  $\text{N}_2$ .

	Superficie específica aparente		Método t	BJH	
	$a_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	$a_{\text{Lang}}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	$V_{\text{mp,t}}$ [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]	$V_{\text{BJH}}$ [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]	$d_{\text{p,BJH}}$ [nm]
NU-1000	1 957	2 764	0.17	1.51	2.5

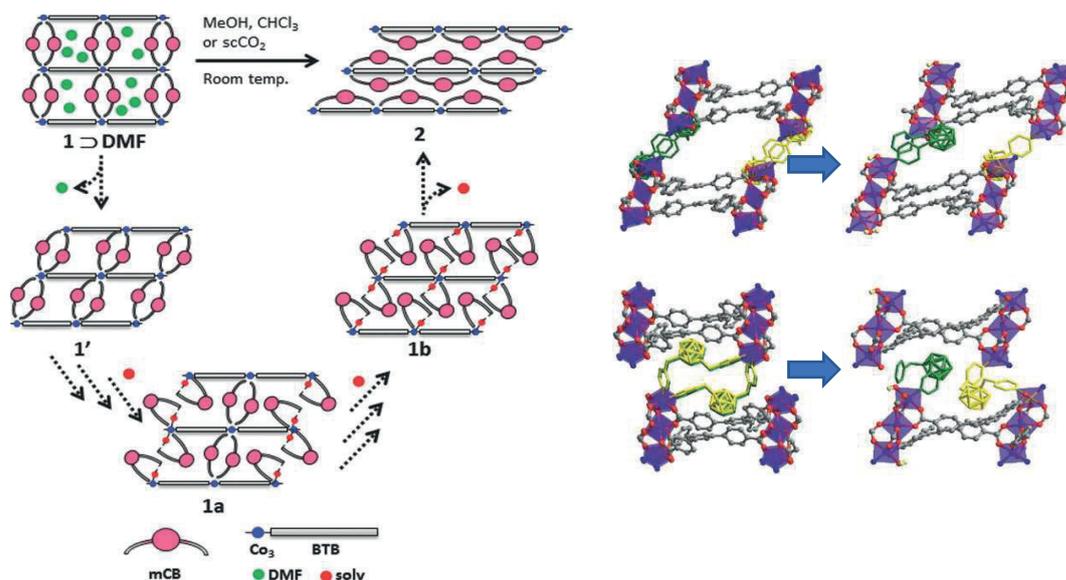
### 6.3. MOFs de tercera generación

Una característica muy particular observada en los MOFs de tercera generación, es la flexibilidad en la estructura dada por el componente orgánico que, frente a diversos estímulos externos (presencia de moléculas huésped, cambios en la presión o en la temperatura), induce variaciones en el tamaño de poro. Este fenómeno, para nada habitual en zeolitas y otros materiales microporosos rígidos, es específico de MOFs con flexibilidad estructural [49]. El comportamiento de los MOFs sometidos a presión es muy variado, siendo su respuesta a los estímulos mecánicos extensa. La presión no es un componente escalar, como la temperatura y, por lo tanto, se puede aplicar de manera isotrópica o anisotrópica, y la respuesta del cristal también puede ser anisotrópica. Así, la presión se puede aplicar directamente de forma anisotrópica mediante técnicas de nanoindentación, o isotrópicamente mediante un fluido transmisor de presión. En el caso de los MOFs porosos, el fluido puede penetrar en los poros del material, en cuyo caso la respuesta es más compleja, debido tanto a la intrusión del fluido dentro de los poros como a la tensión mecánica creada en la estructura. Los fenómenos no lineales, como las transiciones estructurales inducidas por la presión y la deformación, son relativamente comunes en los MOFs flexibles, y serán tratadas en esta sección, aplicándolos a ejemplos específicos estudiados en nuestro laboratorio.

La combinación de una alta porosidad y flexibilidad mostrada por muchos MOFs, produce comportamientos de respuesta a la adsorción muy interesantes. En la literatura, se pueden encontrar muchas descripciones de MOFs que muestran transformaciones cristalográficas significativas después de la adsorción (o desorción) de gases o líquidos. Estas transformaciones pueden ser irreversibles o reversibles.

#### 6.3.1. Transformación monocristal-monocristal [50]

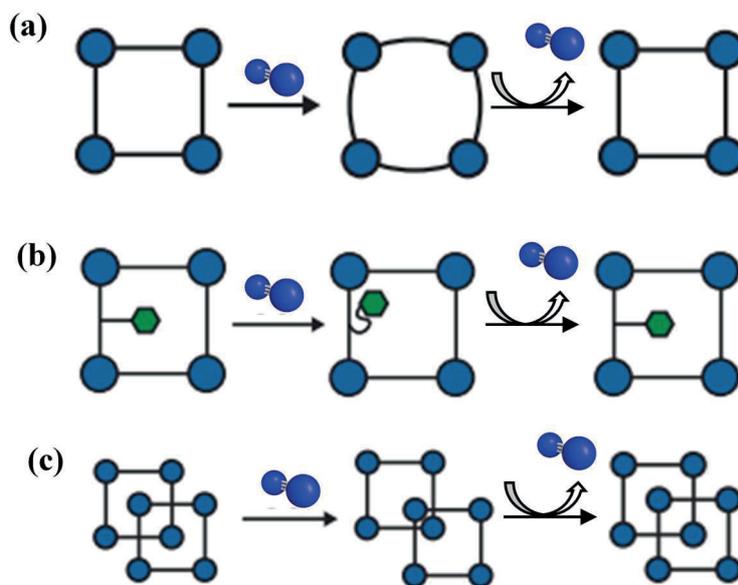
En el caso de las transformaciones irreversibles, destacan las transformaciones sólido-sólido de estructura cristalina a estructura cristalina o de monocristal a monocristal. Un ejemplo de este comportamiento se ha descubierto en nuestro laboratorio estudiando un MOF con enlazador carborano (mCB) y metal cobalto(II). Al manipular las interacciones huésped-huésped entre diferentes disolventes (MeOH, CHCl<sub>3</sub> o scCO<sub>2</sub>) la estructura 3D porosa del monocristal 1, induce una transición de fase generando una nueva estructura 2D no porosa para el monocristal 2, sin pérdida de los enlazadores de carborano (Fig. 20).



**Figura 20.** Representación de la transformación de fase que ocurre en el monocristal-1 al adsorber distintos disolventes y transformarse en el monocristal-2.

### 6.3.2. Transformaciones reversibles

En el caso de las transformaciones reversibles, la flexibilidad de los MOFs permite cambios estructurales reversibles en una escala sin precedentes tras la adsorción y la desorción, ya que muchos materiales muestran cambios de volumen del 40 % y superiores.

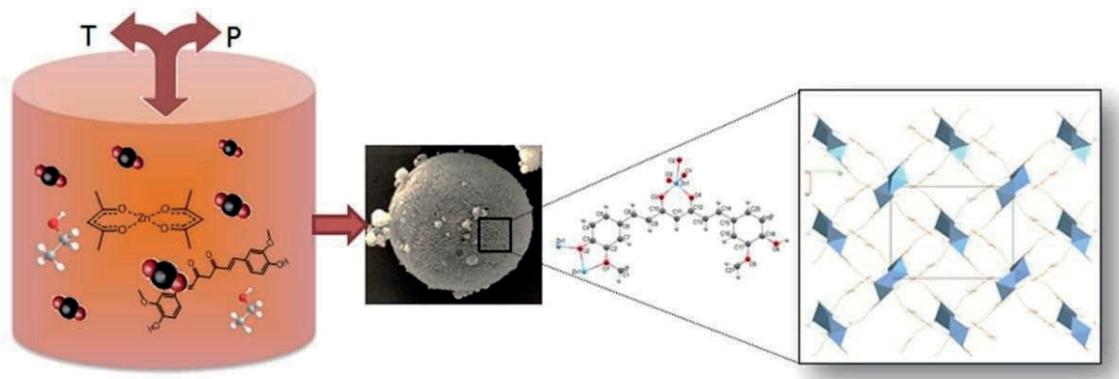


**Figura 21.** Representación esquemática de transiciones inducidas por la adsorción y la desorción de pequeñas moléculas, como el  $N_2$ : (a) *swelling*, (b) *gate opening* inducido por la existencia de ligandos con movimiento dinámico, y (c) *gate opening* causado por la deformación de la red cristalina.

La naturaleza de las transiciones estructurales observadas es variada y puede incluir el comportamiento de hinchado (*swelling*) o el de apertura de puerta (*gate opening*), denominándose en general de respiración (*breathing*) cuando se recupera la estructura durante la desorción, como se ilustra en la Fig. 21 [51]. El fenómeno de *gate opening* ha sido estudiado en esta tesis con respecto a la adsorción de N<sub>2</sub> en diversos MOFs sintetizados en nuestros laboratorios. Como se verá, los mecanismos para lograr estas transiciones pueden implicar sólo cambios de orientación de alguno de los grupos funcionales que rodean la estructura del poro (sc-CCMOF-1, ZIF-8) o una transformación masiva de la estructura reticular subyacente, *p.ej.*, de la celda unidad (3-tptMOF).

### 6.3.2.1. sc-CCMOF-1 [52]

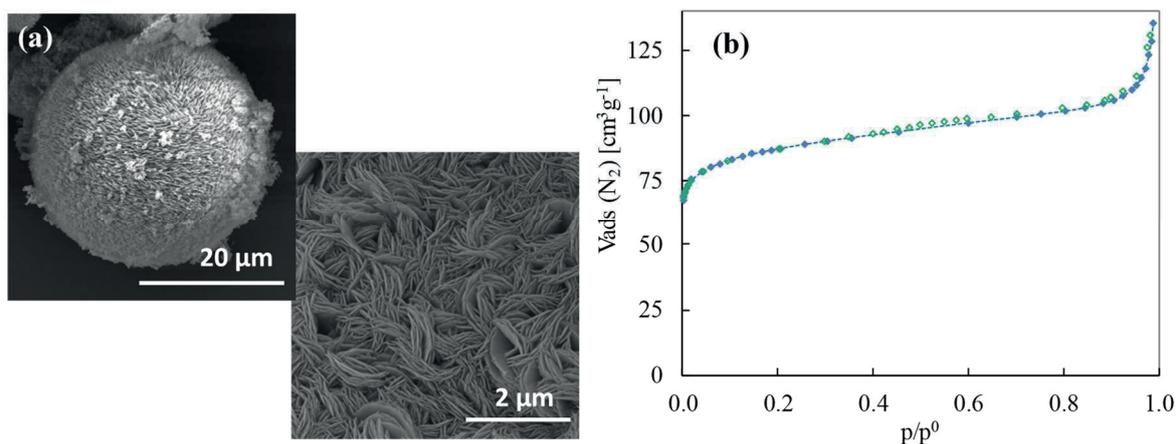
En muchos casos, el comportamiento de *gate opening* da como resultado una expansión pequeña y continuada en el volumen de poro. Este es el comportamiento del MOF de cúrcuma sc-CCMOF-1, desarrollado y sintetizado en nuestros laboratorios utilizando tecnología supercrítica. Este MOF se ha sintetizado directamente en scCO<sub>2</sub> a 20 MPa y 313 K, haciendo reaccionar cúrcuma (CCM, (1E,6E)-1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona) y zinc acetilacetonato (Zn(acac)<sub>2</sub>) (Fig. 22).



**Figura 22.** Síntesis en scCO<sub>2</sub> del MOF sc-CCMOF-1.

Se cristalizaron esferulitos esféricos micrométricos constituidos por láminas nanométricas (Fig. 23a). En su estructura, la celda unidad contiene cuatro moléculas de CCM y cuatro átomos de Zn. Como efecto de la simetría, los átomos de metal se agrupan en dos pirámides trigonales de ZnO<sub>5</sub> que comparten los bordes, construyendo así SBU tipo Zn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Cada SBU está conectado por enlaces covalentes a cuatro aniones CCM que actúan como puentes entre pares de grupos de metales. La CCM está doblemente

desprotonada, con una carga negativa en el grupo enólico central y la otra en un grupo fenólico terminal. Las muestras procesadas de sc-CCMOF-1 presentan una isoterma de tipo I (Fig. 23b), con características de un material con poros micrométricos, y solo una pequeña contribución de mesoporos asignados a los espacios entre láminas en las macropartículas. Las medidas de adsorción realizadas con N<sub>2</sub> se llevaron a cabo después de activar el MOF en vacío a 393 K durante 24 h.



**Figura 23.** Caracterización del sc-CCOF-1: (a) imágenes de microscopía electrónica de barrido de las partículas, y (b) isoterma de adsorción (azul) / desorción (verde) de N<sub>2</sub>.

El área superficial específica dio valores en el orden de 300-350 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, de los cuales aproximadamente unos 250 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> correspondieron a microporos, con volúmenes de poro en el orden de 0.10-0.15 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> (Tabla 9).

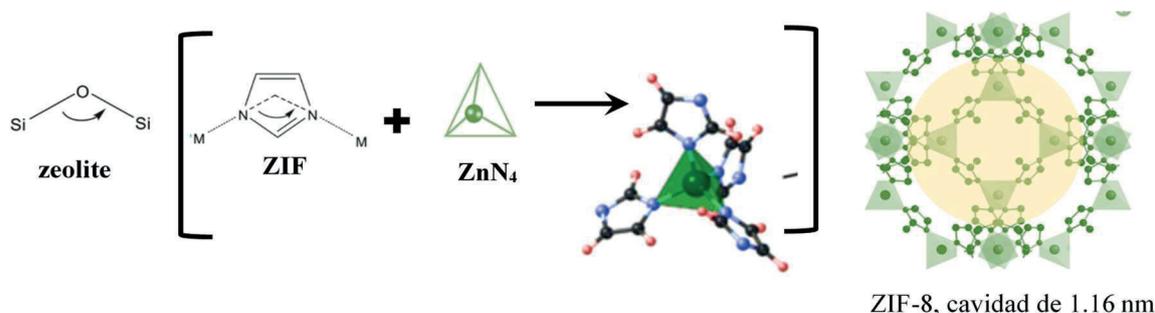
**Tabla 9.** Propiedades texturales de la muestra sc-CCMOF-1 obtenidas de la medida de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

	Superficie específica aparente		Método t	Dubinin-Astakhov	
	a <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	a <sub>Lang</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>mp,t</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>mp,DA</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	d <sub>p,DA</sub> [nm]
sc-CCMOF-1	330	357	0.09	0.14	1.3

Sin embargo, la estructura de esta muestra presentó un espacio vacío insignificante para la adsorción de N<sub>2</sub> cuando se simuló la estructura con el programa *Mercury*, mostrando solo huecos aislados. Por tanto, encontramos difusión de N<sub>2</sub> en un sólido sin porosidad teórica ya que sólo contiene huecos no interconectados. Esta difusión ha de estar dominada por cambios estructurales transitorios locales, que no van acompañados



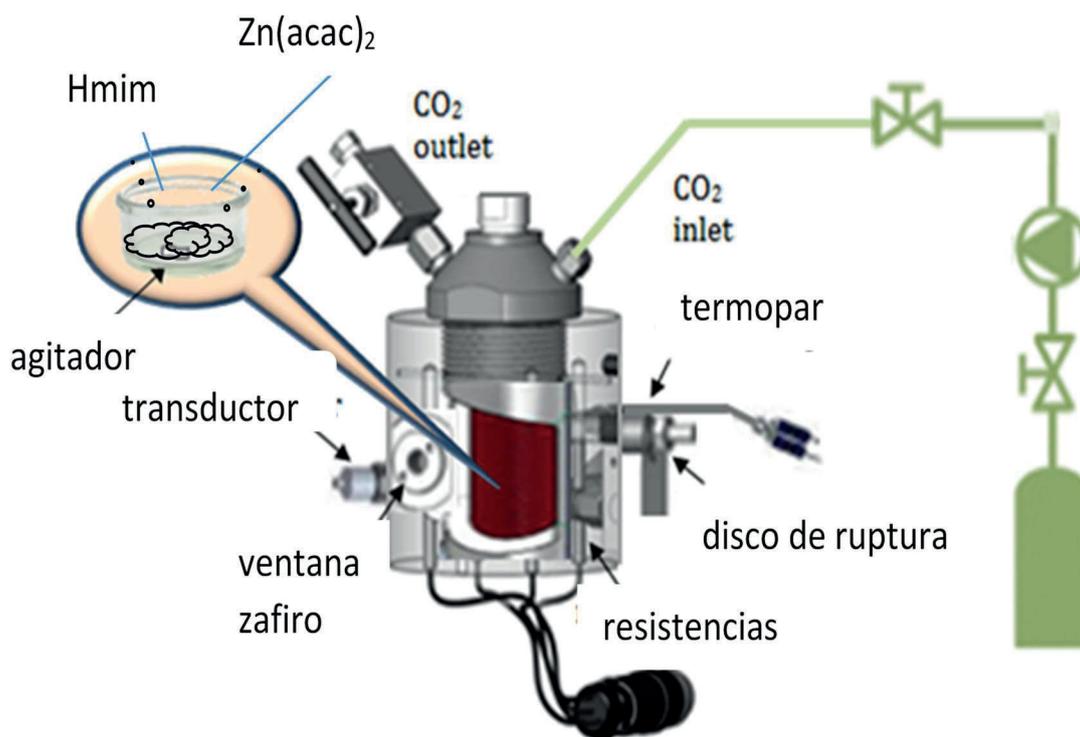
hidrotérmica y química que la mayoría de los MOFs. Por lo tanto, los ZIFs pueden combinar las ventajas de las zeolitas y los MOFs para aplicaciones tales como la adsorción y separación de gases y también en la catálisis. Los ZIFs están constituidos por iones metálicos ( $M = Zn^{+2}$  o  $Co^{+2}$ ) unidos a cuatro grupos imidazol (Im). Cada Im se coordina por dos iones metálicos a través de los átomos de nitrógeno. El ángulo que forman M-Im-M es de  $145^\circ$ , similar al ángulo Si-O-Si en zeolitas, además de tener topologías tetraédricas idénticas a las zeolitas (Fig. 25). Particularmente, el ZIF-8 (2-metilimidazol de zinc,  $C_8H_{10}N_4Zn$ ), el MOF más estudiado de esta familia, es hidrofóbico con topología tipo sodalita formado por seis anillos, y con cavidades internas de 1.16 nm de diámetro, pero con un tamaño de apertura de poro de solo 0.34 nm. El área superficial calculada sobre el monocristal (perfecto) es de  $1\,950\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  con un volumen de poro de  $0.66\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ .



**Figura 25.** Comparación de las estructuras de la zeolita y los ZIFs.

El ZIF-8 se comercializa con el nombre de Basolite Z1200 por BASF. Sin embargo, y por las mismas razones que los MOFs descritos anteriormente en esta tesis, se ha preferido sintetizarlo en nuestros laboratorios, en este caso aplicando un método supercrítico desarrollado por el grupo SFFM. Resumidamente, la síntesis consiste en hacer reaccionar acetilacetato de zinc ( $Zn(acac)_2$ ) y 2-metilimidazol (Hmim) en un reactor de alta presión, a 20 MPa y 313 K (Fig. 26).

Con esta técnica se precipitan sistemas de partículas de ZIF-8 de aproximadamente 100 nm (Fig. 27a). El material se activa a vacío y a 393 K durante 24 h previo a las medidas de adsorción de  $N_2$ . La isoterma obtenida nos remite a los materiales microporosos, ya que presenta una elevada adsorción a presiones relativas muy bajas (Fig. 27b), aunque con ciertas peculiaridades a bajas presiones relativas que se comentará seguidamente.

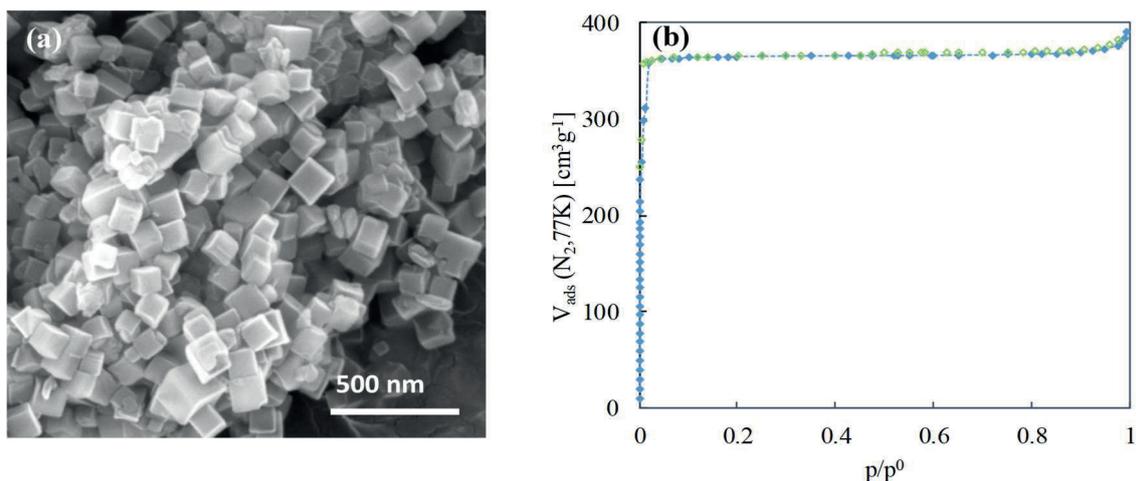


**Figura 26.** Representación esquemática del sistema de alta presión utilizado para la cristalización de ZIF-8 en  $scCO_2$ .

Para muchos MOFs flexibles, el fenómeno de *breathing* muestra un proceso de *gate opening* brusco, donde a una presión de gas dada el material adsorbe repentinamente una cantidad elevada de gas, lo que resulta en un escalón pronunciado en la isoterma de adsorción. Para el ZIF-8, el origen de esta adsorción es la dinámica rotacional reversible de grupos funcionales producido por la presencia/ausencia de una molécula huésped, sin cambios en el volumen total de la celda unidad.

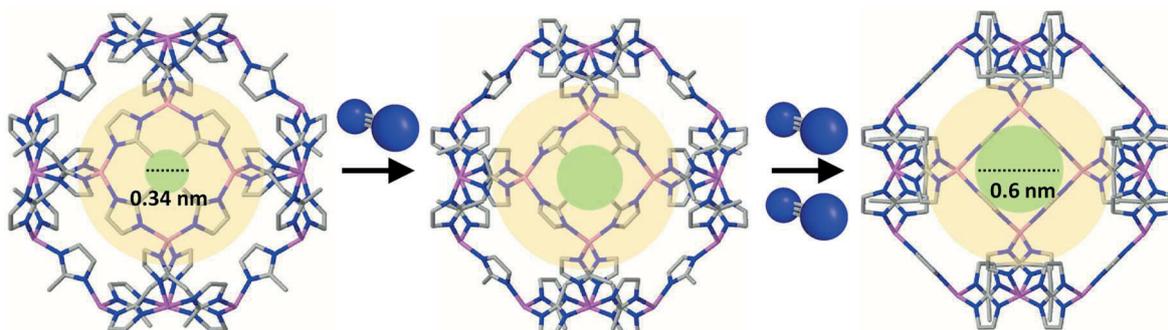
**Tabla 10.** Propiedades texturales del ZIF-8 obtenidas de la medida de adsorción de  $N_2$  a 77 K.

	Superficie específica aparente		Método t	Dubinin-Astakhov	
	$a_{BET}$	$a_{Lang}$	$V_{mp,t}$	$V_{mp,DA}$	$d_{p,DA}$
	$[m^2g^{-1}]$	$[m^2g^{-1}]$	$[cm^3g^{-1}]$	$[cm^3g^{-1}]$	$[nm]$
<b>ZIF-8</b>	1510	1539	0.55	0.47	1.7



**Figura 27.** Caracterización del ZIF-8: (a) imagen de microscopía electrónica de barrido de las partículas, y (b) isoterma de adsorción (azul) / desorción (verde) de  $N_2$ .

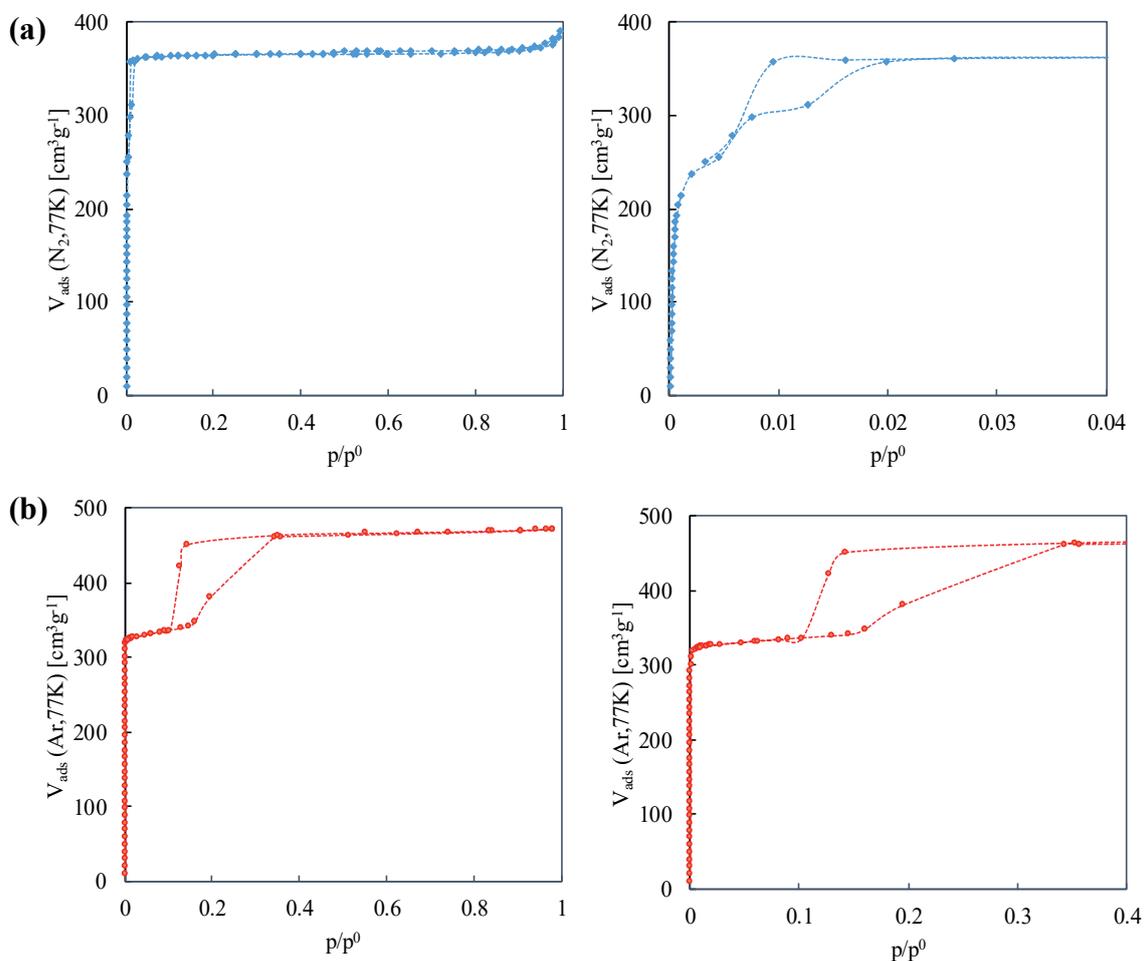
Específicamente, el ZIF-8 presenta un efecto oscilante de las subunidades de imidazolato dirigidas hacia los poros, que permite o bloquea el alojamiento de moléculas huésped (Fig. 28). Por lo que, el ZIF-8 sometido a condiciones particulares de estímulo externo puede aumentar la apertura de la ventana desde 0.34 nm hasta *aprox.* 0.6 nm [55].



**Figura 28.** Apertura de las ventanas de 0.34 nm que conectan las cavidades internas del ZIF-8, mediante rotación de los grupos imidazol inducida por la adsorción de  $N_2$ , hasta un diámetro de *aprox.* 0.6 nm.

La ampliación de la isoterma a presiones relativas bajas, nos indica que este material muestra un comportamiento anómalo con histéresis en esta zona (Fig. 29a). De acuerdo con la literatura, el primer cambio de pendiente observado para el ZIF-8 a presiones relativas de 0.02, corresponde al reordenamiento de las moléculas de  $N_2$ , el cual se dificulta debido a la presencia de interacciones electrostáticas fuertes entre la estructura del ZIF-8 y el momento cuadrupolar del  $N_2$ .

Comprobamos que, utilizando un gas electrónicamente neutro, como el Ar, este cambio de pendiente no tiene lugar (Fig. 29b).

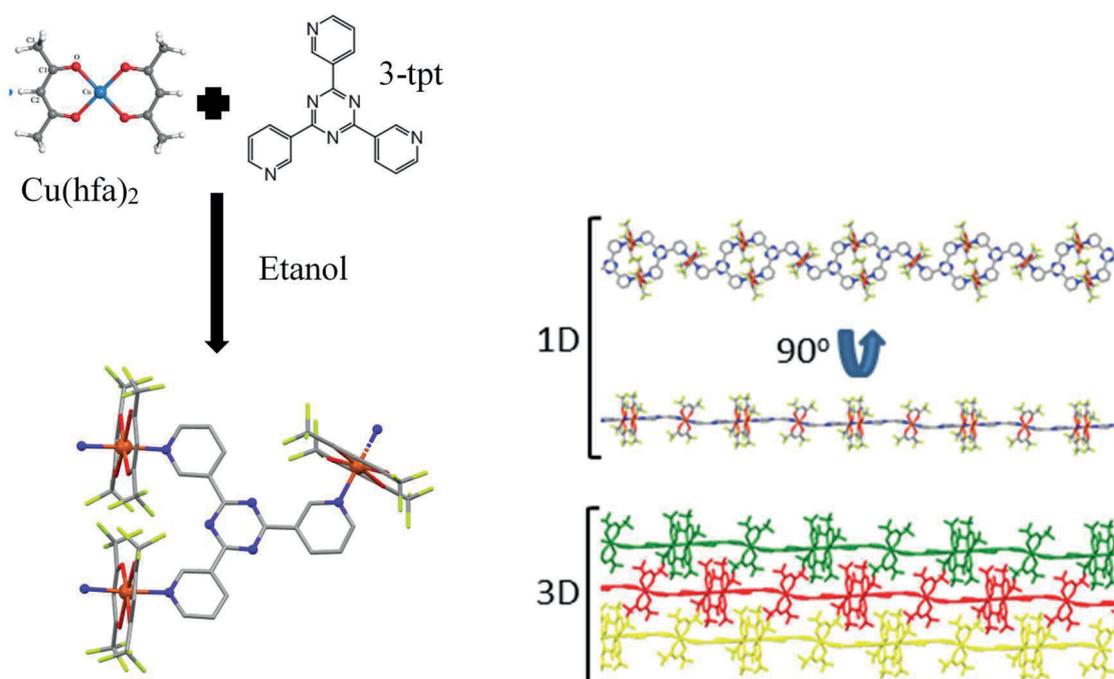


**Figura 29.** Isothermas de adsorción/desorción presentadas por el ZIF-8 para: (a) N<sub>2</sub>, y (b) Ar.

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y Ar de alta resolución que se han adquirido para el ZIF-8, muestran la presencia de un segundo escalón a presiones relativas de 0.01 (~1 Pa) para el N<sub>2</sub> y 0.16 (~4 Pa) para el Ar. Este segundo escalón representa la apertura de las ventanas por rotación del imidazol, y revela un comportamiento de desorción con histéresis. Este estudio también demuestra que el comportamiento de adsorción escalonada, se define por la disposición de empaquetamiento del adsorbato dentro del huésped, que depende de la polarizabilidad y del tamaño, y que a su vez determina cómo se distribuyen las moléculas de gas adsorbidas dentro de las cavidades y controlan la apertura inducida por gas de la estructura ZIF-8 [56].

### 6.3.2.3. 3-tptMOF [57]

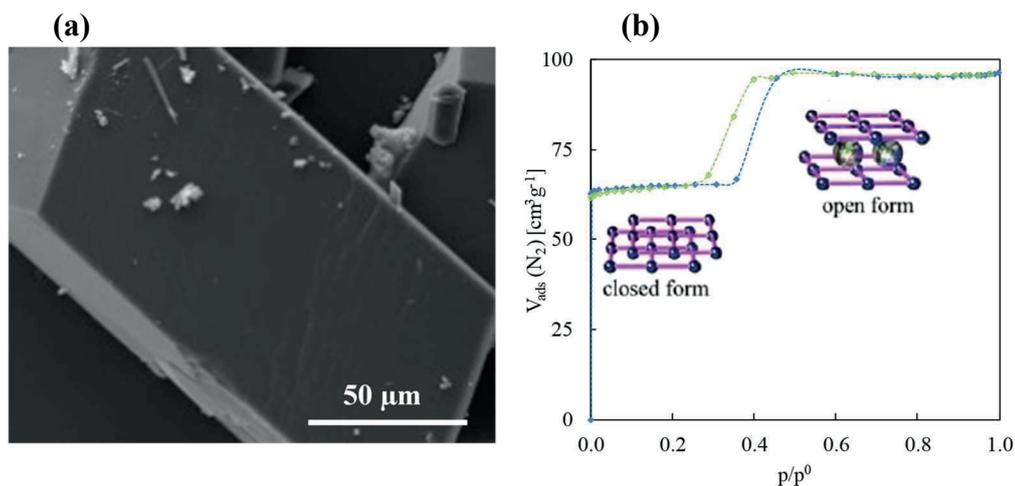
En muchos ejemplos publicados de MOFs flexibles con comportamiento de *gate opening*, se manipulan los cambios en la densidad del cristal a través de cambios en la celda unidad. Este es el caso del 3-tptMOF sintetizado en nuestros laboratorios, utilizando etanol como disolvente y hexafluoroacetilacetato de cobre ( $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ ), se le hizo reaccionar con el ligando 2,4,6-tris(3-piridil)-1,3,5-triazina (3-tpt). La Fig. 30 muestra la estructura cristalográfica elucidada con radiación de rayos-X para este nuevo MOF.



**Figura 30.** Síntesis y estructura cristalográfica elucidada para el compuesto 3-tptMOF mostrando la unidad asimétrica, y la coordinación en 1D y 3D.

Esta estructura se ha podido obtener por técnicas de análisis de monocristal, ya que los cristales obtenidos son micrométricos (Fig. 31a). La unidad asimétrica involucra 1.5 nodos metálicos de  $\text{Cu}(\text{hfa})_2$  y una unidad de 3-tpt. La celda unidad contiene dos de estas unidades y seis moléculas de agua adsorbida. El 3-tpt actúa aquí como un enlazador tridentado. La isoterma de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  obtenida para el compuesto 3-tptMOF en el equipo ASAP2020 (Fig. 31b), después de activarlo a vacío a 333 K durante 24 h, muestra dos escalones durante la adsorción e histéresis durante la desorción. El primer episodio de adsorción se produce en la región de muy baja presión relativa ( $< 0.001$ ) correspondiente a un material microporoso, y está seguido por una meseta.

A la presión relativa de 0.36 (final de la primera meseta), el volumen de poro estimado es de  $0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , con una superficie aparente de microporos de  $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Después de este valor de presión relativa, el espacio accesible para la adsorción de  $\text{N}_2$  se incrementa repentinamente, dando una nueva meseta. Así, a la presión relativa de 0.99 (final de la segunda meseta), el valor del volumen de poro ha aumentado hasta  $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Además, los caminos de adsorción y desorción en la isoterma difieren considerablemente, mostrando un bucle de histéresis cinético que se cierra a una presión relativa de 0.27.

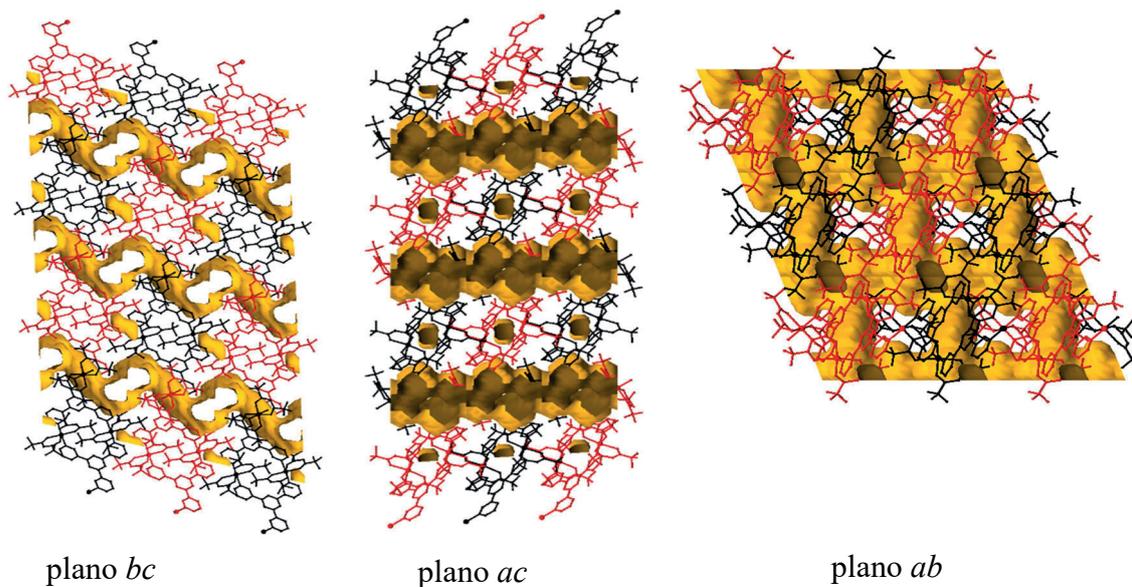


**Figura 31.** Caracterización del 3-tptMOF: (a) imagen de microscopía electrónica de barrido de las micropartículas, y (b) isoterma de adsorción (azul) / desorción (verde) de  $\text{N}_2$ .

Los bucles de histéresis amplios y claramente resueltos observados durante la adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, se han asignado con frecuencia a la presencia de mesoporos (isoterma de tipo IVa de la IUPAC). Sin embargo, en el compuesto 3-tptMOF esta histéresis no se corresponde con condensación en mesoporos, ya que los valores de presión relativa de la zona de histéresis (0.36-0.27) son mucho más bajos que el correspondiente al punto de condensación del  $\text{N}_2$  a 77 K (*aprox.*, 0.42), y como consecuencia, el  $\text{N}_2$  no pudo condensar. Además, la determinación estructural cristalográfica realizada no muestra la presencia de mesoporos, sino solo de microporos.

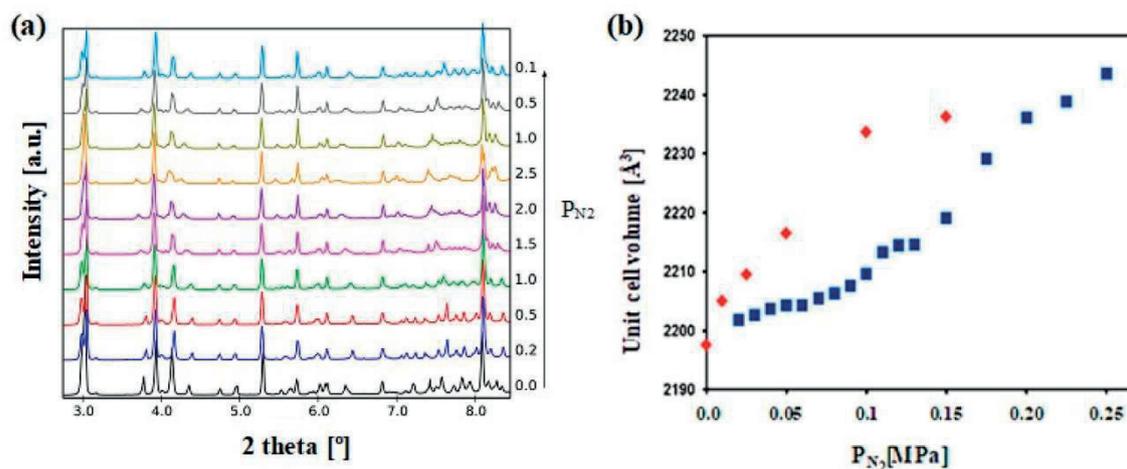
El análisis estructural indicó que la estructura del 3-tptMOF involucra poros interconectados que se extienden en las direcciones a y b (Fig. 32). Otros poros pequeños no interconectados también aparecen en la estructura.

Para obtener más información sobre el proceso de adsorción de  $\text{N}_2$  en este compuesto y confirmar su carácter flexible, se ha evaluado una muestra utilizando medidas de difracción de rayos-X con radiación sincrotrón (Sincrotrón Alba). La muestra se activó a 333 K durante 1 h a vacío y luego se enfrió a 100 K.



**Figura 32.** Características estructurales y texturales de los poros del compuesto 3-tptMOF.

Los difractogramas se registraron, manteniendo esta temperatura constante y aumentando la presión de  $N_2$  desde el vacío hasta 0.25 MPa con pequeños incrementos (entre 0.01 y 0.025 MPa). Cuando se alcanzaron los 0.25 MPa, se invirtió el proceso para evaluar su reversibilidad. Como se muestra en la Fig. 33a la adsorción de  $N_2$  indujo cambios en los patrones de difracción de rayos X, confirmando así pequeños cambios estructurales que se revirtieron al volver a vacío. Los cambios en la celda unidad se siguieron por ajustes de patrón completo en cada presión, con el software *DAdjust*, que muestra un cambio progresivo en el volumen de la celda unidad con el aumento de la presión (Fig. 33b).



**Figura 33.** Análisis estructural del compuesto 3-tptMOF: (a) difractogramas obtenidos a 100 K tras la incorporación de  $N_2$  variando la presión hasta 0.25 MPa y de vuelta a 0.01 MPa, y (b) variación del volumen de la celda unidad después de cada dosificación de  $N_2$ .

Bajo una reducción gradual de la presión de  $N_2$ , la restauración del volumen de celda hasta el inicial mostró cierta inercia y, por lo tanto, se observó existencia de histéresis. Este resultado concuerda con la histéresis observada en la isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$ , aunque se realizaran estas caracterizaciones a temperaturas ligeramente diferentes (77 y 100 K para las mediciones de isoterma de adsorción y XRD, respectivamente). En resumen, los datos de sincrotrón demuestran claramente que el  $N_2$  es, de hecho, capaz de inducir cambios estructurales en el compuesto 3-tptMOF a baja temperatura.

## References

1. M.P. Atfield, Microporous materials, *Sci. Progr.* 85 (2002) 319–345.
2. J. García-Carmona, M. A. Fanovich, J. Llibre, R. Rodríguez-Clemente, C. Domingo, Processing of microporous VPI-5 molecular sieve by using supercritical CO<sub>2</sub>: stability and adsorption properties, *Microp. Mesop. Mater.* 54 (2002) 127-137.
3. C. Domingo, J. García-Carmona, M. A. Fanovich, J. Llibre, R. Rodríguez-Clemente, Single or two-solute adsorption processes at supercritical conditions: an experimental study, *J. Supercrit. Fluids* 21 (2001) 147-157.
4. H-C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, Introduction to Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.* 112 (2012) 673–674.
5. B. Chen, Z. Yang, Y. Zhua, Y. Xia, Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 16811-16831.
6. P.M. Budd, S.M. Makhseed, B.S. Ghanem, K.J. Msayib, C.E. Tattershall, N.B. McKeown, Microporous polymeric materials, *Mater. Today* 7 (2004) 40-46.
7. S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda, A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application, *Mater. Sci. Eng. B* 268 (2021) 115095.
8. M. Kierkowicz, E. Pach, J. Fraile, C. Domingo, B. Ballesteros, G. Tobias, The Role of Temperature on the Degree of End-Closing and Filling of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nanomaterials* 11 (2021) 3365.
9. M.P. Atfield, Microporous materials, *Sci. Progress* 85 (2002) 319–345.
10. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, in *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Ed, Academic Press, Inc. New York (1982) pp. 98-100.
11. B.D. Zdravkov, J.J. Cermak, M. Sefara, J. Janku, Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *Central Eur. J. Chem.* 5 (2007) 385–395.
12. M.M. Dubinin, Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures, *Carbon* 23 (1985) 373-380.
13. P. Hudec, A. Smiešková, Z. Idek, P. Schneider, O. Šolcová, Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method—State-of-the-art, *Studies Surf. Sci. Cat.* 142 (2002) 1587-1594.
14. A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, B. Coasne, Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials, *Langmuir* 30 (2014) 13266–13274.
15. A. Gil, Analysis of the Micropore Structure of Various Microporous Materials from Nitrogen Adsorption at 77 K, *Adsorption* 4 (1998) 197–206.
16. Y. Guo, H. Zhang, Y. Liu, Desorption characteristics and kinetic parameters determination of molecular sieve by thermogravimetric analysis/differential thermogravimetric analysis technique, *Ads. Sci. Tech.* 0 (2018) 1–16.
17. W.K. Pui, R. Yusoff, M.K. Aroua, A review on activated carbon adsorption for volatile organic compounds (VOCs), *Rev. Chem. Eng.* 35 (2019) 649–668.
18. A.M. López-Periago, N. Portoles-Gil, P. López-Domínguez, J. Fraile, J. Saurina, N. Aliaga-Alcalde, G. Tobias, J.A. Ayllón, C. Domingo, Metal–Organic Frameworks Precipitated by Reactive Crystallization in Supercritical CO<sub>2</sub>, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 2864–2872.
19. M.V. Kharlamova, C. Kramberger, Applications of Filled Single-Walled Carbon Nanotubes: Progress, Challenges, and Perspectives, *Nanomaterials* 11 (2021) 2863.
20. R. Dubey, D. Dutta, A. Sarkar, P. Chattopadhyay, Functionalized carbon nanotubes: Synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 5722–5744.
21. O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature* 378 (1995) 703-706.
22. G. Férey, G., Microporous solids: from organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks ... ecumenism in chemistry, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3084-3098.

23. B.F. Hoskins, R. Robson, Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  and  $\text{Cu}^{\text{I}}[4,4',4'',4''']\text{-tetracyanotetraphenylmethane}]\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1546-1554.
24. S. Kitagawa, S. Matsuyama, M. Munakata, T. Emori, Synthesis and crystal structures of novel one-dimensional polymers,  $[\{\text{M}(\text{bpen})\text{X}\}_\infty]$  [ $\text{M} = \text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ;  $\text{M} = \text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ;  $\text{bpen} = \text{trans-1,2-bis(2-pyridyl)ethylene}$ ] and  $[\{\text{Cu}(\text{bpen})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PF}_6)\}_\infty]$ , *Dalton Trans.* (1991) 2869-2874.
25. O.M. Yaghi, H. Li, Hydrothermal synthesis of a metalorganic framework containing large rectangular channels, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10401-10402.
26. D. Riou, G. Férey, Hybrid open frameworks (MIL-n). Part 3 Crystal structures of the HT and LT forms of MIL-7: a new vanadium propylenediphosphonate with an openframework. Influence of the synthesis temperature on the oxidation state of vanadium within the same structural type, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2733-2735.
27. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage, *Science* 295 (2002) 469-472.
28. S. Kitagawa, R. Kitaura, S.I. Noro, Functional porous coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2334-2375.
29. D.W. Siderius, V.K. Shen, R.D. Johnson, R.D. van Zee, NIST/ARPA-E Database of Novel and Emerging Adsorbent Materials, NIST Standard Reference Database 205 (2017).
30. J. Park, J.D. Howe, D.S. Sholl, How Reproducible Are Isotherm Measurements in Metal–Organic Frameworks?, *Chem. Mater.* 29 (2017) 10487–10495.
31. A. López-Periago, O. Vallcorba, C. Frontera, C. Domingo, J.A. Ayllón, Exploring a novel preparation method of 1D metal organic frameworks based on supercritical  $\text{CO}_2$ , *Dalton Trans.* 55 (2015) 7548-7553
32. N. Portolés-Gil, S. Gowing, O. Vallcorba, C. Domingo, A.M. López-Periago, J.A. Ayllón, Supercritical  $\text{CO}_2$  utilization for the crystallization of 2D metal-organic frameworks using tert-butylpyridine additive, *J. CO2 Utilization* 24 (2018) 444-453.
33. N. Portolés-Gil, O. Vallcorba, C. Domingo, A. López-Periago, J.A. Ayllón,  $[\text{Zn}_2\text{Ac}_2(\mu\text{-Ac})_2(\text{bpymb})]_n$ , (Ac, acetate; bpymb, 1,4-bis(4-pyridylmethyl)benzene) a 2D coordination polymer obtained with a flexible N,N'-ditopic bipyridine linker, *Inorg. Chim. Acta* (2020) 120132.
34. N. Portolés-Gil, S. Gómez-Coca, O. Vallcorba, G. Marbán, N. Aliaga-Alcalde, A. López-Periago, J.A. Ayllón, C. Domingo, Single molecule magnets of cobalt and zinc homo- and heterometallic coordination polymers prepared by one-step synthetic procedure, *RSC Adv.* 10 (2020) 45090-45104.
35. A. López-Periago, P. López-Domínguez, J. Pérez-Barrio, G. Tobias, C. Domingo, Binary ionic liquid supercritical  $\text{CO}_2$  solvent mixtures for the synthesis of 3D metal-organic frameworks, *Microp. Mesop. Mater.* 234 (2016) 155-161.
36. A. Lopez-Periago, N. Portoles-Gil, P. Lopez-Domínguez, J. Fraile, J. Saurina, N Aliaga-Alcalde, G. Tobias, J.A. Ayllon, C. Domingo, Metal–Organic Frameworks Precipitated by Reactive Crystallization in Supercritical  $\text{CO}_2$ , *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 2864–2872.
37. L. Rodríguez-Cid, E.C. Sañudo, A.M. López-Periago, A. González-Campo, N. Aliaga-Alcalde, C. Domingo, Novel Zn(II) coordination polymers based on the natural molecule bisdemethoxycurcumin (BDMC), *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 6555–6564.
38. L. Rodríguez-Cid, W. Qian, J. Iribarra-Araya, A. Etcheverry-Berrios, E. Martínez-Olmos, D. Choquesillo-Lazarte, E.C. Sañudo, O. Roubeau, A. López-Periago, A. González-Campo, J.G. Planas, M. Soler, C. Domingo, N. Aliaga-Alcalde, Broadening the scope of high structural dimensionality nanomaterials using pyridine-based curcuminoids, *Dalton Trans.* 50 (2021) 7056-7064.

39. A. Borrás, A. Rosado, J. Fraile, A.M. López-Periago, J. Giner Planas, A. Yazdi, C. Domingo, Meso/microporous MOF@graphene oxide composite aerogels prepared by generic supercritical CO<sub>2</sub> technology, *Microp. Mesop. Mater.* 335 (2022) 111825.
40. M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Colón, P.W. Siu, K.A. Scheidt, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, O.K. Farha, A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, *Chem. Commun.* 49 (2013) 9449–9451.
41. Z. Hu, D. Zhao, De facto methodologies toward the synthesis and scale-up production of UiO-66-type metal-organic frameworks and membrane materials, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 19018–19040.
42. A. Rosado, A. Borrás, J. Fraile, J.A.R. Navarro, F. Suárez-García, K.C. Stylianou, A. López-Periago, J. Giner-Planas, C. Domingo, A. Yazdi, HKUST-1 Metal–Organic Framework Nanoparticle/Graphene Oxide Nanocomposite Aerogels for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Adsorption and Separation, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 12712–12725.
43. S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, A chemically functionalizable nanoporous material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>, *Science* 283 (1999) 11480–1150.
44. T. Düren, F. Millange, G. Férey, K.S. Walton, R.Q. Snurr, Calculating Geometric Surface Areas as a Characterization Tool for Metal - Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15350–15356.
45. C.H. Hendon, A. Walsh, Chemical principles underpinning the performance of the metal–organic framework HKUST-1, *Chem. Sci.* 6 (2015) 3674–3683.
46. M. Kubovics, S. Rojas, A.M. Lopez, J. Fraile, P. Horcajada, C. Domingo, Fully supercritical CO<sub>2</sub> preparation of a nanostructured MOF composite with application in cutaneous drug delivery, *J. Supercrit. Fluids* 178 (2021) 105379.
47. K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, A breathing hybrid organic-inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 281–284.
48. J.E. Mondloch, W. Bury, D. Fairen-Jimenez, S. Kwon, E.J. Demarco, M.H. Weston, A.A. Sarjeant, S.T. Nguyen, P.C. Stair, R.Q. Snurr, O.K. Farha, J.T. Hupp, Vapor-Phase Metalation by Atomic Layer Deposition in a Metal-Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10294–10297.
49. A. Reichenbach, G. Kalies, J. Lincke, D. Lässig, H. Krautscheid, J. Moellmer, M. Thommes, Unusual adsorption behavior of a highly flexible copper-based MOF, *Microp. Mesop. Mater.* 142 (2011) 592–600.
50. F. Tan, A. López-Periago, M.E. Light, J. Cirera, E. Ruiz, A. Borrás, F. Teixidor, C. Viñas, C. Domingo, J. Giner Planas, An Unprecedented Stimuli-Controlled Single-Crystal Reversible Phase Transition of a Metal–Organic Framework and Its Application to a Novel Method of Guest Encapsulation, *Adv. Mater.* (2018) 1800726.
51. F-X. Coudert, J.D. Evans, Nanoscale metamaterials: Meta-MOFs and framework materials with anomalous behavior, *Coord. Chem. Rev.* 388 (2019) 48–62.
52. N. Portoles-Gil, A. Lanza, N. Aliaga-Alcalde, J.A. Ayllon, M. Gemmi, E. Mugnaioli, A.M. Lopez-Periago, C. Domingo, Crystalline Curcumin bioMOF Obtained by Precipitation in Supercritical CO<sub>2</sub> and Structural Determination by Electron Diffraction Tomography, *ACS Sust. Chem. Eng.* 6 (2018)12309–12319.
53. P. López-Domínguez, A.M. López-Periago, F.J. Fernández-Porrás, J. Fraile, G. Tobias, C. Domingo, Supercritical CO<sub>2</sub> for the synthesis of nanometric ZIF-8 and loading with hyperbranched aminopolymers. Applications in CO<sub>2</sub> capture, *J. CO<sub>2</sub> Utiliz.* 18 (2017)147–155.
54. K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R.D. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 103 (2006) 10186–10191.
55. P. López-Domínguez, A.M. López-Periago, F.J. Fernández-Porrás, J. Fraile, G. Tobias, C. Domingo, Supercritical CO<sub>2</sub> for the synthesis of nanometric ZIF-8 and loading with hyperbranched aminopolymers. Applications in CO<sub>2</sub> capture, *J. CO<sub>2</sub> Utilization* 18 (2017) 147–155.

56. M.E. Casco, Y.Q. Cheng, L.L. Daemen, D. Fairen-Jimenez, E.V. Ramos-Fernandez, A.J. Ramirez-Cuesta, J. Silvestre-Albero, Gate-opening effect in ZIF-8: the first experimental proof using inelastic neutron scattering, *Chem. Commun.* 52 (2016) 3639-3642.
57. C.O. Ania, E. García-Pérez, M. Haro, J.J. Gutiérrez-Sevillano, T. Valdés-Solís, J.B. Parra, S. Calero, Understanding Gas-Induced Structural Deformation of ZIF-8, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1159–1164.
58. N. Portolés-Gil, A.M. López-Periago, A. Borrás, J. Fraile, E. Solano, O. Vallcorba, J. Giner Planas, J.A. Ayllón, C. Domingo, Tuning the Structure and Flexibility of Coordination Polymers via Solvent Control of Tritopic Triazine Conformation during Crystallization, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 3304–3315.

## **Conclusiones**



## Conclusiones

Las técnicas de adsorción física de gases utilizando equipos automáticos estandarizados, a menudo, se han considerado técnicas de rutina relativamente rápidas y sencillas de interpretar para derivar parámetros texturales de las muestras, tales como el área superficial específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro. Si bien, esto se puede considerar cierto para materiales de poro homogéneo, distribuido en el rango de microporos o mesoporos, el análisis se complica para materiales más sofisticados, como los productos jerárquicos con poros heterogéneos de distintos tamaños, involucrando simultáneamente microporos y mesoporos, para compuestos de muy baja densidad y para aquellos con fenómenos de deformación causados por la medida. Interpretaciones erróneas de los datos conducen a malentendidos, debido a la asignación de estas contribuciones a tamaños de poros y no a efectos físicos. Las interpretaciones erróneas y las asignaciones incorrectas de los datos de adsorción, han aumentado notablemente con el desarrollo de nuevos materiales porosos más sofisticados que las zeolitas convencionales, como los aerogeles y las redes metalorgánicas. Esta tesis pretende contribuir, de alguna manera, a evitar la interpretación errónea de los datos texturales derivados de las medidas de adsorción de gases, particularmente de N<sub>2</sub>, en este tipo de materiales.

- ✓ Una buena caracterización textural requiere un conocimiento exhaustivo del equipo de medida de fisisorción que, por mucho que sea considerado "automático", es muy sensible a los parámetros que utiliza. Se ha de tener en cuenta, que estos equipos trabajan a temperaturas criogénicas que se han de mantener durante la medida, facilitándose a la transferencia térmica en los casos en que las medidas a muy baja densidad de adsorbato sean relevantes. Por otro lado, estos equipos operan con un amplio rango de presiones, que van desde alto vacío a atmosféricas, con inyecciones durante la medida de cantidades muy pequeñas de gas que se han de conocer con precisión. Se ha de controlar periódicamente el estado de las bombas y las fugas, tanto de vacío como de gas, minimizándolas al máximo. Sin un buen mantenimiento del equipo, llevado a cabo constantemente por el técnico, la exactitud del resultado de la medida no puede estar garantizada. Hay que remarcar que el equipo ASAP2000, con más de 25 años de funcionamiento y un mantenimiento constante,

es todavía capaz de dar resultados precisos y comparables con el ASAP2020, equipo, igualmente de Micromeritics, dos generaciones posterior.

- ✓ Una comprensión fundamental de la adsorción y una interpretación crítica de los datos obtenidos es imprescindible antes de publicar resultados. Los equipos utilizados, una vez han realizado la medida de adsorción/desorción, producen un archivo con los valores texturales principales, área, volumen, tamaño de poro, etc. En muchos casos, estos parámetros son utilizados por el investigador de forma directa, es decir, sin pararse a meditar si tienen realmente un significado físico. Así, en la literatura científica, frecuentemente encontramos publicaciones en las que algunos materiales mesoporosos tienen un tamaño de poro monodisperso de 3.8 nm, cuando en realidad este tamaño está dado por el fenómeno de cavitación en N<sub>2</sub> criogénico, y no por el tamaño de poro. Otras veces, se describen valores de área superficial específica en materiales de varios miles de cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, imposibles de imaginar geoméricamente, y que pueden ser debidos a la utilización de poca cantidad de muestra o a una interpretación de materiales microporosos utilizando ecuaciones de materiales mesoporosos, o viceversa. Una conclusión general para la interpretación adecuada de los datos de adsorción, especialmente para los cálculos del tamaño de poro, es que se ha de tener en cuenta primeramente la forma de la isoterma (tanto en la rama de adsorción como en la de desorción), incluido el bucle de histéresis. Los modelos convencionales (*p.ej.*, BJH) son muy útiles para analizar datos de adsorción, pero hay que tener en cuenta que solo se pueden aplicar a una parte determinada de la isoterma y, está en el conocimiento del técnico, el elegir la zona adecuada de la isoterma para que los datos derivados tengan significado físico. Estos modelos solo se pueden lidiar parcialmente con la adsorción en materiales que poseen porosidad jerárquica, para los que la adsorción se ha de analizar por separado en las distintas fracciones de la isoterma. La percepción de que los modelos DFT desarrollados hasta ahora, puedan cubrir adecuadamente todo el rango de presiones relativas de la isoterma para los cálculos del tamaño de poro, evitando así el uso de modelos separados para calcular las distribuciones de tamaño de micro y mesoporo, ha mostrado ser una aplicación práctica limitada.

- ✓ Las medidas de los parámetros texturales son específicas, es decir, se presentan como una función del peso de muestra. Por tanto, la medida exacta del peso de la muestra será un parámetro extremadamente relevante en los valores finales. Se aconseja utilizar balanzas de al menos cuatro decimales con accesorios antiestáticos asociados. El tener poca cantidad de muestra, ya sea por dificultades de síntesis o por tener un material de muy baja densidad, no solo dificulta el pesaje exacto sino también la medida de adsorción, ya que en estos casos el volumen de adsorbente es un porcentaje muy bajo respecto del gas adsorbible involucrado, estando este último expuesto a mayores variaciones térmicas. Micromeritics aconseja no realizar medidas con cantidades de muestra inferiores a 100 mg. Sin embargo, con el desarrollo de nuevos materiales, muchas veces resulta imposible alcanzar estas cantidades en síntesis realizadas en periodos razonables de tiempo. Utilizando como modelo los aerogeles mesoporosos de óxido de grafeno, uno de los materiales más ligeros conocidos, con densidades de, *aprox.*  $4\text{-}5\text{ mgcm}^{-3}$ , hemos elaborado protocolos que permiten realizar medidas precisas con cantidades de sólo 15 mg. No se aconseja bajar de estos valores ya que el equipo puede producir datos erróneos que se traducen en valores muy elevados del área superficial y del volumen de poro, e irregularidades en la isoterma, debido a que en estos casos las medidas del volumen muerto se tornan imprecisas. En el caso de los materiales micrométricos, con mayor densidad, se han conseguido medidas precisas utilizando 10 mg de muestra.

- ✓ Las redes metalorgánicas o MOFs son, en la actualidad, claros candidatos a substituir muchos de los materiales microporosos históricamente utilizados, tales como las zeolitas, en aplicaciones de separación de gases, catálisis, e incluso en teragnosis mediante imagen y liberación controlada. Muchos de estos materiales son sistemas cristalinos microporosos rígidos, con parámetros de adsorción similares a los de las zeolitas, pero otros poseen una estructura flexible por lo que varían su volumen interno en función de la presión aplicada durante la medida de adsorción (MOFs de tercera generación). La flexibilidad de estos MOFs, permite cambios estructurales reversibles en una escala sin precedentes tras la adsorción y la desorción, ya que muchos materiales muestran cambios de volumen del 40% y superiores. El análisis de las isotermas de adsorción/desorción de estos materiales no es inmediata, ya que el comportamiento de la adsorción no es lineal con la presión relativa aplicada. En estos materiales es imprescindible capturar isotermas de alta resolución, en las que el número de puntos adquirido sea muy elevado, para poder así observar los posibles escalones en la adsorción, así como la histéresis en la desorción. Este tipo de caracterización, podría cerrar algunas controversias sobre los fenómenos de reordenamiento de N<sub>2</sub> vs. apertura de puerta encontrados en la literatura, *p.ej.*, con MOFs tan conocidos como el ZIF-8. La interpretación de la isoterma requiere que se haga, de nuevo, por zonas de adsorción para poder interpretar los valores texturales correctamente.

# **Curriculum Vitae**



## CURRICULUM VITAE

### PERSONAL DETAILS

Name and surname	Julio C. Fraile Sainz
DNI	00681032W
Orcid code	0000-0003-2961-7920
Author ID (scopus)	7007173719

### CURRENT POSITION

Organization	Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC		
Institution	Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona - ICMAB		
Address	Campus de la UAB 08193 Bellaterra, Barcelona		
Telephone	+34 932557270	email	<a href="mailto:julio@icmab.es">julio@icmab.es</a>
Starting date	1996		
Current category	R&D Specialist	Starting date	January 1, 2003
UNESCO code	2204, 2210, 2213, 2301		
Key Words	Textural characterization, pore size, supercritical CO <sub>2</sub> , green technology, synthesis and functionalisation of nanostructured materials, Metal-Organic Frameworks, graphene oxide, biomaterials, gas storage.		

### EDUCATION

BSc/Master/PhD	University	Year
Ingeniería Técnica Industrial	U. Politécnica de Madrid (Spain)	1983
1 <sup>er</sup> Ciclo Lic. de Ciencias Físicas	U. Complutense de Madrid (Spain)	1995
Licenciatura en Ciencias Físicas	UNED Universidad Nacional de Educación a Distancia (Spain)	2017

---

### SCIENTIFIC INDICATORS

---

Number of articles SCI: 37, h=20, total n° cites=1016 (Scopus)

Articles: 37

N° books: 8

Number of patents: 1

Number of projects: 36

---

## WORK EXPERIENCE

---

Mi experiencia laboral comenzó en el Instituto Nacional de Estadística de Madrid entre 1981 y 1983, en varios contratos y compatibilizando con los estudios de Ingeniería Técnica Industrial. Acabada la carrera creé, junto con un hermano, una empresa de programación, Tratamiento de Datos S.A. en la que estuve 2 años. Pasado ese periodo, entré como ingeniero de desarrollo en una industria del sector metalúrgico, Sorsa Ind. Embalaje S.A. desde diciembre de 1985 hasta diciembre de 1987. Desde esa fecha comencé en otra empresa del mismo sector, S.A De Impresión y Etiquetado, hasta marzo de 1990. En ese momento empecé a trabajar en Plásticos Vanguardia S.A. como jefe adjunto de fábrica, con una duración de 1 año.

En 1991, saqué plaza de Técnico Especialista en el Instituto de la Construcción Eduardo Torroja, perteneciente al CSIC, en donde empecé a trabajar en varios proyectos de investigación. Estuve hasta junio de 1995, donde realicé un cambio de centro, al Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, en donde aún continúo. Actualmente comparto mi actividad entre los Servicios Científico Técnico del ICMAB y el grupo dirigido por la Prof. Concepción Domingo, de Fluidos Supercríticos y Materiales Funcionales, grupo desde el que estoy realizando esta Tesis Doctoral.

En el ICMAB trabajo como técnico especialista en I+D+i en apoyo a la investigación en el estudio de las propiedades texturales de los materiales y como técnico de laboratorio, trabajando con los equipos de Micromeritics ASAP 2000 (solo N<sub>2</sub>) y ASAP 2020, en los que se realizan medidas de superficie específica en N<sub>2</sub>, Ar, Kr o CO<sub>2</sub>. Además, me ocupo de la interpretación de los resultados, así como en el mantenimiento de los equipos. Y también, en el diseño y realización de equipos de control de reactores a presión para trabajar con CO<sub>2</sub> supercrítico.

Compatibilizando mi actividad en el Icmab, he estado trabajando como profesor en una academia de formación profesional (1998-2003), y como autónomo (colegiado en el CETIB) realizando proyectos de ingeniería en diferentes sectores (2003-2009).

## PARTICIPATION IN R&D PROJECTS

---

Project: Materiales estructurales para construcción

Financing Entity: CICYT, Renfe, CSD

Duration: 1991 - 1995

IP: D. Cecilio López Hombrados

---

Project: Materiales compuestos de fosfatos de calcio y fosfatos de aluminio para su uso como biomateriales y membranas inorgánicas. MAT95-1010-CO3-01

Financing Entity: Ministerio de Educación y Ciencia, CICYT.

Duration: Feb-1992 - Jul-1998

IP: Prof. R. Rodríguez Clemente (ICMAB).

---

Project: Development of ceramic coatings for the transgingival zone of dentalimplants and for knee prostheses

Financing Entity: Comunidad Económica Europea 4º FWP. BRYTE-EURAM BRPR-CT96-0240

Duration: 1996 - 1998

IP: Dr. A. Figueras Dagà (ICMAB)

---

Project: Desarrollo y caracterización de nuevos composites de base HAP asociados a BMP, y materiales para impregnación con fármacos. Aplicaciones en sustitución ósea y dental con propiedades osteoinductoras. MAT98-0976-CO2-01

Financing Entity: CICYT

Duration: Oct-1996 - Sep-2001

IP: Prof. R. Rodríguez Clemente (ICMAB).

---

Project: Clean supercritical technology as a production method for improved pharmaceutical products. G1RD-CT-2000-00164 (GROWTH/991/0188)

Financing Entity: Comunidad Económica Europea. 5th FWP

Duration: Mar-2000 - Feb-2003

IP: Dra. C. Domingo, Prof. Julio San Román

---

Project: Tecnologías supercríticas limpias como método de producción de mejores productos farmacéuticos. MAT2000-1773-CE.

Financing Entity: Ministerio de Ciencia y Tecnología, CICYT

Organizations: ICMAB (C. Domingo) e ICTP

Duration: Dec-2000 - Nov-2003

IP: Prof. Julio San Román

---

Project: Tecnología de superficie sostenible para la preparación de materiales multifuncionales. MAT-2004-20348-E.

Financing Entity: Ministerio de ciencia y Tecnología, Acciones Especial

Organizations: ICMAB

Duration: Jan-2004 - Dec-2004

IP: Dra. C. Domingo

---

Project: Procesado de polímeros en medios de dióxido de carbono supercrítico: pruebas de escalado de proceso

Financing Entity: CSIC - Programa Marina Bueno

Organizations: CNRS (FR) e ICMAB

Duration: 01/06/2004 - 14/06/2004

IP: Dra. C. Domingo

---

Project: Hormigones de bajo pH procesados con CO<sub>2</sub> supercrítico. Interacción con bentonita en almacenamientos de residuos radiactivos de alta actividad. GR/AMB/0451/2004

Financing Entity: Comunidad de Madrid

Organizations: IEET e ICMAB

Duration: Jan-2005 - Dec-2005

IP: Dra Carmen Andrade (IET-CSIC)

---

Project: Grup de Recerca Laboratori de Química d'Estat Sòlid

Financing Entity: Generalitat de Catalunya. Expeient 00912.

Duration: Jan-2005 - Dec-2009

IP: Dra A. Fuertes

---

Project: Preparación de materiales híbridos utilizando tecnología supercrítica

Financing Entity: CSIC proyectos Intramurales I3. Ref. 2006 6 0I 019.

Organizations: ICMAB

Duration: Jul-2007 - Dec-2007

IP: Dra C. Domingo (Coordinadora)

---

Project: Sustainable surface technology for multifunctional materials

Financing Entity: Comunidad Europea. VIFP. Prioridad 3. STRP 013524 SurfaceT.

Organizations: CSIC, CNRS (FR), Imperial College (UK), Barcelona Univ. (SP), FeyeCon B.V. (NL), Matgas (SP), Gaiker (SP), EMCM B.V. (NL), Uriach (SP), Bactimm B.V. (NL), Medicamina LTD (LT)

Duration: Jun-2005 - May-2008

IP: Dra C. Domingo (Coordinadora)

---

Project: Tecnología de superficie sostenible para la preparación de materiales multifuncionales.

Financing Entity: Ministerio de Educación y Ciencia, AACC Proyecto Europeo 2005 MAT2005-25567-E.

Duration: Jul-2007 - May-2008

IP: Dra C. Domingo

---

Project: Tecnología de superficie sostenible para la preparación de materiales multifuncionales.  
Financing Entity: Ministerio de Educación y Ciencia, AACC Proyecto Europeo 2006 MAT2006-28189-E.

Duration: Jan-2007 - Dec-2008

IP: Dra C. Domingo

---

Project: Utilización de tecnología supercrítica para la preparación de sistemas de liberación controlada con PMMA y PLA. Análisis de muestras.

Financing Entity: CSIC-Marina Bueno EST001279

Organizations: Imperial College (UK) e ICMAB

Duration: 05/11/2009 - 09/11/2008

IP: Dra C. Domingo

---

Project: Diseño racional de procesos y materiales para aplicaciones en energía y nanotecnología. CTQ2008-05370/PPQ.

Financing Entity: Ministerio de Ciencia e Innovación.

Duration: Aug-2008 - Sep-2011

IP: Dra L. Vega

---

Project: Clean fluid technology for the upscaling of nanostructured pharmaceutical products (CLEUPHAR). CP-FP 228517

Financing Entity: Comisión Europea. VII FP. Thema 4 (NMP). NMP-2008-2.1-2 (Activity 4.2. Materials). Processing and upscaling of nanostructured materials

Organizations: CSIC, CNRS (FR), Imperial College (UK), Barcelona Univ. (SP), Polish Academy (PL), Matgas (SP), FeyeCon B.V. (NL), Palau Pharma S.A. (SP), Echo Pharm B.V. (NL)

Duration: Oct-2008 - Sep-2011

IP: Dra C. Domingo

---

Project: Nuevas utilizaciones industriales sostenibles del CO2 (SOST-CO2). CENIT-2008 1027

Financing Entity: Ministerio de Ciencia e Innovación, Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI). Subcontratación de Carburos Metálicos. Proyecto CENIT.

Subproject: SCCO2 para la preparación de materiales de alto valor añadido y superficies funcionalizadas (MATsuperCO2)

Organizations: ICMAB (subcontratado por Carburos Metálicos)

Duration: Sep-2008 - Aug-2011

IP: Dra. L. Vega (MATGAS) y Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: CLEAN fluid technology for the UPscaling of nanostructured PHARmaceutical products. 2008LID2-C-01

Financing Entity: AGAUR. Generalitat de Catalunya., progrma LiderEU 2008.

Organizations: ICMAB

Duration: Jan-2008 - Dec-2008

IP: Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Escalado de productos farmacéuticos nanoestructurados utilizando tecnología de fluidos limpia. MAT2008-03912-E/MAT.

Financing Entity: Ministerio de Ciencia e Innovación, Acción Complementaria.

Organizations: ICMAB

Duration: Jan-2009 - Dec-2009

IP: Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Sustainable fluid technology for the perceptive engineering and molecular manufacturing of nanostructured multicomponent products (SUPERFACTORY). 2009LID2-A-06

Financing Entity: AGAUR. Generalitat de Catalunya, Programa LiderEU 2009.

Organizations: ICMAB

Duration: Jan-2009 - Dec-2009

IP: Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Material prototipo de nanopartículas inteligentes aptas para la vehiculación de fármacos.

Financing Entity: Fundación Domingo Martínez.

Organizations: ICMAB

Duration: Jan-2009 - Dec-2009

IP: Dra. A. Roig y Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Simulació Molecular. 2009 SGR 666

Financing Entity: AGAUR. Generalitat de Catalunya, Grups de Recerca Consolidats

Organizations: ICMAB

Duration: 2009 - 2013

IP: Dra L. Vega y Dra. C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Tecnología sostenible de fluidos comprimidos para la fabricación molecular de productos multicomponentes nanosestructurados. MAT2009-06662-E.

Financing Entity: Ministerio de Ciencia e Innovación, Acción Complementaria.

Organizations: ICMAB

Duration: Jan-2010 - Dec-2010

IP: Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Nanoparticles & nanostructures obtained using supercritical nanotechnology (NINSUNA). 2010CONP1 0018.

Financing Entity: AGAUR. Generalitat de Catalunya, Programa Connect EU Lideratge 2010.

Organizations: ICMAB

Duration: Jan-2010 - Dec-2010

IP: Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Preparación Propuesta Proyecto Europeo NINSUNA CTQ2010-11984-E.

Financing Entity: Ministerio de Ciencia e Innovación, Acción Complementaria.

Organizations: ICMAB

Duration: Jan-2011 - Dec-2011

IP: Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Preparación de materiales compuestos nanoestructurados avanzados utilizando fluidos supercríticos.

Financing Entity: Proyectos Intramurales Especiales (MICINN-CSIC) 201160E110

Organizations: ICMAB

Duration: Nov-2011 - Oct-2014

IP: Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Development of new materials for CO2 capture and utilization from modeling and advanced experimental techniques

Financing Entity: Carbueros Metálicos

Organizations: ICMAB, CM

Duration: Jul-2007 - Jun-2014

IP: Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Bioactive nano-structured materials for regenerative medicine and health care prepared by supercritical CO2 processes (BIOGREG). MAT2012-35161

Financing Entity: MICINN

Organizations: ICMAB

Duration: 2013 - 2014

IP: IP: Dr. A. Salerno

---

Project: Captura de CO2 con materiales avanzados nanoestructurados utilizando un novedoso proceso de adsorción por oscilación presión/vacío. EUN2013-50598

Financing Entity: Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, Europa Investigación

Organizations: ICMAB-CSIC

Duration: 01/01/2014 - 31/12/2015

IP: Dr. G. Tobias

---

Project: Nanostructures per vies sostenibles. NASSOS

Financing Entity: Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (Generalitat de Catalunya , 2014 SGR 377

Organizations: ICMAB-CSIC/ UAB / UB

Duration: 01/01/2014 - 30/04/2018

IP: Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Preparación de biomateriales poliméricos nanoestructurados utilizando fluidos supercríticos

Financing Entity: CSIC 201460E113

Organizations: ICMAB-CSIC

Duration: 01/12/2014 - 30/04/2020

IP: Dra C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Tecnología de fluidos sostenible para la ingeniería de materiales porosos multicomponentes nanoestructurados (Superfactory)

Financing Entity: Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, CTQ2014-56324-C2-1-P

Organizations: ICMAB-CSIC

Duration: 01/01/2015 - 31/10/2018

IP: Dra. C. Domingo y Dra. A.M. López Periago

---

Project: Curcuminoid-MOF-based systems to control the electronic response by reliable microscaled hybrid transistors obtained using sustainable CO2 methods

Financing Entity: Severo Ochoa Frontier Interdisciplinary Projects, FUNMAT-FIP-2016

Duration: 31/03/2017 - 30/02/2019

IP: Dra. N. Aliaga and Dra. C. Domingo (ICMAB)

---

Project: Materiales nanoporosos en tecnología supercrítica (Namaste)

Financing Entity: Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, CTQ2017-83632-C2-1-P

Organizations: ICMAB-CSIC

Duration: 01/01/2018 - 31/12/2020

IP: Dra. C. Domingo y Dra. A.M. López Periago

---

Project: Exploring the Limits of the Uniqueness of Hierarchical Hybrid Adsorbents for Energy Applications (ELENA)

Financing Entity: Severo Ochoa Frontier Interdisciplinary Projects, FUNMAT-FIP-2018

Organizations: ICMAB-CSIC

Duration: 01/09/2018 - 31/12/2019

IP: Dr. J. Giner and Dra. C. Domingo

---

Project: Avant-garde Research Implying Graphene Aerogel for Technological Outgrowth (ARIGATO). PID2020-115631GB-I00IP

Financing Entity: Ministerio de Economía, Industria y Competitividad

IP: A. Lopez-Periago, C. Domingo.

Duration: 2021

---

## JCR ARTICLES

---

Authors: Gómez-Morales, J., Torrent-Burgués, J., Boix, T., Fraile, J., Rodríguez-Clemente, R.  
Title: Precipitation of stoichiometric hydroxyapatite by a continuous method  
Publication: (2001) *Crystal Research and Technology*, 36 (1), pp. 15-26. Cited 84 times.

---

Authors: García-Carmona, J., Gómez-Morales, J., Fraile-Sainz, J., Rodríguez-Clemente, R.  
Title: Morphological characteristics and aggregation of calcite crystals obtained by bubbling CO<sub>2</sub> through a Ca(OH)<sub>2</sub> suspension in the presence of additives  
Publication: (2003) *Powder Technology*, 130 (1-3), pp. 307-315. Cited 38 times.

---

Authors: Loste, E., Fraile, J., Fanovich, M.A., Woerlee, G.F., Domingo, C.  
Title: Anhydrous supercritical carbon dioxide method for the controlled silanization of inorganic nanoparticles  
Publication: (2004) *Advanced Materials*, 16 (8), pp. 739-744. Cited 50 times.

---

Authors: Elvira, C., Fanovich, A., Fernández, M., Fraile, J., San Román, J., Domingo, C.  
Title: Evaluation of drug delivery characteristics of microspheres of PMMA-PCL-cholesterol obtained by supercritical-CO<sub>2</sub> impregnation and by dissolution-evaporation techniques  
Publication: (2004) *Journal of Controlled Release*, 99 (2), pp. 231-240. Cited 87 times.

---

Authors: Domingo, C., García-Carmona, J., Loste, E., Fanovich, A., Fraile, J., Gómez-Morales, J.  
Title: Control of calcium carbonate morphology by precipitation in compressed and supercritical carbon dioxide media  
Publication: (2004) *Journal of Crystal Growth*, 271 (1-2), pp. 268-273. Cited 58 times.

---

Authors: Domingo, C., Loste, E., Gómez-Morales, J., García-Carmona, J., Fraile, J.  
Title: Calcite precipitation by a high-pressure CO<sub>2</sub> carbonation route  
Publication: (2006) *Journal of Supercritical Fluids*, 36 (3), pp. 202-215. Cited 92 times.

---

Authors: Domingo, C., Loste, E., Fraile, J.  
Title: Grafting of trialkoxysilane on the surface of nanoparticles by conventional wet alcoholic and supercritical carbon dioxide deposition methods  
Publication: (2006) *Journal of Supercritical Fluids*, 37 (1), pp. 72-86. Cited 66 times.

---

Authors: García-González, C.A., Hidalgo, A., Andrade, C., Alonso, M.C., Fraile, J., López-Periago, A.M., Domingo, C.  
Title: Modification of composition and microstructure of Portland cement pastes as a result of natural and supercritical carbonation procedures  
Publication: (2006) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (14), pp. 4985-4992. Cited 59 times.

---

Authors: García-González, C.A., Hidalgo, A., Fraile, J., López-Periago, A.M., Andrade, C., Domingo, C.  
Title: Porosity and water permeability study of supercritically carbonated cement pastes involving mineral additions  
Publication: (2007) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (8), pp. 2488-2496. Cited 27 times.

---

Authors: García-González, C.A., Grouh, N., Hidalgo, A., Fraile, J., López-Periago, A.M., Andrade, C., Domingo, C.  
Title: New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes  
Publication: (2008) *Journal of Supercritical Fluids*, 43 (3), pp. 500-509. Cited 50 times.

---

Authors: López-Periago, A.M., Fraile, J., García-González, C.A., Domingo, C.  
Title: Impregnation of a triphenylpyrylium cation into zeolite cavities using supercritical CO<sub>2</sub>  
Publication: (2009) *Journal of Supercritical Fluids*, 50 (3), pp. 305-312. Cited 12 times.

---

Authors: García-González, C.A., Fraile, J., López-Periago, A., Domingo, C.  
Title: Preparation of silane-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles in supercritical CO<sub>2</sub>  
Publication: (2009) *Journal of Colloid and Interface Science*, 338 (2), pp. 491-499. Cited 44 times.

---

Authors: García-González, C.A., Fraile, J., López-Periago, A., Saurina, J., Domingo, C.  
Title: Measurements and correlation of octyltriethoxysilane solubility in supercritical CO<sub>2</sub> and assembly of functional silane monolayers on the surface of nanometric particles  
Publication: (2009) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (22), pp. 9952-9960. Cited 29 times.

---

Authors: Builes, S., López-Aranguren, P., Fraile, J., Vega, L.F., Domingo, C.  
Title: Alkylsilane-functionalized microporous and mesoporous materials: Molecular simulation and experimental analysis of gas adsorption  
Publication: (2012) *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (18), pp. 10150-10161. Cited 23 times.

---

Authors: Gómez-Romero, P., Fraile, J., Ballesteros, B.  
Title: Fractal porosity in metals synthesized by a simple combustion reaction  
Publication: (2013) *RSC Advances*, 3 (7), pp. 2351-2354. Cited 5 times.

---

Authors: López-Periago, A.M., Fraile, J., López-Aranguren, P., Vega, L.F., Domingo, C.  
Title: CO<sub>2</sub> capture efficiency and carbonation/calcination kinetics of micro and nanosized particles of supercritically precipitated calcium carbonate  
Publication: (2013) *Chemical Engineering Journal*, 226, pp. 357-366. Cited 24 times.

---

Authors: López-Aranguren, P., Fraile, J., Vega, L.F., Domingo, C.  
Title: Regenerable solid CO<sub>2</sub> sorbents prepared by supercritical grafting of aminoalkoxysilane into low-cost mesoporous silica  
Publication: (2014) *Journal of Supercritical Fluids*, 85, pp. 68-80. Cited 31 times.

---

Authors: López-Aranguren, P., Builes, S., Fraile, J., Vega, L.F., Domingo, C.  
Title: Understanding the performance of new amine-functionalized mesoporous silica materials for CO<sub>2</sub> adsorption  
Publication: (2014) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53 (40), pp. 15611-15619. Cited 19 times.

---

Authors: Domingo, C., López, A.M., Fraile, J., Hidalgo, A.  
Title: Supercritical CO<sub>2</sub> for the reactive precipitation of calcium carbonate: Uses and applications to industrial processing  
Publication: (2015) *Supercritical Fluid Nanotechnology: Advances and Applications in Composites and Hybrid Nanomaterials*, pp. 233-272. Cited 2 times.

---

Authors: Builes, S., López-Aranguren, P., Fraile, J., Vega, L.F., Domingo, C.  
Title: Analysis of CO<sub>2</sub> adsorption in amine-functionalized porous silicas by molecular simulations  
Publication: (2015) *Energy and Fuels*, 29 (6), pp. 3855-3862. Cited 29 times.

---

Authors: López-Aranguren, P., Builes, S., Fraile, J., López-Periago, A., Vega, L.F., Domingo, C.  
Title: Hybrid aminopolymer-silica materials for efficient CO<sub>2</sub> adsorption  
Publication: (2015) *RSC Advances*, 5 (127), pp. 104943-104953. Cited 13 times.

---

Authors: López-Domínguez, P., López-Periago, A.M., Fernández-Porras, F.J., Fraile, J., Tobias, G., Domingo, C.

Title: Supercritical CO<sub>2</sub> for the synthesis of nanometric ZIF-8 and loading with hyperbranched aminopolymers. Applications in CO<sub>2</sub> capture

Publication: (2017) *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 18, pp. 147-155. Cited 27 times.

---

Authors: López-Periago, A.M., Portoles-Gil, N., López-Domínguez, P., Fraile, J., Saurina, J. Aliaga-Alcalde, N., Tobias, G., Ayllón, J.A., Domingo, C.

Title: Metal-Organic Frameworks Precipitated by Reactive Crystallization in Supercritical CO<sub>2</sub>

Publication: (2017) *Crystal Growth and Design*, 17 (5), pp. 2864-2872. Cited 23 times.

---

Authors: Borrás, A., Gonçalves, G., Marbán, G., Sandoval, S., Pinto, S., Marques, P.A.A.P., Fraile, J., Tobias, G., López-Periago, A.M., Domingo, C.

Title: Preparation and Characterization of Graphene Oxide Aerogels: Exploring the Limits of Supercritical CO<sub>2</sub> Fabrication Methods

Publication: (2018) *Chemistry - A European Journal*, 24 (59), pp. 15903-15911. Cited 7 times.

---

Authors: Ayllón, J.A., Fraile, J., Domingo, C.

Title: Controlled Self-Assembly of Mesoporous CuO Networks Guided by Organic Interlinking

Publication: (2019) *Particle and Particle Systems Characterization*, 36 (3), art. no. 1800453.

---

Authors: Gan, L., Fonquernie, P.G., Light, M.E., Norjmaa, G., Ujaque, G., Choquesillo-Lazarte, D., Fraile, J., Teixidor, F., Viñas, C., Planas, J.G.

Title: A reversible phase transition of 2D coordination layers by B-H...Cu(II) interactions in a coordination polymer

Publication: (2019) *Molecules*, 24 (17), art. no. 3204. Cited 4 times.

---

Authors: Borrás, A., Fraile, J., Rosado, A., Marban, G., Tobias, G., Lopez-Periago, A.M., Domingo, C.

Title: Green and solvent-free supercritical CO<sub>2</sub>-assisted production of superparamagnetic graphene oxide aerogels: Application as a superior contrast agent in MRI

Publication: (2020) *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8 (12), pp. 4877-4888. Cited 3 times.

---

Authors: Gan, L., Chidambaram, A., Fonquernie, P.G., Light, M.E., Choquesillo-Lazarte, D., Huang, H., Solano, E., Fraile, J., Viñas, C., Teixidor, F., Navarro, J.A.R., Stylianou, K.C., Planas, J.G.

Title: A Highly Water-Stable meta-Carborane-Based Copper Metal-Organic Framework for Efficient High-Temperature Butanol Separation

Publication: (2020) *Journal of the American Chemical Society*, 142 (18), pp. 8299-8311. Cited 20 times.

---

Authors: Portolés-Gil, N., López-Periago, A.M., Borrás, A., Fraile, J., Solano, E., Vallcorba, O., Planas, J.G., Ayllón, J.A., Domingo, C.

Title: Tuning the Structure and Flexibility of Coordination Polymers via Solvent Control of Tritopic Triazine Conformation during Crystallization

Publication: (2020) *Crystal Growth and Design*, 20 (5), pp. 3304-3315. Cited 4 times.

---

Authors: Li, Z., Fraile, J., Viñas, C., Teixidor, F., Planas, J.G.

Title: Post-synthetic modification of a highly flexible 3D soft porous metal-organic framework by incorporating conducting polypyrrole: enhanced MOF stability and capacitance as an electrode material

Publication: (2021) *Chemical Communications*, 57 (20), pp. 2523-2526. Cited 4 times.

---

Authors: Rosado, A., Borrás, A., Fraile, J., Navarro, J.A.R., Suárez-García, F., Stylianou, K.C., López-Periago, A.M., Planas, J.G., Domingo, C., Yazdi, A.  
Title: HKUST-1 Metal-Organic Framework Nanoparticle/Graphene Oxide Nanocomposite Aerogels for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Adsorption and Separation  
Publication: (2021) ACS Applied Nano Materials, 4 (11), pp. 12712-12725. Cited 2 times.

---

Authors: Kierkowicz, M., Pach, E., Fraile, J., Domingo, C., Ballesteros, B., Tobias, G.  
Title: The role of temperature on the degree of end-closing and filling of single-walled carbon nanotubes  
Publication: (2021) Nanomaterials, 11 (12), art. no. 3365.

---

Authors: Kubovics, M., Rojas, S., López, A.M., Fraile, J., Horcajada, P., Domingo, C.  
Title: Fully supercritical CO<sub>2</sub> preparation of a nanostructured MOF composite with application in cutaneous drug delivery  
Publication: (2021) Journal of Supercritical Fluids, 178, art. no. 105379.  
Corrigendum: (2022) Journal of Supercritical Fluids, 179, art. no. 105416.

---

Authors: Li, Z., Choquesillo-Lazarte, D., Fraile, J., Viñas, C., Teixidor, F., Planas, J.G.  
Title: Rational design of carborane-based Cu<sub>2</sub>-paddle wheel coordination polymers for increased hydrolytic stability  
Publication: (2022) Dalton Transactions, 51 (3), pp. 1137-1143.

---

Authors: Borrás, A., Rosado, A., Fraile, J., López-Periago, A.M., Giner Planas, J., Yazdi, A., Domingo, C.  
Title: Meso/microporous MOF@graphene oxide composite aerogels prepared by generic supercritical CO<sub>2</sub> technology  
Publication: (2022) Microporous and Mesoporous Materials, 335, art. no. 111825.

---

## **BOOK CHAPTERS & PROCEEDINGS**

---

Authors: C. Domingo, Ana M. López-Periago, Julio Fraile, and Ana Hidalgo.  
Title: Supercritical CO<sub>2</sub> for the Reactive Precipitation of Calcium Carbonate: Uses and Applications to Industrial Processing  
Ref. Book: "Supercritical Fluid Nanotechnology Advances and Applications in Composites and Hybrid Nanomaterials". - 2015 Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. ISBN 978-981-4613-40-8 (Hardcover), 978-981-4613-41-5 (eBook)

---

Authors: C. Domingo, M. A. Fanovich, J. Fraile, G. A. Abraham, J. San Román, P. Subra.  
Title: Impregnation of PMMA-based polymers aided by SC-CO<sub>2</sub> for the production of drug delivery systems  
Ref. Book: Chemical Reactivity and Material Processing in Supercritical Fluids. ISBN 2-905-267-34-8, vol. 2, 799-804 (2002).

---

Authors: C. Domingo, A. Fanovich, J. Fraile, E. Loste, J. Gómez-Morales, C. Elvira, J. San Román, E. Larroz, J.A. Ayllón, P. Subra  
Title: Impregnation of both porous and non-porous polymeric systems aided by SCCO<sub>2</sub>. Foams production.  
Ref. Book: Proceedings of the 6th International symposium on Supercritical Fluids, ISBN 2-905-267-37-02, vol.3 Materials processing, 1571-1576 (2003).

---

Authors: M.A. Fanovich, J. Fraile, E. Loste, R.J.J. Williams, C. Domingo.  
Title: Synthesis of silsesquioxanes derived from (3-methacryloxypropyl) trimethoxysilane by using supercritical CO<sub>2</sub> as a solvent medium.  
Ref. Book: Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, ISBN 2-905-267-37-02, vol.2: SCF Properties Reactions, 1571-1576 (2003).

---

Authors: E. Loste, J. Fraile, C. Domingo

Title: Self-assembling silane monolayer obtained by a supercritical CO<sub>2</sub> anhydrous method.

Ref. Book: Actas VIII Congress Nacional e Materiales Valencia 2004, ISBN 84-9705-594-2, 1179-1184 (2004).

---

Authors: C.A. García, A. Hidalgo, J. Fraile, C. Domingo

Title: Low pH concretes processed using SCCO<sub>2</sub>: applications in nuclear waste storage devices

Ref. Book: 10th European Meeting on SCFs: Reactions, Materials and Natural Products Processing. ISBN 2-905-267-47-X, Mn2, (2005).

---

Authors: C.A. García-González, N. El Grouh, A. Hidalgo, C. Andrade, M.C. Alonso, J. Fraile, C. Domingo.

Title: Carbonatación y silanización de cementos utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico. Aplicaciones en el almacenamiento de residuos

Ref. Book: Perspectiva de la investigación sobre materiales en España en el Siglo XXI, ISBN 84-8158-323-5, Vol. 2, 921-924 (2006).

---

Authors: A. López-Periago, N. Portolés, P. López-Domínguez, J.A. Ayllón, J. Fraile, C. Domingo

Title: Preparation of Crystalline Organometallic Complexes from Supercritical CO<sub>2</sub> Reactive Precipitation

Ref. Book: 16th European Meeting on Supercritical Fluids ISBN 978-989-20-7507-5 (2016)

---

Authors: J. Fraile, P. López Domínguez, N. Portolés Gil, G. Tobías, A. López Periago, C.

Title: N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Adsorption Isotherms of Metal-Organic Frameworks Crystallized in scCO<sub>2</sub>

Ref. Book: 16th European Meeting on Supercritical Fluids ISBN 978-989-20-7507-5 (2016)

---

## **PATENTS**

---

Patent N°: ES1641.1351\_12022018.: "Procedimiento de obtención de un aerogel de óxido de grafeno".

Authors: Domingo, C.; López Periago, Ana María; Borrás Caballero, A.; Tobías Rossell, G.;

Gonçalves, G.; Sandoval Rojano, S.; Fraile Sainz, J.

PCT/ES2019/070082

NDA signed with *Graphenea*, and *Industria química del Nalon S.A.*

MTA signed with CIC-Energigune and IREC

## **CONFERENCES AND POSTERS PRESENTATIONS**

---

Authors: A. López-Periago, N. Portolés, P. López-Domínguez, J.A. Ayllón, J. Fraile, C. Domingo

Title: Preparation of Crystalline Organometallic Complexes from Supercritical CO<sub>2</sub> Reactive Precipitation.

Type of participation: oral presentation

Conference 16th European Meeting on Supercritical Fluids

City: Lisbon, Portugal

Date: 25/04/2017

---

Authors: A. López-Periago, N. Portolés, P. López: J.A. Ayllón: J. Fraile: C. Domingo

Title: Reactive precipitation of crystalline organometallic complexes using compressed CO<sub>2</sub>

Type of participation: oral presentation

Conference: XXXVI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ)

City: Sitges, Barcelona

Dates: 25-29 June 2017

---

Authors: A. López-Periago, N. Portolés, P. López-Domínguez, J.A. Ayllón, J. Fraile, C. Domingo

Title: Preparation of Crystalline Organometallic Complexes from Supercritical CO<sub>2</sub> Reactive Precipitation

Type of Participation: Oral presentation

Conference: 16th European Meeting on Supercritical Fluids (EMSF)

City: Lisboa, Portugal

Dates: 25-28 April 2017

---

Authors: Ana M. Lopez-Periago, Alejandro Borrás, Julio Fraile, Concha Domingo.

Title: Preparation of graphene oxide sponges using supercritical CO<sub>2</sub>

Conference: 17th European Meeting Supercritical Fluids

City: Ciudad Real (Spain)

Dates: April 2019

---

Authors: Julio Fraile, Alejandro Borrás, Nuria Portolés Gil, A. López-Periago, Concepción Domingo

Title: N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of micro and mesoporous materials crystallized in scCO<sub>2</sub>.

Authors: Alejandro Borrás, A. López-Periago, Gil Gonçalves, Stefania Sandoval, Julio Fraile, Gerard Tobias, Concepción Domingo

Title: 3D aerogels of 2D laminar nanostructures by supercritical CO<sub>2</sub>.

Conference: 12th International Symposium on Supercritical Fluids

City: Juan-les-Pins (Antibes), Francia

Date: 21-26 April 2018.

---

Authors: A. López-Periago, N. Portolés, J. Ayllón, J. Fraile, C. Domingo

Title: Precipitation of crystalline metal-organic complexes using compressed CO<sub>2</sub>

Conference: 10th World Conference of Chemical Engineering.

City: Barcelona

Dates: 1-5 October 2017

---

Authors: J. Fraile, P. López Domínguez, N. Portolés Gil, G. Tobías, A. López-Periago, C. Domingo

Title: N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Adsorption Isotherms of Metal-Organic Frameworks Crystallized in scCO<sub>2</sub>

Conference: 16th European Meeting on Supercritical Fluids (EMSF)

City: Lisboa, Portugal

Dates: 25-28 April 2017

---

Authors: Albert Rosado, Alejandro Borrás, Amirali Yazdi, Julio Fraile, Ana López-Periago, Jorge A. R. Navarro, Fabián Suárez-García, José Giner, C. Domingo

Title: Adsorption properties of aerogels made of graphene oxide and metal-organic frameworks fabricated by a supercritical CO<sub>2</sub> methodology

Conference: 18th European Meeting on Supercritical Fluids

City: Bordeaux (online)

Dates: 3-6 May 2021

---