



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE MATEMÁTICAS Y FÍSICA

**Modelo teórico de isothermas de adsorción y
calor isostérico de fluidos asociantes y no
asociantes mediante el enfoque bidimensional
SAFT-VR Mie**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRA EN FÍSICA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA

Lic. Andrea García Hernández

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Mario Pérez González

CO-DIRECTOR

Dr. Víctor Manuel Trejos Montoya

Pachuca de Soto, Abril de 2026



Mineral de la Reforma, Hidalgo, a 15 de abril de 2026

Número de control: ICBI-AAMyF/2060/2026

Asunto: Autorización de impresión de tesis

MTRA. OJUKY ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

El jurado de examen recepcional de la tesis titulada "**Modelo teórico de isothermas de adsorción y calor isostérico de fluidos asociantes y no asociantes mediante el enfoque bidimensional SAFT-VR Mie**", realizada por la sustentante **Andrea García Hernández**, con número de cuenta **378000**, perteneciente a la **Maestría en Física y Tecnología Avanzada**, una vez que ha revisado, analizado, y evaluado el documento recepcional de acuerdo con lo estipulado en el Artículo 118 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"

Presidente

Secretario

Primer Vocal

Dr. Pedro Amado Miranda Romagnoli

Dr. Fernando Donado Pérez

Dr. Mario Pérez González

Segundo Vocal

Tercer Vocal

Dr. Víctor Manuel Trejos Montoya
 Suplente

Dr. Benjamín Vázquez Ramírez
 Suplente

Dr. Loo Tse Lopez Lozano

Dr. Selim Gómez Avila



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40124, 40119
 aamyf_icbi@uaeh.edu.mx, ravila@uaeh.edu.mx



*A mi papá,
con todo el cariño.*

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que, de una u otra manera, formaron parte de este proceso y contribuyeron a la realización de este trabajo de tesis. Este logro no es únicamente resultado de un esfuerzo individual, sino del acompañamiento, apoyo y motivación de muchas personas a lo largo de este camino.

En primer lugar, agradezco profundamente a mi familia por su amor, apoyo y comprensión a lo largo de todo este proceso. En especial, a mi mamá, por su cariño incondicional, por su paciencia, por su confianza en mí y por ser un pilar fundamental en mi vida. Gracias por impulsarme a seguir adelante, por acompañarme en cada etapa y por enseñarme con su ejemplo el valor del esfuerzo y la constancia. Este logro es también suyo.

Agradezco a mi director de tesis, el Dr. Mario Pérez González, por su orientación, paciencia y apoyo constante durante el desarrollo de esta investigación. Sus conocimientos, observaciones y guía fueron fundamentales no solo para la realización de este trabajo, sino también para mi formación académica y profesional.

De igual manera, extiendo mi más sincero agradecimiento al Dr. Víctor Manuel Trejos Montoya, por sus valiosas aportaciones y su compromiso con el desarrollo de este trabajo. Su disposición para guiarme en distintas etapas fue fundamental tanto para la consolidación de esta investigación como para mi crecimiento como estudiante de posgrado.

Asimismo, deseo expresar un agradecimiento especial al Dr. Alejandro Martínez, por su orientación, sus conocimientos y el apoyo brindado durante el desarrollo de esta tesis. Sus aportaciones fueron de gran importancia para la comprensión y desarrollo de diversos aspectos de este trabajo.

De igual forma, agradezco al Dr. Papaqui, por su apoyo constante, por su disposición y por estar siempre presente a lo largo de este proceso, brindando su ayuda y acompañamiento en distintos momentos importantes.

Agradezco también a los profesores del posgrado en Física y Tecnología Avanzada del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por la formación académica brindada durante estos años. Cada curso, cada enseñanza y cada reto contribuyeron a fortalecer mis conocimientos y a consolidar mi formación.

Asimismo, quiero agradecer a mi compañero de maestría Julio, por compartir conmigo este proceso académico. Las horas de estudio, las discusiones y el apoyo mutuo hicieron que este camino fuera más llevadero.

Agradezco a mis amigos Joana, Alfredo, Joe y Fer por su apoyo, compañía y por haber estado presentes a lo largo de esta etapa, siendo un respaldo importante tanto en los momentos de mayor exigencia como en aquellos en los que fue necesario tomar una pausa. Su presencia contribuyó de manera significativa a la culminación de este proceso.

A todas las personas que de alguna manera formaron parte de este camino, gracias por su apoyo y por contribuir a que este proyecto se hiciera realidad.

Índice General

1	Introducción	1
2	Fundamentos de adsorción	7
2.1	Adsorción	7
2.2	Conceptos complementarios en el proceso de adsorción	9
2.2.1	Desorción	9
2.2.2	Área superficial	9
2.2.3	Clasificación de los poros	9
2.3	Equilibrio de fases en sistemas adsorbentes	10
2.3.1	Condiciones de equilibrio y predicción de isothermas	10
2.4	Isothermas de adsorción y su clasificación	11
2.4.1	Tipo I – Isotherma de Langmuir	11
2.4.2	Tipo II – Adsorción con multicapa en superficies no porosas o macroporosas	11
2.4.3	Tipo III – Adsorción débil con curvatura convexa	12
2.4.4	Tipo IV – Adsorción en mesoporos con histéresis	12
2.4.5	Tipo V – Adsorción cooperativa con baja afinidad inicial	12
2.4.6	Tipo VI – Adsorción escalonada por capas ordenadas	12
2.5	Conclusiones	14
3	Termodinámica estadística de adsorción y simulación Monte Carlo	15
3.1	Modelo	16
3.2	Teoría	18
3.3	Modelo de Adsorción	20
3.4	Condición de equilibrio	25
3.5	Simulación Monte Carlo	26
3.5.1	Algoritmo de Monte Carlo	27
3.6	Simulación Monte Carlo en varios ensambles para la fase en bulto	29
3.6.1	Ensamble canónico	29
3.6.2	Ensamble isobárico-isotérmico	31
3.6.3	Ensamble gran canónico	33

3.6.4	Ensamble de Gibbs	34
3.7	Ensamble de Gibbs y su aplicación a sistemas confinados	38
3.7.1	Perfiles de densidad en sistemas confinados	38
3.8	Resultados	40
3.8.1	Fluidos no asociantes	40
3.8.2	Fluidos asociantes	42
3.9	Conclusiones	43
4	Modelo teórico de adsorción empleando 2D-SAFT-VR Mie	45
4.1	Potencial químico de la fase en bulto	47
4.1.1	Enfoque SAFT-VR Mie	48
4.2	Potencial químico de la fase adsorbida	52
4.2.1	Enfoque 2D-SAFT-VR Mie	53
4.2.2	Fracción de empaquetamiento efectiva y parametrización	58
4.3	Resultados	61
4.3.1	Configuración de la simulación MC	66
4.3.2	Fluidos no asociantes	66
4.3.3	Fluidos asociantes	67
4.4	Conclusiones	69
5	Isotermas de adsorción de fluidos reales.	71
5.1	Expresión cuantitativa de adsorción y conexión con datos experimentales . . .	71
5.2	Restricciones del modelo	74
5.3	Modelo SAFT-VR Mie + CONF	75
5.4	Resultados	76
5.4.1	Adsorción de fluidos reales no asociantes	76
5.4.2	Comparación con el modelo SAFT-VR Mie + CONF	83
5.4.3	Calor isostérico de adsorción	84
5.4.4	Adsorción de fluidos reales asociantes	87
5.5	Conclusiones	90
6	Modelo de adsorción para mezclas binarias.	91
6.1	Adsorción en mezclas	91
6.2	Modelo	93
6.3	Teoría	94
6.3.1	Expresiones para el sistema 2D	95
6.4	Resultados	100
6.4.1	Simulación Monte Carlo	100
6.4.2	Predicción de Isotermas de Adsorción para mezclas binarias	103

6.5 Conclusiones	106
7 Conclusiones y perspectivas	107
Apéndice A Equilibrio líquido-vapor de fluidos reales	111
Apéndice B Ajuste de parámetros moleculares y función objetivo	113
Referencias	117

Capítulo 1

Introducción

La adsorción es un fenómeno de gran relevancia en áreas como la química, la geología y la biología, ya que interviene en procesos donde las interacciones entre distintas fases juegan un papel esencial. La adsorción ocurre cuando las moléculas de un fluido, denominado adsorbato, se acumulan en la superficie de otro material, conocido como sustrato, el cual es típicamente sólido. Este proceso implica, al menos, la coexistencia de dos fases y está gobernado por interacciones intermoleculares que son modificadas significativamente por la proximidad de la superficie del sustrato. Como consecuencia, propiedades fundamentales del adsorbato, tales como su densidad y comportamiento de fase, pueden diferir notablemente respecto a su comportamiento en bulto [1]. Los fluidos inhomogéneos juegan un papel fundamental en numerosos sistemas químicos y biológicos. Por ejemplo, los materiales nanoporosos se utilizan ampliamente en aplicaciones ambientales para la separación de contaminantes [2]. Además, el control preciso de estos fluidos es crucial para el almacenamiento de hidrógeno, catálisis, aplicaciones biológicas y procesos de separación bioquímica [3]. Estas aplicaciones resaltan la importancia de desarrollar aproximaciones teóricas capaces de modelar con precisión el comportamiento de adsorción de fluidos en una amplia variedad de superficies. Uno de los principales desafíos en el proceso de adsorción es el desarrollo de teorías termodinámicas moleculares que describan con precisión la adsorción sobre diversos sustratos. Los avances en esta área permitirían formular ecuaciones de estado más precisas, mejorando la comprensión de fenómenos de adsorción complejos. Las isothermas de adsorción y el calor isostérico de adsorción son herramientas fundamentales para el estudio de los mecanismos de adsorción, ya que permiten caracterizar la textura y las propiedades superficiales de los adsorbentes, proporcionando información clave sobre su aplicabilidad en catálisis y remediación ambiental [4, 5]. Dada la relevancia de la adsorción en estos ámbitos, es esencial investigar el comportamiento de fluidos confinados, ya que sus propiedades difieren significativamente de las del fluido en bulto.

Para modelar el comportamiento de sistemas adsorbentes, se han desarrollado diversas aproximaciones teóricas que describen las isothermas de adsorción. La ecuación de Langmuir [6], uno de los primeros modelos, describe la adsorción de gases sobre superficies sólidas bajo la suposición de una monocapa homogénea con sitios energéticamente equivalentes. Para describir fenómenos de adsorción en multicapa, se propuso el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [7] como una extensión del modelo de Langmuir. Aunque el modelo BET ha sido ampliamente utilizado, presenta limitaciones al describir sistemas con interacciones adsorbato-adsorbentes fuertes o efectos de confinamiento significativos. Para superar estas limitaciones, se han desarrollado extensiones del modelo BET que incorporan consideraciones termodinámicas más complejas que permite una representación más precisa del sistema de adsorción [8–10].

A pesar de estos avances, los modelos clásicos de adsorción presentan limitaciones importantes al describir sistemas complejos donde las interacciones moleculares y los efectos de confinamiento juegan un papel importante. Para abordar estos desafíos, se han desarrollado enfoques basados en la *mecánica estadística clásica* como la Teoría Estadística de Fluidos Asociantes (SAFT por sus siglas en inglés) [11, 12] y la teoría SAFT para potenciales de alcance variable (SAFT-VR, por sus siglas en inglés) [13, 14]. Esta teoría ha sido aplicada exitosamente para modelar las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fase de fluidos complejos. Inicialmente formulada para sistemas en bulto, la teoría SAFT-VR fue posteriormente extendida a sistemas confinados mediante su versión bidimensional, 2D-SAFT-VR [15–17]. Este enfoque ha sido utilizado para modelar la adsorción de fluidos como metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), hidrógeno (H_2) y nitrógeno (N_2) en materiales como carbón activado [18–20]. Más recientemente, se ha aplicado para modelar isothermas de adsorción y calor isostérico de CO_2 en materiales órgano metálicos como el HKUST-1(Cu) [21].

Diversos autores han extendido el enfoque SAFT-VR Mie para describir fenómenos de adsorción en medios porosos complejos. Franco *et al.* [22] incorporaron la energía residual asociada a los efectos de confinamiento para calcular isothermas de adsorción. Posteriormente, Araújo y Franco [23] extendieron este enfoque para describir mezclas binarias adsorbidas en distintos materiales porosos. Cárdenas y Müller [24] propusieron una interesante extensión del enfoque SAFT-VR Mie para modelar la adsorción de fluidos en nanoporos cilíndricos. Su marco teórico permite modelar isothermas de adsorción utilizando dos parámetros relacionados con las interacciones fluido-sólido. La capacidad del modelo se demuestra mediante el ajuste de isothermas experimentales para metano y *n*-nonano en carbones activados; etano, *n*-hexano y benceno en MCM-41; así como metano y CO_2 en rocas de lutita. Más recientemente, AlYazidi *et al.* [25] aplicaron el enfoque SAFT-VR Mie junto con los potenciales de Dubinin-Radushkevich-Astakhov (DRA) [26] y Steele [27], en el marco de la Teoría de Potencial Multicomponente de Adsorción (MPTA, por sus siglas en inglés) [28], para modelar el comportamiento termodinámico de fluidos confinados en medios porosos. Asimismo, Kraemer *et al.* [29] desarrollaron un modelo teórico que combina contribuciones de energía libre de Helmholtz para las interacciones fluido-

fluido y sólido-fluido, para calcular isothermas de adsorción de fluidos cuánticos y no cuánticos. El modelo emplea el enfoque SAFT-VR Mie para las interacciones fluido-fluido, mientras que las interacciones sólido-fluido se describen mediante un potencial tipo pozo cuadrado y una función de correlación de pares. El modelo fue validado con datos experimentales y demostró una modelación precisa de las isothermas de adsorción de neón, helio e hidrógeno sobre superficies sólidas como MSC5A, IRMOF-1, IRMOF-6 y JX101 a bajas temperaturas.

Sin embargo, la adsorción sobre superficies con estructuras complejas, como los materiales carbonáceos redes metal-orgánicas (MOFs), requiere considerar de manera explícita las interacciones fluido-fluido y sólido-fluido. Para abordar estas complejidades, el enfoque SAFT-VR Mie, desarrollado inicialmente para fluidos en b bulto [30], ha sido extendido a una versión bidimensional (2D-SAFT-VR Mie) para estudiar fases adsorbidas [31]. Esta metodología ha sido aplicada exitosamente para describir la adsorción de fluidos simples como metano y dióxido de carbono (CO_2) sobre superficies como carbón activado. Si bien capta con precisión las interacciones sólido-fluido para fluidos monoméricos no asociantes, se requieren ajustes adicionales para describir fluidos asociantes como el agua [32, 33] y el metanol [33], que presentan fuertes enlaces de hidrógeno e interacciones con la superficie [34], así como moléculas en cadena como los n -alcanos adsorbidos en distintas superficies.

El objetivo de esta tesis es desarrollar una teoría molecular y una metodología de simulación molecular eficiente que permitan describir isothermas de adsorción y calores isostéricos de adsorción de fluidos asociantes y no asociantes adsorbidos sobre diferentes superficies. Para el enfoque teórico se emplea la teoría 2D-SAFT-VR Mie, basada en la teoría SAFT [11, 12, 35], donde las interacciones atractivas no asociativas se tratan mediante la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson [36, 37], mientras que la contribución debida a la asociación entre partículas se evalúa utilizando la teoría de perturbaciones de primer orden de Wertheim [38–41]. En este trabajo, la teoría 2D-SAFT-VR Mie se extiende para describir fluidos cadena y fluidos asociantes adsorbidos sobre superficies carbonáceas y materiales tipo redes metal-orgánicas (MOFs). Al incorporar interacciones moleculares específicas y considerar la variabilidad superficial, el modelo propuesto permite calcular con precisión isothermas de adsorción y proporciona una comprensión más profunda del comportamiento termodinámico tanto de la fase adsorbida como del fluido en bulto [16, 33]. Antes de aplicar la teoría extendida a fluidos asociantes y en cadena, se realiza una validación teórica mediante la comparación de las predicciones obtenidas con simulaciones moleculares. Para ello, se emplean simulaciones Monte Carlo en el ensamble de Gibbs, lo que permite evaluar la capacidad predictiva del enfoque 2D-SAFT-VR Mie. Una vez validado el modelo, se procede a su aplicación a sistemas reales, ajustando parámetros moleculares asociados a la energía de interacción con la pared (ϵ_w) y el área superficial específica (a_s). Los sistemas de interés comprenden fluidos no asociantes como metano, nitrógeno, dióxido de carbono y dióxido de azufre, así como fluidos asociantes como el agua. Estos compuestos se estudian en su interacción con materiales carbonáceos, zeolitas y MOFs. Las predicciones del modelo

se comparan con datos experimentales de isothermas de adsorción y calores isostéricos, lo que permite evaluar la precisión del enfoque y su aplicabilidad. Finalmente, el modelo teórico y de simulación se extiende al estudio de la adsorción de mezclas de fluidos en superficies carbonáceas. En todos los casos, se obtiene una excelente concordancia entre los resultados de simulación y la teoría 2D-SAFT-VR Mie, así como una buena correspondencia entre los datos experimentales y las predicciones teóricas.

Las bases teóricas, antecedentes, las aplicaciones a los sistemas analizados y las conclusiones generales de la investigación se distribuyeron en siete capítulos que constituyen la tesis. A continuación presentamos un panorama general de cada uno de ellos.

- **Capítulo 2:** *Fundamentos de adsorción.*

En este capítulo se revisan los fundamentos físico-químicos del fenómeno de adsorción en sólidos porosos. Se discute la diferencia entre fisorción y quimisorción, y se introducen conceptos clave como la desorción, el área superficial específica y la clasificación de poros según la IUPAC. Además, se presenta el equilibrio de fases mediante el potencial químico, y se discuten las principales formas de isothermas de adsorción y su interpretación termodinámica.

- **Capítulo 3:** *Termodinámica estadística de adsorción y simulación Monte Carlo.*

En este capítulo se presentan el marco teórico del proceso de adsorción de fluidos asociantes y no asociantes empleando la mecánica estadística clásica. Se presenta la teoría general de adsorción basada en la energía libre de Helmholtz, considerando el sistema como la suma de dos contribuciones, una debida a la fase en bulto y la fase adsorbida. Se introduce el potencial tipo pozo cuadrado para modelar la interacción pared-partícula. Asimismo, se describe el método de simulación Monte Carlo, con énfasis en su implementación en el ensamble de Gibbs para estudiar fluidos confinados y validar modelos teóricos a través de perfiles de densidad.

- **Capítulo 4:** *Modelo teórico de adsorción empleando 2D-SAFT-VR Mie.*
Se presenta el modelo teórico 2D-SAFT-VR Mie para fluidos confinados, desarrollando expresiones analíticas para las contribuciones ideales, monoméricas, de cadena y de asociación al potencial químico. Se implementan técnicas de Barker-Henderson para evaluar las correcciones perturbativas de primer y segundo orden. Se valida el modelo mediante comparaciones con simulaciones Monte Carlo para fluidos con y sin sitios de asociación, mostrando un excelente acuerdo en regímenes de adsorción tipo monocapa.
- **Capítulo 5:** *Isotermas de adsorción de fluidos reales.*
Se aplica el modelo 2D-SAFT-VR Mie al estudio cuantitativo de la adsorción de fluidos reales (CH_4 , CO_2 , N_2 , SO_2 y H_2O) sobre diferentes materiales porosos. Se establece una conexión rigurosa entre las cantidades teóricas y las magnitudes experimentales mediante el cálculo de la concentración de exceso superficial y el ajuste de parámetros. Se analizan isotermas absolutas y de Gibbs, así como calores isostéricos de adsorción, con resultados con buena predicación en comparación con datos experimentales.
- **Capítulo 6:** *Modelo de adsorción para mezclas binarias.*
Se desarrolla el modelo SAFT-VR-2D para mezclas binarias no asociantes, incorporando reglas de combinación para sistemas monocomponentes. Se incluyen las contribuciones ideales, monoméricas, de cadena y correcciones perturbativas de primer y segundo orden. Se valida el modelo mediante comparaciones con simulaciones Monte Carlo en el ensamble de Gibbs, mostrando su capacidad para predecir isotermas de adsorción.
- **Capítulo 7:** *Conclusiones y perspectivas.*
Se presentan las conclusiones generales del trabajo y se discuten posibles líneas de investigación futuras. Se destaca el potencial del modelo 2D-SAFT-VR Mie como herramienta predictiva para estudiar fenómenos de adsorción en medios confinados, así como su extensión hacia fluidos cuánticos, mezclas más complejas y acoplamientos con teorías de la densidad.

Capítulo 2

Fundamentos de adsorción

En este capítulo se presenta una revisión de los fundamentos teóricos que rigen el fenómeno de adsorción en medios porosos. Se abordan los principios físicos básicos que son parte de la adsorción, y se clasifica la adsorción en fisiosorción y quimiosorción según la naturaleza de las interacciones involucradas. Se describen conceptos clave como la desorción, el área superficial específica y la clasificación de los poros según la IUPAC. Asimismo, se analiza el equilibrio de fases en sistemas adsorbentes mediante el potencial químico, y se introduce la clasificación estándar de isothermas de adsorción, incluyendo sus características físicas y su interpretación termodinámica. Este capítulo proporciona el marco conceptual necesario para comprender los procesos de adsorción desde una perspectiva físico-química y termodinámica, sentando las bases para su aplicación en sistemas reales en capítulos posteriores.

Este capítulo está basado en: Víctor M. Trejos and Alejandro Gil-Villegas, *J. Chem. Phys.*, 136, 184506 (2012).

2.1 Adsorción

La adsorción es un fenómeno en el que las moléculas se acumulan en la superficie de un material sólido (adsorbente), donde uno o más componentes de una fase fluida (gas o líquido) son retenidos. Este proceso ocurre exclusivamente en la interfaz entre el adsorbente y el adsorbato. Las interacciones físicas o químicas que gobiernan este fenómeno dependen de la naturaleza de ambos participantes, así como de variables externas como la temperatura y la presión o concentración del adsorbato [42]. La adsorción puede clasificarse en dos categorías principales:

Fisiosorción

La adsorción física se basa en interacciones débiles del tipo Van der Waals entre el adsorbente y las moléculas del adsorbato. Es un proceso reversible, que no implica la formación de enlaces

químicos, y que permite la acumulación de adsorbato sobre la superficie sólida. La fisisorción es altamente dependiente de la temperatura y puede describirse con modelos como Langmuir, BET o Freundlich. Este tipo de adsorción es común en materiales porosos como carbones activados, sílices o tamices moleculares [43]

Adsorción química o quimisorción

La adsorción química implica la formación de enlaces químicos entre las moléculas del adsorbato y los sitios activos de la superficie del sólido. Es típicamente un proceso irreversible o con una histéresis significativa, ocurre en una sola capa (monocapa) y suele estar asociado a procesos catalíticos o de reacción superficial. La quimisorción requiere energía de activación y es altamente específica, dependiendo de la compatibilidad química entre el adsorbente y el adsorbato [44].

Ambos tipos de adsorción pueden coexistir en ciertos sistemas, dependiendo de las condiciones experimentales y de la naturaleza del sólido y el fluido involucrado. La correcta caracterización del mecanismo dominante es esencial para el análisis de isotermas, el diseño de procesos de separación o almacenamiento, y la selección de materiales adsorbentes en aplicaciones tecnológicas y medioambientales.

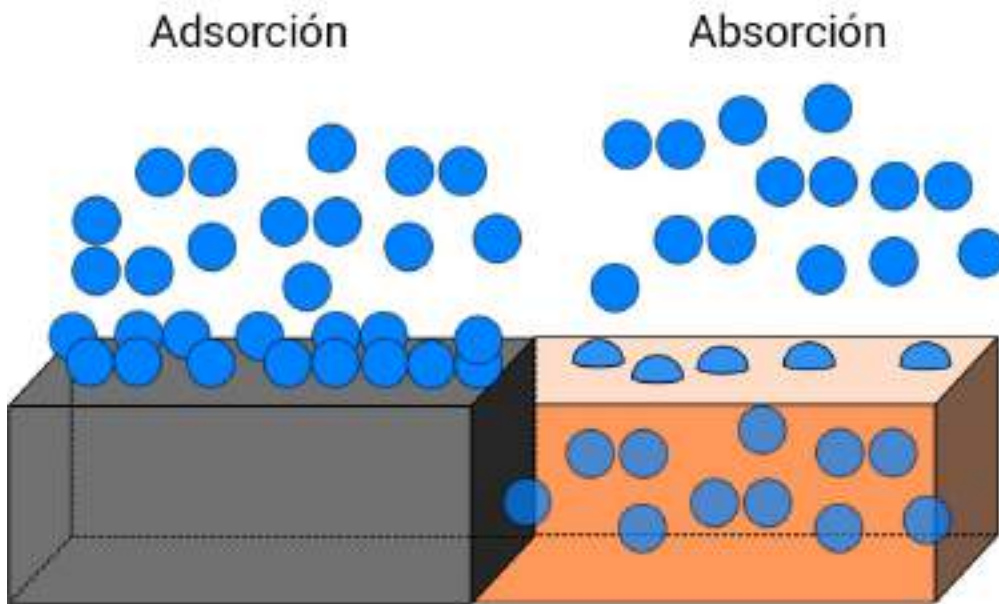


Fig. 2.1: Representación de los procesos de adsorción y absorción. En la adsorción, las partículas se adhieren a la superficie del material sólido, mientras que en la absorción, las partículas penetran y se distribuyen en el volumen o bulto del material. Esta distinción es fundamental para entender los mecanismos de captura y retención de sustancias en medios porosos.

2.2 Conceptos complementarios en el proceso de adsorción

2.2.1 Desorción

La desorción es el proceso inverso a la adsorción, mediante el cual las moléculas previamente retenidas en la superficie de un sólido son liberadas nuevamente a la fase fluida. Este fenómeno puede ocurrir de manera espontánea al modificar las condiciones de temperatura o presión, o puede ser inducido térmica o químicamente. En estudios experimentales, la desorción permite obtener información sobre la energía de retención del adsorbato y la estabilidad del sistema adsorbente-adsorbato. También es esencial en procesos cíclicos de regeneración de materiales porosos y en análisis de histéresis de isotermas [43].

2.2.2 Área superficial

El término *área superficial* hace referencia al área total disponible para la adsorción en un sólido poroso, incluyendo tanto la superficie externa como la interna de sus poros [42]. Se expresa comúnmente en unidades de m^2/g (metros cuadrados por gramo de material). Este parámetro es fundamental para caracterizar la eficiencia de un material adsorbente, ya que una mayor área superficial suele correlacionarse con una mayor capacidad de adsorción. La determinación experimental del área superficial se realiza usualmente mediante el modelo BET (Brunauer–Emmett–Teller), a partir de isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K [7].

2.2.3 Clasificación de los poros

Según la IUPAC, los poros presentes en los materiales sólidos se clasifican en función de su tamaño en tres categorías principales [45, 4]:

- **Microporos:** Poros con diámetro menor a 2 nm. Son característicos de materiales como carbones activados y zeolitas. En ellos predomina la adsorción en volumen y la difusión puede ser limitada.
- **Mesoporos:** Poros con diámetros entre 2 y 50 nm. Son típicos de sílices mesoporosas. Permiten la formación de múltiples capas de adsorbato y presentan histéresis en las isotermas.
- **Macroporos:** Poros con diámetros mayores a 50 nm. Su contribución a la capacidad de adsorción es baja, pero facilitan el transporte de masa hacia regiones más internas del sólido.

El conocimiento de la distribución de tamaño de poro es esencial para seleccionar materiales en aplicaciones específicas, como captura de gases, separación de mezclas, almacenamiento de energía o catálisis heterogénea.

2.3 Equilibrio de fases en sistemas adsorbentes

El estudio del equilibrio de fases en sistemas adsorbidos resulta fundamental para entender los procesos de retención de un fluido sobre una superficie sólida. En estos sistemas, el equilibrio se establece entre dos fases: la fase *bulto* (fluido no adsorbido) y la fase *adsorbida* (fluido retenido sobre la superficie). A diferencia de los sistemas multicomponente o con coexistencia líquido-vapor, aquí se considera una única sustancia que puede distribuirse entre estas dos regiones bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. [42]

En el contexto de la adsorción, el equilibrio de fases se alcanza cuando el potencial químico del adsorbato es el mismo en ambas fases. Esto garantiza que no haya flujo neto de partículas entre el bulto y la superficie. Así, el criterio de equilibrio termodinámico se expresa como,

$$\mu_{\text{ads}}(T, \rho_{\text{ads}}) = \mu_{\text{b}}(T, \rho_{\text{b}}) \quad (2.1)$$

donde μ representa el potencial químico, T la temperatura, y ρ la densidad local del fluido en cada región.

2.3.1 Condiciones de equilibrio y predicción de isothermas

Al igual que en los sistemas tradicionales de equilibrio de fases, el comportamiento de adsorción puede representarse mediante diferentes proyecciones termodinámicas. Las más comunes incluyen las *isothermas de adsorción*, que muestran la cantidad de fluido adsorbido como función de la presión relativa a temperatura constante. Este tipo de representación es fundamental para caracterizar la afinidad del material poroso con diferentes adsorbatos y evaluar la capacidad de adsorción.

Dependiendo de las características del sistema poroso y del tipo de interacción adsorbato-superficie, las isothermas pueden clasificarse en seis tipos principales, según la tipología establecida por la IUPAC [45]. Estas incluyen desde procesos monomoleculares con saturación (Tipo I), hasta fenómenos más complejos como adsorción con histéresis o formación de capas ordenadas (Tipo IV y VI, respectivamente).

Adicionalmente, el comportamiento de adsorción puede analizarse mediante representaciones como ρ - z , particularmente útiles en estudios computacionales donde se modelan perfiles de densidad en sistemas confinados. En estas representaciones, se puede observar cómo varía la densidad local del fluido en función de la distancia a la superficie adsorbente, reflejando fenómenos de estructuración o exclusión por confinamiento [42].

Para un único componente, y bajo condiciones isotérmicas, la condición de equilibrio entre las fases bulto y adsorbida puede utilizarse para construir las *isothermas de adsorción* resolviendo

el balance de potencial químico. En este sentido, el enfoque teórico permite predecir la cantidad de fluido que será retenido en una superficie dada una presión del entorno. El uso de modelos estadísticos como SAFT-VR Mie en 2D permite incorporar las propiedades del adsorbato, el tamaño de poro, las interacciones específicas y la asociación molecular, ofreciendo una descripción realista del sistema [16, 33].

De forma análoga a los diagramas de fase en mezclas líquidas o gaseosas, en adsorción es posible construir *superficies de equilibrio* que dependen de presión, temperatura y afinidad de la superficie. Estas curvas pueden contrastarse directamente con datos experimentales para validar el modelo [46].

2.4 Isotermas de adsorción y su clasificación

Las isotermas de adsorción representan la relación entre la cantidad de adsorbato retenido en un material sólido y la presión (para sistemas gaseosos) o la concentración (en soluciones líquidas) del adsorbato, manteniendo constante la temperatura. Estas curvas son fundamentales para comprender el comportamiento de los procesos de adsorción, identificar la naturaleza del adsorbente y evaluar su capacidad bajo distintas condiciones. A partir del análisis de estas curvas se pueden deducir mecanismos de adsorción, tipos de poros, interacciones moleculares y propiedades estructurales del sólido [47].

La IUPAC ha establecido una clasificación estándar de isotermas que contempla seis tipos fundamentales, cada uno asociado con características estructurales del material adsorbente y con distintos mecanismos físicos de adsorción [43, 45].

2.4.1 Tipo I – Isoterma de Langmuir

Esta isoterma es característica de materiales microporosos y superficies con un número finito de sitios activos de adsorción. Muestra una pendiente pronunciada a bajas presiones, seguida de una meseta que indica saturación de los sitios disponibles. Representa un proceso de adsorción monomolecular y es típicamente descrita por el modelo de Langmuir, el cual asume que todos los sitios de adsorción son equivalentes, que cada sitio solo puede ser ocupado por una molécula, y que no existen interacciones laterales entre adsorbatos. Es común en carbones activados, tamices moleculares y ciertos materiales cristalinos microporosos.

2.4.2 Tipo II – Adsorción con multicapa en superficies no porosas o macroporosas

Esta forma de isoterma aparece en materiales que permiten la formación de múltiples capas de adsorbato sobre su superficie. A bajas presiones se produce la adsorción de una monocapa, y

posteriormente, con el incremento de la presión, se desarrollan capas sucesivas sin una saturación inmediata. La presencia de un punto de inflexión en la curva indica el paso de la monocapa a la multicapa. Este tipo de comportamiento es representativo de superficies no confinadas o con macroporos abiertos.

2.4.3 Tipo III – Adsorción débil con curvatura convexa

La isoterma tipo III se observa en sistemas donde la interacción adsorbato–superficie es débil en comparación con las interacciones entre moléculas del adsorbato. Como resultado, la cantidad adsorbida es baja a presiones moderadas, y solo aumenta significativamente a altas presiones. La curva es convexa respecto al eje de presión, y no presenta un punto de saturación claro. Este comportamiento puede encontrarse en materiales hidrofóbicos frente a moléculas polares o cuando existe una baja afinidad inicial entre fases.

2.4.4 Tipo IV – Adsorción en mesoporos con histéresis

La isoterma tipo IV combina características del tipo II con la presencia de un lazo de histéresis en la curva de desorción, asociado a la condensación capilar en mesoporos. Este tipo de comportamiento es típico en materiales mesoporosos con distribución de tamaño de poro uniforme, como sílices organizadas (por ejemplo, MCM-41) o ciertos carbones activados. La forma del lazo de histéresis puede clasificarse en subtipos (H1, H2, H3, H4), cada uno asociado con una geometría de poro particular.

2.4.5 Tipo V – Adsorción cooperativa con baja afinidad inicial

Similar a la isoterma tipo III, el tipo V refleja una baja afinidad entre el adsorbato y la superficie del sólido a bajas presiones. Sin embargo, a medida que comienza la formación de una primera capa, se observa un aumento brusco en la cantidad adsorbida debido a interacciones cooperativas. También presenta histéresis, y suele encontrarse en materiales poco polares adsorbiendo moléculas polares, o en sistemas con fenómenos de transición de fase en los poros.

2.4.6 Tipo VI – Adsorción escalonada por capas ordenadas

La isoterma tipo VI es poco común y se caracteriza por una serie de escalones o saltos discretos en la cantidad adsorbida, indicando la formación sucesiva de capas completas sobre una superficie altamente ordenada. Este comportamiento requiere un sistema con superficie homogénea y plana, como el grafito, donde se forman capas de moléculas con estructura regular antes de iniciar la siguiente capa. Es un indicio claro de adsorción en condiciones de alta simetría superficial y baja heterogeneidad.

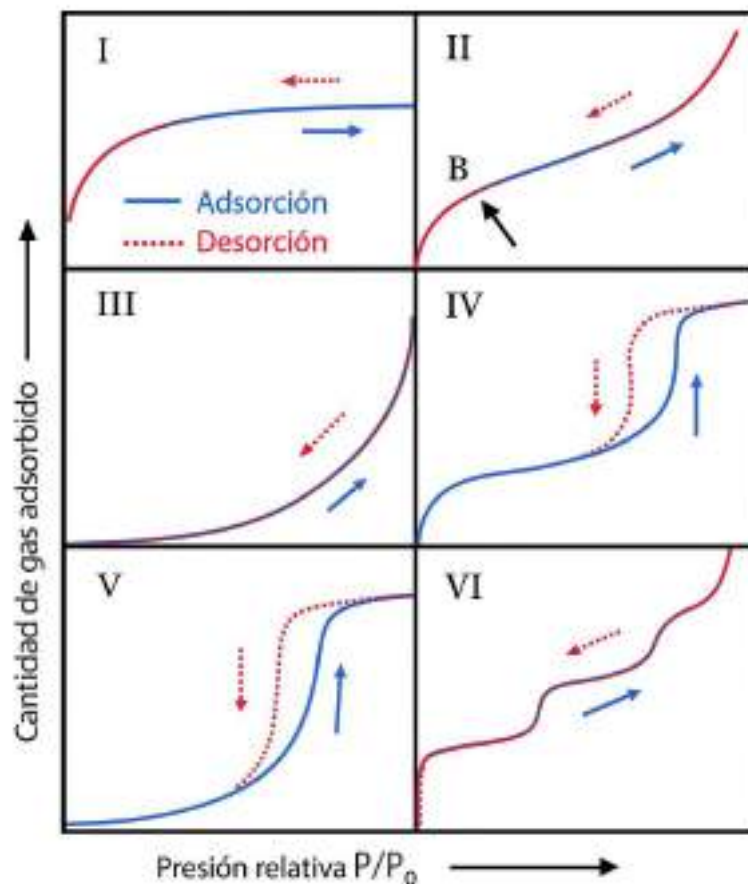


Fig. 2.2: Clasificación de isotermas de adsorción según la IUPAC. Se muestran los seis tipos básicos de comportamiento. Las curvas de adsorción (azul) y desorción (rojo punteado) ilustran el comportamiento característico de cada caso.

El análisis de las isotermas no solo permite identificar estos comportamientos, sino que también proporciona parámetros útiles como la capacidad máxima de adsorción, la energía de interacción, el área superficial y la distribución de tamaño de poros. Diversos modelos matemáticos se utilizan para ajustar experimentalmente estas curvas, entre los que destacan los modelos de Langmuir, Freundlich, BET (Brunauer–Emmett–Teller), Tóth y Dubinin–Radushkevich. En particular, el modelo BET es ampliamente utilizado para estimar el área superficial específica de materiales meso- y microporosos a partir de isotermas tipo II o IV [7].

Por otro lado, modelos como SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) y su extensión SAFT-VR Mie han demostrado gran capacidad para describir isotermas de adsorción en materiales porosos reales, permitiendo incorporar efectos de asociación molecular, confinamiento espacial y geometría de la superficie [18]. Estas herramientas teóricas permiten una descripción más precisa del comportamiento termodinámico de fluidos en medios confinados, como es el caso de sistemas adsorbidos en nanopartículas, carbones activados o materiales tipo MOF.

En conjunto, el estudio de las isothermas de adsorción constituye una herramienta clave tanto para la caracterización experimental de materiales como para la validación de modelos moleculares y simulaciones computacionales.

2.5 Conclusiones

El presente capítulo ha proporcionado una base teórica sólida para el estudio del fenómeno de adsorción en sólidos porosos. Se diferenciaron los mecanismos de adsorción física y química, y se introdujeron conceptos clave como la desorción, el área superficial y la clasificación de poros, esenciales para comprender la capacidad adsorbente de los materiales.

Asimismo, se abordó el equilibrio termodinámico entre la fase en bulto y la fase adsorbida mediante el análisis del potencial químico, permitiendo establecer el marco formal para la predicción de isothermas de adsorción. La clasificación de las isothermas según la IUPAC ofreció una guía clara para interpretar experimentalmente la interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

Estos conceptos teóricos constituyen el punto de partida para aplicar modelos estadísticos en el análisis cuantitativo de la adsorción. En particular, preparan el camino para la implementación del enfoque 2D-SAFT-VR Mie en capítulos posteriores, donde se estudiará su capacidad predictiva frente a datos experimentales.

Capítulo 3

Termodinámica estadística de adsorción y simulación Monte Carlo

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos necesarios para el estudio de la adsorción desde una perspectiva de la mecánica estadística. Se desarrolla la función de partición como herramienta clave para derivar propiedades termodinámicas. Posteriormente, se describe un modelo general de adsorción para fluidos monocomponentes en presencia de superficies sólidas, considerando el sistema dividido en dos regiones: fluido adsorbido y fluido en bulto. A partir de este modelo, se desarrolla una formulación para la energía libre de Helmholtz del sistema adsorbido mediante una aproximación cuasi-bidimensional, utilizando el potencial tipo pozo cuadrado para la interacción pared-partícula. Se plantea la condición de equilibrio termodinámico entre ambas fases, estableciendo el marco teórico para el cálculo de isothermas de adsorción. Finalmente, se introduce el método de simulación Monte Carlo, con un enfoque particular en el ensamble de Gibbs adaptado a sistemas confinados, como herramienta clave para la validación de modelos moleculares y el estudio de fluidos adsorbidos.

Este capítulo está basado en: Víctor M. Trejos and Alejandro Gil-Villegas, *J. Chem. Phys.*, 136, 184506 (2012).

En mecánica estadística de fluidos, la formación de enlaces direccionales se introduce en el Hamiltoniano mediante fuerzas atractivas de corto alcance que dependen de la orientación relativa entre las moléculas. El modelo seleccionado depende de las características del fluido que se desea estudiar. Por ejemplo, a partir de cálculos cuánticos de la función de distribución electrónica, es posible obtener mapas de contorno equipotencial, como los reportados por Kinugawa y Nakanishi [48], quienes presentaron cálculos *ab initio* de los orbitales moleculares del agua interactuando con tres tipos de alcoholes. Estos contornos permiten identificar las regiones donde se forman enlaces de hidrógeno y estimar la magnitud de la interacción entre el agua y los alcoholes. A partir de esta información, es posible comprender características fundamentales del

enlace de hidrógeno, como su corto alcance, su alto grado de localización y la intensidad de su interacción.

Un modelo simple que captura estas características se basa en la introducción de “sitios de enlace” en cada molécula, los cuales representan la direccionalidad de las interacciones. La forma esférica de la molécula constituye la aproximación más sencilla; sin embargo, dependiendo del fluido real que se desee modelar, la geometría molecular puede ser no esférica. En este enfoque, la molécula se representa mediante una coraza rígida repulsiva y M sitios de atracción localizados sobre, dentro o fuera de la superficie de dicha coraza. Los sitios de asociación se denotan mediante letras mayúsculas, tales como A, B, C , etc., mientras que el conjunto total de sitios presentes en una molécula se representa por Γ . En este modelo, se forma un enlace cuando la distancia entre dos sitios, A y B , pertenecientes a las moléculas 1 y 2, respectivamente, es menor que una distancia de radio de corte r_c . El número de sitios, su localización y el valor del parámetro r_c dependen del fluido particular que se desea describir.

Por ejemplo, moléculas como el agua pueden modelarse mediante cuatro sitios de asociación dispuestos en un arreglo tetraédrico. En este caso, un modelo simple del agua consiste en considerar una molécula esférica con cuatro sitios de enlace: dos sitios donadores de hidrógeno (H) y dos sitios aceptores (O). La formación de enlaces se restringe de tal manera que los sitios aceptores de una molécula únicamente pueden enlazarse con los sitios donadores de otra molécula. La cantidad de sitios de asociación también determina el tipo de estructuras que pueden formarse. Por ejemplo, moléculas con un solo sitio de asociación pueden formar dímeros; moléculas con dos sitios pueden formar cadenas y anillos; mientras que moléculas con tres o más sitios pueden generar polímeros ramificados y estructuras más complejas. A continuación, se presenta una descripción matemática del modelo de agua y de los fluidos no asociantes estudiados en este trabajo.

3.1 Modelo

Considerando un sistema mono-componente de moléculas asociantes y no asociantes. Cada molécula asociada tiene cuatro sitios de asociación, designados como A, B, C y D , ubicados en los vértices de un tetraedro inscrito en un núcleo esférico. El conjunto de todos los sitios se denota como Γ' , tal como se explica en la Ref. [11]. El potencial de interacción entre pares de moléculas es una función de la interacción centro-centro y la interacción sitio-sitio, dado por,

$$u_{pp}(r_{12}) = u_{non}(r_{12}) + \sum_{\alpha \in \Gamma'} \sum_{\beta \in \Gamma'} u_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{\alpha\beta}), \quad (3.1)$$

donde $\mathbf{r}_{\alpha\beta} = \mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}_\alpha(\omega_1) - \mathbf{d}_\beta(\omega_2)$ es el vector que conecta el sitio α de la molécula 1 con el sitio β de la molécula 2, $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}|$ es la distancia entre los centros de las moléculas 1 y 2, ω_i es la orientación de la molécula i , y \mathbf{d}_α es el vector desde el centro de la molécula hasta el sitio α .

Cada uno de los sitios de atracción fuera del centro está ubicado a una distancia r_d del centro de la partícula, donde $r_d = |\mathbf{d}_\alpha|$ ($\alpha = A, B, C, D$).

En este modelo, solo se permiten las asociaciones entre los sitios AC, BC, AD y BD, y se asume que todas las energías de asociación son iguales. La interacción entre los sitios de asociación está dada por,

$$u_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) = \begin{cases} -\varepsilon_{as}, & \text{si } 0 < |\mathbf{r}_{\alpha\beta}| \leq r_c, \\ 0, & \text{si } |\mathbf{r}_{\alpha\beta}| > r_c, \end{cases} \quad (3.2)$$

donde ε_{as} es la energía de asociación y r_c es el rango de corte de la interacción asociativa. El primer término de la Ec. (3.1), $u_{non}(r_{12})$, representa la contribución no asociativa del potencial intermolecular y depende únicamente de la distancia entre las dos moléculas. En nuestro caso, esta contribución incluye tanto las interacciones repulsivas como atractivas entre las moléculas, las cuales se describen mediante un potencial de interacción del tipo Mie, dado como,

$$u_{non}(r_{12}) = \mathcal{C} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{\lambda_r} - \left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{\lambda_a} \right], \quad (3.3)$$

donde ε es el parámetro de profundidad de energía, λ_r y λ_a son los exponentes repulsivo y atractivo del potencial de interacción, respectivamente. El factor \mathcal{C} garantiza que el mínimo del potencial sea $-\varepsilon$ independientemente de los valores de los exponentes y está definido como,

$$\mathcal{C} = \frac{\lambda_r}{\lambda_r - \lambda_a} \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_a} \right)^\tau, \quad \tau = \frac{\lambda_a}{\lambda_r - \lambda_a}, \quad (3.4)$$

en el caso particular del potencial de Lennard-Jones tenemos exponentes $\lambda_r = 12$ y $\lambda_a = 6$, mientras que el valor de $\mathcal{C} = 4$.

En la Fig. 3.1 se muestra una representación esquemática de los potenciales de interacción entre pares $u_{pp}(r_{12})$. En el panel (a) se muestra el potencial de interacción no asociativo tipo Mie, representado para diferentes combinaciones de exponentes (λ_r, λ_a) , correspondientes a (32,6), (18,6) y (12,6), en función de la distancia reducida r/σ , se observan diferencias en el rango de las interacciones. En el panel (b) se muestra una representación esquemática del potencial de interacción asociativo tipo pozo cuadrado (SW por sus siglas en inglés), caracterizado por una energía de pozo ε_{as} , un radio efectivo de sitio $r_{\alpha\beta}$ y un rango de corte r_c . Este potencial ha sido ampliamente utilizado en la literatura para modelar enlaces específicos entre sitios de asociación como los de puentes de hidrógeno.

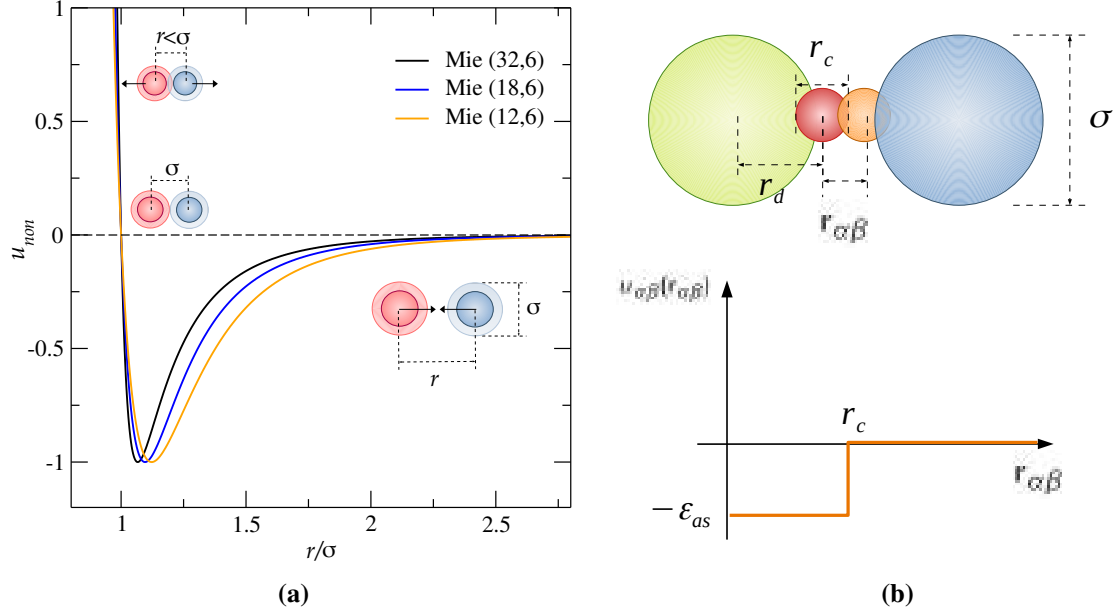


Fig. 3.1: Representación esquemática de los potenciales de interacción entre pares u_{pp} . Panel (a): Potencial de interacción no asociativa del tipo Mie. Panel (b): Potencial de interacción asociativa tipo pozo cuadrado.

3.2 Teoría

En el marco de la mecánica estadística clásica, un ensamble es un conjunto de réplicas del sistema, es decir, de subsistemas, en donde cada réplica se encuentra a las mismas condiciones del sistema real. Existen diferentes ensambles, cada uno de ellos caracterizados por diferentes variables termodinámicas. Uno de ellos es el ensamble canónico, el cual está caracterizado por un número fijo de partículas N , volumen, V y temperatura T . La función de partición del ensamble canónico es $Q(N, V, T)$, la cual nos permite obtener toda la información de las propiedades termodinámicas del sistema. La función de partición canónica $Q(N, V, T)$ en el límite clásico viene dada como,

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \int \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (3.5)$$

donde h es la constante de Planck, $\beta = 1/k_B T$ donde k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, \mathbf{p} es el vector momento, \mathbf{r} es el vector posición y \mathcal{H} es el Hamiltoniano del sistema. El factor $1/h^{3N}$ asegura que Q sea adimensional y $1/N!$ es la corrección a la indistinguibilidad de las partículas. Para un sistema conservativo, el Hamiltoniano representa la energía total, que corresponde a la suma de la energía cinética, K , y la energía potencial, U , por lo que \mathcal{H} es una función de las posiciones y los momentos de las moléculas individuales. Teniendo en cuenta la

definición del Hamiltoniano, la función de partición canónica puede escribirse como,

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) d\mathbf{r}^N \int \exp(-\beta K(\mathbf{p}^N)) d\mathbf{p}^N \quad (3.6)$$

la primera integral depende de la forma del potencial entre las partículas y se conoce como la integral configuracional, usualmente denotada por Z_N . La energía potencial en un sistema de N cuerpos resulta de la interacción entre todas las moléculas o partículas. La segunda integral está relacionada con el movimiento traslacional de las partículas en el sistema y puede resolverse mediante una aproximación semiclásica. La Ec. 3.6 se puede escribir como,

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N. \quad (3.7)$$

donde Z_N es la integral configuracional dada como,

$$Z_N = \int_V \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) d\mathbf{r}^N. \quad (3.8)$$

es importante mencionar que el Hamiltoniano del sistema en algunos casos se puede escribir como una suma de contribuciones,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{tras}} + \mathcal{H}_{\text{vib}} + \mathcal{H}_{\text{nuc}} + \mathcal{H}_{\text{elec}}, \quad (3.9)$$

donde los subíndices tras, vib, nuc y elec hacen referencia a las contribuciones traslacional, vibracional, nuclear y eléctrica, respectivamente. De esta manera la función de partición del sistema puede escribirse como una multiplicatoria de contribuciones,

$$Q = Q_{\text{tras}} + Q_{\text{vib}} + Q_{\text{nuc}} + Q_{\text{elec}}. \quad (3.10)$$

En el ensamble canónico, la conexión entre la mecánica estadística y la termodinámica se establece a través de la energía libre de Helmholtz, A , de tal manera que,

$$A = -k_B T \ln Q, \quad (3.11)$$

para un sistema donde la función de partición puede expresarse como el producto de distintas contribuciones, la energía libre de Helmholtz puede descomponerse como,

$$\frac{A}{Nk_B T} = \frac{A^{\text{ideal}}}{Nk_B T} + \frac{A^{\text{exc}}}{Nk_B T}, \quad (3.12)$$

donde los superíndices ideal y exc representan las contribuciones ideal y en exceso de la energía libre de Helmholtz, respectivamente. La contribución en exceso puede incluir distintos términos,

tales como contribuciones monoméricas, de cadena y de asociación, entre otras. En el presente modelo de adsorción se considerarán únicamente estas contribuciones en la formulación de la energía libre de Helmholtz.

3.3 Modelo de Adsorción

En este trabajo, consideramos un modelo de un fluido monocomponente compuesto por N partículas esféricas de diámetro σ en presencia de una pared uniforme. Debido a la pared, el comportamiento de las partículas es diferente dependiendo de su distancia a esta. El potencial de interacción que ejerce la superficie sobre una partícula se denota como u_{pw} , y una aproximación es suponer que dicho potencial es función de la distancia perpendicular a la superficie, la cual podemos identificar con la coordenada espacial z y en este caso $u_{pw} = u_{pw}(z)$. En este caso, el potencial pared-partícula está dado por,

$$u_{pw}(z) = \begin{cases} \infty, & \text{si } z < \sigma/2 \\ -\varepsilon_w, & \text{si } \sigma/2 \leq z \leq \lambda_w \sigma, \\ 0, & \text{si } z > \lambda_w \sigma \end{cases} \quad (3.13)$$

donde z es la distancia perpendicular de las partículas desde la pared, ε_w es la profundidad del potencial, y $\lambda_w \sigma$ es el alcance del potencial atractivo.

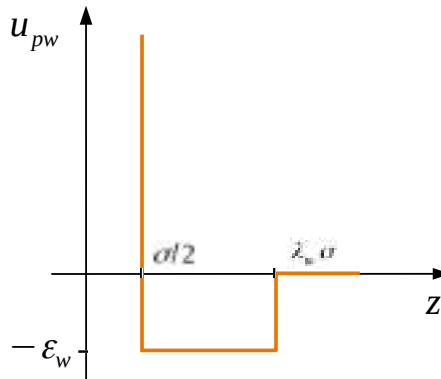


Fig. 3.2: Representación esquemática del potencial de interacción pared-partícula $u_{pw}(z)$ tipo pozo cuadrado. Para $z < \sigma/2$ el potencial es infinito, impidiendo la penetración de la partícula en la pared. En la región atractiva, $\sigma/2 \leq z \leq \lambda_w \sigma$, el potencial toma el valor constante $-\varepsilon_w$, mientras que para $z > \lambda_w \sigma$ la interacción es nula.

El sistema está compuesto por dos subsistemas:

Fluido adsorbido

El fluido adsorbido está compuesto por aquellas partículas que se encuentran próximas a la superficie sólida. Específicamente, se considera que una partícula pertenece al fluido adsorbido cuando su distancia perpendicular a la pared cumple $z \leq \lambda_w \sigma$, donde λ_w es el parámetro que determina el alcance de la interacción atractiva con la pared. Esta región concentra los efectos de confinamiento y las interacciones específicas pared-fluido, y es donde típicamente se observan fenómenos como adsorción en capas y mayor densidad local.

Fluido en bulto

Por otro lado, el fluido en bulto está compuesto por las partículas que se encuentran alejadas de la superficie, es decir, cuando $z > \lambda_w \sigma$. En esta región, las interacciones con la pared son despreciables y el comportamiento del fluido se aproxima al de un sistema homogéneo. La transición entre ambas regiones se caracteriza por la escala de longitud $\lambda_w \sigma$. Este esquema de partición resulta útil para simplificar el análisis del sistema y es formalmente válido.

El fluido adsorbido y en bulto presentan diferentes propiedades, la interacción entre moléculas se modifica por la presencia de la pared, y por lo tanto, la interacción de pares entre partículas es diferente para las fases adsorbidas y en bulto. En el modelo de adsorción, denotamos $u_{pp}(r, \varepsilon, \lambda)$ y $u_{pp}^{ads}(r, \varepsilon_{ads}, \lambda_{ads})$ como el potencial de pares para partículas en las fases de bulto y adsorbida, respectivamente, donde ε, λ y $\varepsilon_{ads}, \lambda_{ads}$ son parámetros que describen la profundidad y el alcance del potencial en las regiones de bulto y adsorbida, respectivamente [16].

Una aproximación común para describir el comportamiento del fluido adsorbido consiste en asumir que el potencial de interacción entre pares de partículas es independiente de la coordenada z , desacoplándola de las coordenadas x y y . En este esquema, se considera que la estructura del fluido en la dirección perpendicular a la superficie (coordenada z) está dominada por la interacción con la pared, mientras que las interacciones entre partículas adsorbidas ocurren esencialmente en el plano xy . Esta simplificación permite tratar las coordenadas x y y como las únicas relevantes para calcular las propiedades termodinámicas de la fase adsorbida, facilitando así la descripción de la interacción; de esta manera, tenemos que,

$$\phi(x, y) = \int u_{pp}^{ads}(x, y, z) dz, \quad (3.14)$$

es decir, se está imponiendo la condición de que las partículas adsorbidas interactúen con un potencial que solamente depende de las coordenadas en las direcciones paralelas a la superficie, por lo que el fluido adsorbido se puede aproximar por un sistema cuasi-bidimensional. La función

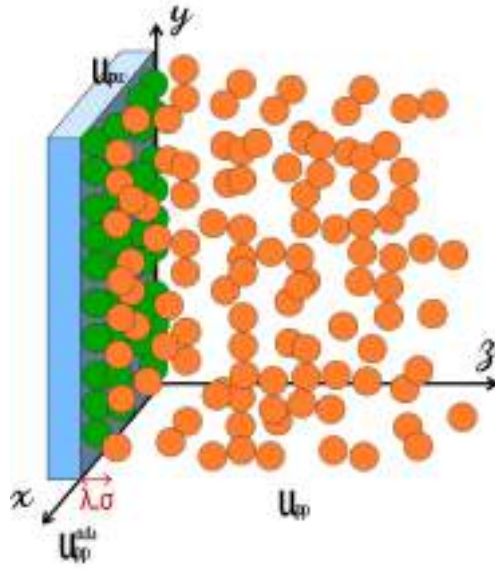


Fig. 3.3: Representación tridimensional del sistema de adsorción. Las partículas del fluido adsorbido se muestran como esferas verdes, mientras que las del fluido en bulto aparecen en color anaranjado. Se indican los ejes coordenados, donde x y y definen el plano de la superficie sólida, y z representa la distancia perpendicular a dicha superficie. Las interacciones de pares u_{pp} y u_{pp}^{ads} se aplican en las regiones de bulto y adsorbida, respectivamente, mientras que u_{pw} corresponde a la interacción entre las partículas y la pared.

de partición canónica del fluido adsorbido es,

$$Q_{ads}(N, V, T) = \frac{V_{ads}^N}{N! \lambda_B^{3N}} Z_{ads}, \quad (3.15)$$

donde V_{ads} es el volumen del fluido adsorbido, λ_B es la longitud de onda térmica de de Broglie ($\lambda_B = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$) y Z_{ads} es la función de partición configuracional dada por,

$$Z_{ads} = \frac{1}{V_{ads}^N} \int d^N \mathbf{r} e^{-\beta U}, \quad (3.16)$$

donde U es el potencial total de interacción para dicha fase y es igual a la suma de dos términos,

$$U = U_{pw} + U_{pp}^{ads}, \quad (3.17)$$

la superficie interactúa con una partícula por medio del potencial $u_{pw}(z)$, entonces para todas las partículas será $U_{pw} = N u_{pw}(z)$. Para el caso del potencial entre las partículas, como ya se mencionó antes, el potencial de interacción es $\phi(x, y)$; sabemos que para contabilizar la interacción total se debe considerar el factor $N(N-1)/2$, que es el número de pares que tiene el

sistema de N partículas, entonces,

$$U_{pp}^{ads} = \frac{N(N-1)}{2} \phi(x,y), \quad (3.18)$$

en consecuencia, la función de partición configuracional se puede escribir de la siguiente manera,

$$Z_{ads} = \frac{1}{V_{ads}^N} \int d^N \mathbf{r} \exp \left\{ -\beta \left[Nu_{pw}(z) + \frac{N(N-1)}{2} \phi(x,y) \right] \right\}, \quad (3.19)$$

esta ecuación se puede reexpresar como,

$$Z_{ads} = \frac{1}{V_{ads}^N} \int d^N z e^{-\beta Nu_{pw}(z)} \int d^N x d^N y e^{-\beta \frac{N(N-1)}{2} \phi(x,y)}. \quad (3.20)$$

El fluido adsorbido puede caracterizarse por un volumen V_{ads} , que corresponde al área de adsorción S y a una distancia perpendicular a la superficie dentro de la cual se encuentra el fluido que es afectado por dicha superficie, denotada como z_0 , entonces $V_{ads} = Sz_0$. Por lo tanto, la función de partición configuracional se puede factorizar como,

$$Z_{ads} = Z_{1D} Z_{2D}, \quad (3.21)$$

donde,

$$Z_{1D} = \frac{1}{z_0^N} \int_{\sigma/2}^{z_0} d^N z e^{-\beta Nu_{pw}(z)} \quad (3.22)$$

$$Z_{2D} = \frac{1}{S^N} \int d^N x d^N y e^{-\beta \frac{N(N-1)}{2} \phi(x,y)}, \quad (3.23)$$

es decir, la función de partición configuracional se ha separado en dos, una función bidimensional y la otra unidimensional. La integral para Z_{1D} se integra de $\sigma/2$ porque ese es el punto más cercano al cual el centro de una partícula esférica puede aproximarse a una pared plana sin penetrarla, para el límite superior es z_0 que es la distancia máxima donde el potencial de interacción de la pared afecta, es decir, $z_0 = \lambda_w \sigma$. De este modo, la integral de la Ec. 3.22 puede escribirse como,

$$Z_{1D} = \frac{1}{(\lambda_w \sigma)^N} \int_{\sigma/2}^{\lambda_w \sigma} d^N z e^{-\beta Nu_{pw}(z)} = \left[\frac{1}{\lambda_w \sigma} \int_{\sigma/2}^{\lambda_w \sigma} dz e^{-\beta u_{pw}(z)} \right]^N, \quad (3.24)$$

y utilizando el teorema del valor medio para la integral, la función de partición unidimensional queda como,

$$Z_{1D} = e^{-\beta Nu_{pw}(z^*)}, \quad (3.25)$$

donde z^* es el valor de la coordenada z que garantiza el valor medio del factor de Boltzmann. De esta manera, la función de partición para la fase adsorbida a partir de la Ec. 3.15, está dada por,

$$Q_{ads} = \frac{V_{ads}^N}{N! \lambda_B^{3N}} Z_{1D} Z_{2D} = Q_{1D}^{ads} Q_{2D}^{ads}, \quad (3.26)$$

que permite identificar la función de partición de un fluido unidimensional dada por,

$$Q_{1D}^{ads} = \frac{z_0^N}{\lambda_B^N} e^{-\beta N u_{pw}(z^*)}, \quad (3.27)$$

y para la parte bidimensional,

$$Q_{2D}^{ads} = \frac{S^N}{N! \lambda_B^{2N}} Z_{2D}. \quad (3.28)$$

La función de partición de la fase adsorbida se puede expresar finalmente como,

$$Q_{ads} = \left(\frac{\lambda_w \sigma}{\lambda_B} \right)^N e^{-\beta N u_{pw}(z^*)} Q_{2D}^{ads}, \quad (3.29)$$

de la cual se puede obtener la energía libre de Helmholtz mediante la relación $A_{ads}(N, V, T) = -k_B T \ln Q_{ads}(N, V, T)$, donde,

$$\ln Q_{ads} = N \ln \left(\frac{\lambda_w \sigma}{\lambda_B} \right) + \ln Q_{2D}^{ads} - \beta N u_{pw}(z^*), \quad (3.30)$$

la energía libre de Helmholtz para la fase adsorbida resulta ser,

$$\frac{A_{ads}}{N k_B T} = \frac{A_{2D}}{N k_B T} - \ln \left(\frac{\lambda_w \sigma}{\lambda_B} \right) + \beta u_{pw}(z^*), \quad (3.31)$$

donde el primer término se refiere a la energía libre de Helmholtz para un fluido bidimensional que interactúa vía un potencial $\phi(x, y)$, el cual puede calcularse utilizando teoría de perturbaciones, es decir, realizando una expansión en potencias de β y tomando como sistema de referencia un sistema de discos duros [49],

$$\frac{A_{2D}}{N k_B T} = \frac{A_{2D}^{ideal}}{N k_B T} + \frac{A_{2D}^{mono}}{N k_B T} + \frac{A_{2D}^{chain}}{N k_B T} + \frac{A_{2D}^{assoc}}{N k_B T}, \quad (3.32)$$

donde A^{ideal} es la contribución ideal a la energía libre, A^{mono} es la energía libre debida a segmentos monoméricos, A^{chain} es la contribución debido a la formación de cadenas, y A^{assoc} es la energía libre asociada a la interacción entre sitios de asociación intermolecular. Siguiendo el esquema propuesto por Barker y Henderson [36], la energía libre de Helmholtz de un fluido bidimensional

a segundo orden en perturbaciones se expresa como,

$$\frac{A_{2D}}{Nk_B T} = \ln(\rho_{\text{ads}} \lambda_B^2) - 1 + m \left(\frac{A_{2D}^{\text{hd}}}{NkT} + \beta a_1^{2D} + \beta^2 a_2^{2D} \right) + \frac{A_{2D}^{\text{chain}}}{Nk_B T} + \frac{A_{2D}^{\text{assoc}}}{Nk_B T},$$

donde m es el número de segmentos esféricos, A_{2D}^{hd} es la energía libre para un fluido de disco duro y a_1^{2D} y a_2^{2D} son los términos de perturbación. En el caso particular de la interacción pared-partícula, dada por la interacción de pozo cuadrado en la Ec. 3.13, tenemos que $u_{pw}(z^*) = -m\epsilon_w$, por lo tanto,

$$\frac{A_{\text{ads}}}{Nk_B T} = \frac{A_{2D}}{Nk_B T} - \ln\left(\frac{\lambda_w \sigma}{\lambda_B}\right) - \beta m \epsilon_w. \quad (3.33)$$

3.4 Condición de equilibrio

El cálculo de las isothermas de adsorción se obtiene resolviendo la condición de equilibrio entre las fases adsorbida y bulto a una temperatura, T , dada. Así, la condición de equilibrio se expresa como,

$$\mu_{\text{ads}} = \mu_{\text{b}}, \quad (3.34)$$

donde μ_{ads} y μ_{b} son los potenciales químicos de las fases adsorbida y en bulto, respectivamente. Las isothermas de adsorción pueden obtenerse resolviendo la condición de equilibrio termodinámico en términos de la energía libre de Helmholtz, de la siguiente manera,

$$\mu_{\text{b}} = \left(\frac{\partial A_{\text{b}}}{\partial N_{\text{b}}} \right)_{T,V}, \quad \mu_{\text{ads}} = \left(\frac{\partial A_{\text{ads}}}{\partial N_{\text{ads}}} \right)_{T,V}, \quad (3.35)$$

donde A_{b} y A_{ads} son las energías libres de Helmholtz de las fases en bulto y adsorbida, formadas por N_{b} y N_{ads} moléculas ($N_{\text{b}} + N_{\text{ads}} = N$), respectivamente. De acuerdo con resultados previos reportados en Refs.[16, 20, 31], las energías libres de Helmholtz de las fases en bulto y adsorbida pueden escribirse como,

$$\frac{A_{\text{b}}}{N_{\text{b}} k_B T} = \frac{A_{3D}}{N_{\text{b}} k_B T}, \quad (3.36)$$

y

$$\frac{A_{\text{ads}}}{N_{\text{ads}} k_B T} = \frac{A_{2D}}{N_{\text{ads}} k_B T} - \ln\left(\frac{\lambda_w \sigma}{\lambda_B}\right) - \beta m \epsilon_w, \quad (3.37)$$

donde A_{2D} y A_{3D} son las energías libres de Helmholtz para fluidos 2D y 3D, respectivamente, λ_B es la longitud de onda térmica de de Broglie, $\beta = 1/k_B T$ y k_B es la constante de Boltzmann. Esta aproximación bidimensional ha sido utilizada exitosamente para describir isothermas de adsorción de asfaltenos [18]. La energía libre de Helmholtz de los fluidos 2D y 3D puede calcularse

mediante el enfoque SAFT como sigue [16, 20, 31, 13, 17],

$$\frac{A_{3D}}{N_b k_B T} = \frac{A_{3D}^{\text{ideal}}}{N_b k_B T} + \frac{A_{3D}^{\text{mono}}}{N_b k_B T} + \frac{A_{3D}^{\text{chain}}}{N_b k_B T} + \frac{A_{3D}^{\text{assoc}}}{N_b k_B T}, \quad (3.38)$$

y

$$\frac{A_{2D}}{N_{\text{ads}} k_B T} = \frac{A_{2D}^{\text{ideal}}}{N_{\text{ads}} k_B T} + \frac{A_{2D}^{\text{mono}}}{N_{\text{ads}} k_B T} + \frac{A_{2D}^{\text{chain}}}{N_{\text{ads}} k_B T} + \frac{A_{2D}^{\text{assoc}}}{N_{\text{ads}} k_B T}, \quad (3.39)$$

donde los subíndices corresponden a los fluidos 3D y 2D, respectivamente. La descomposición de la energía libre de Helmholtz en las contribuciones ideal, monomérica, cadena y asociante sigue la estructura del formalismo SAFT, donde cada término representa un efecto físico distinto del sistema. En general, la contribución más importante para describir el comportamiento no ideal de un sistema complejo es la contribución monomérica, ya que en este término se incorporan las interacciones del tipo repulsivas y atractivas entre los segmentos moleculares, las cuales determinan la estructura del fluido tanto en la fase en bulto como en la fase adsorbida. Por otra parte, la contribución de cadena adquiere importancia cuando se modelan fluidos formados por moléculas compuestas por varios segmentos, como hidrocarburos de cadena larga (por ejemplo, etano, propano, dodecano). De manera similar, la contribución asociante se vuelve significativa en sistemas donde existen interacciones específicas, como enlaces de hidrógeno, siendo el agua uno de los ejemplos más representativos. La relevancia relativa de cada contribución depende, por tanto, de la naturaleza del sistema estudiado. En fluidos simples, la contribución monomérica suele ser dominante, mientras que en fluidos complejos como ácidos carboxílicos de cadena larga, biocombustibles o asfaltenos, las contribuciones de cadena y asociación pueden desempeñar un papel importante debido a la presencia de múltiples segmentos moleculares y sitios de asociación [18, 50, 51].

En trabajos recientes [16–20, 52], el enfoque bidimensional utilizando potenciales tipo pozo cuadrado (SW) se ha aplicado con éxito para predecir isoterma de adsorción, mostrando una excelente concordancia con simulaciones de Monte Carlo y datos experimentales. Se han obtenido resultados similares para fluidos monoméricos que interactúan mediante potenciales tipo Mie adsorbidos en carbón seco [31]. En este trabajo, extendemos el enfoque presentado en Ref. [31] para cadenas de fluidos y fluidos asociantes que interactúan mediante un potencial de pares de Mie.

3.5 Simulación Monte Carlo

La simulación Monte Carlo (MC) es una técnica numérica fundamental en la física, la química computacional y la ingeniería para el estudio de sistemas complejos que involucran incertidumbre o un número elevado de grados de libertad. Su nombre proviene del famoso casino de Mónaco, haciendo alusión a la naturaleza probabilística del método. Esta técnica se basa en generar

números aleatorios para muestrear configuraciones posibles de un sistema y estimar propiedades físicas o matemáticas mediante promedios estadísticos [53].

En el contexto de la *mecánica estadística*, la simulación Monte Carlo permite explorar el espacio de configuraciones de un sistema termodinámico, proporcionando información sobre propiedades como la energía interna, la presión, el volumen, el calor específico, los coeficientes de compresibilidad, y muchas otras cantidades relevantes. Esta aproximación es especialmente valiosa cuando las soluciones analíticas son inalcanzables o poco precisas, como ocurre con sistemas que presentan fuertes interacciones entre partículas, confinamiento, o fenómenos de asociación molecular.

El método fue formalizado por primera vez en 1953 por *Metropolis et al.* [54], quienes desarrollaron un algoritmo eficiente para muestrear el ensamble canónico (de número de partículas N , volumen V y temperatura T constante). Este algoritmo, conocido como el *algoritmo de Metropolis*, establece un criterio de aceptación basado en la energía del sistema y permite construir una cadena de configuraciones representativas del equilibrio termodinámico.

A partir de esta base, la simulación Monte Carlo ha sido extendida a otros *ensambles estadísticos*, cada uno adecuado para diferentes condiciones físicas. El método formalizado por *Metropolis et al.* [54], introdujo un algoritmo para muestrear eficientemente el espacio de configuraciones del ensamble canónico. Desde entonces, se han desarrollado numerosas variantes y extensiones adaptadas a diferentes condiciones físicas y tipos de sistemas.

3.5.1 Algoritmo de Monte Carlo

El propósito principal de la simulación Monte Carlo es calcular las propiedades termodinámicas de equilibrio de sistemas compuestos por N partículas. En el método de *Metropolis* [54], se realizan desplazamientos aleatorios en el espacio de configuraciones, de tal manera que la probabilidad de encontrar al sistema en una configuración específica \mathbf{r}^N es proporcional al factor de Boltzmann $\exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)]$. El esquema propuesto por *Metropolis et al.* [54] para generar estos desplazamientos aleatorios es el siguiente:

1. Seleccionar una partícula al azar y calcular su energía en la configuración actual, $u(\mathbf{r}^N)$.
2. Realizar un desplazamiento aleatorio de la partícula, $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \Delta$, y calcular la energía de la nueva configuración $u(\mathbf{r}'^N)$.
3. Aceptar el movimiento de \mathbf{r}^N a \mathbf{r}'^N con la probabilidad

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta [u(\mathbf{r}'^N) - u(\mathbf{r}^N)]\}). \quad (3.40)$$

A continuación se presentan algunos aspectos prácticos relevantes en el diseño de un programa de simulación Monte Carlo. Sin embargo, debido a limitaciones computacionales, las simulaciones

suelen realizarse con un número relativamente pequeño de partículas (del orden de cientos o miles), por lo que la elección de las condiciones de frontera resulta fundamental.

En sistemas finitos con bordes libres, una fracción significativa de las partículas se encuentra en la superficie, lo cual puede introducir efectos no deseados. En particular, para un sistema tridimensional, la fracción de partículas en la superficie escala como $N^{1/3}$ [53]. Para evitar estos efectos, es común emplear condiciones de frontera periódicas, las cuales simulan un sistema infinito mediante la repetición de la caja de simulación en todas las direcciones espaciales.

Bajo este esquema, cada partícula interactúa con sus imágenes periódicas. No obstante, dado que en muchos sistemas de interés las interacciones intermoleculares son de corto alcance, es posible truncar el potencial a una distancia de corte r_c . Para asegurar consistencia, se impone la condición $r_c < L/2$, donde L es la longitud de la caja de simulación.

El truncamiento del potencial introduce un error sistemático en la energía total, el cual puede corregirse mediante la llamada corrección de cola. De esta forma, la energía total del sistema se escribe como,

$$u_{\text{tot}} = \sum_{i < j} u_c(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} u(r) 4\pi r^2 dr, \quad (3.41)$$

donde $u_c(r)$ es el potencial truncado y ρ es la densidad promedio del sistema. Para el caso particular del potencial de Lennard-Jones, la energía interna puede expresarse como,

$$u(r) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 u(r) g(r) \rho dr, \quad (3.42)$$

donde $g(r)$ es la función de distribución radial y el factor $1/2$ evita el doble conteo de interacciones. La corrección de cola para la energía interna está dada por,

$$u_{\text{tail}} = \frac{1}{2} 4\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 u(r) dr, \quad (3.43)$$

que, para el potencial de Lennard-Jones, se puede evaluar analíticamente como,

$$u_{\text{tail}} = \frac{8}{3} \pi\rho \epsilon \sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right]. \quad (3.44)$$

De manera análoga, la corrección de cola para la presión está dada por,

$$\Delta p_{\text{tail}} = \frac{16}{3} \pi\rho^2 \epsilon \sigma^3 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right]. \quad (3.45)$$

En la siguiente sección se presenta la adaptación del método de Monte Carlo a diferentes ensambles termodinámicos.

3.6 Simulación Monte Carlo en varios ensambles para la fase en bulto

Cada ensamble define un conjunto distinto de variables termodinámicas fijas y un espacio de muestreo particular. La selección del ensamble adecuado depende del fenómeno físico que se desea investigar. En los últimos años se ha implementado el uso del ensamble de Gibbs, el cual fue desarrollado para calcular las propiedades termodinámicas en la coexistencia de fase de un fluido. Al implementar el muestreo de importancia en el método de Monte Carlo, se genera un desplazamiento en las regiones del espacio de fase que tienen una contribución importante en los promedios de las propiedades de cada ensamble. Las reglas de aceptación son elegidas tal que las configuraciones ocurran con una frecuencia dada por la distribución de probabilidad [53]. A continuación se muestran las diferentes configuraciones de los ensambles y sus respectivas reglas de aceptación.

3.6.1 Ensamble canónico

En el ensamble canónico, el número de partículas N , el volumen V y la temperatura T se mantienen constantes. Es útil para describir sistemas cerrados y constituye el punto de partida de la mayoría de los algoritmos MC clásicos. La función de partición para el ensamble canónico se puede escribir como,

$$Q(N, V, T) \equiv \frac{1}{\lambda_B^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)]. \quad (3.46)$$

A partir de la función de partición, la probabilidad de encontrar una configuración \mathbf{r}^N está dada como,

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}^N) \propto \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)], \quad (3.47)$$

estas ecuaciones son básicas para realizar una simulación en el ensamble canónico. La simulación en ensamble canónico se realiza a partir del siguiente procedimiento:

1. Seleccionar una partícula al azar y calcular la energía en su configuración inicial $u(0)$.
2. Realizar un desplazamiento aleatorio:

$$\mathbf{r}^{(0)} \rightarrow \mathbf{r}^{(0)} + \Delta(R_{\text{anf}} - 0.5), \quad (3.48)$$

donde $\Delta/2$ es el desplazamiento máximo permitido.

3. Aceptar o rechazar el movimiento con el criterio de Metropolis:

$$\text{acc}(0 \rightarrow n) = \min(1, \exp[-\beta(u(n) - u(0))]). \quad (3.49)$$

En caso de que el movimiento sea rechazado, se mantiene la configuración previa al desplazamiento.

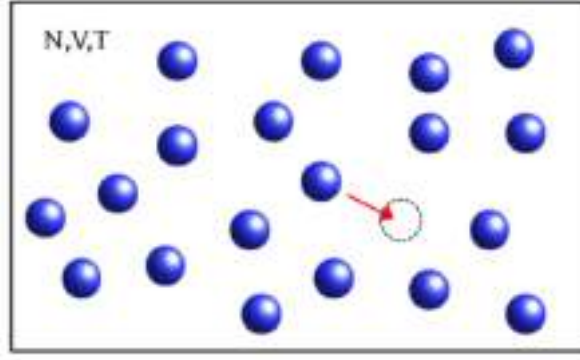


Fig. 3.4: Esquema del ensamble canónico, utilizado en simulaciones Monte Carlo. Se muestra el desplazamiento aleatorio de una partícula dentro de la caja de simulación, el cual es aceptado o rechazado de acuerdo con el criterio de Metropolis.

Ahora, partiendo de la mecánica estadística y asumiendo un sistema de N partículas idénticas, su función de partición viene dada como,

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\lambda_B^{3N} N!} \int_0^L \cdots \int_0^L d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)], \quad (3.50)$$

Asumiendo que el sistema se encuentra en una caja cúbica de lado $L = V^{1/3}$ y definiendo las coordenadas escalares \mathbf{s}^N como,

$$\mathbf{r}_i = L\mathbf{s}_i \quad \text{para} \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.51)$$

donde podemos introducir estas coordenadas escalares en la función partición, Q , tal que,

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\lambda_B^{3N} N!} \int_0^1 \cdots \int_0^1 d\mathbf{s}^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)], \quad (3.52)$$

donde se ha escrito $u(\mathbf{s}^N; L)$ indicando que u depende de distancias escaladas entre partículas. La energía libre de Helmholtz del sistema se puede escribir como,

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln(Q), \quad (3.53)$$

$$= -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{\lambda_B^{3N} N!} \right) - k_B T \ln \int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)], \quad (3.54)$$

$$= A^{id}(N, V, T) + A^{ex}(N, V, T), \quad (3.55)$$

donde se identifican dos contribuciones a la energía libre de Helmholtz: una parte corresponde a la aportación del gas ideal y la otra es una parte de exceso.

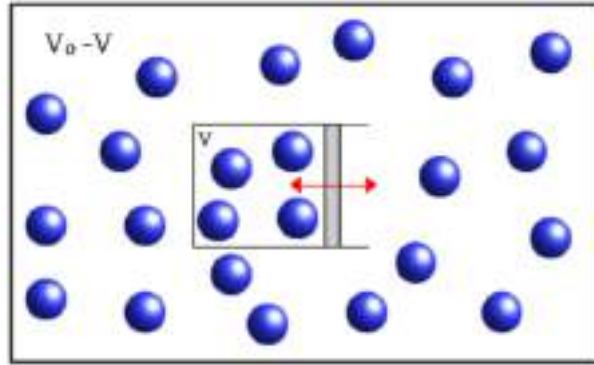


Fig. 3.5: Esquema de un sistema en contacto con un reservorio de gas ideal. El sistema de interés, con N partículas en un volumen V , puede intercambiar volumen con el reservorio de m partículas en el volumen $V_0 - V$, conservándose el volumen total V_0 .

Ahora, asumiendo que el sistema con volumen V y partículas N se encuentra inmerso en un reservorio de gas ideal con volumen $V_0 - V$ como se muestra en la Fig. 3.5, ambos sistemas aislados y separados por un pistón (no es un pistón real, es la interfaz que separa ambos sistemas), sujetos a sus propias condiciones de frontera, con la restricción de que el volumen total del sistema más el volumen del reservorio es V_0 . El número total de partículas es M y, por lo tanto, el volumen accesible para las $M - N$ partículas de gas ideal está dado por $V_0 - V$. La función partición del sistema total es el producto de las funciones de partición de cada subsistema,

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda_B^{3M} N! (M - N)!} \int ds^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)], \quad (3.56)$$

donde el término de la integral sobre \mathbf{s}^{M-N} en coordenadas escaladas es igual a uno. Si asumimos que el pistón entre los dos subsistemas tiene movimiento libre, es decir, el volumen V puede cambiar, donde se sabe que el valor más probable de V es aquel que minimiza la energía de ambos sistemas [53]. La densidad de probabilidad de que el subsistema de N -partículas tenga un volumen V está dada por,

$$\mathcal{N}(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)]}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)]}. \quad (3.57)$$

3.6.2 Ensamble isobárico-isotérmico

El ensamble isobárico-isotérmico es conocido como el ensamble NpT . Este ensamble mantiene constantes el número de partículas N , la presión p y la temperatura T . Este ensamble es utilizado principalmente para sistemas donde la función de energía del potencial se puede calcular de forma

numérica para cada nueva configuración. Es importante utilizar el ensamble NpT para simular sistemas en la vecindad de una transición de fase a primer orden, ya que un sistema con presión constante es libre de transformarse a su estado de mínima energía, a diferencia del ensamble NVT en donde se separa en dos fases generales de diferentes densidades. Considerando el límite en el que el tamaño del reservorio tiende a infinito, es decir, $V_0 \rightarrow \infty$ y $\frac{(M-N)}{V_0} \rightarrow \rho$. En este límite, un cambio pequeño en el volumen del sistema no modifica la presión P del sistema más grande. Por lo tanto, en el límite $V/V_0 \rightarrow 0$ podemos escribir,

$$(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right) \right]^{M-N} \rightarrow V_0^{M-N} \exp \left[-\frac{(M-N)V}{V_0} \right], \quad (3.58)$$

donde, para $M - N \rightarrow \infty$ y se tiene que $\exp \left[-\frac{(M-N)V}{V_0} \right] \rightarrow (-\rho V)$. Dado que el reservorio contiene un gas ideal, la densidad ρ puede ser escrita como βP . Sustituyendo en la Ec. 3.56, obtenemos,

$$Q(N, p, T) \equiv \frac{\beta p}{\lambda_B^{3N} N!} \int dV V^N \exp(-\beta p V) \int ds^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)] \quad (3.59)$$

donde hemos incluido el factor βp para volver la función de partición en $Q(N, p, T)$. A partir de la Ec. 3.57 la densidad de probabilidad de este sistema está dada por,

$$\mathcal{N}_{N,p,T}(V) = \frac{V^N \exp(-\beta p V) \int ds^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)]}{\int_0^{V_0} dV' V'^N \exp(-\beta p V') \int ds^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)]}. \quad (3.60)$$

La energía libre dada a partir de la diferencia de energías entre el sistema combinado y el sistema de gas ideal en ausencia del subsistema de N partículas es conocida como la energía libre de Gibbs, G , dada como,

$$G(N, p, T) = -k_B T \ln Q(N, p, T). \quad (3.61)$$

A partir de la Ec. 3.60 podemos ver que la densidad de probabilidad de encontrar un sistema pequeño en una configuración de N partículas (dada por \mathbf{s}^N) en un volumen V dado,

$$\mathcal{N}(V; \mathbf{s}^N) \propto V^N \exp(-\beta p V) \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)], \quad (3.62)$$

donde

$$\mathcal{N}(V; \mathbf{s}^N) = \exp \{ -\beta [u(\mathbf{s}^N, V) + pV - N\beta^{-1} \ln V] \}. \quad (3.63)$$

Para reducir las coordenadas \mathbf{s}^N y el volumen, sabemos que V es tratado como una coordenada adicional y los movimientos en V satisfacen las mismas reglas de movimientos de prueba que en \mathbf{s} . Asumiendo que los movimientos de prueba consisten en un cambio de volumen de V a $V' = V + \Delta V$ donde ΔV un número aleatorio uniformemente distribuido en el intervalo $[-\Delta V_{\max}, \Delta V_{\max}]$. Bajo el esquema Metrópolis un movimiento de cambio de volumen aleatorio;

este cambio de volumen será aceptado con una probabilidad,

$$\text{acc}(0 \rightarrow n) = \min \left(1, \exp \left\{ -\beta \left[u(\mathbf{s}^N, V') - u(\mathbf{s}^N, V) \right] + P(V' - V) - N\beta^{-1} \ln(V'/V) \right\} \right), \quad (3.64)$$

De esta ecuación se observa que, en lugar de realizar intentos de cambios en el volumen, se pueden realizar intentos de movimientos en la longitud de la caja L o en el logaritmo del volumen. La función partición se puede reescribir como,

$$Q(N, p, T) = \frac{\beta p}{\lambda_B^{3N} N!} \int d(\ln V) V^{N+1} \exp(-\beta p V) \int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)], \quad (3.65)$$

de donde sí se hace un movimiento aleatorio en $\ln(V)$, la probabilidad de encontrar el volumen V está dada como,

$$\mathcal{N}(V, \mathbf{s}^N) \propto V^{N+1} \exp(-\beta p V) \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)], \quad (3.66)$$

de donde esta distribución puede ser muestreada con la siguiente regla de aceptación,

$$\text{acc}(0 \rightarrow n) = \min \left(1, \exp \left\{ -\beta \left[u(\mathbf{s}^N, V') - u(\mathbf{s}^N, V) \right] \right\} \right) \quad (3.67)$$

$$+ p(V' - V) - (N + 1)\beta^{-1} \ln(V'/V) \left. \right\}, \quad (3.68)$$

3.6.3 Ensamble gran canónico

El ensamble gran canónico, se caracteriza por tener el potencial químico, μ , el volumen, V , y la temperatura, T , constantes. En algunos sistemas es de gran importancia obtener información del número promedio de partículas en el sistema como función de las condiciones externas. Para ejemplificar el ensamble gran canónico, se considera un gas adsorbido que está en equilibrio con un gas en un reservorio. Las condiciones de equilibrio implican que la temperatura y el potencial químico del gas dentro y fuera del adsorbente deben ser iguales. El gas en contacto con el adsorbente puede considerarse como un reservorio que impone la temperatura y el potencial químico en el gas adsorbido, por lo que solo necesitamos conocer ambas propiedades del reservorio para establecer la concentración de equilibrio.

Partiendo de la función de partición para un ensamble, NVT ahora con un intercambio de partículas, se asume que las moléculas en los dos subvolúmenes son partículas idénticas, donde las que se encuentran en el volumen $V_0 - V$ no interactúan y las del volumen V sí lo hacen. Si transferimos una molécula i de un volumen $V_0 - V$ al volumen V , la energía potencial cambia de $u(\mathbf{s}^N)$ a $u(\mathbf{s}^{N+1})$. Por lo tanto, la función partición del sistema, que incluye todas las posibles distribuciones de las M partículas en los dos subvolúmenes, es,

$$Q(M, V, V_0, T) = \sum_{N=0}^M \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda_B^{3M} N! (M - N)!} \int d\mathbf{s}^{M-N} \int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N)], \quad (3.69)$$

donde en vez de permitir que dos sistemas intercambien volúmenes, observamos qué sucede si el sistema puede intercambiar partículas. La densidad de probabilidad de encontrar un sistema con $M - N$ partículas en un volumen $V' \equiv V_0 - V$ y N partículas en las coordenadas \mathbf{s}^N en un volumen V es,

$$\mathcal{N}(\mathbf{s}^N; N) = \frac{V^N V^{M-N}}{Q(M, V, V', T) \lambda_B^{3M} N! (M-N)!} \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N)], \quad (3.70)$$

Considerando simetría, la probabilidad de mover una partícula de V' a V debe ser la misma que si se realiza el movimiento contrario. La probabilidad de aceptar este movimiento está dada por,

$$\alpha(N \rightarrow N+1) = \frac{V(M-N)}{V'(N+1)} \exp(-\beta [u(\mathbf{s}^{N+1}) - u(\mathbf{s}^N)]), \quad (3.71)$$

$$\alpha(N+1 \rightarrow N) = \frac{V'(N+1)}{V(M-N)} \exp(-\beta [u(\mathbf{s}^N) - u(\mathbf{s}^{N+1})]), \quad (3.72)$$

Considerando el límite donde el sistema del gas ideal es mucho más grande que el sistema que interactúa $M' \rightarrow \infty, V' \rightarrow \infty, (M/V') \rightarrow \rho$. Para un gas ideal, el potencial químico, μ , está relacionado con el número de densidad, ρ , tal que,

$$\mu = k_B T \ln(\lambda_B^3 \rho), \quad (3.73)$$

En el límite $(M/N) \rightarrow \infty$, la función partición se reescribe como,

$$Q(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^M \frac{\exp(\beta \mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N)], \quad (3.74)$$

y su densidad de probabilidad,

$$\mathcal{N}_{\mu VT}(\mathbf{s}^N; N) \propto \frac{\exp(\beta \mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N)], \quad (3.75)$$

Las Ecs. 3.74 y 3.75 son las ecuaciones básicas para realizar una simulación Monte Carlo en el ensamble gran canónico.

3.6.4 Ensamble de Gibbs

Una de las extensiones más relevantes de la simulación Monte Carlo para el estudio de fenómenos de equilibrio entre fases es el método del *ensamble de Gibbs* (GEMC), propuesto por Panagiotopoulos en 1987 [55]. Esta técnica permite simular directamente el equilibrio de fases,

como la coexistencia líquido-vapor o la separación de componentes en mezclas, sin necesidad de conocer explícitamente el potencial químico del sistema.

El ensamble de Gibbs se basa en la construcción de dos o más cajas de simulación independientes que representan diferentes fases del sistema. A través de movimientos Monte Carlo que incluyen desplazamientos de partículas, intercambio de partículas entre cajas y, si es necesario, cambios de volumen, se garantiza que el sistema evolucione hacia el equilibrio termodinámico. Este método ha sido aplicado exitosamente a una amplia gama de sistemas, desde fluidos puros hasta mezclas multicomponente [56]. Esta metodología emplea tres movimientos característicos: (i) el desplazamiento de partículas, (ii) el cambio de volumen y (iii) el intercambio de partículas entre cada caja de simulación. El equilibrio termodinámico se obtiene cuando el equilibrio térmico ($T^I = T^{II}$), el equilibrio mecánico ($p^I = p^{II}$) y el equilibrio químico ($\mu^I = \mu^{II}$) se cumplen en las fases denotadas como I y II.

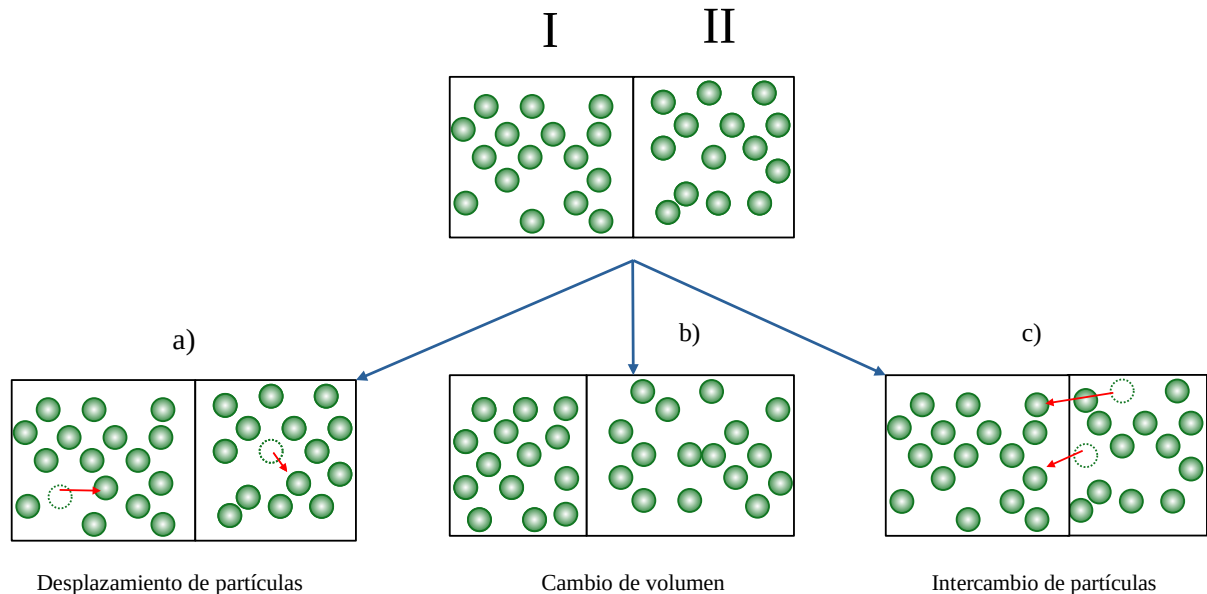


Fig. 3.6: Representación esquemática del ensamble de Gibbs. Se consideran dos cajas de simulación, I y II, que representan dos fases en equilibrio termodinámico. Se ilustran los tres movimientos característicos: (a) desplazamiento independiente de partículas dentro de cada caja, (b) cambio de volumen entre las cajas manteniendo constante el volumen total del sistema, y (c) intercambio de partículas entre ambas cajas, conservando el número total de partículas.

La Fig. 3.6 muestra en el panel (a) el desplazamiento y rotación de las partículas en la misma región de origen. El panel (b) muestra el cambio de volumen de la región de simulación, en donde la interfaz que divide a las fases se mueve. El panel (c) muestra el intercambio de partículas entre ambas regiones, lo que resta una partícula a la región de origen y agrega una partícula a la región destino.

Primer movimiento característico: Desplazamiento de partículas

Se considera el desplazamiento aleatorio de partículas en ambas cajas. La probabilidad \mathcal{P} de una fluctuación en un sistema cerrado es,

$$\mathcal{P} = \exp(-\Delta E_{\min}/k_B T), \quad (3.76)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, ΔE_{\min} es el trabajo mínimo requerido para realizar el cambio de forma reversible, T es la temperatura del equilibrio para un sistema de partículas en el ensamble NVT . La condición de equilibrio necesaria para que las configuraciones se aproximen a los promedios termodinámicos correctos para el sistema está dada por,

$$\frac{\mathcal{P}(x \rightarrow x')}{\mathcal{P}(x' \rightarrow x)} = \exp(-\Delta E_{\min}/k_B T), \quad (3.77)$$

donde ΔE_{\min} es el trabajo mínimo requerido para llevar al sistema del estado x al estado x' y $\mathcal{P}(x \rightarrow x')$ es la probabilidad del desplazamiento. Posteriormente, se realiza una rotación aleatoria de la partícula. Se calcula la energía para la posición con la nueva orientación y se acepta el movimiento con el mismo criterio de probabilidad. Por lo tanto, la probabilidad de transición es,

$$\mathcal{P} = \min(1, \exp[-\Delta E_{\min}/k_B T]). \quad (3.78)$$

Para este movimiento, la diferencia en la energía configuracional es,

$$\Delta E_{\min} = \Delta E^I + \Delta E^{II}, \quad (3.79)$$

dicha energía se calcula y se verifica que la nueva configuración sea aceptada con la probabilidad dada por la Ec. 3.78 [55].

Segundo movimiento característico: Cambio de volumen

Se realizan cambios de volúmenes de las dos cajas, manteniendo el volumen del sistema constante ($V^T = V^I + V^{II}$). Consideramos al cambio de volumen de la caja I igualmente al cambio opuesto en el volumen de la caja II. Las nuevas configuraciones en cada región se obtienen ajustando las posiciones de las partículas en el nuevo volumen, un procedimiento similar a las simulaciones del ensamble NPT . ΔE^I y ΔE^{II} son los cambios resultantes en la energía configuracional de las dos regiones y se agrega la contribución del gas ideal al cambio de entropía del sistema, el trabajo total requerido para llevar a cabo este cambio es,

$$\Delta E_{\min} = \Delta E^I + \Delta E^{II} - N^I k_B T \ln \left[\frac{V^I + \Delta V}{V^I} \right] - N^{II} k_B T \ln \left[\frac{V^{II} + \Delta V}{V^{II}} \right]. \quad (3.80)$$

En el equilibrio se considera que la caja II es mucho más grande que la caja I y sus propiedades no se ven afectadas por el pequeño cambio de volumen, por lo que se tendrá un criterio de aceptación para la nueva configuración a partir de la Ec. 3.77, equivalente al criterio para un ensamble isobárico-isotérmico (NPT) dado por,

$$\mathcal{P} = \min \left(1, \exp \left[- \left(\Delta E^I + \Delta E^{II} - N^I k_B T \ln \left[\frac{V^I + \Delta V}{V^I} \right] - N^{II} k_B T \ln \left[\frac{V^{II} - \Delta V}{V^{II}} \right] \right) / k_B T \right] \right). \quad (3.81)$$

A partir de las ecuaciones se establece que el equilibrio del sistema total se dará en una configuración en donde la presión en ambas regiones sea idéntica [55].

Tercer movimiento característico: Intercambio de partículas

Se considera el intercambio de partículas, es decir, una partícula aleatoria pasa de la caja II a la caja I o viceversa. No se consideran efectos de la interfaz para la superficie que los divide. Por lo tanto, el cambio de energía será,

$$\Delta E_{\min} = \Delta E^I + \Delta E^{II} + N^I k_B T \ln \left[\frac{N^I + 1}{N^I} \right] + N^{II} k_B T \ln \left[\frac{N^{II} - 1}{N^{II}} \right] \quad (3.82)$$

$$+ k_B T \ln \left[\frac{V^{II}}{N^{II} - 1} \right] - k_B T \ln \left[\frac{V^I}{N^I + 1} \right]. \quad (3.83)$$

Se tendrá un criterio de aceptación para la nueva configuración dado a partir de la Ec. 3.75, equivalente al criterio para un ensamble gran canónico (μVT) en la caja I, si la caja II es infinita. La probabilidad de aceptación está dada por,

$$\mathcal{P} = \min \left(1, \exp \left[- \left(\Delta E^I + \Delta E^{II} + k_B T \ln \left[\frac{V^{II} (N^I + 1)}{N^{II} V^I} \right] \right) / k_B T \right] \right). \quad (3.84)$$

El equilibrio del sistema total se dará en una configuración en donde el potencial químico en ambas regiones sea idéntico. Por lo tanto, el ensamble de Gibbs combina elementos de los ensambles NVT , NPT y μVT con dos regiones en equilibrio termodinámico que se rigen bajo las siguientes condiciones,

$$\left\{ \begin{array}{ll} T^I = T^{II} & \text{Equilibrio térmico} \\ p^I = p^{II} & \text{Equilibrio mecánico} \\ \mu^I = \mu^{II} & \text{Equilibrio químico} \end{array} \right\}. \quad (3.85)$$

3.7 Ensamble de Gibbs y su aplicación a sistemas confinados

En el caso particular de la adsorción en materiales confinados, el GEMC ha sido adaptado para simular el equilibrio entre una fase fluida en bulto y una fase confinada entre superficies sólidas. Esta adaptación, conocida como *ensamble de Gibbs para sistemas confinados*, fue implementada por Del Pino *et al.* [57] para estudiar fluidos de tipo square-well en geometrías de confinamiento plano. En este esquema, se utilizan dos cajas de simulación: una con condiciones periódicas en todas las direcciones (representando el bulto) y otra con condiciones periódicas en el plano x - y y paredes duras en la dirección z , representando el espacio confinado.

Las simulaciones se realizan bajo condiciones isotérmicas, manteniendo constante el número total de partículas y permitiendo el intercambio entre las dos regiones. Esta metodología permite obtener información detallada sobre la densidad local, el perfil de adsorción y otras propiedades estructurales del sistema, siendo una herramienta valiosa para la validación de modelos teóricos como SAFT-VR Mie en dos dimensiones.

En este contexto, el sistema simulado se divide en dos cajas con funciones distintas: la caja I representa el sistema confinado con paredes planas paralelas que simulan la superficie del material adsorbente y la caja II representa la fase en bulto, como se puede observar en la Fig. 3.7. Durante cada ciclo de simulación se proponen dos tipos de movimientos en ambas cajas:

- a) **Desplazamientos aleatorios de partículas:** se escoge una partícula al azar en la caja k (I o II) y se propone una traslación.
- b) **Intercambio de partículas:** se propone transferir una partícula de la caja I a la caja II o viceversa, manteniendo constante el número total de partículas $N = N_1 + N_2$.

A diferencia del ensamble de Gibbs tradicional, en esta variante no se realizan cambios de volumen, ya que la geometría del confinamiento (separación H entre paredes en la caja I) permanece fija. El equilibrio termodinámico entre las fases se alcanza cuando

$$T^I = T^{II}, \quad \mu^I = \mu^{II}, \quad p^I = p^{II}, \quad (3.86)$$

Este esquema permite describir de forma natural el proceso de adsorción desde la fase en bulto hacia la superficie confinante. A partir de los perfiles de densidad $\rho(z)$ obtenidos en la caja I, se calcula la densidad adsorbida y se pueden construir isotermas de adsorción o analizar propiedades estructurales del fluido confinado.

3.7.1 Perfiles de densidad en sistemas confinados

En sistemas confinados, como fluidos adsorbidos entre paredes planas o en poros estrechos, la densidad del fluido no es uniforme, sino que varía espacialmente debido a la presencia de superficies sólidas. Esta variación se describe mediante los *perfiles de densidad*, que representan

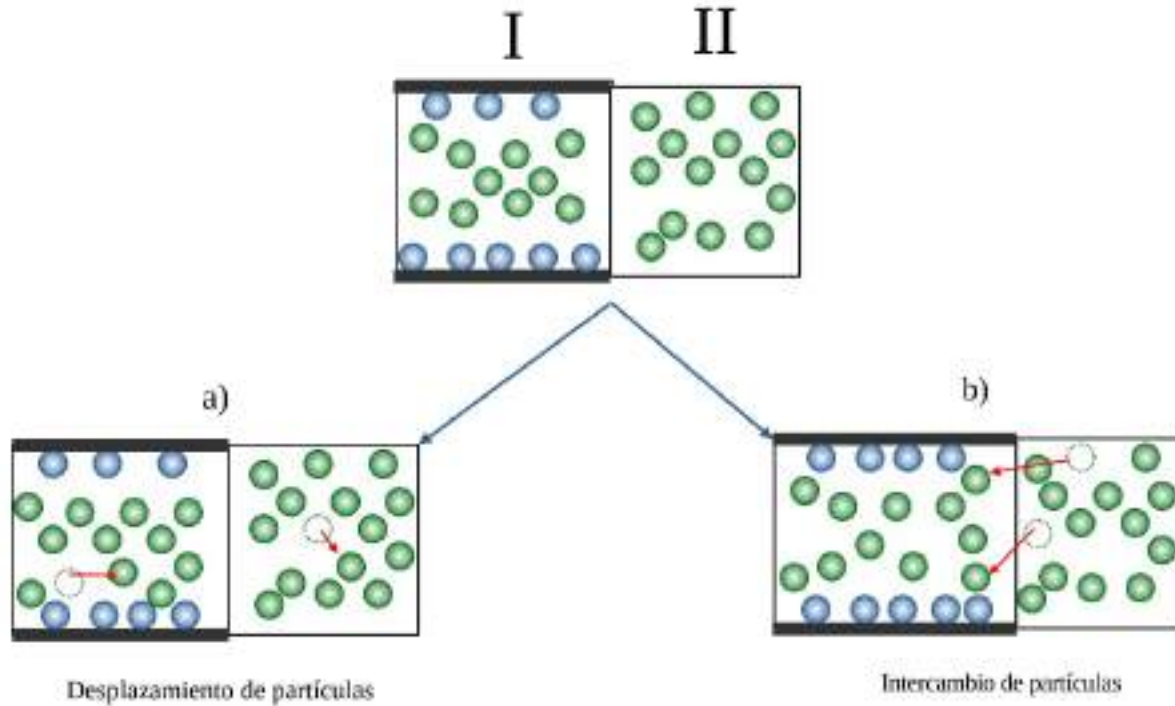


Fig. 3.7: Representación esquemática del ensamble de Gibbs para adsorción. La caja I (confinada) presenta paredes planas paralelas y periodicidad solo en el plano xy , mientras que la caja II (fase a granel) tiene condiciones periódicas en las tres direcciones. (a) Movimiento de desplazamiento independiente de partículas en ambas cajas. (b) Intercambio de partículas entre cajas, manteniendo constante el número total de moléculas.

la densidad local $\rho(z)$ del fluido como función de la distancia perpendicular a la superficie confinante.

Los perfiles de densidad son una herramienta esencial para analizar el comportamiento estructural del fluido cerca de las superficies. Por ejemplo, en las proximidades de una pared atractiva, las moléculas tienden a organizarse en capas, lo que se manifiesta como oscilaciones en el perfil de densidad. Estas oscilaciones reflejan fenómenos de ordenamiento inducido por confinamiento y pueden proporcionar información sobre la intensidad de la adsorción, el rango de interacción fluido-pared y la naturaleza del medio poroso.

A partir de estos perfiles, también es posible calcular cuantitativamente la cantidad de fluido adsorbido mediante la integración sobre la región de adsorción:

$$\rho_{\text{ads}} = \int_0^{\lambda_w \sigma} \rho(z) dz \quad (3.87)$$

donde λ_w es el alcance adimensional de la interacción pared-fluido y σ es el diámetro de la partícula. Este valor puede utilizarse para construir isothermas de adsorción y validar modelos teóricos como Langmuir, BET o SAFT-VR.

La obtención de perfiles de densidad detallados es una de las principales ventajas de las simulaciones computacionales, como Monte Carlo o dinámica molecular, ya que permiten resolver directamente la estructura local del fluido bajo confinamiento, algo difícil de acceder experimentalmente.

3.8 Resultados

En la descripción de los resultados se emplean cantidades reducidas. Estas variables corresponden a magnitudes adimensionales obtenidas al escalar las propiedades termodinámicas con parámetros característicos del sistema, como la energía de interacción y el tamaño de las partículas. En particular, en este trabajo se utilizan las siguientes definiciones: la temperatura $T^* = k_B T / \epsilon$, densidad $\rho^* = \rho \sigma^3$, presión $p^* = p \sigma^3 / \epsilon$, energía del potencial de pared $\epsilon_w^* = \epsilon_w \epsilon$, separación entre paredes $H^* = H / \sigma$.

El uso de unidades reducidas es estándar en simulaciones moleculares, ya que permite expresar los resultados de forma general, independiente de la escala particular del sistema, facilitando así la comparación entre diferentes sistemas y condiciones termodinámicas.

3.8.1 Fluidos no asociantes

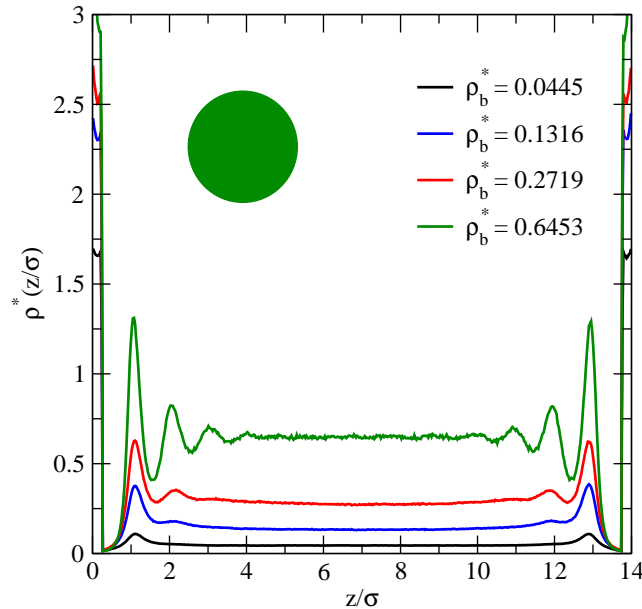


Fig. 3.8: Perfiles de densidad obtenidos a partir de simulaciones GEMC para las isotermas de adsorción de fluidos monoméricos tipo Lennard-Jones (LJ) confinados entre paredes planas a una temperatura de $T^* = 1.5$. La interacción pared-partícula se modela mediante un potencial tipo pozo cuadrado (SW) con una profundidad de energía $\epsilon_w^* = 8.0$ y un alcance de $\lambda_w = 0.2453$. La separación entre las dos paredes planas es $H^* = 15$.

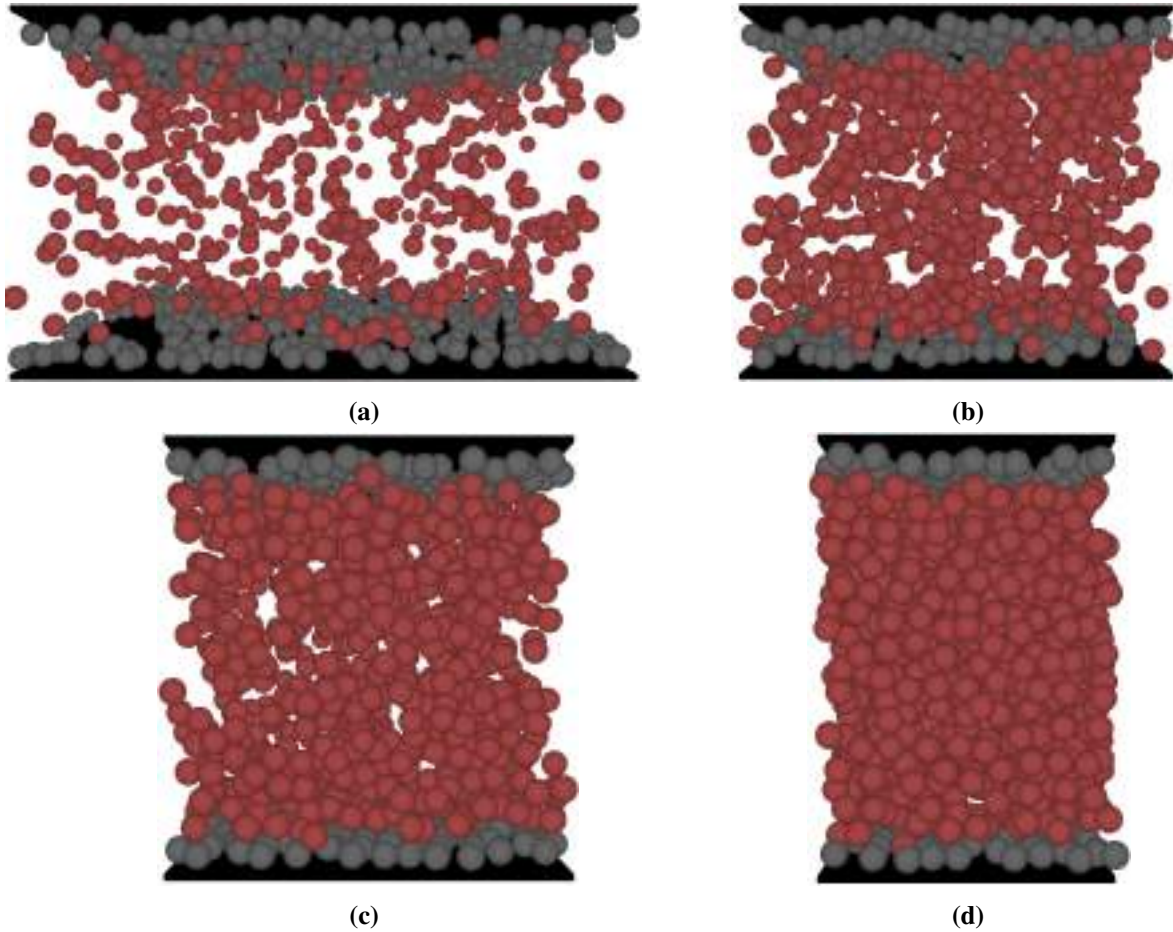


Fig. 3.9: Imágenes obtenidas a partir de simulaciones GEMC para un potencial de pares tipo Lennard-Jones (LJ) confinado entre paredes planas a una temperatura de $T^* = 1.5$. La distancia de separación entre las dos paredes se denota como $H^* = 15$. La interacción pared-partícula se modela mediante un potencial tipo pozo cuadrado (SW) con una profundidad de energía $\epsilon_w^* = 8.0$ y un alcance de $\lambda_w = 0.2453$. Las configuraciones presentadas corresponden a las siguientes fracciones de empaquetamiento: (a) $\eta = 0.0233$, (b) $\eta = 0.0689$, (c) $\eta = 0.1424$ y (d) $\eta = 0.3379$.

Para ilustrar visualmente el comportamiento de las partículas durante el proceso de adsorción, la Fig. 3.9 muestra una serie de configuraciones instantáneas obtenidas a partir de simulaciones GEMC. Estas instantáneas corresponden al caso de mayor intensidad de interacción pared-partícula, $\epsilon_w^* = 8.0$, a $T^* = 1.5$, y están asociadas a cuatro valores representativos de la fracción de empaquetamiento: $\eta = 0.0233$, 0.0689 , 0.1424 y 0.3379 , la cual se define como la proporción del volumen total que está efectivamente ocupado por las partículas del sistema, donde $\eta = \pi \rho_b \sigma^3 / 6$, donde $\rho_b = N_b / V$ es la densidad del fluido en bulto. Las imágenes revelan cómo, a medida que se incrementa la densidad del sistema, las capas adyacentes a las superficies se vuelven más estructuradas, reflejando una clara transición hacia un régimen cuasi-bidimensional.

Esta observación es respaldada por los perfiles de densidad local presentados en la Fig. 3.8, calculados a partir de simulaciones GEMC. En dicha figura se aprecia cómo la densidad varía en

función de la distancia perpendicular z a la superficie confinante, mostrando picos marcados cerca de las paredes y una distribución progresivamente más uniforme hacia el centro del sistema. A medida que la densidad de bulto crece, se incrementa el número de capas formadas, y la estructura del fluido se hace más evidente, especialmente en condiciones de alto ϵ_w^* .

3.8.2 Fluidos asociantes

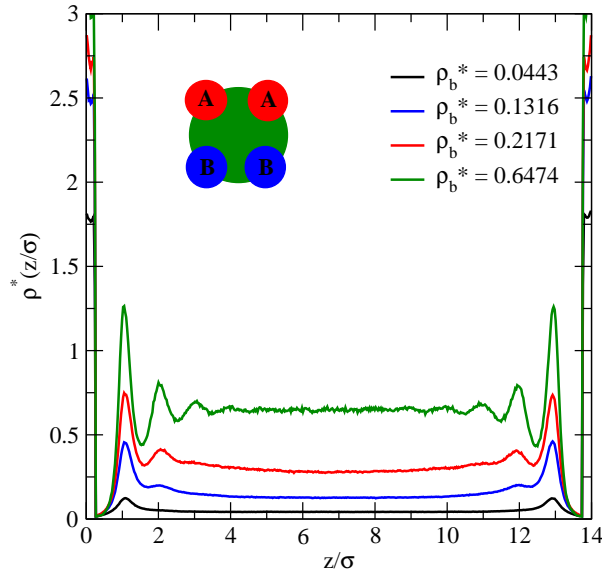


Fig. 3.10: Perfiles de densidad obtenidos a partir de simulaciones GEMC para las isotermas de adsorción de fluidos monoméricos tipo Lennard-Jones (LJ) con cuatro sitios de asociación, confinados entre paredes planas a una temperatura de $T^* = 1.5$. La interacción pared-partícula se modela con una profundidad de energía $\epsilon_w^* = 8.0$ y un alcance de $\lambda_w = 0.2453$. Los parámetros de interacción sitio-sitio se fijaron en $\epsilon_{as}^* = 2.4757$ y $r_c^* = 0.55$, con los sitios asociantes ubicados a una distancia $r_d^* = 0.40$ desde el centro de la partícula. La separación entre las dos paredes planas es $H^* = 15$.

A continuación, se extiende el análisis al caso de fluidos asociantes, con el fin de visualizar la estructura del sistema adsorbido, en la Fig. 3.11 se presentan instantáneas representativas obtenidas mediante simulaciones GEMC para $\epsilon_w^* = 8.0$. Las imágenes corresponden a diferentes niveles de adsorción caracterizados por fracciones de empaquetamiento crecientes: (a) $\eta = 0.0232$, (b) $\eta = 0.0689$, (c) $\eta = 0.142$ y (d) $\eta = 0.339$. En configuraciones con baja densidad (paneles a y b), se observa la formación de una monocapa bien definida adyacente a la pared, la cual permanece estable incluso al incrementar la densidad, como puede apreciarse en los paneles (c) y (d). Las partículas adsorbidas se representan en color gris para resaltar su fuerte afinidad con la superficie, producto de la interacción direccional.

Esta evolución estructural también se refleja en los perfiles de densidad obtenidos a partir de las simulaciones GEMC, presentados en la Fig. 3.10. Dichos perfiles revelan la organización espacial del fluido en la dirección perpendicular a la superficie confinante. Se identifican picos pronunciados cerca de las paredes, indicando la formación de capas densamente empaquetadas, en

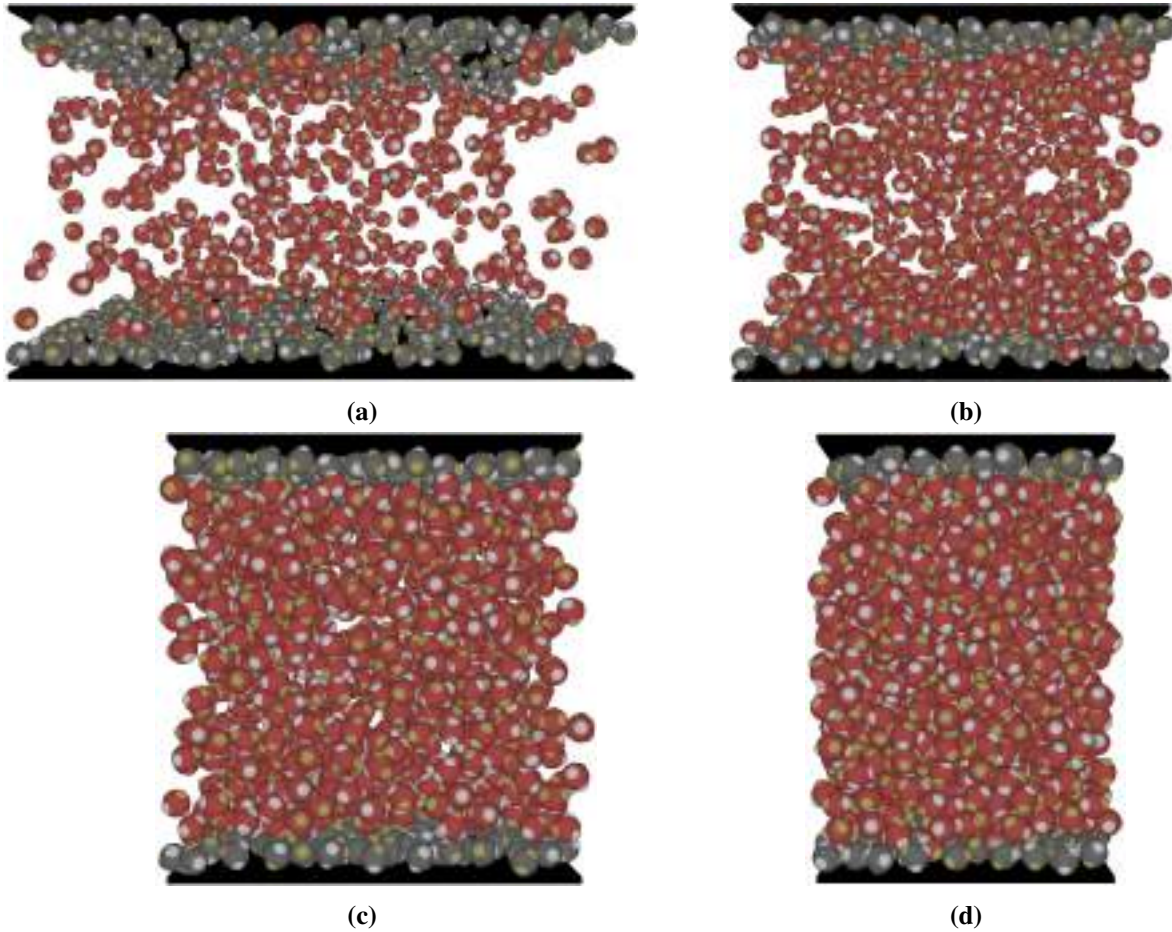


Fig. 3.11: Instantáneas obtenidas a partir de simulaciones GEMC para un fluido monomérico tipo Lennard-Jones (LJ) con cuatro sitios de asociación, confinado entre paredes planas a una temperatura de $T^* = 1.5$ y una energía de interacción pared-partícula de $\epsilon_w^* = 8.0$ con un alcance de $\lambda_w = 0.2453$. La distancia entre las dos paredes se denota como $H^* = 15$. Los parámetros de interacción sitio-sitio se fijan en $\epsilon_{as}^* = 2.4757$ y $r_c^* = 0.55$, con los sitios de asociación localizados a una distancia de $r_d^* = 0.40$. Las configuraciones corresponden a niveles crecientes de adsorción para las siguientes fracciones de empaquetamiento: (a) $\eta = 0.0232$, (b) $\eta = 0.0689$, (c) $\eta = 0.142$ y (d) $\eta = 0.339$.

particular a medida que se incrementa la densidad de bulto. Este comportamiento evidencia que, bajo condiciones de confinamiento fuerte y alta afinidad con la superficie, las moléculas tienden a organizarse en una monocapa adsorbida.

3.9 Conclusiones

Este capítulo ha servido como una introducción teórica esencial para entender el fenómeno de adsorción a través de la mecánica estadística clásica. Se establecieron los elementos fundamentales para modelar sistemas adsorbentes, incluyendo la función de partición canónica y su vínculo con propiedades termodinámicas clave como el potencial químico, la presión y la energía interna.

El modelo de adsorción propuesto permite una descripción simplificada pero rigurosa de un fluido en contacto con una superficie, diferenciando entre el fluido en bulto y la región adsorbida. La aproximación cuasi-bidimensional del sistema adsorbido, junto con la separación de la función de partición en componentes unidimensionales y bidimensionales, permitió expresar la energía libre de Helmholtz del sistema en términos de parámetros físicos.

Finalmente, se formuló la condición de equilibrio entre las fases mediante la igualdad de potenciales químicos, lo cual sienta las bases para el cálculo de isotermas de adsorción. Este modelo general servirá como punto de partida para el desarrollo y aplicación de la teoría SAFT-VR Mie que será desarrollado en el siguiente capítulo.

Asimismo, la simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs se destaca como una herramienta poderosa para investigar procesos de adsorción sin requerir un conocimiento explícito del potencial químico, proporcionando información a través de perfiles de densidad y permitiendo el diseño racional de materiales funcionales.

Capítulo 4

Modelo teórico de adsorción empleando 2D-SAFT-VR Mie

En este capítulo se desarrolla un modelo teórico detallado para describir la adsorción de fluidos con y sin asociación, confinados entre superficies planas, utilizando una versión bidimensional de la teoría estadística SAFT-VR Mie. Se derivan expresiones analíticas para las distintas contribuciones al potencial químico del sistema adsorbido, incluyendo términos ideales, monoméricos, de cadena y de asociación. Para ello, se introduce una parametrización eficiente de la fracción de empaquetamiento efectiva, que permite una evaluación simplificada de los términos de perturbación de primer y segundo orden mediante teorías de Barker-Henderson. La validación del enfoque se realiza mediante comparaciones con resultados de simulaciones Monte Carlo (MC) de isotermas de adsorción, tanto para fluidos Lennard-Jones sin sitios de asociación como para modelos con sitios asociantes. Los resultados muestran que el enfoque 2D-SAFT-VR Mie reproduce con alta precisión los comportamientos de adsorción en regímenes de monocapa, destacando su potencial como herramienta para la predicción de propiedades termodinámicas en sistemas confinados.

Este capítulo está basado en: Víctor M. Trejos and Alejandro Gil-Villegas, *J. Chem. Phys.*, 136, 184506 (2012).

Una vez establecidas y definidas las herramientas necesarias para la teoría de adsorción, es importante destacar que esta teoría debe ser capaz de predecir las propiedades del fluido adsorbido utilizando los parámetros que caracterizan a las moléculas del fluido, como el diámetro y el potencial de interacción. En este capítulo, nos centraremos exclusivamente en el modelo bidimensional, que se utiliza para estudiar el comportamiento del fluido adsorbido sobre una superficie. Este enfoque simplificado permite modelar interacciones a través de un potencial tipo Mie, que será descrito con mayor detalle a continuación. Los sistemas considerados incluirán tanto moléculas asociantes como no asociantes, cuyas interacciones estarán mediadas principalmente por puentes de hidrógeno. El enfoque propuesto en la Ref. [30] es usado para la fase en bulto.

En este capítulo, nos centraremos en las expresiones analíticas del enfoque bidimensional, que modela las interacciones a través del potencial tipo Mie. Retomando el modelo propuesto en la sección anterior, se considerará que la interacción entre la pared y las partículas se describe mediante un potencial tipo pozo cuadrado (SW).

El potencial de interacción pared-partícula, u_{pw} , es aquel que actúa sobre una partícula del fluido que se encuentra cerca de la pared, este está descrito a partir de,

$$u_{pw}(z) = \begin{cases} \infty, & \text{si } z < \sigma/2 \\ -\varepsilon_w, & \text{si } \sigma/2 \leq z \leq \lambda_w \sigma \\ 0, & \text{si } z > \lambda_w \sigma \end{cases} \quad (4.1)$$

En este trabajo, se estudian fluidos confinados en presencia de una pared sólida uniforme. Denotamos u_{pp} y u_{pp}^{ads} como los potenciales de interacción entre pares de partículas en las fases en bulto y adsorbida, respectivamente, como se ilustra en la Fig. 4.1.

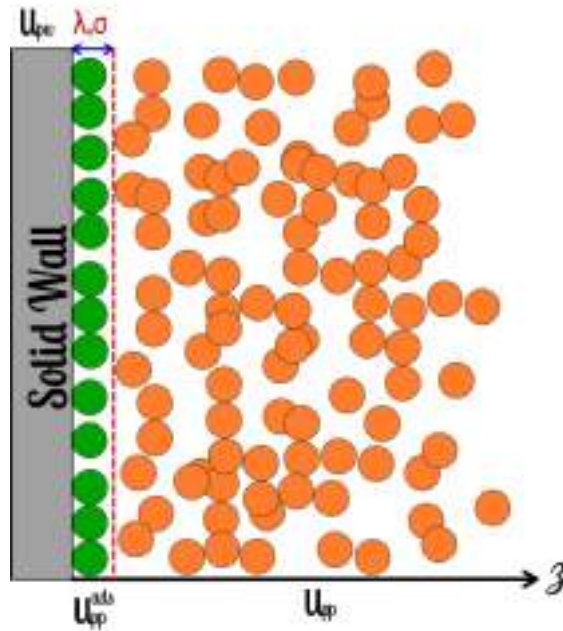


Fig. 4.1: Representación esquemática del sistema, que muestra la distribución de partículas en las fases adsorbida y en bulto. Se destacan las interacciones entre partículas en cada región, u_{pp} para el bulto y u_{pp}^{ads} para la zona adsorbida, así como el potencial de interacción pared-partícula u_{pw} . Esta visualización conceptual facilita la comprensión del modelo propuesto para describir sistemas adsorbentes.

El sistema que describimos se divide en dos subsistemas: las partículas cercanas a la pared, es decir, cuando $z \leq \lambda_w \sigma$, que conforman la **fase adsorbida**, y las partículas más alejadas de la pared, que forman la **fase en bulto**, es decir, cuando $z > \lambda_w \sigma$. Cabe mencionar que este enfoque es válido siempre que no se tome en cuenta la interfaz entre los fluidos adsorbidos y en bulto. La

presencia del sustrato modifica la energía potencial de las moléculas adsorbidas en comparación con aquellas en la fase en bulto [58].

El sistema se estudia utilizando una versión bidimensional del enfoque SAFT-VR Mie, denominada 2D-SAFT-VR Mie. El objetivo principal de este enfoque es derivar una expresión analítica para el potencial químico, μ , a partir de la energía libre de Helmholtz A como función de la densidad y la temperatura, para obtener la condición de equilibrio previamente vista en el capítulo anterior. Los potenciales químicos de cada fase pueden obtenerse utilizando el enfoque SAFT-VR Mie [30] y 2D-SAFT-VR Mie [59] en términos de la energía libre de Helmholtz, de la siguiente manera,

$$\mu_b = \left(\frac{\partial A_b}{\partial N_b} \right)_{T,V}, \quad \mu_{\text{ads}} = \left(\frac{\partial A_{\text{ads}}}{\partial N_{\text{ads}}} \right)_{T,V}, \quad (4.2)$$

donde A_b y A_{ads} son las energías libres de Helmholtz de las fases en bulto y adsorbida. Sin embargo, en el marco de la teoría SAFT, las expresiones de la energía libre de Helmholtz se formulan en función de la fracción de empaquetamiento. Por ello, para obtener el potencial químico μ , es necesario expresarlo en términos de η para la fase en bulto o γ en la fase adsorbida.

4.1 Potencial químico de la fase en bulto

Para describir adecuadamente el comportamiento de los fluidos en la fase en bulto dentro del marco de la teoría SAFT-VR, es fundamental introducir la fracción de empaquetamiento η , la cual se define como la proporción del volumen total que está efectivamente ocupado por las partículas del sistema, la cual se expresa como,

$$\eta = \frac{N_b V_0}{V}, \quad (4.3)$$

donde V_0 es el volumen ocupado por una sola partícula. Considerando que las partículas son esféricas, este volumen se calcula como $V_0 = \pi\sigma^3/6$, siendo σ el diámetro de las partículas. Por lo tanto, la expresión anterior se puede reescribir como,

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho_b \sigma^3, \quad (4.4)$$

donde $\rho_b = N_b/V$ es la densidad del fluido en bulto. En la teoría SAFT-VR, la energía libre de Helmholtz para la fase en bulto se puede obtener a partir de las expresiones previamente descritas en el capítulo anterior,

$$\frac{A_b}{N_b k_B T} = \frac{A_{3D}}{N_b k_B T}, \quad (4.5)$$

con

$$\frac{A_{3D}}{N_b k_B T} = \frac{A_{3D}^{\text{ideal}}}{N_b k_B T} + \frac{A_{3D}^{\text{mono}}}{N_b k_B T} + \frac{A_{3D}^{\text{chain}}}{N_b k_B T} + \frac{A_{3D}^{\text{assoc}}}{N_b k_B T}, \quad (4.6)$$

las expresiones analíticas de estos términos se obtienen a partir del enfoque propuesto por Lafitte *et al.* [30]. La obtención del potencial químico utilizando la energía libre de la expresión anterior puede obtenerse realizando la siguiente derivación, respecto al número de partículas,

$$\frac{\partial}{\partial N_b} \left(\frac{A_{3D}}{N_b k_B T} \right) = -\frac{A_{3D}}{N_b^2 k_B T} + \frac{1}{N_b k_B T} \left(\frac{\partial A_{3D}}{\partial N_b} \right), \quad (4.7)$$

el último término de la ecuación es el potencial químico; entonces, al despejarlo, se tiene que,

$$\frac{\mu_b}{N_b k_B T} = \frac{\partial}{\partial N_b} \left(\frac{A_{3D}}{N_b k_B T} \right) + \frac{A_{3D}}{N_b^2 k_B T}, \quad (4.8)$$

utilizando la regla de la cadena para la derivada, se tiene que,

$$\frac{\partial}{\partial N_b} \left(\frac{A_{3D}}{N_b k_B T} \right) = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{A_{3D}}{N_b k_B T} \right) \cdot \frac{\partial \eta}{\partial N_b}, \quad (4.9)$$

a partir de la definición de fracción de empaquetamiento de la Ec. 4.4 se cumple que $\partial \eta / \partial N_b = \eta / N_b$, sustituyendo, se obtiene finalmente,

$$\beta \mu_b = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{A_{3D}}{N_b k_B T} \right) + \frac{A_{3D}}{N_b k_B T}. \quad (4.10)$$

4.1.1 Enfoque SAFT-VR Mie

En esta sección se presenta el marco teórico del modelo SAFT-VR Mie en tres dimensiones, basado en el desarrollo propuesto por Lafitte *et al.* [30], el cual permite describir propiedades termodinámicas de fluidos complejos mediante una descomposición de la energía libre de Helmholtz en diferentes contribuciones, como se muestra en la Ec. 4.6.

Contribución ideal

La contribución ideal a la energía libre de Helmholtz está dada por,

$$\frac{A_{3D}^{\text{ideal}}}{N_b k_B T} = \ln(\rho_b \lambda_B^3) - 1, \quad (4.11)$$

donde λ_B es la longitud de onda térmica de de Broglie.

Contribución monomérica

La contribución monomérica se obtiene mediante una expansión en el marco de la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson[60],

$$\frac{A_{3D}^{\text{mono}}}{N_b k_B T} = m \left(\frac{A_{3D}^{\text{hs}}}{N_s k_B T} + \beta \frac{A_1^{3D}}{N_s k_B T} + \beta^2 \frac{A_2^{3D}}{N_s k_B T} + \beta^3 \frac{A_3^{3D}}{N_s k_B T} \right), \quad (4.12)$$

donde m es el número de segmentos por cadena y $N_s = mN_b$ es el número total de segmentos. El término de esfera dura se describe mediante la ecuación de Carnahan-Starling[61],

$$\frac{A_{3D}^{\text{hs}}}{N_s k_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}. \quad (4.13)$$

El término de primer orden está dado por,

$$\frac{A_1^{3D}}{N_s k_B T} = 2\pi\rho_b \int_{\sigma}^{\infty} g^{\text{hs}}(r) u_{\text{non}}(r) r^2 dr, \quad (4.14)$$

donde $g^{\text{hs}}(r)$ es la función de distribución radial de esfera dura del sistema. La densidad total de segmentos se puede expresar como $\rho_s^{3D} = m\rho_b$, esta integral puede reescribirse separando el intervalo de integración como,

$$\frac{A_1^{3D}}{N_s k_B T} = 2\pi\rho_b \int_d^{\infty} g^{\text{hs}}(r) u_{\text{non}}(r) r^2 dr - 2\pi\rho_b \int_d^{\sigma} g^{\text{hs}}(r) u_{\text{non}}(r) r^2 dr, \quad (4.15)$$

todos los cálculos se realizaron utilizando un diámetro efectivo d , de acuerdo con la teoría de perturbaciones de BH[36],

$$d = \int_0^{\sigma} [1 - \exp(-\beta u_{\text{non}}(r))] dr, \quad (4.16)$$

siguiendo el desarrollo de Lafitte *et al.*, la Ec. 4.15 puede evaluarse analíticamente mediante la aproximación de potencial tipo Sutherland, obteniéndose finalmente,

$$\frac{A_1^{3D}}{N_s k_B T} = \mathcal{C} \left\{ x_0^{\lambda_a} [a_1^s(\lambda_a) + B(\lambda_r)] - x_0^{\lambda_a} [a_1^s(\lambda_r) + B(\lambda_r)] \right\}, \quad (4.17)$$

donde $x_0 = \sigma/d$, y las funciones a_1^s y $B(\lambda)$ contienen la dependencia con la función de distribución radial y el potencial de interacción; sus expresiones analíticas pueden consultarse en Ref. [30].

El término de segundo está basado en el trabajo de Zhang [62], quien propone una expresión usando Aproximación de Compresibilidad Macroscópica (MCA por sus siglas en inglés), la cual

esta dada como,

$$\frac{A_2^{3D}}{N_s k_B T} = -\pi \rho_b K^{\text{HS}} (1 - \chi) \int_{\sigma}^{\infty} g^{\text{hs}}(r) [u_{\text{non}}(r)]^2 r^2 dr, \quad (4.18)$$

donde K^{HS} es la compresibilidad isotérmica del fluido de esferas duras,

$$K^{\text{HS}} = \frac{(1 - \eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4}. \quad (4.19)$$

El término χ es un factor de corrección, definido como,

$$\chi = f_1(\alpha) \eta x_0^3 + f_2(\alpha) (\eta x_0^3)^5 + f_3(\alpha) (\eta x_0^3)^8, \quad (4.20)$$

las funciones $f_i (i = 1, 2, 3)$ dependen de los exponentes atractivos y repulsivos del potencial de Mie, mientras que la constante α está definida como,

$$\alpha = \mathcal{C} \left(\frac{1}{\lambda_a - 3} - \frac{1}{\lambda_r - 3} \right), \quad (4.21)$$

para las funciones f_i se siguió la forma funcional donde,

$$f_i(\alpha) = \left(\sum_{j=0}^{j=3} \phi_{i,j} \alpha^j \right) / \left(1 + \sum_{j=4}^{j=6} \phi_{i,j} \alpha^{j-3} \right) \quad i = 1, \dots, 6. \quad (4.22)$$

Finalmente, el segundo término de perturbación puede expresarse en forma analítica como,

$$\frac{A_2^{3D}}{N_s k_B T} = \frac{1}{2} K^{\text{HS}} (1 + \chi) \varepsilon \mathcal{C}^2 \left\{ x_0^{2\lambda_a} [a_1^s(2\lambda_a) + B(2\lambda_a)] - 2x_0^{\lambda_a + \lambda_r} [a_1^s(\lambda_a + \lambda_r) + B(\lambda_a + \lambda_r)] + x_0^{2\lambda_r} [a_1^s(2\lambda_r) + B(2\lambda_r)] \right\}. \quad (4.23)$$

Table 4.1: Coeficientes $\phi_{i,j}$ para la Ec. 4.22.

j	$\phi_{1,j}$	$\phi_{2,j}$	$\phi_{3,j}$	$\phi_{4,j}$	$\phi_{5,j}$	$\phi_{6,j}$	$\phi_{7,j}$
0	7.5365557	-359.44	1550.9	-1.19932	-1911.28	9236.9	10
1	-37.60463	1825.6	-5070.1	9.063632	21390.175	-129430	10
2	71.745953	-3168.0	6534.6	-17.9482	-51320.7	357230	0.57
3	-46.83552	1884.2	-3288.7	11.34027	37064.54	-315530	-6.7
4	-2.467982	-0.82376	-2.7171	20.52142	1103.742	1390.2	-8
5	-0.50272	-3.1935	2.0883	-56.6377	-3264.61	-4518.2	...
6	8.0956883	3.7090	0	40.53683	2556.181	4241.6	...

El término de tercer orden se introduce como una corrección empírica para mejorar la descripción del comportamiento crítico del sistema, y está dado por,

$$\frac{A_3^{3D}}{N_s k_B T} = -\varepsilon f_4(\alpha) \eta x_0^3 \exp [f_5(\alpha) \eta x_0^3 + f_4(\alpha) (\eta x_0^3)^2], \quad (4.24)$$

la expresión; tiene una forma funcional de tal manera que es independiente de la temperatura. Lafitte *et al.* [30] propone una parametrización con la finalidad de incluir más valores para el alcance del potencial, donde $5 \geq \lambda \leq 100$, la parametrización para η_{eff} es dada por,

$$\eta_{\text{eff}} = c_1 \eta + c_2 \eta^2 + c_3 \eta^3 + c_4 \eta^4, \quad (4.25)$$

donde los valores de c_1 , c_2 , c_3 y c_4 están dados por,

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.81096 & 1.7888 & -37.578 & 92.284 \\ 1.0205 & -19.341 & 151.26 & -463.50 \\ -1.9057 & 22.845 & -228.14 & 973.92 \\ 1.0885 & -6.1962 & 106.98 & -677.64 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1/\lambda \\ 1/\lambda^2 \\ 1/\lambda^3 \end{pmatrix}, \quad (4.26)$$

esta parametrización en la fracción de empaquetamiento es usada, especialmente para evaluar el término a_1^* . Finalmente, es importante señalar que la expansión de Barker-Henderson constituye una serie en potencias de β , por lo que, en principio, es posible obtener contribuciones de orden superior al tercero. Sin embargo, en la práctica, estos términos de orden mayor (≥ 4) se vuelven menos relevantes, ya que su contribución a la energía libre de Helmholtz disminuye considerablemente, por lo que pueden considerarse despreciables en este trabajo.

Contribución cadena

La contribución cadena a la energía libre de Helmholtz se expresa como,

$$\frac{A_{3D}^{\text{chain}}}{N_b k_B T} = -(m-1) \ln g^M(\sigma), \quad (4.27)$$

donde la función de distribución radial en el punto de contacto está dada por,

$$g^M(\sigma) = g_{\sigma_{\text{BH}}}^{\text{hs}}(\sigma) \exp \left[\beta \varepsilon \frac{g_1(\sigma)}{g_d^{\text{hs}}(\sigma)} + (\beta \varepsilon)^2 \frac{g_2(\sigma)}{g_d^{\text{hs}}(\sigma)} \right], \quad (4.28)$$

la función de distribución radial de esfera dura, se calcula como,

$$g_d^{\text{hs}}(\sigma) = \exp [k_0 + k_1 x_0 + k_2 x_0^2 + k_3 x_0^3], \quad (4.29)$$

donde los coeficientes k_i con $i = 0, \dots, 3$ están dados por,

$$k_0 = -\ln(1 - \eta) + \frac{42\eta - 39\eta^2 + 9\eta^3 - 2\eta^4}{6(1 - \eta)^3}, \quad (4.30)$$

$$k_1 = \frac{-12\eta + 6\eta^2 + \eta^4}{2(1 - \eta)^3}, \quad (4.31)$$

$$k_2 = \frac{-3\eta^2}{8(1 - \eta)^2}, \quad (4.32)$$

$$k_3 = \frac{3\eta + 3\eta^2 - 4\eta^4}{6(1 - \eta)^3}. \quad (4.33)$$

El primer y segundo término de la función de distribución radial, g_1 y g_2 , el desarrollo analítico se encuentra reportado por Lafitte *et al.* [30]. En dicho trabajo se presentan las expresiones completas que incorporan la dependencia con la función de distribución radial del fluido de referencia y el potencial de interacción de Mie.

4.2 Potencial químico de la fase adsorbida

Para el fluido adsorbido, el procedimiento es análogo, con la diferencia de que se emplea la fracción de empaquetamiento bidimensional γ , la cual representa la fracción de superficie cubierta por las partículas respecto a la superficie total, la cual se define como,

$$\gamma = \frac{N_{\text{ads}}S_0}{S}, \quad (4.34)$$

donde $S_0 = \pi\sigma^2/4$ es el área ocupada por una partícula (modelo de disco), y S es el área total de la superficie. Por lo tanto, la expresión para γ puede escribirse como,

$$\gamma = \frac{\pi}{4}\rho_{\text{ads}}\sigma^2, \quad (4.35)$$

donde ρ_{ads} es la densidad del fluido adsorbido. Siguiendo un procedimiento análogo al del fluido en bulto, el potencial químico para la fase adsorbida se obtiene como,

$$\beta\mu_{\text{ads}} = \frac{A_{\text{ads}}}{N_{\text{ads}}k_B T} + \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\frac{A_{\text{ads}}}{N_{\text{ads}}k_B T} \right), \quad (4.36)$$

ahora bien, la energía libre de Helmholtz, A_{ads} , está dada por el término A_{2D} y la energía dada por la pared; por tanto, el potencial químico se puede denotar como,

$$\beta\mu_{\text{ads}} = \beta\mu_{2D} + \beta\mu_w, \quad (4.37)$$

la contribución al potencial químico dado por la pared, está definida como,

$$\beta\mu_w = \ln\left(\frac{2}{3}\right) - \ln\left(\frac{\lambda_w\sigma}{\lambda_B}\right) - \beta m\varepsilon_w, \quad (4.38)$$

para la parte bidimensional se tiene que,

$$\beta\mu_{2D} = \frac{A_{2D}}{N_{\text{ads}}k_B T} + \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\frac{A_{2D}}{N_{\text{ads}}k_B T} \right), \quad (4.39)$$

con

$$\frac{A_{2D}}{N_{\text{ads}}k_B T} = \frac{A_{2D}^{\text{ideal}}}{N_{\text{ads}}k_B T} + \frac{A_{2D}^{\text{mono}}}{N_{\text{ads}}k_B T} + \frac{A_{2D}^{\text{chain}}}{N_{\text{ads}}k_B T} + \frac{A_{2D}^{\text{assoc}}}{N_{\text{ads}}k_B T}, \quad (4.40)$$

a continuación, se presentan las expresiones correspondientes a cada una de las contribuciones a la energía libre de Helmholtz en dos dimensiones, calculadas en el marco del enfoque 2D-SAFT-VR Mie.

4.2.1 Enfoque 2D-SAFT-VR Mie

En esta sección se desarrollan expresiones analíticas para la energía libre de Helmholtz de un sistema bidimensional de partículas que interactúan mediante un potencial tipo Mie, las cuales fueron previamente introducidas en la Ref. [31].

Contribución ideal

La energía libre de Helmholtz de un gas ideal en dos dimensiones está dada por,

$$\frac{A_{2D}^{\text{ideal}}}{N_{\text{ads}}k_B T} = \ln(\rho_{2D}\lambda_B^2) - 1 \quad (4.41)$$

donde $\rho_{2D} = \rho_{\text{ads}}$ es la densidad del fluido bidimensional. Aplicando la relación del potencial químico de la Ec. 4.39 a la contribución ideal, tenemos,

$$\beta\mu_{2D}^{\text{ideal}} = [\ln(\rho_{2D}\lambda_B^2) - 1] + \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} [\ln(\rho_{2D}\lambda_B^2) - 1]. \quad (4.42)$$

Observamos que λ_B es constante y que ρ_{2D} depende linealmente de γ , por lo tanto, la derivada se puede simplificar como,

$$\beta\mu_{2D}^{\text{ideal}} = \ln(\rho_{2D}\lambda_B^2) - 1 + \gamma \cdot \frac{1}{\gamma} = \ln(\rho_{2D}\lambda_B^2). \quad (4.43)$$

Contribución monomérica

En este trabajo, derivamos nuevas expresiones analíticas para las contribuciones de primer y segundo orden a la energía libre de Helmholtz, calculadas en el marco de la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson (BH) [36, 37]. Por lo tanto, la energía libre de Helmholtz debida a los segmentos monoméricos se puede expresar como,

$$\frac{A_{2D}^{\text{mono}}}{N_{\text{ads}}k_B T} = m \frac{A_{2D}^{\text{M}}}{N_s k_B T}, \quad (4.44)$$

donde m es el número de segmentos esféricos, A_{2D}^{M} es la energía libre del monómero por segmento y $N_s = mN_{\text{ads}}$ es el número total de segmentos en el sistema. Nótese que la densidad total de segmentos se puede expresar como $\rho_s^{2D} = N_s/V = m\rho_{2D}$. La energía libre de Helmholtz del monómero por segmento se puede descomponer en tres contribuciones,

$$\frac{A_{2D}^{\text{M}}}{N_s k_B T} = \frac{A_{2D}^{\text{hd}}}{N_s k_B T} + \beta \frac{A_1^{2D}}{N_s k_B T} + \beta^2 \frac{A_2^{2D}}{N_s k_B T}, \quad (4.45)$$

donde A_{2D}^{hd} es la energía libre de Helmholtz de disco duro bidimensionales (hd), es una función que describe el comportamiento del sistema a temperatura y volumen constantes, siendo especialmente útil para describir fluidos confinados o adsorbidos en superficies. Este término se obtiene a partir de la ecuación de Henderson [49],

$$\frac{A_{2D}^{\text{hd}}}{N_s k_B T} = \frac{9\gamma}{8(1-\gamma)} - \frac{7}{8} \ln(1-\gamma), \quad (4.46)$$

de la Ec. 4.45, A_1^{2D} y A_2^{2D} son los términos de perturbación de primer y segundo orden, respectivamente, que toman en cuenta las interacciones atractivas entre los segmentos monoméricos. La contribución atractiva de primer orden a la energía libre de Helmholtz, A_1^{2D} , correspondiente a un fluido confinado en dos dimensiones, puede escribirse de forma general como,

$$\frac{A_1^{2D}}{N_s k_B T} = \pi \rho_{2D} \int_{\sigma}^{\infty} u_{pp}(r) g^{\text{hd}}(r) r dr, \quad (4.47)$$

donde $u_{pp}(r)$ representa el potencial de interacción entre partículas y $g^{\text{hd}}(r)$ es la función de distribución radial (RDF) de discos duros. El término de perturbación de segundo orden está dado por la “*aproximación de compresibilidad macroscópica*” (MCA) [60] dada como,

$$\frac{A_2^{2D}}{N_s k_B T} = -\frac{\pi}{2} K^{\text{hd}} \rho_{2D} \int_{\sigma}^{\infty} [u_{pp}(r)]^2 g^{\text{hd}}(r) r dr, \quad (4.48)$$

donde $K^{\text{hd}} = (\partial \rho / \partial p^{\text{hd}})_T$ es la compresibilidad isotérmica del fluido de discos duros, dada por [60],

$$K^{\text{hd}} = \frac{(1 - \gamma)^3}{1 + \gamma + 0.375\gamma^2 - 0.125\gamma^3}, \quad (4.49)$$

donde $\gamma = (\pi/4)\rho_{2D}^* = (\pi/4)\rho_{2D}\sigma^2$ es la fracción de empaque bidimensional. Las integrales en las Ecs. 4.47 y 4.48 requieren el conocimiento de la RDF de discos duros, para ello se utilizó la expresión analítica para $g^{\text{hd}}(r)$ propuesta en la Ref.[63]. A partir de la definición general del potencial químico en función de la energía libre de Helmholtz, tenemos,

$$\beta \mu_{2D}^{\text{mono}} = \frac{A_{2D}^{\text{mono}}}{N_{\text{ads}}k_B T} + \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\frac{A_{2D}^{\text{mono}}}{N_{\text{ads}}k_B T} \right), \quad (4.50)$$

donde la energía libre de Helmholtz de la contribución monomérica está dada por la Ec. 4.45, por lo tanto, la expresión completa del potencial químico asociado a la contribución monomérica resulta ser,

$$\beta \mu_{2D}^{\text{mono}} = m \left[\frac{A_{2D}^{\text{hd}}}{N_s k_B T} + \beta \frac{A_1^{2D}}{N_s k_B T} + \beta^2 \frac{A_2^{2D}}{N_s k_B T} \right] + Z_{2D}^{\text{mono}}, \quad (4.51)$$

donde Z_{2D}^{mono} es el *factor de compresibilidad* asociado a la contribución monomérica del sistema bidimensional. Este factor proporciona una razón del comportamiento del sistema respecto al gas ideal, se define como,

$$Z_{2D}^{\text{mono}} = \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\frac{A_{2D}^{\text{mono}}}{N_{\text{ads}}k_B T} \right), \quad (4.52)$$

esta expresión requiere, para su evaluación, calcular las derivadas respecto a γ de cada una de las contribuciones: la energía libre de discos duros A_{2D}^{hd} , y los términos de primer y segundo orden de perturbación A_1^{2D} y A_2^{2D} . Dichas expresiones se muestran más adelante.

Contribución cadena

En el enfoque 2D-SAFT-VR Mie, la contribución debida a la formación de cadenas se expresa como,

$$\frac{A_{2D}^{\text{chain}}}{N_{\text{ads}}k_B T} = -(m - 1) \ln y_{2D}(\sigma), \quad (4.53)$$

$y_{2D}(\sigma)$ es la función de correlación bidimensional evaluada en el valor de contacto. Esta función de correlación se relaciona con la función de distribución radial mediante la expresión,

$$y_{2D}(r) = g_{2D}(r) \cdot e^{\beta u_{pp}(r)}, \quad (4.54)$$

donde $u_{pp}(r)$ es el potencial de interacción entre partículas, para la función de correlación se emplea una aproximación basada en la función de distribución radial de discos duros, en la cual

$y_{2D} = g^{\text{hd}}$. La función de distribución radial de discos duros está dada como [49],

$$g^{\text{hd}}(\sigma) = \frac{1 - 7\gamma/16}{(1 - \gamma)^2}. \quad (4.55)$$

La contribución al potencial químico asociada a la formación de cadenas en el marco del enfoque 2D-SAFT-VR Mie se obtiene a partir de la derivada de la energía libre de Helmholtz respecto al número de partículas adsorbidas, tomando en cuenta la dependencia con la fracción de empaquetamiento bidimensional γ . Esta contribución está dada por,

$$\beta\mu_{2D}^{\text{chain}} = -(m - 1) \left[\ln g^{\text{hd}}(\sigma) + \frac{\gamma}{g^{\text{hd}}(\sigma)} \right]. \quad (4.56)$$

Contribución asociativa

Siguiendo la teoría de Wertheim [38–41] la cual inicialmente trató con moléculas puras de núcleo duro con un sitio atractivo, pero luego extendió la teoría a sistemas con múltiples sitios asociantes. El enfoque SAFT puede adaptarse fácilmente a sistemas bidimensionales [17], la contribución a la energía libre de Helmholtz para un fluido bidimensional se expresa como,

$$\frac{A_{2D}^{\text{assoc}}}{N_{\text{ads}}k_B T} = \sum_{A=1}^{\Gamma'} \left(\ln(\chi_A) - \frac{\chi_A}{2} + \frac{1}{2} \right), \quad (4.57)$$

donde la suma se realiza sobre los Γ' sitios de asociación presentes en la molécula, χ_A es la fracción de moléculas no asociadas al sitio A . La fracción de moléculas no asociadas, χ_A , se determina resolviendo la ley de acción de masas,

$$\chi_A = \frac{1}{1 + \sum_{B=1}^{\Gamma'} \rho_{2D} \chi_B \Delta_{AB}}, \quad (4.58)$$

donde Δ_{AB} es la fuerza de asociación, esta función caracteriza la asociación entre el sitio A y el sitio B en diferentes moléculas y depende del valor de contacto de la función de distribución radial y está dada por,

$$\Delta_{AB} = g^{\text{hd}}(\sigma) K_{AB} F_{AB}, \quad (4.59)$$

la expresión para $F_{AB} = \exp(\epsilon_{as}/kT) - 1$ es la función de Mayer y K_{AB} es el volumen efectivo de enlace entre los sitios A y B , esta dado por,

$$K_{AB} = 2\pi\sigma^2 [\ln((r_c + 2r_d)/\sigma)(6r_c^3 + 18r_c^2 r_d - 24r_d^3) + (r_c + 2r_d - \sigma)(22r_d^2 - 5r_c r_d - 7r_d \sigma - 8r_c^2 + r_c \sigma + \sigma^2)] / (72r_d^2) \quad (4.60)$$

donde r_c es la distancia del alcance del potencial atractivo de la interacción sitio-sitio y r_d es la distancia desde el centro de la partícula al sitio. Las expresiones correspondientes para la versión

bidimensional (2D) del enfoque 2D-SAFT-VR Mie siguen la misma estructura que en el caso tridimensional (3D). En este trabajo se utilizó el modelo propuesto por Clark *et al.* [64] para el agua.

A continuación se describen las expresiones específicas para los modelos de Wertheim de cuatro sitios aplicados al agua. Es importante enfatizar que el número de sitios se refiere únicamente a los sitios capaces de formar enlaces de hidrógeno.

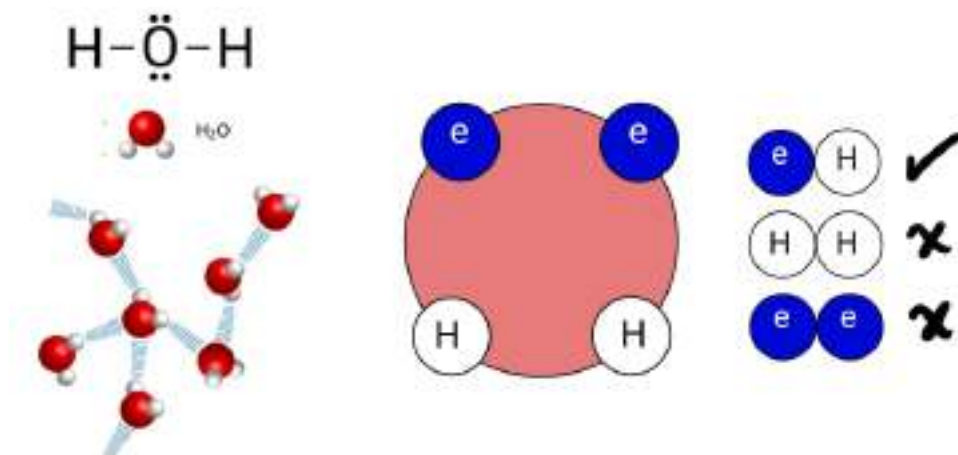


Fig. 4.2: Representación esquemática del modelo de cuatro sitios de Wertheim aplicado al agua, correspondiente a $2H$ y $2e$. El modelo considera un núcleo esférico con cuatro sitios asociantes: dos sitios tipo H (hidrógeno) y dos sitios tipo e (pares de electrones libres). Solo se permite la formación de enlaces cruzados $e-H$, como se ilustra en el esquema de la derecha, mientras que se prohíben los enlaces entre sitios del mismo tipo. Este modelo permite capturar de forma efectiva los enlaces de hidrógeno presentes en sistemas acuosos.

Modelo de cuatro sitios

El modelo de asociación de cuatro sitios es empleado para la descripción de propiedades termodinámicas de sistemas acuosos. En este modelo hay dos sitios tipo A y dos sitios tipo B , tal que la expresión para el término asociativo de un fluido con cuatro sitios de asociación viene dada como,

$$\frac{A_{2D}^{\text{assoc}}}{N_{\text{ads}}k_B T} = 2 \left(\ln(\chi_A) - \frac{\chi_A}{2} + \frac{1}{2} \right) + 2 \left(\ln(\chi_B) - \frac{\chi_B}{2} + \frac{1}{2} \right), \quad (4.61)$$

para este caso la fracción de moléculas no asociadas al sitio A , χ_A y al sitio B , χ_B , se expresa como,

$$\chi_A = \frac{1}{1 + 2\rho_{2D}\chi_B\Delta_{AB}}, \quad \chi_B = \frac{1}{1 + 2\rho_{2D}\chi_A\Delta_{AB}}, \quad (4.62)$$

el modelo de cuatro sitios es simétrico, es decir, $\chi_A = \chi_B$, porque todos los sitios son indistinguibles entre sí, ya que tienen la misma capacidad de formar enlaces; esto permite asumir una sola fracción de moléculas no asociadas, lo cual simplifica notablemente las expresiones

termodinámicas del modelo,

$$\chi_A = \frac{1}{1 + 2\rho_{2D}\chi_A\Delta_{AB}}, \quad (4.63)$$

y resolviendo esta ecuación cuadrática para la raíz positiva tenemos que,

$$\chi_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8\rho_{2D}\Delta_{AB}}}{4\rho_{2D}\Delta_{AB}}, \quad (4.64)$$

esta solución permite obtener de forma directa la fracción de sitios no enlazados en el sistema, lo cual es fundamental para calcular la asociación entre las moléculas. Gracias a la simplicidad y simetría del modelo, es posible describir de manera efectiva cómo se forman los enlaces en sistemas como el agua, capturando el comportamiento característico de los enlaces de hidrógeno en condiciones de confinamiento.

El potencial químico asociado a la contribución de asociación puede obtenerse a partir de la derivada descrita como,

$$\beta\mu_{2D}^{\text{assoc}} = 4 \left(\ln(\chi_A) - \frac{\chi_A}{2} + \frac{1}{2} \right) + Z_{2D}^{\text{assoc}}, \quad (4.65)$$

donde Z_{2D}^{assoc} el factor de compresibilidad asociativa para el modelo de cuatro sitios se expresa como,

$$Z_{2D}^{\text{assoc}} = 4\gamma \left(\frac{\partial \chi_A}{\partial \gamma} \right) \left(\frac{1}{\chi_A} - \frac{1}{2} \right). \quad (4.66)$$

Finalmente, el potencial químico bidimensional está dado como,

$$\beta\mu_{2D} = \beta\mu_{2D}^{\text{ideal}} + \beta\mu_{2D}^{\text{mono}} + \beta\mu_{2D}^{\text{chain}} + \beta\mu_{2D}^{\text{assoc}}, \quad (4.67)$$

cada una de estas contribuciones al potencial químico están dadas por las Ecs. 4.43, 4.51, 4.56 y 4.65.

4.2.2 Fracción de empaquetamiento efectiva y parametrización

Dentro del marco de la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson, los términos de perturbación de primer y segundo orden en dos dimensiones (A_1^{2D} y A_2^{2D}), pueden calcularse utilizando expresiones analíticas para la función de distribución radial (RDF) de discos duros, $g^{\text{hd}}(r)$. Para simplificar los cálculos, propusimos una aproximación para derivar una solución analítica útil para estos términos de perturbación, aplicable a una familia de potenciales tipo Mie. La expresión analítica propuesta aquí se basa en la misma idea aplicada con éxito en estudios previos para fluidos bidimensionales y tridimensionales [13, 16, 17, 65].

Para ello se realizó el siguiente análisis:

- i) Se utilizó la expresión analítica de la RDF de discos duros propuesta por Santos y de Haro [63] para resolver numéricamente los términos de perturbación A_1^{2D} y A_2^{2D} .
- ii) Se propuso una expresión analítica para los términos de perturbación de primer y segundo orden.
- iii) Para asegurar la fiabilidad de nuestros resultados numéricos para los términos de perturbación, comparamos los valores obtenidos con los resultados de simulaciones MC reportados en Ref. [31].

Para mejorar la evaluación numérica de la contribución del primer término de perturbación, la Ec. 4.47 puede reescribirse como la diferencia de dos integrales definidas en intervalos separados, tomando como referencia el diámetro de Barker-Henderson, d . Así, la expresión equivalente es,

$$\frac{A_1^{2D}}{N_s k_B T} = \pi \rho_{2D} \left[\int_d^\infty u_{pp}(r) g^{\text{hd}}(r) r dr - \int_\sigma^d u_{pp}(r) g^{\text{hd}}(r) r dr \right], \quad (4.68)$$

donde la primera integral representa el aporte de la parte atractiva del potencial más allá del contacto en d , mientras que la segunda corrige el intervalo entre σ y d para tener en cuenta la diferencia entre el diámetro duro, σ y el diámetro de BH.

Siguiendo la metodología utilizada por Gil-Villegas *et al.*, [13], aplicando el teorema del valor medio para integrales, en la cual la función de distribución radial, $g^{\text{hd}}(r)$, se puede representar a través del valor de contacto y evaluada en una fracción de empaquetamiento efectiva γ_{eff} . Finalmente, la función de distribución radial puede aproximarse mediante la expresión propuesta por Henderson [49], dada por,

$$g^{\text{hd}}(1, \gamma_{\text{eff}}) = \frac{1 - 7\gamma_{\text{eff}}/16}{(1 - \gamma_{\text{eff}})^2}, \quad (4.69)$$

donde $g^{\text{hd}}(1, \gamma_{\text{eff}})$ es el valor de la RDF en el valor de contacto, esta aproximación proporciona una representación sencilla, pero precisa del comportamiento del sistema de referencia, y es fundamental para la evaluación de la energía libre mediante teorías de perturbación. La fracción de empaquetamiento efectiva γ_{eff} es una función de γ y λ_r , esta se obtuvo a partir de una parametrización a partir de resultados numéricos en el intervalo $1 \times 10^{-6} \leq \rho_{2D}^* \leq 0.90$ y $9 \leq \lambda_r \leq 60$, manteniendo fijo el valor de la parte atractiva del potencial Mie en $\lambda_a = 6$. La parametrización obtenida para γ_{eff} está dada por,

$$\gamma_{\text{eff}} = c_1 \gamma + c_2 \gamma^2 + c_3 \gamma^3 + c_4 \gamma^4, \quad (4.70)$$

donde los coeficientes c_1 , c_2 , c_3 y c_4 están dados por,

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.6374 & 0.2031 & -8.5662 & -13.0774 \\ -0.0050 & -16.9109 & 45.9859 & 258.8885 \\ -0.0775 & 46.5345 & -139.3635 & -662.2637 \\ 0.0677 & -45.1698 & 126.5165 & 632.4967 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1/\lambda \\ 1/\lambda^2 \\ 1/\lambda^3 \end{pmatrix}, \quad (4.71)$$

teniendo en cuenta lo anterior, es posible expresar analíticamente el primer término de perturbación de la energía libre de Helmholtz como,

$$\frac{A_1^{2D}}{N_s k_B T} = 4\mathcal{C} \varepsilon \gamma g^{\text{hd}}(1, \gamma_{\text{eff}}) \left[\frac{1}{\lambda_r - 2} - \frac{1}{\lambda_a - 2} \right], \quad (4.72)$$

donde se obtiene una forma cerrada que depende explícitamente del factor \mathcal{C} que está relacionado con los parámetros λ_r y λ_a que corresponden a los exponentes repulsivo y atractivo del potencial Mie, la fracción de empaquetamiento dos dimensional γ y el valor de la función de distribución radial $g^{\text{hd}}(1, \gamma_{\text{eff}})$.

En el caso del término de perturbación de segundo orden, se ha derivado una expresión basada en la teoría 3D SAFT-VR Mie [30] y la aproximación de compresibilidad macroscópica, en este caso la versión bidimensional está descrita como [31],

$$\frac{A_2^{2D}}{N_s k_B T} = -\frac{1}{2} K^{\text{hd}} (1 + 2\psi\gamma^2) \frac{A_1^{2D*}}{N_s k_B T}, \quad (4.73)$$

donde el término A_1^{2D*} está dado por,

$$\frac{A_1^{2D*}}{N_s k_B T} = \pi \rho_{2D} \int_{\sigma}^{\infty} g^{\text{hd}}(r) [u_{pp}(r)]^2 r dr, \quad (4.74)$$

realizando un análisis similar al primer término de perturbación, sin embargo, ahora aplicando el cuadrado del potencial Mie, tenemos que,

$$\begin{aligned} \frac{A_1^{2D*}}{N_s k_B T} &= 4\mathcal{C}^2 \varepsilon \gamma g^{\text{hd}}(1, \gamma_{\text{eff}}) \left[\frac{1}{2\lambda_r - 2} - \frac{2}{(\lambda_r + \lambda_a) - 2} + \frac{1}{2\lambda_a - 2} \right], \\ &= 4\mathcal{C}^2 \varepsilon \gamma g^{\text{hd}}(1, \gamma_{\text{eff}}) \left[\frac{1}{2\lambda_r - 2} - \frac{1}{(\lambda_r + \lambda_a) - 2} \right] \\ &\quad + 4\mathcal{C}^2 \varepsilon \gamma g^{\text{hd}}(1, \gamma_{\text{eff}}) \left[\frac{1}{2\lambda_a - 2} - \frac{1}{(\lambda_r + \lambda_a) - 2} \right], \end{aligned} \quad (4.75)$$

por tanto, podemos escribir el segundo término de perturbación en términos de A_1^{2D} que está dado por la Ec. 3.4,

$$\frac{A_1^{2D*}}{N_s k_B T} = \frac{\mathcal{C}^2}{\mathcal{C}_1} \frac{A_1^{2D}(2\lambda_r, \lambda_a + \lambda_r)}{N_s k_B T} + \frac{\mathcal{C}^2}{\mathcal{C}_2} \frac{A_1^{2D}(2\lambda_a, \lambda_a + \lambda_r)}{N_s k_B T}, \quad (4.76)$$

donde \mathcal{C} está evaluada en (λ_r, λ_a) , \mathcal{C}_1 es la misma constante pero evaluada en $(2\lambda_r, \lambda_a + \lambda_r)$ y \mathcal{C}_2 en $(2\lambda_a, \lambda_a + \lambda_r)$. Finalmente, el término A_2^{2D} está descrito como,

$$\frac{A_2^{2D}}{N_s k_B T} = -\frac{1}{2} K^{\text{hd}} (1 + 2\psi\gamma^2) \left[\frac{\mathcal{C}_1^2 A_1^{2D}(2\lambda_r, \lambda_a + \lambda_r)}{N_s k_B T} + \frac{\mathcal{C}_2^2 A_1^{2D}(2\lambda_a, \lambda_a + \lambda_r)}{N_s k_B T} \right]. \quad (4.77)$$

Adicionalmente, para mejorar la predicción del término de perturbación de segundo orden, proponemos una nueva expresión bidimensional para el término de corrección ψ de la siguiente forma,

$$\psi = \psi_0 (1 - 3.2446\gamma + 6.4953\gamma^2 - 17.6041\gamma^3 + 41.2167\gamma^4), \quad (4.78)$$

donde $\psi_0 = 1/\gamma_0^2$ y $\gamma_0 = 0.69015$. La parametrización dada por las Ecs. 4.70-4.71, junto con las Ecs. 4.72-4.77, proporciona expresiones analíticas para A_1^{2D} y A_2^{2D} con el fin de predecir las propiedades termodinámicas de un fluido bidimensional que interactúa mediante un potencial tipo Mie.

4.3 Resultados

El comportamiento de los términos de perturbación de la energía libre de Helmholtz para fluidos en bulto tipo Mie se examina detalladamente en la Fig. 4.3, donde se presentan los términos A_1^{3D} , A_2^{3D} y A_3^{3D} , calculados a partir de las Ecs. 4.17, 4.23 y 4.24, respectivamente. Estos resultados se comparan con datos de simulación para distintos valores del exponente repulsivo del potencial de Mie, manteniendo fijo el exponente atractivo $\lambda_a = 6$.

Se observa una excelente concordancia entre las predicciones teóricas y los datos de simulación para los tres términos de perturbación en los diferentes casos considerados, aunque se presentan ligeras discrepancias a altas densidades.

En la Fig. 4.3a se muestra el primer término de perturbación como función de la densidad, donde se aprecia una muy buena descripción en todo el rango estudiado. Por su parte, en la Fig. 4.3b se presenta el término de segundo orden, en el cual se observa que, para densidades altas y valores elevados del exponente repulsivo, aparecen ciertas desviaciones respecto a los datos de simulación; sin embargo, para densidades bajas, la concordancia sigue siendo muy satisfactoria. Es importante destacar que, a pesar de estas discrepancias, la tendencia general del término es correctamente capturada por la teoría.

La relevancia de este desarrollo teórico radica en la inclusión del tercer término de perturbación. Como se muestra en la Fig. 4.3c, la expresión propuesta para el tercer término de perturbación reproduce adecuadamente el comportamiento observado en los datos de simulación. Además, se observa que el valor de este término disminuye al aumentar el exponente repulsivo del potencial, lo cual está asociado a una reducción en la intensidad efectiva de la interacción. Siguiendo el procedimiento reportado por Gil-Villegas *et al.* [13], se propone una

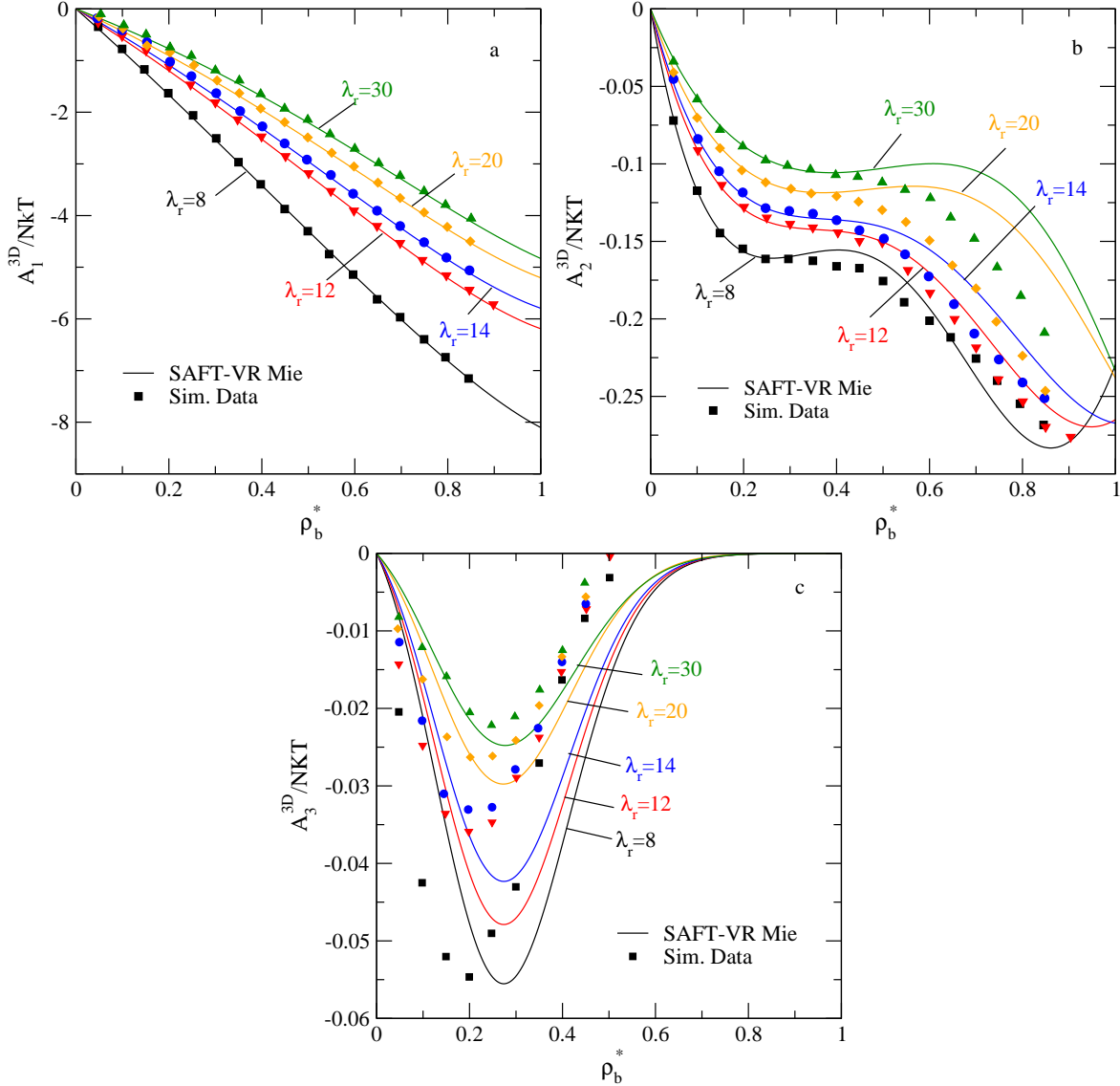


Fig. 4.3: Comparación entre las expresiones analíticas reportadas en el enfoque SAFT-VR Mie (Ecs. 4.17, 4.23 y 4.24) y los datos de simulación para los términos de perturbación de primer, segundo y tercer orden, a una temperatura reducida $T^* = 1$. Panel (a): Término de perturbación de primer orden, A_1^{3D} , en función de la densidad para fluidos de Mie con exponente atractivo fijo $\lambda_a = 6$ y distintos valores del exponente repulsivo. Panel (b): Lo mismo que en el panel (a), pero para el término de perturbación de segundo orden, A_2^{3D} . Panel (c): Término de perturbación de tercer orden, A_3^{3D} , bajo las mismas condiciones. Las líneas continuas corresponden a las predicciones del modelo SAFT-VR Mie en bulto, mientras que los símbolos sólidos representan datos de simulación Monte Carlo reportados por Lafitte *et al.* [30].

parametrización para la fracción de empaquetamiento efectiva, γ_{eff} , descrita en las Ecs. 4.70 y 4.71. Esta parametrización se ha utilizado para derivar expresiones analíticas cerradas para los términos de perturbación de primer y segundo orden de la energía libre de Helmholtz bidimensional, A_1^{2D} y A_2^{2D} (ver Ecs. 4.72 y 4.77). A lo largo de la tesis, nos referiremos a estas soluciones como la contribución atractiva del enfoque 2D-SAFT-VR Mie.

En la Fig. 4.4, se muestra la comparación entre las expresiones analíticas obtenidas mediante el enfoque 2D-SAFT-VR Mie (ver Ecs. 4.72 y 4.77) y los valores numéricos obtenidos a partir de la evaluación directa de las expresiones integrales para los términos de perturbación de primer y segundo orden (ver Ecs. 4.47 y 4.48). Estas evaluaciones se realizaron utilizando la función de distribución radial (RDF) para discos duros propuesta por Santos y de Haro [66, 63]. Las integrales se resolvieron empleando el método de integración numérica de Simpson, lo que permite obtener resultados confiables en un amplio rango de densidades reducidas.

Los resultados en esta figura no incorporan la dependencia explícita con la temperatura, es decir, se ha fijado el diámetro efectivo de núcleo duro de Barker-Henderson (Ec. 4.16) igual a uno. En el panel (a) de la Fig. 4.4, se presenta el término de perturbación de primer orden, A_1^{2D} , como función de la densidad reducida ρ_{2D}^* , para fluidos de Mie caracterizados por $\lambda_a = 6$ y diferentes valores del exponente repulsivo $\lambda_r = 9, 12, 20, 40$ y 60 . Se observa un excelente acuerdo entre las expresiones analíticas y los valores numéricos para todo el rango de densidades estudiadas. En el panel (b), se presenta la misma comparación, pero para el término de perturbación de segundo orden A_2^{2D} . En este caso, la concordancia es buena para densidades reducidas $\rho_{2D}^* \leq 0.20$, pero se evidencian desviaciones a densidades más altas. Estos resultados son consistentes con los reportados previamente por Villalobos *et al.* [31], quienes observaron que la aplicación del método de compresibilidad macroscópica (MCA) para calcular la segunda contribución de perturbación genera desviaciones significativas a altas densidades.

Posteriormente, en la Fig. 4.5, se amplía el análisis incorporando resultados de simulaciones de Monte Carlo (MC) reportados por Villalobos *et al.* [31]. En este caso, se considera la dependencia con la temperatura al calcular el diámetro efectivo de BH (ver Ec. 4.16) a una temperatura reducida $T^* = 1.0$. En la Fig. 4.5a, se muestra el término de perturbación de primer orden, A_1^{2D} , en función de la densidad reducida para $\lambda_a = 6$ y $\lambda_r = 12, 14, 20$. Se observa un buen acuerdo entre los resultados del enfoque 2D-SAFT-VR Mie y los datos de simulación de MC para $\rho_{2D}^* \leq 0.80$. A mayores densidades, comienzan a presentarse desviaciones, probablemente debido al inicio de la transición líquido-sólido. En el panel (b), se muestra la misma comparación para el término A_2^{2D} . A diferencia del caso anterior, aquí se encuentra un excelente acuerdo entre los resultados analíticos y los de simulación de MC en todo el rango de densidades. Esta notable precisión se atribuye a dos elementos clave:

- i) La inclusión del término ψ (Ec. 4.78), que refina la descripción del sistema.
- ii) La formulación del término de segundo orden A_2^{2D} como una función del primer término A_1^{2D*} , lo que permite incorporar de forma indirecta toda la información estructural contenida en el término de primer orden.

Como resultado, este esquema mejora significativamente la precisión del modelo, alcanzando una consistencia completa con los resultados obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo en todo el intervalo de densidades analizado. En la Fig. 4.6, se presenta la comparación entre los

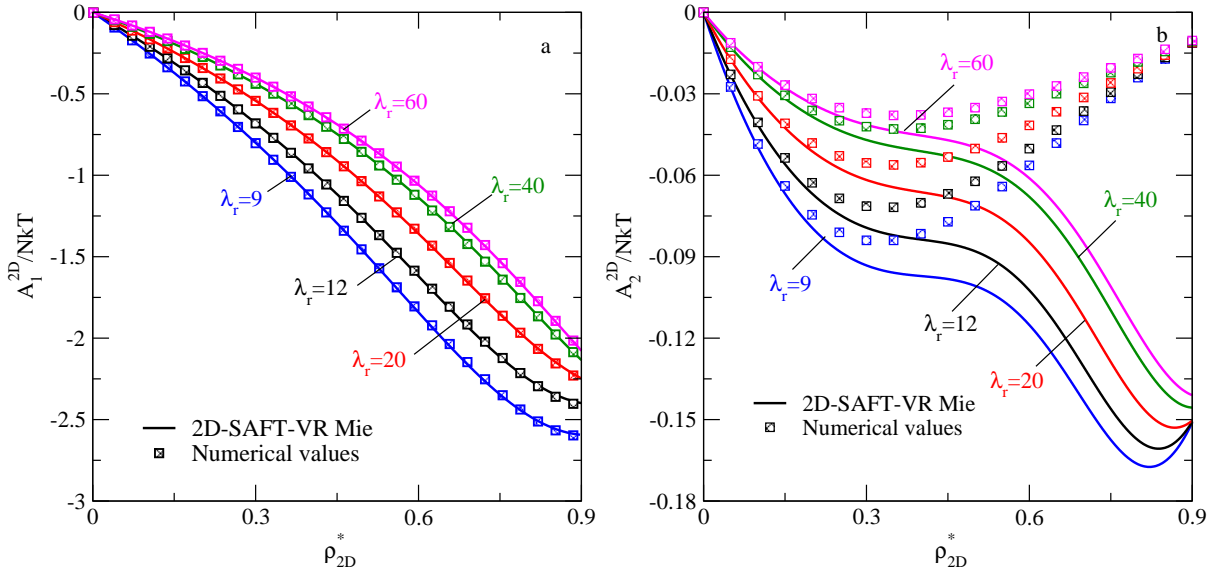


Fig. 4.4: Comparación entre las expresiones analíticas obtenidas para el enfoque 2D-SAFT-VR Mie (Ecs. 4.72 y 4.77) y los valores numéricos derivados de las expresiones integrales para los términos de perturbación de primer y segundo orden (Ecs. 4.47 y 4.48), utilizando la RDF de hd [66, 63]. Panel (a): Término de perturbación de primer orden, A_1^{2D} , en función de la densidad reducida ρ_{2D}^* para fluidos de Mie caracterizados por los exponentes $\lambda_a = 6$ y $\lambda_r = 9, 12, 20, 40$ y 60 . Panel (b): Lo mismo que en el panel (a), pero para el término de perturbación de segundo orden A_2^{2D} . Las líneas continuas representan los resultados del enfoque 2D-SAFT-VR Mie, mientras que los símbolos corresponden a los resultados numéricos utilizando la RDF de hd [66, 63].

valores numéricos de la fracción de empaquetamiento efectiva γ_{eff} y la parametrización analítica propuesta en Ecs. 4.70 y 4.71. En todos los casos, se fijó el exponente atractivo en $\lambda_a = 6$, mientras que el exponente repulsivo λ_r se varió en el intervalo $[9, 60]$.

Los resultados numéricos fueron obtenidos a partir de la evaluación directa de la Ec. 4.47, utilizando la función de distribución radial (RDF) de discos duros de Santos y de Haro [63] y el método de integración numérica de Simpson. Posteriormente, para cada valor de densidad reducida y del exponente repulsivo λ_r , se aplicó un método iterativo de Newton-Raphson con el objetivo de encontrar el valor de γ_{eff} que satisficiera la relación analítica para el valor de contacto de la RDF (ver Ec. 4.69). Los símbolos en la figura representan los datos numéricos, mientras que las líneas continuas corresponden a la parametrización analítica propuesta. Se observa un excelente acuerdo para todos los valores de λ_r , validando así la efectividad de la aproximación utilizada para γ_{eff} . Esta aproximación es clave para derivar expresiones cerradas de los términos de perturbación A_1^{2D} y A_2^{2D} dentro del enfoque 2D-SAFT-VR Mie, ya que permite utilizar la expresión de contacto para la RDF de discos duros en lugar de evaluar integrales complejas.

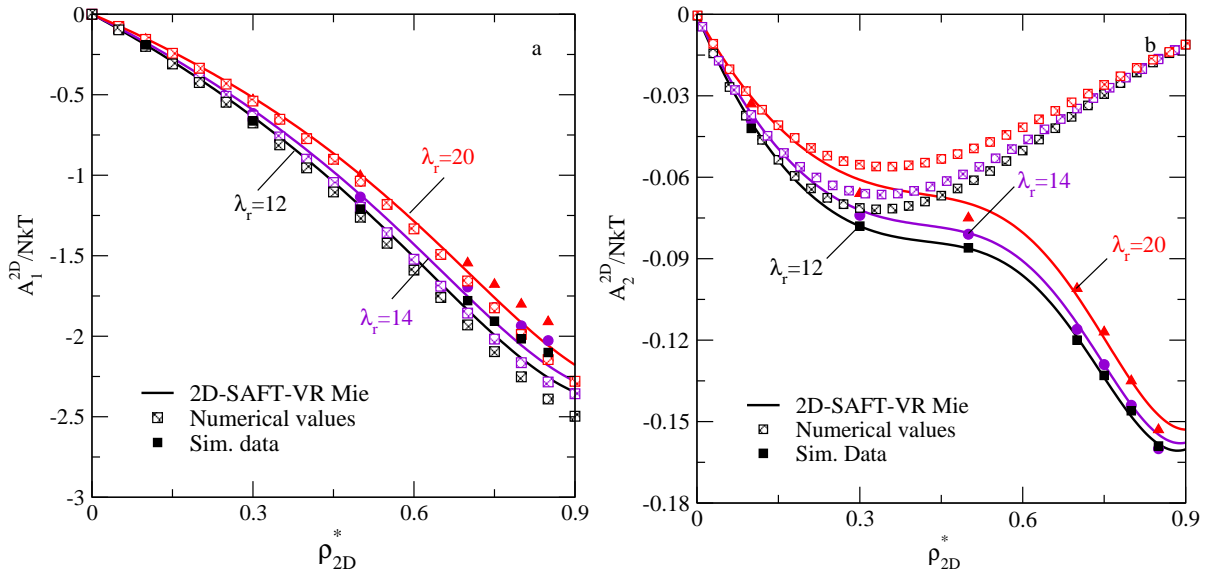


Fig. 4.5: La misma comparación que en la Fig. 4.4, ahora incluyendo los resultados de simulaciones Monte Carlo (MC) reportados por Villalobos *et al.*, [31] e incorporando la dependencia de la temperatura utilizando el diámetro efectivo de BH [36] a $T^* = 1.0$. Panel (a): Término de perturbación de primer orden A_1^{2D} para los casos con $\lambda_r = 12, 14$ y 20 . Panel (b): Lo mismo que en el panel (a), pero para el término de perturbación de segundo orden A_2^{2D} . Las líneas continuas representan los resultados del enfoque 2D-SAFT-VR Mie, los símbolos semi-sólidos corresponden a los resultados numéricos utilizando la RDF de hd [66, 63], y los símbolos sólidos denotan los resultados de las simulaciones MC [31].

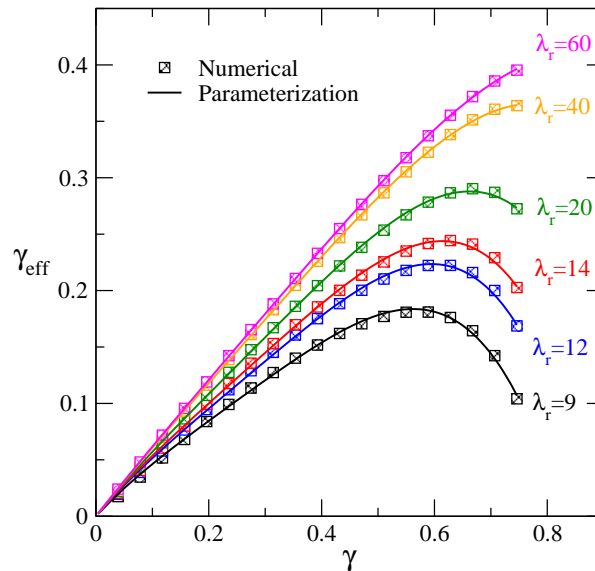


Fig. 4.6: Comparación entre los valores numéricos y la expresión parametrizada propuesta para la fracción de empaquetamiento efectiva γ_{eff} como función de la fracción de empaquetamiento bidimensional γ , para diferentes exponentes repulsivos del potencial Mie ($\lambda_r = 9, 12, 14, 20, 40, 60$). Los símbolos representan resultados numéricos obtenidos mediante la evaluación de la integral en la Ec. 4.47 utilizando la RDF de discos duros [66, 63], mientras que las líneas continuas muestran la predicción de la parametrización propuesta (Ecs. 4.70-4.71).

4.3.1 Configuración de la simulación MC

El método GEMC utiliza dos cajas de simulación con características distintas para representar las fases en bulto y confinada. Se aplicaron condiciones periódicas de frontera, el criterio de imagen mínima y listas de vecinos en todas las direcciones del plano xy . Durante la simulación, las partículas se desplazaron aleatoriamente mediante movimientos independientes y también se permitió el intercambio de partículas entre cajas, manteniendo constante el número total de moléculas.

Un ciclo de simulación se definió como el intento de desplazar N partículas, junto con un número fijo de intercambios de partículas, correspondiente al 5 % del total de moléculas por ciclo. Los resultados presentados se obtuvieron utilizando un total de $N = 1728$ partículas distribuidas inicialmente en cada caja en una red FCC ($N/2$ por caja), con 120 000 ciclos de equilibración, seguidos de 120 000 ciclos para el proceso de promediado. Todas las simulaciones se llevaron a cabo con una separación fija entre paredes, correspondiente a la longitud de la caja en la dirección z , de $H = 15\sigma$.

4.3.2 Fluidos no asociantes

Con el objetivo de validar la precisión del enfoque teórico 2D-SAFT-VR Mie y establecer su rango de aplicabilidad, se llevaron a cabo simulaciones de Monte Carlo (MC) para calcular isothermas de adsorción de fluidos no asociantes y asociantes confinados entre superficies planas.

En la Fig. 4.7, se presenta una comparación entre los resultados teóricos obtenidos mediante el enfoque 2D-SAFT-VR Mie y las isothermas de adsorción simuladas por MC para un fluido de Lennard-Jones (LJ) monomérico confinado entre dos paredes planas separadas por una distancia $H^* = 15$. Las interacciones pared-partícula se modelan mediante un potencial de pares tipo pozo cuadrado (SW) con profundidades de energía $\epsilon_w^* = 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0$, a temperatura reducida $T^* = 1.5$, y con alcance $\lambda_w = 0.2453$.

Como se observa, el enfoque 2D-SAFT-VR Mie reproduce con alta precisión los resultados obtenidos por simulación en un amplio rango de fracciones de empaquetamiento η . No obstante, se identifican discrepancias notables en los casos de interacción débil entre la pared y las partículas. Esta diferencia se atribuye al hecho de que, en estas condiciones, las partículas adsorbidas no se restringen lo suficiente en la dirección perpendicular, presentando un comportamiento más cercano al de un fluido tridimensional.

En contraste, los resultados del modelo 2D-SAFT-VR Mie reproducen con gran precisión los datos de simulación en condiciones de alto confinamiento superficial, específicamente para $\eta > 0.20$ y $\epsilon_w^* > 6.0$. Bajo estas condiciones, la capacidad predictiva del enfoque teórico supera significativamente la observada en otros rangos de densidad, lo que pone de manifiesto la solidez del modelo para capturar adecuadamente el comportamiento de fluidos adsorbidos en distintas condiciones.

En conjunto, estos resultados confirman que el modelo 2D-SAFT-VR Mie es altamente eficaz para describir el comportamiento de fluidos adsorbidos en condiciones de confinamiento. En tales condiciones, las partículas tienden a organizarse dentro de una región de espesor reducido, adoptando una dinámica esencialmente bidimensional, lo cual respalda el uso del enfoque propuesto.

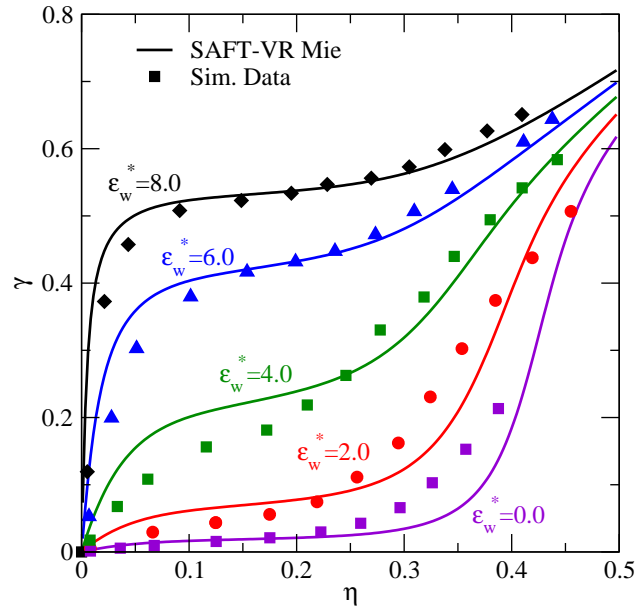


Fig. 4.7: Comparación entre los resultados teóricos obtenidos mediante el enfoque 2D-SAFT-VR Mie y las isothermas de adsorción simuladas por Monte Carlo (MC) para un fluido Lennard-Jones monomérico confinado entre paredes planas a una temperatura de $T^* = 1.5$. La interacción entre la pared y las partículas se modela mediante un potencial tipo pozo cuadrado (SW) con profundidades $\epsilon_w^* = 0.0, 2.0, 4.0, 6.0$ y 8.0 , y un alcance fijo de $\lambda_w = 0.2453$. Los símbolos representan los datos de simulación, mientras que las líneas continuas corresponden a los resultados teóricos del modelo SAFT-VR Mie para las fases adsorbida y en bulto.

4.3.3 Fluidos asociantes

A continuación, se extiende el análisis al caso de fluidos asociantes, con el objetivo de evaluar la capacidad del enfoque teórico 2D-SAFT-VR Mie para describir sistemas en los que las moléculas presentan interacciones como puentes de hidrógeno. Este tipo de interacciones es característico de sustancias con capacidad de formar enlaces, como ocurre en el caso del agua o alcoholes. Para ello, se estudia la adsorción de fluidos monoméricos tipo Lennard-Jones (LJ) con cuatro sitios de asociación confinados entre paredes planas.

En la Fig. 4.8, se muestra la comparación entre los resultados teóricos y los datos obtenidos por simulación MC para isothermas de adsorción a temperatura reducida $T^* = 1.5$, variando la intensidad de interacción pared-partícula a través del parámetro ϵ_w^* . Los parámetros del potencial pared-partícula de tipo pozo cuadrado se fijaron en $\lambda_w = 0.2453$, mientras que para la interacción

sitio-sitio se consideraron $\epsilon_{as}^* = 2.4757$, $r_c^* = 0.55$, y los sitios asociantes se ubicaron a una distancia reducida de $r_d^* = 0.40$ desde el centro de la partícula. En todos los casos, se observó una excelente coincidencia entre los resultados teóricos y los simulados, especialmente para densidades de bulto elevadas y valores de energía de interacción con la superficie superiores a $\epsilon_w^* > 4.0$. Esta coincidencia se mantiene en todo el intervalo de fracciones de empaquetamiento analizado, lo que refuerza la aplicabilidad del modelo a sistemas con asociación específica.

Estos resultados demuestran la capacidad del modelo 2D-SAFT-VR Mie para describir de forma precisa la adsorción de fluidos asociantes, capturando tanto el efecto de las interacciones sitio-sitio como las características impuestas por el confinamiento. En conjunto, validan el uso de esta teoría como una herramienta robusta y versátil para el estudio de sistemas complejos, tanto con asociación como sin ella.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos al aplicar este marco teórico al estudio de sistemas reales. Tal es el caso de compuestos de interés industrial y ambiental, como el metano, dióxido de carbono, nitrógeno y dióxido de azufre, cuyas características de adsorción sobre superficies sólidas juegan un papel clave en procesos de almacenamiento, captura y separación de gases.

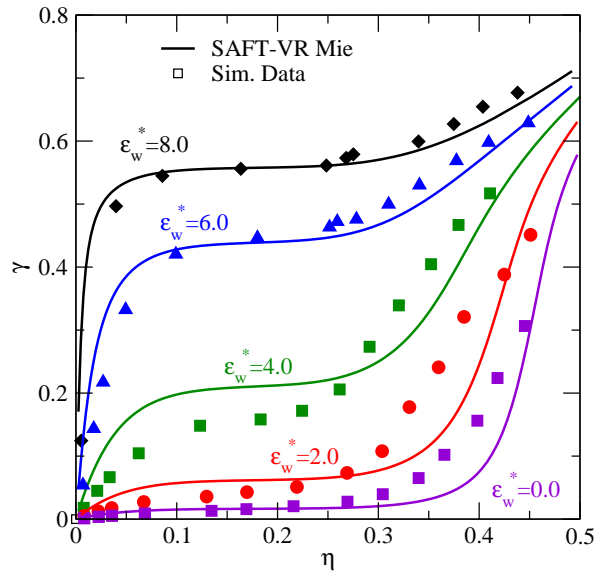


Fig. 4.8: Comparación entre los resultados teóricos obtenidos con el modelo 2D-SAFT-VR Mie y las simulaciones de Monte Carlo (MC) para las isothermas de adsorción de fluidos monoméricos tipo Lennard-Jones (LJ) con cuatro sitios de asociación a una temperatura de $T^* = 1.5$, considerando diferentes valores del parámetro de energía pared-partícula (ϵ_w^*) con un alcance de $\lambda_w = 0.2453$. Los parámetros de interacción sitio-sitio se fijan en $\epsilon_{as}^* = 2.4757$ y $r_c^* = 0.55$, con los sitios de asociación localizados a una distancia de $r_d^* = 0.40$ desde el centro de la partícula. Los símbolos representan los datos de simulación, mientras que las líneas continuas corresponden a los resultados teóricos del modelo SAFT-VR Mie para las fases adsorbida y en bulto.

4.4 Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado la capacidad del enfoque teórico 2D-SAFT-VR Mie para describir de forma precisa la adsorción de fluidos confinados, tanto para moléculas no asociantes como para sistemas con sitios asociantes. A través del desarrollo de expresiones analíticas para las contribuciones de primer y segundo orden a la energía libre de Helmholtz.

El modelo propuesto captura con notable fidelidad la influencia del confinamiento y la intensidad de las interacciones pared-partícula sobre la estructura del fluido adsorbido. Asimismo, se valida la aproximación bidimensional al comparar los resultados teóricos con simulaciones Monte Carlo, revelando una excelente predicción en comparación con los datos de simulación.

En conjunto, estos resultados muestran que el modelo 2D-SAFT-VR Mie es una herramienta teórica muy importante y versátil para el estudio de adsorción en sistemas complejos. Esta base teórica permite extender su aplicación hacia fluidos de interés industrial y ambiental, como el metano, dióxido de carbono, nitrógeno y dióxido de azufre, cuyas propiedades de adsorción en diferentes superficies serán analizadas en el siguiente capítulo.

Capítulo 5

Isotermas de adsorción de fluidos reales.

Este capítulo presenta un análisis cuantitativo y comparativo de la adsorción de fluidos reales, tanto asociantes como no asociantes, sobre materiales porosos utilizando el modelo teórico 2D-SAFT-VR Mie. Se estableció una conexión rigurosa entre la teoría estadística y los datos experimentales, permitiendo expresar las cantidades adsorbidas en unidades directamente comparables con las isotermas experimentales. Se analizaron detalladamente las isotermas de adsorción de metano, nitrógeno, dióxido de carbono, dióxido de azufre y agua, en una amplia gama de materiales como carbones activados, zeolitas y MOFs, y se obtuvieron parámetros de interacción ajustados que concuerdan bien con áreas BET y calores isostéricos experimentales. El modelo predice con alta precisión el comportamiento de adsorción, reproduce correctamente las tendencias térmicas y ofrece una herramienta robusta para caracterizar interacciones interfaciales. Los resultados aquí obtenidos validan la aplicabilidad del enfoque 2D-SAFT-VR Mie para describir sistemas de adsorción.

Este capítulo está basado en: Víctor M. Trejos and Alejandro Gil-Villegas, *J. Chem. Phys.*, 136, 184506 (2012).

5.1 Expresión cuantitativa de adsorción y conexión con datos experimentales

En esta sección se aborda una formulación cuantitativa que permite conectar las predicciones teóricas obtenidas mediante el enfoque 2D-SAFT-VR Mie con los valores de adsorción reportados en estudios experimentales. Usualmente, los datos experimentales se expresan en forma de isotermas de adsorción, es decir, curvas que describen la cantidad de moléculas adsorbidas por unidad de masa del adsorbente en función de la presión de equilibrio, a temperatura constante.

Desde un punto de vista físico, se puede suponer que la densidad del fluido adsorbido decrece progresivamente a medida que se incrementa la coordenada perpendicular z desde la superficie

sólida. Para sistemas confinados por una pared plana que interactúa con el fluido a través de un potencial tipo pozo cuadrado (SW), se considera que, en el límite $z \rightarrow \lambda_w \sigma$, la densidad alcanza el valor constante correspondiente al fluido en bulto, ρ_b .

Para cuantificar la cantidad de partículas adsorbidas, se introduce el concepto de *exceso superficial* o *exceso de superficie*. Esta cantidad se define como la diferencia entre la densidad local $\rho(z)$ y la densidad del bulto ρ_b , integrada en la región cercana a la superficie.

La cantidad de exceso superficial n es una magnitud extensiva que depende del área de interfaz. Esta puede relacionarse con la *concentración de exceso superficial*, Γ [moléculas/m²], mediante la siguiente expresión,

$$\frac{\Gamma}{N_A} = \frac{n}{A_s} \quad [\text{mol/m}^2], \quad (5.1)$$

donde N_A es el número de Avogadro y A_s es el área superficial asociada a una masa de adsorbente m_s . El área superficial específica a_s del adsorbente se define como,

$$a_s = \frac{A_s}{m_s} \quad [\text{m}^2/\text{g}_s], \quad (5.2)$$

y puede determinarse experimentalmente, por ejemplo, mediante la metodología BET, cuya área específica se denota como S_{BET} . La cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente, también llamada *cantidad adsorbida*, se expresa entonces como,

$$\frac{n}{m_s} = \frac{\Gamma a_s}{N_A} \quad [\text{mol/g}_s]. \quad (5.3)$$

Para cuantificar la cantidad de partículas adsorbidas, se puede medir utilizando la concentración de exceso superficial de Gibbs, que se define como,

$$\Gamma = \int_0^{\infty} [\rho(z) - \rho_b] dz, \quad (5.4)$$

donde $\rho(z)$ es la densidad local de partículas en la fase adsorbida y ρ_b es la densidad del fluido en bulto, es decir, $\rho(z \rightarrow \infty) = \rho_b$. La cantidad de exceso superficial se denomina comúnmente como concentración superficial en exceso de Gibbs, y se representa como Γ_{Gibbs} , esta expresión se puede escribir como,

$$\Gamma_{\text{Gibbs}} = \int_0^{\lambda_w \sigma} \rho(z) dz - \rho_b \lambda_w \sigma, \quad [\text{moléculas/m}^2] \quad (5.5)$$

donde el primer término corresponde a la adsorción absoluta (cantidad total de moléculas adsorbidas en la región confinada), y el segundo representa la corrección debida a la contribución

del bulto en esa misma región. La concentración absoluta se denota como,

$$\Gamma_{\text{abs}} = \rho_{\text{ads}} = \int_0^{\lambda_w \sigma} \rho(z) dz, \quad [\text{moléculas/m}^2] \quad (5.6)$$

donde ρ_{ads} es la densidad promedio del fluido en la fase adsorbida. En el marco de la teoría SAFT-VR Mie, esta cantidad se relaciona directamente con la fracción de empaquetamiento bidimensional, γ , donde,

$$\Gamma_{\text{abs}} \sigma^2 = \frac{4\gamma}{\pi} \quad [\text{moléculas}]. \quad (5.7)$$

Así, la concentración de exceso superficial de Gibbs puede expresarse de forma compacta como,

$$\Gamma_{\text{Gibbs}} \sigma^2 = \Gamma_{\text{abs}} \sigma^2 - \frac{6\eta\lambda_w}{\pi}, \quad [\text{moléculas}] \quad (5.8)$$

donde η es la fracción de empaquetamiento del fluido en bulto. Finalmente, la cantidad de moléculas adsorbidas por unidad de masa del sólido (también conocida como *cantidad adsorbida*) puede calcularse mediante,

$$\frac{n}{m_s} = \frac{(\Gamma_{\text{Gibbs}} \sigma^2) a_s}{N_A \sigma^2} \quad [\text{mol/g}_s], \quad (5.9)$$

donde n es la cantidad total de sustancia adsorbida, m_s es la masa del sólido, a_s es el área superficial específica del adsorbente (por ejemplo, obtenida mediante el método BET), y N_A es el número de Avogadro.

En caso de que se desee expresar la cantidad adsorbida en términos de porcentaje en peso (wt.%), se puede usar la siguiente relación,

$$\text{wt.\%} = \frac{m_{\text{exc}}}{m_s + m_{\text{exc}}} \times 100 = \frac{0.1(n/m_s)MM}{100 + 0.1(n/m_s)MM} \times 100, \quad (5.10)$$

donde m_{exc} es la masa absorbida en exceso, m_s es la masa del sólido y MM es la masa molar del compuesto adsorbido. Estas relaciones son herramientas útiles para convertir unidades entre [mmol/g] a [wt.%], y viceversa,

$$\frac{n}{m_s} = \left(\frac{\text{wt.\%}}{100 - \text{wt.\%}} \right) \cdot \frac{1}{MM}. \quad (5.11)$$

Este formalismo permite establecer una conexión directa entre la predicción teórica de la densidad de adsorción (calculada a partir de la condición de equilibrio $\mu_{\text{ads}} = \mu_b$) y las cantidades medibles experimentalmente. De este modo, el modelo 2D-SAFT-VR Mie permite una comparación cuantitativa con isotermas de adsorción obtenidas en laboratorio.

5.2 Restricciones del modelo

Es importante destacar que esta teoría se enfoca exclusivamente en la adsorción física, mientras que otros mecanismos como la quimisorción quedan fuera del alcance de este trabajo. En el marco teórico del modelo 2D-SAFT-VR Mie, tanto los fluidos asociantes como los no asociantes requieren la definición de un conjunto de parámetros moleculares que caracterizan tanto la fase en bulto como la fase adsorbida. Estos parámetros se dividen en tres,

- i. **Parámetros de interacción fluido–fluido en la fase en bulto:** número de segmentos (m), diámetro del segmento (σ), profundidad del pozo del potencial (ϵ), exponentes del potencial de Mie para las partes repulsiva y atractiva (λ_r, λ_a), energía de asociación (ϵ_{as}) y el rango de corte (r_c).
- ii. **Parámetros de interacción fluido–fluido en la fase adsorbida:** diámetro del segmento adsorbido (σ_{ads}), exponentes repulsivo y atractivo en la fase adsorbida ($\lambda_r^{ads}, \lambda_a^{ads}$) y energía de interacción entre partículas adsorbidas (ϵ_{ads}).
- iii. **Parámetros de interacción pared-partícula:** alcance de la interacción pared–partícula (λ_w) y profundidad del pozo del potencial de adsorción sobre la superficie (ϵ_w).

Estos parámetros permiten capturar las características termodinámicas del sistema, y constituyen la base para el modelado cuantitativo de la adsorción en medios confinados dentro del enfoque estadístico empleado.

A continuación, se enumeran las principales consideraciones y restricciones asumidas en el marco del enfoque 2D-SAFT-VR Mie para modelar isotermas de adsorción,

- i. Los parámetros de interacción entre partículas ($m, \sigma, \epsilon, \lambda_r, \lambda_a, \epsilon_{as}, r_c$) corresponden a la fase bulto y sus valores han sido reportados previamente en la literatura [30, 67, 68]. Estos parámetros se asumen independientes del proceso de adsorción.
- ii. Las partículas adsorbidas tienen el mismo tamaño que las partículas en la fase bulto, es decir, $\sigma_{ads} = \sigma$. En el caso particular donde $\sigma_{ads} \neq \sigma$, la pared modificaría el tamaño efectivo de las partículas, pero dicho efecto no se considera en el modelo de adsorción propuesto.
- iii. En el modelo, se considera que la forma del potencial de Mie se conserva en la fase adsorbida, es decir, $\lambda_r^{ads} = \lambda_r$ y $\lambda_a^{ads} = \lambda_a$.
- iv. Sinanoglu y Pitzer [58] obtuvieron resultados teóricos para el potencial de pares tipo Lennard-Jones, mostrando que la profundidad del pozo de energía entre partículas en una monocapa adsorbida varía entre $0.6\epsilon \leq \epsilon_{ads} \leq 0.8\epsilon$, en comparación con su valor en bulto. Villalobos *et al.* [31] encontró que $\epsilon_{ads} = 0.8\epsilon$ resulta adecuado al compararse con datos experimentales. Para este trabajo se mantiene esta relación.

- v. La temperatura crítica del fluido adsorbido se relaciona con la del fluido en bulto como $R_c = T_c^{\text{ads}}/T_c^{\text{bulk}}$. Este valor ha sido caracterizado para gases nobles y metano adsorbido sobre superficies de grafito, resultando en $R_c \approx 0.4$. En este trabajo, se mantiene la relación $T_c^{\text{ads}} = 0.4T_c^{\text{bulk}}$. En el caso de fluidos asociantes, se ha encontrado que una buena relación se alcanza con $\varepsilon_{\text{ads}} = 0.46528\varepsilon$, manteniendo la misma relación de temperatura crítica.
- vi. Del Río y Gil-Villegas [15] reportaron los valores límite inferior y superior para el exponente repulsivo de la interacción pared-partícula (λ_w), en el intervalo $0.1305 \leq \lambda_w \leq 0.8165$, adecuado para describir adsorción en monocapa. En todos los casos de este estudio, se ha seleccionado el límite superior, es decir, $\lambda_w = 0.8165$.
- vii. Finalmente, los parámetros de interacción pared-partícula, ε_w y a_s , se ajustan mediante comparación con datos experimentales de isothermas. Estudios experimentales han reportado valores para estos parámetros, los cuales se utilizan como referencia para ajustarlos y reproducir con precisión las isothermas experimentales. El análisis detallado del ajuste, junto con las desviaciones relativas absolutas promedio (AARD), se presentan en el Apéndice B.

5.3 Modelo SAFT-VR Mie + CONF

En esta sección se presenta el modelo de confinamiento propuesto por Franco *et al.*, [22], el cual incorpora de manera explícita el efecto del confinamiento en la energía libre de Helmholtz dentro del formalismo SAFT. La expresión final para la energía libre de Helmholtz total, acoplada con la extensión para fluidos confinados, está dada por,

$$A = A^{\text{ideal}} + A^{\text{mono}} + A^{\text{chain}} + A^{\text{assoc}} + A^{\text{CONF}}. \quad (5.12)$$

donde A^{ideal} corresponde a la contribución ideal de gas a la energía libre de Helmholtz, A^{mono} representa la contribución debida a las interacciones de dispersión entre los segmentos esféricos monoméricos (incluyendo el potencial de esfera dura), A^{chain} es la contribución asociada a la formación de cadenas a partir de dichos segmentos, y A^{assoc} describe la contribución debida a la presencia de sitios de asociación en los segmentos esféricos. Las expresiones matemáticas de estas contribuciones dentro del formalismo SAFT-VR Mie pueden consultarse en el trabajo original de Lafitte *et al.* [30]. El término adicional A^{CONF} corresponde a la contribución residual a la energía libre de Helmholtz debida al efecto de confinamiento de los segmentos. En este modelo se asume implícitamente que las contribuciones de cadena y asociación no se ven afectadas por el confinamiento. Sin embargo, una descripción más completa del sistema debería considerar el impacto del confinamiento sobre dichos términos.

La contribución de confinamiento se obtiene a partir de un promedio termodinámico sobre la función Φ , de tal forma que la energía libre residual asociada al confinamiento puede escribirse

como,

$$A^{\text{CONF}} = -mN\varepsilon \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \Phi(\sigma, \lambda; N_s, V, \beta) d\beta, \quad (5.13)$$

donde N es el número de cadenas que caracterizan al sistema y cada molécula está compuesta por m segmentos esféricos. La integral anterior puede interpretarse como un promedio en temperatura de la función Φ , es decir,

$$\langle \Phi \rangle_\beta = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \Phi(\sigma, \lambda; N_s, V, \beta) d\beta. \quad (5.14)$$

De esta forma, la contribución de confinamiento puede expresarse de manera compacta como,

$$A_{\text{CONF}} = -mN\varepsilon \langle \Phi \rangle_\beta. \quad (5.15)$$

Finalmente, las expresiones analíticas completas de la función Φ , así como la definición detallada de los parámetros involucrados, se encuentran reportadas en el trabajo de Franco *et al.* [22]. Es importante mencionar que la aproximación SAFT-VR Mie + CONF no emplea una descripción del fluido adsorbido en dos dimensiones.

5.4 Resultados

5.4.1 Adsorción de fluidos reales no asociantes

Una vez validado el enfoque teórico 2D-SAFT-VR Mie frente a simulaciones de Monte Carlo (MC), se procede a evaluar su aplicabilidad en la modelación de isotermas de adsorción de sustancias reales. En particular, se han calculado las isotermas de adsorción para metano, nitrógeno, dióxido de carbono, dióxido de azufre y agua sobre distintos materiales sólidos.

En la Tabla 5.1 se presentan los parámetros moleculares (m , σ , ε y λ_r) utilizados para describir tanto las propiedades de la fase adsorbida como de la fase en bulto de estos fluidos. Para todos los casos, se considera un exponente atractivo fijo del potencial de Mie con $\lambda_a = 6$, mientras que los exponentes repulsivos λ_r se han tomado de modelos moleculares reportados en la literatura [30, 67–69].

Estos parámetros fueron ajustados mediante correlaciones con datos experimentales de equilibrio líquido-vapor (VLE, por sus siglas en inglés), utilizando resultados obtenidos con el enfoque SAFT-VR Mie tridimensional (ver el Apéndice A).

En el marco del modelo SAFT, el parámetro m como se indica en la Tabla 5.1, representa el número efectivo de segmentos esféricos que componen una molécula. En el caso de moléculas simples, como el metano, este valor puede ser igual a la unidad, indicando que la molécula se modela como una esfera única. Sin embargo, para moléculas más complejas, como N_2 , CO_2 o SO_2 , el valor de m puede ser no entero, lo cual corresponde a un valor efectivo del tamaño para

capturar la forma y las interacciones de la molécula. Es decir, los valores fraccionarios de m no implican la existencia física de segmentos parciales, sino que surgen como resultado de un ajuste del modelo para reproducir propiedades termodinámicas experimentales, como el equilibrio de fases. En este sentido, m actúa como un parámetro que permite capturar de manera promedio el tamaño de las moléculas reales. Por ejemplo, en el caso del nitrógeno ($m = 1.4214$) y del dióxido de carbono ($m = 1.6936$), estos valores reflejan que dichas moléculas presentan una estructura más alargada en comparación con el metano, por lo que requieren más de un segmento efectivo para describir correctamente sus interacciones, aunque no necesariamente un número entero. Por lo tanto, los valores fraccionarios de m deben interpretarse como parámetros efectivos del modelo, obtenidos mediante ajuste, que permiten mejorar la precisión en la descripción de las propiedades termodinámicas del sistema.

Table 5.1: Parámetros moleculares utilizados para describir la adsorción de fluidos no asociantes sobre distintas superficies. Los parámetros m , σ , ε y λ_r corresponden a las propiedades del modelo para la fase en bulto de metano (CH₄) [30], nitrógeno (N₂) [67], dióxido de carbono (CO₂) [67] y dióxido de azufre (SO₂) [68].

Fluido	m	σ (Å)	(ε/k) (K)	λ_r	Ref.
CH ₄	1.0000	3.7412	153.36	12.6500	[30]
N ₂	1.4214	3.1760	72.438	9.8749	[67]
CO ₂	1.6936	3.0465	235.73	18.0670	[67]
SO ₂	2.0000	3.0908	287.98	15.7400	[68]

En la Fig. 5.1 se presentan las isothermas de adsorción de metano sobre distintos materiales adsorbentes, a diferentes temperaturas, comparando los resultados teóricos obtenidos con el enfoque 2D-SAFT-VR Mie con datos experimentales.

En el panel (a), se muestra la comparación entre las isothermas absoluta y de Gibbs para el metano adsorbido en carbón activado seco a $T = 318.2$ K, junto con los datos experimentales reportados en la literatura [70, 78]. Las curvas teóricas se calcularon empleando las Ecs. 5.7 y 5.8, mostrando un excelente acuerdo con los datos experimentales en ambos casos. Como se indica en la Tabla 5.2, el valor de área superficial específica obtenido del modelo ($a_s = 850$ m²/g) coincide con el valor experimental BET ($S_{\text{BET}} = 850$ m²/g).

En el panel (b), se muestran las isothermas de adsorción absoluta de metano en carbón activado proveniente de hueso de dátil a tres temperaturas: $T = 303.15$, 318.15 y 333.15 K [71]. El modelo predice adecuadamente el comportamiento del sistema en todo el rango de presiones y temperaturas, aunque el valor ajustado de área superficial ($a_s = 308$ m²/g) es inferior al reportado experimentalmente ($S_{\text{BET}} = 645$ m²/g).

En el panel (c), se muestran las isothermas de Gibbs para el metano adsorbido en láminas de grafeno a tres temperaturas: $T = 253.15$, 273.15 y 293.15 K [72]. Se observa que la capacidad de

Table 5.2: Valores ajustados del área superficial específica (a_s) y del parámetro de energía de interacción pared-partícula (ϵ_w) para la adsorción de fluidos no asociantes sobre distintos sustratos. Los resultados corresponden al modelo teórico 2D-SAFT-VR Mie empleado en este trabajo. Se incluyen también los valores experimentales del área superficial específica determinada por el método BET (S_{BET}) y del calor isostérico de adsorción a recubrimiento cero (ϵ_w^{exp}).

Fluido	Adsorbente	a_s (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	T/K	ϵ_w (kJ/mol)	ϵ_w^{exp} (kJ/mol)
CH ₄	Carbón activado seco	850	850 [70]	318.20	7.55	—
	Carbón activado de hueso de dátil	308	645 [71]	303.15 - 333.15	11.10	—
	Láminas de grafeno	280	300 [72]	253.15 - 293.15	6.75	19.05
	Carbón activado AC-01	1168	1118 [72]	253.15 - 293.15	7.50	20.26
CO ₂	Carbón activado seco	1350	850 [70]	318.20	3.05	—
	Carbón activado Norit R1	1700	— [73]	298.00	3.30	—
	Carbón activado C141-S	600	1045 [74]	303.00 - 343.00	4.80	—
	Zeolita 13X	800	743 [75]	298.15 - 413.15	6.1–6.3	—
N ₂	Zeolita LiX	550	664.7 [76]	293.00 - 323.00	12.30	31.42
	Carbón activado (Calgon Co.)	574	1150–1250 [77]	293.00 - 313.00	11.4	6.15
	Zeolita 13X	660	743 [75]	298.15 - 413.15	9.6–11.8	—
SO ₂	Carbón activado C141-S	1200	1045 [74]	303.00 - 343.00	4.75	—

adsorción disminuye con el aumento de temperatura, comportamiento esperado desde el punto de vista termodinámico. El área superficial específica obtenida mediante el modelo fue de $a_s = 280$ m²/g, valor cercano al experimental ($S_{\text{BET}} = 300$ m²/g).

Finalmente, el panel (d) muestra las isotermas correspondientes a la adsorción de metano sobre carbón activado AC-01 en las mismas condiciones que el panel (c) [72]. En este caso, se obtiene un excelente concordancia entre la teoría y los datos experimentales para todo el rango de presiones. Además, este material presenta la mayor capacidad de saturación de entre los materiales analizados. El modelo ajusta un valor de $a_s = 1168$ m²/g, el cual tiene buena concordancia con el valor experimental $S_{\text{BET}} = 1118$ m²/g.

Estos resultados muestran la capacidad predictiva del modelo 2D-SAFT-VR Mie para describir la adsorción de metano en diferentes superficies y bajo diversas condiciones termodinámicas.

En la Fig. 5.2 se presentan los resultados para las isotermas de adsorción del dióxido de carbono (CO₂) sobre distintos materiales, comparando los resultados teóricos del modelo 2D-SAFT-VR Mie con datos experimentales tanto para adsorción absoluta como para adsorción de Gibbs.

En el panel (a), se muestran las isotermas para CO₂ sobre carbón activado seco a $T = 318.2$ K [70, 78]. La isoterma de Gibbs aumenta inicialmente con la presión, pero presenta una caída brusca en la cantidad adsorbida para presiones mayores a 6 MPa. Esto se debe a que dicha isoterma mide el exceso de partículas respecto a la densidad de fase bulto. Por otro lado, la isoterma absoluta, que representa la cantidad total de moléculas adsorbidas, se estabiliza al

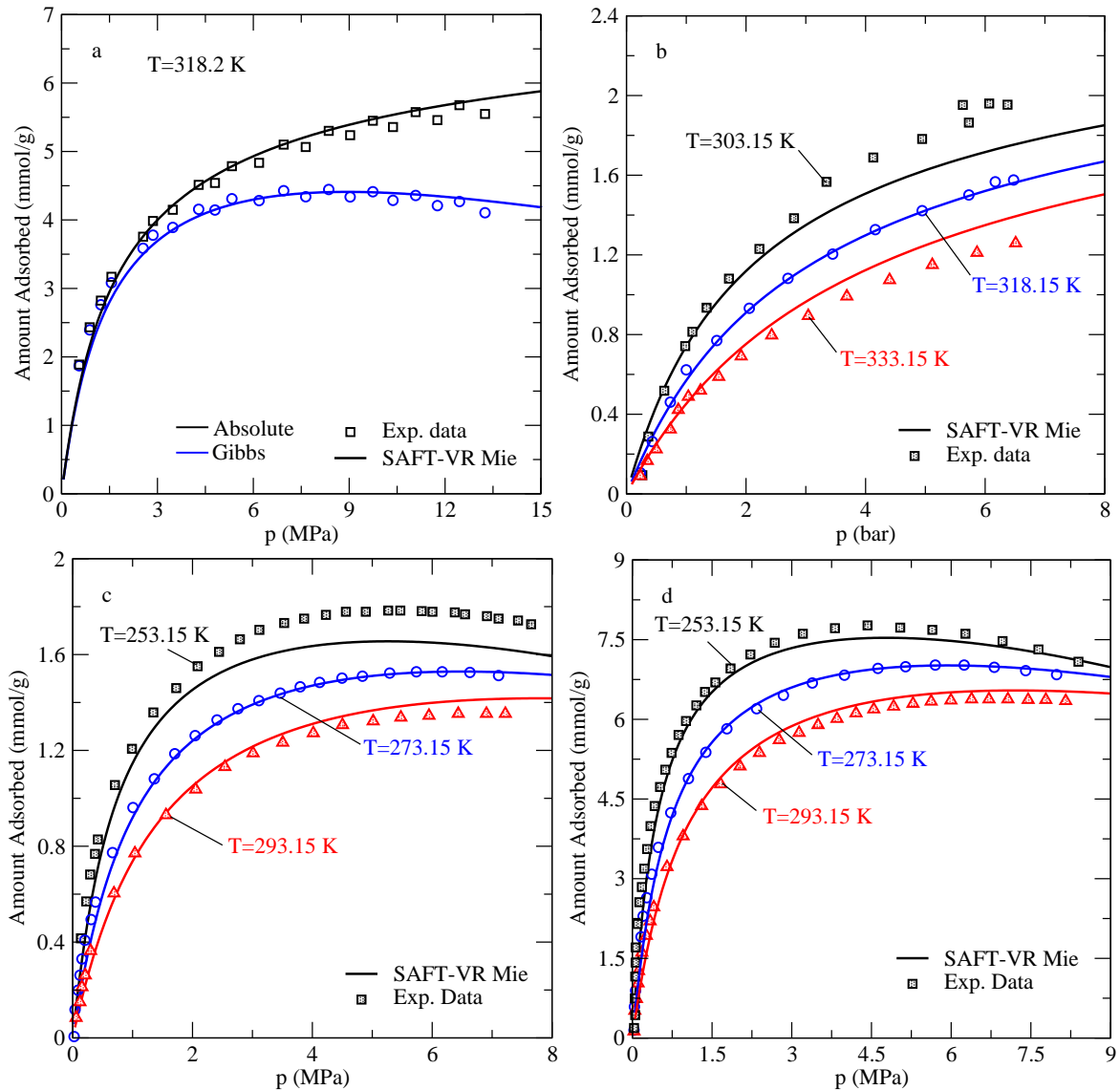


Fig. 5.1: Panel (a): Isotermas de adsorción absoluta y de Gibbs de metano adsorbido en carbón activado seco a $T = 318.2$ K [70]. Panel (b): Isotermas de adsorción absoluta del metano en carbón activado derivado de hueso de dátil a tres temperaturas: $T = 303.15$, 318.15 y 333.15 K [71]. Panel (c): Isotermas de adsorción de Gibbs de metano sobre láminas de grafeno a $T = 253.15$, 273.15 y 293.15 K [72]. Panel (d): Mismas condiciones que en el panel (c), pero para adsorción sobre carbón activado AC-01 [72]. Las líneas continuas representan los resultados obtenidos mediante el modelo teórico 2D-SAFT-VR Mie. Los símbolos vacíos corresponden a datos experimentales utilizados para ajustar los parámetros del modelo y los símbolos semi-llenos indican datos no incluidos en el ajuste.

alcanzar la presión de saturación. Los resultados teóricos del modelo 2D-SAFT-VR Mie muestran buena concordancia con los datos experimentales a altas presiones ($p > 10$ MPa).

El panel (b) muestra las isotermas para CO_2 sobre carbón activado Norit R1 a $T = 298$ K [73]. Al igual que en el caso anterior, se observa un aumento inicial de la cantidad adsorbida con la presión. A presiones elevadas, la isoterma de Gibbs decrece levemente, mientras que la absoluta

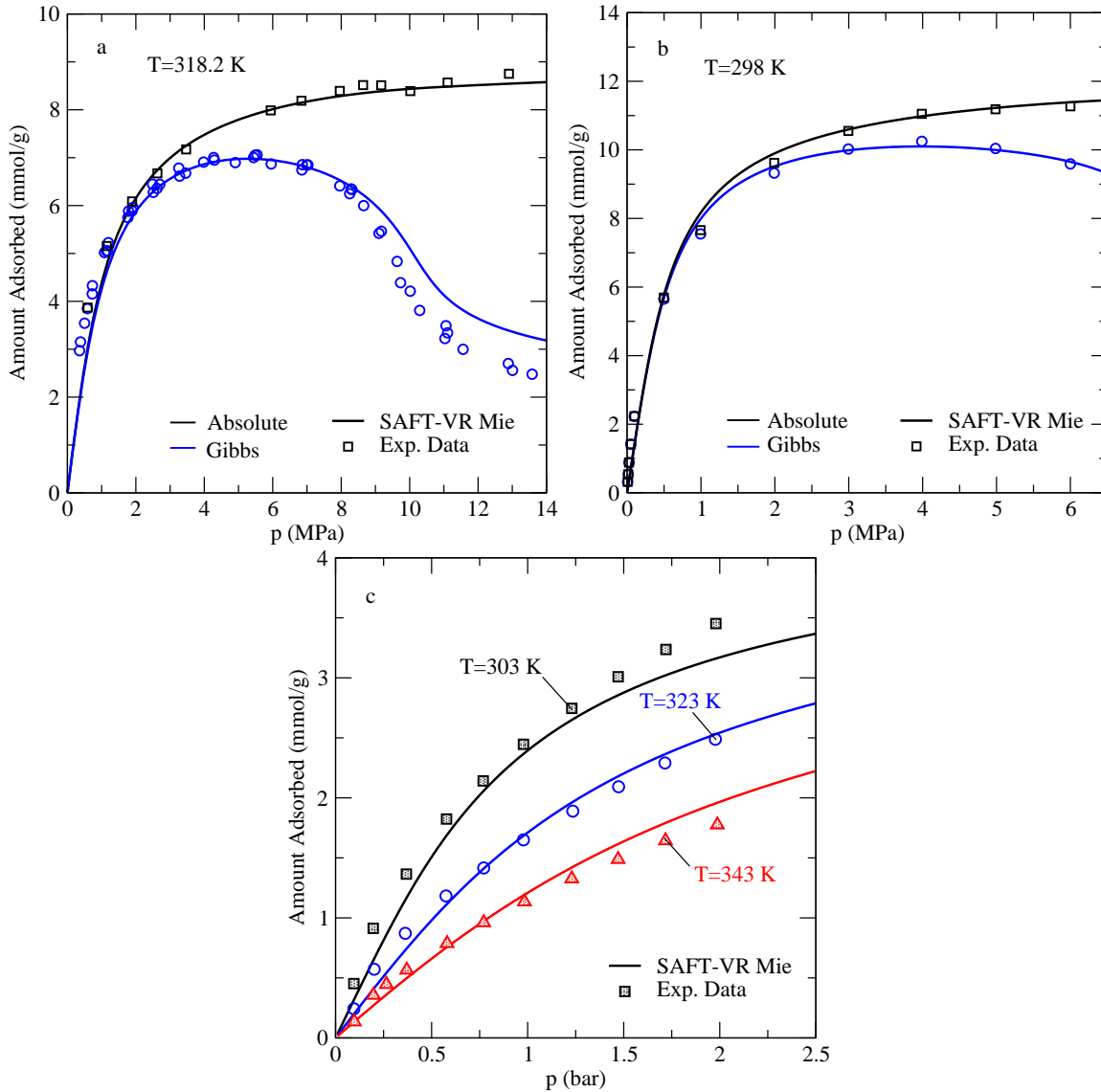


Fig. 5.2: Panel (a): Isotermas de adsorción absoluta y de Gibbs para dióxido de carbono (CO₂) sobre carbón activado seco a $T = 318.2$ K [70, 78]. Panel (b): Mismas curvas que en el panel (a), pero para adsorción sobre carbón activado Norit R1 a $T = 298$ K [73]. Panel (c): Isotermas de adsorción absoluta para CO₂ sobre carbón activado C141-S a $T = 303, 323$ y 343 K [74]. Las líneas continuas representan los resultados obtenidos con el modelo 2D-SAFT-VR Mie. Los símbolos vacíos corresponden a datos experimentales utilizados para ajustar los parámetros del modelo y los símbolos semi-llenos indican datos no incluidos en el ajuste.

continúa aumentando hasta alcanzar una meseta. El área superficial específica obtenida mediante el ajuste teórico es de $1700 \text{ m}^2/\text{g}$. Cabe señalar que no se dispone del valor experimental del área BET para este material.

En el panel (c), se muestran las isotermas absolutas para CO₂ sobre carbón activado C141-S a tres temperaturas diferentes: $T = 303, 323$ y 343 K [74]. Tal como se espera, la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de la temperatura. Las predicciones del modelo 2D-

SAFT-VR Mie siguen correctamente esta tendencia y concuerdan adecuadamente con los datos experimentales. No obstante, el área superficial obtenida por ajuste ($600\text{m}^2/\text{g}$) difiere del valor reportado experimentalmente mediante el método BET ($1045\text{m}^2/\text{g}$). Esta diferencia puede deberse a la funcionalización de las paredes del carbón activado, que introduce sitios activos adicionales para la adsorción, incrementando la capacidad total sin que ello se refleje necesariamente en la medición de área BET.

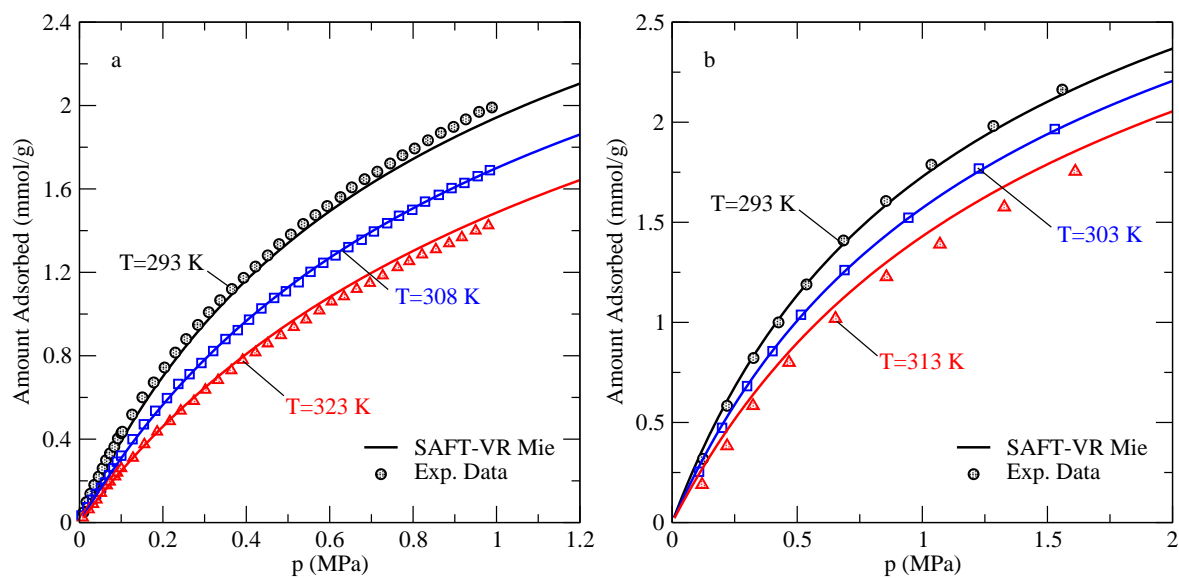


Fig. 5.3: Panel (a): Isothermas de adsorción absoluta para nitrógeno (N_2) sobre zeolita LiX a tres temperaturas: $T = 293\text{ K}$, 308 K y 323 K [76]. Panel (b): Mismas isothermas pero para nitrógeno adsorbido sobre carbón activado (Calgon Co.) a $T = 293.15\text{ K}$, 303.15 K y 313.15 K [77]. Las líneas continuas representan los resultados obtenidos mediante el modelo teórico 2D-SAFT-VR Mie. Los símbolos vacíos corresponden a datos experimentales utilizados para ajustar los parámetros del modelo y los símbolos semi-llenos indican datos no incluidos en el ajuste.

En la Fig. 5.3 se presentan las isothermas de adsorción absoluta de nitrógeno (N_2) sobre distintos materiales, comparando los resultados obtenidos con el modelo 2D-SAFT-VR Mie frente a datos experimentales.

En el panel (a), se muestran las isothermas sobre zeolita LiX a tres temperaturas: 293 K, 308 K y 323 K [76]. Se observa un excelente acuerdo entre los datos experimentales y las predicciones teóricas en todo el rango de presiones y temperaturas. El área superficial específica determinada a partir del modelo es de $550\text{m}^2/\text{g}$, valor que concuerda razonablemente bien con el área BET experimental reportada ($S_{\text{BET}} = 664.7\text{m}^2/\text{g}$). Esta validación respalda la capacidad del modelo 2D-SAFT-VR Mie para describir con precisión sistemas adsorbentes reales.

En el panel (b), se presentan las isothermas de adsorción para nitrógeno sobre carbón activado (Calgon Co.) a las mismas temperaturas. Como se aprecia, la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, lo que es consistente con el comportamiento termodinámico

esperado. Nuevamente, se obtiene un excelente ajuste con el modelo, utilizando un valor constante para el parámetro de energía pared-partícula de $\epsilon_w = 11.40 \text{ kJ/mol}$.

Este valor es moderadamente consistente con el calor isostérico de adsorción a recubrimiento cero, reportado experimentalmente como $\epsilon_w^{\text{exp}} = 6.15 \text{ kJ/mol}$ [77] (ver Tabla 5.2). Además, en el Apéndice B se presenta el análisis del error relativo promedio absoluto (AARD), calculado como función de los parámetros ϵ_w y a_s , el cual se utilizó para obtener los valores más óptimos de cada fluido.

En particular, para el caso mostrado en el panel (a), correspondiente a la zeolita LiX a 308 K, se obtuvo un valor mínimo de AARD del 4.95 %, lo que indica un excelente ajuste del modelo a los datos experimentales. Este análisis permite optimizar los parámetros del modelo y confirmar su capacidad predictiva para describir procesos de adsorción en sólidos reales.

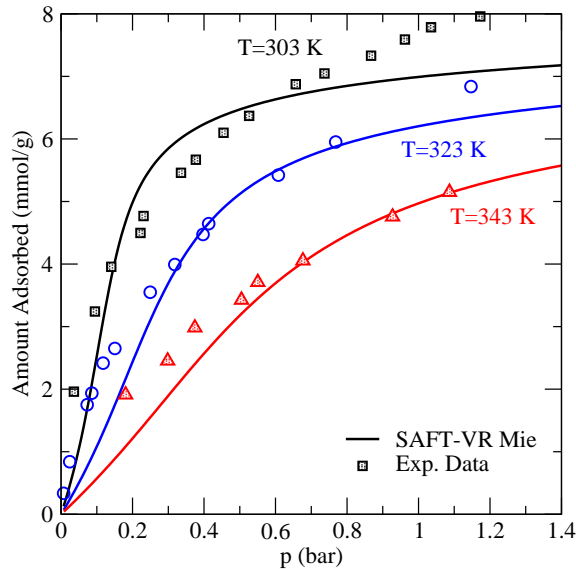


Fig. 5.4: Isotermas de adsorción para dióxido de azufre (SO_2) sobre carbón activado C141-S a tres temperaturas: $T = 303 \text{ K}$, 323 K y 343 K [74]. Las líneas continuas representan los resultados obtenidos mediante el modelo teórico 2D-SAFT-VR Mie. Los símbolos vacíos corresponden a datos experimentales utilizados para ajustar los parámetros del modelo y los símbolos semi-llenos indican datos no incluidos en el ajuste.

En la Fig. 5.4 se muestran las isotermas de adsorción del dióxido de azufre (SO_2) sobre carbón activado tipo C141-S, obtenidas a tres temperaturas: 303 K , 323 K y 343 K [74]. Las isotermas exhiben un incremento pronunciado de la cantidad adsorbida a bajas presiones, seguido por una meseta a presiones más altas, indicando un proceso de saturación. Tal como se observa en otros sistemas, la capacidad de adsorción disminuye notablemente con el aumento de la temperatura, en concordancia con el comportamiento termodinámico esperado. La comparación entre los datos experimentales (símbolos) y los resultados teóricos del modelo 2D-SAFT-VR Mie (líneas continuas) muestra un excelente acuerdo para $T = 323 \text{ K}$ y 343 K en el intervalo de presión

$p \leq 1.2$ MPa. Sin embargo, para $T = 303$ K se presenta una leve desviación a presiones mayores de 0.8 MPa, donde el modelo subestima la cantidad adsorbida. El área superficial específica obtenida mediante el ajuste teórico es de $a_s = 1200$ m²/g, en buena concordancia con el valor experimental reportado, $S_{\text{BET}} = 1045$ m²/g [74].

5.4.2 Comparación con el modelo SAFT-VR Mie + CONF

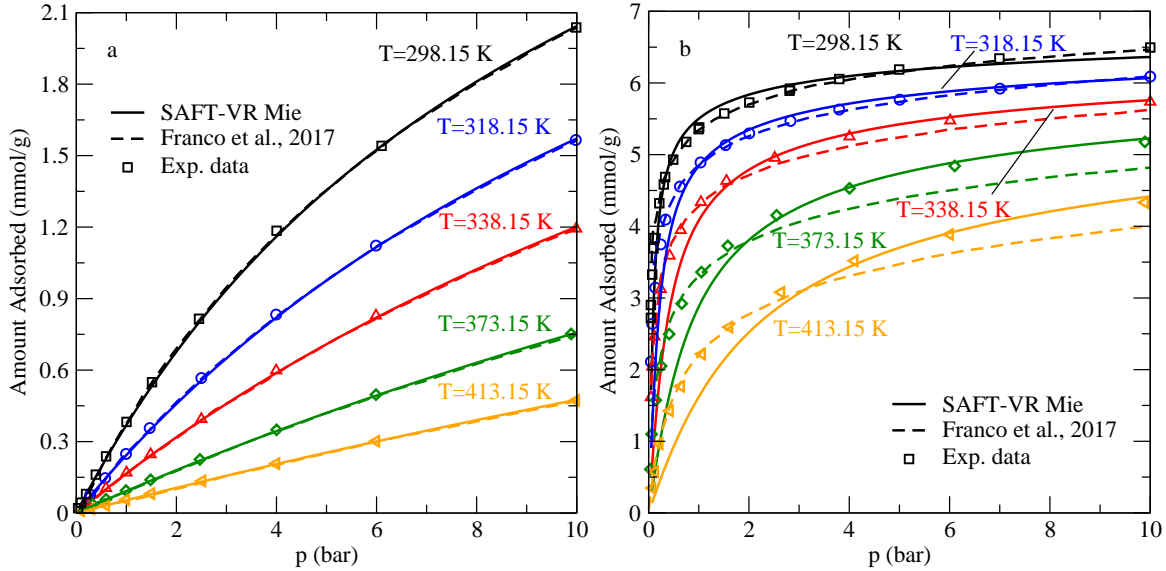


Fig. 5.5: Panel (a): Isothermas de adsorción para nitrógeno (N₂) sobre zeolita 13X a diferentes temperaturas: $T = 298.15, 318.15, 338.15, 373.15$ y 413.15 K. Panel (b): las mismas condiciones que en el panel (a), pero para el dióxido de carbono (CO₂). Las líneas continuas corresponden a los resultados teóricos obtenidos mediante el modelo 2D-SAFT-VR Mie. Las líneas punteadas muestran los resultados del modelo SAFT-VR Mie + CONF propuesto por Franco *et al.* [22]. Los símbolos vacíos representan los datos experimentales utilizados para el ajuste de parámetros [79].

Para validar adicionalmente el enfoque teórico propuesto, en la Fig. 5.5 se comparan las isothermas de adsorción de nitrógeno (N₂) y dióxido de carbono (CO₂) sobre zeolita 13X, obtenidas mediante el modelo 2D-SAFT-VR Mie y el modelo SAFT-VR Mie + CONF desarrollado por Franco *et al.* [22].

En el panel (a) se presentan las isothermas de adsorción para nitrógeno en un intervalo de temperaturas que va desde 298.15 K hasta 413.15 K. Ambos enfoques muestran un excelente acuerdo con los datos experimentales en todo el rango de presiones y temperaturas analizado. Para el modelo 2D-SAFT-VR Mie, el valor ajustado del área superficial específica es $a_s = 800$ m²/g, lo cual concuerda razonablemente con el valor experimental BET de $S_{\text{BET}} = 664.7$ m²/g reportado en Ref. [79]. Asimismo, el parámetro de energía de interacción pared-partícula, ϵ_w , varió en el rango de 9.6 a 11.8 kJ/mol, en buena concordancia con los valores experimentales reportados entre 6.1 y 6.3 kJ/mol.

En el panel (b), se ilustran las isotermas de adsorción para dióxido de carbono (CO_2) en las mismas condiciones experimentales. Ambos modelos logran una descripción precisa de las isotermas en las cinco temperaturas evaluadas. No obstante, a temperaturas elevadas (373.15 K y 413.15 K), el modelo SAFT-VR Mie + CONF muestra un mejor ajuste a bajas presiones en comparación con el modelo 2D-SAFT-VR Mie. Sin embargo, conforme aumenta la temperatura y la presión, la precisión del modelo SAFT-VR Mie + CONF disminuye, mientras que el modelo 2D-SAFT-VR Mie mantiene un desempeño sobresaliente en esta región.

En general, ambos enfoques muestran un buen acuerdo con los datos experimentales, tanto en comportamiento cualitativo como cuantitativo, por lo que pueden aplicarse exitosamente al modelado de isotermas de adsorción de diversos fluidos sobre superficies sólidas. En el caso del modelo 2D-SAFT-VR Mie, los parámetros ajustados son dos: la energía de interacción pared-partícula (ϵ_w) y el área superficial específica (a_s). Estos valores se compararon con el área superficial BET y con el calor isostérico de adsorción a recubrimiento cero, lo cual permitió validar la capacidad del modelo para describir procesos de adsorción.

Por otro lado, el modelo SAFT-VR Mie + CONF ajusta los parámetros de alcance de la interacción (λ) y la energía de interacción (ϵ), que caracterizan las interacciones pared-partícula. Estos parámetros son fundamentales para realizar simulaciones moleculares y comparar los resultados con predicciones teóricas. Este análisis permite comprender con mayor profundidad la naturaleza de las interacciones entre el fluido y la superficie adsorbente.

Ambos enfoques pueden extenderse con facilidad al estudio de adsorción en mezclas y sobre superficies funcionalizadas. Sin embargo, comparten una limitación importante: no proporcionan perfiles de densidad en las fases confinadas y de bulto, los cuales son necesarios para estudiar fenómenos interfaciales como la condensación capilar, la evaporación, las transiciones de capas y los ángulos de contacto [32, 80, 81].

5.4.3 Calor isostérico de adsorción

Adicionalmente, otras cantidades termodinámicas de interés pueden derivarse a partir de la energía libre de Helmholtz del fluido en fase bulto y en la fase adsorbida. Una propiedad termodinámica de gran relevancia en los procesos de adsorción es el calor isostérico de adsorción (q_{st}), el cual puede definirse como la energía asociada a la adsorción de una molécula sobre una superficie, manteniendo constante la cantidad adsorbida [82, 42, 83]. Este parámetro representa el cambio de entalpía asociado al proceso de adsorción, proporcionando información valiosa sobre la naturaleza y fuerza de las interacciones para una cantidad determinada de adsorbato [84].

El calor isostérico de adsorción puede estimarse a partir de isotermas experimentales obtenidas a diferentes temperaturas mediante la ecuación de Clausius–Clapeyron, que se expresa como,

$$q_{st} = -\Delta H = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\Gamma, \quad (5.16)$$

donde Γ representa la cantidad adsorbida, R es la constante del gas ideal y ΔH corresponde a la variación de entalpía del sistema durante el proceso de adsorción. Dentro del marco teórico de la teoría SAFT-VR en dos dimensiones, esta magnitud ha sido exitosamente calculada y comparada con datos experimentales para una amplia gama de sistemas. Entre ellos se incluyen gases como hidrógeno, óxido nitroso, agua, dióxido de carbono y dióxido de azufre adsorbidos sobre distintas superficies [82, 42, 83, 20, 33, 84, 85, 21].

En la Fig. 5.6 se presentan las isothermas absolutas de adsorción para metano y nitrógeno, utilizadas como base para el cálculo del calor isostérico. Los paneles (a) y (c) muestran los resultados experimentales y teóricos de las isothermas de adsorción de metano y nitrógeno, respectivamente, sobre carbón activado DF-AC a cuatro temperaturas: $T = 313.15$ K, 333.15 K, 353.15 K y 373.15 K [86, 87]. Se reporta la cantidad de moles adsorbidos por unidad de masa del sólido (n/m_s) en función de la presión.

Como era de esperarse, la capacidad de adsorción disminuye al incrementar la temperatura, lo cual concuerda con el comportamiento termodinámico esperado. Dado que la superficie adsorbente es la misma para ambos gases, es posible realizar una comparación directa entre sus capacidades de adsorción. En este sentido, el metano presenta una mayor afinidad por la superficie respecto al nitrógeno bajo las mismas condiciones de temperatura y presión.

En ambos casos, el modelo 2D-SAFT-VR Mie reproduce con alta precisión los datos experimentales en todo el intervalo de presiones, utilizando un mismo valor del parámetro de energía pared-partícula (ϵ_w) para cada gas en todas las temperaturas consideradas (véase Tabla 5.3). Los valores ajustados de ϵ_w concuerdan razonablemente con los valores reportados experimentalmente (ϵ_w^{exp}).

Por otro lado, los paneles (b) y (d) de la Fig. 5.6 muestran la relación entre el logaritmo de la presión, $\ln(p)$, y el inverso de la temperatura, $1/T$, para distintos valores de cantidad adsorbida, siguiendo la representación de Clausius-Clapeyron. En el caso del metano se analizaron los valores de $n/m_s = 1, 2, 3, 5, 6, 6.5$ y 7 , mientras que para el nitrógeno se consideraron $n/m_s = 1, 2, 3, 4$ y 4.5 . En ambos casos, se observa un excelente acuerdo entre los resultados del modelo y los datos experimentales, lo cual valida la aplicabilidad del enfoque teórico propuesto para estimar calores isostéricos de adsorción.

Table 5.3: Valores optimizados del área superficial específica (a_s), del parámetro de energía pared-partícula (ϵ_w) y del parámetro de alcance λ_w para la adsorción de metano y nitrógeno sobre carbón activado DF-AC, obtenidos mediante el modelo 2D-SAFT-VR Mie. También se incluyen los valores experimentales del área superficial BET (S_{BET}) y del calor isostérico de adsorción a recubrimiento cero (ϵ_w^{exp}).

Fluido	Adsorbente	a_s (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	T/K	ϵ_w (kJ/mol)	ϵ_w^{exp} (kJ/mol)	λ_w
CH ₄	Carbón Activado DF-AC	1500	2962 [87]	313.15 – 373.15	8.75	16.69	0.65
N ₂	Carbón Activado DF-AC	1500	2962 [87]	313.15 – 373.15	12.55	13.70	0.265

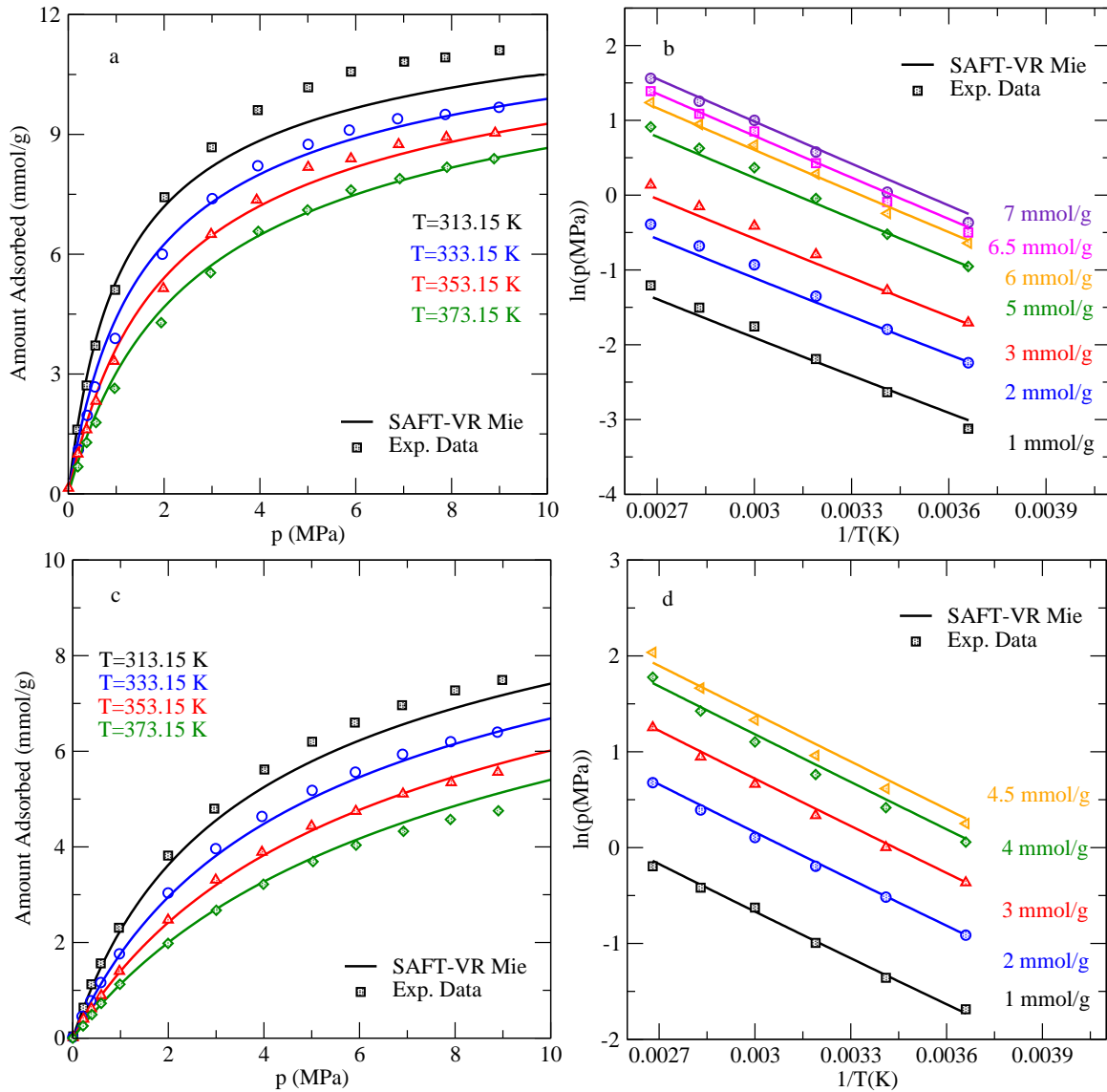


Fig. 5.6: Panel (a): Isotermas de adsorción absoluta para metano adsorbido sobre carbón activado DF-AC a $T = 313.15\text{ K}$, 333.15 K , 353.15 K y 373.15 K [86, 87]. Panel (b): Representación de $\ln(p)$ en función del recíproco de la temperatura $1/T$, manteniendo constante la cantidad de metano adsorbido. Panel (c): Mismo análisis que en el panel (a), pero para nitrógeno [87]. Panel (d): Mismo análisis que en el panel (b), pero para nitrógeno. Las líneas continuas representan los resultados obtenidos mediante el modelo teórico 2D-SAFT-VR Mie. Los símbolos vacíos corresponden a datos experimentales utilizados para ajustar los parámetros del modelo y los símbolos semi-llenos indican datos no incluidos en el ajuste.

A partir de las pendientes obtenidas en las gráficas 5.6b y 5.6d, se determinó el calor isostérico de adsorción para metano y nitrógeno empleando el modelo 2D-SAFT-VR Mie, utilizando la relación dada por la Ec. 5.16. Este análisis permite cuantificar la energía involucrada en el proceso de adsorción y, por tanto, la intensidad de las interacciones entre las moléculas del gas y la superficie del adsorbente a diferentes temperaturas.

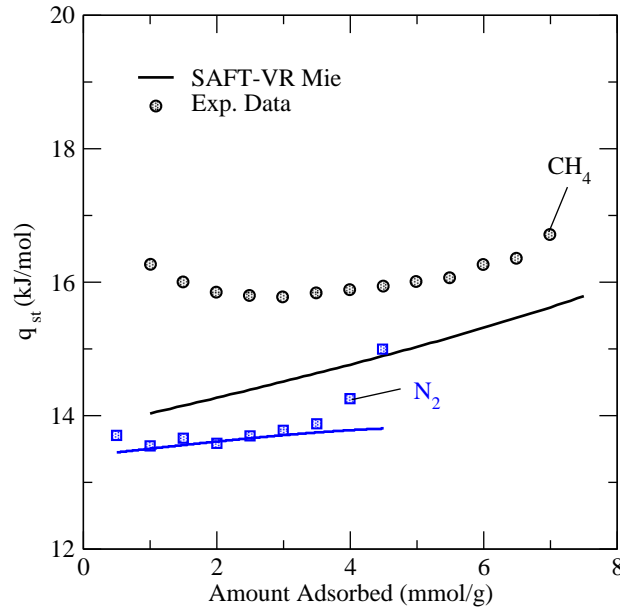


Fig. 5.7: Calor isostérico de adsorción para nitrógeno y metano sobre carbón activado DF (DF-AC). Las líneas continuas representan los resultados obtenidos mediante el modelo teórico 2D-SAFT-VR Mie. Los símbolos vacíos corresponden a datos experimentales utilizados para ajustar los parámetros del modelo y los símbolos semi-llenos indican datos no incluidos en el ajuste.

En la Fig. 5.7 se presentan los valores del calor isostérico de adsorción como función de la cantidad adsorbida para nitrógeno y metano sobre carbón activado DF-AC. Los datos experimentales correspondientes al nitrógeno muestran que el calor isostérico se mantiene prácticamente constante con el incremento de la cantidad adsorbida, lo cual sugiere que las interacciones entre las moléculas de nitrógeno y la superficie son relativamente homogéneas. En contraste, el metano presenta un comportamiento distinto; el calor isostérico aumenta a medida que crece la cantidad adsorbida, exhibiendo una forma característica en “U”. Esto indica que las interacciones entre el metano y la superficie son más intensas y heterogéneas, lo que explica que tenga mayor capacidad de adsorción en comparación con el nitrógeno.

Cabe destacar que todos los cálculos fueron realizados empleando los mismos valores del parámetro de energía pared-partícula (ϵ_w) obtenidos mediante el modelo 2D-SAFT-VR Mie. Estos valores presentan una buena concordancia con los valores del calor isostérico de adsorción a recubrimiento cero reportados experimentalmente, como se muestra en la Tabla 5.3.

5.4.4 Adsorción de fluidos reales asociantes

Una vez validado el modelo 2D-SAFT-VR Mie, se procedió a aplicar esta aproximación para modelar las isothermas de adsorción de agua sobre distintas superficies. Los parámetros moleculares utilizados para el agua fueron tomados de la Ref. [69], los cuales describen adecuadamente el comportamiento termodinámico del agua en fase bulto. En el Apéndice A se muestra la

curva de coexistencia vapor–líquido y la presión de vapor las cuales se reproducen con gran precisión, lo que respalda la confiabilidad de los parámetros listados en la Tabla 5.4 para describir el comportamiento de la fase bulto.

Utilizando estos parámetros moleculares y los parámetros de interacción optimizados presentados en la Tabla 5.5, se investigaron las isotermas de adsorción de agua sobre varios sustratos porosos.

Table 5.4: Parámetros moleculares utilizados para describir la adsorción de agua sobre diferentes superficies. Los parámetros m , σ , ϵ , λ_r , ϵ_{as} y r_c corresponden a las propiedades de la fase bulto para el agua [69].

Fluido	m	σ (Å)	(ϵ/k) (K)	λ_r	(ϵ_{as}/k) (K)	r_c/σ	Ref.
H ₂ O	1.0000	3.1610	488.75	52.367	1210.0	0.5834	[69]

Table 5.5: Valores ajustados del área superficial específica (a_s) y del parámetro de energía de interacción pared-partícula (ϵ_w) para la adsorción de agua sobre distintos sustratos. Se incluyen también los valores experimentales del área superficial determinada por el método BET (S_{BET}) y el calor isostérico de adsorción a recubrimiento cero (ϵ_w^{exp}).

Adsorbente	a_s (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	T/K	ϵ_w (kJ/mol)	ϵ_w^{exp} (kJ/mol)
MS1	590	—	301.00	6.19	—
MS2	420	—	301.00	6.21	—
MOF-801-P	1350	990[88]	298.15	7.20	60.00
UiO-66	1760	1290[88]	298.15	6.42	—
MOF-804	1435	1145[88]	298.15	6.33	—

En la Fig. 5.8a se presentan las isotermas de adsorción de agua sobre membranas de tamiz molecular MS1 y MS2 a 301 K. La isoterma correspondiente a MS1 muestra un aumento abrupto en la cantidad de agua adsorbida conforme se incrementa la presión relativa (p/p_s), lo que indica un mayor nivel de saturación en comparación con MS2. Este comportamiento sugiere que MS1 presenta una mayor afinidad por el agua, permitiendo una adsorción significativa incluso a presiones relativamente bajas. En contraste, la isoterma de MS2 revela una capacidad de adsorción menor, lo que implica una interacción más débil con las moléculas de agua.

A bajas presiones relativas ($p/p_s < 0.2$) se observan discrepancias entre los cálculos teóricos y los datos experimentales. No obstante, para presiones más elevadas ($p/p_s > 0.5$), las tendencias entre teoría y experimento convergen adecuadamente.

La Fig. 5.8b muestra las isotermas de adsorción para tres materiales tipo MOF—UiO-66, MOF-804 y MOF-801-P—a 298.15 K. UiO-66 presenta una rápida adsorción de agua que se

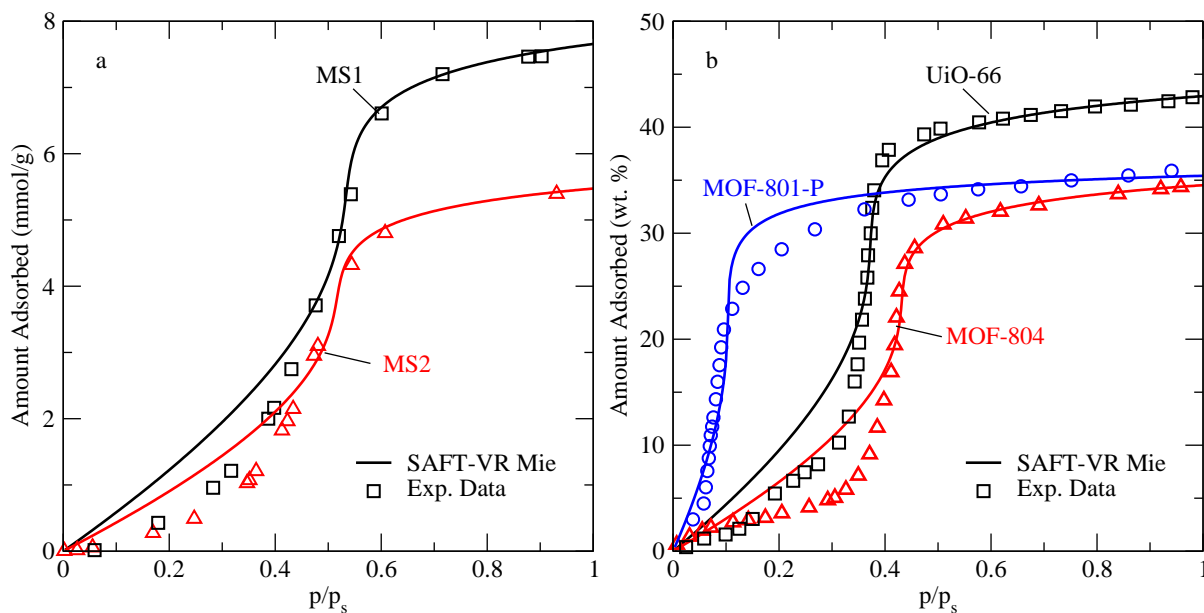


Fig. 5.8: Panel (a): Isothermas de adsorción de agua sobre superficies tipo tamiz molecular carbonoso: MS1 y MS2 a 301 K [89]. Panel (b): Igual que el panel (a), pero adsorbidas sobre UiO-66, MOF-804 y MOF-801-P a 298.15 K [88]. Las líneas continuas representan los resultados obtenidos mediante el modelo 2D-SAFT-VR Mie, los símbolos abiertos corresponden a datos experimentales usados en el ajuste de parámetros, y p_s denota la presión de saturación.

estabiliza antes de alcanzar la presión de saturación, lo cual es indicativo de su alta capacidad de adsorción. Por otro lado, MOF-801-P muestra una capacidad total de adsorción más baja, estabilizándose alrededor de $p/p_s > 0.4$. MOF-804 exhibe un comportamiento intermedio, con un incremento gradual y sostenido de la cantidad adsorbida a lo largo de todo el rango de presiones relativas.

Estos resultados destacan las diferencias en la capacidad adsorbente de los materiales MOF, influenciadas por sus propiedades estructurales y químicas, las cuales son capturadas por los cálculos teóricos. Si bien a bajas presiones el modelo subestima ligeramente la cantidad de agua adsorbida, a presiones más altas la concordancia con los datos experimentales mejora considerablemente.

Como se muestra en la Tabla 5.5, los valores óptimos ajustados del área superficial específica para el agua adsorbida sobre MOF-801-P, UiO-66 y MOF-804 son de $1350 \text{ m}^2/\text{g}$, $1760 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1435 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, los cuales se encuentran en buena concordancia con las áreas BET experimentales de $990 \text{ m}^2/\text{g}$, $1290 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1145 \text{ m}^2/\text{g}$ reportadas en la Ref. [88].

El modelo utilizado en este trabajo, basado en la teoría 2D-SAFT-VR Mie, ha demostrado ser una herramienta eficaz para describir el comportamiento de adsorción de fluidos asociantes como el agua. A pesar de ciertas discrepancias en las regiones de baja y alta presión, el modelo captura de manera adecuada las tendencias experimentales y proporciona información relevante sobre los

mecanismos de adsorción. Estos hallazgos refuerzan la utilidad del enfoque 2D-SAFT-VR Mie como una herramienta confiable para el estudio de fenómenos de adsorción.

5.5 Conclusiones

En este capítulo se aplicó el modelo teórico 2D-SAFT-VR Mie para describir el fenómeno de adsorción de fluidos reales sobre materiales porosos, con énfasis en la comparación directa con datos experimentales. A través de una formulación cuantitativa fue posible establecer una correspondencia clara entre las predicciones teóricas y las cantidades adsorbidas reportadas en experimentos.

Los resultados obtenidos para fluidos no asociantes como metano, dióxido de carbono, nitrógeno y dióxido de azufre, muestran que el modelo es capaz de reproducir adecuadamente tanto la forma de las isotermas como la magnitud de la adsorción en función de la presión y la temperatura. Asimismo, se obtuvieron valores de área superficial específica y energía de interacción pared-partícula que concuerdan razonablemente con los reportados mediante técnicas experimentales.

En el caso de fluidos asociantes como el agua, el modelo también demostró buenos resultados, capturando la forma característica de las isotermas en materiales altamente funcionalizados como los MOFs. Las discrepancias observadas a bajas presiones se atribuyen principalmente a efectos que no se consideran explícitamente en el modelo, pero que podrían ser abordados mediante extensiones futuras como la implementación de la teoría funcional de la densidad (DFT).

En general, los resultados confirman que el enfoque 2D-SAFT-VR Mie constituye una herramienta teórica confiable y versátil para describir y predecir fenómenos de adsorción en medios confinados, con potencial para extenderse a mezclas multicomponente.

Capítulo 6

Modelo de adsorción para mezclas binarias.

En este capítulo se desarrolla y valida el modelo teórico SAFT-VR-2D para describir la adsorción de mezclas binarias de partículas no asociantes sobre superficies planas. La formulación considera la división del sistema en dos regiones —adsorbida y bulto— y establece la condición de equilibrio mediante la igualdad de potenciales químicos entre ambas fases. Se incorporan contribuciones ideales, monoméricas, de cadena y correcciones perturbativas de primer y segundo orden en la energía libre de Helmholtz. Además, se presentan las reglas de combinación para sistemas multicomponente y se compara el modelo con simulaciones Monte Carlo en el ensamble de Gibbs para mezclas de partículas tipo square-well con diferente tamaño y afinidad por la pared. Los resultados muestran un excelente acuerdo entre las predicciones teóricas y los datos simulados, capturando adecuadamente el comportamiento de adsorción diferencial entre especies y el fraccionamiento superficial inducido por la afinidad pared-partícula.

Este capítulo está basado en: A. García, A. Gil-Villegas, V. M. Trejos, A. Martínez, Mol. Phys. (2026) (aceptado).

6.1 Adsorción en mezclas

Actualmente, el hidrógeno, dióxido de carbono, metano, dióxido de azufre y nitrógeno son de gran interés para su estudio en nuestro laboratorio de Fisicoquímica de Superficies de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). En algunos casos, como el dióxido de carbono, el metano y el dióxido de azufre, su estudio es de fundamental importancia en cuestiones ambientales relacionadas con el calentamiento global. Recientemente, el dióxido de carbono ha adquirido gran relevancia en temas ambientales debido a la forma y la cantidad en la que se está disolviendo en el agua de mar, lo cual provoca cambios en el pH y contribuye a la acidificación oceánica. Por otro lado, el hidrógeno ha ganado gran importancia a nivel mundial en los últimos años debido a su potencial como sustituto de los combustibles fósiles. Mientras que la combustión de gasolina produce dióxido de carbono, contribuyendo al calentamiento global, las tecnologías basadas

en hidrógeno generan principalmente vapor de agua como subproducto, lo que representa una alternativa más limpia y sostenible.

Por lo tanto, el almacenamiento de hidrógeno es un aspecto clave en el desarrollo de tecnologías de transporte limpio. Sin embargo, las técnicas de almacenamiento disponibles comercialmente aún no permiten que los vehículos impulsados por hidrógeno compitan plenamente con aquellos que utilizan combustibles derivados del petróleo. En este contexto, resulta necesario el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes prometedores. Materiales como el carbón activado [90] y las estructuras metal-orgánicas (MOF, por sus siglas en inglés) [91, 92], entre otros, han despertado un interés creciente como posibles medios para el almacenamiento de fluidos. En estos materiales, propiedades como el área superficial, la porosidad, el tamaño y la forma de los poros pueden ajustarse, lo que permite mejorar su desempeño en procesos de adsorción. Por otra parte, el diseño de procesos de adsorción requiere el conocimiento de dos propiedades fundamentales: las isothermas de adsorción y los calores isostéricos de adsorción. La adsorción de gases en sólidos se emplea comúnmente para la caracterización de propiedades superficiales, así como en procesos de separación y captura de gases y vapores. En particular, la adsorción de mezclas gaseosas requiere la caracterización de isothermas en un amplio rango de presiones y temperaturas, tanto por encima como por debajo del punto crítico del adsorbato, dependiendo del fenómeno interfacial de interés.

En años recientes, se han desarrollado modelos cada vez más precisos para describir las propiedades termodinámicas de mezclas y, a partir de ellas, calcular isothermas de adsorción. Predicciones confiables en un amplio rango de temperaturas y presiones permiten reducir la cantidad de experimentos prolongados necesarios para evaluar el desempeño de materiales adsorbentes. En este contexto, la teoría SAFT-VR ha sido empleada exitosamente para el estudio de mezclas de fluidos [19, 93, 23], utilizando la aproximación de fluidos bidimensionales con interacciones entre partículas del tipo pozo cuadrado [16, 17, 19]. Este enfoque ha sido aplicado para predecir isothermas de adsorción de mezclas de fluidos como dióxido de carbono, nitrógeno, propileno y metano, entre otros, sobre diferentes materiales adsorbentes [16, 17, 19, 20].

En esta sección se emplea el enfoque bidimensional de la teoría SAFT-VR para modelar las isothermas de adsorción de mezclas binarias de fluidos clásicos a altas presiones. Se realizaron estudios teóricos utilizando la teoría SAFT-VR modificada, así como simulaciones moleculares en el ensamble de Gibbs. Mediante la combinación de la teoría SAFT-VR y la simulación molecular se estudió la adsorción de mezclas binarias de fluidos modelo sobre superficies planas. Se obtuvieron diagramas que relacionan la fracción de empaquetamiento del fluido en bulto con la fracción de empaquetamiento del fluido adsorbido. Asimismo, se construyeron diagramas de la fracción de empaquetamiento del fluido adsorbido en función de la fracción de empaquetamiento del fluido en bulto, manteniendo fija la temperatura y la composición de uno de los componentes de la mezcla. También se analizó la variación de la fracción molar de un componente de la mezcla

en función de la fracción de empaquetamiento del fluido en bulto, tanto para la fase adsorbida como para la fase en bulto.

6.2 Modelo

En esta sección se presenta el modelo teórico SAFT-VR-2D empleado para describir la adsorción de mezclas de fluidos sobre una superficie plana. En este estudio se considera una mezcla binaria, como se puede ver en la Fig. 6.1 compuesta por una especie i en la cual cada especie está formada por N_i partículas esféricas de diámetro σ_{ii} . Las partículas interactúan mediante un potencial tipo pozo cuadrado, el cual permite capturar tanto las fuerzas de repulsión a corto alcance como las interacciones atractivas entre partículas,

$$u_{pp}(r_{ij}, \sigma_{ij}, \lambda_{ij}) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r_{ij} < \sigma_{ij}, \\ -\varepsilon_{ij}, & \text{si } \sigma_{ij} \leq r_{ij} \leq \lambda_{ij}\sigma_{ij}, \\ 0, & \text{si } r_{ij} > \lambda_{ij}\sigma_{ij}, \end{cases} \quad (6.1)$$

donde r_{ij} es la distancia entre partículas de las especies i y j , σ_{ij} el diámetro efectivo, ε_{ij} la profundidad del pozo y λ_{ij} el alcance del potencial atractivo. En nuestra aproximación, el sistema se describe como la combinación de dos subsistemas: i) un fluido cuyas partículas se encuentran próximas a la pared, es decir, en la región $z \leq \lambda_w \sigma_{ii}$, al cual denominamos fluido adsorbido, y ii) una fase alejada de la pared, correspondiente a $z > \lambda_w \sigma_{ii}$, que denominamos fluido en bulto. La interacción pared-partícula se modela mediante el siguiente potencial,

$$u_{pw}(z, \sigma_{ii}, \lambda_w) = \begin{cases} \infty, & \text{si } z < 0, \\ -\varepsilon_{w,i}, & \text{si } 0 < z \leq \lambda_w \sigma_{ii}, \\ 0, & \text{si } z > \lambda_w \sigma_{ii}, \end{cases} \quad (6.2)$$

donde z es la distancia perpendicular a la superficie, $\varepsilon_{w,i}$ representa la energía de interacción pared-partícula con la especie i , σ_{ii} es el diámetro molecular del fluido y λ_w es un parámetro adimensional que define el alcance de la interacción atractiva entre la pared y las partículas del fluido. En la Fig. 6.1 se muestra una representación esquemática del sistema que ilustra la distribución de partículas de una mezcla binaria en las fases adsorbida y en bulto. Se muestran las regiones de interacción entre partículas: u_{pp} para la fase bulto, u_{pp}^{ads} para la zona adsorbida y u_{pw} para la interacción entre las partículas y la pared sólida. El parámetro $\lambda_w \sigma_{ii}$ define el alcance de la región de adsorción para cada especie i . Esta representación esquemática permite comprender el modelo teórico propuesto para describir el proceso de adsorción de mezclas sobre superficies sólidas.

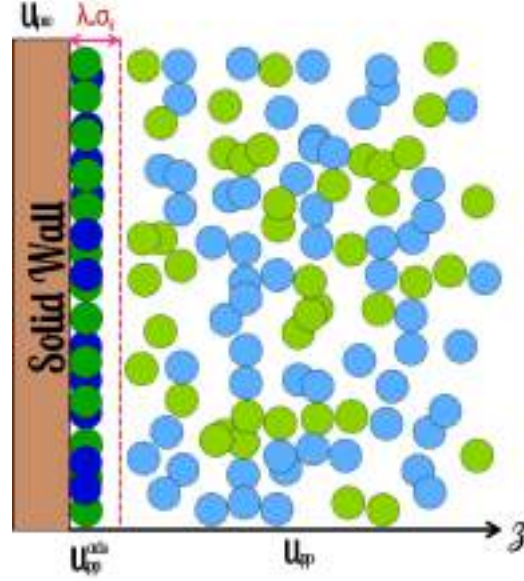


Fig. 6.1: Representación esquemática del sistema que ilustra la distribución de partículas de una mezcla binaria en las fases adsorbida y en bulto. Esta visualización facilita la comprensión del modelo teórico propuesto para describir la adsorción de mezclas sobre superficies sólidas.

6.3 Teoría

La predicción de las isothermas de adsorción se obtiene a partir de la igualdad entre los potenciales químicos de la fase en bulto (μ_i^b) y la fase adsorbida μ_i^{ads} , que tienen el mismo valor en el equilibrio a una temperatura dada [9],

$$\mu_i^b = \mu_i^{\text{ads}}, \quad (6.3)$$

donde, el potencial químico puede escribirse en términos de la energía libre de Helmholtz,

$$\mu_i^{\text{ads}} = \left(\frac{\partial A^{\text{ads}}}{\partial N_i^{\text{ads}}} \right)_{T,V,N_{j \neq i}}, \quad \mu_i^b = \left(\frac{\partial A^b}{\partial N_i^b} \right)_{T,V,N_{j \neq i}}, \quad (6.4)$$

donde A^{ads} y A^b son las energías libres de Helmholtz para la fase adsorbida y la fase bulto, formadas por N^{ads} y N^b número de partículas, respectivamente. Estas energías se pueden expresar como,

$$\frac{A^b}{Nk_B T} = \frac{A_{3D}}{Nk_B T}, \quad (6.5)$$

$$\frac{A^{\text{ads}}}{Nk_B T} = \frac{A_{2D}}{Nk_B T} - \sum_i x_i \left[\ln \left(\frac{\lambda_w \sigma_{ii}}{\lambda_B} \right) + \beta m_i \epsilon_{w,i} \right], \quad (6.6)$$

donde $x_i = N_i/N$ es la fracción molar de la especie i , m_i es el número de segmentos monoméricos de la especie i , λ_B es la longitud de onda térmica de de Broglie, $\beta = 1/k_B T$. Las energías libres

de Helmholtz para los sistemas bidimensional (A_{2D}) y tridimensional (A_{3D}) vienen dadas como,

$$\frac{A_{2D}}{Nk_B T} = \frac{A_{2D}^{\text{ideal}}}{Nk_B T} + \frac{A_{2D}^{\text{mono}}}{Nk_B T} + \frac{A_{2D}^{\text{chain}}}{Nk_B T}, \quad (6.7)$$

$$\frac{A_{3D}}{Nk_B T} = \frac{A_{3D}^{\text{ideal}}}{Nk_B T} + \frac{A_{3D}^{\text{mono}}}{Nk_B T} + \frac{A_{3D}^{\text{chain}}}{Nk_B T}. \quad (6.8)$$

Las expresiones para la energía libre de Helmholtz de la fase en bulto se pueden consultar en las Refs. [14, 20]. A continuación se presentan las expresiones para el potencial químico y la energía libre de Helmholtz de las contribuciones en 2D.

6.3.1 Expresiones para el sistema 2D

La contribución ideal a la energía libre de Helmholtz viene dada como,

$$\frac{A_{2D}^{\text{ideal}}}{Nk_B T} = \sum_{i=1}^n x_i \ln(\rho_i^{2D} \lambda_{B,i}^2) - 1, \quad (6.9)$$

donde, $x_i = N_i/N$ es la fracción molar, $\rho_i^{2D} = N_i/A$ es la densidad superficial de número, N_i es el número de moléculas, y $\lambda_{B,i}$ es la longitud de onda térmica de de Broglie para la especie i . El potencial químico para la especie i en un sistema bidimensional se puede obtener como,

$$\frac{\mu_i^{\text{ideal}}}{k_B T} = \frac{A_{2D}^{\text{ideal}}}{Nk_B T} + N \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{A_{2D}^{\text{ideal}}}{Nk_B T} \right)_{T,V,N_{i \neq j}} = \ln(\rho_i^{2D} \lambda_{B,i}^2). \quad (6.10)$$

La contribución monomérica a la energía libre de Helmholtz (A^{mono}) se puede escribir como una suma de contribuciones dada por la contribución de discos duros (hd) y el primer y segundo término de la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson extendida para mezclas,

$$\frac{A^{\text{mono}}}{Nk_B T} = S \frac{A^M}{Nk_B T}, \quad (6.11)$$

donde

$$\frac{A^M}{Nk_B T} = \left[\frac{A_{2D}^{\text{hd}}}{Nk_B T} + \beta \frac{A_1^{2D}}{Nk_B T} + \beta^2 \frac{A_2^{2D}}{Nk_B T} \right] \quad (6.12)$$

donde $S = \sum_k x_k m_k$ es el número promedio de segmentos por molécula, siendo m_k es el número de segmentos monoméricos en la cadena para cada especie k . El potencial químico de la contribución monomérica viene dado como,

$$\frac{\mu_i^{\text{mono}}}{k_B T} = \frac{A^{\text{mono}}}{Nk_B T} + N \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{A^{\text{mono}}}{Nk_B T} \right)_{T,V,N_{i \neq j}}, \quad (6.13)$$

donde el término monomérico del potencial químico se puede escribir como una suma de contribuciones,

$$\frac{\mu_i^{\text{mono}}}{k_B T} = S \left[\frac{A^M}{N k_B T} + N \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{A^M}{N k_B T} \right) \right] + \frac{A^M}{N k_B T} (m_i - S), \quad (6.14)$$

$$= S \left[\frac{\mu_i^{\text{hd}}}{k_B T} + \beta \frac{\mu_{1i}}{k_B T} + \beta^2 \frac{\mu_{2i}}{k_B T} \right] + \frac{A^M}{N k_B T} (m_i - S), \quad (6.15)$$

donde μ_i^{hd} es la contribución al potencial químico de disco duro, dada como,

$$\frac{\mu_i^{\text{hd}}}{N k_B T} = \frac{A^{\text{hd}}}{N k_B T} + N \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{A^{\text{hd}}}{N k_B T} \right)_{T, V, N_{i \neq j}}, \quad (6.16)$$

donde la energía libre de Helmholtz para un sistema de disco duro (A^{hd}) vienen dadas como [94],

$$\frac{A^{\text{hd}}}{N k_B T} = -w + \ln(1 - \gamma) [(B_3 - 3)w - 1] + \frac{w [1 + (B_3 - 3)\gamma]}{1 - \gamma}, \quad (6.17)$$

donde $B_3 = 16/3 - (4/\pi)\sqrt{3}$ es el tercer coeficiente virial, y $w = (\sum_k x_{s,k} \sigma_k)^2 / \sum_k x_{s,k} \sigma_k^2$ es el diámetro promedio y γ es la fracción de empaquetamiento 2D dada como,

$$\gamma = \frac{\pi}{4} \rho_s^{2D} \sum_{i=1}^n x_{s,i} \sigma_i^2, \quad (6.18)$$

donde σ_i es el diámetro de los segmentos de tipo i y $x_{s,i}$ es la fracción molar de segmentos en las mezclas ($x_{s,i} = m_i x_i / S$). La contribución del término de perturbación de primer orden al potencial químico (μ_{1i}), dentro de la teoría de Barker-Henderson, viene dado como,

$$\frac{\mu_{1i}}{k_B T} = \frac{A_1^{2D}}{N k_B T} + N \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{A_1^{2D}}{N k_B T} \right)_{T, V, N_{i \neq j}}. \quad (6.19)$$

donde empleando el teorema del valor medio [13], obtenemos una expresión compacta para A_1^{2D} en términos del valor de contacto de la función de distribución radial de discos duros (g_{kj}^{hd}), dada como,

$$\frac{A_1^{2D}}{N k_B T} = -\rho_s^{2D} \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \alpha_{kj}^{\text{VDW}} g_{kj}^{\text{hd}}(\sigma_{kj}; \gamma) \quad (6.20)$$

donde

$$\alpha_{kj}^{\text{VDW}} = \pi \epsilon_{kj} \sigma_{kj}^2 (\lambda_{kj}^2 - 1) / 2, \quad (6.21)$$

en la teoría de van der Waals (VDW-1), g_{kj}^{hd} se aproxima mediante la función de distribución radial para un fluido simple como,

$$\frac{A_1^{2D}}{Nk_B T} = -\rho_s^{2D} \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \alpha_{kj}^{\text{VDW}} g_0^{\text{hd}}(\sigma_\chi; \gamma_x^{\text{eff}}) = -\rho_s^{2D} \alpha_x^{\text{VDW}} g_0^{\text{hd}}(\sigma_\chi; \gamma_x^{\text{eff}}), \quad (6.22)$$

sea

$$\alpha_x^{\text{VDW}} = \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \alpha_{kj}^{\text{VDW}}, \quad (6.23)$$

donde g_0^{hd} es el valor de contacto de la función de distribución radial de discos duros obtenido de la ecuación de Henderson [49],

$$g_0^{\text{hd}}(\sigma_x; \gamma_x^{\text{eff}}) = \frac{1 - 7\gamma_x^{\text{eff}}/16}{(1 - \gamma_x^{\text{eff}})^2}, \quad (6.24)$$

donde γ_x^{eff} es la fracción de empaquetamiento efectiva obtenida dentro de las reglas de mezclado de Van der Waals - one fluid (VdW-1) a partir de la fracción de empaquetamiento correspondiente de la mezcla γ_x dada por,

$$\gamma_x^{\text{eff}}(\gamma_x, \lambda_x) = d_1(\lambda_x) \gamma_x + d_2(\lambda_x) \gamma_x^2, \quad (6.25)$$

donde

$$\gamma_x = \frac{\pi}{4} \rho_s^{2D} \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \sigma_{kj}^2 = \frac{\pi}{4} \rho_s^{2D} \sigma_x^2, \quad (6.26)$$

con

$$\sigma_x^2 = \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \sigma_{kj}^2. \quad (6.27)$$

Los coeficientes d_1 y d_2 se aproximan a los de la ecuación para un fluido puro,

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.4215 & -0.405625 & -0.0386998 \\ 1.5582 & -1.89768 & 0.405215 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda_x \\ \lambda_x^2 \end{pmatrix}. \quad (6.28)$$

En el caso de fluidos 2D, el parámetro de alcance variable promedio (λ_x) se obtiene a partir de la media ponderada de los valores de los componentes puros dada como [19],

$$\lambda_x^2 = \frac{\sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \epsilon_{kj} \lambda_{kj}^2 \sigma_{kj}^2}{\sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \epsilon_{kj} \sigma_{kj}^2}. \quad (6.29)$$

donde λ_x proviene de la regla de mezclado VDW-1. El potencial químico asociado a la contribución a segundo orden (μ_{2i}) viene dada como,

$$\frac{\mu_{2i}}{kT} = \frac{A_2^{2D}}{Nk_B T} + N \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{A_2^{2D}}{Nk_B T} \right)_{T, V, N_{i \neq j}}, \quad (6.30)$$

donde A_2 representa la energía libre de Helmholtz de segundo orden y está dada por,

$$\frac{A_2^{2D}}{Nk_B T} = \frac{1}{2} \rho_s^{2D} \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \epsilon_{kj} K^{HD} \frac{\partial}{\partial \rho_s^{2D}} \left(\frac{A_1^{2D}}{Nk_B T} \right), \quad (6.31)$$

donde el último término que involucra una derivada parcial se puede expresar como,

$$\frac{\partial}{\partial \rho_s^{2D}} \left(\frac{A_1^{2D}}{Nk_B T} \right) = -\alpha_{kj}^{VDW} \left[g_0^{hd}(\sigma_x; \gamma_x^{eff}) + \rho_s^{2D} \left(\frac{\partial g_0^{hd}(\sigma_x; \gamma_x^{eff})}{\partial \rho_s^{2D}} \right) \right], \quad (6.32)$$

donde podemos agrupar las ecuaciones anteriores para obtener una expresión más compacta del término A_2 , tal que,

$$\frac{A_2^{2D}}{Nk_B T} = -\frac{1}{2} \rho_s^{2D} K^{hd} \alpha_{2x}^{VDW} g_{ox}^{hd}, \quad (6.33)$$

donde g_{ox}^{hd} representa una versión modificada del valor de contacto del factor de distribución radial, y se expresa como,

$$g_{ox}^{hd} = g_0^{hd}(\sigma_x; \gamma_x^{eff}) + \rho_s^{2D} \left(\frac{\partial g_0^{hd}(\sigma_x; \gamma_x^{eff})}{\partial \rho_s^{2D}} \right), \quad (6.34)$$

donde la derivada con respecto a la densidad bidimensional puede reescribirse como,

$$\rho_s^{2D} \left(\frac{\partial g_0^{hd}(\sigma_x; \gamma_x^{eff})}{\partial \rho_s^{2D}} \right) = \left(\frac{\partial g_0^{hd}(\sigma_x; \gamma_x^{eff})}{\partial \gamma_x^{eff}} \right) \left(\frac{\partial \gamma_x^{eff}}{\partial \rho_s^{2D}} \right) \gamma_x, \quad (6.35)$$

el parámetro α_{2x}^{VDW} agrupa contribuciones energéticas promedio de interacción entre los diferentes tipos de segmentos,

$$\alpha_{2x}^{VDW} = \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \epsilon_{kj} \alpha_{kj}^{VDW}, \quad (6.36)$$

y finalmente la función K^{hd} representa la compresibilidad isotérmica del sistema de discos duros bidimensional, dada por,

$$K^{HD} = \frac{(1 - \gamma)^3}{1 + (2w - 1)\gamma + 3w(B_3 - 3)\gamma^2 - w(B_3 - 3)\gamma^3}, \quad (6.37)$$

donde γ es la fracción de empaquetamiento y w es un promedio de diámetros efectivos de la mezcla. Este término de segundo orden permite capturar las correcciones energéticas necesarias para una descripción precisa de sistemas de mayor densidad o con fuertes interacciones atractivas.

La contribución a la energía libre de Helmholtz debido a la formación de cadenas (A^{chain}) considera los efectos de conectividad entre segmentos monoméricos. Este término resulta fundamental para describir fluidos cuyas moléculas están formadas por más de un segmento esférico, unidos entre sí de manera tangencial. La energía libre de Helmholtz asociada a la formación de cadenas se expresa en términos del valor de contacto de la función de correlación,

$$\frac{A^{\text{chain}}}{Nk_B T} = - \sum_k x_k (m_k - 1) \ln (y_{kk}^{\text{SW}}(\sigma_{kk})), \quad (6.38)$$

donde x_k es la fracción molar de la especie k , m_k es el número de segmentos por molécula, y $y_{kk}^{\text{SW}}(\sigma_{kk})$ es la función de correlación de fondo en contacto, definida como,

$$y_{kk}^{\text{SW}}(\sigma_{kk}) = g_{kk}^{\text{SW}}(\sigma_{kk}) \exp(-\beta \epsilon_{kk}), \quad (6.39)$$

donde $g_{kk}^{\text{SW}}(\sigma_{kk})$ representa el valor de contacto de la función de distribución radial y ϵ_{kk} es la energía de interacción entre segmentos del tipo k . El potencial químico correspondiente a esta contribución de cadena puede escribirse como,

$$\frac{\mu_i^{\text{chain}}}{kT} = \frac{A^{\text{chain}}}{Nk_B T} + N \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{A^{\text{chain}}}{Nk_B T} \right)_{T, V, N_{i \neq j}}, \quad (6.40)$$

la función g_{kk}^{SW} puede expresarse como una expansión en potencias de β , de la forma,

$$g_{kk}^{\text{SW}}(\sigma_{kk}) = g_{kk}^{\text{hd}}(\sigma_{kk}) + \beta \epsilon_{kk} g_1(\sigma_{kk}), \quad (6.41)$$

donde g_{kk}^{hd} es el valor de contacto de la función de distribución radial para discos duros bidimensionales, que se expresa como,

$$g_{kj}^{\text{hd}}(\gamma) = \frac{1}{2(1-\gamma)} + \frac{(1 + (B_3 - 3)\gamma) \sigma_k \sigma_j}{2w_2(1-\gamma)^2}, \quad (6.42)$$

$g_1(\lambda_{kk})$, correspondiente al primer orden en la expansión en β , puede aproximarse usando la teoría de van der Waals (VDW-1), resultando en,

$$g_1(\lambda_{kk}) = g_0^{\text{hd}}(\sigma_x; \gamma_x^{\text{eff}}) + (\lambda_{kk}^2 - 1) \frac{\partial g_0^{\text{hd}}(\sigma_x; \gamma_x^{\text{eff}})}{\partial \gamma_x^{\text{eff}}} \times \left(\frac{\lambda_{kk}}{2} \frac{\partial \gamma_x^{\text{eff}}}{\partial \lambda_{kk}} - \gamma \frac{\partial \gamma_x^{\text{eff}}}{\partial \gamma} \right). \quad (6.43)$$

Estas expresiones permiten calcular de forma consistente la energía libre y el potencial químico asociados a cadenas de segmentos esféricos.

Para modelar mezclas multicomponente, se requiere estimar los parámetros de interacción cruzada entre las distintas especies. Generalmente, se utilizan las reglas de combinación empíricas o semiempíricas que permiten construir dichos parámetros a partir de los valores conocidos para los componentes puros. Las expresiones empleadas en este trabajo son,

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad (6.44)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}, \quad (6.45)$$

$$\lambda_{ij}^2 = 1 + \frac{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}{\sigma_{ij}^2} [(\lambda_{ii}^2 - 1)(\lambda_{jj}^2 - 1)]^{1/2}, \quad (6.46)$$

donde σ_{ij} es el diámetro efectivo de interacción cruzada, ε_{ij} es el parámetro de energía de profundidad de pozo cruzada, λ_{ij} es el alcance de interacción del potencial atractivo entre especies distintas. Estas reglas permiten incorporar de forma consistente la interacción entre partículas diferentes en el modelo teórico sin requerir parámetros adicionales.

6.4 Resultados

6.4.1 Simulación Monte Carlo

Con el propósito de validar el enfoque teórico y delimitar el rango de validez de las aproximaciones propuestas, se realizaron simulaciones computacionales para determinar las isothermas de adsorción de un fluido binario confinado entre paredes planas. Se empleó el método de Monte Carlo en el ensamble de Gibbs, considerando un sistema de $N = 1728$ partículas compuesto por las especies A y B . Todas las distancias fueron reescaladas respecto al diámetro de la especie A , fijando $\sigma_A^* = \sigma_A/\sigma_A = 1.0$. Para evaluar el efecto del tamaño y la selectividad energética, se analizaron diámetros reducidos de la especie B de $\sigma_B^* = \sigma_B/\sigma_A = 0.8$ y 0.9 . Asimismo, se exploró la influencia de la afinidad con la pared mediante diversos pozos de potencial, destacando el escenario con energías de interacción pared-partícula de $\varepsilon_{w,A}^* = \varepsilon_{w,A}/\varepsilon_A = 12$ y $\varepsilon_{w,B}^* = \varepsilon_{w,B}/\varepsilon_A = 9$. Las simulaciones se efectuaron a una temperatura reducida de $T^* = 2.0$, partiendo de una configuración inicial de red cúbica centrada en las caras (FCC) con una separación entre superficies de $H^* = H/\sigma_A = 15.0$. Durante el proceso, se mantuvo constante el número total de partículas mediante desplazamientos independientes e intercambios entre cajas. Los parámetros se ajustaron para garantizar tasas de aceptación de desplazamiento entre el 40% y 50%, y del orden del 5% para los intercambios, asegurando así el equilibrio de composición. Los resultados finales se obtuvieron promediando 2.9×10^5 ciclos, definidos cada uno como N intentos de desplazamiento y un intento de intercambio de partícula.

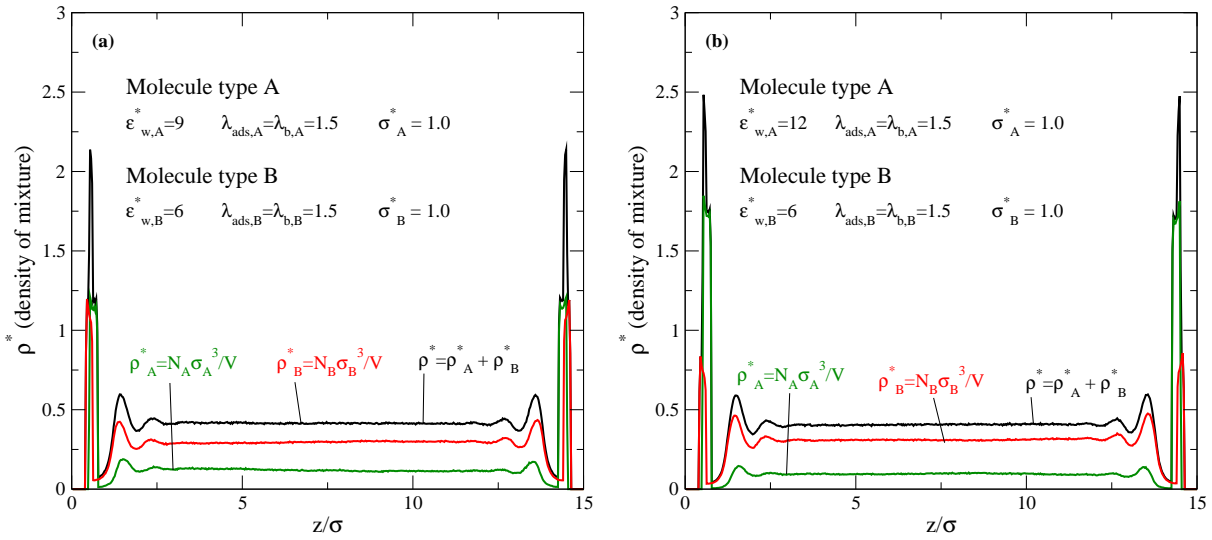


Fig. 6.2: Perfiles de densidad local $\rho_i^*(z)$ obtenidos mediante simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs para un fluido binario confinado entre paredes planas a $T^* = 2.0$ y $H^* = 15.0$. Panel (a): Escenario de interacción moderada con $\epsilon_{w,A}^* = 9$, $\epsilon_{w,B}^* = 6$ y densidad de bulto $\rho_b^* = 0.43$. Panel (b): Escenario de mayor afinidad con $\epsilon_{w,A}^* = 12$, $\epsilon_{w,B}^* = 6$ y $\rho_b^* = 0.41$. En ambos casos se utiliza un diámetro reducido $\sigma_A^* = 1.0$ y $\sigma_B^* = 0.8$.

En este contexto, la Fig. 6.2 muestra los resultados obtenidos para los perfiles de densidad local $\rho_i^*(z)$, los cuales permiten caracterizar la organización estructural del fluido en la dirección normal a las superficies adsorbentes de la fase confinada. Para este análisis, se parte de un sistema total de $N = 1728$ partículas distribuidas equitativamente en dos cajas de 864 partículas cada una. En la configuración inicial, ambas cajas presentan la misma distribución de componentes: $N_A = 172$ partículas de la especie A y $N_B = 692$ de la especie B. Manteniendo fija la relación de diámetros en $\sigma_B^* = 0.8$ para introducir un efecto de exclusión estérica diferencial, se exploran dos escenarios de afinidad energética para evaluar la selectividad del sistema: un primer caso (Fig. 6.2(a)) con interacción moderada ($\epsilon_{w,A}^* = 9$, $\epsilon_{w,B}^* = 6$) y un segundo caso (Fig. 6.2(b)) de mayor afinidad ($\epsilon_{w,A}^* = 12$, $\epsilon_{w,B}^* = 6$).

Como se observa en la Fig. 6.2, en ambos escenarios los perfiles exhiben una estructura oscilatoria característica de los fluidos confinados, con la formación de capas de adsorción bien definidas. En el panel (a), con una afinidad moderada ($\epsilon_{w,A}^* = 9$, $\epsilon_{w,B}^* = 6$), las diferencias en la densidad local de ambas especies en la capa de contacto ($z^* \approx 0.5$) son poco significativas. Por el contrario, en el panel (b), que corresponde al caso de mayor afinidad ($\epsilon_{w,A}^* = 12$, $\epsilon_{w,B}^* = 6$), se aprecia una diferenciación marcada; el incremento en la intensidad del campo atractivo de la pared favorece notablemente la adsorción de la especie A, restringiendo de manera significativa el acceso de la especie B a la región inmediata de la superficie.

A medida que la distancia aumenta hacia el centro del canal ($z^* \rightarrow H^*/2$), las oscilaciones de los perfiles disminuyen en amplitud hasta converger a los valores de densidad de bulto, lo

que indica la recuperación de la isotropía del fluido lejos de la influencia de las paredes. Este comportamiento estructural permite cuantificar no solo la selectividad del adsorbente, sino también la cantidad adsorbida total del sistema bajo diferentes regímenes de interacción.

En la Fig. 6.3 se presentan las configuraciones moleculares obtenidas mediante simulaciones para las condiciones analizadas. Los paneles (a) y (b) corresponden a las configuraciones con afinidad moderada para la especie A ($\epsilon_{w,A}^* = 9$), mientras que los paneles (c) y (d) ilustran el sistema bajo condiciones de mayor afinidad ($\epsilon_{w,A}^* = 12$). En cada escenario se consideran dos valores distintos de la fracción de empaquetamiento, definida como $\eta = \frac{\pi}{6}\rho(x_A\sigma_A^3 + x_B\sigma_B^3)$, con el propósito de examinar cómo la competencia entre la afinidad energética hacia la pared y la densidad del fluido modulan la estructuración molecular en la región interfacial.

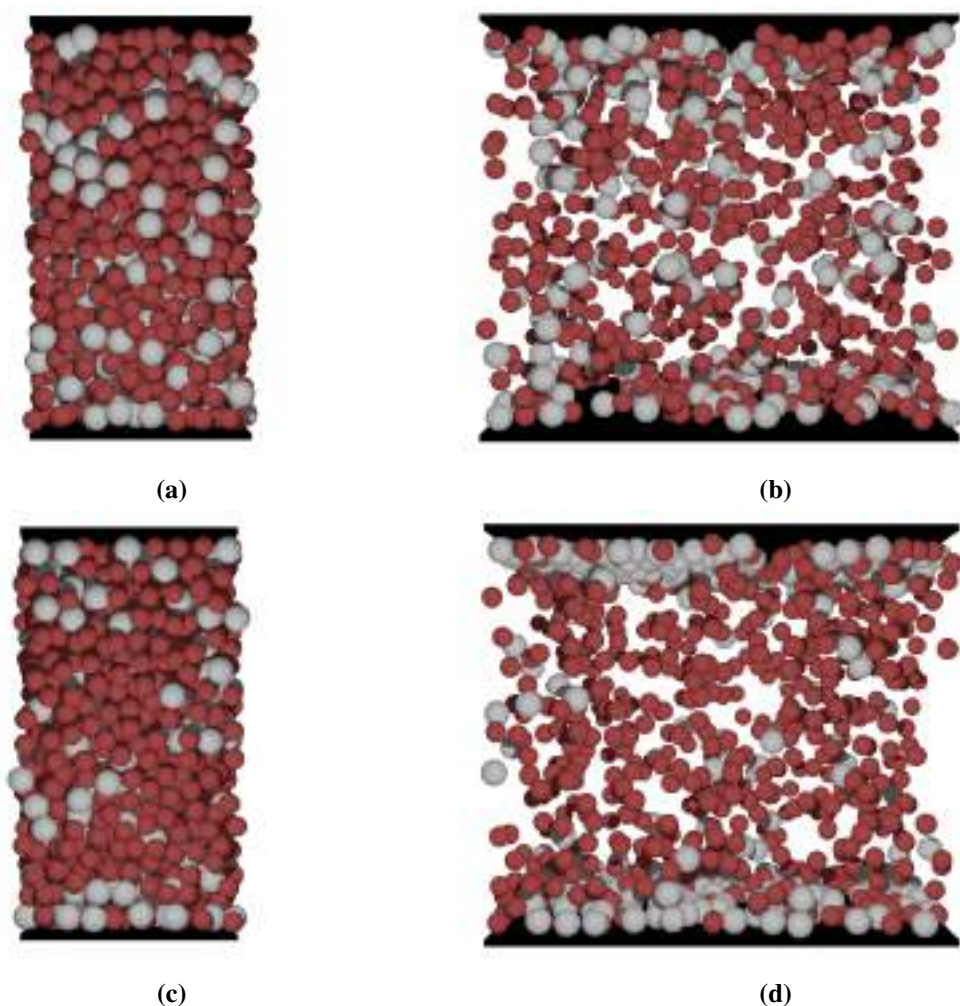


Fig. 6.3: Configuraciones moleculares obtenidas mediante simulaciones para un fluido binario (modelo SW) confinado entre paredes planas a $T^* = 2.0$, $H^* = 15.0$, $\sigma_A^* = 1.0$ y $\sigma_B^* = 0.8$. Panel (a) $\epsilon_{w,A}^* = 9$, $\epsilon_{w,B}^* = 6$, $\lambda_w = 0.2453$ y $\eta = 0.3598$. Panel (b) Condiciones del Panel (a) con $\eta = 0.0373$. Panel (c) $\epsilon_{w,A}^* = 12$, $\epsilon_{w,B}^* = 6$, $\lambda_w = 0.2453$ y $\eta = 0.3621$. Panel (d) Condiciones del Panel (c) con $\eta = 0.0346$.

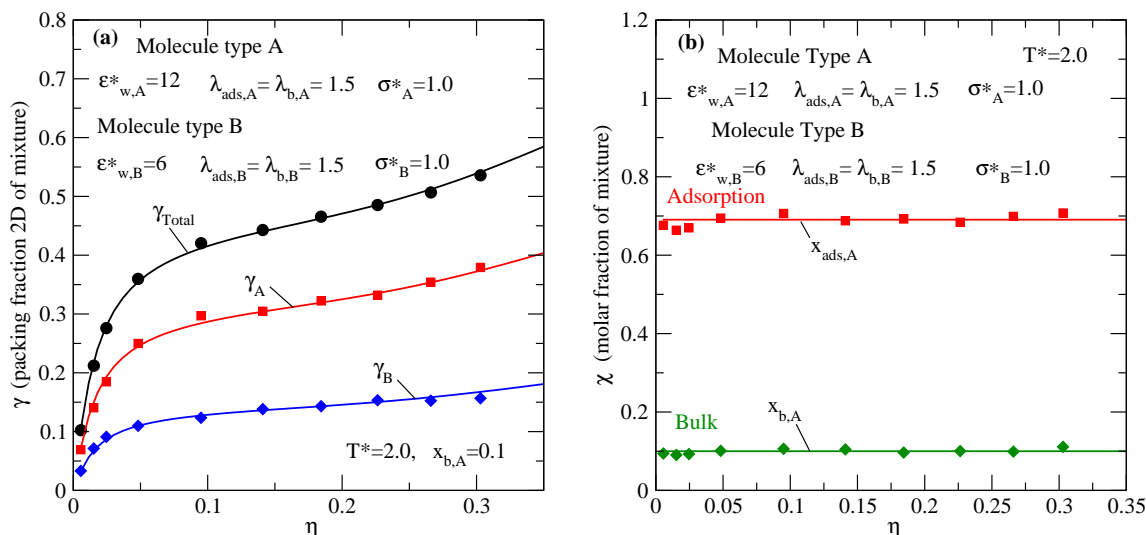


Fig. 6.4: Isotermas de adsorción de la mezcla binaria con relación de diámetros $\sigma_B = 0.8\sigma_A$, energías de interacción $\epsilon_{w,A}^* = 12$, $\epsilon_{w,B}^* = 9$ a $T^* = 2.0$, $x_{b,A} = 0.1$ y $\lambda_w = 0.2453$. Panel (a): Fracción de empaquetamiento superficial (γ) en función de la fracción de empaquetamiento de bulto (η) para una composición fija $x_A = 0.1$. Panel (b): Composición final de la mezcla en las fases de bulto y adsorbida en el mismo rango de η . Los símbolos representan resultados de simulación molecular y las líneas continuas las predicciones de la teoría SAFT-VR-2D.

6.4.2 Predicción de Isotermas de Adsorción para mezclas binarias

Con el fin de analizar el efecto de los parámetros del modelo sobre las isotermas de adsorción, se llevará a cabo un estudio sistemático variando dos factores fundamentales: la energía de interacción pared-partícula en ambos componentes ($\epsilon_{w,A}^*$, $\epsilon_{w,B}^*$) y el diámetro reducido del componente B (σ_B^*). Este análisis permitirá caracterizar cómo la competencia entre la selectividad energética y el efecto de tamaño modifica el comportamiento del fluido confinado en condiciones de equilibrio.

En la Fig. 6.4 se presentan las isotermas de adsorción, expresadas como la fracción de empaquetamiento superficial en dos dimensiones ($\gamma = \frac{\pi}{4}\rho_{2D}(x_{ads,A}\sigma_A^2 + x_{ads,B}\sigma_B^2)$) en función de la fracción de empaquetamiento del fluido en bulto (η), a una temperatura reducida de $T^* = 2.0$. La isoterma corresponde a una mezcla de composición constante en la fase de bulto, fijada en una fracción molar de $x_{b,A} = 0.1$. Como se observa en la Fig. 6.4(a), existe una excelente concordancia entre los resultados obtenidos mediante simulación molecular (símbolos) y las predicciones de la teoría SAFT-VR-2D (líneas continuas). Por otro lado, la Fig. 6.4(b) ilustra la composición final de la simulación tanto para la fase de bulto como para el fluido adsorbido. En el caso de la fase de bulto, se logró mantener una composición constante, aproximada a $x_{b,A} = 0.1$, a lo largo de todo el rango de fracciones de empaquetamiento estudiado ($0 < \eta < 0.3$). Como se aprecia en la figura, la comparación entre las predicciones de la teoría SAFT-VR-2D y los datos de simulación molecular respecto a la fracción de empaquetamiento del fluido adsorbido exhibe

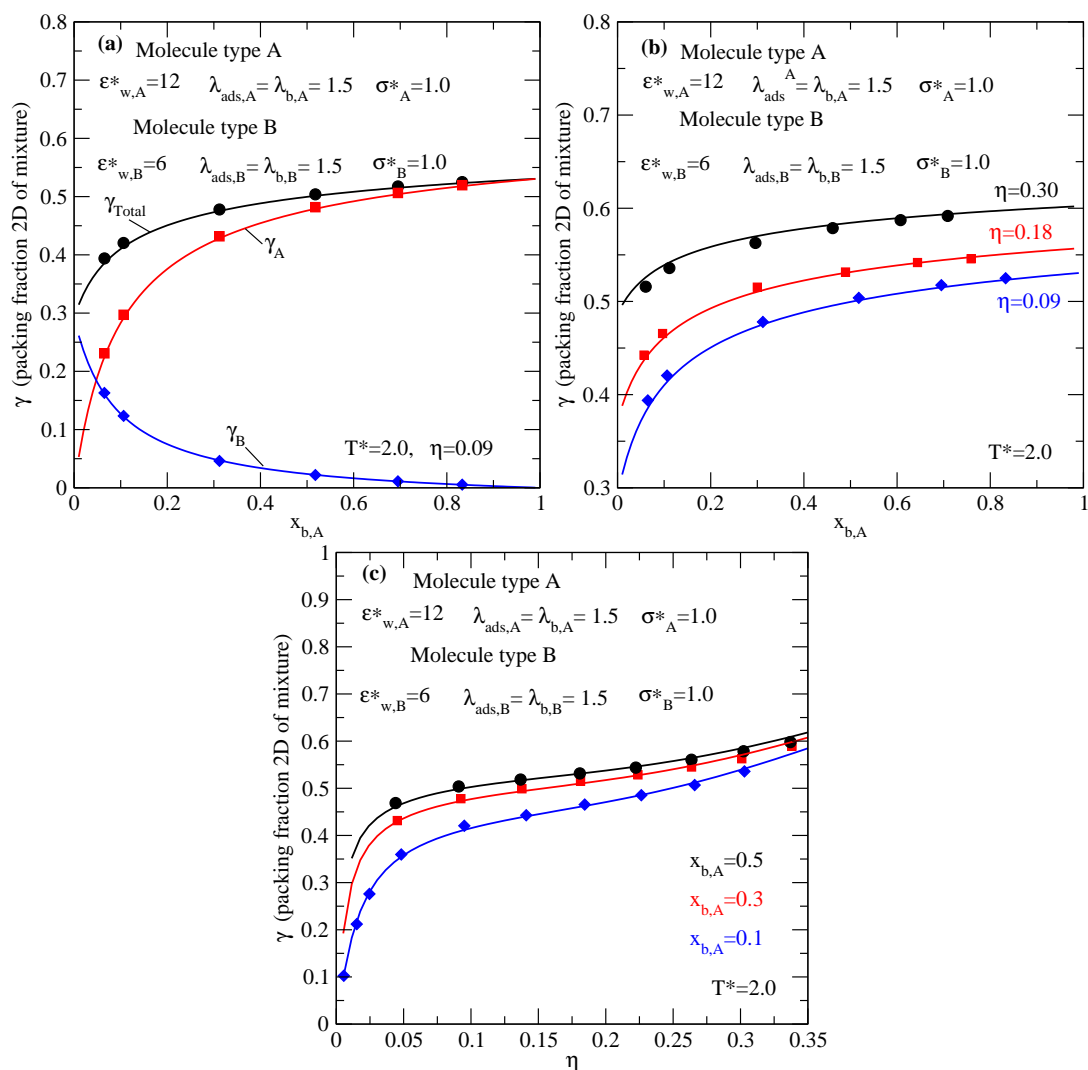


Fig. 6.5: Isothermas de adsorción para mezclas binarias bajo distintas condiciones de composición y densidad en la fase de bulto a $T^* = 2.0$ y $\lambda_w = 0.2453$. Panel (a): Adsorción por componente a fracción de empaquetamiento constante ($\eta = 0.09$) variando la composición del bulto ($x_{b,A}$). Panel (b): Adsorción total en función de la composición para diferentes valores de $\eta = 0.09, 0.18, 0.30$. Panel (c): Isothermas de adsorción en función de η para diversas composiciones de la mezcla ($x_{b,A} = 0.1, 0.3, 0.5$). Los símbolos representan los resultados de simulación molecular y las líneas continuas las predicciones de la teoría SAFT-VR-2D.

una excelente concordancia, lo cual demuestra la robustez del modelo teórico para predecir el comportamiento del sistema en estas condiciones de confinamiento.

En la Fig. 6.5 se presentan los resultados obtenidos al variar la composición y la densidad de la fase de bulto. En el panel (a), los resultados se muestran manteniendo la fracción de empaquetamiento constante en $\eta = 0.09$ mientras se varía la composición del bulto ($x_{b,A}$); aquí se exhiben las fracciones de empaquetamiento del fluido adsorbido tanto por componente como

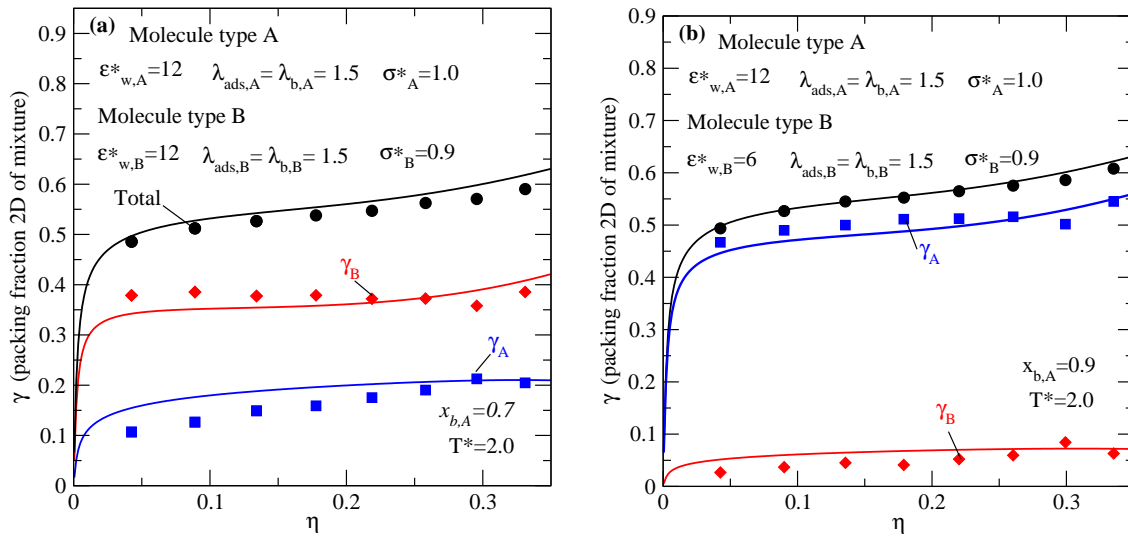


Fig. 6.6: Isothermas de adsorción para mezclas binarias con disparidad de diámetros ($\sigma_B = 0.9\sigma_A$) a $T^* = 2.0$ y $\lambda_w = 0.2453$. Panel (a): Efecto del tamaño bajo condiciones de interacción pared-partícula idénticas ($\varepsilon_{w,A}^* = \varepsilon_{w,B}^* = 12$). Panel (b): Adsorción por componente y total con selectividad energética diferenciada ($\varepsilon_{w,A}^* = 12$, $\varepsilon_{w,B}^* = 6$). Los símbolos representan los resultados de simulación molecular, mientras que las líneas continuas corresponden a las predicciones de la teoría SAFT-VR-2D.

el valor total del sistema. Como se puede apreciar, existe una excelente concordancia entre las predicciones de la teoría SAFT-VR-2D y los datos de simulación molecular.

Por su parte, el panel (b) muestra la adsorción total en función de la composición de la fase de bulo para distintos valores de η , donde nuevamente se observa una elevada precisión entre la teoría y la simulación. Finalmente, en el panel (c) se presentan las isothermas de adsorción en función de la fracción de empaquetamiento η para diversas composiciones de la mezcla. Al igual que en los casos anteriores, el modelo teórico predice de forma satisfactoria los resultados obtenidos mediante simulación, validando su capacidad descriptiva en todo el rango de condiciones explorado.

En la Fig. 6.6 se presentan los resultados de las isothermas de adsorción para mezclas binarias con componentes de diferente tamaño ($\sigma_B = 0.9\sigma_A$) bajo dos condiciones de interacción pared-partícula. En el panel (a), donde la afinidad energética es equivalente para ambas especies ($\varepsilon_{w,A}^* = \varepsilon_{w,B}^* = 12$), se explora el efecto exclusivo del tamaño en el proceso de adsorción. Los resultados indican una mayor adsorción del componente de menor diámetro, lo cual evidencia una preferencia por el empaquetamiento más eficiente de las partículas más pequeñas en la región confinada.

Por otro lado, en el panel (b) se muestran los resultados para un sistema con selectividad energética diferenciada ($\varepsilon_{w,A}^* = 12$ y $\varepsilon_{w,B}^* = 6$). En este escenario, la cantidad adsorbida del componente de mayor diámetro resulta ser aproximadamente igual a la adsorción total del

sistema. Esto demuestra que, ante una diferencia marcada en la afinidad con la pared, el efecto energético prevalece sobre el efecto de tamaño, determinando la composición de la fase adsorbida.

6.5 Conclusiones

En este capítulo se ha presentado un estudio detallado del modelo SAFT-VR-2D aplicado a la adsorción de mezclas binarias de partículas no asociantes confinadas entre superficies planas. La teoría se formuló de manera general, incorporando contribuciones ideales, de monómeros, cadenas, y correcciones perturbativas que permiten describir con precisión sistemas con interacciones atractivas.

Las simulaciones Monte Carlo implementadas en el ensamble de Gibbs permitieron validar rigurosamente el modelo teórico, especialmente en lo referente a perfiles de densidad, fracción de empaquetamiento bidimensional y fracción molar en la región adsorbida. Los resultados mostraron que el modelo SAFT-VR-2D es capaz de reproducir el comportamiento observado en sistemas con diferencias significativas de afinidad pared-partícula, prediciendo muy bien el comportamiento de las isothermas.

En particular, se demostró que al aumentar la afinidad de una de las especies (tipo A) con la pared, el modelo captura el incremento en la cantidad adsorbida de la mezcla en la región cercana a la superficie. Esta capacidad predictiva posiciona al modelo SAFT-VR-2D como una herramienta teórica robusta para el estudio de fenómenos de adsorción en mezclas, con posibles aplicaciones en selectividad.

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo se ha abordado el estudio teórico y computacional del fenómeno de adsorción de fluidos asociativos y no asociativos sobre materiales porosos, mediante el desarrollo y aplicación de la teoría 2D-SAFT-VR Mie y su validación con respecto a simulaciones moleculares del tipo Monte Carlo y datos experimentales. A lo largo de los capítulos que conforman esta tesis, se establecieron los fundamentos físicos, termodinámicos y estadísticos que permiten comprender y predecir el comportamiento de sistemas adsorbentes, tanto para fluidos puros como para mezclas. Las conclusiones generales de cada capítulo de nuestra investigación son las siguientes:

- Se introdujeron los conceptos esenciales para la caracterización del fenómeno de adsorción física, incluyendo desorción, área superficial y clasificación de poros. Se discutió el equilibrio de fases entre la región adsorbida y el bulto, y se presentaron las principales isothermas de adsorción según la clasificación IUPAC. Esta base conceptual permitió establecer el marco termodinámico que fundamenta el uso de modelos estadísticos para el análisis de procesos de adsorción.
- Se presentó una formulación clásica de la mecánica estadística aplicada a sistemas adsorbentes. Se modeló el sistema como la interacción entre un fluido y una pared atractiva, desarrollando expresiones para la energía libre y el potencial químico. Además, se implementó la simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs para analizar la distribución de partículas y calcular perfiles de densidad, mostrando su utilidad como herramienta de validación para teorías estadísticas.
- Se desarrolló el enfoque teórico 2D-SAFT-VR Mie para modelar la adsorción de fluidos sobre superficies planas. El modelo incluye las contribuciones ideal, monomérica, de cadena y términos de perturbación de primer y segundo orden. Las predicciones obtenidas

se validaron frente a simulaciones MC, mostrando una excelente predicción en isothermas. Esta validación confirmó la aplicabilidad del modelo a sistemas con confinamiento.

- Se aplicó el modelo 2D-SAFT-VR Mie para estudiar la adsorción de fluidos reales no asociantes (CH_4 , CO_2 , N_2 , SO_2) y asociantes (H_2O) sobre materiales porosos. Se establecieron correspondencias cuantitativas entre teoría y datos experimentales, logrando ajustar parámetros como el área superficial específica y la energía de interacción pared-partícula. El modelo reprodujo correctamente la forma de las isothermas y, en el caso del agua, capturó adecuadamente el comportamiento en materiales funcionalizados como MOFs. Se discutieron las limitaciones del modelo a bajas presiones y su posible extensión mediante DFT.
- Se empleó el enfoque SAFT-VR-2D al caso de mezclas binarias de partículas no asociantes con distinta afinidad por la pared. Se formularon las reglas de combinación para interacciones cruzadas y se compararon los resultados teóricos con simulaciones GEMC. Las predicciones capturaron correctamente las isothermas de adsorción y la distribución de especies en función de su afinidad con la pared, validando la capacidad del modelo para describir fenómenos selectivos de adsorción en mezclas.

Los resultados obtenidos en esta tesis muestran que la teoría 2D-SAFT-VR Mie constituye una herramienta teórica confiable para el estudio del comportamiento de fases de fluidos bajo condiciones de confinamiento, tanto en fluidos puros como en mezclas. Su capacidad para describir con precisión las propiedades termodinámicas bajo confinamiento abre nuevas posibilidades para el diseño y la optimización de materiales porosos aplicados a la separación de gases y líquidos, el almacenamiento de dióxido de carbono y procesos catalíticos. Entre las perspectivas de investigación que se desprenden de esta tesis de maestría se destacan las siguientes:

- Extender la teoría 2D-SAFT-VR Mie para incluir efectos cuánticos, lo cual permitiría describir la adsorción de fluidos cuánticos como el hidrógeno y el helio a bajas temperaturas y altas densidades, donde los efectos cuánticos se vuelven significativos y las aproximaciones clásicas resultan insuficientes.
- Ampliar la teoría 2D-SAFT-VR Mie y los métodos de simulación molecular presentados en este trabajo para el estudio de fenómenos superficiales en poros, tales como la condensación y evaporación capilar, las transiciones de capa (layering transitions) y la tensión superficial de fluidos tanto en bulto como en confinamiento. Para esta extensión se pueden emplear resultados previos obtenidos mediante la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) para la adsorción de agua en poros tipo rendija [80, 95–97, 32].

- Extender la teoría 2D-SAFT-VR Mie a sistemas multicomponente más complejos, incluyendo mezclas ternarias, con el objetivo de evaluar la viabilidad de procesos de separación selectiva de gases como $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$ en materiales adsorbentes porosos, tales como carbones activados y estructuras tipo MOF.
- Validar la teoría 2D-SAFT-VR Mie mediante la comparación con resultados experimentales obtenidos en el laboratorio de la UAM Unidad Iztapalapa. En particular, se propone extender la teoría actual a superficies cilíndricas y realizar cálculos de isothermas de adsorción y calores isostéricos para compararlos con mediciones experimentales de fluidos de interés, como dióxido de carbono y metano, en materiales tipo SBA-15 y sus modificaciones. Este material presenta una estructura porosa cilíndrica que favorece la adsorción selectiva de fluidos de interés.
- Otros materiales de interés experimental en el laboratorio de Fisicoquímica de Superficies son los MOFs: UiO-67, UiO-66, HKUST-1 y MOF-801, los cuales han mostrado gran relevancia en la adsorción de dióxido de carbono, hidrógeno y dióxido de azufre, debido a su alta capacidad adsorbente, bajo costo de síntesis y alto rendimiento. Una perspectiva importante consiste en modificar la geometría de la pared adsorbente dentro del marco de la teoría 2D-SAFT-VR Mie y DFT para realizar cálculos de isothermas de adsorción que puedan compararse directamente con resultados experimentales obtenidos en el laboratorio.

En conjunto, esta tesis sienta las bases teóricas y computacionales necesarias para abordar con mayor profundidad el fenómeno de adsorción en medios confinados, proporcionando un marco metodológico sólido con alto potencial de aplicación en física, ciencia de materiales, ingeniería química y tecnologías ambientales.

Apéndice A

Equilibrio liquido-vapor de fluidos reales

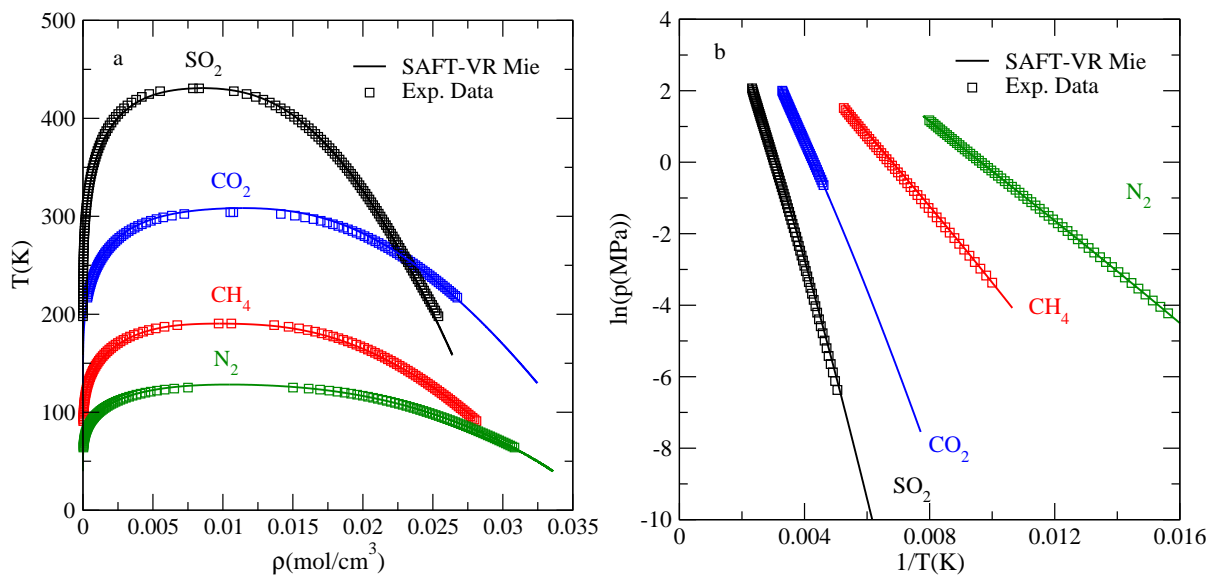


Fig. A.1: Panel (a): Curvas de coexistencia líquido-vapor para dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), nitrógeno (N₂) y dióxido de azufre (SO₂), determinadas mediante el modelo SAFT-VR Mie, comparadas con datos experimentales. Panel (b): Las mismas curvas mostradas en el panel (a), pero representadas en el plano presión de vapor versus temperatura. Las líneas continuas corresponden a las predicciones teóricas obtenidas con el modelo SAFT-VR Mie [30], mientras que los símbolos vacíos representan datos experimentales tomados de la Ref. [98].

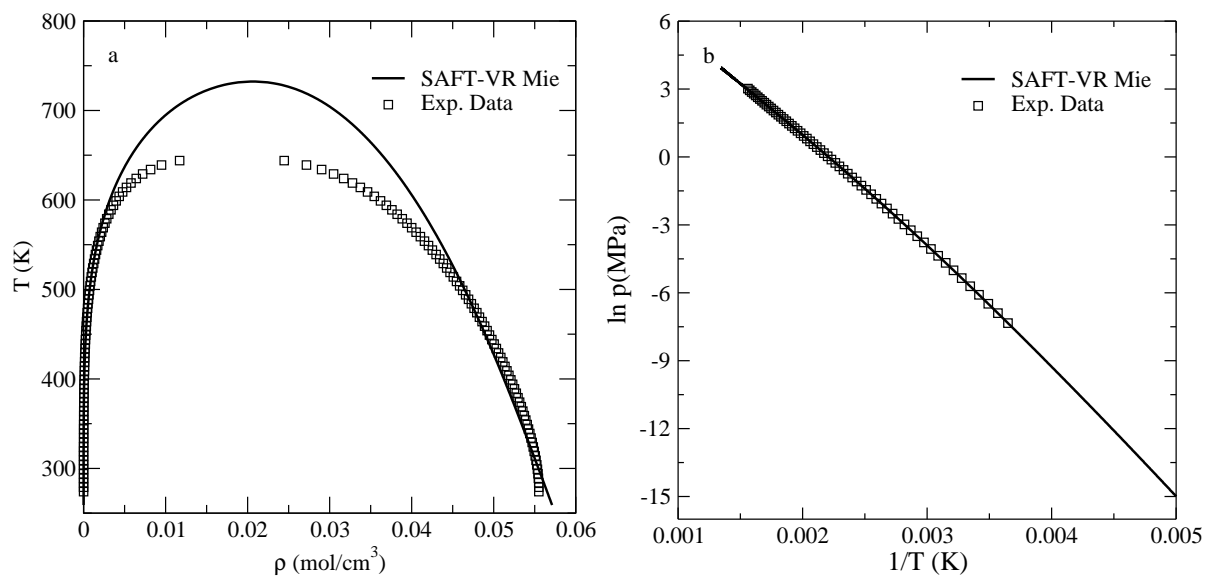


Fig. A.2: Panel (a): Curvas de coexistencia líquido-vapor para agua obtenidas con el modelo SAFT-VR Mie utilizando el modelo de cuatro sitios, comparadas con datos experimentales. Panel (b): Las mismas curvas del panel (a), representadas en el plano presión de vapor versus temperatura. Las líneas continuas representan las predicciones teóricas del modelo SAFT-VR Mie [30], mientras que los símbolos vacíos corresponden a datos experimentales extraídos de la Ref. [98].

Apéndice B

Ajuste de parámetros moleculares y función objetivo

Con el objetivo de cuantificar el grado de concordancia entre las predicciones del modelo 2D-SAFT-VR Mie y los datos experimentales de adsorción, se realizó un ajuste numérico de los parámetros moleculares de interacción fluido–pared. En particular, se optimizaron el parámetro de energía de interacción pared-partícula (ϵ_w) y el área superficial específica (a_s) de los materiales adsorbentes.

Para llevar a cabo este ajuste, se utilizó el algoritmo de Levenberg–Marquardt, el cual es un método iterativo ampliamente utilizado para resolver problemas de minimización no lineal de tipo *least-squares*. Este algoritmo combina la eficiencia del método del gradiente descendente con la rapidez de convergencia del método de Gauss–Newton, siendo especialmente efectivo para el ajuste de modelos teóricos a datos experimentales.

La función objetivo utilizada en la optimización está dada por:

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^2 \frac{w_i}{N_{\text{data}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{data}}} \left[\frac{\Gamma_k^{\text{exp}} - \Gamma_k^{\text{calc}}}{\Gamma_k^{\text{exp}}} \right]^2, \quad (\text{B.1})$$

donde N_{data} es el número total de puntos experimentales disponibles, Γ_k^{exp} y Γ_k^{calc} son, respectivamente, la cantidad de adsorbato obtenida experimentalmente y calculada mediante el modelo para el punto k , w_i son factores de ponderación asignados a cada conjunto de datos. En este estudio, se utilizaron $w_1 = 1$ y $w_2 = 10$ para enfatizar el peso relativo entre diferentes series de datos experimentales (por ejemplo, entre diferentes temperaturas o condiciones de presión).

Además de la función objetivo, se calculó el Desvío Relativo Absoluto Promedio (Average Absolute Relative Deviation, AARD) como una métrica para evaluar cuantitativamente la

precisión del modelo ajustado. Este valor se expresa como porcentaje y se define por,

$$\text{AARD}(\%) = \frac{100}{N_{\text{data}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{data}}} \left| \frac{\Gamma_k^{\text{exp}} - \Gamma_k^{\text{calc}}}{\Gamma_k^{\text{exp}}} \right|. \quad (\text{B.2})$$

Esta métrica permite comparar de forma homogénea la precisión de las predicciones del modelo para diferentes sistemas y condiciones, siendo una herramienta estándar para validar ajustes numéricos en modelos termodinámicos.

Los resultados detallados de los valores de AARD obtenidos para cada sistema estudiado se presentan y se utilizaron como criterio principal para seleccionar los parámetros óptimos que se reportan en las Tabla 5.2.

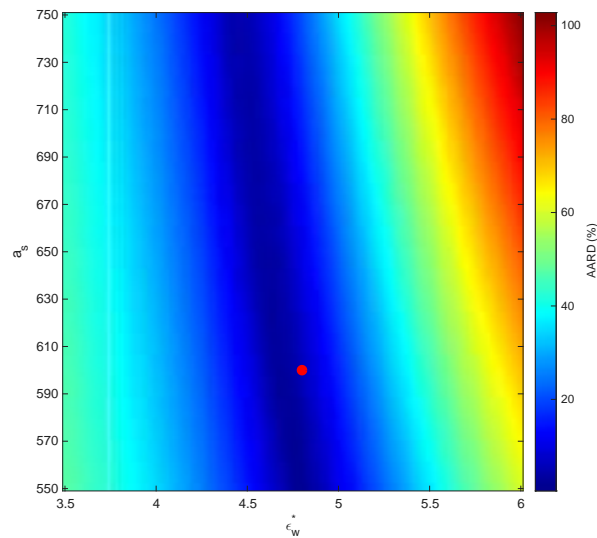


Fig. B.1: Porcentaje de AARD obtenido del ajuste de los parámetros intermoleculares (a_s y ϵ_w^*) mediante el modelo 2D-SAFT-VR Mie con datos experimentales de adsorción de dióxido de carbono en carbón activado C141-S a $T = 323$ [74]. El punto rojo indica los valores óptimos reportados en la Tabla 5.2.

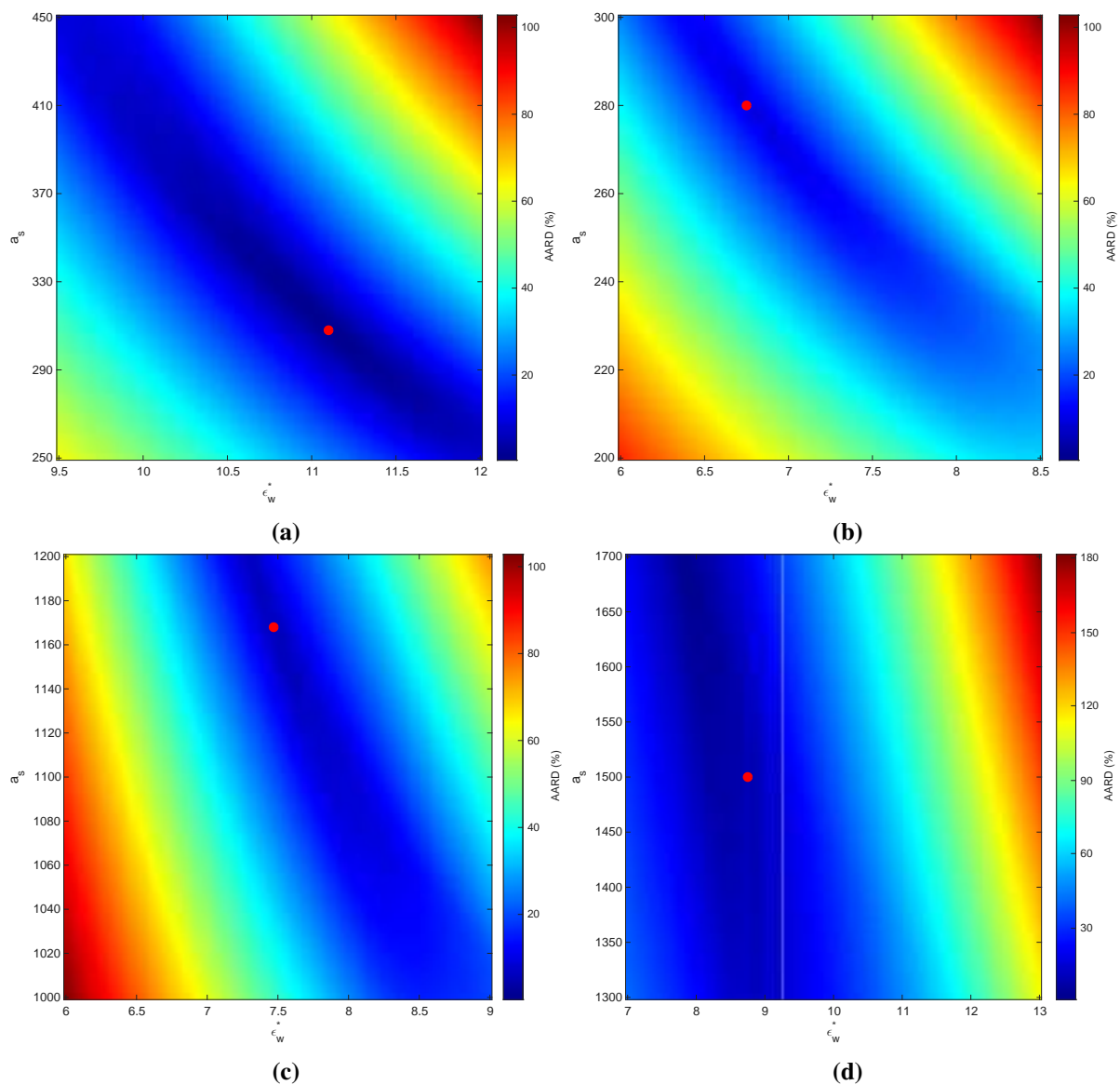


Fig. B.2: Porcentaje de AARD obtenido del ajuste de los parámetros intermoleculares (a_s y ϵ_w^*) mediante el modelo 2D-SAFT-VR Mie con datos experimentales de adsorción de metano. Panel (a): carbón activado derivado de hueso de dátil a $T = 318.15$ K [71]. Panel (b): láminas de grafeno a $T = 273.15$ K [72]. Panel (c): carbón activado AC-01 a $T = 273.15$ K [72]. Panel (d): carbón activado DF-AC a $T = 313.15$ K [86, 87]. En todos los casos, el punto rojo indica los valores óptimos reportados en la Tabla 5.2.

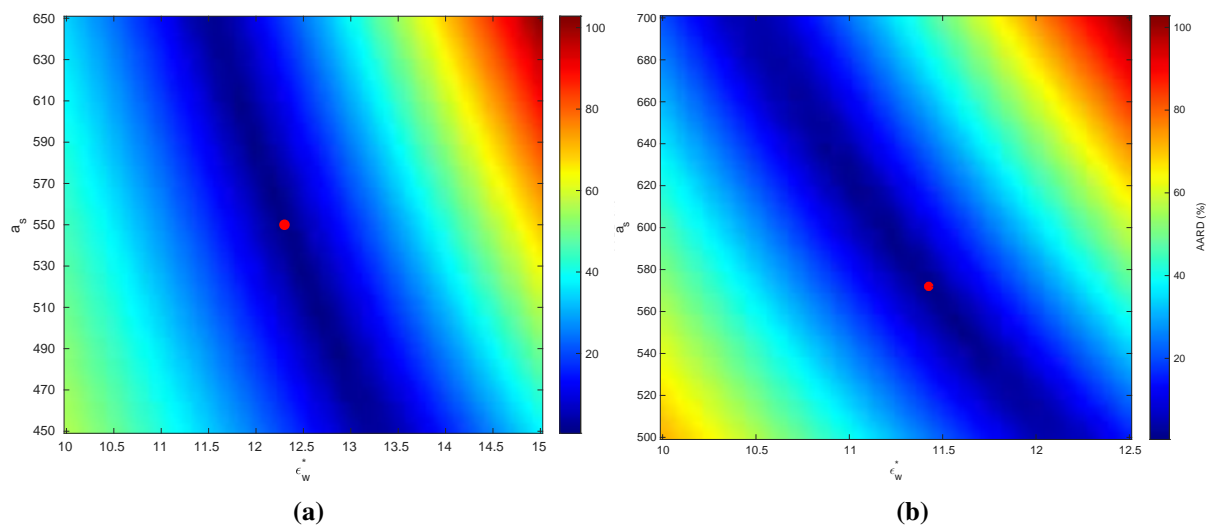


Fig. B.3: Porcentaje de AARD obtenido del ajuste de los parámetros intermoleculares (a_s y ϵ_w^*) con el modelo 2D-SAFT-VR Mie y los datos experimentales de adsorción de nitrógeno. Panel (a): zeolita LiX a $T = 308$ K [76]. Panel (b): carbón activado (Calgon Co.) a $T = 303.15$ K [77]. En ambos casos, el punto rojo indica los valores óptimos reportados en la Tabla 5.2.

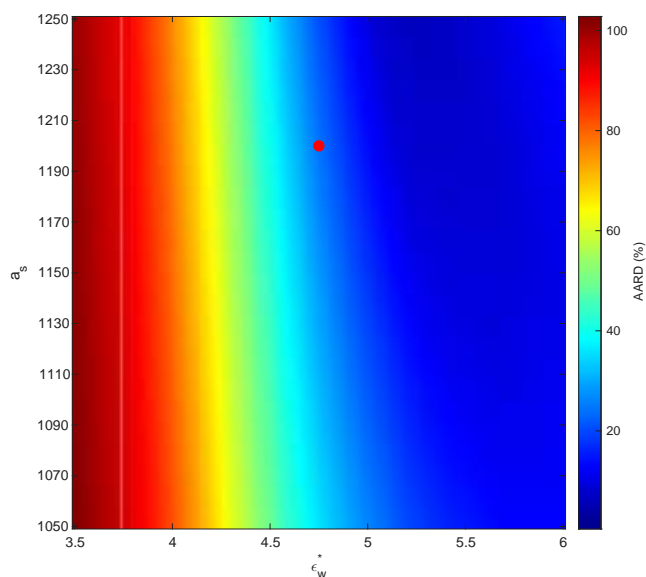


Fig. B.4: Porcentaje de AARD obtenido del ajuste de los parámetros intermoleculares (a_s y ϵ_w^*) mediante el modelo 2D-SAFT-VR Mie con datos experimentales de adsorción de dióxido de azufre en carbón activado C141-S a $T = 323$ [74]. El punto rojo indica los valores óptimos reportados en la Tabla 5.2.

Referencias

- [1] Andrzej Patrykiewicz, Stefan Sokolowski, and Orest Pizio. *Statistical Surface Thermodynamics*, page 883–1253. John Wiley Sons, Ltd, 2016. doi:[10.1002/9783527680580.ch46](https://doi.org/10.1002/9783527680580.ch46).
- [2] Xiaoyu Han, Fei Wang, Yan Zhao, Junping Meng, Guangyan Tian, Lijuan Wang, and Jinsheng Liang. Recycling of iron ore tailings into magnetic nanoparticles and nanoporous materials for the remediation of water, air and soil: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 21: 1005–1028, 2022. doi:[10.1007/s10311-022-01541-7](https://doi.org/10.1007/s10311-022-01541-7).
- [3] GQ Max Lu and Xiu Song Zhao. *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, volume 4. World Scientific, 2004. doi:[10.1142/p181](https://doi.org/10.1142/p181).
- [4] M. Thommes and C. Schlumberger. Characterization of nanoporous materials. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 12:137–162, 2021. doi:[10.1146/annurev-chembioeng-061720-081242](https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-061720-081242).
- [5] Suleiman Gani Musa, Zulkifli Merican Aljunid Merican, and Abdurrashid Haruna. Investigation of isotherms and isosteric heat of adsorption for PW11@HKUST-1 composite. *J. Solid State Chem.*, 314:123363, 2022. doi:[10.1016/j.jssc.2022.123363](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123363).
- [6] Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40:1361–1403, 1918. doi:[10.1021/ja02242a004](https://doi.org/10.1021/ja02242a004).
- [7] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309–319, 1938. doi:[10.1021/ja01269a023](https://doi.org/10.1021/ja01269a023).
- [8] Ralph Howard Fowler. *Statistical Thermodynamics*. CUP Archive, 1939.
- [9] Terrell L Hill. Statistical mechanics of multimolecular adsorption. I. *J. Chem. Phys.*, 14: 263–267, 1946. doi:[10.1063/1.1724129](https://doi.org/10.1063/1.1724129).
- [10] George Halsey. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *J. Chem. Phys.*, 16:931–937, 1948. doi:[10.1063/1.1746689](https://doi.org/10.1063/1.1746689).
- [11] Walter G Chapman, Keith E Gubbins, George Jackson, and Maciej Radosz. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilib.*, 52:31–38, 1989. doi:[10.1016/0378-3812\(89\)80308-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80308-5).
- [12] Stanley H. Huang and Maciej Radosz. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29:2284–2294, 1990. doi:[10.1021/ie00107a014](https://doi.org/10.1021/ie00107a014).
- [13] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson, and A. N. Burgess. SAFT for chain molecules with attractive potentials of variable range. *J. Chem. Phys.*, 106: 4168–4186, 1997. doi:[10.1063/1.473101](https://doi.org/10.1063/1.473101).

- [14] A. Galindo, L. A. Davies, A. Gil-Villegas, and G. Jackson. The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range. *Mol. Phys.*, 93:241–252, 1998. doi:[10.1080/002689798169249](https://doi.org/10.1080/002689798169249).
- [15] Fernando Del Rio and Alejandro Gil Villegas. Monolayer adsorption of the square-well fluid of variable range. *J. Phys. Chem.*, 95:787–792, 1991. doi:[10.1021/j100155a056](https://doi.org/10.1021/j100155a056).
- [16] A. Martínez, M. Castro, C. McCabe, and A. Gil-Villegas. Predicting adsorption isotherms using a two-dimensional statistical associating fluid theory. *J. Chem. Phys.*, 126:074707, 2007. doi:[10.1063/1.2483505](https://doi.org/10.1063/1.2483505).
- [17] G. Jiménez, S. Santillán, C. Avendaño, M. Castro, and A. Gil-Villegas. Molecular thermodynamics of adsorption using discrete-potential systems. *Oil Gas Sci. Technol.*, 63:329–341, 2008. doi:[10.2516/ogst:2008027](https://doi.org/10.2516/ogst:2008027).
- [18] M. Castro, J.L. Mendoza de la Cruz, E. Buenrostro-González, S. Lopéz-Ramírez, and A. Gil-Villegas. Predicting adsorption isotherms of asphaltenes in porous materials. *Fluid Phase Equilib.*, 87:113–119, 2009. doi:[10.1016/j.fluid.2009.08.009](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.08.009).
- [19] M. Castro, A. Martínez, and A. Gil-Villegas. Modelling adsorption isotherms of binary mixtures of carbon dioxide, methane and nitrogen. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 29:59–70, 2011. doi:[10.1260/0263-6174.29](https://doi.org/10.1260/0263-6174.29).
- [20] V. M. Trejos, M. Becerra, S. Figueroa-Gerstenmaier, and A. Gil-Villegas. Theoretical modelling of adsorption of hydrogen onto graphene, MOFs and other carbon-based substrates. *Mol. Phys.*, 112:2330–2338, 2014. doi:[10.1080/00268976.2014.903591](https://doi.org/10.1080/00268976.2014.903591).
- [21] A. Yañez-Aulestia, V. M. Trejos, J. M. Esparza-Schulz, I. A. Ibarra, and E. Sánchez-González. Chemically modified HKUST-1(Cu) for gas adsorption and separation: Mixed-Metal and hierarchical porosity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16:65581–65591, 2024. doi:[10.1021/acsami.4c15059](https://doi.org/10.1021/acsami.4c15059).
- [22] Luís F. M. Franco, Ioannis G. Economou, and Marcelo Castier. Statistical mechanical model for adsorption coupled with SAFT-VR Mie equation of state. *Langmuir*, 33:11291–11298, 2017. doi:[10.1021/acs.langmuir.7b02686](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02686).
- [23] Isa S. Araújo and Luís F.M. Franco. A model to predict adsorption of mixtures coupled with SAFT-VR Mie equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, 496:61–68, 2019. doi:[10.1016/j.fluid.2019.05.021](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.05.021).
- [24] Harry Cárdenas and Erich A. Müller. Extension of the SAFT-VR-Mie equation of state for adsorption. *J. Mol. Liq.*, 294:111639, 2019. doi:[10.1016/j.molliq.2019.111639](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111639).
- [25] Ahmed AlYazidi, Luís F.M. Franco, Ioannis G. Economou, and Marcelo Castier. Modeling confined fluids with the multicomponent potential theory of adsorption and the SAFT-VR Mie equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, 534:112941, 2021. doi:[10.1016/j.fluid.2021.112941](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.112941).
- [26] M.M. Dubinin. Generalization of the theory of volume filling of micropores to non-homogeneous microporous structures. *Carbon*, 23:373–380, 1985. doi:[10.1016/0008-6223\(85\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(85)90029-6).
- [27] William A. Steele. The physical interaction of gases with crystalline solids: I. Gas-Solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. *Surface Science*, 36:317–352, 1973. doi:[10.1016/0039-6028\(73\)90264-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90264-1).

- [28] Alexander A. Shapiro and Erling H. Stenby. Potential Theory of Multicomponent Adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 201:146–157, 1998. doi:[10.1006/jcis.1998.5424](https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5424).
- [29] Rodrigo Kraemer T, Harry Cárdenas, and Andrés Mejía. Adsorption modeling of non-quantum and quantum fluids under confinement. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 78:325–332, 2024. doi:[10.1016/j.ijhydene.2024.06.295](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.295).
- [30] Thomas Lafitte, Anastasia Apostolakou, Carlos Avendaño, Amparo Galindo, Claire S Adjiman, Erich A Müller, and George Jackson. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments. *J. Chem. Phys.*, 139:154504, 2013. doi:[10.1063/1.4819786](https://doi.org/10.1063/1.4819786).
- [31] G. C.-Villalobos, S. Ravipati, A. J. Haslam, G. Jackson, J. Suaste, and A. Gil-Villegas. Modelling adsorption using an augmented two-dimensional statistical associating fluid theory: 2D-SAFT-VR Mie. *Mol. Phys.*, 117:3770–3782, 2019. doi:[10.1080/00268976.2019.1665724](https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1665724).
- [32] V. M. Trejos, O. Pizio, and S. Sokolowski. Adsorption and phase behavior of water-like fluid models with square-well attraction and site-site association in slit-like pores: Density functional approach. *J. Chem. Phys.*, 149:134701, 2018. doi:[10.1063/1.5047018](https://doi.org/10.1063/1.5047018).
- [33] A. Martínez, V. M. Trejos, and A. Gil-Villegas. Predicting adsorption isotherms for methanol and water onto different surfaces using the SAFT-VR-2D approach and molecular simulation. *Fluid Phase Equilib.*, 449:207–216, 2017. doi:[10.1016/j.fluid.2017.06.025](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.06.025).
- [34] Johannes Kern and Monika Johannsen. Modeling adsorption on energetically heterogeneous surfaces with an extended SAFT-VR approach. *J. Supercrit. Fluids.*, 133:70–76, 2018. doi:[10.1016/j.supflu.2017.07.014](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.014).
- [35] Walter G Chapman, Keith E Gubbins, George Jackson, and Maciej Radosz. New reference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29:1709–1721, 1990. doi:[10.1021/ie00104a021](https://doi.org/10.1021/ie00104a021).
- [36] John A Barker and Douglas Henderson. Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids. *J. Chem. Phys.*, 47:4714–4721, 1967. doi:[10.1063/1.1701689](https://doi.org/10.1063/1.1701689).
- [37] John Adair Barker and Douglas Henderson. Perturbation theory and equation of state for fluids: The square-well potential. *J. Chem. Phys.*, 47:2856–2861, 1967. doi:[10.1063/1.1712308](https://doi.org/10.1063/1.1712308).
- [38] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, 35:19–34, 1984. doi:[10.1007/BF01017362](https://doi.org/10.1007/BF01017362).
- [39] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *J. Stat. Phys.*, 35:35–47, 1984. doi:[10.1007/BF01017363](https://doi.org/10.1007/BF01017363).
- [40] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. *J. Stat. Phys.*, 42:459–476, 1986. doi:[10.1007/BF01127721](https://doi.org/10.1007/BF01127721).
- [41] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *J. Stat. Phys.*, 42:477–492, 1986. doi:[10.1007/BF01127722](https://doi.org/10.1007/BF01127722).

- [42] J. Rouquerol, F. Rouquerol, and K. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, 1998. doi:[10.1016/B978-0-12-598920-6.X5000-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-598920-6.X5000-3).
- [43] K. S. W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, 57:603–619, 1985. doi:[10.1351/pac198557040603](https://doi.org/10.1351/pac198557040603).
- [44] D. H. Everett. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix ii: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 31:577–638, 1972. doi:[10.1351/pac197231040577](https://doi.org/10.1351/pac197231040577).
- [45] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, and Kenneth 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.*, 87:1051–1069, 2015. doi:[10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117).
- [46] A. L. Myers and J. M. Prausnitz. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal*, 11:121–127, 1965. doi:[10.1002/aic.690110125](https://doi.org/10.1002/aic.690110125).
- [47] Duong D Do. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, volume 2. World Scientific, 1998. doi:[10.1142/p111](https://doi.org/10.1142/p111).
- [48] Kenichi Kinugawa and Koichiro Nakanishi. Molecular dynamics simulations on the hydration of fluoroalcohols. *J. Chem. Phys.*, 89:5834–5842, 1988.
- [49] Douglas Henderson. A simple equation of state for hard discs. *Mol. Phys.*, 30:971–972, 1975. doi:[10.1080/00268977500102511](https://doi.org/10.1080/00268977500102511).
- [50] Marcos L Corazza, Wael A Fouad, and Walter G Chapman. Application of molecular modeling to the vapor–liquid equilibrium of alkyl esters (biodiesel) and alcohols systems. *Fuel*, 161, 2015. doi:[10.1016/j.fuel.2015.08.003](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.003).
- [51] F. A. Perdomo, B. M. Millan, G. Mendoza, and A. Gil-Villegas. Predicting reactive equilibria of biodiesel’s fatty-acid-methyl-esters compounds. *J. Mol. Liq.*, 185:8–12, 2013. doi:[10.1016/j.molliq.2012.12.003](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.12.003).
- [52] V. M. Trejos, A. Martínez-Borquez, and A. Gil-Villegas. Predicting phase coexistence and adsorption isotherms of classical and quantum fluids using the microcanonical-ensemble perturbation theory (MEPT). *J. Mol. Liq.*, 411:125708, 2024. doi:[10.1016/j.molliq.2024.125708](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125708).
- [53] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. 2nd ed, volume 50. 1996. doi:[10.1063/1.881812](https://doi.org/10.1063/1.881812).
- [54] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087–1092, 1953. doi:[10.1063/1.1699114](https://doi.org/10.1063/1.1699114).
- [55] A. Z. Panagiotopoulos. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.*, 61:813–826, 1987. doi:[10.1080/00268978700101491](https://doi.org/10.1080/00268978700101491).

- [56] A. Z. Panagiotopoulos. Adsorption and capillary condensation of fluids in cylindrical pores by Monte Carlo simulation in the Gibbs ensemble. *Mol. Phys.*, 62:701–719, 1987. doi:[10.1080/00268978700102501](https://doi.org/10.1080/00268978700102501).
- [57] Luis Alberto Del Pino, Ana Laura Benavides, and Alejandro Gil-Villegas. Properties of confined square-well fluids using the Gibbs ensemble simulation technique. *Mol. Simul.*, 29:345–356, 2003. doi:[10.1080/0892702031000117199](https://doi.org/10.1080/0892702031000117199).
- [58] O. Sinanoglu and K. S. Pitzer. Interactions between molecules adsorbed on a surface. *J. Chem. Phys.*, 32:1279–1288, 1960. doi:[10.1063/1.1730910](https://doi.org/10.1063/1.1730910).
- [59] Andrea García-Hernández, Ana Yañez-Aulestia, Salomón Cordero-Sánchez, J. Marcos Esparza-Schulz, Ilich A. Ibarra, Alejandro Martínez-Borquez, and Víctor M. Trejos. Theoretical modeling of adsorption isotherms and isosteric heat of associating and non-associating fluids using the two-dimensional SAFT-VR Mie approach. *J. Chem. Phys.*, 162, 2025. doi:[10.1063/5.0263353](https://doi.org/10.1063/5.0263353).
- [60] John Alan Barker and Douglas Henderson. What is "liquid"? Understanding the states of matter. *Rev. Mod. Phys.*, 48:587–671, 1976. doi:[10.1103/RevModPhys.48.587](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.48.587).
- [61] N. F. Carnahan and K. E. Starling. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J. Chem. Phys.*, 51, 1969. doi:[10.1063/1.1672048](https://doi.org/10.1063/1.1672048).
- [62] B. J. Zhang. Calculating thermodynamic properties from perturbation theory: I. an analytic representation of square-well potential hard-sphere perturbation theory. *Fluid Ph. Equilibria*, 154(1), 1999. doi:[10.1016/S0378-3812\(01\)00346-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00346-6).
- [63] A. Santos and M. L. de Haro. Radial distribution function for hard spheres in fractal dimensions: A heuristic approximation. *Phys. Rev. E*, 93:062126, 2016. doi:[10.1103/PhysRevE.93.062126](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.062126).
- [64] Gary N. I. Clark, Andrew J. Haslam, Amparo Galindo, and George Jackson. Developing optimal Wertheim-like models of water for use in Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and related approaches. *Mol. Phys.*, 104:3561–3581, 2006. doi:[10.1080/00268970601081475](https://doi.org/10.1080/00268970601081475).
- [65] V. M. Trejos, A. Santos, and F. Gámez. Vapor-liquid equilibrium and equation of state of two-dimensional fluids from a discrete perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 148:194505, 2018. doi:[10.1063/1.5029375](https://doi.org/10.1063/1.5029375).
- [66] S. Bravo-Yuste and A. Santos. A heuristic radial distribution function for hard disks. *J. Chem. Phys.*, 99:2020–2023, 1993. doi:[10.1063/1.465264](https://doi.org/10.1063/1.465264).
- [67] Simon Dufal, Thomas Lafitte, Amparo Galindo, George Jackson, and Andrew J Haslam. Developing intermolecular-potential models for use with the SAFT-VR Mie equation of state. *AIChE J.*, 61:2891–2912, 2015. doi:[10.1002/aic.14808](https://doi.org/10.1002/aic.14808).
- [68] Asaf Chiko, Ilya Polishuk, Esteban Cea-Klapp, and José Matías Garrido. Comparison of CP-PC-SAFT and SAFT-VR-Mie in predicting phase equilibria of binary systems comprising gases and 1-Alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *Molecules*, 26:6621, 2021. doi:[10.3390/molecules26216621](https://doi.org/10.3390/molecules26216621).

- [69] Simon Dufal, Thomas Lafitte, Andrew J Haslam, Amparo Galindo, Gary NI Clark, Carlos Vega, and George Jackson. The A in SAFT: developing the contribution of association to the helmholtz free energy within a Wertheim TPT1 treatment of generic mie fluids. *Mol. Phys.*, 113:948–984, 2015. doi:[10.1080/00268976.2015.1029027](https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1029027).
- [70] Mahmud Sudibandriyo, Zhejun Pan, James E Fitzgerald, Robert L Robinson, and Khaled AM Gasem. Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318.2 K and pressures up to 13.6 MPa. *Langmuir*, 19: 5323–5331, 2003. doi:[10.1021/la020976k](https://doi.org/10.1021/la020976k).
- [71] Shaheen A Al-Muhtaseb. Adsorption and desorption equilibria of nitrogen, methane, ethane, and ethylene on date-pit activated carbon. *J. Chem. Eng. Data.*, 55:313–319, 2010. doi:[10.1021/je900350k](https://doi.org/10.1021/je900350k).
- [72] ZW Zhu and QR Zheng. Methane adsorption on the graphene sheets, activated carbon and carbon black. *Appl. Therm. Eng.*, 108:605–613, 2016. doi:[10.1016/j.applthermaleng.2016.07.146](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.146).
- [73] F. Dreisbach, R. Staudt, and JU Keller. High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon. *Adsorption*, 5: 215–227, 1999. doi:[10.1023/A:1008914703884](https://doi.org/10.1023/A:1008914703884).
- [74] Davi DS Moreira, Daniel V Gonçalves, Juliana A Coelho, Diana CS de Azevedo, Rafael B Rios, Sebastião MP de Lucena, and Moises Bastos-Neto. Influence of SO₂ on CO₂ capture by adsorption on activated carbon: Individual pore performance via multiscale simulation. *Sep. Purif. Technol.*, 336:126219, 2024. doi:[10.1016/j.seppur.2023.126219](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126219).
- [75] Kyung-Min Kim, Hyun-Taek Oh, Seung-Jun Lim, Keon Ho, Yongha Park, and Chang-Ha Lee. Adsorption equilibria of water vapor on Zeolite 3A, Zeolite 13X, and Dealuminated Y Zeolite. *J. Chem. Eng. Data.*, 61:1547–1554, 2016. doi:[10.1021/acs.jced.5b00927](https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00927).
- [76] Yongha Park, Dong-Kyu Moon, Yo-Han Kim, Hyungwoong Ahn, and Chang-Ha Lee. Adsorption isotherms of CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂ on activated carbon and zeolite LiX up to 1.0 MPa. *Adsorption*, 20:631–647, 2014. doi:[10.1007/s10450-014-9608-x](https://doi.org/10.1007/s10450-014-9608-x).
- [77] Byoung-Uk Choi, Dae-Ki Choi, Young-Whan Lee, Byung-Kwon Lee, and Sung-Hyun Kim. Adsorption equilibria of methane, ethane, ethylene, nitrogen, and hydrogen onto activated carbon. *J. Chem. Eng. Data.*, 48:603–607, 2003. doi:[10.1021/je020161d](https://doi.org/10.1021/je020161d).
- [78] J.E. Fitzgerald, M. Sudibandriyo, Z. Pan, R.L. Robinson, and K. A. M. Gasem. Modeling the adsorption of pure gases on coals with the SLD model. *Carbon*, 41:2203–2216, 2003. doi:[10.1016/S0008-6223\(03\)00202-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00202-1).
- [79] Max Hefti, Dorian Marx, Lisa Joss, and Marco Mazzotti. Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X. *Microporous Mesoporous Mater.*, 215:215–228, 2015. doi:[10.1016/j.micromeso.2015.05.044](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.044).
- [80] O. Pizio, , and S. Sokołowski. A novel prewetting behavior of water adsorbed on solid surfaces modified with tethered chains resulting from a density functional theory. *J. Mol. Liq.*, 357:119111, 2022. doi:[10.1016/j.molliq.2022.119111](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119111).
- [81] A. Kozina, M. Aguilar, and O. Pizio. Revisiting the wetting behavior of solid surfaces by water-like models within a density functional theory. *Condens. Matter Phys.*, 27:13604, 2024. doi:doi.org/10.5488/CMP.27.13604.

- [82] L. L. Lee. *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*. Butterworth Publishers, Boston, MA, 1988.
- [83] Santiago Builes, Stanley I Sandler, and Ruichang Xiong. Isosteric heats of gas and liquid adsorption. *Langmuir*, 29:10416–10422, 2013. doi:[10.1021/la401035p](https://doi.org/10.1021/la401035p).
- [84] Flor R Siperstein, Carlos Avendaño, Jordan J Ortiz, and Alejandro Gil-Villegas. Analytic expressions for the isosteric heat of adsorption from adsorption isotherm models and two-dimensional SAFT-VR equation of state. *AIChE J.*, 67:e17186, 2021. doi:[10.1002/aic.17186](https://doi.org/10.1002/aic.17186).
- [85] Kevin R Arriola González, Alejandro Gil-Villegas, and Susana Figueroa-Gerstenmaier. Quantum effects of hydrogen storage in ϵ and δ semicrystalline phases of syndiotactic polystyrene through adsorption. *Mol. Phys.*, 121:e2244611, 2023. doi:[10.1080/00268976.2023.2244611](https://doi.org/10.1080/00268976.2023.2244611).
- [86] Yuannan Zheng, Qingzhao Li, Chuangchuang Yuan, Qinglin Tao, Yang Zhao, Guiyun Zhang, Junfeng Liu, and Gang Qi. Thermodynamic analysis of high-pressure methane adsorption on coal-based activated carbon. *Fuel*, 230:172–184, 2018. doi:[10.1016/j.fuel.2018.05.056](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.056).
- [87] Yuannan Zheng, Qingzhao Li, Chuangchuang Yuan, Qinglin Tao, Yang Zhao, Guiyun Zhang, and Junfeng Liu. Influence of temperature on adsorption selectivity: Coal-based activated carbon for CH₄ enrichment from coal mine methane. *Powder Technol.*, 347:42–49, 2019. doi:[10.1016/j.powtec.2019.02.042](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.02.042).
- [88] Hiroyasu Furukawa, Felipe Gándara, Yue-Biao Zhang, Juncong Jiang, Wendy L Queen, Matthew R Hudson, and Omar M Yaghi. Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 136:4369–4381, 2014. doi:[10.1021/ja500330a](https://doi.org/10.1021/ja500330a).
- [89] S Lagorsse, MC Campo, FD Magalhães, and A Mendes. Water adsorption on carbon molecular sieve membranes: Experimental data and isotherm model. *Carbon*, 43:2769–2779, 2005. doi:[10.1016/j.carbon.2005.05.042](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.05.042).
- [90] Li Zhou, Yaping Zhou, and Yan Sun. A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29:475–479, 2004. doi:[10.1016/S0360-3199\(03\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00092-2).
- [91] Antek G Wong-Foy, Adam J Matzger, and Omar M Yaghi. Exceptional h₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 128:3494–3495, 2006. doi:[10.1021/ja058213h](https://doi.org/10.1021/ja058213h).
- [92] Hiroyasu Furukawa, Nakeun Ko, Yong Bok Go, Naoki Aratani, Sang Beom Choi, Eunwoo Choi, A Özgür Yazaydin, Randall Q Snurr, Michael O’Keeffe, Jaheon Kim, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 329:424–428, 2010. doi:[10.1126/science.1192160](https://doi.org/10.1126/science.1192160).
- [93] V. M. Trejos, A. Martínez, and A. Gil-Villegas. Semiclassical SAFT-VR-2D modeling of adsorption selectivities for binary mixtures of H₂ and CH₄ adsorbed onto MOFs. *Fluid Phase Equilib.*, 462:153–171, 2018. doi:[10.1016/j.fluid.2018.01.028](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.01.028).
- [94] Andres Santos, Santos Bravo Yuste, and Mariano López de Haro. Equation of state of a multicomponent d-dimensional hard-sphere fluid. *Mol. Phys.*, 96:1–5, 1999. doi:[10.1080/00268979909482932](https://doi.org/10.1080/00268979909482932).

- [95] V. M. Trejos and J. Quintana-H. Thermodynamic properties of confined square-well fluids with multiple associating sites. *J. Chem. Phys.*, 148:074703, 2018. doi:[10.1063/1.5009478](https://doi.org/10.1063/1.5009478).
- [96] V. M. Trejos, O. Pizio, and S. Sokolowski. Towards the description of adsorption of water in slit-like pores with walls covered by molecular brushes. *J. Chem. Phys.*, 149:234703, 2018. doi:[10.1063/1.5066552](https://doi.org/10.1063/1.5066552).
- [97] V. M. Trejos, M. Aguilar, S. Sokolowski, and O. Pizio. Towards the description of water adsorption in slit-like nanochannels with grafted molecular brushes. Density functional theory. *Cond. Matt. Phys.*, 23:23604, 2020. doi:[10.5488/CMP.23.23604](https://doi.org/10.5488/CMP.23.23604).
- [98] E. W. Lemmon, M.O. McLinden, and D. G. Friend. *Thermophysical Properties of Fluid Systems*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, 2017.