



## DIFUSIVIDAD EFECTIVA DE CICLOHEXANO EN PASTILLAS DE SÍLICE SBA-16 OBTENIDA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

**John Jairo Castañeda**

**Elizabeth Pabón**

Universidad Nacional de Colombia

**Alejandro Ramírez**

Universidad de Antioquia

Recibido: octubre 8, 2013

Aceptado: diciembre 19, 2013

Págs. 107-118

### Resumen

La utilización de sílices mesoporosas ordenadas en procesos de adsorción que involucran transporte difusivo de masa es un tema de interés. La sílice SBA-16 es un material que presenta un arreglo cúbico 3D de mesoporos interconectados. En la preparación de estas sílices se busca obtener estructuras porosas que permitan un adecuado transporte de las sustancias para maximizar la eficiencia de los procesos. Por lo tanto, es importante cuantificar la propiedad de transporte en estos materiales. Esta cuantificación se realiza mediante el coeficiente de difusión efectiva o difusividad efectiva ( $D_e$ ), para lo cual se han utilizado diferentes técnicas experimentales y de simulación computacional. En este trabajo se emplea la técnica experimental espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para la determinación de los coeficientes de difusión efectiva del hidrocarburo ciclohexano en la sílice SBA-16 a diferentes temperaturas y velocidades de flujo. Los coeficientes obtenidos se encuentran en el intervalo comprendido entre  $5,5 \times 10^{-14}$  y  $8,4 \times 10^{-14}$   $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . Estos resultados son consecuentes con valores reportados en la literatura para este tipo de materiales pero utilizando la técnica cromatográfica longitud de columna cero.

**Palabras clave:** difusividad efectiva, mesoporos, SBA-16, ciclohexano, FTIR.

### Abstract

The use of ordered mesoporous silica in adsorption processes that involve diffusive mass transport is a topic of current interest. SBA-16 is a porous material that exhibits a 3D cubic arrangement of interconnected mesopores. On preparing these materials, one seeks porous structures that allow for proper transport of substances in order to optimize process efficiency. Thus, quantification of transport properties is a must. Quantification is obtained by measuring the diffusion coefficient ( $D_e$ ) for which, a number of experimental and computational techniques exist. In this work, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) is used to determine the effective diffusion coefficient of n-hexane through the porous structure of SBA-16 as a function of temperature and flow rate. The experimental diffusion coefficients are in the range  $5.5 \times 10^{-14}$  to  $8.4 \times 10^{-14}$   $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . These results are consistent with data obtained by the zero length chromatography method.

**Keywords:** effective diffusion coefficient, SBA-16, mesoporous, Cyclohexane, FIR.

## 1 Introducción

Los materiales porosos tienen gran importancia en aplicaciones tecnológicas que involucren transporte de masa, como adsorción, catálisis, separación cromatográfica e inmovilización de sustancias debido a sus características porosas. En estos procesos los fenómenos de transporte de masa son debidos a gradientes de concentración. Se han evaluado materiales silíceos en procesos que implican fenómenos de difusión en la reacción catalítica de hidroxilación de benceno mediante VOx/SBA-16 [1], en la oxidación selectiva de alcohol bencílico [2], la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre materiales SBA-16 funcionalizados [3], la adsorción en fase líquida de n-octano, octanol y etanol [4] y en la separación cromatográfica de hidrocarburos aromáticos policíclicos [5, 6], entre otros.

Entre los materiales porosos empleados en estos procesos se encuentra la sílice SBA que presenta poros ordenados, un tamaño de poro grande, paredes de poro gruesa y alta estabilidad hidrotérmica [2, 7]. Estos materiales son sintetizados a partir de copolímeros en bloque, a bajo pH, donde ocurre una interacción de los agentes directores de estructura porosa y el precursor de la sílice [2, 8]. Un tipo de material SBA es la sílice SBA-16, que presenta un arreglo cúbico 3D de mesoporos interconectados, lo cual proporciona unas condiciones favorables en la cinética de transferencia de masa. Estos materiales SBA-16 han sido evaluados en diferentes procesos como catalizadores y soportes para catálisis [1, 9], adsorción [3, 4, 9], y en la separación cromatográfica [5, 6]. En todas estas aplicaciones las propiedades estructurales de los materiales porosos afectan el transporte de masa [10, 13]. Por lo tanto, en estos materiales es necesario cuantificar el transporte de masa mediante el coeficiente de difusión efectiva o difusividad efectiva ( $D_e$ ), con el fin de optimizar los procesos en los que son aplicados. Esta cuantificación se puede realizar por técnicas tanto de simulación computacional como por técnicas instrumentales. Las técnicas instrumentales se clasifican en técnicas de equilibrio y técnicas de no equilibrio [14].

En las técnicas de equilibrio están la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de gradiente de campo pulsado (RMN-GCP) y la espectroscopia de dispersión cuasi-elástica de neutrones (DQEN). En estas técnicas, las mediciones se realizan en escalas más pequeñas que las dimensiones de una partícula del material y permiten hacer un seguimiento de la trayectoria de las moléculas en un intervalo de tiempo. Dentro de las técnicas de no equilibrio, se encuentran la longitud de columna cero (LCC) y la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), en las cuales la  $D_e$  se mide por la observación de un fenómeno macroscópico como el seguimiento en el cambio de la concentración de las moléculas con el tiempo [14, 15].

Estas técnicas, también denominadas técnicas macroscópicas, suelen utilizar una capa de cristales del material o una membrana para medir el cambio de la concentración. La interpretación de la respuesta se fundamenta a través de la segunda ley de Fick [16, 18]. Por tanto,  $D_e$  es obtenida mediante ajustes iterativos de los datos en el gráfico ( $A_t - A_0$ ) en función del tiempo (el tiempo en segundos,  $A_0$  el área para  $t = 0$  y  $A_t$  el área al tiempo  $t$ ) y una solución a la segunda ley de Fick expresada en la ecuación (1) [19]:

$$\frac{A_t}{A_\infty} = 1 - \left( \frac{3D_e}{\beta\alpha^2} \right) e^{-\beta t} \left[ 1 - \left( \frac{\beta\alpha^2}{D_e} \right)^{1/2} \left( \cot \left( \frac{\beta\alpha^2}{D_e} \right)^{1/2} \right) \right] + \left( \frac{6\beta\alpha^2}{D_e\pi^2} \right) * \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\exp(-D_e n^2 \pi^2 t)}{n^2 (n^2 \pi^2 - \beta\alpha^2 / D_e)}$$

Ecuación 1

Donde,  $\alpha$  el diámetro promedio de las partículas de la sílice y  $\beta$  un factor de ajuste relacionado con la evolución de la presión parcial. El valor de  $A_\infty$  corresponde al intercepto de la región asintótica de la curva con el eje de la absorbancia.

Los estudios de la difusión en sílices SBA-16 se han centrado en la determinación de la  $D_e$  mediante la técnica de longitud de columna cero. En un estudio reportado por Gobin (2006) se determinó la  $D_e$  mediante LCC de los hidrocarburos n-heptano, cumeno y mesitileno en materiales SBA-16 [7]. Se encontró que la difusividad efectiva del n-heptano, cumeno y mesitileno es de  $1,27 \times 10^{-13}$ ,  $3,53 \times 10^{-14}$  y  $2,74 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  a  $50^\circ \text{C}$ , respectivamente. Así mismo, Huang et. ál. (2010) caracterizaron la difusión empleando la técnica LCC para heptano, cumeno y mesitileno en sílices mesoporosas SBA-15, SBA-16 y MCM-48 como también en el material microporoso SSZ-42 [8]. En este trabajo, para el cumeno los valores de difusividad relativos al tamaño de la partícula de la SBA-16 ( $D_e/R^2$ ) son  $1,05 \times 10^{-4}$ ,  $1,32 \times 10^{-4}$  y  $2,06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a las temperaturas de  $50$ ,  $70$  y  $90^\circ \text{C}$  respectivamente, demostrando que la estructura 3D de los poros de la SBA-16 permite una difusión mucho más rápida que la que se presenta en los poros cilíndricos rectos de la SBA-15 [8].

Por lo tanto, en este estudio se busca emplear la técnica FTIR para caracterizar las propiedades de transporte de masa en la sílice mesoporosa SBA-16. En este trabajo se presenta un estudio para determinar los coeficientes de difusión del hidrocarburo ciclohexano, a diferentes condiciones de temperatura y velocidad de flujo, en pastillas de la sílice mesoporosa SBA-16 mediante FTIR.

## 2 Metodología

Los materiales mesoporosos SBA-16 fueron suministrados por el grupo de investigación de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Antioquia. Estos materiales fueron obtenidos a partir de una síntesis reportada por Sierra et. ál. (2004) [5]. Los materiales fueron calcinados a  $673 \text{ K} / 4 \text{ h}$  mediante un calentamiento a una velocidad de  $1,5^\circ \text{C min}^{-1}$  [20]. Se utilizó ciclohexano (99 %, Aldrich) para los experimentos de la difusión, el cual se hizo pasar a través de una columna empacada con sílice para retirarle la humedad. Este hidrocarburo apolar es un líquido incoloro, con presión de vapor correspondiente a  $12,7 \text{ kPa}$  a  $293 \text{ K}$ , lo cual permite reducir las interacciones moleculares ciclohexano - pared de la sílice para eliminar otros efectos que no son considerados como el de adsorción.

## 2.1 Medida de los coeficientes de difusión mediante FTIR

Las medidas de la absorbancia fueron tomadas en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Perkin Elmer modelo *Spectrum One* con celda para gases.

Se elaboraron pastillas autoportadas de sílice mesoporosa SBA-16 al comprimir en promedio 20 mg de SBA-16 cm<sup>-2</sup> bajo las condiciones de una presión de 5 toneladas pulgada<sup>-2</sup> durante cuatro minutos, teniendo en cuenta los datos de la literatura para la elaboración de pastillas por FTIR [15, 19]. Las pastillas fueron llevadas a una celda especial de transmitancia y activadas en vacío, aumentando la temperatura hasta 438 K a una velocidad de calentamiento de 1,5 Kmin<sup>-1</sup>. Esta temperatura se mantuvo durante 1 hora. Además se utilizaron ventanas de seleniuro de zinc.

Después de la activación se inició el estudio de difusión del ciclohexano, el cual se hizo a tres temperaturas 303 K, 323 K y 343 K, controladas electrónicamente con una variación de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . A cada temperatura se pasó nitrógeno seco a dos flujos, 100 y 200 mlmin<sup>-1</sup> saturado con ciclohexano durante 1 hora. Para obtener la curva de la difusión del ciclohexano, se hizo el seguimiento de la banda típica de flexión en el plano de los grupos CH<sub>2</sub> centrada en 1452 cm<sup>-1</sup>. El registro del área se realizó durante un tiempo de 26 minutos obteniendo espectros cada minuto. Los espectros fueron tomados en un espectrofotómetro FTIR con una resolución de 8 cm<sup>-1</sup> controlado por software. El intervalo de medición de las áreas se realizó entre 1359,05 y 1497,37 cm<sup>-1</sup>. Para cambiar la temperatura se pasó N<sub>2</sub> seco al mismo flujo. Los valores más adecuados para la  $D_e$  y el parámetro  $\beta$  se obtuvieron mediante ajustes de los datos del gráfico ( $A_i - A_j$ ) en función de  $t$  y la ecuación (1). Los ajustes se realizaron mediante una optimización no lineal usando un algoritmo escrito en Matlab.

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

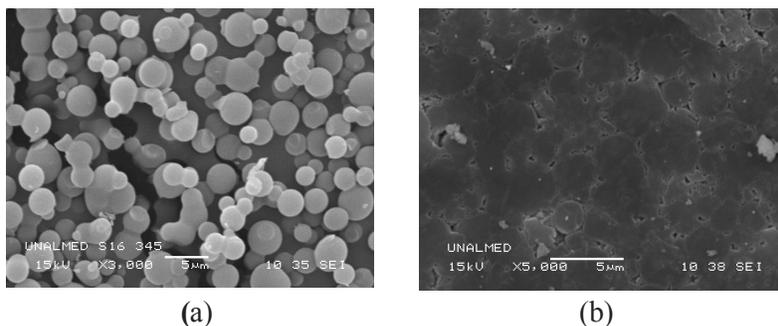
Para estudiar las propiedades texturales se tomaron las isothermas de fisisorción de nitrógeno en un ASAP2010 (Micromeritics) después de la activación a 523 K de las muestras calcinadas y las pastillas. El área superficial específica se evaluó por el método BET, el volumen de poro por método BJH, el volumen microporoso por la curva  $t$  y el diámetro de poro como el máximo en la curva de distribución de tamaño BJH. Para evaluar morfología y estimar tamaño de partícula se tomaron imágenes en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL (JSM-5910 LV).

## 3 Resultados y discusión

### 3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 1 se observa la morfología esférica de las partículas de la SBA-16 (figura 1a), mientras que la morfología de sílice en pastillas (figura 1b) corresponde a formas irregulares que presentan un gran contacto de las partículas y poco espacio entre ellas. Esta deformación de las partículas se debe al proceso de compactación al someterlas a la presión de 5 toneladas pulgada<sup>-2</sup> con el fin de elaborar las pastillas autoportadas. El radio promedio de las partículas de la SBA-16, estimados a partir de la figura 1(a),

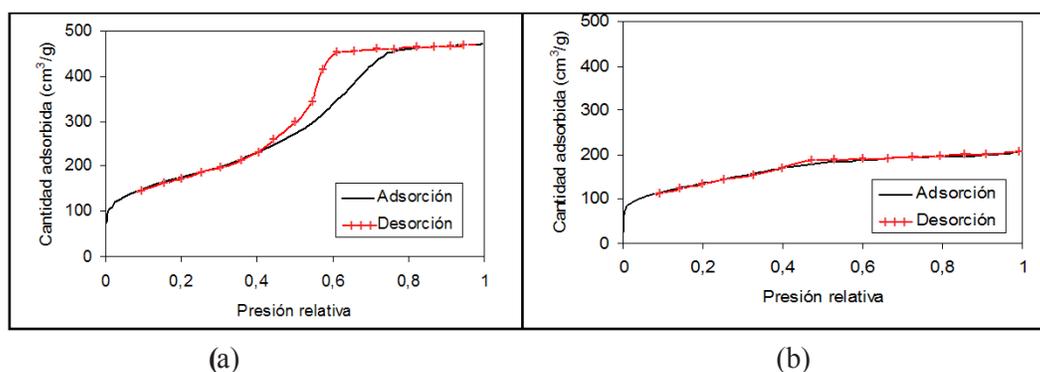
corresponde a  $2,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Este valor se calculó como un promedio aritmético entre 20 mediciones de radios tomados de las micrografías.



**Figura 1.** Micrografías SEM de las muestras de la SBA-16: (a) material particulado, (b) pastilla.

### 3.2 Propiedades texturales

Las isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  de la sílice SBA-16 en forma de material particulado y pastilla se muestran en la figura 2. La isoterma de la sílice como material particulado se muestra en la figura 2(a) dividida en tres regiones. La primera a presiones relativas ( $P/P_0$ ) de hasta 0,3 que corresponde a la formación de una monocapa de las moléculas de nitrógeno en la sílice. La segunda se presenta a partir de  $P/P_0 > 0,3$  y corresponde a la formación de multicapas. En esta segunda región, a partir de la presión relativa de 0,47, se presenta una transición de fase que corresponde al fenómeno de condensación capilar que ocurre en los mesoporos de la sílice. En la tercera región no hay cambios significativos en la cantidad de nitrógeno adsorbido. Esta región se asocia con poros completamente llenos de líquido. Se observa un ciclo de histéresis, el cual se cierra cuando la curva de desorción se une con la curva de adsorción en la región de multicapas. Este tipo de isotermas es clasificado como tipo IV según la IUPAC que corresponde a materiales mesoporosos como la sílice SBA-16 [7, 16].



**Figura 2.** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para la sílice SBA-16: (a) material particulado y (b) pastilla.

Al comparar las isotermas del material particulado (figura 2 (a)) y de la pastilla (figura 2 (b)) se observa una variación de la cantidad total de nitrógeno adsorbido que sugiere una disminución parcial de la mesoporosidad. En la tabla 1 se presentan las propiedades estructurales del material particulado y de la pastilla de la sílice SBA-16. El área superficial

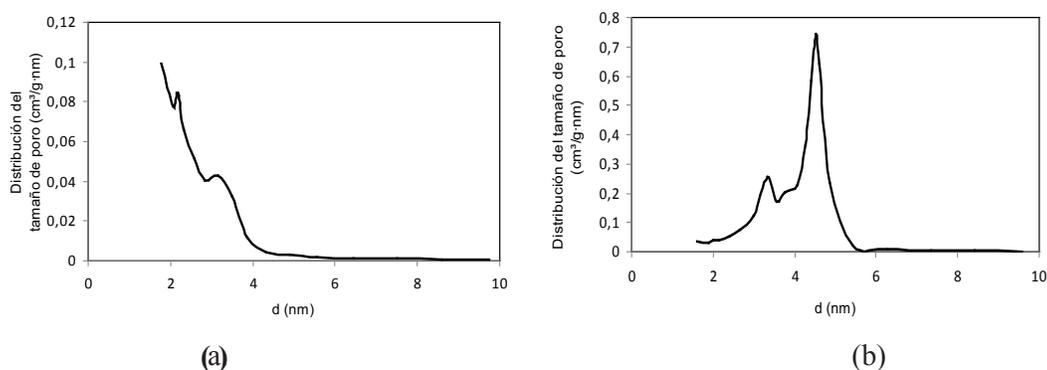
del material particulado es mayor que el de las pastillas. Con respecto al volumen total en el material particulado se muestra una disminución comparado con la pastilla. El volumen microporoso en las pastillas es mayor en comparación con el material particulado de la sílice. Ésto sugiere un colapso parcial de la estructura mesoporosa debido a la presión que se ejerce para elaborar las pastillas.

**Tabla 1.** Propiedades estructurales de la sílice SBA-16 material particulado y en pastilla

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

Los resultados presentados en este trabajo son consecuentes con los encontrados por Sun et ál. (2009), quienes en un estudio de la estabilidad mecánica en la sílice SBA-16 [2] reportan que, con el aumento de la presión, tanto el área superficial como el volumen de poro disminuyen gradualmente en las sílices. Por ejemplo, el área y el volumen de una muestra de sílice SBA-16 disminuyen de  $1203 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $1,350 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  a  $446 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $0,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  respectivamente, al aplicar una presión de 4,17 toneladas/pulgada<sup>2</sup>. Por lo tanto, cuando se ejerce una presión de 5 toneladas al material particulado para elaborar la pastilla se produce una disminución tanto en el área superficial como en el volumen total de poro. Además Sun et ál. (2009) encontraron que al ejercer una presión de hasta 13,5 toneladas la estructura de la sílice SBA-16 se conservaba ya que los estudios de difracción de rayos X mostraron los picos correspondientes a la estructura de la sílice SBA-16 hasta dicha presión [2]. Por lo tanto, se puede decir que a la presión de 5 toneladas utilizada para elaborar las pastillas aunque se destruye parcialmente la porosidad del material aún se conserva la estructura de la sílice tipo SBA-16.

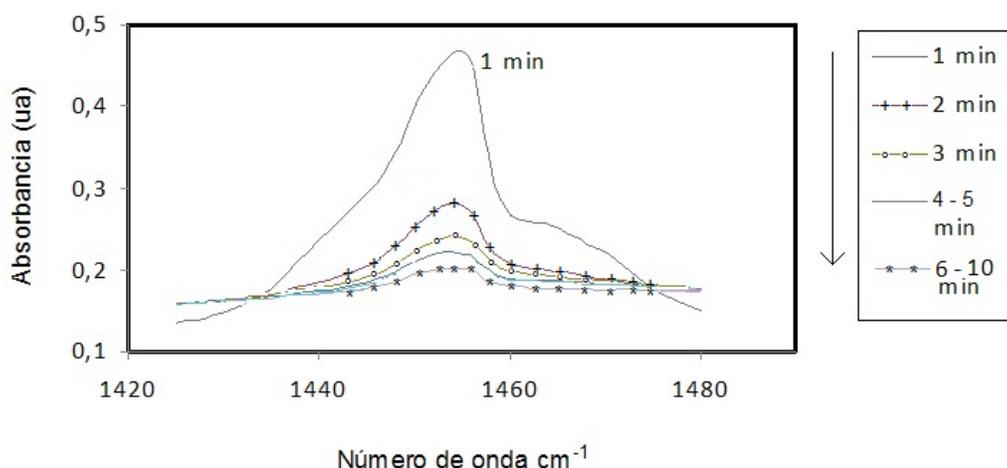
En la figura 3 se muestran las curvas de la distribución del tamaño de poro en función del diámetro de poro mediante el método BJH. Para el material particulado (figura 3 (a)) se observan dos máximos de diámetros de poro uno de 4,5 y de 3,4 nm. Para la pastilla (figura 3 (b)) se observan dos máximos de diámetros de poro a 3,2 y 2,2 nm.



**Figura 3.** Curvas de la distribución del tamaño de poro para la sílice SBA-16 mediante el modelo BJH modificado (a) del material particulado y (b) en la pastilla.

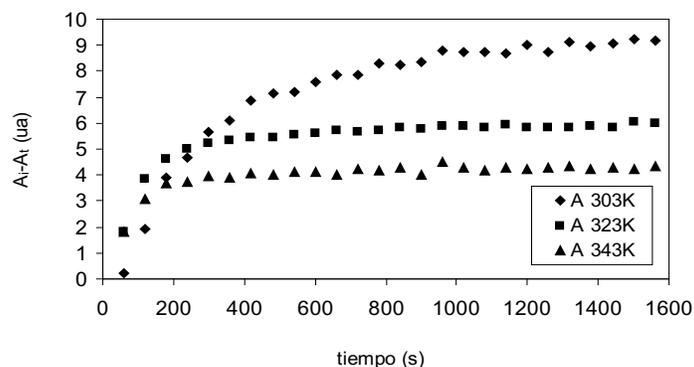
### 3.3 Propiedades de transporte de masa de la sílice SBA-16

En la figura 4 se muestran unas curvas típicas del seguimiento de la banda de absorción comprendida entre 1359 y 1497  $\text{cm}^{-1}$  del ciclohexano en la pastilla de la SBA-16 correspondiente a la flexión en el plano de los grupos  $\text{CH}_2$ . Las diferentes curvas corresponden a la banda de absorción durante 10 minutos, tomando un espectro cada minuto. El área de la banda de absorción está relacionada con la cantidad de ciclohexano presente en la pastilla. La diferencia en las áreas corresponde a una disminución de la absorción debido a que se remueven moléculas del ciclohexano de la pastilla con el paso de gas transportador.



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

En la figura 5 se muestran unas curvas típicas de la difusión del ciclohexano en las pastillas de la sílice SBA-16 tomadas a la temperatura de 343 K; es el mismo comportamiento para 303 K y 323 K. El flujo utilizado para la saturación de las pastillas y el paso del gas transportador fue de  $100 \text{ mlmin}^{-1}$ . La primera región de la curva presenta un crecimiento, y en la segunda región, donde no se presentan variaciones significativas de la absorbancia, se mide el valor de  $A_{\infty}$ . Así mismo, se observa que a partir de los 220 segundos las curvas se separan o divergen. La curva construida con los datos obtenidos a la 303 K continúa con un crecimiento y a los 1000 segundos alcanza la región donde la variación en la absorbancia es muy pequeña. La curva obtenida a la temperatura de 323 K continúa un crecimiento hasta los 400 segundos donde se alcanza una región asintótica. La curva obtenida a los 343 K a partir de los 220 segundos alcanza la región de variación muy pequeña de la absorbancia. En la temperatura de 343 K es donde la absorbancia en el equilibrio  $A_{\infty}$  del ciclohexano se alcanza más rápidamente en comparación con las curvas a las temperaturas de 303 K y 323 K.



**Figura 5.** Curvas de la difusión del ciclohexano en las pastillas a un flujo de 100 mlmin<sup>-1</sup> y temperaturas de 303 K, 323 K y 343 K.

Los valores del parámetro  $D_e$  que cuantifica el transporte molecular de masa se calcularon mediante el ajuste de los datos de  $(A_t - A_\infty)$  y de  $t$  con la ecuación (1). El valor de “a” (el radio promedio de las partículas) en esta ecuación se tomó a partir de la micrografía de la figura 1(a). El valor del parámetro  $A_\infty$  se obtuvo de la lectura del intercepto de la recta en la región de variación muy pequeña de la absorbancia en cada una de las curvas de difusión del ciclohexano con el eje  $A_t - A_\infty$ .

En la tabla 2 se muestran los resultados de los parámetros  $D_e$  y  $\beta$  obtenidos mediante ajuste de los datos a la ecuación (1) a diferentes temperaturas. Los valores de los parámetros se obtuvieron con errores de ajuste menores al 20 %. Por la misma técnica FTIR, Roque-Malherbe et ál. (2001) reportaron valores del coeficiente de difusión del *para* y *orto*-xileno en zeolitas H-ZSM-11 y H-SSZ-24, alcanzando errores de ajuste de alrededor del 30 % [19]; estos errores del ajuste reportados son mayores a los obtenidos en este trabajo. El  $D_e$  presenta un aumento con la temperatura, debido a que se incrementa la energía cinética de las moléculas y por lo tanto el proceso de difusión. Cabe mencionar que los resultados de la difusión reportados en la tabla 2 son consecuentes con valores reportados por Gobin (2006) para la difusión de hidrocarburos como n-heptano, cumeno y mesitileno en materiales SBA-16 determinados mediante la técnica LCC [7]. Los  $D_e$  obtenidos a 303 K, 323 K y 343 K (tabla 2) al usar sílice SBA-16 con área superficial de 370 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volumen total de poro de 0,23 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y diámetro máximo de poro BJH de 5,2 nm. Gobin (2006) reporta a las temperaturas de 303 K, 323 K y 343 K coeficientes de difusión del cumeno de 5,43x10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>; 6,34x10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> y 7,15x10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, respectivamente [7].

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

Material	$D_e$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	T (K)	$\beta$ (s <sup>-1</sup> )
Pastillas	6,06x10 <sup>-14</sup>	303	0,0107
SBA-16	6,81x10 <sup>-14</sup>	323	0,0117
	7,67x10 <sup>-14</sup>	343	0,0124

Cabe anotar que aunque en la utilización de la técnica FTIR los materiales sufren unas modificaciones en su estructura porosa, los valores de difusividad se encuentran dentro de los rangos esperados. El diámetro cinético de las moléculas de ciclohexano es

uno de los factores que limita el proceso de difusión en las pastillas, ya que dependiendo del tamaño de las moléculas se pueden presentar restricciones en el movimiento al interior de los poros. Tomando como diámetro cinético de la molécula de ciclohexano 0,6 nm [21] y como diámetros de poro cilíndrico y tipo caja de la sílice en la pastilla 2,2 y 3,2 nm respectivamente (tomados de la figura 3b), se puede decir que los diámetros de poros en la sílice corresponden entre 3 a 5 veces el diámetro cinético de las moléculas de ciclohexano. Luego este confinamiento determinaría el posible mecanismo de difusión del ciclohexano en la sílice.

Por otra parte, los experimentos de la difusión del ciclohexano se realizaron variando la velocidad de flujo de saturación de las pastillas y de paso del gas transportador (de 100 a 200 mlmin<sup>-1</sup>). Los datos obtenidos presentan curvas similares a la figura 5, en donde se aprecia una superposición de las curvas hasta un tiempo más corto en comparación a la presentada en la figura 5 a un flujo de 100 mlmin<sup>-1</sup>. Por lo tanto, las curvas divergen más rápidamente a una mayor velocidad de flujo del gas transportador. Igualmente, la región asintótica se alcanza más rápidamente (a los 200 s) en la curva obtenida a partir del experimento que utiliza la temperatura más alta, 343 K, en comparación a las curvas obtenidas a las temperaturas de 323 K y 303 K. Al comparar los resultados de difusión del ciclohexano a las dos velocidades de flujo (100 y 200 mlmin<sup>-1</sup>) y a la misma temperatura, se evidencia que al usar un flujo de 200 mlmin<sup>-1</sup>, la región asintótica se presenta a valores inferiores de  $A_i - A_t$  comparado con esta misma región en la curva a 100 mlmin<sup>-1</sup>. Esto demuestra que el arrastre de las moléculas de ciclohexano es más rápido a las altas velocidades del flujo utilizando la misma temperatura.

En la tabla 3 se muestran los valores de los parámetros  $D_e$  y  $\beta$  a las diferentes temperaturas obtenidos a un flujo de 200 mlmin<sup>-1</sup>. El parámetro  $D_e$  muestra ser mayor a la temperatura de 343 K a la velocidad de flujo de 200 mlmin<sup>-1</sup>. A las temperaturas inferiores no es clara la tendencia de la  $D_e$  con la temperatura al compararlos con las obtenidas a un flujo de 100 mlmin<sup>-1</sup>.

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

Material	$D_e$ ( $m^2s^{-1}$ )	T (K)	$\beta$ ( $s^{-1}$ )
Pastillas	$5,56 \times 10^{-14}$	303	0,0096
SBA 16	$5,49 \times 10^{-14}$	323	0,0095
	$8,42 \times 10^{-14}$	343	0,0069

#### 4 Conclusiones

Se logró implementar la técnica FTIR para determinar los coeficientes de difusión del ciclohexano en la sílice mesoporosa tipo SBA-16. La caracterización de los materiales muestra que la presión ejercida para elaborar las pastillas afecta las propiedades morfológicas y porosas comparadas con el material particulado de la sílice. Además, este estudio ha mostrado que los ajustes de los datos de  $A_i - A_t$  y de  $t$  a la ecuación (1) se pudieron realizar y se obtuvieron valores de difusividad efectiva del ciclohexano en

las pastillas muy cercanos a los reportados en la literatura para *n*-heptano, cumeno y mesitileno en materiales SBA-16 mediante la técnica LCC. El aumento de la temperatura en los experimentos de difusión muestra un incremento de los valores de los coeficientes de difusión efectiva obtenidos mediante los ajustes. Este incremento es debido a que se logra una mayor energía cinética de las moléculas de ciclohexano. Las velocidades de flujo alto propician el establecimiento más rápido de las regiones asintóticas en las curvas de la difusión del ciclohexano.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por el financiamiento para realizar la investigación. Proyecto VRI 2010100-7771.

### Referencias bibliográficas

- [1] Zhu, Y; Dong, Y; Zhao, L; Yuan, F and Fu, H (2008). Highly Efficient VO<sub>x</sub>/SBA-16 Mesoporous Catalyst for Hydroxylation of Benzene. *Chinese Journal of Catalysis*, 29, 1067–1069
- [2] Sun, H; Tang, Q; Du, Y; Liu, X; Chen, Y and Yan, Y (2009). Mesostructured SBA-16 with excellent hydrothermal, thermal and mechanical stabilities: Modified synthesis and its catalytic application. *Journal of Colloid and Interface Science*, 333, 317–323.
- [3] Wei, J; Shi, J; Pan, H; Zhao, W; Ye, Q and Shi, Y (2008). Adsorption of carbon dioxide on organically functionalized SBA-16. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 394-399.
- [4] Rockmann, R. and Kalies, G (2007). Liquid adsorption of *n*-octane/octanol/ethanol on SBA-16 silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315, 1–7.
- [5] Sierra, L; Mesa, M; Ramírez, A; López, B and Guth J-L (2004). Synthesis of micron-sized particles of mesoporous silica from tri-block surfactant in presence of fluorine, usable as stationary phases in HPLC. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154, 573-580.
- [6] Ramírez, A; Sierra, L y López, B.L (2006). Síntesis y caracterización de fases estacionarias mesoporosas mediante pruebas cromatográficas y relaciones cuantitativas estructura-retención. *Revista Colombiana de Química*, 35, 147 – 162.
- [7] Gobin, O.C (2006). *SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption Properties*. Quebec, Canada: Laval University, 80p.
- [8] Huang, Q; Ei´C, M; Xiao, H and Kaliaguine, S (2010). Characterization of the diffusion path in micro- and meso-porous materials from ZLC analysis. *Adsorption*, 16, 531–539.

- [9] Rivera-Muñoz, E.M and Huirache-Acuña, R (2010). Sol Gel-Derived SBA-16 Mesoporous Material. *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 3069-3086.
- [10] Grabec, I; Bele, M and Ogorev, B (2008). Carbon black nanoparticles electrode prepared by using substrate-induced deposition approach. *Analytical Chimica Acta*, 628, 173-180.
- [11] Sóos, M; Rajniak, P and Stepánek, F (2007). Percolation models of adsorption-desorption equilibria and kinetics for systems with hysteresis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 300,191-203.
- [12] Langford, J. F; Schure, M. R; Yao, Y; Maloney, SF and Lenhoff AM (2006). Effects of pore structure and molecular size on diffusion in chromatographic adsorbents. *Journal of Chromatography A*, 1126, 95-106.
- [13] Meyers, J. J; Nahar, S; Ludlow, D. K and Liapis, A.I (2001). Determination of the pore connectivity and pore size distribution and pore spatial distribution of porous chromatographic particles from nitrogen sorption measurements and pore network modelling theory. *Journal of Chromatography A*, 907, 57-71.
- [14] Kärger, J (2003). Measurement of Diffusion in Zeolites—A Never Ending Challenge? *Adsorption*, 9, 29–35
- [15] Brandani, S (2007). Challenges in Macroscopic Measurement of Diffusion in Zeolites. *Diffusion Fundamentals*, 6, 1–10.
- [16] Roque-Malherbe, R.M.A (2007). Adsorption and diffusion in Nanoporous materials. CRC Press. United States of America. 259p.
- [17] Kärge, J and Vasenkov, S (2005). Quantitation of diffusion in zeolite catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85, 195–206.
- [18] Karge, H. G and Kärge J (2008). Application of IR Spectroscopy, IR Microscopy, and Optical Interference Microscopy to Diffusion in Zeolites. *Molecular Sieves*, 7, 135–206.
- [19] Roque-Malherbe, R and Ivanov V (2001). Study of diffusion and counter-diffusion of *para*- and *ortho*- xylene in H-SSZ-24 and H-ZSM-11 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 47, 25-38.
- [20] Mesa, M; Sierra, L; Patarin, J and Guth, J.L (2005). Morphology and porosity characteristics control of SBA-16 mesoporous silica. Effect of the triblock surfactant Pluronic F127 degradation during the synthesis. *Solid State Science*, 7, 990–997.
- [21] Dvoyashkin, M; Romanova, E.E; Einicke, W-D.; Gläser, R.; Kärger, J. and Valiullin, R (2010). Diffusion of cyclohexane in native and surface-modified mesoporous glasses. *Adsorption*, 17, 93–99

### **Dirección de los Autores**

John Jairo Castañeda

Escuela de Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.  
jjairocc@gmail.com

Elizabeth Pabón Gelves

Escuela de Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.  
epabon@unal.edu.co

Alejandro Ramírez Vélez

Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín - Colombia  
alejandro.ramirez@udea.edu.co