

CP-CT-28

Simulación de procesos de sorción en polímeros

Enrique Saiz,^a Evaristo Riande^{b*}

^aDepartamento de Química-Física, Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, España

^b Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), 28006 Madrid, España

Introducción

Existe gran interés en el desarrollo de membranas poliméricas que emana de su uso creciente en la separación de gases en la industria química y procesos petroquímicos. Algunas reglas empíricas están siendo utilizadas para el diseño de membranas con buenas propiedades discriminatorias para el transporte de ciertos gases a su través, entre las que destacan que movimientos micro-Brownianos en las cadenas moleculares estén prohibidos a las temperaturas de uso. La experiencia indica que polímeros con grupos voluminosos que confieran rigidez a las cadenas moleculares contienen en muchos casos cavidades anómalas de gran volumen que favorecen la difusión sin afectar demasiado a la permselectividad. Además estos polímeros se caracterizan por tener temperaturas de transiciones vítreas elevadas por lo que los procesos de envejecimiento físico a las temperaturas de interés apenas si afectan las prestaciones de las membranas a lo largo del tiempo.

El transporte de gases implica la disolución de gases en la membrana y la difusión del gas a su través. El coeficiente de permeabilidad aparente P se define como el producto de los coeficientes de solubilidad S y difusión D . En la década de los 90 Suter y col.¹ desarrollaron la teoría de los estados de transición que permite seguir la trayectoria de las moléculas difusoras en matrices poliméricas en estado vítreo. La teoría supone que las moléculas migran a través de la membrana mediante una secuencia de saltos entre mínimos locales de potencial. La teoría, refinada posteriormente,^{2,3} permite obtener coeficientes de difusión en función de la estructura, muy próximos a los experimentales. Sin embargo, la teoría no permite predecir el coeficiente de solubilidad en función de la presión. En esta comunicación se describe la simulación de los coeficientes de solubilidad en función de la estructura química de las membranas y de la presión.

Descripción de la simulación

Se supone que las principales posiciones de los átomos de la matriz son fijas, pero pueden oscilar alrededor de las posiciones medias con amplitud cuadrática media Δ . El protocolo seguido, que se describe en detalle en otra parte, implica el empaquetamiento del polímero en un cubo de unos 30 Å de lado y la determinación de la posición de los átomos. El cubo se divide en 10^6 celdillas, se coloca la molécula sorbida en una celdilla y se computa la interacción entre la molécula sorbida y la totalidad de los átomos de la matriz. Este proceso se repite en todas las celdillas, obteniendo de esta manera el potencial F_i de cada una de las celdillas. El peso estadístico asociado con la inserción y eliminación de una molécula de gas de una celdilla es el

producto de tres factores:⁴ El primer factor depende de la presión y temperatura a la que se produce la solución de gas en la matriz, de modo que el peso estadístico de la inserción es $\sigma'_{in} = pV/2nkT$ y el de la eliminación $\sigma'_{re} = (n-1)kT/2pV$, donde n es el número de moléculas sorbidas en la matriz en el momento de intentar la inserción o la eliminación. Por otra parte, la inserción o eliminación de una molécula de la celdilla i depende de la energía libre F_i de la celdilla. Los pesos estadísticos correspondientes, σ''_{in} y σ''_{re} , son exponenciales de Boltzmann de esa energía. Por último, dado que cada molécula de gas ocupa muchas celdillas, se definen los pesos estadísticos σ'''_{in} y σ'''_{re} que dependen del tamaño molecular del difusor. Por consiguiente los pesos estadísticos efectivos pueden expresarse por: $\sigma_{in} = \sigma'_{in}\sigma''_{in}\sigma'''_{in}$ y $\sigma_{re} = \sigma'_{re}\sigma''_{re}\sigma'''_{re}$. La normalización de estos pesos estadísticos conduce a las probabilidades de inserción y eliminación dadas, respectivamente, por $p_{in} = \sigma_{in}/(\sigma_{in} + \sigma_{re})$ y $p_{re} = \sigma_{re}/(\sigma_{in} + \sigma_{re})$. La simulación por Monte Carlo consistió en series de 5×10^6 ciclos. En cada ciclo, una celdilla i fue seleccionada al azar. El valor de la energía en dicha posición y el número de partículas previamente insertadas en la matriz permiten calcular los valores de p_{in} y p_{re} . A continuación se generó un número al azar x dentro del intervalo $0 - 1$ y se comparó con p_{in} . Si $x \leq p_{in}$ una molécula de gas en la celdilla i fue insertada, mientras que fue eliminada si $x \geq p_{in}$ y la celdilla estaba ocupada. Suponiendo que se alcanza equilibrio entre inserción y eliminación una vez que n moléculas de gas se han insertadas en la matriz, el coeficiente de solubilidad S del gas en la matriz, en $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3} (\text{cm Hg})^{-1}$, se obtiene por medio de la expresión $C = 3.719 \times 10^4 n/pV$. Los valores de S simulados para varias presiones están descritos por la expresión $S = k_D + bC_H' / (1 + bp)$, formulada para el modelo del modo dual. El modelo supone que las membranas en estado vítreo están formadas por una fase densa en la que se encuentran dispersos microhuecos correspondientes al exceso en volumen observado en el estado vítreo. El gas disuelto en la fase continua obedece a la ley de Henry mientras los microhuecos son puntos de Langmuir en los que el gas es adsorbido. En general existe muy buena concordancia entre los valores de S simulados y medidos experimentalmente a presiones superiores a una atmósfera. A bajas presiones los valores simulados discrepan de los experimentales, un hecho que fue atribuido a que la densidad del polímero es demasiado heterogéneo en las muestras preparadas para simulación y a incertidumbres que provienen de un muestreo deficiente debido a la pequeña ocupación en equilibrio.

Referencias

1. A.A. Gusev et al., *Adv. Polym. Sci.*, **116**, 207(1994)
2. M.F. Laguna, J. Guzmán, E. Saiz, E. Riande, *J. Chem. Phys.*, **110**, 3200 (1999)
3. M. López-González, E. Saiz, J. Guzmán, E. Riande, *Macromolecules*, **34**, 4999 (2001)
4. P. Tiemblo, E. Saiz, J. Guzmán, E. Riande, *Macromolecules*, **35**, 4167 (2002)