



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN  
CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**“ADSORCION DE ETANO SUPERCRÍTICO  
EN PELÍCULAS SUPER DELGADAS DE POLIETILENO FUNDIDO.”**

Tesis para obtener el grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Presenta:

**DIANA LAURA AGUILAR HUERTA**

Ingeniera Química

Director de Tesis:

**JOSÉ LUIS RIVERA ROJAS**

Dr. en Ciencias en Ingeniería Química

Co-Director de Tesis:

**REFUGIO RIGEL MORA LUNA**

Dr. en Ciencias Físicas

Morelia, Michoacán, mayo del 2026

## RESUMEN

Este proyecto tuvo por objetivo determinar la capacidad de adsorción de películas muy delgadas de polietileno fundido, a espesores en su límite de estabilidad mecánica y donde presentan mayor porosidad. La capacidad de adsorción se realizó utilizando atmósferas de etano a diferentes presiones. Se escogió al etano debido a su naturaleza no polar, similar a la de las cadenas de polietileno. A través de simulaciones de Dinámica Molecular utilizando modelos que simulan los grupos funcionales  $-CH_2-$  y  $-CH_3$  como una sola partícula se encontró que las películas de polietileno son estables mecánicamente, absorben el etano principalmente en las interfaces de la película, donde se acumulan formando capas exteriores a las películas de polietileno, con capacidades de adsorción para el etano, del mismo orden de magnitud que otros adsorbentes como las armazones metal-orgánicas.

**Palabras clave:** adsorción, porosidad, polietileno, dinámica molecular, interfaces.

## **ABSTRACT**

This project aimed to determine the adsorption capacity of very thin films of molten polyethylene at thicknesses at their limits of mechanical stability and where they present the greatest porosity. The adsorption capacity was determined using ethane atmospheres at different pressures. Ethane was chosen due to its nonpolar nature, similar to that of polyethylene chains. Through Molecular Dynamics simulations using models that simulate the -CH<sub>2</sub>- and -CH<sub>3</sub> functional groups as a single particle, it was found that polyethylene films are mechanically stable, absorbing ethane mainly at the film interfaces, where they accumulate to form layers exterior to the polyethylene films, with adsorption capacities for ethane on the same order of magnitude as other adsorbents such as metal-organic frameworks.

**Keywords:** adsorption, porosity, polyethylene, molecular dynamics, interfaces.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por las facilidades para la realización del presente trabajo.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.

Al Dr. José Luis Rivera Rojas por la paciencia, pero sobre todo por el apoyo brindado durante la realización del proyecto.

Al Dr. Refugio Rigel Mora Luna, por su apoyo y consejos.

## DEDICATORIA

A mis padres Salvador y Liliana por estos años de apoyo y amor incondicional en cada etapa de mi vida sin ustedes nada de esto sería posible, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y gratitud.

A mis hermanos Salvador y Jacqueline que son piezas clave del apoyo, así como el amor y cariño incondicional que me dan siempre.

A mi novio Andrés por ser mi soporte durante muchos años por ser el principal apoyo y motivación, mi gratitud y amor contigo siempre, sin ti esta etapa no hubiera sido nada fácil, agradezco la paciencia y el amor que compartes conmigo diario. Gracias por convertirte en el mejor compañero durante este camino que hemos recorrido juntos.

Al Dr. Luis Béjar Gómez que desde donde está siempre nos acompaña este logro va dedicado en su memoria y que sin usted nada de esto sería posible, gracias Dr. Luis desde allá arriba sé que está feliz por culminar esta etapa y comenzar con lo que viene. Mi eterna gratitud con usted siempre.

A mi querido amigo Alfonso por ser una pieza incondicional en mi vida y estar en las buenas y en las malas.

A mis amigos Gaby y Rodri que, aunque estamos lejos pero siempre presentes, gracias por ser mis amigos.

A mi querido amigo Santos, que en los momentos donde ya no podía siempre me daba palabras de aliento, gracias por todos estos años de amistad.

A la familia Béjar Vega, por ser mi segunda familia y estar conmigo durante este trayecto, los quiero mucho.

Finalmente agradezco a mi gran familia que siempre tienen palabras de aliento y amor conmigo, tíos, primos y a mis abuelas que, aunque físicamente no están conmigo ustedes son ejemplo de templanza un beso hasta el cielo mamá José y Tabi.

## Índice

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Índice de Figuras .....                                                | 6         |
| <b>1. Justificación .....</b>                                          | <b>8</b>  |
| <b>2. Planteamiento del problema.....</b>                              | <b>9</b>  |
| <b>3. Hipótesis.....</b>                                               | <b>10</b> |
| <b>4. Objetivo General .....</b>                                       | <b>10</b> |
| <b>5. Objetivos Particulares .....</b>                                 | <b>10</b> |
| <b>6. Antecedentes .....</b>                                           | <b>11</b> |
| <b>7. Metodología.....</b>                                             | <b>14</b> |
| <b>8. Resultados y Discusión.....</b>                                  | <b>17</b> |
| <b>8.1 Película delgada de polietileno.....</b>                        | <b>17</b> |
| Figura IV.1. ....                                                      | 18        |
| Figura IV.2. ....                                                      | 20        |
| <b>8.2 Película delgada de polietileno con etano supercrítico.....</b> | <b>21</b> |
| Figura IV.3. ....                                                      | 22        |
| Figura IV.4 .....                                                      | 23        |
| Figura IV.5. ....                                                      | 24        |
| Figura IV.6. ....                                                      | 26        |
| Figura IV.7. ....                                                      | 27        |
| Figura IV.8. ....                                                      | 28        |
| Fig IV. 9. ....                                                        | 30        |
| Fig IV. 10. ....                                                       | 31        |
| <b>9. Conclusiones .....</b>                                           | <b>32</b> |
| <b>10. Bibliografía .....</b>                                          | <b>33</b> |

## Índice de Figuras

|                   |    |
|-------------------|----|
| Figura IV.1. .... | 18 |
| Figura IV.2. .... | 20 |
| Figura IV.3. .... | 22 |
| Figura IV.4 ..... | 23 |
| Figura IV.5. .... | 24 |
| Figura IV.6. .... | 26 |

|                  |    |
|------------------|----|
| Figura IV.7..... | 27 |
| Figura IV.8..... | 28 |
| Fig IV. 9.....   | 30 |
| Fig IV. 10.....  | 31 |

## 1. Justificación

La presencia de etano como contaminante en las corrientes de etileno plantea importantes desafíos para la producción eficiente y económica de etileno de grado polimérico, un componente esencial para una amplia gama de plásticos y productos químicos. El etileno, el petroquímico de mayor producción a nivel mundial, sirve como materia prima fundamental para numerosas industrias, como la de plásticos, textiles y solventes, con una capacidad de producción global que alcanza millones de toneladas métricas anuales (Eckert 2014). La presencia de incluso pequeñas cantidades de etano en las corrientes de etileno puede afectar significativamente la eficiencia de los procesos de polimerización posteriores, lo que podría reducir el rendimiento del producto, alterar las propiedades del polímero y aumentar los costos operativos (Chatterji y Borchardt, 1981). Por lo tanto, la eliminación del etano de las corrientes de etileno es un paso crítico para garantizar la producción de etileno de alta calidad apto para la polimerización y otras aplicaciones posteriores. El etano, al ser un alcano con propiedades físicas similares a las del etileno, presenta un desafío significativo para su separación. Los métodos de separación tradicionales, como la destilación criogénica, que se basan en las diferencias de punto de ebullición, consumen mucha energía y resultan costosos debido a la proximidad de los puntos de ebullición del etano y el etileno. Por lo tanto, se exploran continuamente técnicas y estrategias de separación innovadoras para mejorar la eficiencia y reducir el coste de la eliminación del etano de las corrientes de etileno.

Nuevos enfoques catalíticos, incluyendo catalizadores duales de un solo átomo, han surgido como una posible solución para abordar los desafíos en la producción de etileno, particularmente en la semihidrogenación del acetileno, donde el control preciso de la selectividad es crucial (Mizuno y Misono, 1998). Estos catalizadores ofrecen el potencial de minimizar las reacciones secundarias indeseadas y maximizar la conversión de acetileno a etileno, mejorando así la pureza de la corriente de etileno.

El desarrollo de tecnologías avanzadas de separación, como la separación por membranas y la adsorción, ofrece vías prometedoras para lograr una eliminación de etano más eficiente y rentable. La separación por membranas, por ejemplo, utiliza membranas selectivamente permeables para separar el etano del etileno en función de las diferencias

de tamaño molecular y afinidad. Los métodos basados en la adsorción emplean adsorbentes sólidos con estructuras de poro y químicas de superficie adaptadas para capturar selectivamente el etano de la corriente de etileno. La elección de la tecnología de separación depende de factores como la concentración de etano en la corriente de alimentación, la pureza deseada del etileno y consideraciones económicas. Es necesaria una mayor optimización para mejorar el rendimiento de la separación y la viabilidad económica de estos métodos (Valappil 2021) para así bajar la cantidad de energía requerida para eliminar el etano de las corrientes de etileno, lo cual beneficia económicamente a las unidades productoras de polietileno, pero también beneficia a la sociedad al utilizarse menos energía en estos productos usados en la vida diaria.

## **2. Planteamiento del problema**

Entender el proceso de adsorción de etano en películas delgadas de polietileno fundido, a espesores correspondientes a su valor crítico, donde las películas pasan de ser estables a inestables mecánicamente debido a un desbalance de las fuerzas interfaciales (Ramírez-Zavaleta 2022) y hay una considerable formación de poros que facilitan la adsorción de gases. Los procesos de adsorción se estudiaron a una temperatura de 373.15 K, temperatura a la cual películas muy delgadas de polietileno permanecen fundidas, mientras que el rango de presiones fue de 0 a 20 bares. Por primera vez, se llevó a cabo un estudio de Dinámica Molecular para determinar la capacidad de adsorción de gases en películas fundidas de polietileno a espesores muy cortos, de tan solo unos cuantos nanómetros.

### **3. Hipótesis**

Películas muy delgadas de polietileno fundido, a espesores en el límite de estabilidad mecánica, corresponden a longitudes de unos cuantos nm. Conforme se alcanzan estos espesores, las películas se hacen más porosas, lo que las convierte en materiales con una posible capacidad de adsorción alta. ¿Es posible que la afinidad con gases de la misma naturaleza no polar haga que esos gases sean adsorbidos en las películas con mayor capacidad que en otros materiales con naturaleza diferente?

### **4. Objetivo General**

Determinar la capacidad de absorción de películas porosas de polietileno fundido, a espesores en los límites de estabilidad mecánica, en contacto con sistemas gaseosos supercríticos de etano.

### **5. Objetivos Particulares**

**a)** Determinar la estabilidad mecánica de las películas en contacto con material adsorbidos de las diferentes atmósferas de etano supercrítico, a diferentes presiones, en periodos de 10 ns.

**b)** Calcular los perfiles de densidad total del sistema y sus componentes (película de polietileno y etano) a lo largo del eje normal a la superficie de la película.

**c)** Integrar los perfiles de densidad para calcular la capacidad de adsorción de las películas porosas de polietileno fundido como una función de la presión de las atmósferas de etano.

## 6. Antecedentes

La adsorción, un fenómeno superficial donde las moléculas se adhieren a un sustrato sólido o líquido, desempeña un papel crucial en diversas aplicaciones, como la separación de gases, la catálisis y la remediación ambiental. La eficacia de la adsorción depende de diversos factores, en particular de las propiedades tanto del material adsorbente como del gas adsorbido, así como de las condiciones operativas, como la temperatura y la presión (Nilchan 1998). Se necesitan adsorbentes con propiedades específicas para un rendimiento óptimo en aplicaciones de adsorción específicas, lo que exige una estimación precisa de la energía involucrada en una cantidad particular de adsorción (Jiang 2021). Entre las diferentes técnicas, la adsorción ha ganado una amplia aceptación debido a su simplicidad, rentabilidad y facilidad de operación (Sulaiman 2021). Las interacciones entre adsorbentes y adsorbatos, que abarcan fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, formación de complejos y precipitación, influyen críticamente en la capacidad de adsorción y la selectividad (Wu 2020). La capacidad de adsorción está estrechamente vinculada a las características inherentes de los materiales, las temperaturas de calcinación y el tipo específico de adsorción que se produce (Meng 2016). La eficiencia de los procesos de adsorción se ve significativamente influenciada por factores como las propiedades físicas y químicas del adsorbente y el adsorbato, el área superficial y la distribución del tamaño de poro del adsorbente, la temperatura, la presión y la presencia de otros gases o líquidos en el sistema (Akhtar 2024).

La adsorción de etano es fundamental en diversos procesos industriales, como la purificación de gas natural, la producción de etileno y la mitigación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles.

El gas natural, fuente vital de energía y materia prima industrial, se compone principalmente de metano, pero también contiene cantidades variables de otros hidrocarburos, en particular etano, propano y butano (Faramawy 2016). La presencia de estos hidrocarburos más pesados puede afectar el uso eficiente del gas natural en diversas aplicaciones, lo que requiere su eliminación mediante técnicas especializadas de procesamiento de gas. La composición del gas natural puede fluctuar significativamente, conteniendo típicamente entre un 70 % y un 95 % de metano, y el resto de hidrocarburos

más pesados, nitrógeno y dióxido de carbono. La eliminación del etano y otros hidrocarburos superiores es crucial para cumplir con las especificaciones de los ductos, mejorar el poder calorífico del gas y recuperar materias primas valiosas para la industria petroquímica (Ryckebosch 2011). La separación eficiente del etano del gas natural no sólo es fundamental para cumplir con los estándares de calidad de los ductos, sino también para maximizar el valor económico de los recursos de gas natural.

El etano, aunque a menudo eclipsado por sus primos hidrocarburos más complejos, desempeña un papel significativo en la química atmosférica y los procesos industriales, lo que justifica un examen más detallado de sus características de adsorción y su potencial para mitigar las emisiones de compuestos orgánicos volátiles. El etano es el segundo hidrocarburo más abundante en la atmósfera remota después del metano, impactando la formación de ozono troposférico e influyendo en la capacidad oxidativa de la atmósfera a través de reacciones con radicales hidroxilo (Alkin 1982). Comprender las fuentes, los sumideros y el comportamiento atmosférico del etano es crucial para desarrollar estrategias efectivas para la gestión de la calidad del aire y la mitigación del cambio climático. Las emisiones de etano tienen impactos complejos, actuando como gases de efecto invernadero indirectos al influir en la vida atmosférica del metano (Friedrich 2020). Además, el aumento de las concentraciones de etano observado en el hemisferio norte desde 2010, atribuido al aumento de la producción de petróleo y gas, subraya la necesidad de medidas continuas de monitoreo y control (Hakola 2016). Las tecnologías de adsorción ofrecen una vía prometedora para capturar y eliminar el etano y otros Compuestos orgánicos volátiles (COVs) de los gases de escape industriales y el aire contaminado. El desarrollo de adsorbentes eficientes y rentables, como el carbón activado, las zeolitas y las armazones metal-orgánicas, es fundamental para la implementación exitosa de estas tecnologías. El carbón activado se utiliza comúnmente en el proceso de adsorción de etano, pero requiere optimización durante el diseño del equipo de desorción (Pui 2019).

La producción de polietileno, un polímero omnipresente en la sociedad moderna depende en gran medida de la polimerización eficiente y controlada de monómeros de etileno. Si bien el etileno es el precursor directo del polietileno, el etano desempeña un papel crucial, aunque indirecto, en el proceso general, principalmente como materia prima para la producción de etileno (Atiku 2021). El etano, un componente relativamente abundante del

gas natural y las corrientes de refinería, puede deshidrogenarse o craquearse catalíticamente para producir etileno, lo que lo convierte en un eslabón vital en la cadena de suministro (Sadramel 2015). Por lo tanto, comprender las características de adsorción del etano es fundamental para optimizar los procesos de producción de etileno y minimizar las reacciones secundarias o ineficiencias indeseables. Los procesos de adsorción son esenciales en diversas etapas, desde la purificación de la materia prima hasta la separación y recuperación del producto, lo que influye en la economía general y el impacto ambiental de la fabricación de polietileno.

Materiales adsorbentes, caracterizados por una alta área superficial y estructuras porosas adaptadas, desempeñan un papel fundamental en los procesos de adsorción, ofreciendo una afinidad selectiva por las moléculas de etano sobre otros componentes de una mezcla. Diversas clases de materiales, incluyendo zeolitas, carbones activados, armazones metal orgánicas y polímeros porosos, se han investigado por su potencial como adsorbentes de etano, y cada material exhibe características de adsorción y rendimiento de separación únicos (Valappil 2021). Las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos con estructuras porosas bien definidas, se han estudiado ampliamente por su capacidad para separar moléculas según su tamaño y forma, lo que las convierte en candidatas atractivas para la adsorción de etano (Tasić 2019). Los carbones activados, derivados de precursores carbonosos mediante procesos controlados de pirólisis y activación, poseen una estructura amorfa desordenada con una amplia distribución de tamaños de poro, lo que proporciona una alta área superficial para la adsorción de gases (Ho 2021). Las estructuras metal orgánicas, construidas a partir de iones metálicos o clústeres coordinados con ligandos orgánicos, presentan tamaños de poro y funcionalidades ajustables, lo que permite el diseño de materiales con afinidad específica por el etano. Los polímeros porosos, sintetizados mediante reacciones de polimerización que crean redes interconectadas de monómeros orgánicos, ofrecen una amplia gama de composiciones químicas y arquitecturas estructurales, lo que brinda la posibilidad de adaptar las propiedades de adsorción del material. (Lv 2022).

## 7. Metodología

Simulaciones de Dinámica Molecular de películas de cadenas de polietileno fundido con áreas macroscópicas no pueden realizarse a nivel atómico debido a claros límites computacionales. Sin embargo, el estudio de muestras con pequeñas áreas a escala nanoscópica bajo condiciones periódicas se considera un sistema confiable que puede predecir el comportamiento de las propiedades termo físicas e interfaciales (González-Mijangos 2021; Rivera 2019; Rivera 2019a). Las propiedades de las capas independientes pueden considerarse en equilibrio vapor/líquido (EVL) cuando se encuentran bajo condiciones ambientales específicas o en equilibrio vacío-líquido. Las simulaciones de dinámica molecular (MD) se emplean comúnmente para calcular equilibrios de fases y las propiedades interfaciales de sistemas atómicos y moleculares, incluyendo sistemas poliméricos (Boudaghi 2022; Werth 2013). En este estudio, empleamos simulaciones de Dinámica Molecular utilizando el paquete de software Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) (Plimpton 1995).

Las simulaciones de los sistemas periódicos se confinaron dentro de una celda de simulación periódica en forma de paralelepípedo rectangular con dos caras cuadradas. La capa superficial se desarrolló en la cara cuadrada del paralelepípedo ubicada en el centro de la celda de simulación, que tenía un área interfacial de  $145 \text{ \AA} \times 145 \text{ \AA}$ . Los lados cuadrados fueron lo suficientemente grandes como para contener una cadena de polietileno  $\text{C}_{200}\text{H}_{402}$  estirada en cada dirección lateral. Simulaciones previas han demostrado que el área interfacial usada es lo suficientemente grande como para predecir correctamente la densidad líquida de las cadenas de polietileno fundido (González-Mijangos 2021), pero simulaciones realizadas en sistemas atómicos modelo muestran que se requieren áreas mucho mayores para reducir significativamente los errores en las predicciones de las propiedades interfaciales (Rivera 2019; Rivera 2019a). Encontramos regiones de vacío o líquido fundido e interfaciales a lo largo del eje perpendicular a la superficie independiente (la dirección no homogénea). La conformación inicial de las cadenas formó una capa que cubre completamente una cara de la celda de simulación. Esta se hizo evolucionar hasta convertirse en una película estable, y las condiciones periódicas impidieron que el sistema cambie la cara donde se desarrolló inicialmente la película. La periodicidad a lo largo de

la dirección normal da como resultado una capa central que se repite periódicamente a lo largo del eje normal. Sin embargo, el tamaño de la celda de simulación en esta dirección resultó en una separación entre las capas lo suficientemente grande como para evitar las interacciones entre los sitios de la capa central y las capas repetitivas en la dirección normal.

Realizamos las simulaciones utilizando películas de cadenas de polietileno de tamaño  $C_{200}$  porque previos reportes en la literatura (Dee 1992) encontraron una dependencia entre el tamaño de la cadena y sus propiedades interfaciales, que se redujo a tamaños de cadena mayores. La diferencia entre las cadenas  $C_{150}$  y  $C_{2000}$  fue relativamente pequeña; por lo tanto, se espera que las propiedades de las cadenas  $C_{200}$  sean similares a las de los sistemas poliméricos con miles de unidades monoméricas. Simulaciones con tamaños de cadena mucho mayores requerirán el uso de áreas interfaciales mayores, lo que, a su vez, requerirá recursos computacionales prohibitivos. Películas de cadenas a una temperatura de 373,15 K se simularon utilizando el ensamble NVT, donde el número de partículas y el volumen de la celda de simulación se mantuvieron constantes, mientras que la temperatura fluctuó alrededor de un valor constante, y se empleó el termostato de Nosé (Nosé 1984) y un paso de tiempo de 1 fs. Se esperan estados fundidos a la temperatura estudiada porque la temperatura estudiada es mayor que su temperatura de fusión, la cual es menor a 373,15 K en capas ultrafinas de polietileno (Mohammadi 2018; Wang 2006). Por el contrario, la temperatura de fusión tiene un valor de 403,65 K en sistemas en bulto para cadenas con un peso molecular de 100,4 kg/mol (Mohammadi 2018).

Las conformaciones de las películas iniciales corresponden a cadenas ordenadas y estiradas, paralelas al área interfacial; se equilibraron en periodos de 3 ns, siendo el criterio de equilibrio la formación de una película que cubra completamente una cara de la celda de simulación (González-Mijangos 2021).

Las interacciones intracadena e intercadena se calcularon mediante el campo de fuerza del Potencial Transferible para Equilibrios de Fase (TraPPE) (Martin 1998), y el potencial de átomo unido se calculó mediante el potencial de Lennard-Jones (LJ) para interacciones intercadena e intracadena separadas por más de cuatro enlaces. Los campos de fuerza de átomo unido se han utilizado ampliamente para describir las propiedades estructurales de fases en bulto de polímeros y en equilibrio de fases (Pellicane 2016; Wu 2022), pero la resolución de las características de los perfiles de presión se encuentra en el

rango de unos pocos angstroms (Rivera 2015), lo cual no es posible describir con campos de fuerza de grano grueso debido a que el tamaño de las perlas a veces supera la resolución requerida.

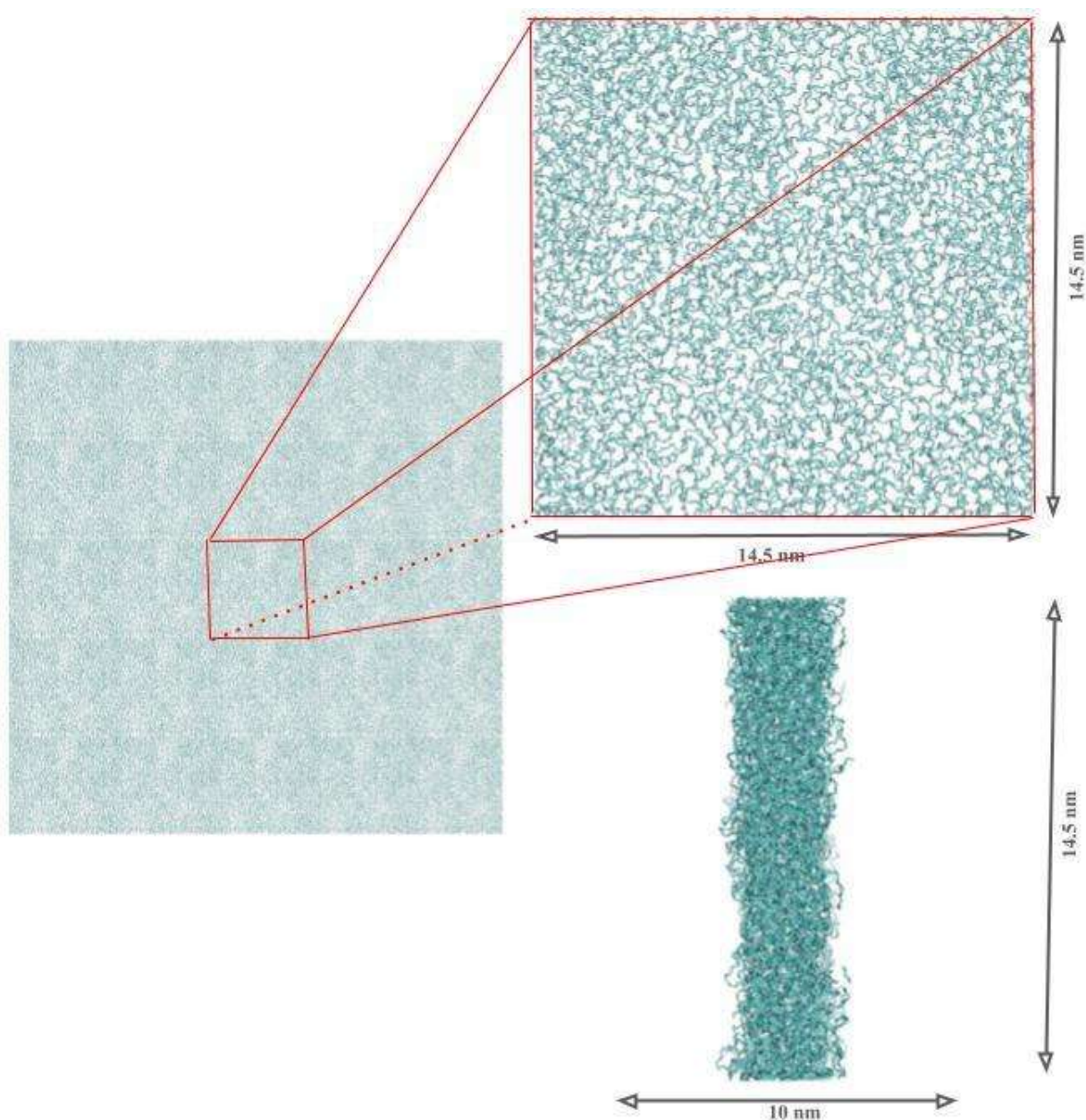
Las vibraciones de enlace y angulares se calcularon utilizando potenciales armónicos, mientras que las vibraciones del ángulo diedro se calcularon utilizando una función coseno (Jorgensen 1984). Las interacciones entre cadenas se calcularon utilizando un radio de corte grande, de alrededor de 7,5 veces el valor del parámetro  $\sigma_{\text{CH}_3-\text{CH}_3}$ , donde  $\sigma_{\text{CH}_3-\text{CH}_3}$  es un parámetro del potencial de Lennard - Jones para el grupo terminal  $\text{CH}_3$ . Este radio fue lo suficientemente grande como para considerar completamente todas las interacciones significativas, reproduce el valor de las propiedades interfaciales experimentales y evita el uso de correcciones de largo alcance tanto durante como después de las simulaciones en sistemas que se describen completamente con potenciales Lennard - Jones (Trokhymchuk 1999) o incluso sistemas iónicos (Arroyo-Valdez 2021). Los cálculos utilizando el potencial TraPPE con cadenas  $\text{C}_{50}$  y  $\text{C}_{192}$  han reproducido valores volumétricos experimentales para la temperatura de fusión (Zhang 2019) y de transición vítrea (Ramos 2015).

## 8. Resultados y Discusión

### 8.1 Película delgada de polietileno

A través de simulaciones de Dinámica Molecular, estudiamos una película polimérica con el espesor más pequeño posible pero que cubría uniformemente la superficie que forma la película. El sistema simulado contenía 94 cadenas de polietileno, cada una con 200 monómeros ( $C_{200}H_{402}$ ). Las simulaciones se llevaron a cabo a una temperatura de 373.15 K y bajo condiciones de vacío, en un arreglo que simula una superficie continua, constituida por una celda central que se replica múltiples veces a lo largo de la superficie (Fig. IV.1). Estas simulaciones nos permitieron reproducir la estabilidad mecánica de las cadenas a un espesor tan delgado como el espesor crítico, previamente reportado en la literatura (González-Mijangos 2021), el cual a 373.15 K se encontró previamente que corresponde a un valor promedio de 4.4 nm o alrededor de 44 cadenas por cada  $100 \text{ nm}^2$  de superficie. La configuración final se obtuvo partiendo de un sistema con un número mayor de cadenas (alrededor de 300), el cual se estabilizó por un periodo de 10 ns, posteriormente se le quitó algunas cadenas de la superficie y se le dejó estabilizar por un periodo de 10 ns adicionales, cuando al menos se habían quitado 10 cadenas en total se hacían pruebas adicionales de 100 ns, si el sistema se mantenía estable, es decir si las cadenas poliméricas cubrían uniformemente la superficie simulada, entonces se quitaban cadenas adicionales y se repetía el proceso hasta que el sistema dejaba de ser estable mecánicamente. Al final terminamos con la película polimérica con el menor número de cadenas que mantuvo su estabilidad mecánica y es mostrada en la Figura IV.1.

Vistas laterales de la superficie nos muestran que cada cierto tiempo las cadenas en la interfaz, se logran separar de la película (tal vez debido a fluctuaciones térmicas locales) y se extienden hacia el vacío, después de un periodo de unos cuantos ps las cadenas se vuelven a retraer hacia la película, atraídas por las cadenas en el bulto de las mismas. Estas separaciones momentáneas podrían ser útiles en la captura de moléculas libres que se encuentren en la vecindad de las cadenas.

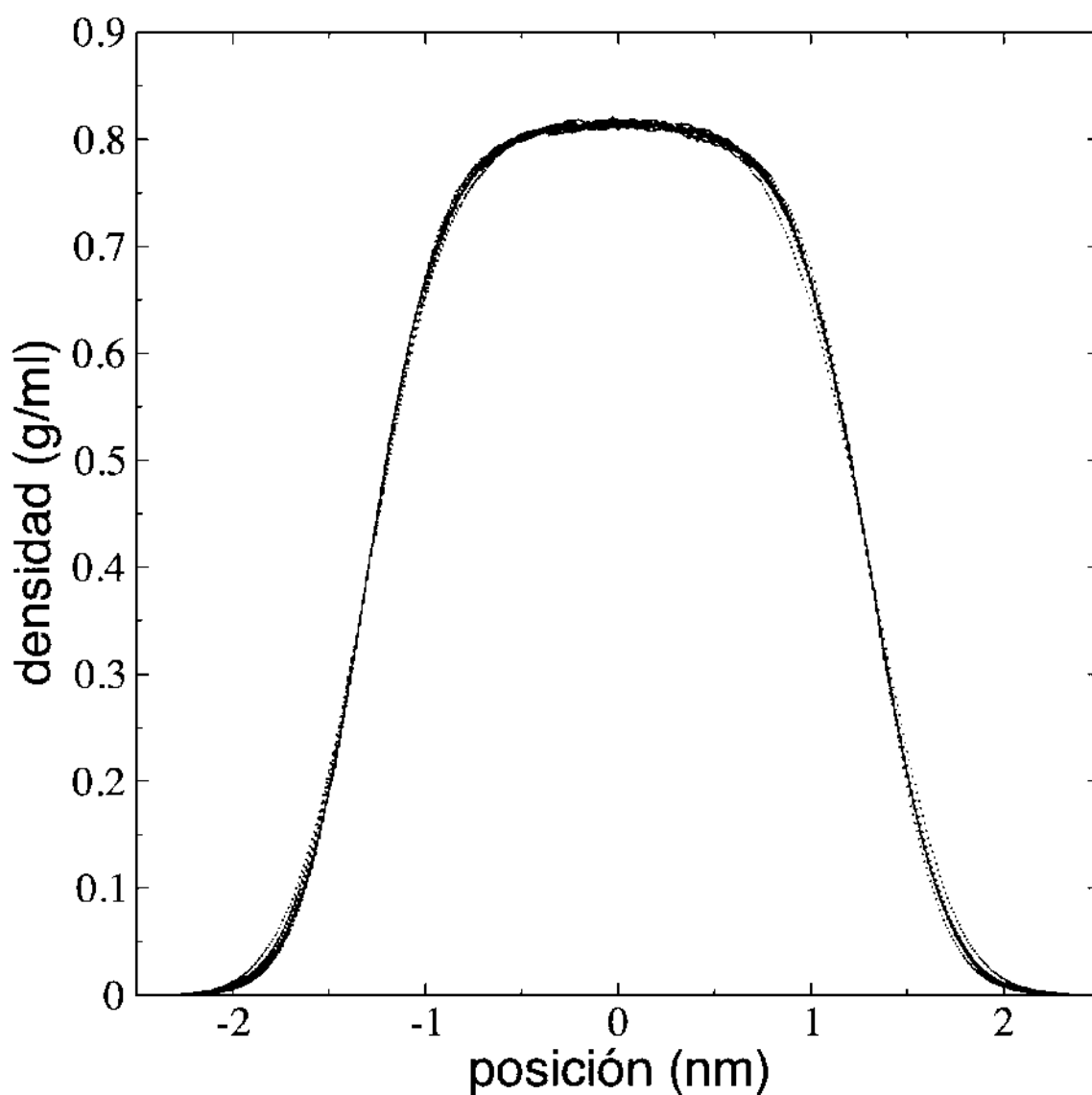


**Figura IV.1.** (Izquierda) Ilustración de una película con una superficie infinita compuesta por una celda central (delimitada por el cuadro con las líneas rojas) que es replicada sobre todas las direcciones de la superficie conteniendo la película. Las cadenas son mostradas con enlaces covalentes en azul. (Derecha) Vistas normal (superior) y lateral (inferior) amplificadas de la película en la celda central de simulación. Las distancias corresponden a las dimensiones de la celda central de simulación.

Se determinó la distribución de densidades que toma la película como función de su posición a lo largo del eje normal a la superficie que forma la película y estas se muestran en la Figura IV.2. Los límites de la celda central de simulación se encuentran entre -5 y +5 nm en el eje normal a la superficie que forma la película, mientras que la superficie que contiene la película está formada por un cuadrado de  $14.5 \times 14.5 \text{ nm}^2$ . Los perfiles de densidad mostrados corresponden a promedios temporales de 1 ns y solo se muestran los últimos 10 ns porque todos los perfiles son uniformes y repetitivos.

A 373.15 K la película se comporta como un fluido líquido con un valor máximo de la densidad de 0.81 g/ml, este valor parece continuar la tendencia experimental en la densidad como función de la temperatura en estados fundidos del polietileno en bulto a temperaturas mayores de 373.15 K. A 414.1 K el polietileno en bulto corresponde a un estado fundido. Estos resultados experimentales también han mostrado que entre 394 y 414.1 K existe una temperatura de fundición en la que el polietileno en forma de bulto pasa de un estado sólido a un estado fundido (Sato 2007), pero también se ha reportado en la literatura que para sistemas poliméricos en forma de película esta temperatura de fundición es altamente influenciada por el espesor de la película (Mohammadi 2018, Wang 2006). Además, la temperatura de transición vítrea también es afectada por el espesor de la película (Fryer 2000, Kim 2001). La continuación en la tendencia de la densidad a temperaturas mayores nos indica que es muy probable que nuestro sistema se presenta como fundido y no como sólido debido al efecto del espesor de la película.

Películas con espesores mayores al espesor crítico usado en este trabajo, han encontrado que el valor máximo de densidad en el centro de la película se mantiene constante (González-Mijangos 2021) y conforme aumenta el espesor crece una meseta plana con esta densidad que se asemeja a un fase saturada de un líquido. Moviéndonos desde el centro de la película hacia las interfaces y la región que corresponde al vacío, encontramos que el perfil de densidad decrece monotónicamente, similar a lo que ocurre en fluidos moleculares polares (Juárez-Guerra 2006) y no polares (Rivera 2015). Las regiones interfaciales ocupan toda la película y el ancho de estas interfaces no es afectado por el espesor de la película (González-Mijangos 2021).



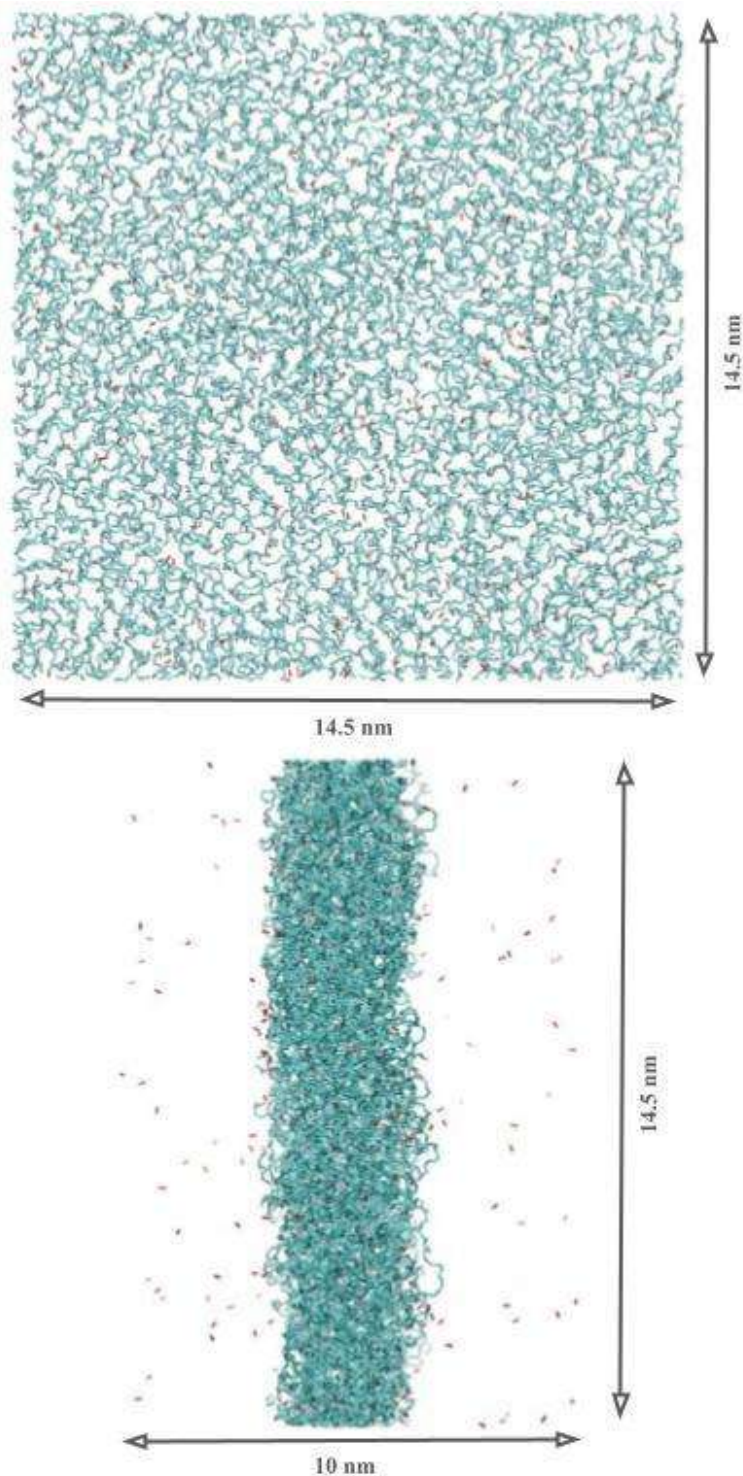
**Figura IV.2.** Perfil de densidad de una película polimérica de polietileno a 373.15 K a lo largo del eje normal de la superficie que forma la película. Los espesores fueron calculados dividiendo la celda de simulación a lo largo del eje normal a la superficie que forma la película, en pequeños volúmenes con dimensiones 0.1 x 145 x 145 Å. Cada conjunto de datos representa un perfil a lo largo de 1 ns de simulación.

## **8.2 Película delgada de polietileno con etano supercrítico**

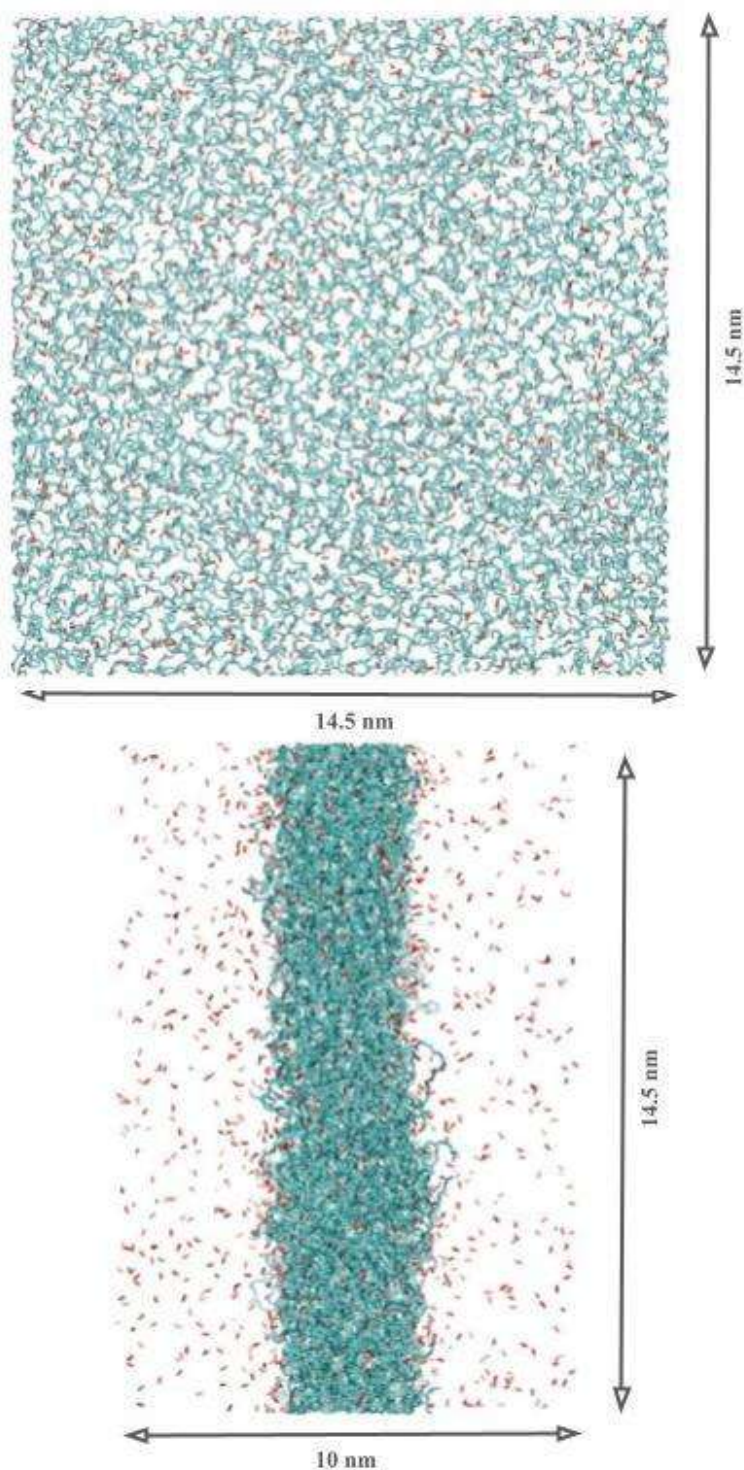
La película de polietileno llevada a los límites de estabilidad mecánica, los cuales corresponden a un espesor crítico de alrededor de 4.4 nm muestra visualmente pequeños poros. Se agregaron diferentes cantidades de moléculas de etano, una molécula con la misma naturaleza que el polietileno, la cual es de sistemas que están constituidos de sitios no polares. Las moléculas de etano se agregaron en el vacío, alejadas de la película de polietileno y sus interfaces, lo anterior para no perturbar y desestabilizar la película polimérica. Se construyeron 6 sistemas de película polimérica con etano supercrítico usando 225, 450, 675, 900, 1125 y 1350 moléculas de etano. Al inicio las moléculas de etano se colocaron con separaciones mínimas de 1 nm, lo que asegura que no habrá peligro de crear interacciones muy fuertes que desestabilicen el sistema. Los sistemas se dejaron equilibrar por periodos de 1 ns, seguido del cálculo de las propiedades volumétricas en periodos de 10 ns.

La figura IV.3 a IV.5 muestran ilustraciones de las películas poliméricas con etano supercrítico usando el menor número de moléculas de etano (225), el mayor (1350) y un sistema intermedio (675), respectivamente. Una inspección visual muestra que los sistemas con el menor y mayor número de moléculas de etano conservan su estructura de película superficial. Visualmente también se observa que el etano penetra la película polimérica, pero principalmente se coloca sobre la película, muy cerca de las regiones interfaciales de la película. Visualmente también se observa que el sistema con 225 moléculas de etano muestra poros un poco más anchos que el sistema con 1350 moléculas de etano. Además, los poros para el sistema con el menor número de moléculas de etano muestran poros con cierto grado de estructuración local.

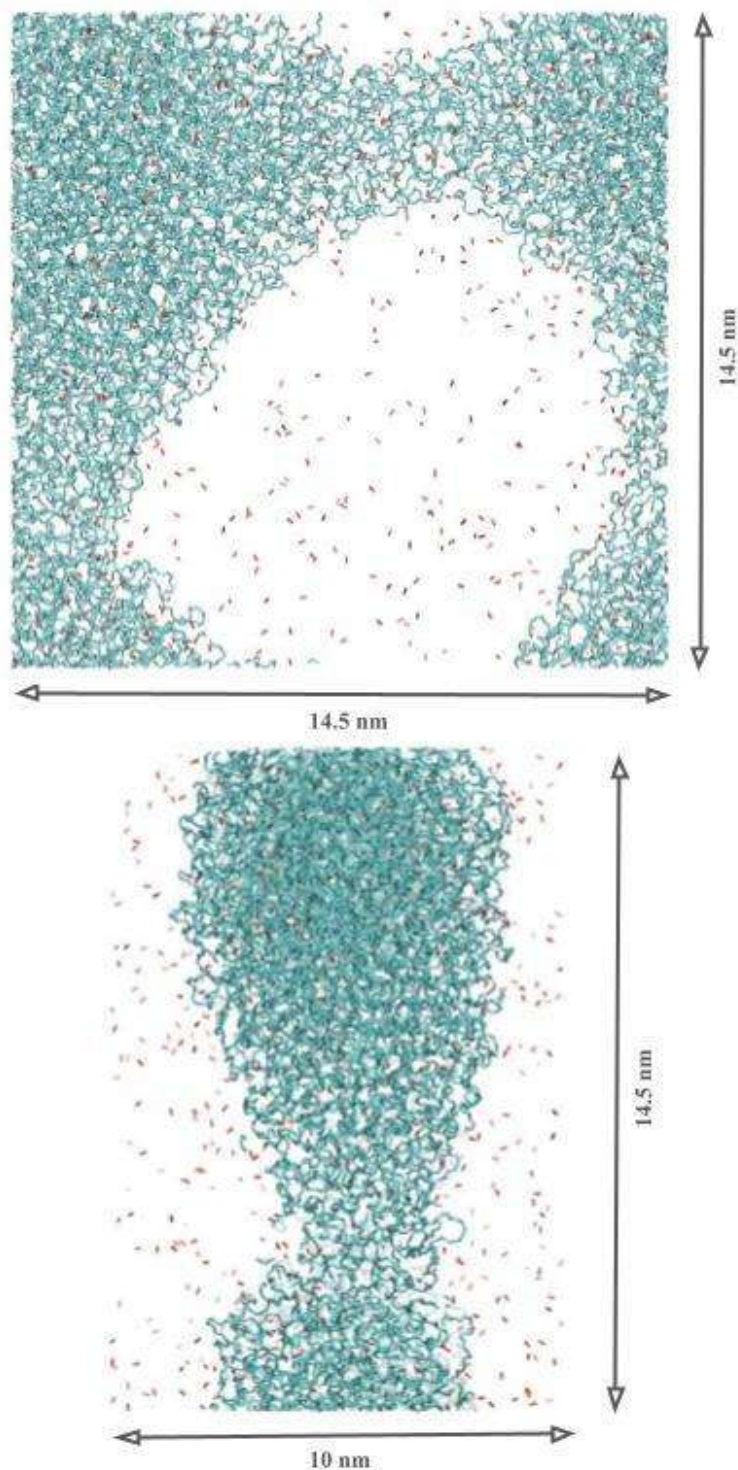
Interesantemente, los sistemas con un número intermedio de moléculas de etano, que corresponde a 450 y 675 de ellas, mostraron inestabilidad mecánica, no así los sistemas con un número pequeño o números mayores de moléculas de etano, lo cual es contraintuitivo ya que se esperaría que a mayor número de moléculas mayor presión del gas etano sobre la superficie polimérica y mayor posibilidad de inestabilidad mecánica. Después de unos ns, las películas empezaron a formar poros que se fueron ensanchando hasta formar hoyos con diámetros en la escala de  $10^1$  nm.



**Figura IV.3.** Vista normal (superior) y lateral (inferior) a la superficie de una película polimérica con un espesor correspondiente a su valor crítico a 373.15 K y 225 moléculas de etano cubriendo la fase gaseosa y penetrando la película polimérica. Cadenas de polietileno son mostradas en azul y rojo, respectivamente.



**Figura IV.4.** Vista normal (superior) y lateral (inferior) a la superficie de una película polimérica con un espesor correspondiente a su valor crítico a 373.15 K y 1350 moléculas de etano cubriendo la fase gaseosa y penetrando la película polimérica. Cadenas de polietileno son mostradas en azul y rojo, respectivamente.

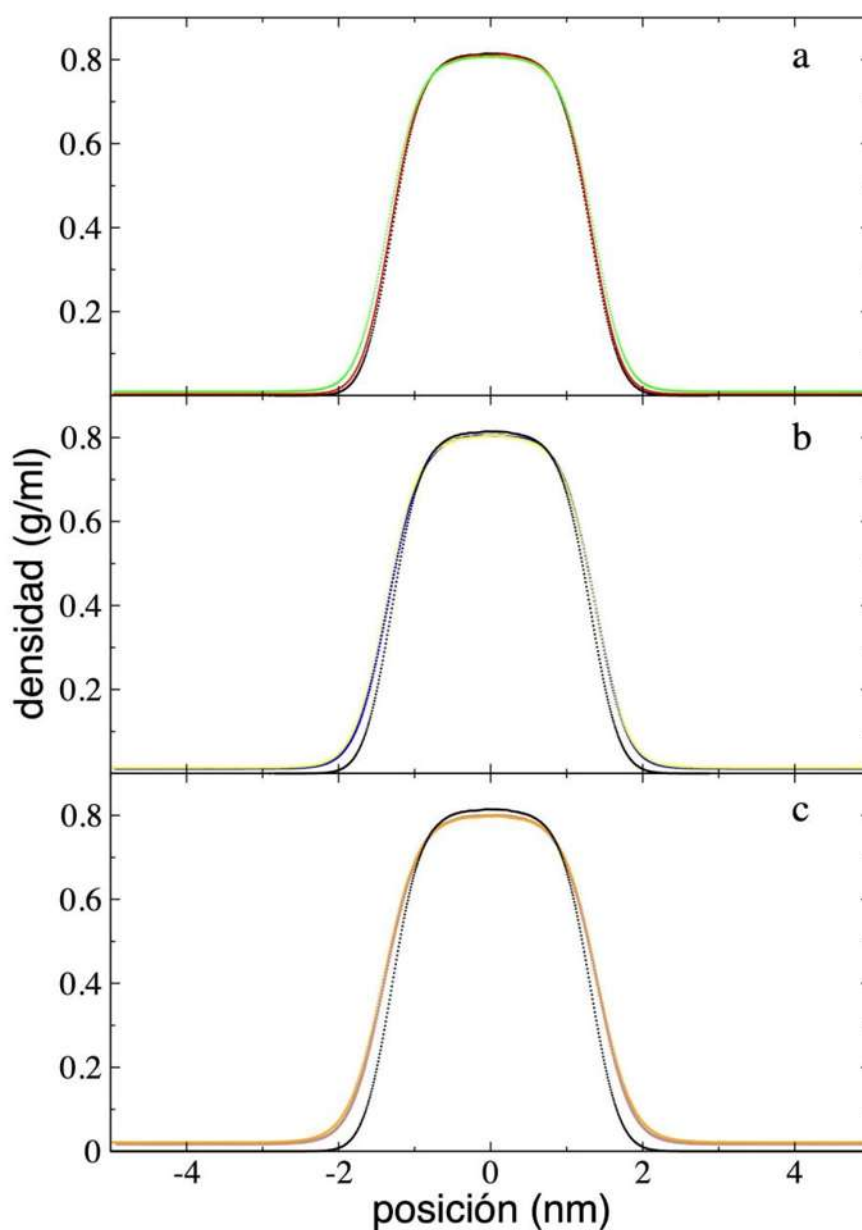


**Figura IV.5.** Vista normal (superior) y lateral (inferior) a la superficie de una película polimérica con un espesor correspondiente a su valor crítico a 373.15 K y 675 moléculas de etano cubriendo la fase gaseosa y penetrando la película polimérica. Cadenas de polietileno son mostradas en azul y rojo, respectivamente.

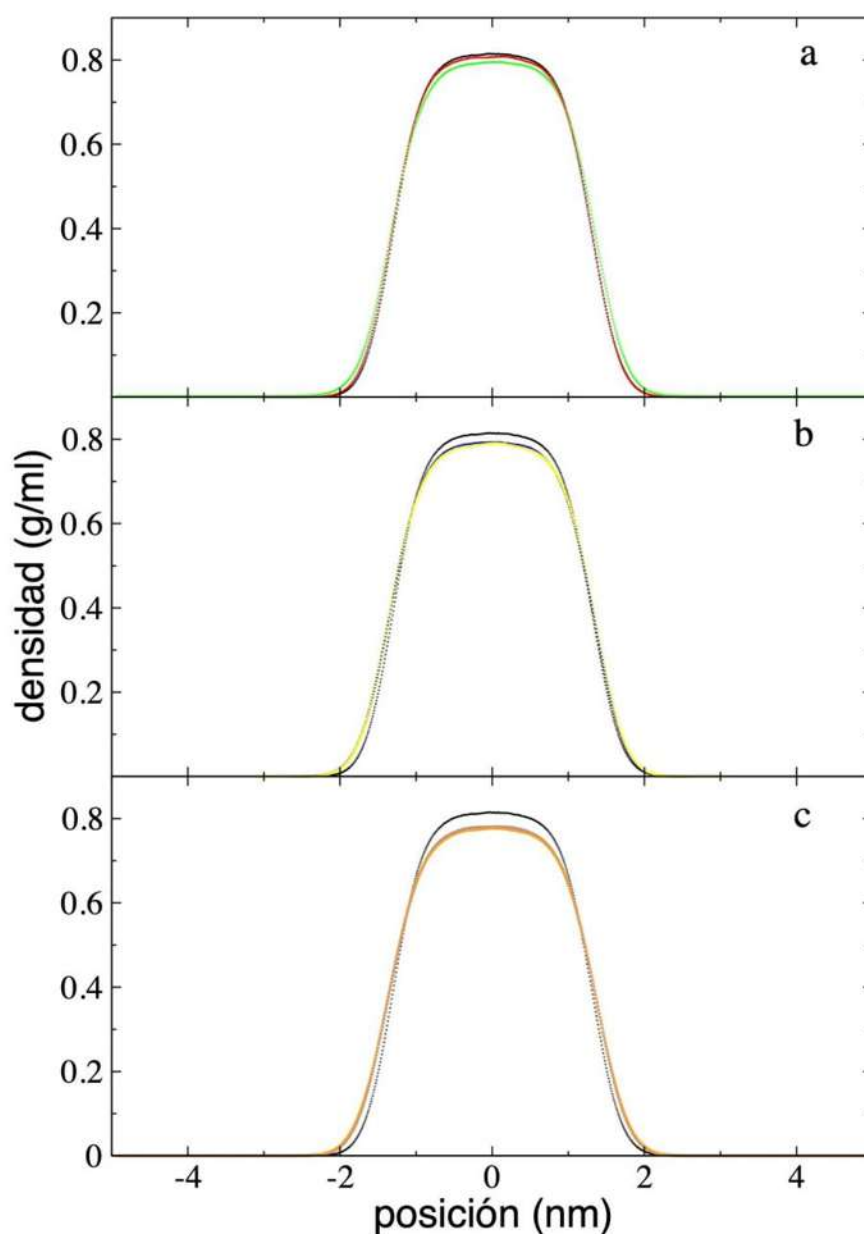
Adicionalmente, se estudiaron también sistemas con 619 y 768 moléculas de etano para compensar por los problemas de estabilidad en los sistemas con 675 y 900 moléculas de etano. El problema de la estabilidad no necesariamente es inherente a estos sistemas, sino que probablemente es un problema con la conformación inicial, que puede producir fluctuaciones térmicas que inducen la inestabilidad mecánica.

En la Figura IV.6 se muestran los perfiles de densidad total a lo largo del eje normal a la superficie que forma la película. La densidad total es la suma de los dos componentes, las cadenas de polietileno y las moléculas de etano. Dado que los perfiles no cambian mucho, se muestran en 3 partes para mostrar más claramente la tendencia. Los perfiles en general muestran la misma distribución interfacial que la película sin etano, con perfiles decreciendo monótonamente entre el centro de la película y el vacío. Conforme aumenta la concentración de moléculas de etano, las regiones interfaciales se ensanchan, haciendo crecer el espesor de las películas. Si tomamos en cuenta que en el centro de la película la densidad de la misma decrece ligeramente, con un decremento máximo de 0.02 g/ml para el sistema con 1350 moléculas de etano, entonces el ensanchamiento puede ser debido a un efecto ligeramente surfactante de las moléculas de etano, similar a lo que ocurre con metanol y agua (Rivera 2003).

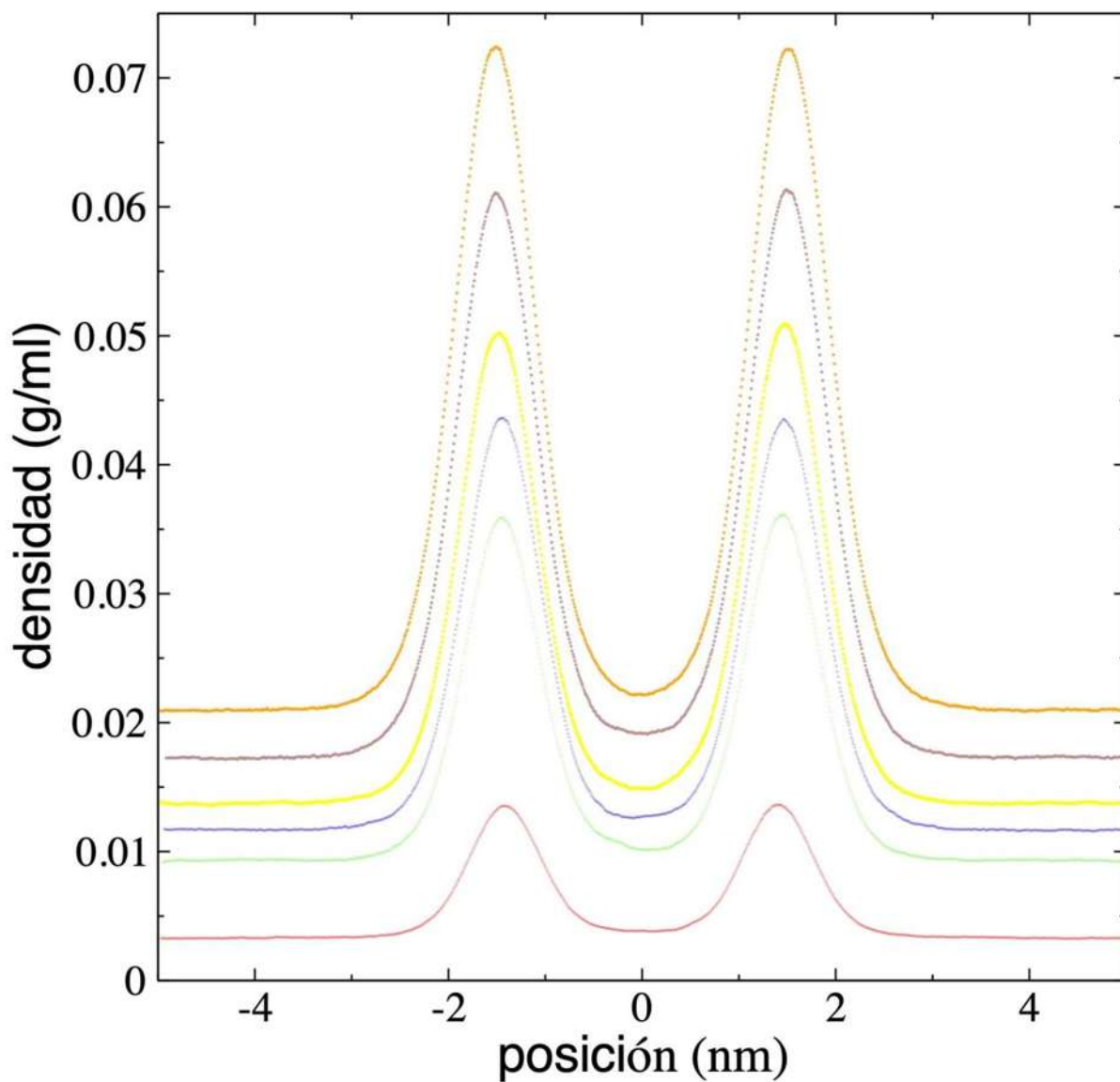
Los perfiles de densidad de las cadenas de polietileno y de las moléculas de etano son mostrados en la Figura IV.7 y IV.8, respectivamente. En general, para las cadenas de polietileno se observan las mismas tendencias que los perfiles de densidad total. Tomando solo en cuenta el polietileno, el decremento es mayor, llegando a bajar la densidad en el centro de la película en 0.035 g/ml para el sistemas con 1350 moléculas de etano. El ensanchamiento de la película de polietileno también es observado. Los perfiles de densidad de las moléculas de etano presentan un comportamiento más complejo, se presentan picos en las interfases que decrecen en el centro de la película, los cuales son típicos en sistemas que se absorben en las interfaces (Wang 2022). La densidad en la fase vapor, es la región caracterizada por una densidad constante de las moléculas de etano, crece conforme aumenta el número de moléculas de etano. El mismo crecimiento de la densidad es observado en el centro de la película.



**Figura IV.6.** Perfiles de densidad total a lo largo del normal a la superficie que forma la película, de los sistemas conformados por la película de polietileno a su espesor crítico, con a) 225 (rojo) y 619 (verde), b) 768 (azul) y 900 (amarillo) y c) 1125 (café) y 1350 (naranja) moléculas de etano. En todas las gráficas se agregó el perfil del sistema sin moléculas de etano (negro). Todos los sistemas se simularon a 373.15 K y los perfiles representan promedios sobre 10 ns de simulación y 1 ns de equilibración.



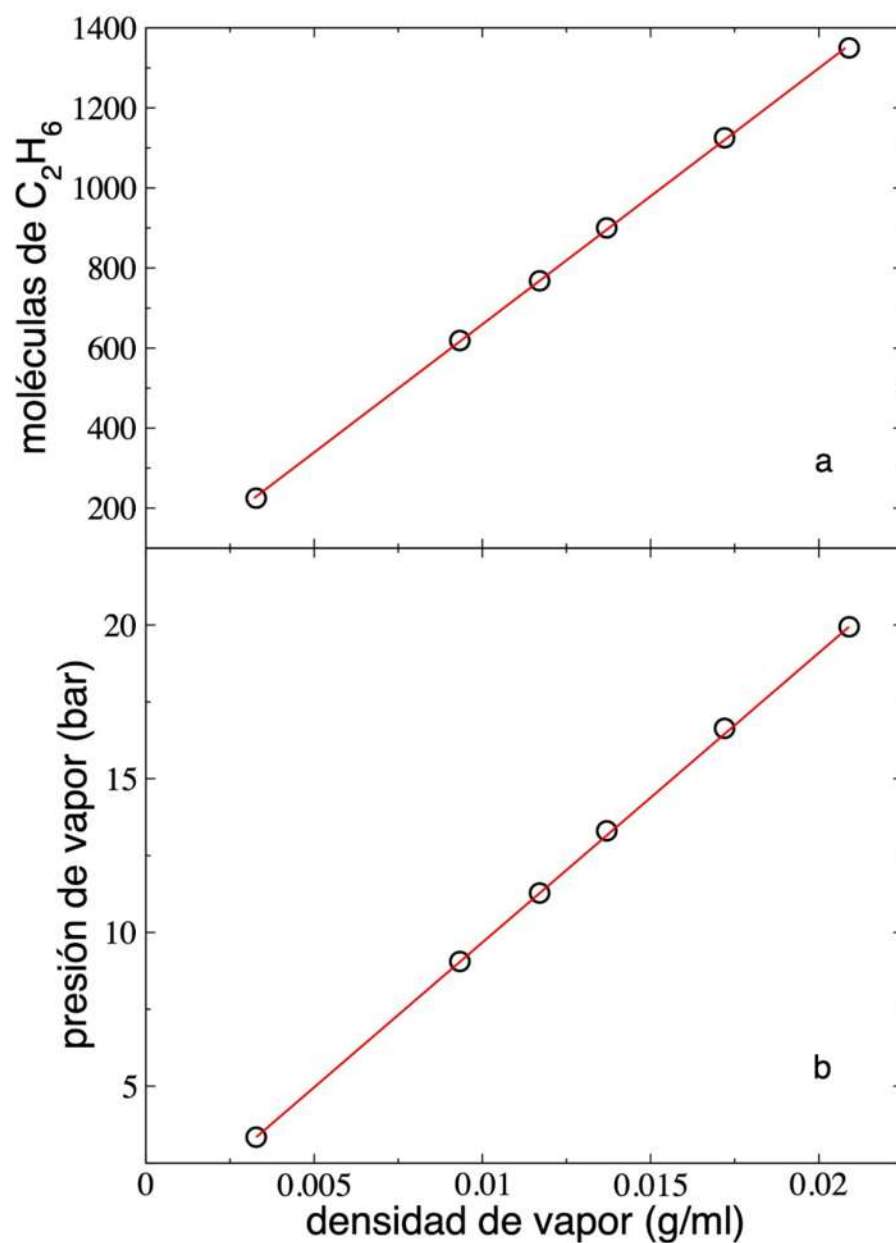
**Figura IV.7.** Perfiles de densidad a lo largo del normal a la superficie que forma la película, de las cadenas de polietileno para los sistemas conformados por la película de polietileno a su espesor crítico, con a) 225 (rojo) y 619 (verde), b) 768 (azul) y 900 (amarillo) y c) 1125 (café) y 1350 (naranja) moléculas de etano. En todas las gráficas se agregó el perfil del sistema sin moléculas de etano (negro). Todos los sistemas se simularon a 373.15 K y los perfiles representan promedios sobre 10 ns de simulación y 1 ns de equilibración.



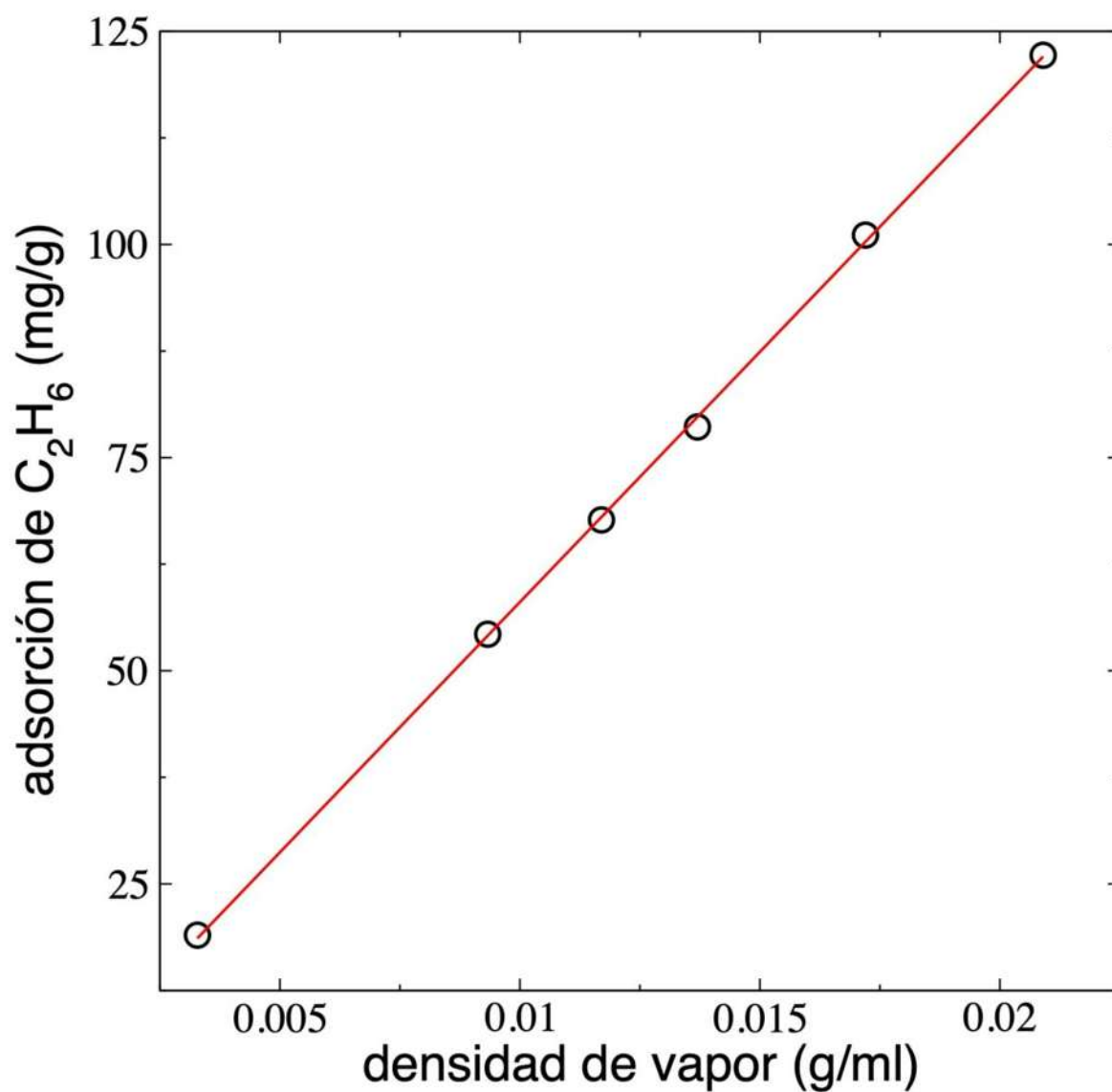
**Figura IV.8.** Perfiles de densidad de las moléculas de etano para los sistemas conformados por la película de polietileno a su espesor crítico, con 225 (rojo), 619 (verde), 768 (azul), 900 (amarillo), 1125 (café) y 1350 (naranja) moléculas de etano. Todos los sistemas se simularon a 373.15 K y los perfiles representan promedios sobre 10 ns de simulación y 1 ns de equilibración.

Los perfiles de densidad de las moléculas de etano muestran un incremento constante de la densidad del etano en la fase vapor con el número de etano totales en el sistema, aunque la fase vapor se va reduciendo conforme aumenta el número de moléculas de etano, aunque siempre hay una region de al menos 3 nm, una distancia mucho mayor que el radio de corte empleado para calcular las interacciones entre dos moléculas diferentes. La relación directa entre el número de moléculas de etano y la densidad de la fase vapor se muestra en la Figura IV.9-a donde se aprecia una isoterma lineal entre estas dos propiedades del sistema. Usando interpolaciones de datos experimentales reportados en la literatura (Bücker 2006) se aprecia también una relación lineal entre la densidad del vapor y la presión del mismo (Figura IV.9.b), alcanzando presiones entre 3.3 y 20.0 bares. Estas relaciones lineales con la densidad del vapor problema muestran que, a densidades mayores, mayor es el número de moléculas de etano adsorbidas por la película de polietileno, como también es observado en los perfiles de densidad de las moléculas de etano.

Se determinó la cantidad de polietileno adsorbidas como función de la masa de la película de polietileno usada en el sistema a 373.15 K. Como criterio para decidir cuánta masa de moléculas de etano es adsorbida en cada uno de los sistemas, se integraron sus perfiles de densidad de las moléculas de etano en la regiones donde la densidad varía más de 1% con el valor promedio de la densidad de vapor, criterio similar a otros trabajos reportados en la literatura (Li 2024). La integración nos dió la masa total de moléculas de etano adsorbidas y la división entre la masa del material adsorbente es reportada en la Figura IV.10 como función de la densidad del vapor, encontrando también una relación lineal con valores entre 19 y 122 mg de moléculas de etano adsorbido por g de material adsorbente. En la literatura también se ha reportado un comportamiento similar para la adsorción de moléculas de etano con respecto a la presión del vapor usando un armazón metal-orgánico (MOF por sus siglas en inglés), lo cual no ha sido estudiado completamente, pero ha mostrado tendencias ideales para procesos industriales de la separación de etileno en mezclas con etano (Schneemann 2021). Los armazones metal-orgánicos tienen poros amplios y estables que pueden adsorber una mayor cantidad de fluidos; a 298.15 K y presiones de 30 bares, ellos absorben entre 140 y 150 mg/g, una cantidad ligeramente superior a la de este trabajo.



**Fig IV. 9.** a) Isotherma de la densidad del vapor formado por las moléculas de etano en el sistema con la película de cadenas de polietileno a 373.15 K. b) Isotherma de la presión de vapor como función de la densidad, obtenida de interpolaciones de valores experimentales (Bücker 2006). Las líneas rojas representan regresiones lineales.



**Fig IV. 10.** Isoterma de la adsorción de las moléculas de etano en el sistema con la película de cadenas de polietileno como función de la densidad del vapor formado por las moléculas de etano, a 373.15 K. La línea roja representa una regresión lineal.

## 9. Conclusiones

Se estudió las propiedades de adsorción de una película polimérica construida con cadenas de polietileno con 200 unidades monoméricas, en contacto con moléculas de etano supercrítico a densidades de la fase vapor entre 0.0033 0.0209 g/ml, la cual estaba formada exclusivamente por las moléculas de etano. Las simulaciones se llevaron a cabo a 373.15 K, a esta temperatura la isoterma de presión con temperatura es lineal, mostrando un crecimiento en la adsorción de moléculas de etano también lineal con la densidad de la fase vapor. La presencia de etano adsorbido en la película polimérica se manifiesta principalmente en las regiones interfaciales que forma la película polimérica, ya que las moléculas de etano prefieren acumularse en esta región y unas pocas de ellas logran acumularse en el centro de la película, reduciendo la densidad de la película polimérica en esta zona, comportamiento similar se ha observado para metanol en contacto con una película de agua y se ha atribuido esta disminución de la densidad a un efecto surfactante del metanol.

El crecimiento lineal de la adsorción de moléculas de etano en la película polimérica es similar al reportado previamente para etano en armazones metal-orgánicos, obteniendo presiones del mismo orden de magnitud a los encontrados en este trabajo.

El trabajo futuro deberá verificar la estabilidad mecánica de los sistemas estudiados a través de los perfiles de presión y de tensión superficial. El trabajo también puede ser extendido a mezclas con etileno para estudiar la selectividad hacia el etano, un compuesto problemático en la preparación de polietileno sintetizado a partir de gas de etileno con alta pureza.

## 10. Bibliografia

Akhtar, M. S.; Ali, S.; Zaman, W. Innovative Adsorbents for Pollutant Removal: Exploring the Latest Research and Applications. *Molecules* **2024**, 29, 4317, <https://doi.org/10.3390/molecules29184317>.

Aikin, A. C.; Herman, J. R.; Maier, E. J.; McQuillan, C. J. Atmospheric chemistry of ethane and ethylene. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **1982**, 87, 3105-3118, <https://doi.org/10.1029/JC087iC04p03105>.

Arroyo-Valdez, J.A.; Viramontes-Gamboa, G.; Guerra-Gonzalez, R.; Ramos-Estrada, M.; Lima, E.; Rivera, J.L. Cation folding and the thermal stability limit of the ionic liquid [BMIM+][BF<sub>4</sub>-] under total vacuum. *RSC Advances* **2021**, 11, 12951–12960, <https://doi.org/10.1039/D1RA00741F>.

Atiku, F. A.; Pirouzfar, V.; Su, C. H.; Wei, S. Y. The technical and economic comparison of ethylene production from natural gas and ethane. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2021**, 19, 415-425, <https://doi.org/10.1515/ijcre-2021-0001>.

Boudaghi, A.; Foroutan, M. Investigation of the wettability of chemically heterogeneous smooth and rough surfaces using molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, 348, 118017, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118017>.

Bücker, D.; Wagner, W. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa, *Journal of Physical Chemistry Reference Data* **2006**, 35, 1, 205-266, <https://doi.org/10.1063/1.1859286>.

Chatterji, J.; Borchardt, J. K. Applications of Water-Soluble Polymers in the Oil Field. *Journal of Petroleum Technology* **1981**, 33, 2042-2056., <https://doi.org/10.2118/9288-pa>.

Dee, G.T.; Sauer, B.B. The molecular weight and temperature dependence of polymer surface tension: Comparison of experiment with interface gradient theory. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 152, 85–103, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90010-J](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90010-J)Get rights and content.

Faramawy, S.; Zaki, T.; Sakr, A.A.-E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2016**, 34, 34-54, <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.030>.

Friedrich, M.; Beutner, E.; Reuvers, H.; Smeekes, S.; Urbain, J.-P.; Bader, W.; Franco, B.; Lejeune, B.; Mahieu, E. A statistical analysis of time trends in atmospheric ethane. *Climatic Change* **2020**, 162, 105-125, <https://doi.org/10.1007/s10584-020-02806-2>.

Fryer, D.S.; Nealey, P.F.; de Pablo, J.J. Thermal Probe Measurements of the Glass Transition Temperature for Ultrathin Polymer Films as a Function of Thickness. *Macromolecules* **2000**, 33, 6439–6447, <https://doi.org/10.1021/ma0003349>.

González-Mijangos, J.A.; Lima, E.; Guerra-González, R.; Ramírez-Zavaleta, F.I.; Rivera, J.L. Critical Thickness of Free-Standing Nanothin Films Made of Melted Polyethylene Chains via Molecular Dynamics. *Polymers* **2021**, 13, 3515, <https://doi.org/10.3390/polym13203515>.

Hakola, H.; Hellén, H. The return of ethane. *Nature Geoscience* **2016**, 9, 475-476, <https://doi.org/10.1038/ngeo2736>.

Ho, B. N.; Pino-Perez, D.; Ghimbeu, C. M.; Diaz, J.; Peredo-Mancilla, D.; Hort, H.; Bessieres, D. Determination of methane, ethane and propane on activated carbons by experimental pressure swing adsorption method. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2021**, 95, Art. 104124, <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104124>.

Jiang, Y.; Tan, P.; Liu, X. Q.; Sun, L. B. Process-oriented smart adsorbents: tailoring the properties dynamically as demanded by adsorption/desorption. *Accounts of Chemical Research* **2021**, *55*, 75-8, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00555>.

Jorgensen, W.L.; Madura, J.D.; Swenson, C.J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6638–6646, <https://doi.org/10.1021/ja00334a030>.

Juárez-Guerra, F. M.; Rivera, J. L.; Zúñiga-Moreno, A.; Galicia-Luna, L. A.; Rico, J. L.; & Lara, J. Molecular Modeling of Thiophene in the Vapor–Liquid Equilibrium. *Separation Science and Technology* **2006**, *41*, 261–281, <https://doi.org/10.1080/01496390500446129>.

Kakaee, A.-H.; Karimi, M. A Comparative Study on Influence of Natural Gas Composition on the Performance of a CNG Engine. *Mapta Journal of Mechanical and Industrial Engineering* **2018**, *2*, 9, <https://doi.org/10.33544/mjmie.v2i3.76>.

Kim, J.H.; Jang, J.; Zin, W.-C. Thickness Dependence of the Glass Transition Temperature in Thin Polymer Films. *Langmuir* **2001**, *17*, 2703–2710, <https://doi.org/10.1021/la001125k>.

Li W.; Cao J.; Liang Y.; Masuda Y.; Tsuji T.; Tamura K.; Ishiwata T. Kuramoto D.; Matsuoka T. Molecular simulation of methane/ethane mixture adsorption behavior in shale nanopore systems with micropores and mesopores. *Fuel* **2024**, Art. 130294, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130294>.

Lv, D.; Zhou, P.; Xu, J.; Tu, S.; Xu, F.; Yan, J.; Xi, H.; Yuan, W.; Fu, Q.; Chen, X.; Xia, Q. Recent advances in adsorptive separation of ethane and ethylene by C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-selective MOFs and other adsorbents. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *431*, 133208, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133208>.

Martin, M.G.; Siepmann, J.I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 2569–2577, <https://doi.org/10.1021/jp972543+>.

Meng, Z.; Liu, S.; Li, G. Adsorption capacity, adsorption potential and surface free energy of different structure high rank coals, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2016**, 146, 856-865, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.07.026>.

Mizuno, N.; Misono, M. Heterogeneous Catalysis [Review of Heterogeneous Catalysis]. *Chemical Reviews* **1998**, 98, 199-218. <https://doi.org/10.1021/cr960401q>.

Mohammadi, H.; Vincent, M.; Marand, H. Investigating the equilibrium melting temperature of linear polyethylene using the non-linear Hoffman-Weeks approach. *Polymer* **2018**, 146, 344–360, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.049>.

Nilchan, S.; Pantelides, C. C. On the Optimisation of Periodic Adsorption Processes. *Adsorption* **1998**, 4, 113–147, <https://doi.org/10.1023/A:1008823102106>.

Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, 81, 511, <https://doi.org/10.1063/1.447334>.

Pellicane, G.; Megnidio-Tchoukouegno, M.; Mola, G.T.; Tsige, M. Surface enrichment driven by polymer topology. *Physical Review E* **2016**, 93, 50501, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.050501>.

Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular-Dynamics. *Journal Computational Physics* **1995**, 117, 1–13, <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.

Pui, W. K.; Yusoff, R.; Aroua, M. K. A review on activated carbon adsorption for volatile organic compounds (VOCs). *Reviews in Chemical Engineering* **2019**, 35, 649-668. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0057>.

Ramírez-Zavaleta, F. I.; Torres-Dominguez, V. M.; Viramontes-Gamboa, G.; Rivera J. L. Interfacial forces in free-standing layers of melted polyethylene, from critical to nanoscopic thicknesses. *Polymers* **2022**, 14, Art. No. 3865, <https://doi.org/10.3390/polym14183865>.

Ramos, J.; Vega, J.F.; Martínez-Salazar, J. Molecular Dynamics Simulations for the Description of Experimental Molecular Conformation, Melt Dynamics, and Phase Transitions in Polyethylene. *Macromolecules* **2015**, 48, 5016–5027, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00823>.

Rivera, J. L.; McCabe C.; Cummings P. T. Molecular simulations of liquid-liquid interfacial properties: Water–n-alkane and water-methanol–n-alkane systems. *Physical Review E* **2003**, Art. 011603, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.011603>.

Rivera, J. L.; Nicanor-Guzman, H.; Guerra-Gonzalez, R. The Intramolecular Pressure and the Extension of the Critical Point's Influence Zone on the Order Parameter, *Advances in Condensed Matter Physics* **2015**, 258601, <https://doi.org/10.1155/2015/258601>.

Rivera, J.L.; Douglas, J.F. Influence of film thickness on the stability of free-standing Lennard-Jones fluid films. *The Journal of Chemical Physics* **2019**, 150, Art. No. 144705. <https://doi.org/10.1063/1.5086284>.

Rivera, J.L.; Douglas, J.F. Reducing uncertainty in simulation estimates of the surface tension through a two-scale finite-size analysis: Thicker is better. *RSC Advances* **2019a**, 9, 35803–35812, <https://doi.org/10.1039/C9RA07058C>.

Ryckebosch, E.; Drouillon, M.; Vervaeren, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy* **2011**, 35, 1633-1645. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>.

Sadramel S. M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins:

A state-of-the-art review I: Thermal cracking review. *Fuel* **2015**, 140, 102-115, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.034>.

Sato, Y.; Hashiguchi, H.; Inohara, K.; Takishima, S.; Masuoka, H. PVT properties of polyethylene copolymer melts. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, 257, 124–130, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.01.013>.

Schneemann, A.; Jing, Y.; Evans, J. D.; Toyao, T.; Hijikata, Y.; Kamiya, Y.; Shimizu, K.-i.; Burtcha, N. C.; Noro, S.-i. Alkyl decorated metal–organic frameworks for selective trapping of ethane from ethylene above ambient pressures. *Dalton Transactions* **2021**, 50, 10423-10435, <https://doi.org/10.1039/D1DT01477C>.

Sulaiman, N. S.; Amini, M. H. M.; Danish, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R. Kinetics, Thermodynamics, and Isotherms of Methylene Blue Adsorption Study onto Cassava Stem Activated Carbon. *Water* **2021**, 13, Art. No. 2936. <https://doi.org/10.3390/w13202936>.

Tasić, Ž. Z.; Bogdanović, G.; Antonijević, M. M. Application of natural zeolite in wastewater treatment: A review. *Journal of Mining and Metallurgy A Mining* **2019**, 55, 67-79, <https://doi.org/10.5937/jmma1901067t>.

Trokhymchuk, A.; Alejandre, J. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, 111, 8510–8523, <https://doi.org/10.1063/1.480192>.

Valappil, R. S. K.; Ghasem, N.; Al-Marzouqi, M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2021**, 98, 103-129. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.030>.

Wang, Y.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Gersappe, D.; Araki, T.; Zou, Y.; Kilcoyne, A.D.L.; Ade, H.; Marom, G.; Lustiger, A. Substrate Effect on the Melting Temperature of Thin

Polyethylene Films. *Physical Review Letters* **2006**, 96, Art. 28303, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.028303>.

Wang Y.; Allen O.; Collins E.; Ashbaugh H. S. Methane at the gas/water interface: Molecular simulations of surface adsorption and second surface virial coefficients. *Colloids and Surfaces A* **2022**, 652 Art. 129725, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129725>.

Werth, S.; Lishchuk, S.V.; Horsch, M.; Hasse, H. The influence of the liquid slab thickness on the planar vapor–liquid interfacial tension. *Physica A. Statistical Mechanics and its Applications* **2013**, 392, 2359–2367, <https://doi.org/10.1016/j.physa.2013.01.048>.

Wu, Z.; Ye, X.; Liu, H.; Zhang, H.; Liu, Z.; Guo, M.; Li, Q.; Li, J. Interactions between adsorbents and adsorbates in aqueous solutions. *Pure and Applied Chemistry* **2020**, 92, 1655-1662. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1110>.

Wu, C. Critical Thicknesses of Free-Standing Thin Films of Molten Polymers: A Multiscale Simulation Study. *Journal of Physical Chemistry B* **2022**, 126, 6500–6510, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02627>.

Zhang, W.; Larson, R.G. A metastable nematic precursor accelerates polyethylene oligomer crystallization as determined by atomistic simulations and self-consistent field theory. *The Journal of Chemical Physics* **2019**, 150, 244903, <https://doi.org/10.1063/1.5110681>.

Flory, P. J. **1953**. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press.

Wessling, M., & Smolders, C. A. Gas transport in polymeric membranes. A review. *Journal of Membrane Science*, **2005**, 262. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.09.010>

Ju, S., & McGrath, J. E. Gas sorption in polymers: *Fundamentals and applications*. *Polymer International*, **2010** 59(4), 457-465.

<https://doi.org/10.1002/pi.2834>

Robeson, L. M. *The upper bound revisited*. *Journal of Membrane Science*, **2008** 320(1-2), 390-400.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>

Ruthven, D. M. *Gas sorption in polymers*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1984** 22(7), 979-993.

<https://doi.org/10.1002/polb.1984.090220704>

## 22% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

### Filtrado desde el Informe

- ▶ Texto citado
- ▶ Texto mencionado
- ▶ Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

### Fuentes principales

- 21%  Fuentes de Internet
- 20%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

### Marcas de Integridad

#### N.º de alertas de integridad para revisión

No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

# Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado  
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

| Datos del manuscrito que se presenta a revisión |                                                                                      |                                      |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Programa educativo                              | Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental                                         |                                      |
| Título del trabajo                              | "Adsorción de Etano Supercrítico en Películas Superdelgadas de Polietileno Fundido." |                                      |
|                                                 | Nombre                                                                               | Correo electrónico                   |
| Autor/es                                        | Diana Laura Aguilar Huerta                                                           | 1129872a@umich.mx                    |
| Director                                        | Dr. José Luis Rivera Rojas                                                           | jlrivera@umich.mx                    |
| Codirector                                      | Dr. Refugio Rigel Mora Luna                                                          | refugio.mora@umich.mx                |
| Coordinador del programa                        | Dr. Salomón Ramiro Vásquez García                                                    | mae.cs.ingenieria.ambiental@umich.mx |

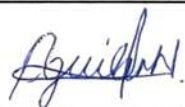
| Uso de Inteligencia Artificial |             |             |
|--------------------------------|-------------|-------------|
| Rubro                          | Uso (sí/no) | Descripción |
| Asistencia en la redacción     | NO          |             |

# Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado  
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



| Uso de Inteligencia Artificial             |             |             |
|--------------------------------------------|-------------|-------------|
| Rubro                                      | Uso (sí/no) | Descripción |
| Traducción al español                      | NO          |             |
| Traducción a otra lengua                   | NO          |             |
| Revisión y corrección de estilo            | NO          |             |
| Análisis de datos                          | NO          |             |
| Búsqueda y organización de información     | NO          |             |
| Formateo de las referencias bibliográficas | NO          |             |
| Generación de contenido multimedia         | NO          |             |
| Otro                                       | NO          |             |

| Datos del solicitante |                                                                                                                 |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nombre y firma        | DIANA LAURA AGUILAR HUERTA  |
| Lugar y fecha         | MORELIA, MICHOACÁN A 10 DE MARZO DEL 2026                                                                       |