

***CARACTERIZACION DE LA TEXTURA
DE SOLIDOS MESOPOROSOS A TRAVES
DE SORCION DE NITROGENO***

**TESIS QUE PRESENTA EL
QUIM. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ**

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E
INGENIERIA**

México, D.F., julio 2000



FERNANDO ROJAS
GONZALEZ



ISAAC KORNHAUSER
STRAUS.

AGRADECIMIENTOS:

A MI ESPOSA LIZ:

POR TODO EL APOYO, COMPRENSION Y CARIÑO QUE ME
BRINDA DIA CON DIA

A MARQUITOS JR.:

POR LLENAR DE FELICIDAD Y BUENOS MOMENTOS MI VIDA

A MIS PADRES:

POR BRINDARME UNA EDUCACIÓN, SU APOYO Y POR SUS
NOCHES DE INSOMNIO

A MI HERMANO MARIO Y MIS HERMANAS MINU, MANE Y MANU:

POR TODO SU APOYO Y CARIÑO

TAMBIEN QUIERO AGRADECER A TODO EL **GRUPO DE ESTUDIANTES DE
FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES** DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA DE IZTAPALAPA:

SALOMON, CARLOS, LUIS, MIGUEL ANGEL, TOÑO Y SALMONES POR SUS
VALIOSOS COMENTARIOS Y CONSEJOS.

A **MIS ASESORES** LOS DOCTORES ISAAC Y FERNANDO POR PERMITIRME
FORMAR PARTE DEL GRUPO DE FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES DURANTE
TODOS ESTOS AÑOS.

AGRADEZCO LAS FACILIDADES PARA LA OBTENCION DE LAS FIGURAS DE LA
PRESENTE TESIS A LAS DOCTORAS TERESITA OROPEZA Y ANNIK VIVIER ASI
COMO A LOS DOCTORES ARTURO ROJO Y ALBERTO ROJAS

AGRADEZCO EL FINANCIAMIENTO ECONOMICO QUE ME BRINDO EL CONACYT A
TRAVES DE LA BECA CON NUMERO DE REGISTRO 95328

Y POR ULTIMO AL GRAN **DR. VICENTE MAYAGOITIA** QUIEN ME SIGUE
SORPRENDIENDO POR SU ENORME INTELIGENCIA.

Glosario de símbolos**CAPITULO I: Sólidos Porosos. Definiciones preliminares, adsorción física de vapores y clasificaciones propuestas para los sólidos porosos**

1.1 Definición e importancia de los sólidos porosos	1
1.2 Textura de un sólido poroso	3
1.3 Adsorción, fisisorción de vapores	3
1.3.1 Las isothermas de adsorción y su clasificación	4
1.3.2 Histéresis de adsorción	5
1.4 Procesos capilares y determinación de la textura de sólidos porosos	8
1.5 Parámetros que definen la estructura porosa	10
1.6 Clasificación y modelos de sólidos porosos	11
1.7 Modelos de sólidos porosos	13

CAPITULO II: Fundamentos teóricos

2.1 La ecuación de Kelvin	16
2.1.1 Limitaciones y correcciones a la ecuación de Kelvin	17
2.2 Cálculo de la función de distribución de tamaño de poros (FDTP)	19
2.2.1 Descripción (mecanismo) de la fenomenología capilar durante el desalojo de condensado de los poros de un material mesoporoso	23
2.2.2 Limitaciones del Método BJH para el cálculo de la FDTP	25
2.3 Termodinámica de los sistemas capilares	26
2.3.1 Producción de entropía en los procesos capilares	27
2.3.2 Condiciones termodinámicas para los equilibrios de Laplace y Kelvin	28

2.4 Teoría de la descripción dual de un medio poroso	31
2.4.1 Funciones de distribución de tamaños de elementos en el MDSE	32
2.4.2 Principio de Construcción (PC)	33
2.4.3 Leyes de autoconsistencia	33
2.4.4 Correlación y segregación de tamaños de elementos	35
2.4.5 Clasificación de estructuras porosas de acuerdo al MDSE	37

CAPITULO III: Determinación de la textura de sólidos mesoporosos a través del MDSE

3.1 Comportamiento de los meniscos en el punto de encuentro entre sitios y enlaces. Interacciones entre ellos durante los procesos de condensación y evaporación capilares	41
3.1.1 Condiciones para las transiciones de fase	41
3.1.2 Efectos cooperativos asociados con el llenado o vaciado asistido de condensado capilar en sitios y enlaces de una red porosa	42
3.2 Diagramas de complejión de dominios	45
3.2.1 Construcción de los <i>Diagramas de Complejión de Dominios</i> para redes porosas mediante ecuaciones probabilísticas	46
3.2.1.1 Grado de llenado en la CLA para enlaces	47
3.2.1.2 Grado de llenado en la CLA para sitios	49
3.2.1.3 Grado de evaporación capilar en la CLD para sitios	51
3.2.1.4 Grado de evaporación capilar en la CLD para enlaces	53
3.3 Determinación de la textura de sólidos porosos	55
3.3.1 Determinación textural para estructuras Tipo I	56
3.3.2 Determinación textural para estructuras Tipo III	58

3.3.3 Determinación textural para estructuras Tipo V	59
3.4 Método BJH para la evaluación de la FDTP en estructuras tipo V.	
Método computacional	61
CAPITULO IV:	Análisis de la región de histéresis de adsorción para la determinación de la textura de sólidos porosos
4.1 Método para la determinación de la textura de un sólido poroso	65
4.2 Síntesis, resultados y análisis textural asociado con sólidos de Xerogeles de magnesio y aluminio	65
4.2.1 Isotermas de adsorción y Funciones de Distribución de Tamaño de Poros	66
4.2.2 Resultados y análisis de la estructura porosa de un sólido por medio del método t	70
4.3 Preparación de soportes ZrO_2 - SiO_2 sintetizados por la vía Sol-Gel	74
4.3.1 Caracterización de los adsorbentes, isotermas de adsorción	75
4.3.2 Análisis crítico de los resultados texturales de las muestras de Sílice (SiO_2)-Dióxido de Zirconio (ZrO_2) obtenidas mediante el proceso Sol-Gel	75
4.3.3 Resultados y análisis de la estructura porosa de las muestras de Sílice (SiO_2)-Dióxido de Zirconio (ZrO_2) por medio del método t	80
4.4 Síntesis y caracterización de alúminas	84
4.4.1 Síntesis a partir de aluminio metálico	84
4.4.2 Adsorción de nitrógeno sobre alúminas	86
Conclusiones	91

APENDICE I	Deducción de la ecuación de Kelvin	92
APENDICE II	Determinación de la FDTP mediante el método clásico BJH	95
APENDICE III	Deducción de la función de correlación ϕ	98

REFERENCIAS

Glosario de símbolos

θ	Angulo de contacto
$F_S(R_S)$	Función de densidad de probabilidad de tamaños de sitios
A^{sl}	Area de la interface líquido/sólido
A^{efec}	Area efectiva
R	Constante de los gases
ρ_{ap}	Densidad aparente
ρ_s	Densidad real de un sólido
p^o	Presión de saturación
p	Presión de vapor de equilibrio
p/p^o	Presión relativa de vapor
$S(R_S)$	Probabilidad de encontrar un sitio de tamaño menor o igual a R_S
r_h	Radio hidráulico
r_{ci}	Radio interno o de core asociado a un poro de tamaño i
r_m	Radio medio de de la interfase
$\overline{r_p}$	Radio medio de poros
A^{sv}	Superficie específica
T	Temperatura absoluta
$\gamma^{\ell v}$	Tensión superficial en una interfase líquido/vapor
γ^{sl}	Tensión superficial en una interfase sólido/líquido
γ^{sv}	Tensión superficial en una interfase sólido/vapor

$V_B(R)$	Volumen de los enlaces de tamaño R
$V_S(R)$	Volumen de los sitios de tamaño R
V^ℓ	Volumen molar del adsorbato
$F_B(R_B)$	Función de densidad de probabilidad de tamaños de enlaces
$B(R_B)$	Probabilidad de encontrar un enlace de tamaño R_B o menor
$A^{\ell v}$	Area de la interface líquido/vapor
Δp	Caída hidrostática de presión a través de una interfase líquido/vapor
δv^t	Cantidad asociada con el volumen de la capa adsorbida dentro de un conjunto de poros de tamaño dado
δv_i^c	Cantidad asociada con el volumen interior o de core de un conjunto de poros de tamaño i
C	Conectividad de una red porosa
$C^{\ell v}$	Curvatura de una interfase líquido/vapor
D_p	Diámetro medio de poros (suponiendo un modelo de poro cilíndrico)
V_p	El volumen poroso de un sólido
$F(R)$	Función de distribución de elementos porosos de tamaño R con base en número
θ_b	Grado de llenado total de enlaces (Fracción de enlaces llenos con condensado)
θ_s	Grado de llenado total de sitios (Fracción de sitios llenos con condensado)
t	Magnitud del espesor de la capa adsorbida dentro de las paredes un poro

η^l	Número de moles de un componente en la fase líquida
ε	Porosidad de un sólido
ϕ	Potencial de adsorción asociado con una geometría específica de poro
μ^l	Potencial químico en la fase líquida para un componente puro
μ^v	Potencial químico en la fase vapor para un componente puro
$P(R_S / R_B)$	Probabilidad condicional de que dado un tamaño de enlace R_B , uno de sus sitios tenga un tamaño entre R_S y $R_S + dR_S$
$P(R_B / R_S)$	Probabilidad condicional de que, dado un sitio de tamaño R_S , uno de sus enlaces posea un tamaño entre R_B y $R_B + dR_B$
$P(R_S \cap R_{B1} \cap R_{B2})$	Probabilidad conjunta de tener un sitio de tamaño entre R_S y $R_S + dR_S$, con uno de sus enlaces con tamaño entre R_{B1} y $R_{B1} + dR_{B1}$ y otro con tamaño entre R_{B2} y $R_{B2} + dR_{B2}$
$P(R_{S1} \cap R_B \cap R_{S2})$	Probabilidad conjunta de tener un sitio de tamaño entre R_{S1} y $R_{S1} + dR_{S1}$, conectado a otro de tamaño entre R_{S2} y $R_{S2} + dR_{S2}$ a través de un enlace de tamaño entre R_B y $R_B + dR_B$
$\theta_b(R)$	Probabilidad de encontrar un enlace de tamaño R lleno de condensado capilar
$\theta_s(R)$	Probabilidad de encontrar un sitio de tamaño R lleno de condensado capilar
$d_i S$	Producción de entropía asociada con los fenómenos de condensación y vaporación capilares
R_B	Radio de un enlace

R_s	Radio de un sitio
R	Radio medio de poros
$r_{m,h}$	Radio medio de poros asociados con el punto de inyección de una isoterma de adsorción
τ	Tensión asociada con el efecto tensil que experimenta un líquido
x	Valor de la presión relativa para un sistema de adsorción en el estado de saturación
V_p	Volumen total de poros
Ω	Traslape (área común entre las funciones de densidad de probabilidad de distribución de tamaños de sitios y enlaces)
$\phi(R_S, R_B)$	Función topológica de correlación de tamaños
(bs)	Tamaño del sitio más grande
μm	micrómetro, $\mu m = 1 \times 10^{-6} m$
$(p/p^0)_{crit}$	Presión relativa crítica (correspondiente a un R_C)
$f(R_B, R_S)$	Función de agotamiento de enlaces (función de distribución de asignación de enlaces de tamaño R_B , a sitios de tamaño R_S o menores)
(sb)	Tamaño del enlace más pequeño
Å	Angstroms, $1\text{Å} = 1 \times 10^{-10} m$
A_{BET}	Area superficial calculada por el método B.E.T.
B.E.T	Una de las primeras teorías de adsorción multimolecular propuestas por Brunauer, Emmett y Teller
b_1	Radio del enlace más pequeño.
b_2	Radio del enlace más grande

BJH	Método clásico para el cálculo de la FDTP debida a Barret, Joyner y Halenda
C_B	Constante de BET
CLA	Curva límite ascendente
CLD	Curva límite descendente
COPS	Characterization of Porous Solids
$F(R_S \cap R_B)$	Densidad de probabilidad de ocurrencia conjunta (evento de encontrar un tamaño R_S , para un sitio conectado a un enlace de tamaño R_B)
FDTP	Función de distribución de tamaño de poros
FOA	Fundamentals of Adsorption
$I(R_S)$	Probabilidad de tener un enlace lleno con condensado capilar unido a un sitio de tamaño R_S
ISSHAC	International Simposium: Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, International Union of Pure Applied Chemistry
$J(R_B)$	Probabilidad de que un enlace sea invadido de condensado desde un sitio
$K(R_S)$	Probabilidad de que el vapor invada un sitio desde otro sitio contiguo, a través del enlace que los interconecta
$L(R_B)$	Probabilidad de que el vapor invada el enlace R_B desde alguno de sus dos sitios vecinos
MDSE	Modelo dual de sitios y enlaces
nm	nanómetro, $nm = 1 \times 10^{-9} m$
PC	Principio de Construcción
$R_{b1}, R_{b2},$	

R_{b3}, R_{b4}	Enlaces que rodean al sitio R_{S1}
$R_{b4}, R_{b5},$	
R_{b6}, R_{b7}	Enlaces que rodean al sitio R_{S2}
R_C	Radio critico de un poro o elemento (sitio o enlace)
s_1	Radio del sitio más pequeño
s_2	Radio del sitio más grande
(bb)	Tamaño del enlace más grande
(ss)	Tamaño del sitio más pequeño
$\rho(R_B/R_S)$	Densidad de probabilidad condicional (función de distribución normalizada en número, relativa a la conjunción de tamaños específicos de sitios y enlaces)

CAPITULO I

SOLIDOS POROSOS

DEFINICIONES PRELIMINARES, ADSORCION FISICA DE VAPORES Y CLASIFICACIONES PROPUESTAS PARA LOS SOLIDOS POROSOS

Las sustancias sólidas presentes en la naturaleza, cuyas partículas constituyentes presentan gran variedad de planos cristalinos sobre su superficie, (debido principalmente a la cinética de crecimiento de sus cristales), así como aquellas que se preparan en el laboratorio por métodos físicos o químicos mencionando por ejemplo los de precipitación, descomposición térmica (de hidróxidos, hidratos y carbonatos), lixiviación de sustancias y sublimación, presentan generalmente espacios huecos en su estructura. Estos espacios huecos que se denominan poros, se encuentran distribuidos a través de todo el sólido de una manera muy variada y compleja, por ejemplo pueden presentarse en forma aislada o interconectados de diversas maneras y presentando diversas morfologías.

1.1 Definición e importancia de los sólidos porosos

Un *material poroso* es aquel cuya estructura presenta espacios, “poros” o huecos, “microscópicos” (i.e. de tamaños entre 1 nm y 1 μ m), dentro de una matriz sólida o semisólida. Debido a esto han sido clasificados como materiales coloidales, en donde la fase dispersa la constituyen los huecos. Los poros usualmente contienen algún fluido (aire, agua, etc.) o una mezcla de fluidos (mono o multifásica) y esto es sumamente importante al considerar los fenómenos de adsorción o de transporte en estos medios.

La IUPAC⁽¹⁾ define a un material poroso como un sólido con poros, es decir con cavidades, canales o intersticios que tienen más profundidad que anchura en sus dimensiones con referencia a la superficie de la matriz porosa.

Una gran cantidad y variedad de sustancias naturales (rocas de la corteza terrestre, organismos vegetales y animales) y sintéticas o modificadas (filtros, papel, madera, textiles, materiales de construcción, catalizadores, etc.) poseen la propiedad denominada *porosidad*, la cual condiciona los usos de estos medios porosos (e.g. en agricultura, geotermia, explotación petrolera, acuíferos y operaciones unitarias en la industria química, etc.).

La importancia de los materiales porosos es tal que existen ahora un número importante de simposia y congresos internacionales relacionados con ellos y con los fenómenos capilares que ocurren en su interior, entre éstos se encuentran:

- Fundamentals of Adsorption (FOA). Reunión trianual inaugurada en 1983 por la Engineering Foundation (Nueva York) y organizada actualmente por la Adsorption Society, cuya séptima edición será en Nagasaki, Japón en el año 2001.
- Characterization of Porous Solids (COPS). Reunión trianual instaurada en 1987 por la IUPAC. Su sexta reunión será en España (probablemente Alicante) en el año 2002.
- International Symposium: Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids (ISSHAC). Simposio trianual inaugurado en Polonia por el Prof. Wladek Rudzinski de la Universidad Marie Curie en 1992. La próxima reunión (la cuarta) será en Polonia en el año 2001.
- The Second San Luis Symposium on Surfaces, Interfaces and Catalysis. Reunión inaugurada en 1994 por el Prof. G. Zgrablich y cuya segunda edición será en Mar del Plata, Argentina en el año 2000.

1.2 Textura de un sólido poroso

El término *textura* de un material poroso se refiere a:⁽²⁾ “El tamaño y la forma de las partículas o *aglomerados*ⁱ constituyentes del sólido, así como de las características del volumen de los poros que este contiene, es decir de su forma y de su distribución de tamaño”. La definición anterior abarca tanto la caracterización de la estructura de las partículas o de la matriz sólida que constituyen a un sólido, como de la estructura interna o espacio hueco formado entre ellas, será con relación a esto último que se presentará el análisis.

1.3 Adsorción, fisisorción de vapores

Cuando un sólido (denominado *adsorbente*) es puesto en contacto con algún vapor (denominado *adsorbible*ⁱⁱ) en un espacio cerrado y en condiciones de temperatura y presión dadas, este se *adsorberá*ⁱⁱⁱ sobre el sólido debido a la existencia de las fuerzas de atracción (e.g. fuerzas de tipo van der Waals cuya magnitud es de la misma naturaleza que las responsables de la imperfección de los gases reales y de la condensación de los vapores) entre las moléculas del vapor y el conjunto de átomos o iones que componen a la matriz sólida. Este proceso continúa hasta alcanzar un estado de equilibrio en el cual la presión del sistema ya no cambia (la temperatura del sistema se mantiene constante durante este cambio de estado), una *isoterma de adsorción* nos proporciona la relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida expresada en unidades de masa o volumen de vapor y la presión de equilibrio del vapor. El proceso anteriormente descrito es el que se conoce como fisisorción de vapores sobre sólidos.

Los procesos de fisisorción de vapores sobre sólidos porosos son ampliamente utilizados para la caracterización de la textura de un sólido poroso por lo que dada su

ⁱ De acuerdo al convenio adoptado por la IUPAC un *aglomerado* se define como: un conjunto de partículas rígidamente consolidadas o fuertemente unidas entre sí. Y un *agregado* se define como un arreglo no consolidado formado por partículas sueltas (i.e. no adheridas fuertemente entre sí).

ⁱⁱ A diferencia del término adsorbato que se define como el material adsorbido sobre un adsorbente, adsorbible (adsorptive en idioma inglés) se refiere al material capaz de ser adsorbido en el adsorbente.

ⁱⁱⁱ La adsorción se define como el enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial.

importancia en las siguientes secciones se presentan los conceptos y las definiciones relacionadas con este tema de manera breve.

1.3.1 Las isotermas de adsorción y su clasificación

Debido a la amplia variedad de sólidos presentes en la naturaleza, cada uno con sus propias características estructurales, siempre se obtendrán diferentes isotermas de adsorción para cada uno de ellos. Sin embargo éstas pueden agruparse en seis tipos, ya que en muchos casos se han encontrado características de adsorción similares reflejadas en alguno de los seis tipos mencionados. A este respecto en la *figura 1* se muestra la clasificación adoptada por la IUPAC.

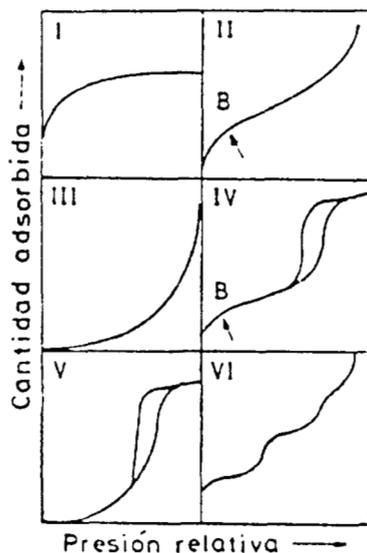


Figura 1. Clasificación adoptada por la IUPAC para los principales tipos de isotermas de fisisorción.

Las *isotermas tipo I* son características de los sólidos microporosos (en la tabla 2, pag. 12, se presenta la clasificación de los sólidos porosos de acuerdo al tamaño de los poros contenidos en ellos), es decir aquellos que contienen poros cuyos tamaños no exceden los 2 nm. La *isoterma reversible tipo II* se obtiene a partir de un adsorbente no poroso o macroporoso, es decir aquel que contiene poros cuyos tamaños exceden los 50 nm, la principal característica en este tipo de isotermas es la

adsorción en monocapa/multicapa sin restricciones en cuanto al confinamiento de las moléculas. Se admite frecuentemente que el *punto B*, el principio de la parte central, ver figura 1, casi lineal de la isoterma (i.e. la “rodilla”), señala el momento en que el recubrimiento de la monocapa es completo y comienza la multicapa⁽³⁾. En las *isotermas tipo III* las interacciones adsorbente/adsorbato son muy débiles. Con respecto a las *isotermas tipo IV* la característica más importante es que presentan un *ciclo de histéresis*, el cual está asociado con los fenómenos de condensación y evaporación capilares⁽³⁾ dentro de los poros contenidos por el sólido. La parte inicial de este tipo de isotermas se atribuye a la adsorción en monocapa y multicapa, ya que sigue la misma forma que la correspondiente a una isoterma tipo II. La *isoterma tipo V* es poco frecuente, se parece al tipo III en que la interacción adsorbente/adsorbato es débil. La *isoterma tipo VI*, donde la mejor o peor definición de los escalones depende del sistema de adsorción (adsorbente y adsorbible) y de la temperatura, representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón representa ahora la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas.

1.3.2 Histéresis de adsorción

Los ciclos de *histéresis*^{iv} así como en el caso de las isotermas presentan diversas formas, por lo que también pueden ser clasificados en diferentes grupos. La clasificación propuesta por de Boer⁽⁴⁾, ver *figura 2*, está basada sobre las características de sorción relacionadas con poros de geometrías establecidas (e.g. cilindros, conos, placas, etc.). Esto ocasiona la aparición de isotermas de adsorción con ciclos de histéresis delimitados por curvas de adsorción y desorción que exhiben partes verticales, horizontales o inclinadas.

^{iv} Histéresis procede del griego *hysterion* que nombra a la matriz de una mujer y frecuentemente se asocia a sufrimiento debido a que la histéresis magnética era removida de materiales ferromagnéticos aplicando golpes y calor (el material “sufrir” durante el proceso de desmagnetización).

La clasificación de Everett⁽⁵⁾, ver *figura 3*, hace énfasis sobre la extensión en el intervalo de presiones de vapor en el cual se presenta el ciclo de histéresis.

El *ciclo tipo A* se extiende sobre un intervalo estrecho de presiones. El *ciclo tipo B* se extiende desde un valor inferior de presión correspondiente al punto de inyección

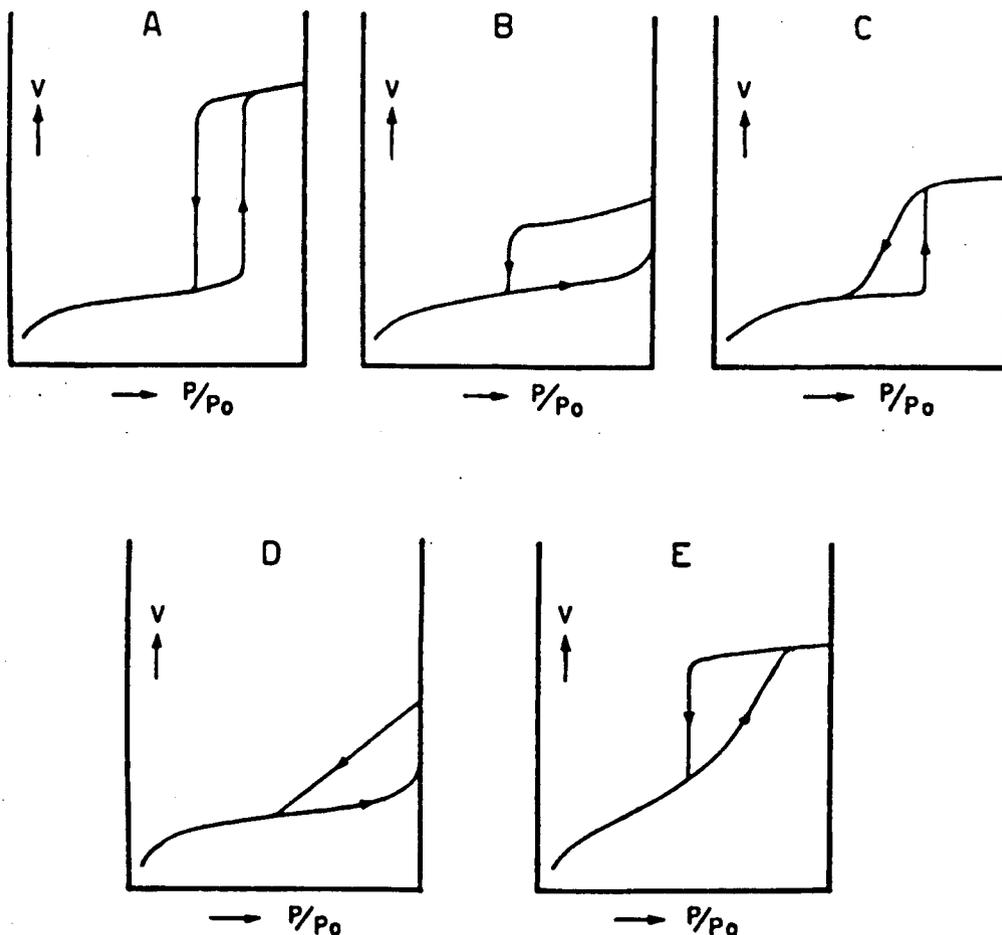


Figura 2. Los cinco tipos de ciclos de histéresis propuestos por de Boer, en el eje y se representa la cantidad de volumen adsorbido

de la histéresis, hasta valores de presión cercanos a la saturación del sólido con condensado capilar. En el *tipo C* el lazo de histéresis está ubicado a lo largo de todo el intervalo de presiones relativas de vapor (i.e. p/p° de 0 a 1). El *tipo D* es una combinación de las características de los tipos B y C, la curva de desorción cae

abruptamente a un cierto valor de presión relativa pero el ciclo de histéresis se mantiene abierto en todo momento.

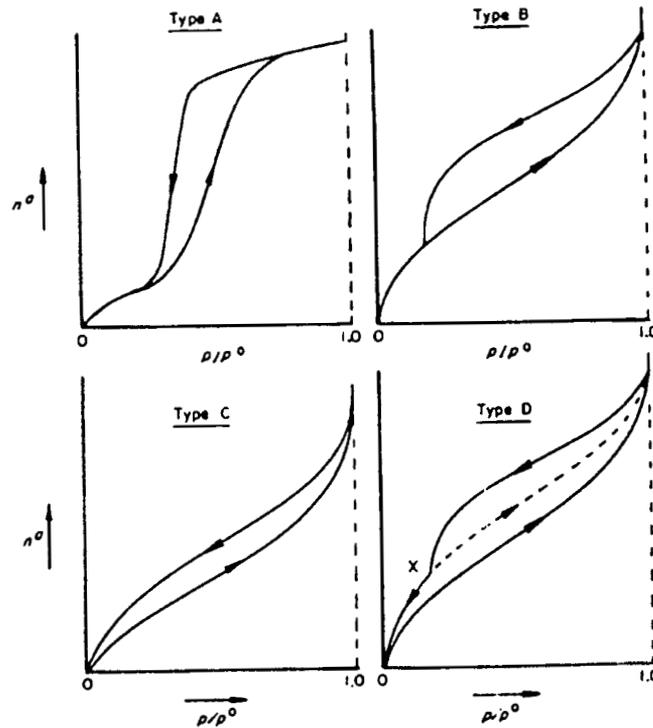


Figura 3. Clasificación propuesta por Everett para los ciclos de histéresis

La clasificación adoptada por la IUPAC considera cuatro tipos de ciclos de histéresis los cuales son identificados de acuerdo al carácter de inclinación de las curvas ascendentes/descendentes y los cuales se han intentado asociar con algunos procesos particulares de llenado de condensado capilar o evaporación del líquido retenido en sólidos porosos constituidos de poros o partículas de geometrías definidas. La *figura 4* presenta esta clasificación.

El *ciclo de histéresis H1* (tipo A de de Boer) está asociado con sólidos que presentan en su estructura glóbulos y aglomerados uniformes en cuanto al tamaño de éstos. El *tipo H2* (tipo E de de Boer) está asociado con poros con forma de tintero (una cavidad ancha rodeada de estrecheces o cuellos) y en la cual se presenta el efecto de bloqueo de poros y debido a esto surge la percolación de la fase vapor en un momento dado identificado con la caída abrupta de la rama de desorción. El *tipo H3*

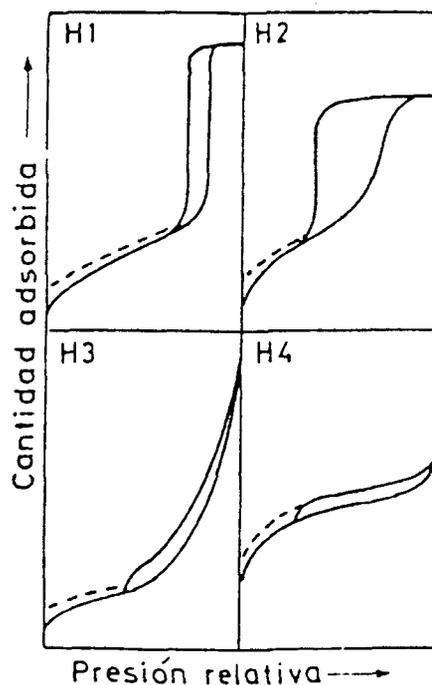


Figura 4. Clasificación adoptada por la IUPAC para los diferentes ciclos de histéresis

pertenece al tipo de sólidos constituidos por partículas en forma de placas dando origen a los poros entre placas paralelas y por último el *tipo H4* característico de sólidos cuyas partículas presentan microporos entre placas paralelas en sus partículas constituyentes.

Un rasgo común de muchos ciclos de histéresis es que la zona pendiente de la rama de desorción, que conduce al punto inferior de cierre del ciclo, se presenta a una presión relativa casi independiente de la naturaleza del adsorbente poroso, pero que depende de la naturaleza del adsorbente (por ejemplo, para nitrógeno en su punto de ebullición tiene un valor de $p/p^{\circ} = 0.42$).

1.4 Procesos capilares y determinación de la textura de sólidos porosos

La correcta descripción de la textura de un medio poroso es un aspecto muy importante para la cabal comprensión de los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en estos materiales. Algunos de estos fenómenos son los procesos capilares, que se pueden definir como aquellos en los que una o más fases compiten por la posesión

del espacio poroso. Entre los ejemplos más importantes de estos procesos se encuentran:

- La condensación y evaporación capilares. En la condensación un vapor (fluido desplazado) condensa dentro de los poros formando una fase cuasi-líquida (fase desplazante). En la evaporación el líquido (fase desplazada) es sustituido por vapor (fase desplazante) dentro de los poros.
- La penetración y retracción. En la penetración un líquido que no moja al sólido, por ejemplo mercurio (fase desplazante), es forzado a ocupar los huecos que normalmente tienen aire (fase desplazada). La retracción es el fenómeno inverso, el líquido es desplazado de los huecos por el gas.
- La imbibición y el drenaje. El proceso de imbibición es normalmente espontáneo. Un líquido mojante se introduce dentro del sólido poroso y desplaza a un gas. El drenaje es el proceso inverso y normalmente no es espontáneo: el gas es forzado a desplazar al líquido.
- El desplazamiento inmiscible de fluidos. En este caso dos fluidos, normalmente líquidos inmiscibles luchan por la posesión del espacio poroso. Las características mojantes o no mojantes de los líquidos sobre la superficie sólida determinan la espontaneidad o no del proceso.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la textura de un sólido poroso involucra el análisis tanto de las partículas o aglomerados constituyentes como del espacio hueco de un sólido. Mencionaremos con respecto al primero de ellos que existen diversas técnicas⁽²⁾, dependiendo del tamaño de las partículas o aglomerados presentes en un sólido, que nos permiten caracterizarla, por ejemplo podemos mencionar las técnicas de microscopía electrónica y de barrido, la clasificación por tamiz molecular, sedimentación y aquellas basadas en la interacción de la materia con algún tipo de radiación electromagnética.

Con respecto a la naturaleza del espacio hueco o espacio poroso del sólido los procesos de fisisorción de vapores sobre sólidos porosos son los más ampliamente

utilizados, aunque no las únicas^(1,6,7), para la caracterización de la textura de los sólidos porosos. Estas permiten determinar las áreas superficiales así como la distribución de tamaños de poro de una variedad de sólidos porosos.

1.5 Parámetros que definen la estructura porosa

Los principales parámetros asociados con la textura de un medio poroso son⁽⁸⁾:

- 1) El volumen poroso, V_p o volumen hueco total por unidad de masa del sólido.
- 2) La porosidad, ε o relación entre el volumen hueco y el volumen total, determinados a su vez, a partir de los parámetros siguientes, (c y d).
- 3) La densidad real, ρ_s o masa por unidad de volumen del sólido, exclusivamente.
- 4) La densidad aparente, ρ_{ap} o masa por unidad de volumen total.
- 5) La superficie específica, A^{sv} o área de la interfase sólido/vapor por unidad de masa (algunos materiales alcanzan hasta 2600 m² / g).
- 6) El radio medio de poros \bar{r}_p que se puede calcular a partir del volumen específico de poros V_p en cm³g⁻¹, y la superficie específica A^{sv} en cm²g⁻¹, para una forma determinada de cavidades, por ejemplo para un poro de geometría esférica con radio \bar{r}_p en Å (Angstroms), tal relación está dada por:

$$A^{sv} = \frac{3V_p}{\bar{r}_p} \times 10^4 \quad [1]$$

- 7) La distribución del tamaño de poros, ya sea con base en el volumen o número de elementos porosos.
- 8) La rugosidad, que es la relación entre el área de la superficie externa del sólido poroso (en donde se consideran solamente las cavidades que son más

anchas que profundas, es decir, sin considerar las áreas de las paredes de los poros) y el área total correspondiente a la suma de las áreas geométricas de las partículas que constituyen al sólido.

Existen otros parámetros que han sido propuestos por Wheeler⁽⁹⁾: la tortuosidad, definida como la relación estadística entre la trayectoria seguida por una molécula y su desplazamiento entre dos puntos de la red porosa, y la constricción, que es la razón estadística entre los diámetros correspondientes a las secciones transversales máximas y mínimas en los poros. Estos parámetros juegan un papel importante en ciertos procesos capilares dentro del sólido poroso.

1.6 Clasificación y modelos de sólidos porosos

Basados en la textura de un sólido poroso, ha sido necesario clasificar a los medios porosos en base en los parámetros relacionados con esta. Karnaukhov⁽¹⁰⁾, presenta una clasificación de acuerdo al tipo de geometría de los poros presentes en los sólidos porosos, *tabla 1*.

Por su parte Kiselev⁽¹¹⁾, basado principalmente en la fase sólida, clasifica las estructuras porosas en *corpusculares* y *esponjosas*, en donde las primeras corresponden a una matriz sólida compuesta por elementos que se pueden distinguir unos de otros y las segundas en donde los poros se encuentran embebidos en una matriz unificada imposible de dividir de manera natural en elementos.

Con base en el tamaño de poros predominantes en un material poroso Dubinin⁽¹²⁾ propuso una clasificación cuyos límites han sido modificados a través del tiempo, la IUPAC ha adoptado la siguiente clasificación, ver *tabla 2*.

TABLA 1
PRINCIPALES GEOMETRÍAS DE POROS EN SÓLIDOS POROSOS

GEOMETRIA	MATERIALES EN DONDE SE PRESENTA
Modelo Globular	Negro de humo, aerosiles, aerogeles, diferentes xerogeles con partículas amorfas, xerogeles cristalinos y diferentes polvos con partículas de forma no muy plana y estrecha; bayerita y bayerita deshidratada (poros secundarios ^v), películas evaporadas de metales, cristales porosos, arenas, tierras, ladrillos, concretos y otros sistemas.
Modelo de poros entre placas paralelas	Caolinita, dickita, talco, pirofilita, micas, hidromicas, montmorilonitas, vermiculita, canales de negros de carbón (poros en las partículas), carbón activado (microporos), óxido de hierro (microporos), η -Al ₂ O ₃ (poros primarios ^{vi}), óxido de magnesio (poros primarios) grafito, óxido grafitico, polvos de cristales laminares.
Modelo de poros entre varillas circulares	Geles de pentóxido de vanadio, boehmita γ -Al ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ (poros secundarios), geles de óxido de tungsteno, dióxido de zirconio, paligorskita y sepiolita (poros secundarios), endelita y haloysita (poros secundarios), papel, filtros, hilos.
Modelo de capilares cilíndricos	Endelita y haloysita (poros primarios), películas anódicas de óxido de aluminio, organismos vasculares de animales y vegetales.
Modelo de poros en forma de tintero	Vidrios porosos, carbón activado (transicional y macroporos), óxido de hierro reducido, soportes de catalizadores.

^v Es aquel que se presenta *entre* las partículas constituyentes de un sólido.

^{vi} Es aquel que se presenta *dentro* de las partículas constituyentes de un sólido.

TABLA 2
CLASIFICACION DE LOS SÓLIDOS POROSOS
DE ACUERDO AL TAMAÑO DE SUS POROS

	Tamaño
Microporos.	Menores de 20 Å (2 nm)
Mesoporos.	Entre 20 y 500 Å (2 y 50 nm)
Macroporos.	mayores de 500 Å (50 nm)

1.7 Modelos de sólidos porosos

Antes de la década de los 50⁽³⁾ el modelado de las estructuras porosas de los materiales sólidos era idealizado como aquella conformada por capilares cilíndricos abiertos por ambos extremos independientes unos de otros o como conformada de espacios huecos entre placas paralelas, Everett⁽¹³⁾ durante la década de los 50, menciona que en años pasados la limitante para tener una visión más real de una red porosa era que no se contaba con los medios para elucidarla, sin embargo los adelantos en las diversas técnicas ópticas de ese tiempo empezaron a reforzar o al menos a permitir tener una mejor visión de lo que es un medio poroso y la forma posible de los poros presentes en él. Él mismo propone los siguientes modelos ver *figura 5*, dejando atrás los modelos de *capilares sin intersecciones* o de *poros entre placas paralelas*:

Estructuras uniformes simples, (sus elementos constituyentes no presentan intersecciones).

- Conjunto de capilares,
- Fisuras paralelas,
- Varillas cilíndricas empaquetadas de manera compacta y,
- Esferas empaquetadas de diversas maneras.

Estructuras uniformes complejas, (sus elementos constituyentes presentan intersecciones).

- Capilares cuadrados,
- Varillas cuadradas,
- Capilares cilíndricos y,
- Varillas cilíndricas.

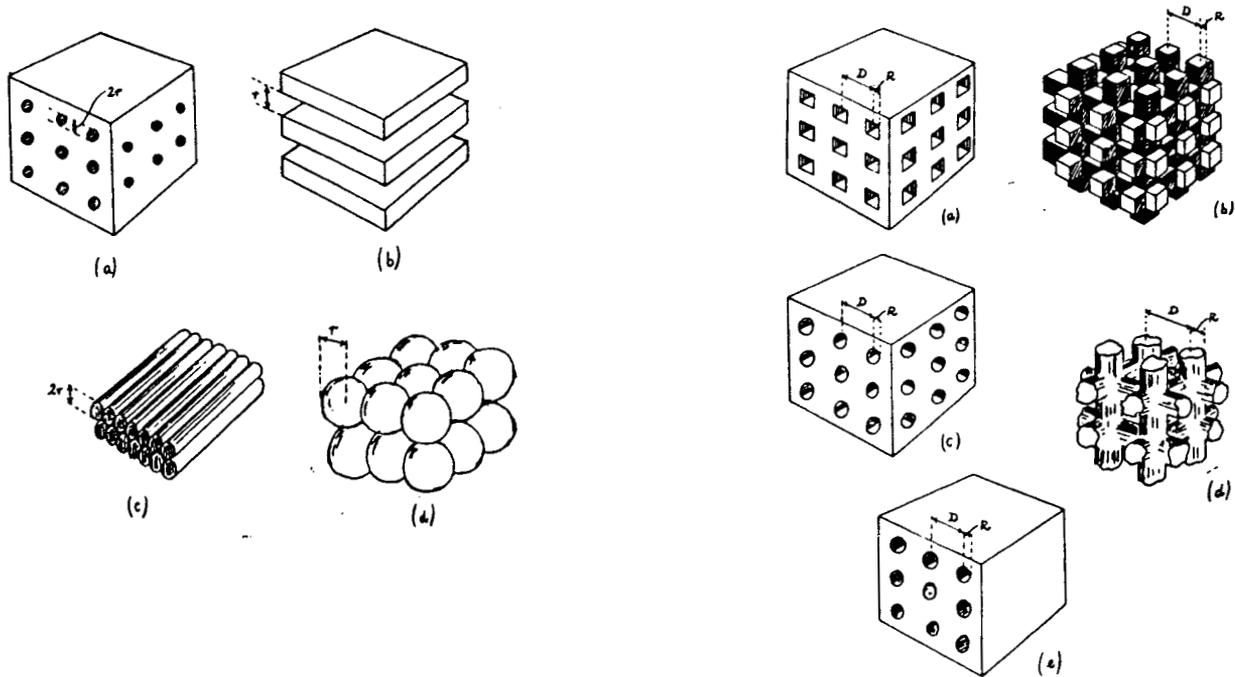


Figura 5. Modelos de estructuras porosas propuestas por Everett. Lado izquierdo: estructuras uniformes simples, lado derecho: estructuras uniformes complejas

En estos modelos ya se presenta una propiedad importante asociada con los medios porosos, la conectividad entre los elementos constituyentes, la cual juega un papel importante durante los procesos capilares y ayuda a explicar la histéresis de adsorción.

Los efectos cooperativos entre los elementos de la red (que ahora pueden pensarse como aquellos que conectan y aquellos que son conectados) surgen a partir de esta propiedad y Everett emplea el término de *dominios* para definir a un conjunto de elementos interconectados entre sí que presentan características similares durante los procesos de adsorción/desorción de vapores.

Doe y Haynes ¹⁴⁾ proponen una nomenclatura para los elementos que constituyen a una red porosa y los denotan como “enlaces” o “capilares” y “nodos” o “sitios”.

Los modelos actuales de sólidos porosos se visualizan como redes formadas por diferentes elementos interconectados entre sí de diversas formas (conectividad variable)¹⁵⁾ y gracias a los avances en computación se puede llevar a cabo su simulación en un espacio de tres dimensiones y con una conectividad variable, sin embargo como han mencionado diversos autores es de primordial importancia conocer por otros medios que tipo de estructura se analiza para ser más realistas y poder simular de manera adecuada tales redes.

CAPITULO II

FUNDAMENTOS TEORICOS

En este trabajo se presentan los conceptos básicos acerca del análisis textural de sólidos mesoporosos. Los sólidos involucrados en este trabajo corresponden a estructuras que ocasionan isothermas tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Capítulo I). Zsigmondy⁽¹⁶⁾ propuso la teoría de llenado capilar para explicar el comportamiento de las isothermas tipo IV bajo el principio establecido por la ecuación de Kelvin: *el vapor contenido dentro de los poros de un sólido puede condensar aún cuando su presión de equilibrio sea menor que la de saturación*. En la actualidad la ecuación de Kelvin⁽¹⁷⁾ es la base para el cálculo de la **función de distribución de tamaño de poros** (FDTP) de la mayoría de los métodos existentes, de ahí su importancia en la caracterización de la textura de los sólidos porosos. En la siguiente sección se presenta la ecuación de Kelvin junto con las limitaciones y modificaciones que para esta han sido propuestas por diversos autores. Su deducción se puede consultar en el **apéndice I**.

2.1 La ecuación de Kelvin

La ecuación de Kelvin está dada por la siguiente expresión⁽¹⁷⁾:

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = - \frac{2\gamma^{\ell\nu} V^\ell}{RT} \frac{1}{r_m} \quad [2]$$

Donde, p es la presión de vapor de equilibrio, p° la presión de saturación del vapor, $\gamma^{\ell\nu}$ y V^ℓ son, respectivamente la tensión superficial y el volumen molar del adsorbato, r_m es el radio medio de la capa superficial o interfase líquido/vapor, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

2.1.1 Limitaciones y correcciones a la ecuación de Kelvin

Diversos autores⁽¹⁸⁻²⁶⁾ han establecido que la ecuación [2] tal y como está escrita, no puede ser aplicada directamente para hallar las condiciones críticas a las cuales dentro de un poro se puedan llevar a cabo los procesos de condensación y evaporación capilares, debido a que ésta no explica la estabilidad de la capa adsorbida formada al inicio de un proceso de sorción.

Entonces ésta debe ser corregida de tal forma que se tomen en cuenta tanto los efectos de las fuerzas adsorptivas que emanan de las paredes del sólido, así como aquellos asociados con las fuerzas capilares. Derjaguin⁽²⁶⁾ fue el primero en proponer correcciones a la ecuación de Kelvin adicionando un término de potencial. Estas ideas actualmente han sido rederivadas, utilizando las teorías de funcionales de la densidad por Evans y Marconi, entre otros⁽²⁷⁾, y simulaciones de Montecarlo con los modelos de gas de red.

En este trabajo se adoptará la corrección que Mayagoitia⁽²⁸⁾ ha propuesto. La ecuación de Kelvin es corregida adicionándole un término de potencial que depende de la geometría del poro en cuestión. Esta ecuación está dada por la siguiente expresión:

$$\ln \frac{p}{p^{\circ}} = - \frac{2\gamma^{\ell} v_{\ell}}{RT} \frac{1}{r_m - t} - \phi \quad [3]$$

En donde ϕ es una expresión analítica del potencial de adsorción asociado con una geometría específica de poro y t es la magnitud del espesor de la capa adsorbida dentro de las paredes del poro antes de que esta pierda su estabilidad. Considerando que una red porosa está constituida por dos tipos de elementos unidos entre sí y que estos poseen geometrías esféricas y cilíndricas, donde estos últimos son los que enlazan o unen a los primeros, entonces los potenciales de adsorción que se deben de tomar en cuenta serán los de tipo cilíndrico para los cilindros, y de tipo esférico para

las esferas. Cuando ϕ corresponde al potencial dentro de una cavidad esférica⁽³⁰⁾, se tiene la siguiente expresión:

$$\phi = \frac{0.11}{r_m - t} \left(\frac{2r_m + t}{t^3} - \frac{4r_m - t}{(2r_m - t)^3} \right) \quad [4]$$

la expresión correspondiente a un poro cilíndrico es:

$$\phi = 1.05 \left[r_m \left\{ 1 - \left(\frac{r_m - t}{r_m} \right)^2 \right\} \right]^{-3} \left[1 + 3/4 \left(\frac{r_m - t}{r_m} \right)^2 \right] \quad [5]$$

La corrección hecha a la ecuación de Kelvin, ecuación [3], ya explica adecuadamente la estabilidad de la capa adsorbida en poros con un tamaño y geometría dados, de ahí que sea fácil calcular las contribuciones de cada uno de los términos y observar cuando la contribución del potencial deja de operar para dar paso a la contribución de las fuerzas capilares.

Otra limitación de la aplicación de la ecuación de Kelvin es acerca de la naturaleza de la capa adsorbida, a la cual se le asocian propiedades volumétricas al sustituir los valores de $\gamma^{\ell v}$ y V^ℓ como aquellos correspondientes a las fases volumétricas. Recientemente Everett⁽³¹⁾ realizó los cálculos para los valores del producto $\gamma^{\ell v} V^\ell$ en la ecuación de Kelvin para Xe y CO₂ sobre vidrios porosos encontrando que estos difieren de aquellos de las fases volumétricas, sin embargo ya que los comportamientos de estos valores son paralelos a aquellos de las fases volumétricas, la validez de la ecuación de Kelvin es aceptada. Con este análisis Everett indica que en un medio poroso la tensión superficial de la interfase es menor que la de la fase volumétrica, lo cual contrasta marcadamente con lo predicho por otras teorías.

Por lo anterior puede concluirse que aún no se han desarrollado teorías adecuadas que expliquen la naturaleza de las interfases, y que hay que tomar en cuenta esta aproximación al sustituir los valores de $\gamma^{\ell v} V^{\ell}$ como aquellos de las fases volumétricas.

2.2 Cálculo de la función de distribución de tamaño de poros (FDTP)

El cálculo de la FDTP permite conocer otros parámetros asociados con la textura de un sólido poroso, por ejemplo, si $F(R)$ representa la función de distribución de elementos porosos de tamaño R con base en número, entonces el radio medio^{vii} de las cavidades estará dado por la siguiente expresión:

$$R = \int_0^{\infty} R F(R) dR \quad [6]$$

sabiendo que $F(R)$ está normalizada, es decir:

$$\int_0^{\infty} F(R) dR = 1 \quad [7]$$

La FDTP se calcula a partir de los datos experimentales asociados con la zona de histéresis de las isothermas tipo IV y, como ya se mencionó en la sección anterior, mediante la ecuación de Kelvin corregida por potencial para encontrar las condiciones críticas a las cuales un poro es invadido o desalojado de cierto volumen de condensado capilar.

^{vii} Debido a la complejidad geométrica de los elementos porosos, el tamaño de tales elementos pueden definirse de la siguiente manera⁽³²⁾: El tamaño R de un elemento poroso será considerado como el último radio medio crítico de curvatura (es decir, correspondiente al último menisco estable) localizado en el elemento, dependiendo del proceso capilar que se esté estudiando.

El cálculo de la FDTP dependerá de la elección adecuada de los límites superior e inferior de un ciclo de histéresis. Con referencia a la *figura 6* se observa que cuando la isoterma sigue la trayectoria FGH se puede asegurar que todos los poros contenidos

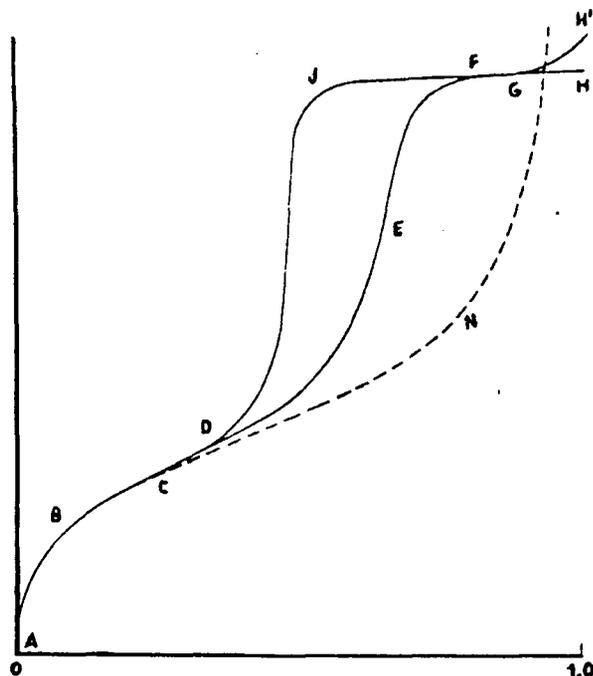


Figura6. Isotherma tipo IV (IUPAC), la correspondiente isoterma tipo II sigue el curso ABCN

en una muestra dada están llenos de condensado capilar así como la rigidez en la estructura del sólido, de tal forma que durante el proceso de adsorción el tamaño y forma de los poros se ven inalterados, en cambio si una isoterma sigue la trayectoria FGH' no se puede asegurar la rigidez mecánica del sólido y puede como consecuencia dar una idea errónea del tamaño de los poros, pues conforme aumente la cantidad adsorbida la estructura del sólido podría ser modificada.

Con respecto al límite inferior se ha encontrado que un efecto importante asociado durante los procesos de adsorción/desorción es el *efecto tensil*⁽³⁾, el cual se manifiesta en el *punto de inyección* del ciclo de histéresis (punto D mostrado en la figura 6) de la isoterma experimental de un sólido dado como una pequeña bajada abrupta *figura 7*. Se ha encontrado que este punto se localiza en la región de

presiones de 0.42 a 0.50 principalmente, para la adsorción de nitrógeno a 76 K. La explicación teórica de este efecto se puede entender mediante la ecuación de Young-Laplace, la cual proporciona la relación entre la diferencia de presiones a través de una interface líquido/vapor (ℓv) en el equilibrio:

$$p^v - p^\ell = \frac{2\gamma^{\ell v}}{r_m} \quad [8]$$

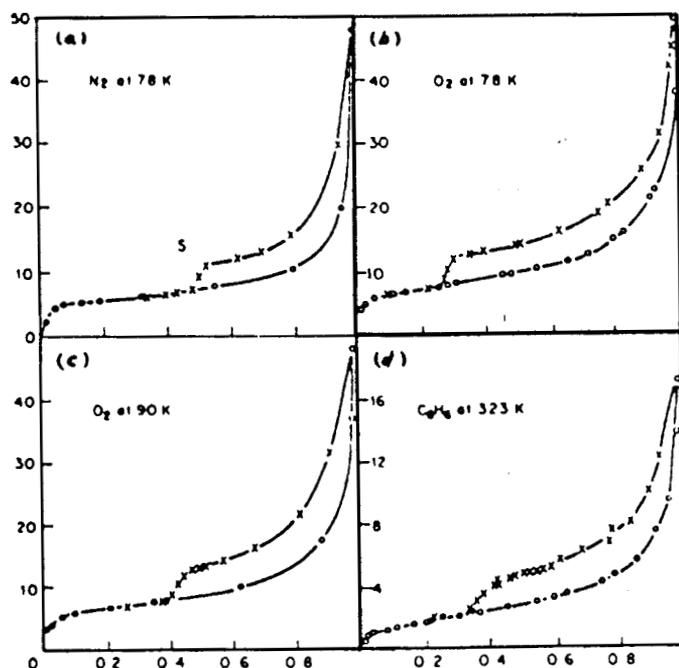


Figura 7. Manifestación del efecto tensil en las isothermas de adsorción de: a) nitrógeno a 78 K, b) oxígeno a 78 K, c) oxígeno a 90 K y d) benceno a 323K sobre una muestra de Montmorilonita.

ya que en el intervalo de presiones considerado p^v es, en valor absoluto mucho menor que p^ℓ , debido a que el valor asociado con el radio de curvatura r_m disminuye conforme disminuye la presión relativa, el líquido experimenta una tensión dada por:

$$\tau = -p^\ell \quad [9]$$

por lo tanto:

$$\tau = \frac{2\gamma^{\ell\nu}}{r_m} \quad [10]$$

sustituyendo esta expresión en la ecuación de Kelvin, ecuación [2]:

$$-\frac{RT}{V^\ell} \ln \frac{p}{p^\circ} = \tau \quad [11]$$

En esta última ecuación observamos que la tensión aumenta conforme la presión relativa disminuye. El valor máximo que puede tomar esta tensión es τ_o (fuerza tensil), tomando el menor valor posible de p/p° (i.e. en el punto de inepción del ciclo de histéresis):

$$\left(\ln \frac{p}{p^\circ} \right)_h = - \left(\frac{V^\ell}{RT} \right) \tau_o \quad [12]$$

que debe ser constante para un adsorbtivo dado a una temperatura dada, por lo tanto cualquier líquido presente en poros mucho mas chicos que $r_{m,h}$:

$$-\frac{2\gamma^{\ell\nu}V^\ell}{RT} \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)_h = r_{m,h} \quad [13]$$

Debe evaporarse tan pronto como la presión llegue al valor dado por la ecuación [13].

2.2.1 Descripción (mecanismo) de la fenomenología capilar durante el desalojo de condensado de los poros de un material mesoporoso

Existen diversos métodos⁽³⁾ para calcular la FDTP, sin embargo todos se basan en la descripción que a continuación se presenta y que fue propuesta inicialmente por Barret, Joyner y Halenda (método BJH)⁽³³⁾.

Partiendo del estado saturado del sistema $x \equiv \left(\frac{p}{p^\circ} \right)_{sat}$, siendo p° la presión de saturación del vapor, es decir cuando todos los poros de un sólido poroso están llenos de condensado capilar, se irá disminuyendo imaginariamente la presión del sistema en forma sucesiva en valores de presión $(p_1/p^\circ, p_2/p^\circ, p_3/p^\circ \dots p_n/p^\circ)$ hasta el enésimo paso en donde el ciclo de histéresis alcanza las coordenadas del punto de inyección o en el caso de existir el efecto tensil, antes de que esto ocurra.

De acuerdo a la ecuación de Kelvin los primeros en desalojar su condensado capilar serán los poros más grandes en tamaño. En la *figura 8* se presenta en forma esquemática la descripción anterior para un conjunto de poros no interconectados.

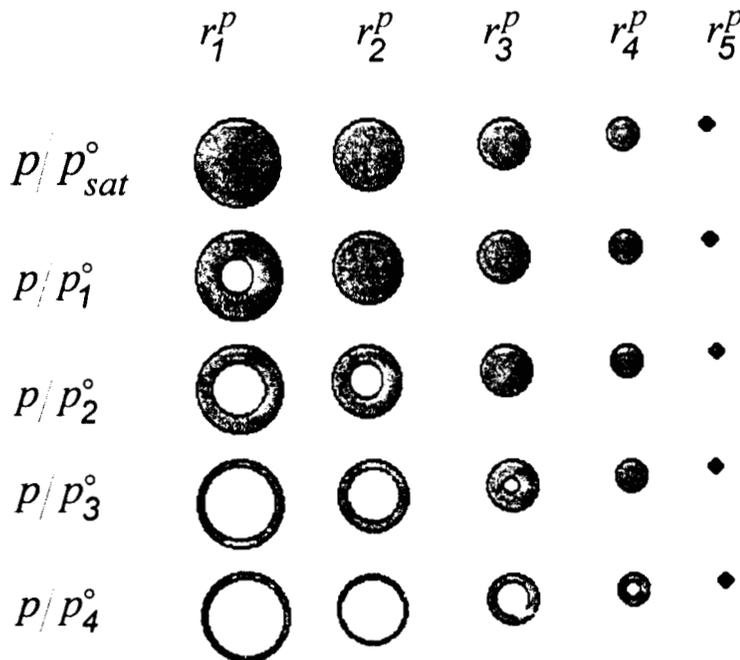


Figura 8. Representación esquemática del proceso de desorción para un conjunto de poros no interconectados entre sí de geometría cilíndrica (sección transversal). En las columnas se disponen poros de diferentes radios y en los renglones las disminuciones en la presión relativa en el sistema.

Conforme la presión relativa del sistema es disminuida con respecto a la del estado saturado, un cierto grupo de poros, cuyo radio interno o corazón (denominado como “core radius” en idioma inglés), denotado como r_{c1} desalojará su condensado capilar, el cual se denotará a su vez como δv_1^c . Este volumen corresponderá sólo al asociado con los “cores” de ese conjunto de poros de tamaño dado, quedando una capa adsorbida de espesor t_1 en las paredes de ese grupo. Si nuevamente se disminuye la presión hasta un valor de p_2, p° habrá un volumen desalojado de condensado que se denotará como δv_2 , esta vez este volumen no solamente se deberá a los “cores” del grupo de poros de radio r_{c2} , sino también al adelgazamiento en la capa adsorbida del anterior grupo de poros de radio r_{c1} . Entonces, para calcular el volumen de “core”, δv_2^c , de este segundo grupo de poros se tiene que restar al volumen total desorbido δv_2 la contribución de volumen asociado al adelgazamiento de la capa adsorbida del primer grupo de poros δv_1^f . Continuando con el procedimiento de disminuir la presión ahora hasta un valor de p_3, p° , ahora se desalojará un volumen δv_3 el cual está asociado con el volumen δv_3^c de “cores” del tercer grupo de poros de radio r_{c3} más el asociado con el adelgazamiento de las capas adsorbidas del conjunto de poros anteriores, es decir el grupo 1 y el grupo 2 que denotamos como δv_1^f y δv_2^f .

Si continua el proceso anterior, se puede apreciar que conforme se disminuye la presión del sistema los volúmenes desalojados de los poros en cada etapa, δv_i no corresponden a aquellos de los “cores” δv_i^c de cada grupo de poros (con excepción del primer grupo), ya que éstos incluyen los adelgazamientos de las capas adsorbidas δv_i^f del conjunto de poros anteriores en cada etapa.

Foster^(3,4), en sus trabajos para calcular la FDTP para sólidos porosos despreció la contribución del volumen desorbido por el adelgazamiento de la capa adsorbida ya

que en ese entonces no había manera de calcular la magnitud del espesor de la capa adsorbida. Fue hasta el advenimiento de las teorías de adsorción multimolecular (la de B.E.T⁽³⁵⁾) y del concepto de isothermas estándar⁽³⁾ que se pudo determinar dicho valor como función de la presión.

El calcular la FDTP implica proponer inicialmente un modelo de poro (lo cual se refleja al sustituir en la ecuación de Kelvin un radio asociado con la geometría del poro en cuestión) en el cual se supone ocurrirá el proceso de vaciado capilar, este último no es fácil de llevar a cabo debido a la complejidad de los medios porosos. El método de Brunauer, Mikhail y Bodor⁽³⁶⁾ intenta eliminar esta dependencia realizando el cálculo de la FDTP en función del radio hidráulico r_h , el cual se define como la relación entre el área de sección transversal de un tubo y su perímetro o de manera equivalente a la relación entre dos cantidades fundamentales asociadas con la caracterización de la textura de un sólido poroso, el volumen y el área de dicho tubo. Estos últimos pueden ser calculados sin necesidad de recurrir a un modelo de poro, sin embargo la metodología empleada es la misma que la del método de BJH.

Con el objeto de que no se extienda demasiado la teoría, en el *apéndice II* se puede consultar con más detalle la deducción de la ecuación propuesta por el método de BJH para obtener la FDTP.

2.2.2 Limitaciones del método BJH para el cálculo de la FDTP

La ecuación de Kelvin permite calcular el radio crítico de poros que han de ser llenados a una cierta presión crítica, y al mencionar radio crítico se debe de pensar entonces en un modelo de poro con cierta geometría como ya se mencionó en párrafos anteriores. Durante mucho tiempo los primeros cálculos de las FDTP utilizaron el modelo de capilares cilíndricos abiertos por ambos extremos y no interconectados entre sí, debido a que este permite un cálculo fácil y además explicaba ciertas propiedades de los medios porosos, sin embargo, como en toda teoría este modelo sufrió modificaciones para explicar hechos nuevos antes no contemplados.

En la actualidad un medio poroso es concebido como un arreglo de elementos con geometrías características e interconectados entre sí, “El modelo Dual de Sitios y Enlaces (MDSE)” describe redes con estos elementos de tal forma que se explican exitosamente los fenómenos capilares que ocurren dentro de tales medios.

Como ya se ha mencionado, el método BJH supone que el llenado de los elementos porosos en un sólido se lleva a cabo de manera *independiente*, es decir, que dicho llenado en cada elemento no depende de la situación en la que se encuentren sus vecinos y está fundamentada en la descripción dada en la sección 2.2.1. Sin embargo, el MDSE que se presenta en la sección 2.4, permite predecir cual tipo de estructuras porosas pueden ser caracterizadas aplicando directamente el método de BJH, pues no cualquier estructura porosa estará conformada por elementos que se comporten de manera independiente durante el llenado o vaciado de éstos.

2.3 Termodinámica de los sistemas capilares

Durante los fenómenos de adsorción/desorción y condensación y evaporación capilares, el comportamiento de las interfases líquido/vapor formadas, juega un papel importante al calcular la FDTP. Los estados de equilibrio y la estabilidad de las configuraciones adoptadas deben ser conocidos, para poder aplicar correctamente la ecuación de Kelvin.

Existen cuatro ecuaciones básicas que permiten describir los estados de equilibrio de los sistemas capilares. Estas son:

- La ecuación de Laplace⁽³⁷⁾, que establece la condición de equilibrio mecánico en una interfase. La caída hidrostática de presión Δp a través de una interfase líquido/vapor, está relacionada con la curvatura $C^{\ell v}$ de esta interfase y con la tensión interfacial $\gamma^{\ell v}$ de la siguiente manera: $\Delta p = \gamma^{\ell v} C^{\ell v}$, donde:

$$C^{\ell v} = \frac{2}{r_m} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}.$$

- La ecuación de Gauss⁽³⁸⁾, que relaciona el cambio de las áreas en las interfaces líquido/vapor $dA^{\ell v}$ y líquido/sólido $dA^{s\ell}$, con el cambio de volumen del líquido dV^{ℓ} y la curvatura de la interfase líquido/vapor: $C^{\ell v} dV^{\ell} = dA^{\ell v} - dA^{s\ell} \cos \theta$

Donde la cantidad $A^{\ell v} - A^{s\ell} \cos \theta$ es igual a lo que se denota como área efectiva, es decir, $A^{efec} = A^{\ell v} - A^{s\ell} \cos \theta$, θ es el ángulo de contacto *figura 9* medido en la línea de contacto sólido/líquido/vapor.

- La ecuación de Young⁽³⁹⁾, que relaciona el ángulo de contacto con las tensiones interfaciales en las interfaces líquido/sólido, sólido/gas y sólido/líquido: $\gamma^{sv} - \gamma^{sl} = \gamma^{\ell v} \cos \theta$.

- La ecuación de Kelvin⁽¹⁷⁾, que establece el equilibrio difusional entre una fase líquida y otra vapor, sometida ésta a la presión p^v , y separadas por un menisco con curvatura $C^{\ell v}$: $\ln \frac{p^v}{p^{\circ}} = -\frac{2\gamma^{\ell v} V^{\ell}}{RT} \frac{1}{r_m}$, donde p° es la presión de saturación, V^{ℓ} es el volumen molar del líquido y T la temperatura del sistema.

2.3.1 Producción de entropía en los procesos capilares

La producción de entropía asociada con los fenómenos de condensación y evaporación capilares está dada por la siguiente expresión⁽⁴⁰⁾:

$$Td_i S = \gamma^{\ell v} \int C^{\ell v} \delta V^{\ell} - \gamma^{\ell v} dA^{efec} - \int (\mu^{\ell} - \mu^v) \delta n^{\ell} \quad [14]$$

donde $d_i S$ se refiere a la producción de entropía por procesos irreversibles y μ^l , μ^v se refieren a los potenciales químicos de las fases líquido, vapor respectivamente.

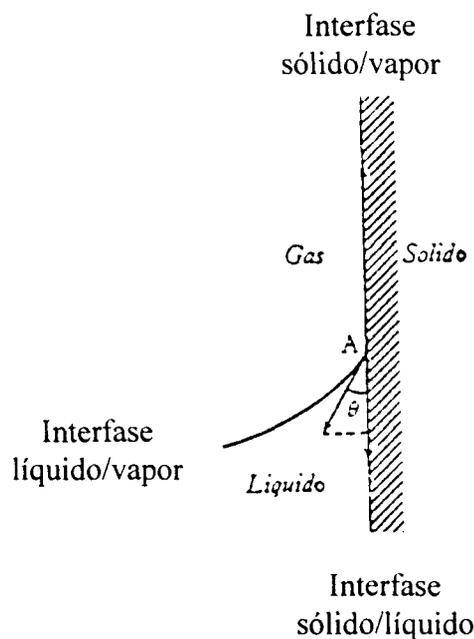


Figura 9. Representación esquemática del ángulo de contacto θ

2.3.2 Condiciones termodinámicas para los equilibrios de Laplace y Kelvin

De la expresión anterior se deducen las condiciones de equilibrio para los sistemas capilares. Se encuentra que existen dos condiciones, una de naturaleza mecánica relacionada con la estabilidad de las interfases líquido/vapor y otra relacionada con la estabilidad difusional del sistema, es decir relacionada con la igualdad de los potenciales químicos en la interfase. En los siguientes párrafos se analiza cada una de ellas por separado.

Equilibrio de Laplace.

Si se considera que durante el proceso de adsorción la cantidad de líquido adsorbido en las paredes de un poro no cambia, es decir es no volátil, entonces dV^l y dn^l serán cero y la ecuación [14] se reducirá a:

$$Td_i S = -\gamma^{\ell v} dA^{efec}$$

[15]

cuando el sistema alcanza el estado de equilibrio, $d_i S$ será igual a cero, y por lo tanto la expresión [15] se reduce a: $-\gamma^{\ell v} dA^{efec} = 0$. Esto implica que dA^{efec} debe adquirir un valor extremo en este estado, el cual es un mínimo, ya que de la condición de espontaneidad, es decir $d_i S > 0$, se deduce que $dA^{efec} < 0$. Por lo tanto cuando el sistema avanza hacia el estado de equilibrio éste debe de adquirir configuraciones que cumplan con la condición anterior. Se dice que estos estados son de *Laplace estable*, lo contrario, es decir si el sistema no adquiere configuraciones en donde el área efectiva sea mínima, entonces el sistema está en un estado de *Laplace inestable* provocando que este estado se aleje hacia otro, hasta adquirir o alcanzar uno estable ver *figura 10*.

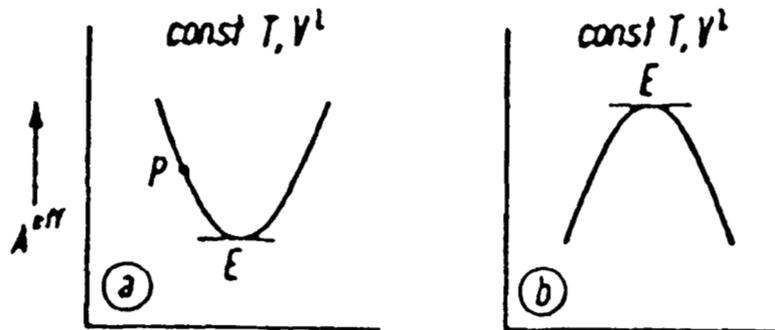


Figura 10. Equilibrio de Laplace para el estado (E): a) el equilibrio es estable cuando A^{efec} alcanza un valor mínimo a T y V^l constantes; b) el equilibrio es inestable cuando A^{efec} alcanza un valor máximo a T y V^l constantes.

Equilibrio de Kelvin.

Por otro lado, aún cuando el sistema cumpla con la estabilidad de Laplace, no necesariamente se puede dar al mismo tiempo la igualdad de los potenciales químicos. Por lo tanto si se cumple con la condición de equilibrio mecánico la ecuación [14] nos da:

$$Td_iS = -(\mu^\ell - \mu^\nu)dn^\ell \quad [16]$$

que es la contribución asociada a la irreversibilidad debida a los procesos difusionales cuando el sistema avanza hacia un estado de equilibrio de Kelvin.

Ahora bien, considerando que el volumen del sistema es infinito entonces el potencial químico del vapor, μ^ν permanecerá constante, es decir no se verá afectado por la pequeña cantidad de líquido condensado. Con respecto al potencial químico del líquido μ^ℓ , éste cambiará de acuerdo a la relación existente entre la curvatura de la interfase líquido/vapor con la cantidad de líquido n^ℓ , o con el volumen del líquido V^ℓ en la misma.

Para el caso donde $\mu^\nu - \mu^\ell > 0$, es decir $\mu^\nu > \mu^\ell$, conforme la cantidad del líquido en el sistema aumenta, la resta $\mu^\nu - \mu^\ell$ disminuirá hasta que se llegue a un estado de equilibrio donde se igualen los potenciales químicos, más allá de este punto d_iS tendrá un valor negativo y ya no habrá mas condensación de vapor. A este estado de equilibrio se le denomina *equilibrio de Kelvin estable*. El caso contrario dará lugar a un estado de equilibrio de *Kelvin inestable*. Ver figura 11.

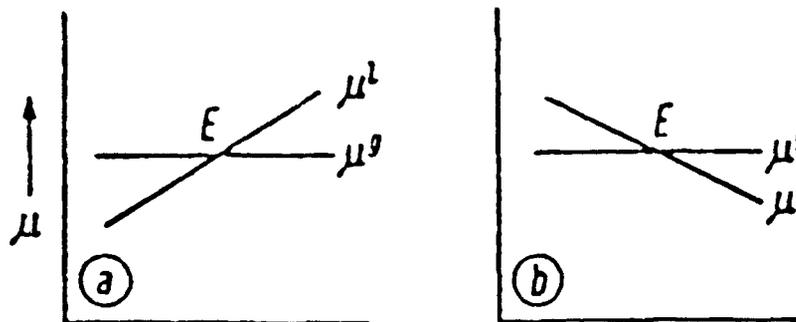


Figura 11. Equilibrio de Kelvin en el estado (E), en donde los potenciales químicos de la fase líquida y vapor se igualan: a) situación de equilibrio estable, b) situación de equilibrio inestable. Caso en donde el volumen del sistema es tan grande que el potencial químico del vapor se mantiene constante.

2.4 Teoría de la descripción dual de un medio poroso

Para poder describir a los procesos capilares que ocurren en un medio poroso, es de vital importancia tener una visión clara de éste último. La complejidad de tales medios es tal que se requieren modelos simplificados y con soluciones analíticas que sean lo más simples posibles. El modelo de capilares cilíndricos abiertos por ambos extremos es ampliamente utilizado aún en nuestros días, ya que ha sido útil para explicar los mecanismos de llenado y vaciado de fluidos, así como las propiedades de estos bajo ciertas condiciones. Sin embargo, un medio poroso puede ser aún más complejo que esa concepción por lo que se han desarrollado modelos más completos con herramientas estadísticas y de computación. El MDSE de un medio poroso reúne varios aspectos relacionados con las propiedades que presentan los medios porosos e intenta modelarlos adecuadamente, proponiendo que el espacio hueco está conformado por dos tipos de elementos vacíos interconectados entre sí: los *sitios* y los *enlaces*. Los sitios se visualizan como cavidades huecas de geometría esférica en donde pueden confluir uno o más de los enlaces cuya geometría es considerada como cilíndrica.

El tamaño de estos elementos se define de la siguiente manera: para los sitios, R corresponde al radio de la esfera inscrita dentro del sitio, en tanto que para los enlaces, R se considera como el radio del círculo inscrito en la sección mínima transversal del pasaje o ventana.

En adelante se denotará al tamaño de un sitio como R_S y al tamaño de un enlace R_B . De ésta manera una red porosa puede ser visualizada como un conjunto de esferas y cilindros huecos interconectados entre sí alternativamente de diversas maneras. A cada sitio de la red le corresponde un determinado número de enlaces el cual se le denomina la conectividad, denotada por C . Las redes que presentan una conectividad constante en todos sus elementos se les denominarán regulares y aquellas que no presenten esta constancia se les denominarán como irregulares.

2.4.1 Funciones de distribución de tamaños de elementos en el MDSE

Al construir una red porosa de la manera mencionada anteriormente, es necesario definir dos funciones de distribución de tamaños de elementos, una para los enlaces y otra para los sitios, lo cual contrasta con lo propuesto durante varios años de definir sólo una función de distribución de tamaño de elementos. En el MDSE se definen las funciones de densidad de probabilidad $F_S(R_S)$ y $F_B(R_B)$ como funciones de distribución de tamaño de elementos normalizadas de sitios y enlaces respectivamente, con base en el número de elementos.

Por lo tanto se tendrá que la probabilidad de encontrar un sitio de tamaño menor o igual a R_S está dada por⁽⁴¹⁾:

$$S(R_S) = \int_0^{R_S} F_S(R_S) dR_S \quad [17]$$

y de manera análoga, la probabilidad de encontrar un enlace de tamaño R_B o menor es:

$$B(R_B) = \int_0^{R_B} F_B(R_B) dR_B \quad [18]$$

Gráficamente estas cantidades, $S(R_S)$ y $B(R_B)$ representan, respectivamente, el área bajo la curva en una gráfica de las funciones de distribución de tamaños de elementos $F_S(R_S)$ – $F_B(R_B)$ Vs. R , entre el límite inferior y el valor $R = R_S$ – R_B , respectivamente.

2.4.2 Principio de Construcción (PC)⁽⁴¹⁾

Cuando se construye una red porosa formada por sitios y enlaces de manera autoconsistente, reconociendo la naturaleza morfológica y topológica de ambos elementos, se debe de cumplir el siguiente principio:

“Principio de Construcción”: *el tamaño de un sitio debe ser más grande o al menos igual al tamaño de cualquiera de sus enlaces, o recíprocamente, un enlace debe ser menor o cuando mucho igual al tamaño de cualquiera de los dos sitios que conecta.*

2.4.3 Leyes de autoconsistencia

Dos leyes garantizan que se cumpla el PC a través de una red porosa: la primera de estas leyes actúa de manera global sobre la red e impone una restricción sobre las distribuciones de sitios y de enlaces. Establece que se debe tener un número suficiente de enlaces de tamaños adecuados que puedan ser conectados a todos los sitios, pertenecientes a una distribución de tamaños dada. Matemáticamente se expresa del modo siguiente:

$$\text{Primera ley:} \quad B(R) \geq S(R), \quad \forall R \quad [19]$$

gráficamente, esta primera ley implica que la distribución de enlaces siempre se debe de ubicar a la izquierda o cuando mucho totalmente traslapada con la distribución de sitios para el caso especial donde las funciones de distribución son simétricas.

Aún cuando se tenga una colección apropiada de sitios y de enlaces, tanto en tamaño como en número, el PC puede ser violado si se mantiene un traslape (Ω), entre las distribuciones de ambos elementos, puesto que si se observara esta situación se tendría cierto número de sitios con tamaño menor al de ciertos enlaces, los cuales pudieran ser conectados entre sí. De esta forma, surge una correlación entre tamaños de elementos, que implica que los eventos de encontrar un sitio de tamaño R_S ,

conectado a un enlace de tamaño R_B , no son independientes. Así, la densidad de probabilidad de ocurrencia conjunta de los eventos anteriores es:

$$F(R_S \cap R_B) = F_S(R_S) F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) \quad [20]$$

donde se introduce la función de correlación $\phi(R_S, R_B)$.

Si $\phi(R_S, R_B) = 1$, para toda R_S y toda R_B , los eventos anteriores serían independientes, y entonces la red se construiría completamente al azar; pero si $\phi(R_S, R_B) \neq 1$ los eventos se encontrarían correlacionados. La presencia de una correlación conduce a la formulación de una segunda ley, que matemáticamente se expresa como:

$$\text{Segunda Ley:} \quad \phi(R_S, R_B) = 0 \quad \forall R_S < R_B \quad [21]$$

La función de correlación $\phi(R_S, R_B)$ debe de ser tal, que integrada sobre todo el espacio debe conducir a la siguiente expresión:

$$\int_0^{R_S} \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B = \int_{R_B}^{\infty} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S = 1 \quad [22]$$

la cual expresa la certeza de hallar:

- (i) para un sitio dado de tamaño R_S , un enlace de tamaño R_S o menor (lado izquierdo de la igualdad) y
- (ii) para un enlace dado de tamaño R_B , un sitio de tamaño R_B o mayor (lado derecho de la igualdad). ϕ tiene la siguiente expresión:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp\left(-\int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B-S}\right)}{B(R_S) - S(R_S)} = \frac{\exp\left(-\int_{B(R_B)}^{B(R_S)} \frac{dB}{B-S}\right)}{B(R_B) - S(R_B)} \quad [23]$$

el *apéndice III* presenta la deducción de esta función.

2.4.4 Correlación y segregación de tamaños de elementos

La función de correlación $\phi(R_S, R_B)$ es una de las aportaciones más importantes de la descripción dual. Esta variable se encuentra directamente relacionada al traslape que pudiese existir entre las distribuciones de sitios y enlaces. Cuando se tiene una red porosa cuyas distribuciones de sitios y enlaces mantienen un traslape cero, no existe correlación alguna entre tamaños de elementos, es decir, la manera como se distribuyen los distintos tamaños de elementos a través del espacio es totalmente aleatoria. Por el contrario, cuando aparece un traslape entre las distribuciones, se hace evidente una correlación entre tamaños de elementos, por medio de la cual los tamaños de los distintos elementos de la red porosa ejercen influencia sobre el tamaño de sus elementos vecinos, a fin de cumplir con el PC. De este modo, se tiene un efecto de segregación mediante el cual se forman zonas compuestas por elementos de tamaño similar, es decir, coexisten regiones en donde se agrupan sitios y enlaces de tamaño pequeño, junto con otras compuestas por elementos de tamaño intermedio y aún otras formadas por elementos de tamaño grande. Dicho efecto de segregación aumenta con el valor del traslape existente entre las distribuciones de sitios y enlaces, siendo débil para traslapes bajos y fuerte para traslapes elevados, alcanzando su valor máximo cuando el valor del traslape es igual a uno.

La correlación entre tamaños de elementos es uno de los factores clave para explicar el comportamiento de ciertos procesos, como lo es la percolación de un

fluido en un medio poroso. Así, se tiene que el grado de correlación existente entre tamaño de poros ejerce una influencia decisiva sobre el umbral de percolación. De este modo, procesos como la imbibición y el drenaje, o experimentos como la porosimetría de mercurio, pueden ser mejor comprendidos si se estudia correctamente este efecto⁽⁴²⁻⁴⁶⁾.

Por medio de la función de correlación $\phi(R_S, R_B)$ es posible formular ecuaciones básicas de probabilidad. Así, se tiene que la probabilidad condicional de que dado un tamaño de enlace R_B , uno de sus sitios tenga un tamaño entre R_S y $R_S + dR_S$, es:

$$P(R_S / R_B) = F_S(R_S) \phi(R_S, R_B) dR_S \quad [24]$$

A su vez, la probabilidad condicional de que, dado un sitio de tamaño R_S , uno de sus enlaces posea un tamaño entre R_B y $R_B + dR_B$ es la siguiente:

$$P(R_B / R_S) = F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) dR_B \quad [25]$$

Asimismo, se pueden derivar expresiones más complejas. Como por ejemplo, la probabilidad conjunta de tener un sitio de tamaño entre R_S y $R_S + dR_S$, con uno de sus enlaces con tamaño entre R_{B1} y $R_{B1} + dR_{B1}$ otro con tamaño entre R_{B2} y $R_{B2} + dR_{B2}$, será:

$$P(R_S \cap R_{B1} \cap R_{B2}) = F_S(R_S) F_B(R_{B1}) \phi(R_S, R_{B1}) F_B(R_{B2}) \phi(R_S, R_{B2}) dR_S dR_{B1} dR_{B2} \quad [26]$$

o también, la probabilidad conjunta de tener un sitio de tamaño entre R_{S1} y $R_{S1} + dR_{S1}$, conectado a otro de tamaño entre R_{S2} y $R_{S2} + dR_{S2}$ a través de un enlace de tamaño entre R_B y $R_B + dR_B$:

$$P(R_{S1} \cap R_B \cap R_{S2}) = F_S(R_{S1})F_B(R_B)\phi(R_{S1}, R_B)F_S(R_{S2})\phi(R_{S2}, R_B)dR_{S1} dR_{S2} dR_B \quad [27]$$

2.4.5 Clasificación de estructuras porosas de acuerdo al MDSE

La clasificación de las diferentes morfologías desplegadas por materiales porosos basada en la MSDE⁽⁴⁷⁾, se muestra en la *Figura 12* para:

- a) Traslape cero ($\Omega = 0$), en el que el tamaño del sitio más pequeño (ss) es mayor que el tamaño del enlace más grande (bb); abarcando los siguientes casos:
 - El sitio más pequeño (ss) es dos veces más grande que el enlace más grande (bb), *estructuras tipo I*.
 - La situación normal de traslape cero, *estructuras tipo II*.
 - El sitio más grande (bs) es menor a dos veces al enlace más pequeño (sb), *estructuras tipo III*.
- b) La situación normal de traslape o traslape intermedio, *estructuras tipo IV*.
- c) Traslape completo, *estructuras tipo V*.

Es difícil proporcionar ejemplos adecuados de sólidos porosos reales para cada uno de estos tipos, principalmente por dos razones: una es la inaccesibilidad hacia una apropiada determinación de la distribución dual de tamaños y la segunda es que los tipos II y IV que son los más frecuentemente encontrados son al mismo tiempo los más difíciles de ilustrar precisamente por su propio carácter intermedio. Los tipos I, III y V corresponden a situaciones extremas, su peculiaridad hace posible concebir prototipos bien definidos para ellos, sin embargo estos sólidos son raros de encontrar.

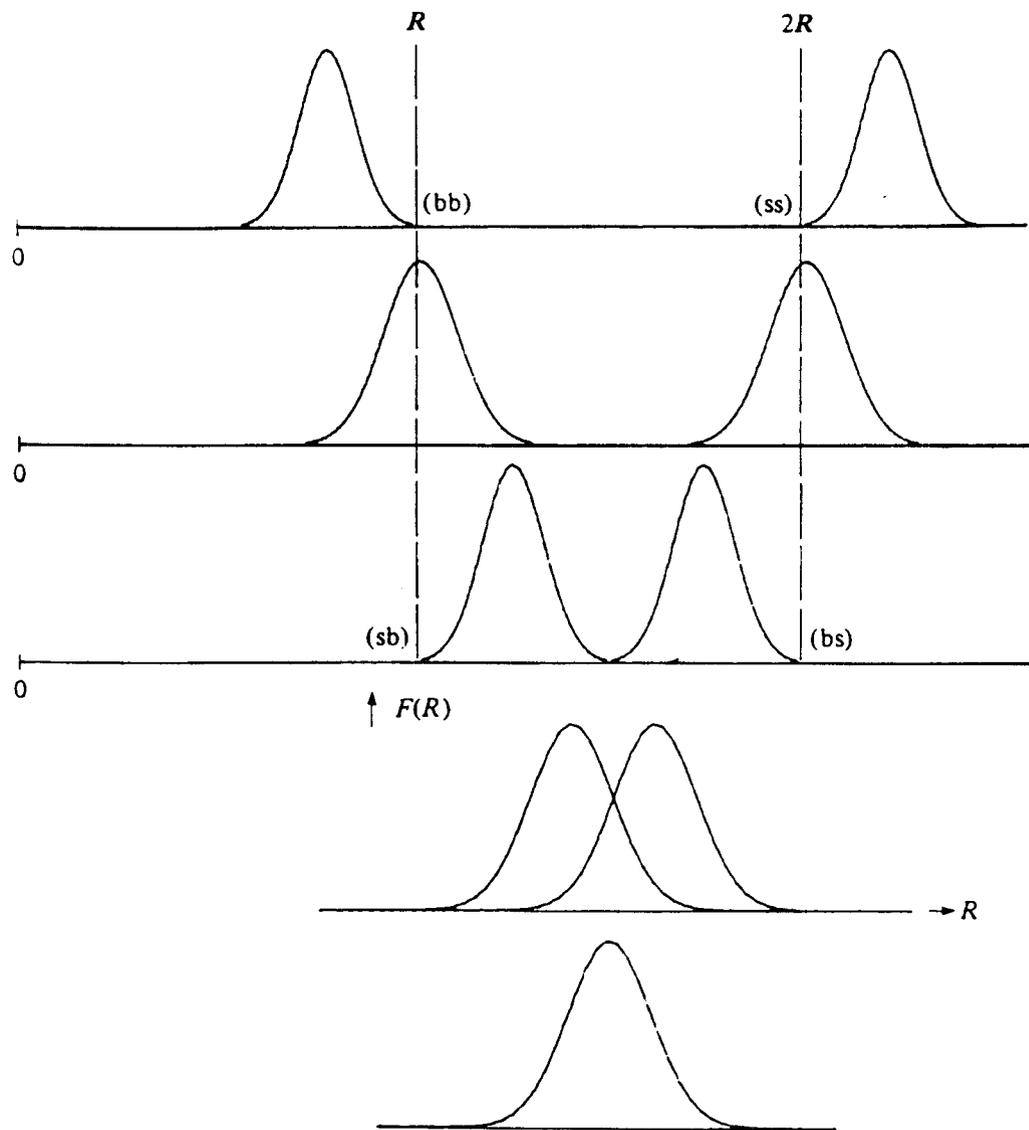


Figura 12. Clasificación de estructuras porosas de acuerdo a la posición relativa de las funciones de distribución de sitios y enlaces. Da arriba hacia abajo: estructuras tipo I, II, III, IV y V.

Algunos ejemplos de estructuras porosas clasificadas de acuerdo al tipo al que pertenecen son los siguientes⁽⁴⁸⁾:

TIPO DE ESTRUCTURA	EJEMPLOS DE SÓLIDOS CORRESPONDIENTES AL TIPO DE ESTRUCTURA
Estructuras tipo I.	Estas estructuras constituidas por grandes cavidades unidas a través de muy estrechos cuellos, podrían resultar como consecuencia de reacciones topoquímicas en sólidos bien consolidados, el producto de la deshidratación de la Gibbsita a 205° es un raro ejemplo de este tipo.
Estructuras tipo II.	Se pueden incluir poros en forma de tintero (ink bottle) tales como aquellos encontrados en el vidrio poroso Vycor y en ciertos catalizadores sílice-alúmina. Los ciclos de histéresis de este tipo de sólidos son amplios y corresponden a la clasificación E de de Boer, sólidos de este tipo son los catalizadores de sílice-alúmina.
Estructuras tipo III.	Ejemplos de sólidos para este tipo de estructuras porosas son aquellas formadas por esferas monodispersas de glóbulos, ejem. Latexes poliméricos.
Estructuras tipo IV.	Sólidos pertenecientes a este tipo son los sólidos cuyas partículas constituyentes son polidispersas y de gran tamaño como por ejemplo aerogeles de sílice o de alúmina activada.
Estructuras tipo V.	Ejemplo para este tipo de sólidos son los sólidos cuyas partículas constituyentes presentan una geometría plana creando así poros entre placas paralelas.

CAPITULO III

DETERMINACIÓN DE LA TEXTURA DE SÓLIDOS MESOPOROSOS A TRAVES DEL MDSE

De acuerdo con la visualización de un medio poroso mediante el MDSE la determinación textural de estos medios implica conocer no sólo una función de distribución, sino dos, una correspondiente con los enlaces $F_B(R)$ y otra correspondiente con los sitios $F_S(R)$, lo cual contrasta con lo usualmente propuesto en la mayoría de los trabajos al calcular una sola FDTP.

Una vez que se haya modelado y analizado la red porosa mediante el MDSE, el siguiente paso será estudiar el comportamiento de los fluidos alojados en su interior durante los procesos de condensación y evaporación capilares para su caracterización textural. Los cinco tipos de estructuras porosas propuestas en el MDSE están asociadas cada una de ellas con diferentes isothermas de adsorción de nitrógeno, debido a sus diferencias morfológicas. En este capítulo se discutirán los efectos más relevantes durante los procesos de adsorción y desorción en tres de ellas, específicamente en los tipos I, III y V.

Los diagramas de complejión de dominios de Everett⁽⁴⁹⁾ permitirán visualizar gráficamente el estado o grado de llenado con condensado capilar o vapor en los dominios (entidades porosas) que conforman a la red porosa, durante los procesos capilares en función del tamaño de los elementos huecos que la constituyen, en la sección 3.2 se tratará con amplitud este tópico.

3.1 Comportamiento de los meniscos en el punto de encuentro entre sitios y enlaces. Interacciones entre ellos durante los procesos de condensación y evaporación capilares

En el capítulo anterior se mencionó que la histéresis inherente a los procesos de adsorción/desorción es debida a la naturaleza metaestable de los estados asociados con los meniscos líquido/vapor formados dentro de un poro. Un ejemplo lo constituye un capilar cilíndrico abierto por ambos extremos. Ahora bien, cuando los elementos de la red, idealizados como esferas y cilindros huecos (sitios y enlaces) están interconectados, las configuraciones adoptadas por los meniscos líquido/vapor dentro de los elementos dependen del tipo de interacciones entre ellos en el punto de encuentro entre sitios y enlaces^(32,50,51). Estas difieren tanto para el llenado como para el vaciado de condensado capilar, lo que implica una contribución a la irreversibilidad durante los procesos de adsorción/desorción denominada *Histéresis de Red*.

3.1.1 Condiciones para las transiciones de fase

Ya se ha mencionado en capítulos anteriores que la ecuación de Kelvin permite calcular la presión crítica o radio crítico de curvatura de los meniscos en los cuales se llevará a cabo una transición de fase asociada con los procesos capilares. Omitiendo por el momento el efecto del potencial de adsorción, con el fin de identificar más claramente los fenómenos cooperativos que surgen de las interacciones entre los meniscos formados en su punto de reunión tenemos que de la ecuación de Kelvin, se puede despejar R_c :

$$R_c = \frac{2\gamma^{\ell v} V^{\ell}}{RT \ln p/p^0} \quad [28]$$

(el significado de los términos ya han sido mencionados en el capítulo anterior).

Entonces, el mecanismo de interacción obedece la regla de que, durante la condensación, el radio medio de curvatura de la interfase líquido/vapor nunca puede ser mayor que el radio crítico R_c , la condición inversa da lugar a un movimiento o cambio de geometría irreversible de la interfase, de acuerdo a los análisis de estabilidad tipo Laplace y tipo Kelvin realizados por Everett⁽⁴⁰⁾.

3.1.2 Efectos cooperativos asociados con el llenado o vaciado asistido de condensado capilar en sitios y enlaces de una red porosa

Con el fin de ilustrar los fenómenos cooperativos durante la condensación y evaporación capilares primeramente se presenta el concepto de lo que se define como *multiplex*. Un multiplex se define como el conjunto de $C/2$ enlaces unidos a un sitio, ver *figura 13*.

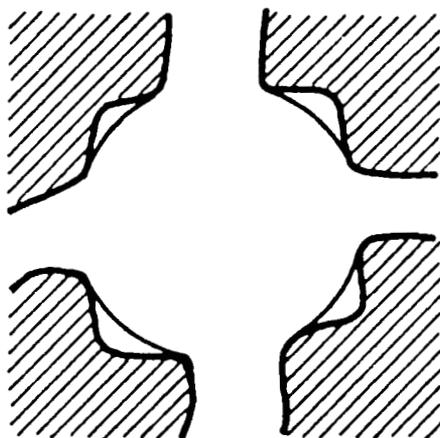


Figura 13. Representación esquemática de un multiplex

Ahora bien en la *figura 14* se presentan los posibles comportamientos o estados de los meniscos en un multiplex durante el fenómeno de condensación capilar. Existen varios aspectos que se deben mencionar:

1. Si los meniscos formados en los extremos de los enlaces, llenos de condensado capilar, unidos a un sitio no se tocan, la interfase no podrá avanzar hacia un sitio de tamaño R_s debido a la falta de continuidad del

menisco, ocasionando con esto un retraso en el proceso de condensación capilar en el sitio *Figura 14a*. Incluso si dos enlaces vecinos poseen meniscos adyacentes, su coalescencia será de extensión limitada *Figura 14b, 14c₁₁, y 14c₁₂*, si conjuntamente no ocurren los 2 siguientes eventos:

- i) el radio de curvatura del menisco unificado es menor que el radio del sitio y,
- ii) no se tiene una interfase continua que invada totalmente al sitio a través de la coalescencia de al menos C-1 meniscos procedentes de los C enlaces que rodean al sitio.

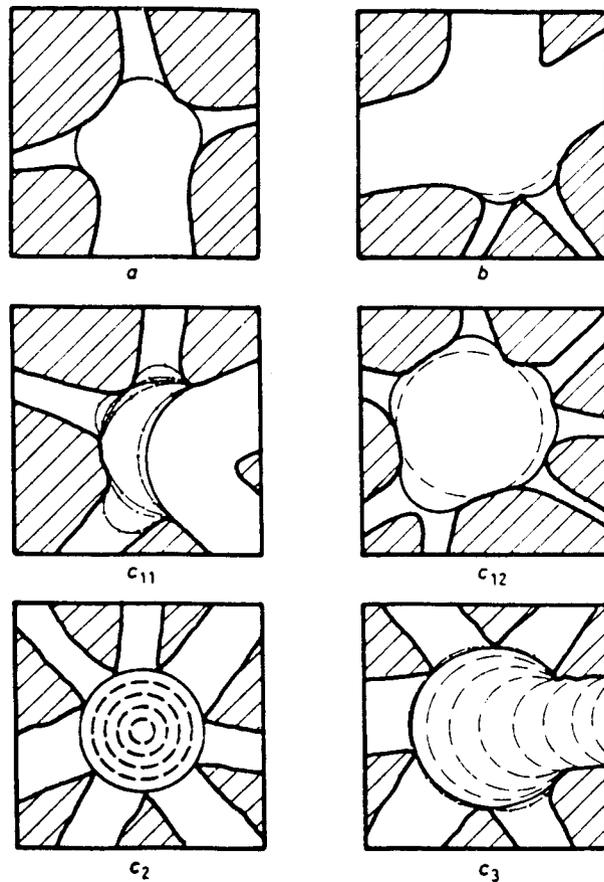


Figura 14. Posibles configuraciones adoptadas por un menisco durante la condensación capilar. Las áreas sombreadas representan a la matriz sólida, en cada caso la fase vapor se sitúa sobre el lado cóncavo mientras que la fase líquida se sitúa del lado convexo del menisco en cuestión. (· · · ·) menisco previo, (—) menisco actual, (----) menisco posterior.

En la *figura 14b* coalescen 2 meniscos que avanzan ligeramente hacia el interior del sitio. En la *figura 14c₁₁* coalescen 3 meniscos y su avance es más intenso pero se detiene en un cierto momento debido a la falta de continuidad de la interfase. En la *figura 14c₁₂* ya coalescieron todos los meniscos de los enlaces pero en tamaño del sitio es superior al radio crítico de curvatura existente en ese momento.

2. En el caso de tener C-1 ó C enlaces llenos unidos a sitios de tamaño R_S y si $R_S \leq R_C$, un sitio será invadido con condensado capilar *figuras 14c₂ y 14c₃*.

* Este último efecto no había sido visualizado por los diversos autores que analizan la textura de un sólido poroso a partir de los datos de la curva límite ascendente (CLA) de una isoterma de adsorción. Morioka y Kobayashi⁽⁵²⁾ fueron los primeros en mencionar y tratar este efecto por métodos de Montecarlo y Mayagoitia⁽³²⁾ lo hizo de manera analítica.

Con respecto al acuerdo encontrado por ciertos autores respecto a los resultados obtenidos mediante el método B.E.T⁽³³⁾ para calcular la magnitud del área superficial y el área acumulativa obtenida por el método BJH basándose en la CLA para ciertos sólidos⁽⁵³⁾, cabe mencionar que posiblemente el tipo de sólidos que se analizaron correspondían a estructuras porosas tipo V de la clasificación de Mayagoitia, único caso en que el tratamiento BJH es correcto, esto se aclarará con amplitud más adelante.

3. La condensación de un vapor en un enlace de tamaño R_B , se efectúa normalmente cuando se cumple que $R_B \leq R_C / 2$ y de manera asistida cuando uno de los sitios unidos a él se llene de condensado capilar y si $R_B \leq R_C$, ver en *figura 14c₃* como un enlace está siendo invadido por líquido una vez ocurrida la coalescencia en C-1 de los otros enlaces.
4. Con respecto al proceso de la evaporación capilar, suponiendo que la nucleación de burbujas en sitios llenos de condensado sea imposible, entonces para que un enlace sea desalojado por su condensado capilar no sólo se debe de cumplir que $R_B \geq R_C$, sino que también al menos un sitio

unido a él debe estar libre de condensado capilar. A su vez para que un sitio sea capaz de desalojar su condensado capilar se requiere que al menos uno de sus enlaces permita el acceso del vapor a través de una trayectoria continua hacia la fase volumétrica de vapor y de que su tamaño sea $R_B \geq R_C$, si no se cumple esta condición los sitios no podrán vaciarse, ocasionando un retraso en la evaporación capilar. A este efecto se le conoce como *efecto de bloqueo de poros*, y es la principal causa de la histéresis de red.

3.2 Diagramas de complejión de dominios

Un *dominio* lo define Everett⁽⁴⁹⁾ como una región del espacio poroso que se encuentra caracterizado por dos cantidades importantes relacionadas con el fenómeno de condensación y evaporación capilares. Un dominio es totalmente invadido por líquido cuando la presión relativa del vapor $p/p^\circ = \chi_{12}$, ésta última cantidad definiendo el momento en que el dominio es llenado con condensado. El condensado escapa del dominio cuando la presión relativa baja hasta $p/p^\circ = \chi_{21}$. Cada dominio puede concebirse como un conjunto de microsistemas en los que se llevan a cabo transiciones de fase vapor \rightarrow líquido a χ_{12} y líquido \rightarrow vapor a χ_{21} . La gran diversidad de dominios en cuanto a las amplias gamas de χ_{12} y χ_{21} existentes explica la continuidad de las isotermas de adsorción. Un ejemplo de dominios de medios porosos lo constituyen las celdas tetraédricas y romboédricas que se tienen en los empaquetamientos regulares tipo hexagonal o cúbico centrado en las caras de esferas monodispersas. Por cada celda romboédrica existen dos celdas tetraédricas, cada tipo de celda contiene seis (romboédrica) ó cuatro (tetraédrica) ventanas triangulares. La condensación ocurre a diferentes valores de χ_{12} para cada tipo de celda y la evaporación ocurre al mismo valor χ_{21} independientemente del tipo de celda. Los *diagramas de complejión de dominios* propuestos por Everett⁽⁴⁹⁾ tienen su utilidad en el estudio o descripción de un sistema poroso con respecto a qué elementos de tamaño

dado se encuentran llenos o vacíos de condensado capilar. Inicialmente estos diagramas eran aplicados a sistemas porosos que se consideraban como constituidos por elementos porosos que se comportan de manera independiente durante un proceso capilar, es decir en donde la ecuación de Kelvin se obedece en cada uno de los dominios durante el proceso mencionado. Sin embargo en el caso de los medios porosos reales en donde sus elementos se encuentran interconectados, ya se ha mencionado que se deben de tomar en cuenta los efectos cooperativos que ocurren en ellos durante los fenómenos de condensación y evaporación capilares. Por lo tanto los diagramas deben mostrar tanto el estado de los enlaces como el de los sitios, en función de la presión crítica o de manera equivalente en función del radio crítico. El MDSE construye estos diagramas tomando en cuenta las interacciones de los elementos; recientemente Felipe⁽⁵⁴⁾ presentó una descripción analítica de los procesos de sorción mediante expresiones probabilísticas. En la siguiente sección se presentan tales ecuaciones las cuales permiten describir las probabilidades de que los elementos sean invadidos o desalojados de condensado capilar y construir así los diagramas de complejión de dominios.

3.2.1 Construcción de los Diagramas de Complejión de Dominios para redes porosas mediante ecuaciones probabilísticas⁽⁵⁴⁾

Primero se definen los grados de llenado con condensado capilar de sitios, θ_S , y enlaces, θ_B , de tamaño R , en número de elementos como:

$$\theta_S = \int_0^{\infty} \theta_S(R) F_S(R) dR \quad [29]$$

$$\theta_B = \int_0^{\infty} \theta_B(R) F_B(R) dR \quad [30]$$

en donde $\theta_S(R)$ y $\theta_B(R)$ se definen respectivamente, como las probabilidades de encontrar un sitio y un enlace de tamaño R llenos de condensado capilar.

Tomando en cuenta a la unidad básica estructural de una red porosa, es decir al multiplex, definimos el grado de llenado total de la red en volumen, como:

$$\theta_v = \frac{\int_0^{\infty} \theta_S(R) V_S F_S(R) dR + \frac{1}{2} C \int_0^{\infty} \theta_B(R) V_B F_B(R) dR}{\int_0^{\infty} V_S F_S(R) dR + \frac{1}{2} C \int_0^{\infty} V_B F_B(R) dR} \quad [31]$$

Esta última cantidad, θ_v , es la que se obtiene del experimento, es decir de una isoterma de adsorción de un sólido poroso dado.

El grado de llenado de la red porosa, debido a los fenómenos irreversibles de red, dependerá de que curva de sorción se esté tratando. Primeramente se desarrollan las ecuaciones para la CLA y más adelante para la CLD en forma general, para posteriormente encontrar las que se aplican en particular a cada tipo de estructura porosa.

3.2.1.1 Grado de llenado en la CLA para enlaces

En el caso de los enlaces, aquellos con tamaños $R_B < R_C/2$ se llenarán de condensado capilar, mientras los de tamaño $R_B > R_C$ se encontrarán vacíos, y para los enlaces de tamaño intermedio se tendrá que éstos se pueden llenar de manera asistida

siempre que estén unidos a sitios de tamaño menor a R_C y cuyos C-1 enlaces a su vez estén llenos.

Si se define a $J(R_B)$ como la probabilidad de que un enlace sea invadido de condensado capilar desde un sitio, entonces esta cantidad se expresará como:

$$J(R_B) = \int_{R_B}^{R_C} I^{C-1} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad [32]$$

en donde:

$$I(R_S) = \int_0^{R_S} J(R_B) \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B$$

que es la probabilidad de tener un enlace lleno unido a un sitio de tamaño R_S , por lo tanto, $1 - J(R_B)$ será la probabilidad de que un enlace de tamaño R_B no sea invadido de condensado capilar y $(1 - J)^2$ es la probabilidad de que no pueda ser invadido por ninguno de sus dos sitios conectados a él. Por lo tanto $1 - (1 - J)^2$ es la probabilidad de que sí pueda ser invadido por cualquiera de los dos sitios unidos a él. Finalmente considerando todo lo anterior el grado de llenado de los sitios en función del radio crítico estará dado por la siguiente expresión:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C/2 \\ 1 - (1 - J)^2 & \text{para } R_C/2 \leq R \leq R_C \\ 0 & R > R_C \end{cases} \quad [33]$$

con esta expresión se puede calcular el grado de llenado de los enlaces ya que si se sustituye en la ecuación [30] se obtiene el siguiente resultado:

$$\theta_B = \int_0^{R_C/2} F_B(R) dR + \int_{R_C/2}^{R_C} \left(1 - (1-J)^2\right) F_B(R) dR \quad [34]$$

o más simplemente:

$$\theta_B = B(R_C/2) + \int_{R_C/2}^{R_C} \left(1 - (1-J)^2\right) F_B(R) dR \quad [35]$$

3.2.1.2 Grado de llenado en la CLA para sitios

Un sitio de tamaño R_S puede ser invadido de condensado capilar si y sólo si tiene C-1 enlaces llenos con condensado capilar unidos a él y si $R_S \leq R_C$, en donde R_C está dado por la ecuación [28]; se define a $I(R_S)$ como la *probabilidad de tener un enlace lleno unido a un sitio de tamaño R_S* , cuya expresión está dada por:

$$I(R_S) = \int_0^{R_C/2} \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B + \int_{R_C/2}^{R_S} J(R_B) \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B$$

o más simplemente:

$$I(R_S) = \int_0^{R_S} J \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B \quad \begin{cases} J=1, & R \leq R_C/2 \\ J, & R > R_C/2 \end{cases} \quad [36]$$

entonces I^C es la probabilidad de tener un sitio de tamaño R_S con sus C enlaces invadidos por condensado y I^{C-1} la probabilidad de tener al sitio con C-1 enlaces llenos; por lo tanto $I^{C-1}(1-I)$ es la probabilidad de tener un sitio con C-1 enlaces llenos y uno vacío habiendo C configuraciones asociadas a este último caso.

Considerando todo lo anterior, entonces el grado de llenado de los sitios en función del radio crítico está dado por la siguiente expresión:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} I^C + CI^{C-1}(1-I) & \text{para } R \leq R_C \\ 0 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad [37]$$

y el grado de llenado de los sitios estará dado por la combinación de ésta última ecuación con la ecuación [29]:

$$\theta_s = \int_0^{R_C} \left\{ [I(R_S)]^C + C [I(R_S)]^{C-1} [1 - I(R_S)] \right\} F_S(R_S) dR_S \quad [38]$$

las ecuaciones [33] y [38] son las que se emplean en la construcción de los diagramas de complejión de dominios con respecto a la CLA.

3.2.1.3 Grado de evaporación capilar en la CLD para sitios

Durante el proceso límite descendente la presión del sistema se reduce de forma tal que algunos elementos de la red porosa desalojan su condensado capilar. En esta sección se describen las ecuaciones probabilísticas que rigen este comportamiento.

En la *figura 15* se muestran esquemáticamente dos multiplexes unidos entre sí para ejemplificar las ecuaciones relacionadas con el grado de vaciado de los sitios. Se

tiene que éstos pueden desalojar su condensado capilar si existe un camino libre, es decir si existe una trayectoria ininterrumpida de vapor unida al sitio.

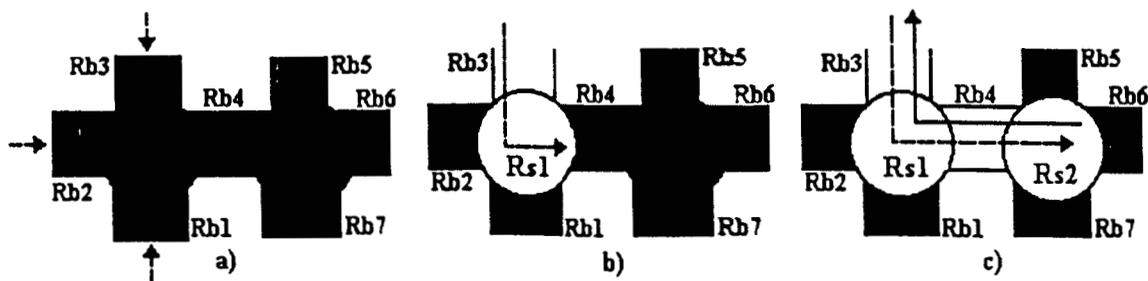


Figura 15. Mecanismo de la invasión de vapor sobre el sitio R_{S2} : a) (----) posibles trayectorias de la invasión de vapor, b) el vapor invade enlaces grandes $R_{B3} > R_C$ y c) R_{S2} es invadido con vapor desde R_{S1} a través de R_{B4} (la dirección del condensado es opuesta a la del vapor)

Definiendo a $K(R_S)$ como la probabilidad de que el vapor invada un sitio de tamaño R_{S2} desde otro contiguo de tamaño R_{S1} a través de un enlace de tamaño R_{B4} , entonces $1 - K(R_S)$ será la probabilidad de que el vapor no invada el sitio y $[1 - K(R_S)]^{C-1}$ es la probabilidad de que el vapor no invada al sitio de tamaño R_{S2} a través de R_{B4} desde R_{S1} , por contar este último con otros $C - 1$ enlaces restantes llenos de condensado (i.e. R_{B1}, R_{B2} y R_{B3}). Por lo tanto la fracción total de todos los sitios de todos los posibles tamaños R_{S2} unidos a R_{S1} a través de enlaces R_{B4} y que no son invadidos con vapor durante el proceso límite descendente están dados por la expresión:

$$\int_{R_{B4}}^{\infty} [1 - K(R_{S1})]^{C-1} \phi(R_{S1}, R_{B4}) F_S(R_{S1}) dR_{S2} \quad [39]$$

Ahora bien, para que un sitio R_{S1} sea invadido con vapor también es necesario que, entre todos los enlaces posibles de tamaño R_{B4} que lo pueden rodear exista al menos uno que permita el acceso del vapor. Es decir, solo aquellos enlaces de tamaño entre R_C y R_{S2} serán apropiados para permitir el acceso del vapor al sitio R_{S1} en cuestión:

$$\int_{R_C}^{R_{S2}} \phi(R_{B4}, R_{S2}) F_B(R_{B4}) dR_{B4} \quad [40]$$

Por lo tanto, la probabilidad de que el vapor invada un sitio desde otro a través de un enlace está dada por:

$$\int_{R_C}^{R_{S2}} \left\{ 1 - \int_{R_{B4}}^{\infty} (1 - K)^{C-1} \phi(R_{S1}, R_{B4}) F_S(R_{S1}) dR_{S1} \right\} \phi(R_{B4}, R_{S2}) F_B(R_{B4}) dR_{B4} \quad [41]$$

de forma que se puede escribir la expresión general de K como:

$$K(R_S) = \int_{R_C}^{R_S} \left[1 - \int_{R_B}^{\infty} (1 - K(R_S))^{C-1} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \right] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \quad [42]$$

y el grado de llenado de sitios estará dado por:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C \\ (1 - K(R_S))^C & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad [43]$$

siendo $(1-K)^C$ la probabilidad de que el vapor no invada un sitio desde otro, a través de ninguno de los C enlaces que lo rodean, mientras que aquellos sitios de tamaño $R_S \leq R_C$ no podrán desalojar por ahora su condensado capilar.

El grado de llenado total de sitios a lo largo de la curva límite descendente usando las expresiones anteriores será:

$$\theta_S = S(R_C) + \int_{R_C}^{\infty} (1 - K(R_S))^C F_S(R_S) dR_S \quad [44]$$

3.2.1.4 Grado de evaporación capilar en la CLD para enlaces

Para el estudio de los enlaces se definirá a $L(R_B)$ como la probabilidad de que el vapor invada a un enlace de tamaño R_B desde alguno de sus dos sitios vecinos, por lo que para que la evaporación ocurra en el enlace al menos alguno de estos dos últimos deberá encontrarse vacío de condensado. Una condición más que deben de cumplir los enlaces para que sean invadidos con vapor es que $R_B > R_C$; ya que de no ser así, siempre permanecerán llenos de condensado. Por lo anteriormente mencionado, $1-L(R_B)$ será la probabilidad de que el vapor no invada el enlace desde algún sitio vecino y $[1-L(R_B)]^2$ será la probabilidad de que el vapor no invada el enlace desde ninguno de los dos sitios que lo delimitan.

La fracción de enlaces que no son invadidos por el vapor, $1-L(R_B)$, y que al mismo tiempo están conectados a sitios de tamaño R_S , se representa mediante:

$$\int_0^{R_S} [1-L(R_B)] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \quad [45]$$

y la probabilidad de que el vapor no invada al enlace desde un sitio por contar éste último con sus C-1 enlaces restantes llenos se representa por:

$$\left(\int_0^{R_S} [1 - L(R_B)] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \right)^{C-1} \quad [46]$$

de manera que los sitios a través de los cuales se logra la invasión y que cumplen el PC son:

$$\int_{R_B}^{\infty} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad [47]$$

De las dos últimas ecuaciones se obtiene la probabilidad de que el vapor invada al enlace desde un sitio por contar éste con al menos uno de los C-1 enlaces restantes vacíos y está dada por la siguiente expresión:

$$L(R_B) = \int_{R_B}^{\infty} \left[1 - \left(\int_0^{R_S} [1 - L(R_B)] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \right)^{C-1} \right] \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad [48]$$

Entonces algunos enlaces de tamaño $R_B > R_C$ permanecerán llenos de condensado si ninguno de sus dos sitios delimitantes permite la invasión de vapor. Por otra parte, la evaporación de condensado de un enlace $R_B < R_C$ es imposible, de tal forma que la complejión de dominios está dada por:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_C \\ [1 - L(R)]^2 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad [49]$$

Finalmente la probabilidad total para que un enlace tenga condensado está dada por la expresión:

$$\theta_B = B(R_C) + \int_{R_C}^{\infty} [1 - L(R_B)]^2 F_B(R_B) dR_B \quad [50]$$

3.3 Determinación de la textura de sólidos porosos

“La determinación textural de un sólido poroso exige conocer las funciones de distribución de sitios y enlaces F_S y F_B como función del tamaño de poro. Esto último puede llevarse a cabo mediante la expresión del grado de llenado en volumen dado por la ecuación [31] y de las expresiones para el grado de llenado de los elementos en función de su tamaño, es decir $\theta_S(R)$ y $\theta_B(R)$ cuyas expresiones dependen del tipo de proceso de sorción considerado. Otro parámetro necesario a conocer es la conectividad C ”

3.3.1 Determinación Textural para estructuras Tipo I⁽⁵⁵⁾

Con respecto a la CLA, se tiene que el tamaño del enlace más grande es menor que la mitad del enlace más pequeño; por lo tanto $\theta_B = 1$ para todo tamaño de enlace,

una vez que comienza la condensación en sitios, las entidades (sitios y enlaces) se llenan independientemente, es decir se cumple con que:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_C \\ 0 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad [51]$$

y si el volumen de los enlaces, $V_B(R)$, es más pequeño en comparación con el volumen de los sitios, $V_S(R)$, entonces la ecuación [31] para θ_v se simplifica en la siguiente expresión⁽⁵⁵⁾:

$$\theta_v(R_C) = \frac{\int_0^{S(R_C)} V_S(R) dS}{\int_0^1 V_S(R) dS} \quad [52]$$

o equivalentemente, ya que como $d\theta_v = V_S(R) dS$, entonces $dS = \frac{d\theta_v}{V_S(R)}$:

$$S(R_C) = \frac{\int_0^{\theta_v(R_C)} d\theta_v / V_S(R)}{\int_0^1 d\theta_v / V_S(R)} \quad [53]$$

De esta ecuación se puede obtener la **distribución de tamaños de sitios** a partir de la CLA.

Con respecto a la CLD, puesto que para $\Omega = 0$, esto implica que $\phi = 1$, entonces de [43] se tiene que como K es la misma para todos los sitios mayores a R_C y además $(1 - K) = [\theta_S(R)]^{1/C} = \theta_S^{1/C}$ para $R > R_C$ entonces [42] se reduce a:

$$K = \int_{R_C}^{R_S} \left(1 - \theta \frac{c-1}{S^c}\right) F_B(R_B) dR_B = \left(1 - \theta \frac{c-1}{S^c}\right) [1 - B(R_C)]$$

o en términos de K misma:

$$K = [1 - (1 - K)^{c-1}] [1 - B(R_C)]$$

Aplicando una ecuación clásica de percolación, es decir derivando ésta última expresión obtenida y del hecho de que $\theta_S = (1 - K)^C$ se tendrá que:

$$B(R_C) = \frac{\theta_v^{1/c} - \theta_v^{(c-1)/c}}{1 - \theta_v^{(c-1)/c}} \quad [54]$$

cuando $\theta_S \approx \theta_v$. A partir de esta expresión se puede obtener la **distribución de tamaños de enlaces** $F_B(R)$; siempre y cuando no se produzca durante la evaporación ninguna ruptura mecánica del condensado (debido al efecto del esfuerzo tensil) o bien

una apreciable nucleación de burbujas que permitiera el escape anticipado del condensado así como asegurar que la estructura porosa sea rígida, i.e. que no cambie el volumen poroso con la introducción o desalojo de condensado. En este tipo de estructuras es posible discernir entre sitios y enlaces observando la distribución dual de tamaños obtenida dado que: $\lim_{\theta_v \rightarrow 1} B(R_C) = \frac{C-2}{C-1}$, no es posible obtener la distribución $F_B(R)$ para valores de R_B mayores al que ocasiona que $B(R_{C, mayor}) = \frac{C-2}{C-1}$, mientras mayor sea C menor será la incertidumbre.

3.3.2 Determinación Textural para estructuras Tipo III

CLA: La característica sobresaliente de la condensación en este tipo de estructuras es el comportamiento altamente cooperativo entre meniscos y el llenado homogéneo de entidades a lo largo de esta curva límite. Desde el inicio de la condensación capilar *todo sitio* se encuentra en un *estado sobresaturado* ya que su tamaño es menor al radio crítico de condensación ($R_S < R_C$), de tal forma que el llenado es independiente del tamaño de estas cavidades y por lo tanto homogéneo. Si de nuevo se supone que $V_B(R)$ es despreciable frente a $V_S(R)$, entonces se obtiene que $\theta_v \approx \theta_S$, y usando las expresiones particulares para la condensación en este tipo de sólidos, se obtienen las relaciones siguientes⁽⁵⁵⁾:

$$\theta_S = I^C + C I^{C-1}(1-I) \quad [55]$$

$$\theta_B = B(R_C / 2) + [1 - B(R_C / 2)][1 - (1 - \theta_b^{C-1})^2] \quad [56]$$

De estas ecuaciones es posible calcular $B(R_c/2)$ en términos de θ_v , de tal manera que la **distribución de tamaño de enlaces** puede ser obtenida de esta curva. Debe notarse que F_S no interviene en las ecuaciones anteriores, de forma que *no es posible* determinar la distribución de tamaño de sitios a partir de la CLA para materiales tipo III.

CLD: Se tienen los mismos resultados que para el tipo I y se obtiene de nuevo la **distribución de tamaños de enlaces**.

Por lo tanto al analizar materiales tipo III es *únicamente* posible obtener la distribución de tamaños de enlaces a partir de los datos de las curvas límite.

3.3.3 Determinación Textural para estructuras Tipo V

En este caso como $F_S(R) = F_B(R) = F(R)$ se tendrá por lo tanto que $\theta_S(R) = \theta_B(R) = \theta(R)$ tanto como para la condensación como para la evaporación capilares. Estas relaciones, junto con un tratamiento similar al descrito para la CLA del tipo I permiten llegar a los siguientes resultados⁽⁵⁵⁾:

CLA:

$$S(R_c/2) = B(R_c/2) = \frac{\int_0^{\theta_v(R_c/2)} d\theta_v / V(R)}{\int_0^1 d\theta_v / V(R)} \quad [57]$$

CLD:

$$S(R_C) = B(R_C) = \frac{\int_0^{\theta_v(R_C)} d\theta_v / V(R)}{\int_0^1 d\theta_v / V(R)} \quad [58]$$

Por lo tanto la CLA y la CLD *conducen a la misma distribución de tamaños*, i.e. para el tipo V las distribuciones de sitios y de enlaces se traslapan completamente y se obtiene una distribución única correspondiente a traslape total entre tamaños de sitios y enlaces.

Para el tipo V *es válido el método BJH*, ya que éste considera que no existen fenómenos cooperativos entre meniscos y también una ausencia del fenómeno de bloqueo de poros. Así si además se tiene un sólido rígido y no se presenta el efecto del esfuerzo tensil, es posible analizar apropiadamente este tipo de estructuras. Para los sólidos obtenidos por el método sol-gel, se tienen frecuentemente estructuras abiertas, es decir poco conectadas y de gran porosidad. De acuerdo con los resultados provenientes de empaquetamientos de macroesferas al azar⁽⁵⁶⁻⁶¹⁾, una conectividad de alrededor de cuatro existe cuando los tamaños de los cuellos (enlaces) que comunican con las cavidades (sitios) son similares entre sí. Por lo tanto, con sólidos globulares obtenidos mediante el método sol-gel es posible contar muchas veces con estructuras nanocristalinas tipo V, cuando se someten al tratamiento térmico apropiado.

3.4 Método BJH para la evaluación de la FDTP en estructuras tipo V.

Método computacional

El método consiste en imaginar que el sólido poroso está formado por una colección de parches homotáticos^{viii} constituidos por elementos de igual tamaño. Estos parches se encuentran dispuestos alternativamente a través de toda la estructura. La unidad básica de la estructura porosa es entonces el multiplex; recuérdese que éste consiste en un sitio rodeado por $C/2$ medios enlaces. Teniendo multiplexes hechos por elementos de igual tamaño^{ix}, éstos se interconectan entre ellos para formar un parche homotático, caracterizado por el tamaño R (R es el radio del sitio o de cualquiera de los C enlaces).

Como se mencionó los sólidos clasificados como tipo V según la teoría dual, están constituidos por regiones alternadas de elementos porosos; cada región posee sitios y enlaces interconectados de aproximadamente el mismo tamaño. Esto origina que en cada región ocurra la condensación capilar en un valor crítico de presión relativa, llenándose todos los poros (sitios y enlaces) conjuntamente. Lo mismo ocurre con la evaporación capilar: a una presión relativa de valor determinado ocurre la desorción tanto de sitios como de enlaces. Sin embargo cada región condensa y evapora independientemente de las otras, lo cual implica que la histéresis sea debida únicamente a las configuraciones adquiridas por los meniscos líquido/vapor formados en el interior de los multiplex y no a efectos de red. Lo anterior permite aplicar con éxito el método BJH a este tipo de sólidos (tipo V), ya que éste consiste precisamente en tratar el llenado y vaciado de los poros como si actuarán de una forma independiente unos con respecto a otros. El método aplicado puede entonces desarrollarse en algún lenguaje de programación para facilitar su cálculo.

^{viii} Este término fue inicialmente propuesto por Ross y Olivier⁽⁶²⁾.

^{ix} Geométricamente no es posible conectar a una esfera C cilindros con radio igual al de ésta, sin embargo por simplicidad se considerará este evento como posible para efectos de cálculo.

Tomando en cuenta tanto la corrección por potencial a la ecuación de Kelvin como por capa adsorbida, los pasos llevados a cabo se describen en los párrafos siguientes.

Considerando el proceso de desorción en la curva límite descendente (C.L.D), se propone el siguiente método:

1.- Mediante la ecuación de Kelvin corregida por potencial esférico y capa adsorbida, ecuaciones [3] y [4], se elabora una tabla que de como resultado, imponiendo radios de poro, las presiones y espesores críticos a los cuales se tendrá la evaporación capilar.

$$\ln \frac{p}{p^{\circ}} = - \frac{2\gamma^{\ell} \nu V^{\ell}}{RT} \frac{1}{r_m - t} - \phi$$

donde ϕ correspondiente al potencial en un poro esférico está dado por⁽³⁰⁾:

$$\phi = \frac{0.11}{r_m - t} \left(\frac{2r_m + t}{t^3} - \frac{4r_m - t}{(2r_m - t)^3} \right)$$

2.- Se crea un archivo de datos en los cuales se tendrán los datos experimentales de la rama de desorción (C.L.D), i.e. volúmenes y presiones.

3.- Mediante un método adecuado de interpolación se asignan volúmenes desorbidos a las presiones críticas teóricas basándose en las presiones y volúmenes experimentales.

4.- A los volúmenes obtenidos por interpolación se les divide a cada uno de ellos entre el valor del volumen de saturación.

5.- Se realiza la resta de los volúmenes normalizados en cada etapa de desorción, es decir, en cada disminución de presión se resta el volumen posterior del volumen anterior, obteniéndose un ΔV_{des} , los cuales están asociados con un conjunto de poros de cierto tamaño.

6.- Se consideran las contribuciones de los volúmenes debidos al adelgazamiento de la capa adsorbida en cada disminución de presión, es decir, mediante la ecuación de Kelvin se obtienen los espesores asignados a las etapas anterior y posterior (excepto en la primera etapa), obteniendo con esto el volumen respectivo por adelgazamiento, el cual se resta al valor de ΔV_{des} para hallar el volumen debido al vaciado de los respectivos “cores” de poros.

7.- Cuando se ha tomado en cuenta el volumen por adelgazamiento se puede proceder a calcular el número de elementos porosos de tamaño R dividiendo el volumen desorbido entre el volumen de un multiplex.

8.- Se suman todos los números de entidades porosas (multiplexes) calculados en cada una de las etapas con el fin de normalizar los resultados obtenidos en cada etapa y así obtener el valor de $S(R_c)$.

9.- Finalmente se transfieren estos resultados a un paquete gráfico que derive los datos como función del radio y así finalmente obtener las funciones de distribución en número de elementos $F_B(R) = F_S(R)$.

CAPITULO IV

DETERMINACION DE LA TEXTURA DE SOLIDOS POROSOS A PARTIR DEL ANALISIS DE LA REGIÓN DE HISTERESIS DE SORCION

El primer paso para la correcta evaluación de la textura de un sólido poroso debe ser el concebir de manera adecuada y lo más real posible al medio poroso, en el cual ocurren los procesos de sorción de vapores. El segundo paso consiste en comprender los procesos de sorción identificando cada uno de los posibles mecanismos que pudieran ocurrir en ellos. El MDSE ayuda a identificar adecuadamente los fenómenos cooperativos y las interacciones percolativas que operan en cada tipo de estructura porosa, permitiendo caracterizar la textura de un sólido poroso mediante los procesos de fisisorción de vapores.

Las estructuras porosas tipo V de la clasificación del MDSE son, junto con las del tipo I, las que mejor se pueden caracterizar a partir de los métodos clásicos, ya que en éstas las correlaciones topológicas entre los sitios y los enlaces son muy fuertes ($\phi = \infty$, tipo V, o bien nulas y $\phi = 1$ en el caso del tipo I). En el tipo V, el medio poroso puede ser considerado como una colección de parches homotáticos (i.e. homogéneos cada uno de ellos) en los cuales todos los elementos huecos de la red porosa son aproximadamente del mismo tamaño. Los procesos de condensación y evaporación capilar en este tipo de estructuras no presentan ni carácter percolativo ni cooperativo permitiendo aplicar con éxito el método clásico de BJH para el cálculo de las funciones de distribución de tamaño de elementos en número $F_S(R)$ y $F_B(R)$.

En esta parte de la tesis se calcularán las funciones anteriormente mencionadas a partir de los datos de adsorción y desorción de las isothermas de adsorción de nitrógeno a su temperatura normal de ebullición para una serie de adsorbentes cuyas

estructuras se aproximan al tipo V. También se mencionarán ciertos efectos de tipo mecánico que impiden la correcta caracterización de un material poroso.

4.1 Método para la determinación de la textura de un sólido poroso

El método propuesto para la determinación de la textura de un sólido poroso es el siguiente:

- El ciclo de histéresis debe ser interpretado primeramente de manera cualitativa para la identificación de aspectos como:
 - Si la estructura porosa presenta conectividad entre sus elementos constituyentes (sitios y enlaces) o se trata de una colección de poros independientes.
 - Si el sólido es rígido y si el condensado no se rompe durante la evaporación (efecto tensil).
- Comparar la morfología del ciclo de histéresis con aquellas desplegadas en la simulación de procesos capilares a través del MDSE.
- Finalmente, aplicar las ecuaciones correspondientes al tipo de estructura porosa que se tenga a fin de calcular sus funciones de distribución.

A continuación se presentan ejemplos de la caracterización de varios sistemas y discusión de resultados. Particularmente se consideran xerogeles mixtos de aluminio y magnesio, xerogeles de alumina y xerogeles mixtos de sílice y dióxido de zirconio.

4.2 Síntesis, resultados y análisis textural asociado con sólidos de xerogeles de magnesio y aluminio⁽⁷⁷⁾

Con la finalidad de estudiar los efectos sobre las propiedades texturales, se prepararon una serie de xerogeles mediante diversas técnicas.

La primera de ellas, técnica de *coprecipitación*, consiste en preparar soluciones acuosas de aluminio y magnesio a partir de sus respectivos nitratos, manteniéndose la estequiometría teórica deseada. Posteriormente se precipitan los hidróxidos

correspondientes a pH constante y a temperatura controlada de 50°C. Para lograr esto la muestra se somete a agitación mecánica constante (~300 rpm) cuidándose en particular que los nitratos reaccionen formando una suspensión homogénea. Después de esto se deja reposar el producto durante 20-24 h, finalmente se le somete a lavados con agua desionizada, con el objeto de eliminar el exceso de NH₄OH. Las muestras se secan a 110°C durante 16-20 h y calcinan entre 600-800°C, temperatura a la cual se forma una estructura tipo espinela, MgAl₂O₄.

La segunda técnica empleada es la de *mezclado acuoso*, la cual consiste simplemente en mezclar mediante agitación vigorosa, cantidades estequiométricas de hidrato de aluminio y óxido de magnesio. La mezcla resultante se filtra y se lava con agua desionizada, posteriormente se continua con la etapa de secado y calcinado tal como se describió en el método de coprecipitación.

Por último, mediante la técnica *sol-gel* se prepara el aluminato de magnesio a partir de una mezcla de los alcóxidos de aluminio y magnesio disueltos en alcohol etílico a una temperatura de 75°C, la agitación se mantiene por 10 horas y posteriormente se adiciona agua para la formación del gel. El proceso de secado y calcinado es similar a los anteriores.

4.2.1 Isotermas de adsorción y Funciones de Distribución de Tamaño de Poros

Las isotermas de sorción de nitrógeno, para todas las muestras obtenidas por el método de coprecipitación, fueron determinadas a 76 K mediante un aparato volumétrico automatizado ASAP-2000 de Micromeritics Corp.

Las funciones de distribución de tamaño en número de elementos porosos, $F(R)$ calculadas por el método BJH a partir de las curvas límite ascendente y descendente (suponiendo una estructura tipo V), para las diferentes muestras de MgAl₂O₄, preparadas a dos valores de pH de 7 y 12 impuestos con NH₄OH y (NH₄)₂CO₃

respectivamente, se muestran en las *figuras 16 y 17* junto con sus isothermas de adsorción en unidades de cantidad adsorbida en función de la presión relativa.

En la *tabla 3* se reportan además varios parámetros estructurales importantes de las muestras obtenidos del procesador de datos del aparato de adsorción, tales como área B.E.T. (A_{BET}), diámetro medio de poros \bar{D}_p (suponiendo un modelo de poro cilíndrico) y volumen total de poros \bar{V}_p . La nomenclatura empleada se refiere al valor de pH impuesto con el carbonato o hidróxido de amonio en cada caso (i.e. alu12ca se refiere a la muestra con un pH=12 impuesto con carbonato de amonio).

Es muy importante observar en la *figura 16* la buena concordancia que se obtiene para las dos muestras, tanto de los datos de la CLA como de la CLD en la determinación de la distribución de tamaño de poros.

Se puede intuir a partir del proceso de síntesis que la estructura de estos materiales corresponde a la de sólidos corpusculares (i.e. aquellos que se forman por el agrupamiento de partículas sólidas). Además, debido a que el tratamiento utilizado para la determinación de la estructura porosa fue el correspondiente a un tipo V de la clasificación de Mayagoitia, entonces se puede decir también que las cavidades porosas se comunican con otras a través de ventanas de tamaño muy similar a ellas mismas.

TABLA 3
ALGUNOS PARÁMETROS ESTRUCTURALES IMPORTANTES
PARA LOS XEROGELÉS DE MAGNESIO Y ALUMINIO.

Muestra	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\bar{D}_p / \text{Å}$	$\bar{V}_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Alu12ca	182.64	88.84	0.411
Alu12nh	160.82	91.27	0.377
Alu7ca	151.44	70.86	0.271
Alu7nh	162.01	86.33	0.356

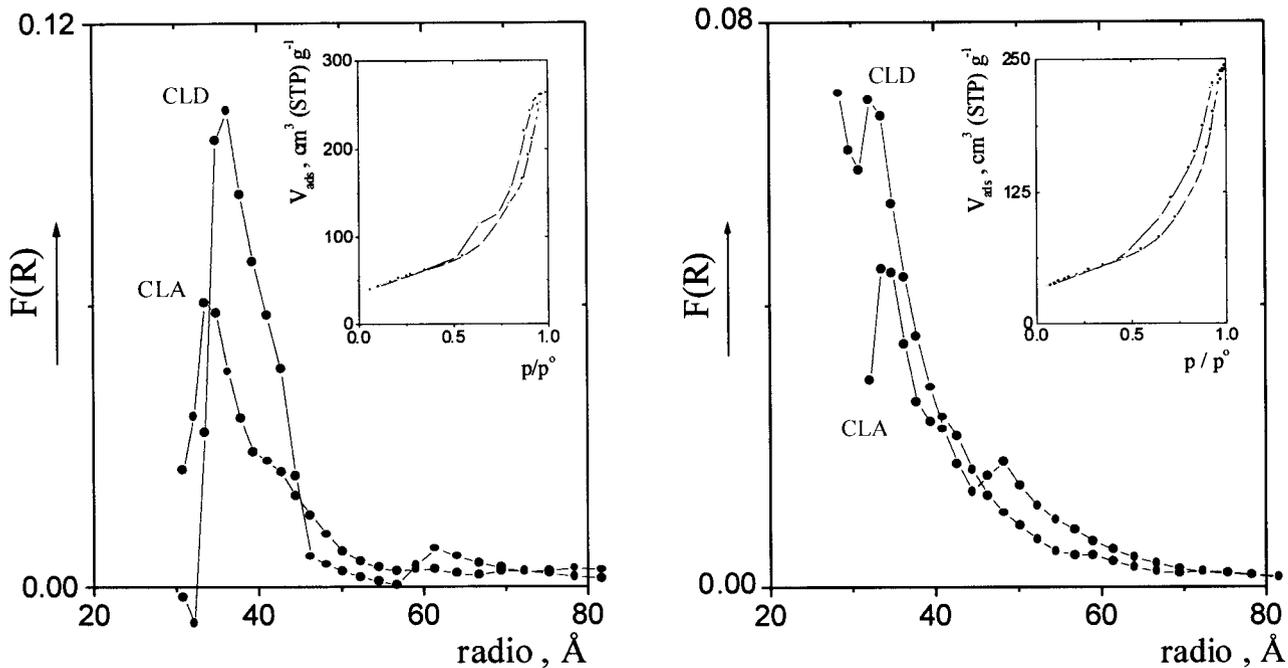


Figura 16. Isothermas de sorción de N_2 a 76 K y distribución de tamaños de poros para sustratos de Xerogeles de magnesio y aluminio. Izquierda: Muestra a pH=12 impuesto con hidróxido de amonio (alu12nh), Derecha: Muestra a pH=12 impuesto con carbonato de amonio (alu12ca).

La formación de poros entre placas paralelas no se presenta en estas muestras, lo cual fue corroborado por el método t que se presenta en la siguiente sección, ver *figuras 18 y 19*, esto porque existen desviaciones por arriba de la recta del método t que indican la condensación capilar en este tipo de poros, algo que no ocurre con poros entre placas paralelas sino hasta altas presiones.

Es posible decir, de acuerdo a Karnaukhov⁽⁸⁾, que el número de coordinación (contactos) entre partículas es alrededor de 4, es decir cuando la relación entre el diámetro, d , de los círculos inscritos en las ventanas con respecto al diámetro de la esfera de máximo tamaño que caben en las cavidades, D , es igual a 1, lo que indica un empaquetamiento al azar de glóbulos de aproximadamente el mismo tamaño. Las isothermas que se obtienen son del tipo IV (IUPAC) ver *figura 22*, y el ciclo de histéresis (IUPAC) es difícil de asignar, pudiendo parecerse al H1 para la muestra alu12nh y H3 para la muestra alu12ca. El valor de la ordenada al origen obtenida mediante el método t, reportada en la tabla 4, para las muestras alu12ca y alu12nh indica la presencia de microporos en las muestras, sin embargo su contribución al

volumen total adsorbido es pequeño, lo que permite afirmar que la cantidad de éstos es pequeña comparada con la de los mesoporos presentes en las muestras.

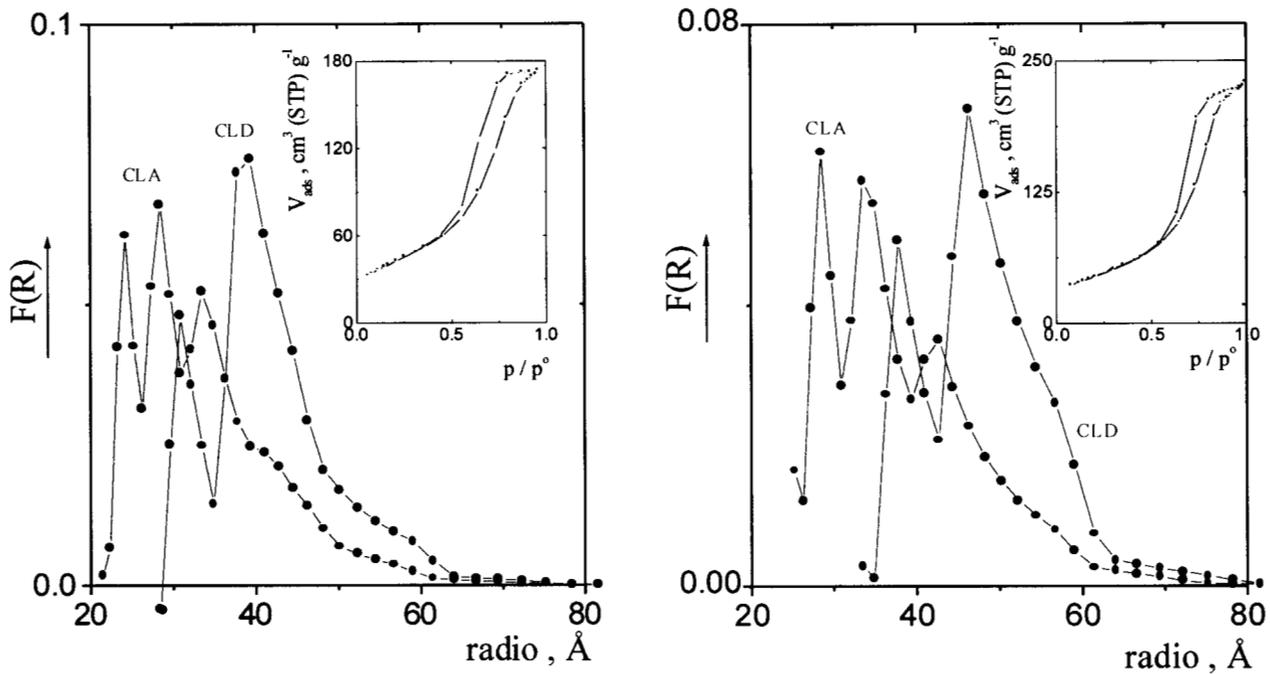


Figura 17. Isothermas de sorción de N_2 a 76 K y distribución de tamaños de poros para sustratos de Xerogeles de magnesio y aluminio. Izquierda: Muestra a pH=7 impregnado con carbonato de amonio, Derecha: Muestra a pH=7 impregnado con hidróxido de amonio.

En las muestras reportadas en la *figura 17* resalta lo siguiente:

1. Las estructuras no corresponden a un tipo V, ver figura 22.
2. No existen microporos ni poros entre placas paralelas

Esto último se intuyó a partir del método t de de Boer⁽⁶⁵⁾, la tabla 4 y las figuras 20 y 21 apoyan estas afirmaciones. Sin embargo tienen mesoporos mayores a 35\AA , lo cual se manifiesta en que todas las isothermas tienen un punto de conclusión de la histéresis antes de una presión relativa de 0.4. Además, salvo posiblemente la muestra a pH=7 impregnado con hidróxido de amonio, los aluminatos de magnesio preparados con $(NH_4)_2CO_3$ tienen una estructura rígida (i.e. la CLD no presenta una inclinación apreciable antes de la percolación con vapor, particularmente la muestra que utilizó $(NH_4)_2CO_3$). La muestra preparada a partir de NH_4OH posee cierta movilidad.

La forma de las isothermas correspondientes a ambas muestras parecen corresponder a un tipo III de la clasificación de Mayagoitia, lo que indica la existencia de percolación tanto en la CLA (condensado) como en la CLD (vapor). Por lo tanto la FDTP obtenida de la CLD podría dar una indicación del tamaño de enlaces presentes en las muestras.

4.2.2 Resultados y análisis de la estructura porosa de un sólido por medio del método t

Varios autores⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾ han mostrado que para un gran número de sólidos no porosos, al graficar sus valores de la razón v/v_m (en donde v es el volumen adsorbido y v_m es el volumen asociado con la monocapa adsorbida) como función de la presión relativa p/p° , estos se ajustan a una única curva denominada *curva t universal*.

La importancia de esta curva radica en que para un sólido dado se puede obtener información acerca de su estructura porosa. Esto se logra al graficar el volumen adsorbido por el sólido, denotado como v , en función del espesor t obtenido a partir de la curva t universal.

Mientras se forma la multicapa de adsorbato, el gráfico de v vs. t es una línea recta que pasa por el origen, la pendiente de esta es una medida del área superficial del sólido y su magnitud está dada por: $S_t = 15.47 v/t$ para nitrógeno. A valores altos de presión (altos valores de t) pueden ocurrir desviaciones positivas con respecto a la tendencia lineal que indican procesos de condensación capilar en los poros del sólido, mientras que las desviaciones al inicio de la curva (i.e. a valores bajos de presión) están asociadas con la presencia de microporos o con la presencia de poros entre placas paralelas en el sólido (estas se van llenando paulatinamente reduciendo el volumen poroso accesible).

El principio básico del *método t* consiste entonces en comparar la isoterma de adsorción de un sólido poroso con una isoterma estándar correspondiente a un sólido no poroso.

Diversos autores⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾ han trabajado con cierto número de isotermas de adsorción que pueden ser representadas por una curva t universal, la concordancia entre estas isotermas depende de la naturaleza química del sólido⁽³⁾ y no del valor de la constante C obtenida a partir de la ecuación BET, como Lecloux y Pirard⁽⁷¹⁾ lo han propuesto. Con respecto a las muestras de xerogeles de magnesio y aluminio, en las *figuras 18, 19, 20 y 21* se muestran las curvas t para cada una de ellas.

En la tabla 4 se muestran los valores obtenidos para cada muestra a partir de las curvas t utilizando las isotermas estándar propuestas por de Boer y Sing.

TABLA 4
COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LAS
MUESTRAS DE ALUMINAS UTILIZANDO LAS ISOTERMAS ESTANDAR
PROPUESTAS POR DE BOER Y SING

MUESTRA	PARAMETRO C	AREA BET (m ² /g)	VALOR DE LA ORDENADA AL ORIGEN		AREA t (m ² /g)	
			Isoterma estándar: Sing	Isoterma estándar: de Boer	Isoterma estándar: Sing	Isoterma estándar: de Boer
Alu12ca	103.65	182.57	- 9.89	4.11	215.55	162.86
Alu12nh	118.13	160.19	- 10.27	2.50	196.60	148.38
Alu7ca	106.63	151.18	- 10.32	1.04	186.90	144.22
Alu7nh	108.94	161.04	- 11.63	0.63	201.84	155.77

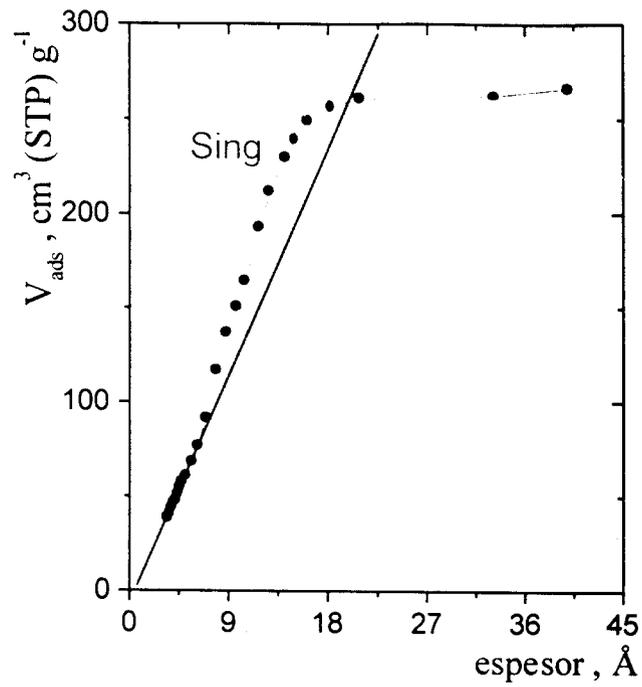
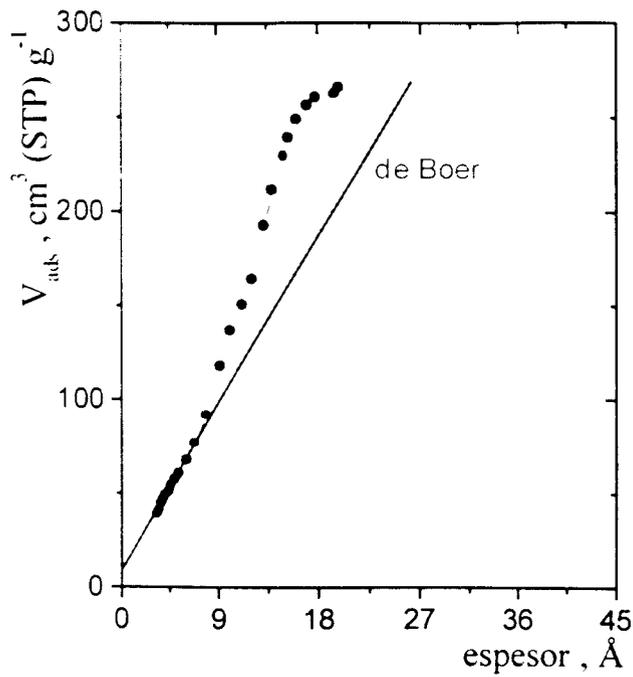


Figura 18. Comparación entre las curvas t de de Boer y Sing para la muestra alu12ca

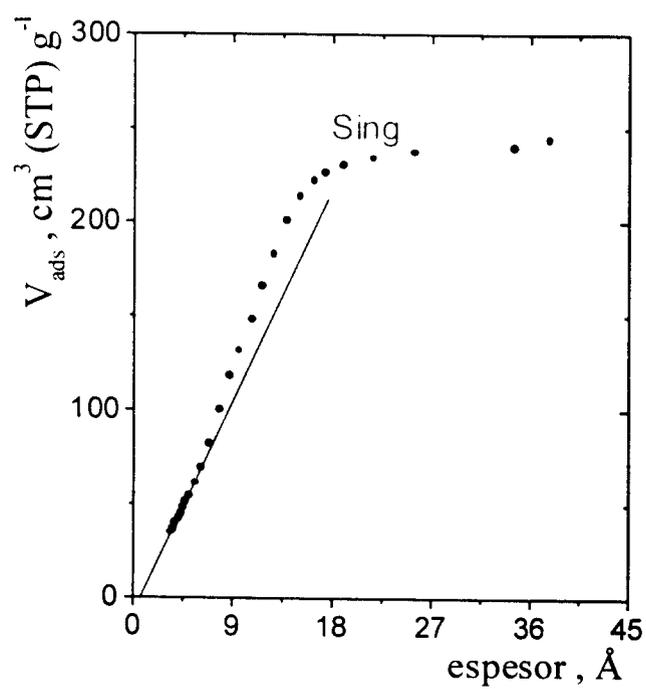
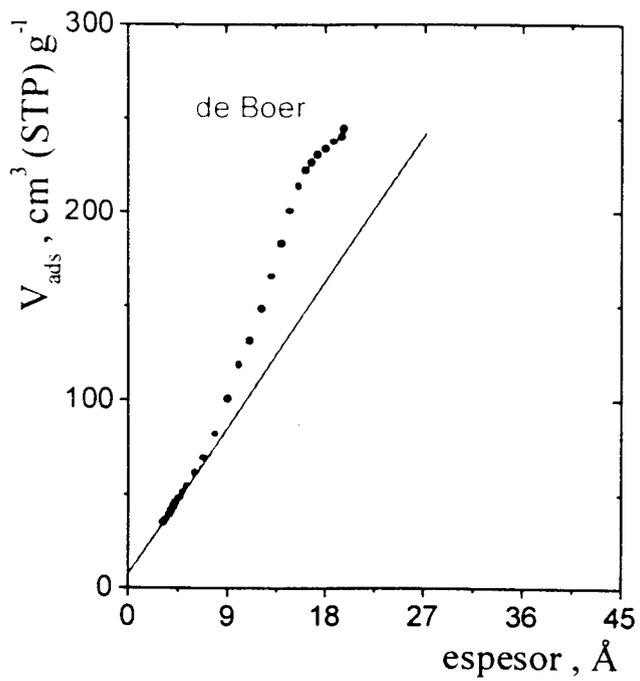


Figura 19. Comparación entre las curvas t de de Boer y Sing para la muestra alu12nh

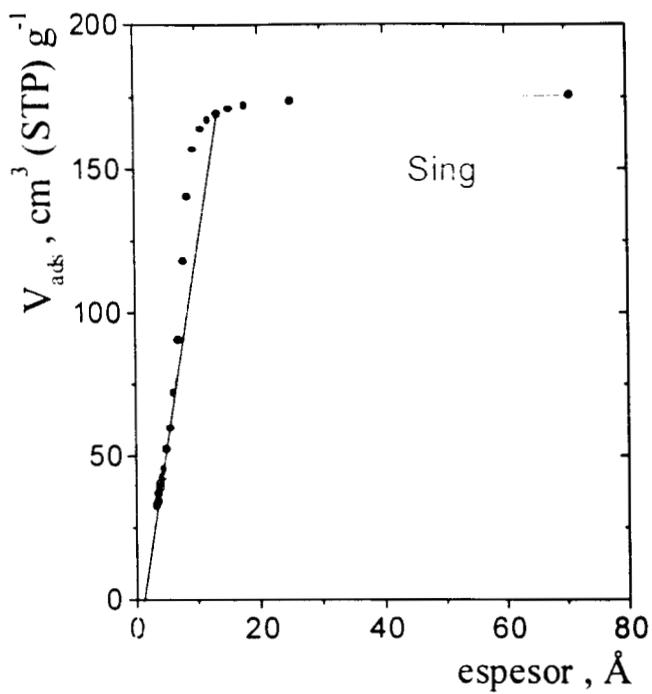
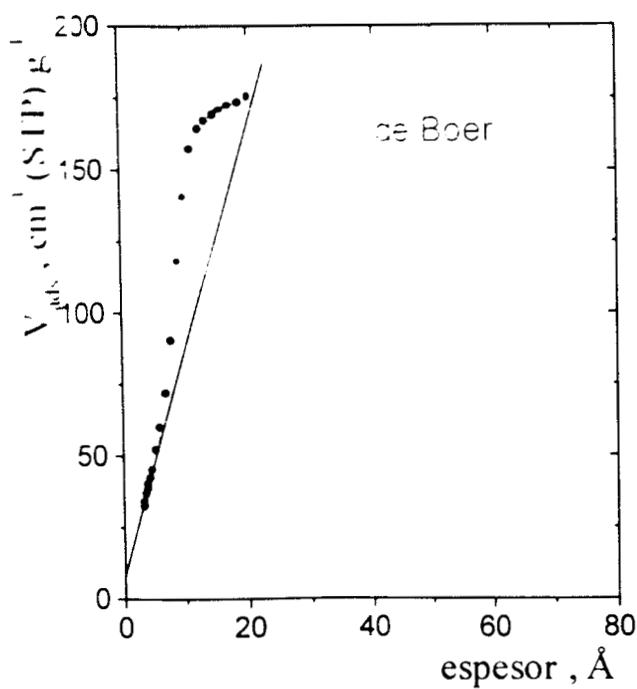


Figura 20. Comparación entre las curvas t de de Boer y Sing para la muestra alu7ca

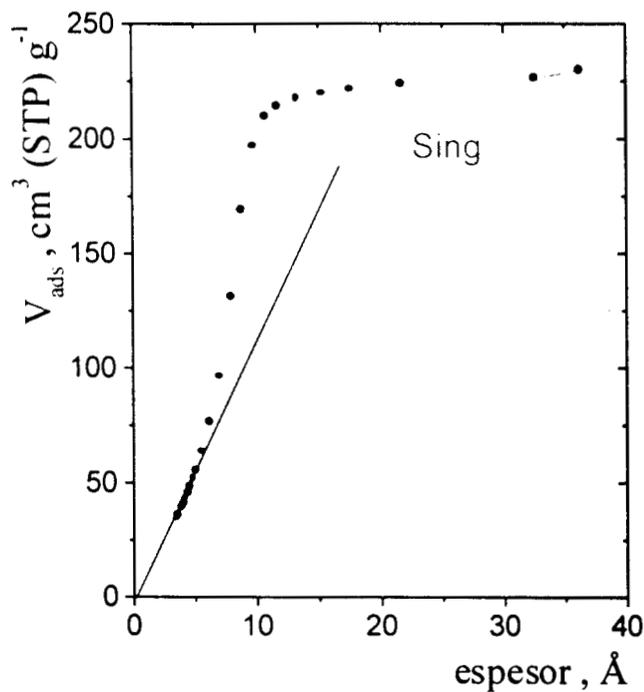
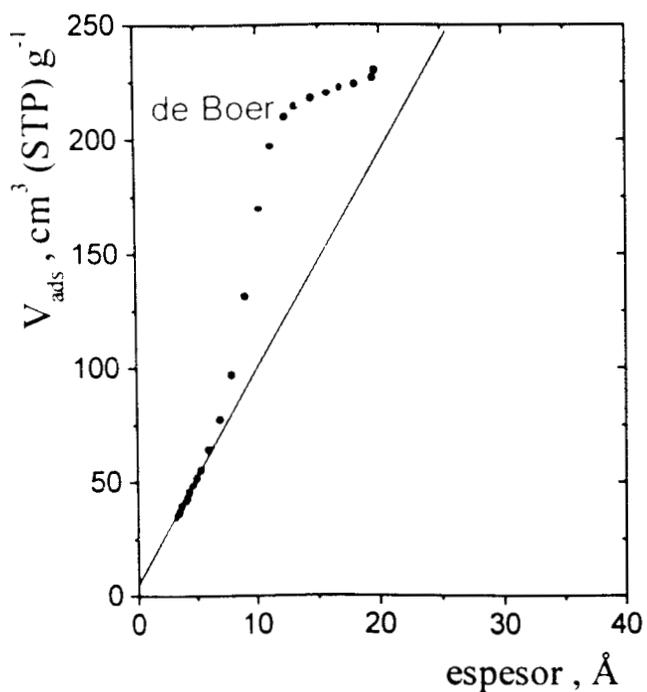


Figura 21. Comparación entre las curvas t de de Boer y Sing para la muestra alu7nh

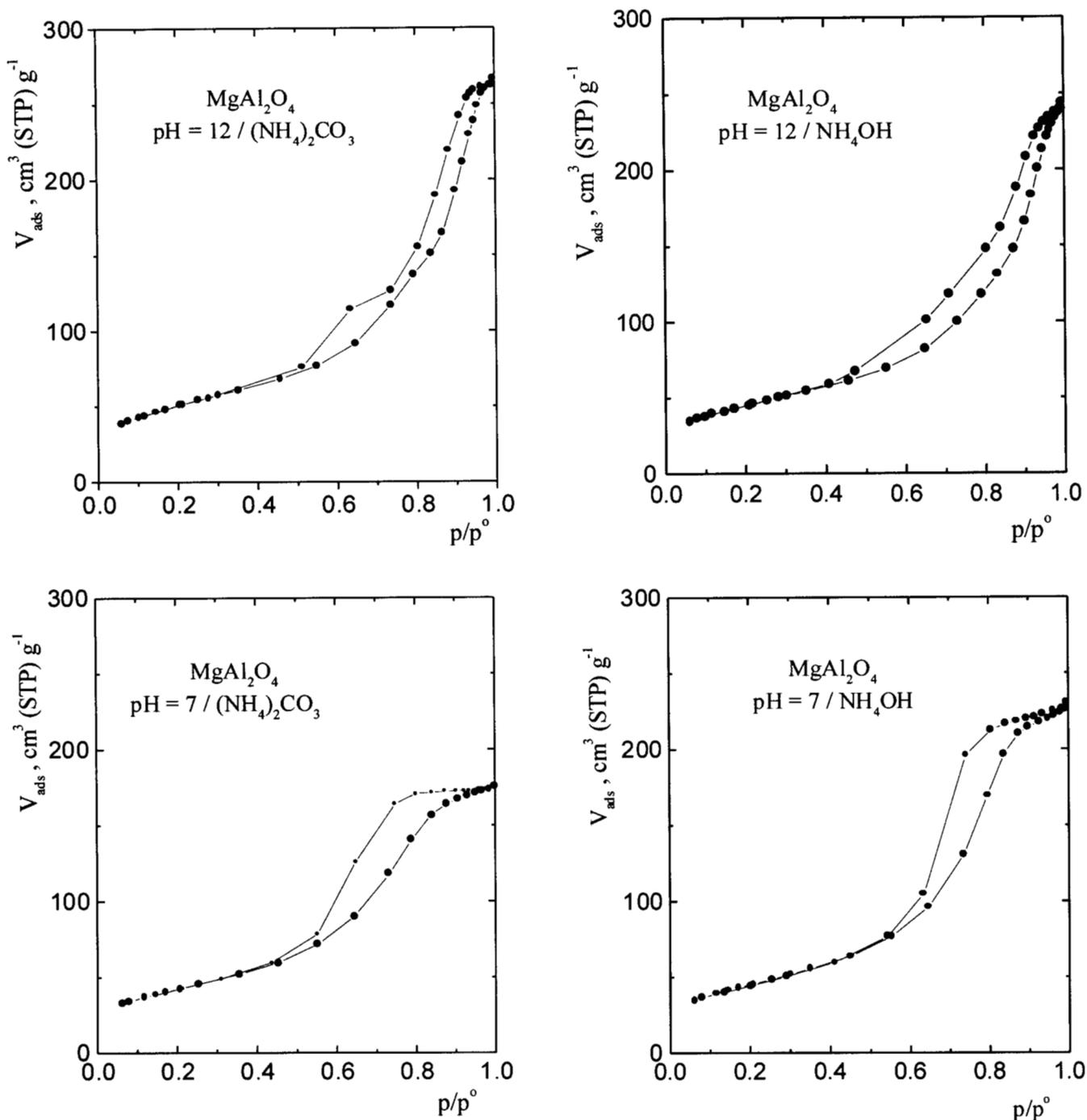


Figura 22. Isothermas de adsorción de las muestras de xerogeles de magnesio y aluminio, en todas ellas se utilizó la misma escala.

4.3 Preparación de soportes ZrO_2-SiO_2 sintetizados por la vía Sol-Gel⁽⁷²⁾

Se obtuvieron substratos porosos mixtos de ZrO_2-SiO_2 mediante el tratamiento térmico de un gel precursor. Cantidades seleccionadas de tetraetoxisilano y tetrabutóxido de zirconio (IV) se disolvieron conjuntamente en alcohol etílico y se

dejaron reaccionar por dos horas a 78°C. Enseguida se enfriaron a 5°C y se añadió lentamente una cantidad estequiométrica de H₂SO₄ 1N para inducir la cohidrólisis de los hidróxidos de zirconio y silicio y obtener un gel. Los substratos finales de ZrO₂-SiO₂ fueron preparados primero secando el gel a 110°C por 24 horas y calcinando después el xerogel a 400°C por 5 horas. Se sintetizaron muestras con las siguientes composiciones en % peso:

Adsorbente	ZrO ₂ (%)	SiO ₂ (%)
Si-100 ^x	0	100
Zr5-Si95	5	95
Zr10-Si90	10	90
Zr15-Si85	15	85
Zr25-Si75	25	75
Zr50-Si50	50	50

4.3.1 Caracterización de los adsorbentes, isothermas de adsorción

Los ciclos de histéresis de adsorción a 76 K fueron determinados para todas las muestras mediante un aparato volumétrico automático ASAP-2000 de Micromeritics Corp., previamente las muestras fueron desgasificadas a 350°C durante 24 horas mediante un vacío superior a 10⁻⁶ Torr. En la *figura 23* se muestran las isothermas obtenidas para estas muestras.

4.3.2 Análisis crítico de los resultados texturales de las muestras de Sílice (SiO₂)-Dióxido de Zirconio (ZrO₂) obtenidas mediante el proceso Sol-Gel

Las FDTP de cada espécimen se muestran en las *figuras 24, 25 y 26*. Particularmente se analizan los comportamientos en adsorción de nitrógeno de las estructuras sintetizadas de ZrO₂ sobre la matriz de sílice, al incrementarse el contenido de zirconio.

^xEsta muestra se calcinó a 900 °C para usarse como estándar de adsorción.

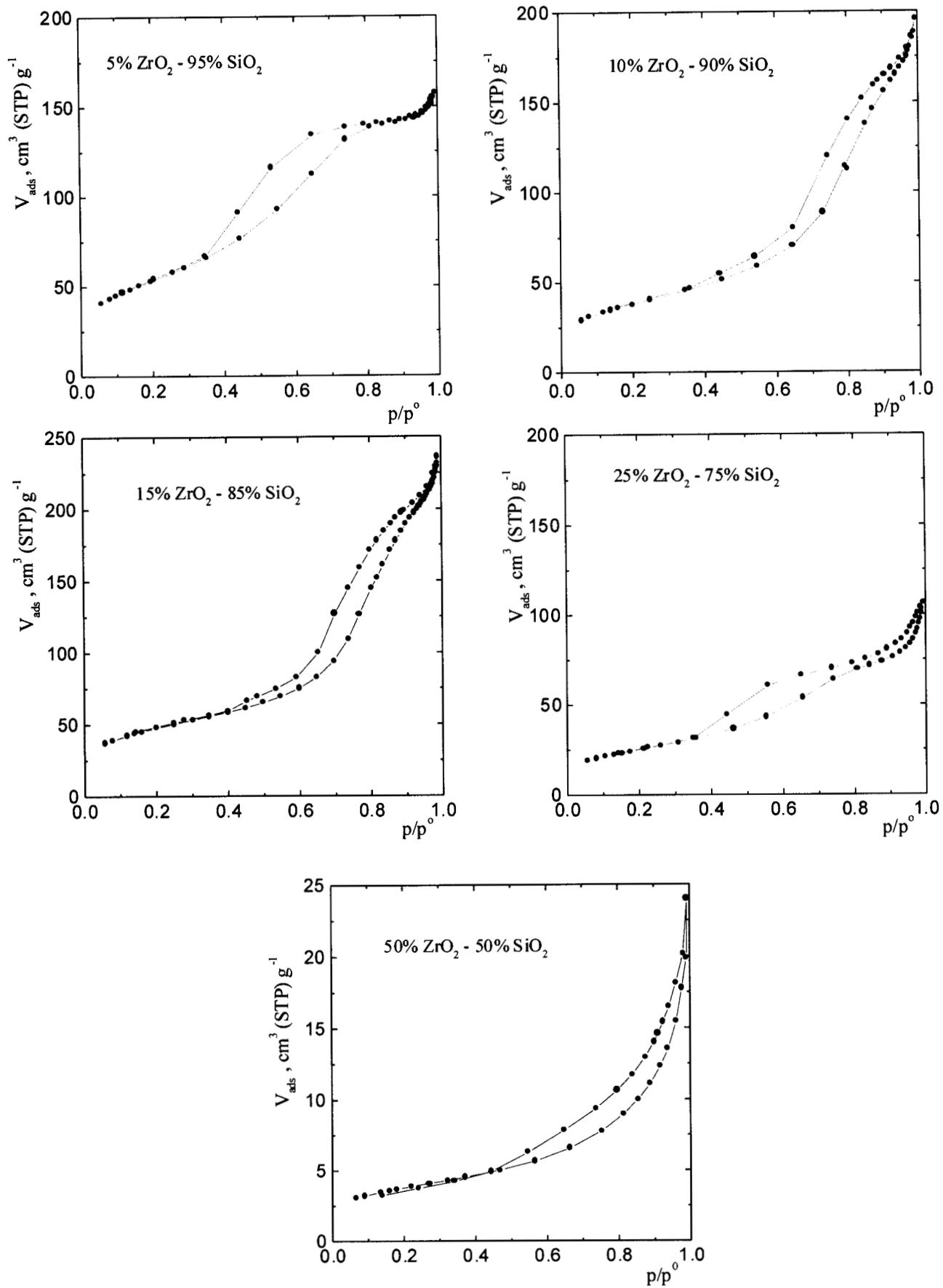


Figura 23. Isothermas de adsorción de nitrógeno para las muestras de ZrO₂-SiO₂.

La muestra Zr5-Si95 posee partículas más chicas en comparación con las de sílice pura Si-100, el dióxido de zirconio se intercala entre las partículas de sílice previniendo su sinterización, esto ocasiona también que al alejarse las partículas de sílice, aumente el tamaño de poros concomitantemente. La distribución en número total de poros de tamaño R *fig.23a* obtenidas de la CLA y la CLD coinciden aceptablemente, por lo que en este caso se puede confiar en cualesquiera de ambas distribuciones para determinar el parámetro anterior. La muestra es rígida debido a que en su parte superior la CLA y la CLD coinciden apreciablemente entre las presiones relativas de 0.87 y 1.0.

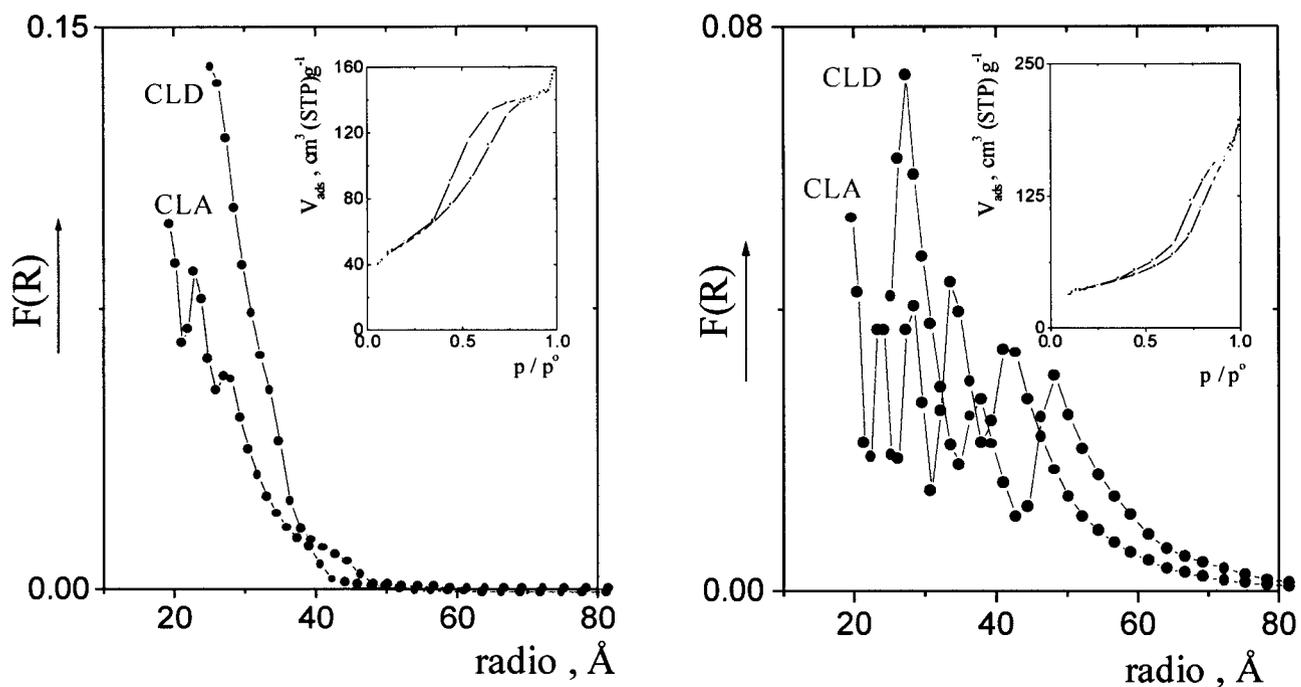


Figura 23. Isothermas de sorción de N_2 a 76 K y distribuciones de tamaños de poros para substratos ZrO_2-SiO_2 . a) 5% $ZrO_2-95\%SiO_2$, b) 10% $ZrO_2-90\%SiO_2$.

Además no es evidente que exista un bloqueo de poros debido a que no se observa una meseta extendida sobre la CLD. Tampoco existe el efecto tensil, los mesoporos de esta muestra tienen diámetros superiores a los 4 nm.

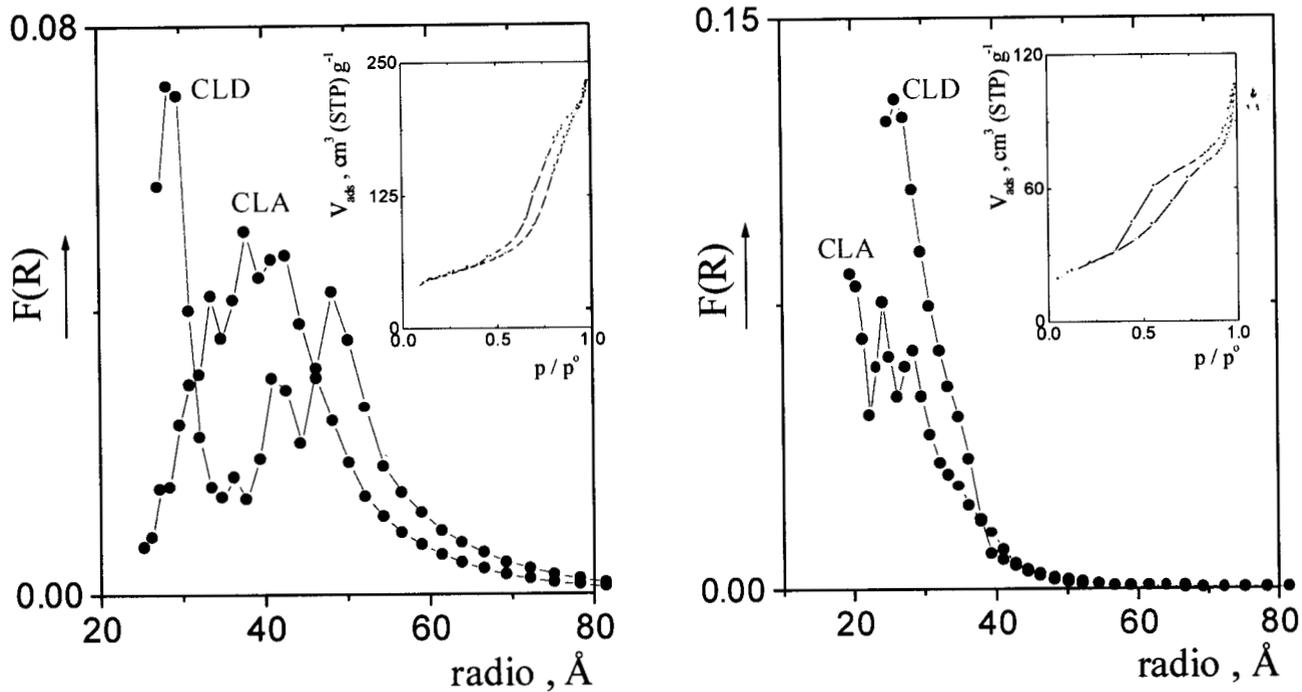


Figura 24. Isothermas de sorción de N_2 a 76 K y distribuciones de tamaños de poros para substratos ZrO_2-SiO_2 . a) 15% ZrO_2 -85% SiO_2 , b) 25% ZrO_2 -75% SiO_2 .

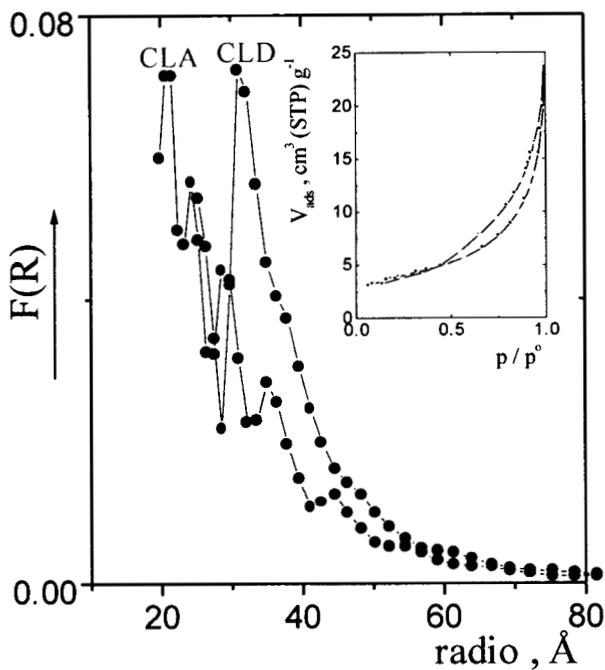


Figura 25. Isotherma de sorción de N_2 a 76 K y distribución de tamaño de poros para substrato ZrO_2-SiO_2 . 50% ZrO_2 -50% SiO_2 .

Esta muestra se puede clasificar como de tipo V en la clasificación de Mayagoitia, las cavidades y ventanas que dan acceso a ellas son de tamaños similares; la histéresis es debida a las diferentes geometrías de los meniscos durante la adsorción y desorción.

La isoterma de la muestra Zr10-Si90 se presenta en la *figura 23b*. Se observa que la CLA de la isoterma corre asintóticamente a lo largo del eje de volumen adsorbido, esto indicaría la presencia de macroporos. La CLD muestra una pendiente inicial alta a presiones relativas cerca de la unidad, esto induce a pensar que:

- a. La muestra no es muy rígida y que conforme el adsorbato se evapora la estructura se contrae o
- b. Que existen poros de tamaño grande.

No se observa ni bloqueo de poros apreciable ni efecto del esfuerzo tensil. Existe una tendencia similar en las curvas de distribución de tamaños obtenidas de la CLA y CLD aunque no existe una concordancia absoluta.

Un caso análogo de este comportamiento lo constituye la muestra Zr15-Si85 cuya isoterma se ilustra en la *figura 24a*. Observamos claramente que las distribuciones de tamaño de poros obtenidas de la CLA y CLD no coinciden.

Puesto que no se presenta el efecto de bloqueo de poros y aunque parece ser que el efecto tensil se manifiesta de una manera muy tenue, la no coincidencia de las distribuciones se atribuye a los mismos efectos asociados para la muestra anterior, es decir, a diferentes geometrías adoptadas por los meniscos durante los procesos de adsorción desorción y a la compresibilidad manifiesta de la muestra.

Con respecto a las dos últimas muestras la Zr25-Si75 y la Zr50-Si50 donde sus isotermas se observan en las *figuras 24b y 25* respectivamente, se ve que el ciclo de histéresis tiende hacia un tipo H3. Las estructuras contienen poros entre placas paralelas como resultado del aumento en el contenido de dióxido de zirconio, esto se ha visto por microscopía electrónica de transmisión. La presencia de placas se

muestra más en Zr50-Si50. En estos casos las curvas de distribución de tamaño de poros obtenidas del análisis de la CLA Y CLD coinciden bien por lo que se puede clasificarlas como tipo V. Las pendientes pronunciadas que se observan a valores altos de presión de la CLA y CLD reflejan la naturaleza plana de las placas, así como la ausencia de un bloqueo de poros. Además no se observa el efecto tensil en ninguna de las dos isothermas, es decir contienen en general mesoporos de diámetros mayores a 4 nm.

4.3.3 Resultados y análisis de la estructura porosa de las muestras de Sílice (SiO₂)-Dióxido de Zirconio (ZrO₂) por medio del método t

Se presentan los resultados del método t sobre las muestras de Sílice (SiO₂)-Dióxido de Zirconio (ZrO₂). Los gráficos se presentan en las *figuras 27, 28, 29, 30 y 31*. En la *tabla 5* se recopilan los valores de algunos parámetros estructurales de estas muestras. Nuevamente la isoterma estándar adecuada para aplicar el método t es la de de Boer, los argumentos son análogos a los expuestos en la sección anterior. La presencia de poros entre placas paralelas se hace evidente por las desviaciones observadas en la *curva t*, tanto a presiones bajas como a presiones altas, por lo que los poros entre placas paralelas son tanto de dimensiones pequeñas como de dimensiones grandes. Conforme aumenta la cantidad de ZrO₂ en las muestras la presencia de poros entre placas paralelas aumenta.

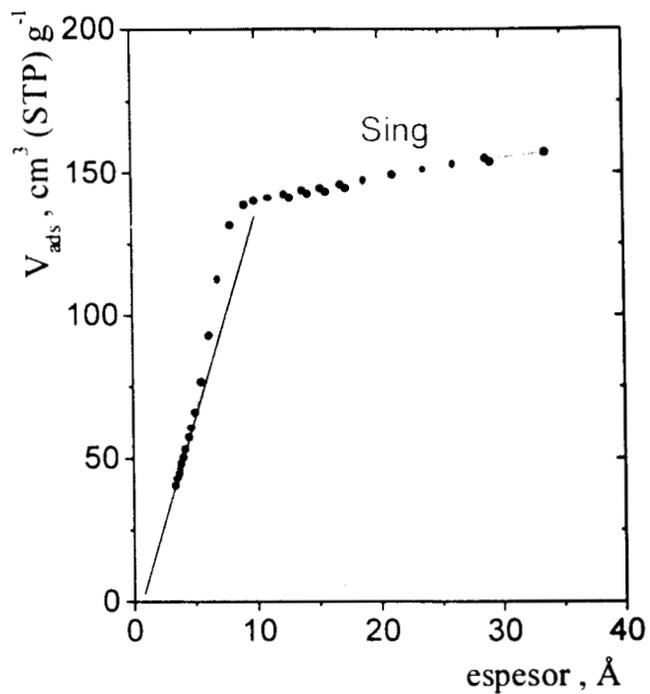
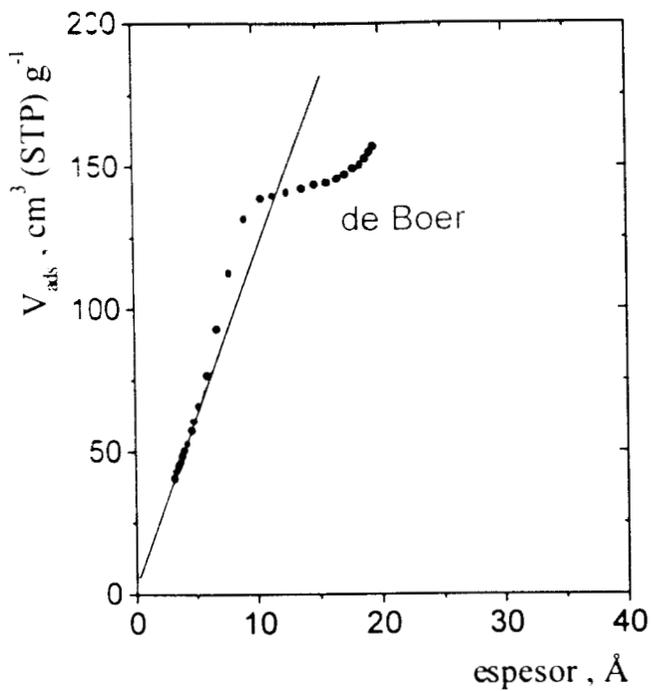


Figura 27. Comparación entre las curvas t de de Boer y Sing para la muestra Zr5-Si95.

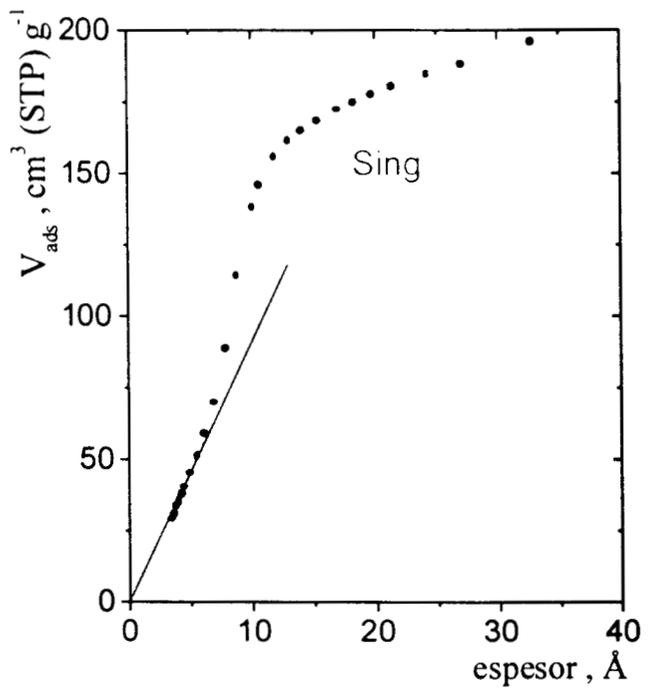
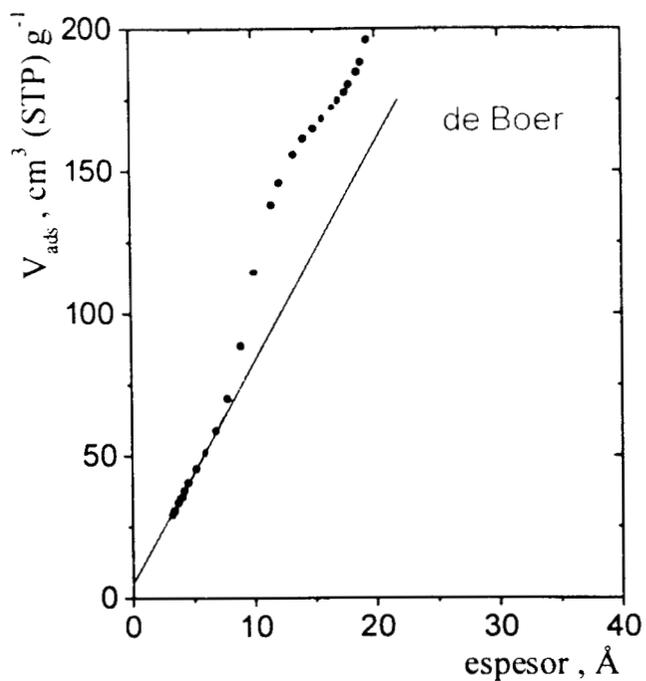


Figura 28. Comparación entre las curvas t de de Boer y Sing para la muestra Zr10-Si90.

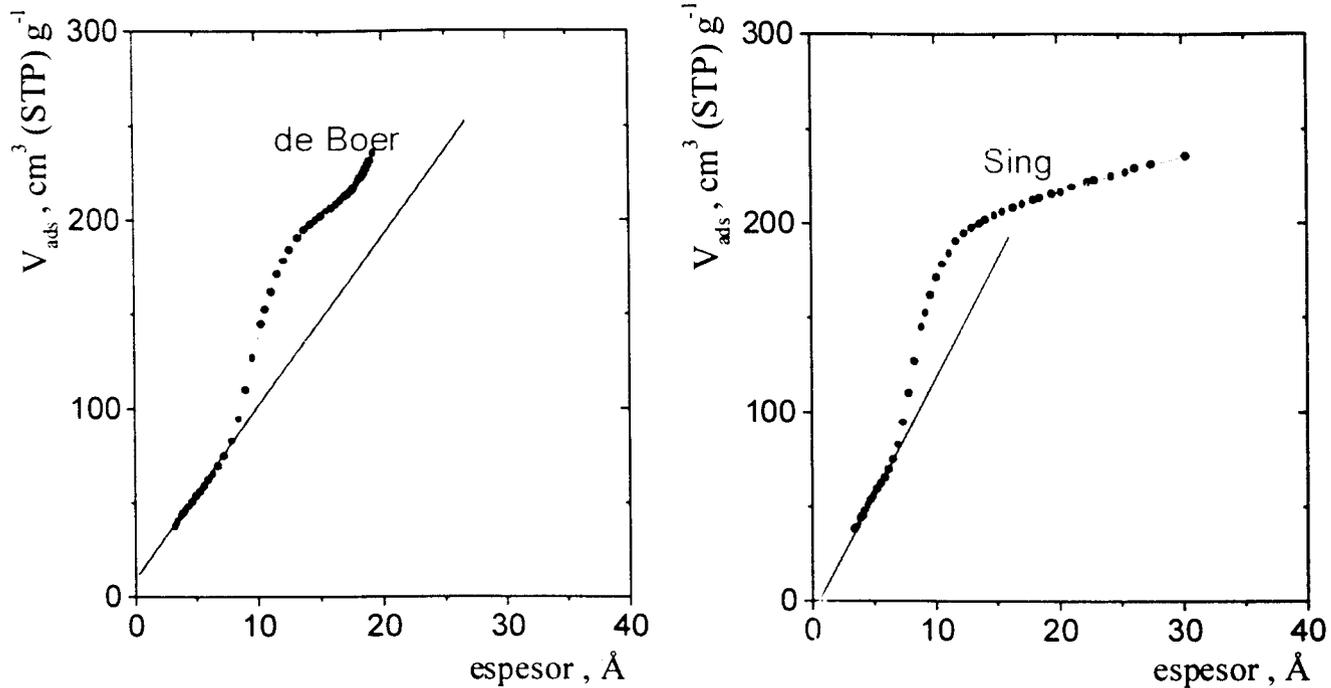


Figura 29. Comparación entre las curvas t de de Boer y Sing para la muestra Zr15-Si85.

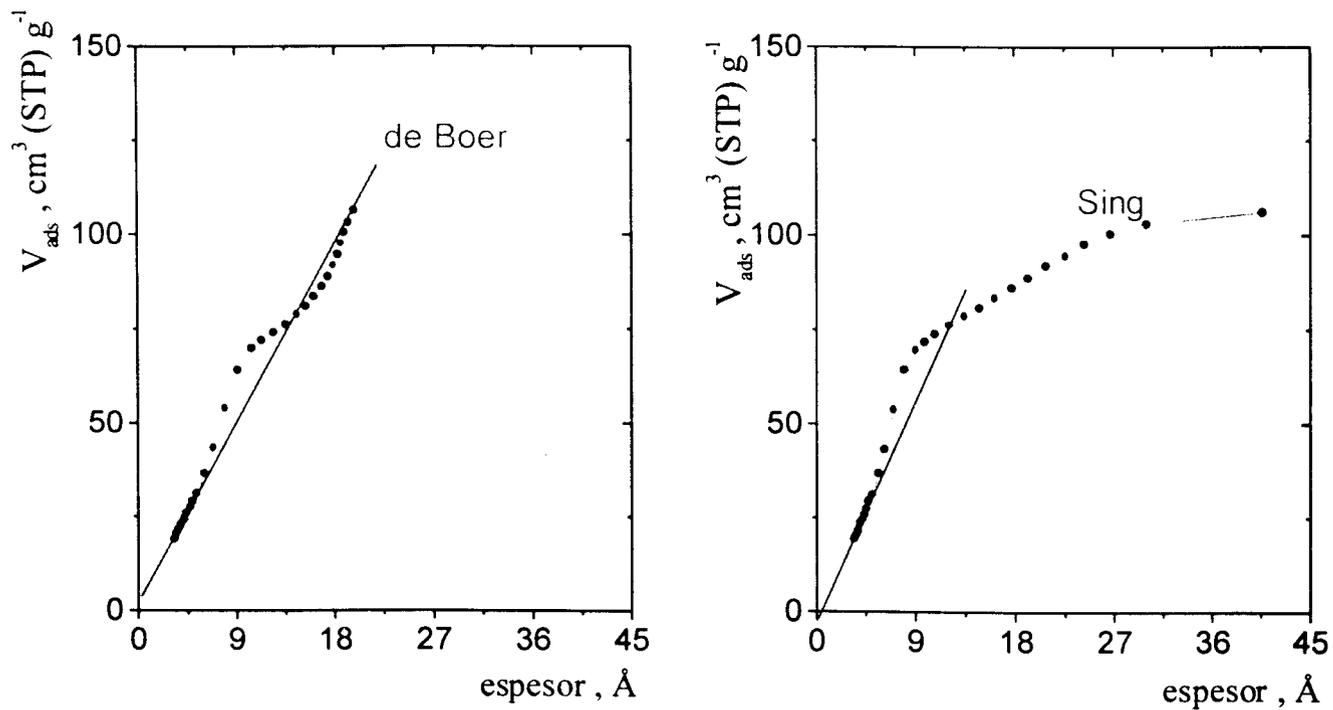


Figura 30. Comparación entre las curvas t de de Boer y Sing para la muestra Zr25-Si75.

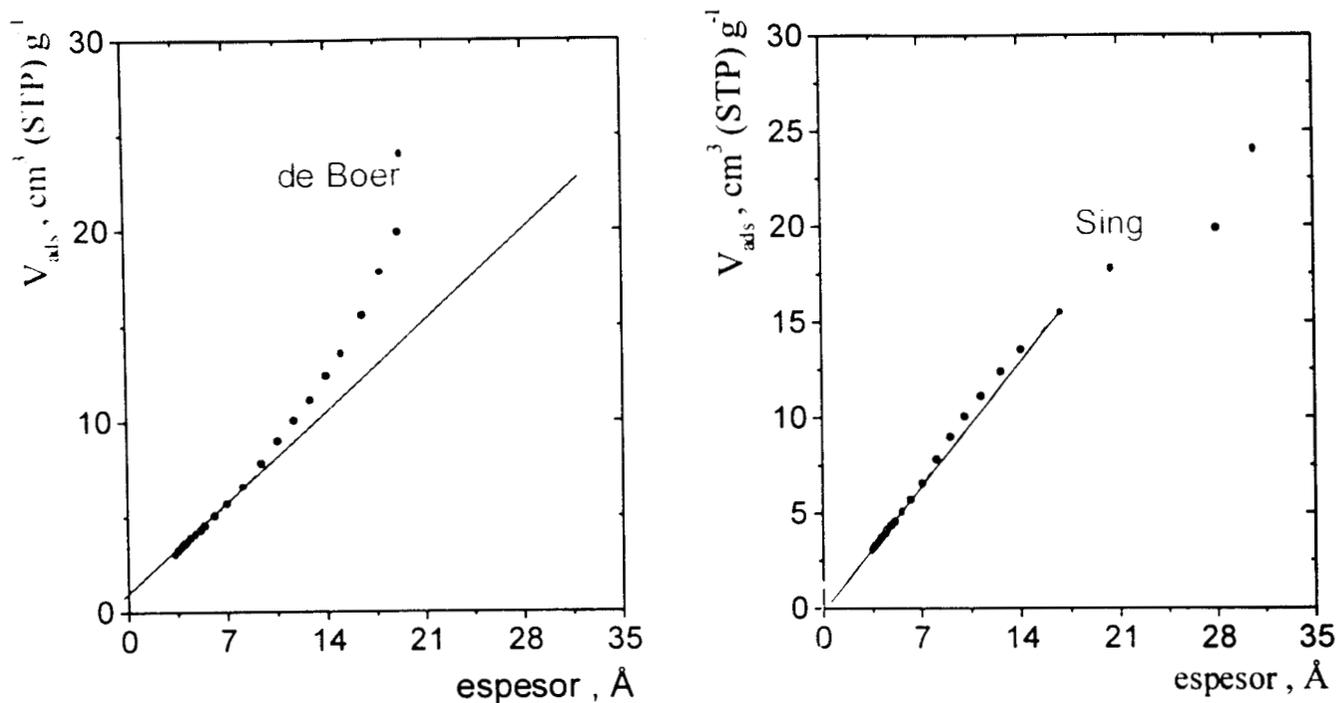


Figura 31. Comparación entre las curvas t de de Boer y Sing para la muestra Zr50-Si50.

TABLA 5

COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LAS MUESTRAS DE ZIRCONIO-SILICE UTILIZANDO LAS ISOTERMAS ESTANDAR PROPUESTAS POR DE BOER Y SING

MUESTRA	PARAMETRO C	AREA BET (m ² /g)	VALOR DE LA ORDENADA AL ORIGEN		AREA t (m ² /g)	
			Isoterma estándar: Sing	Isoterma estándar: de Boer	Isoterma estándar: Sing	Isoterma estándar: de Boer
Zirco5	93.19	192.55	- 17.02	- 1.32	251.61	192.44
Zirco10	122.81	135.06	- 9.06	1.79	167.33	126.34
Zirco 15	185.31	169.10	- 2.60	9.03	178.58	134.66
Zirco25	101.15	90.93	- 6.96	0.24	115.10	87.82
Zirco50	173.48	13.40	- 0.23	0.59	14.16	11.09

4.4 Síntesis y caracterización de alúminas^(6,3)

La síntesis de alúminas por el método sol-gel consta de tres pasos:

- i).- Se inician las reacciones con la síntesis del alcóxido a partir de isopropanol con aluminio metálico.
- ii).- a continuación se realiza una reacción de hidrólisis, la cual conduce al hidróxido de aluminio y,
- iii).- finalmente, el hidróxido de aluminio se descompone por tratamiento térmico, generándose diversas transformaciones de fase cristalinas asociadas a la alúmina hasta la obtención de la fase boehmita.

La síntesis del producto final se obtiene mediante tratamiento térmico en atmósfera controlada.

4.4.1 Síntesis a partir de Aluminio metálico

En el caso de la obtención del isopropóxido a partir de aluminio metálico⁽⁷⁵⁾ e isopropanol, las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de vidrio pyrex de cuatro bocas provisto de embudo de adición, agitador mecánico, termómetro y refrigerante. En él se colocaron 10 g (0.37 moles) de granalla de aluminio, reactivo Aldrich 7429-90-5, 99.999 % y 200 ml (2.61 moles) de isopropanol, reactivo Aldrich 27049-0, grado HPLC, 99.5 %, manteniéndose el sistema en agitación constante de 300 rpm. El sistema experimental fue operado en condiciones de reflujo total a la temperatura de ebullición del isopropanol (77-78 °C) a las condiciones de presión de la ciudad de México (585 Torr), durante un tiempo de reacción de 24 h o hasta la obtención del isopropóxido de aluminio.

TABLA 6

CONDICIONES DE SÍNTESIS DE ALÚMINAS CON DIFERENTES PROPIEDADES TEXTURALES.

MUESTRA	RELACION MOLAR H ₂ O: HCL: ALCOXIDO	TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN (°C)	AREA SUPERFICIAL (m ² / g)	VOLUMEN DE PORO (cm ³ / g)
1	11.11:0.146:1	549	151.85	0.2138
2	11.11:0.146:1	698	121.35	0.21842
3	11.11:0.146:1	900	75.76	0.2042
4	11.11:0.146:1	1075	10.69	0.0307
5	5.55:0.146:1	549	107.08	0.1626
6	5.55:0.146:1	698	127.03	0.1972
7	5.55:0.146:1	900	91.33	0.1839
8	5.55:0.146:1	1075	11.23	0.1117
9	11.11:0.292:1	549	89.26	0.1768
10	11.11:0.292:1	698	91.90	0.2098
11	11.11:0.292:1	900	66.34	0.1976
12	11.11:0.292:1	1075	7.43	-----

Para la síntesis del hidróxido de aluminio dos procedimientos fueron estudiados:

- ii) adición lenta de agua (11.11, 5.55 y 11.11, mol H₂O/mol alcóxido), agitando vigorosamente durante 15 min. y
- iii) ácido clorhídrico como agente peptizante, (de gelación) con adición controlada de 30, 30 y 60 ml, correspondientes a 0.146, 0.146 y 0.292 mol HCl/mol alcóxido. En ambos casos se mantiene la temperatura de reflujo (T=78°C) y la agitación mecánica igual a 300 rpm hasta la gelación del sistema, lo cual ocurre en un lapso de dos horas en promedio.

El material así sintetizado se sometió a una etapa de añejamiento, con el objeto de remover el exceso de alcohol, agua y ácido. El hidróxido de aluminio obtenido como producto es secado a 100°C bajo vacío mecánico durante 24 h a una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

La cristalinidad de las muestras fue determinada con un difractómetro Siemens D500, las muestras también fueron examinadas con microscopía electrónica utilizando un microscopio electrónico JEOL 100CX-II.

4.4.2 Adsorción de nitrógeno sobre alúminas

Los ciclos de histéresis para adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C sobre muestras de alúmina fueron determinados en un instrumento volumétrico automático ASAP 2100 de Micromeritics Instrument Corp., tal como ha sido descrito por Lippens⁽⁶⁵⁾. Esta serie de ciclos se muestra en la *Figura 32(1-12)*, y cubren un amplio espectro de morfologías. En la Figura se utilizó la misma escala para todas las isothermas y existe una correspondencia directa entre la Figura 32 y el número de muestra de la Tabla 6. Los datos de adsorción de estos ciclos de histerésis serán interpretados de acuerdo a la teoría de la descripción dual de medios porosos. Los ciclos de histéresis de las muestras 4 y 8 que son difíciles de apreciar por lo que en las *figuras 33 y 35* se muestran magnificados respectivamente.

De acuerdo con la información experimental obtenida, ciertos resultados pueden ser explicados. Los xerogeles blandos (no consolidados) fueron obtenidos debido a una cantidad insuficiente de agua y grandes cantidades de HCl (agente peptizante), ambos parámetros fueron modificados respecto al método original de Arata⁽⁷⁶⁾. *Las estructuras porosas poseen menor rigidez* conforme se analizan de arriba hacia abajo como se explicará a continuación.

Las muestras 5, 6 y 7 presentan *una pendiente inicial positiva en su CLD*. Esto se relaciona con una compactación (o encogimiento) de la estructura porosa en virtud del cambio en el estado de tensión del condensado. Esta etapa de despresurización-compactación se sigue a lo largo de esta curva límite. Por el contrario, cada una de las muestras 1 a 3 poseen una meseta bien definida en su CLD no solamente debido al efecto de bloqueo de poros, sino que este comportamiento revela también la rigidez de estos materiales. La compresibilidad de las muestras 9 a 11 (*Figura 32, 8 a 12*) es

realmente importante, ya que están formadas de estructuras suaves asociadas con placas paralelas, en donde el hinchamiento (movimiento de las placas entre sí por la introducción de un fluido entre ellas³¹) es intenso.

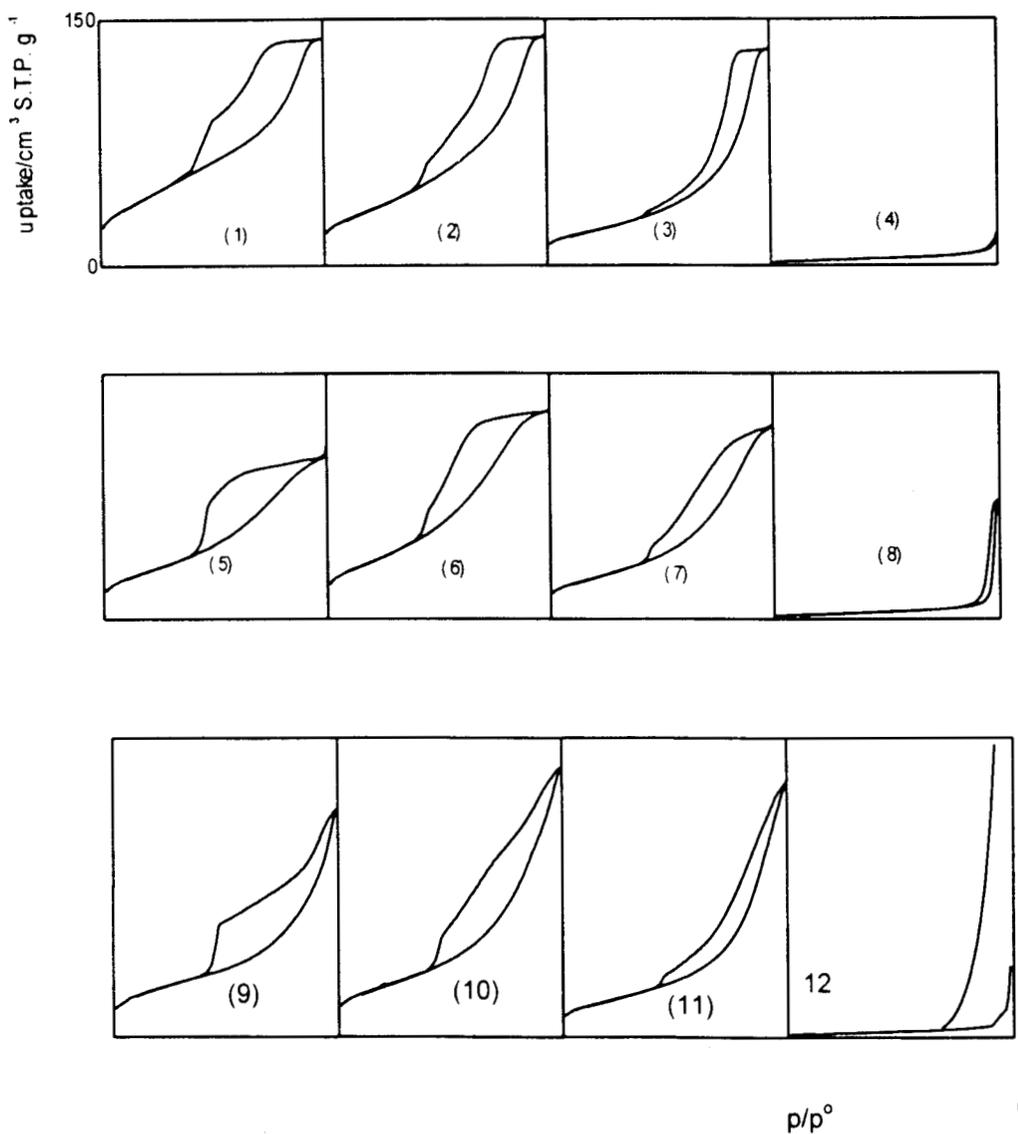


Figura 32 Ciclos de histéresis de alúminas sintetizadas por sol-gel

Las muestras que están más próximas al lado izquierdo de la Figura 32, i.e. aquellas preparadas a las temperaturas de calcinación más bajas, contienen mesoporos que *inducen la ruptura mecánica* del condensado capilar (i.e. efecto del esfuerzo tensil), evidenciado por un descenso brusco en su CLD a presiones relativas cercanas a 0.4. *Los efectos mecánicos asociados a este tipo de estructuras hacen realmente*

imposible el análisis riguroso de la estructura porosa. El análisis mediante la ecuación de Kelvin para estas muestras es pues impracticable a presiones relativas inferiores a 0.4. En estos casos existe un bloqueo de poros a través de su CLD (a lo largo de toda esta curva la pendiente es positiva, es decir la estructura se está contrayendo en forma continua) cuando se produce la ruptura del condensado (después de esta falla mecánica la estructura se expande abruptamente). La muestra 12, en cambio, está constituida de una colección de cristales de fase- α de aspecto vermicular, los cuales están totalmente separados formando una estructura abierta y que originan que la CLA nunca termine, puesto que corre asintóticamente a lo largo del eje de volumen adsorbido conforme la presión se aproxima a la de saturación. Estos fenómenos impiden obtener alguna información relevante a partir de la CLA, ya que las partículas están constantemente cambiando sus posiciones relativas debido al condensado que aparece entre ellas. El condensado capilar yace entre los tremendos huecos de tamaño cambiante que se dan entre las partículas del medio poroso.

Sin embargo para casos de ciclos de histéresis tales como los mostrados en la parte superior derecha de la Figura 32, es posible evaluar de manera confiable los parámetros cuantitativos de la estructura porosa. Las muestras 4 y 8 fueron calcinadas a temperaturas altas, y su rigidez mecánica es incuestionable. Mayagoitia et al⁽³¹⁾ y Salmones han puntualizado que este tipo de estructuras corresponden a un tipo V dentro de su clasificación, o sea aquel en el cual el traslape entre las distribuciones de sitios y enlaces es prácticamente total. En este caso, cualesquiera elementos vecinos poseen aproximadamente los mismos tamaños, por lo que el bloqueo de poros está totalmente ausente. Este es el único caso donde el análisis BJH⁽³³⁾ es válido. Las *figuras 34 y 36* muestran el grado de concordancia entre la distribución única de sitios y de enlaces (en este caso una distribución monotónica y no dual) calculada de las curvas CLA y CLD para las muestras 4 y 8, lo cual provee una prueba estricta de la premisa anterior.

Las distribuciones mostradas en las figuras 34 y 36 se calculan de acuerdo al método BJH⁽³³⁾.

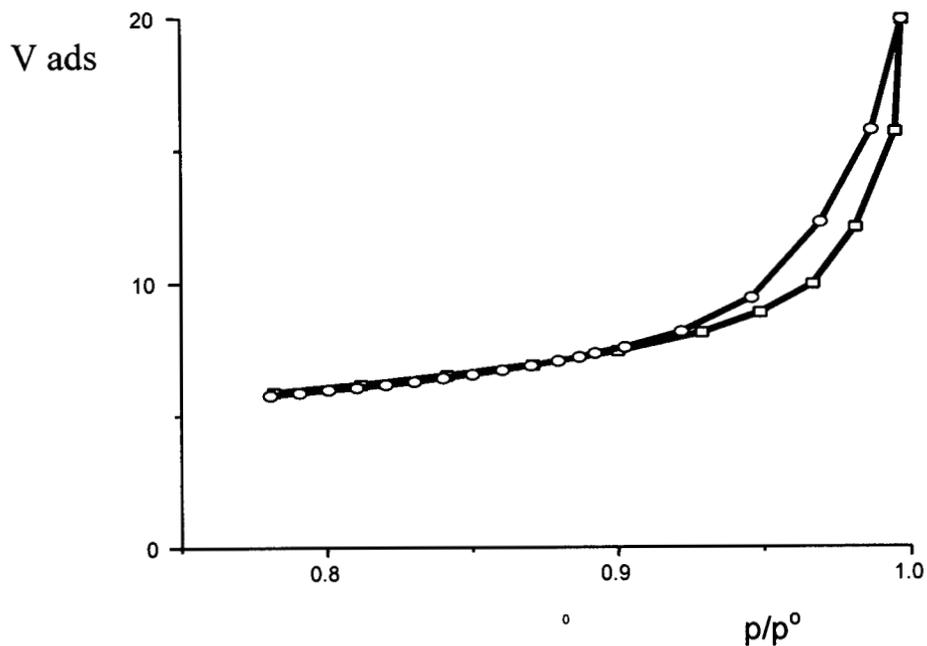


Figura 33. Isotherma de adsorción de muestra 4 a 76 K mostrando una escala ampliada con respecto a la figura 32 (O) datos CLA, (□), datos CLD.

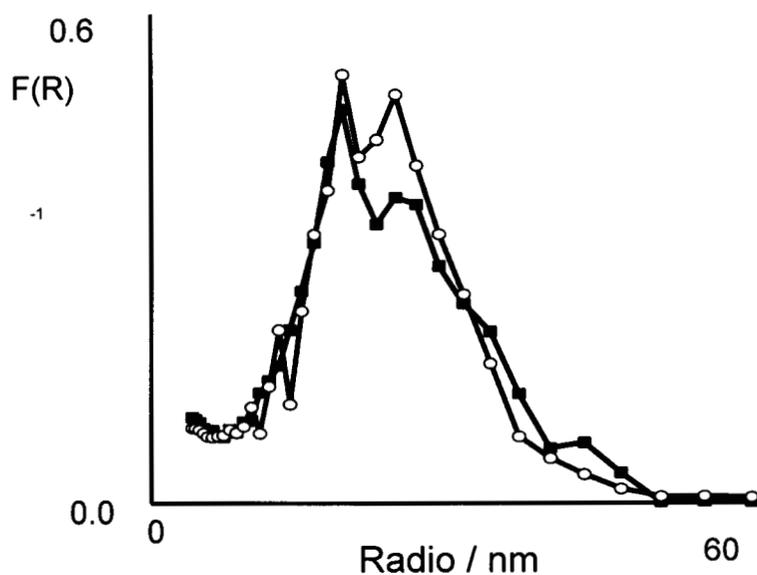


Figura 34. Estructura tipo V correspondiente a la muestra 4. Las distribuciones de sitios y de enlaces coinciden con una curva única (O), de los datos CLA, (■), de los datos CLD

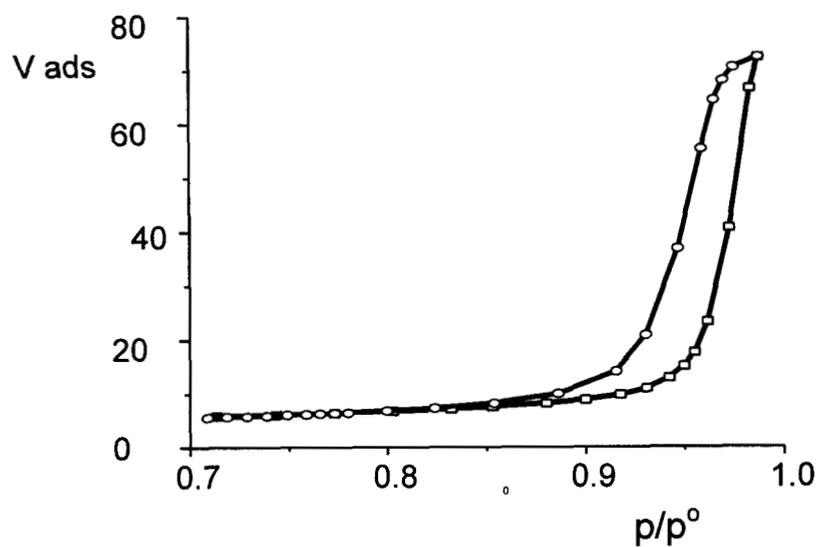


Figura 35. Isotherma de adsorción de muestra 8 a 76 K mostrando una escala ampliada con respecto a la figura 32 (O) datos ABC, (□), datos DBC

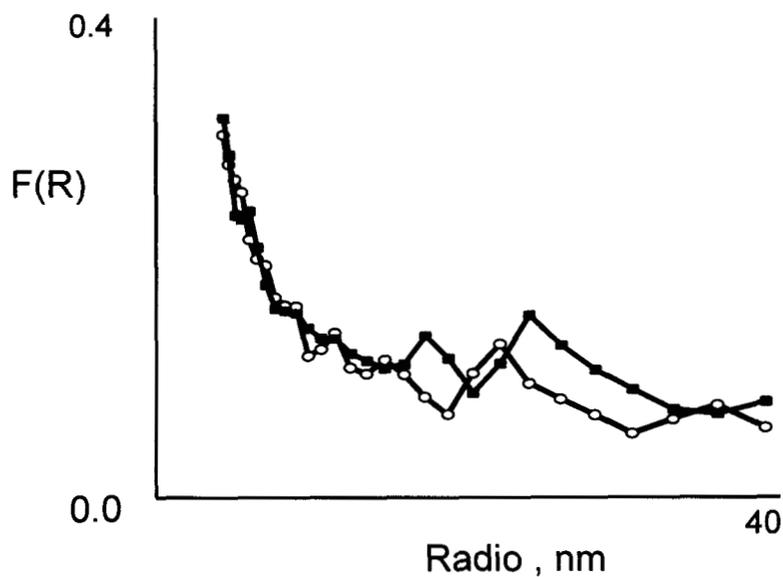


Figura 36. Estructura tipo V correspondiente a la muestra 8. Las distribuciones de sitios y de enlaces coinciden con una curva única (O) de los datos CLA, (□), de los datos de la CLD

CONCLUSIONES GENERALES

Los análisis de las funciones de distribución de tamaño de poros (FDTP) obtenidos, permiten llegar a la siguiente conclusión:

En ningún caso se obtiene un traslape total de las FDTP, obtenidas mediante las CLA y CLD. Por lo que de acuerdo a Mayagoitia ninguna de estas muestras posee una estructura tipo V de su clasificación, confirmando una vez mas que el método BJH es indiscriminadamente utilizado en la elucidación de la FDTP.

En los años siguientes es necesario realizar la determinación de la FDTP para sólidos que involucran correlaciones de tamaño entre sus elementos huecos, especialmente los tipos II, III y IV de la clasificación de Mayagoitia. Esto requiere de un conjunto de curvas de barrido y de la consideración del efecto de la capa adsorbida así como también el caso de la conectividad variable entre los elementos de la red.

CONCLUSIONES PARTICULARES

- Para los xerogeles de magnesio y aluminio en condiciones de pH neutro la estructura porosa del sólido se ve afectada en tal grado que el efecto de bloqueo de poros durante el proceso de desorción evita que se determine correctamente la FDTP.
- Con respecto al comportamiento de las muestras de sílice-dióxido de zirconio, se puede concluir que en los casos en que el porcentaje de dióxido de zirconio es bajo, es decir 5 y 10%, se presenta un efecto de segregación de partículas en el cual se puede suponer que la red porosa está conformada por parches homotáticos (i.e. de igual tamaño de partículas), sin embargo conforme la concentración de dióxido de zirconio aumenta, la dispersión de las muestras en cuanto al tamaño de sus partículas también aumenta, lo cual debe ser considerado durante la determinación de la FDTP.

El efecto mecánico relacionado con la rigidez de las muestras dióxido de zirconio-sílice es dudoso, por lo que sería conveniente volver a obtener sus isotermas de adsorción varias veces para corroborar si no ha habido algún cambio estructural apreciable.

- En el caso de las alúminas el efecto de bloqueo de poros es el que se presenta en la mayoría de los casos con excepción de las muestras 4 y 8, las cuales son las que más se aproximan a un tipo V en el cual es posible llevar a cabo un análisis correcto mediante el método BJH.
-

DEDUCCION DE LA ECUACION DE KELVIN

Al estudiar los estados de equilibrio y la estabilidad de los sistemas capilares es necesario tomar en cuenta tanto las condiciones de equilibrio mecánico como las de equilibrio termodinámico de dichos sistemas. Con respecto a la condición de *equilibrio mecánico* para un sistema de un solo componente la ecuación de Young nos proporciona la relación existente entre la diferencia de presiones a través de una interface líquido/vapor (ℓv):

$$p^v - p^\ell = \gamma^{\ell v} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{I})$$

o de manera equivalente:

$$p^v - p^\ell = \frac{2\gamma^{\ell v}}{r_m} \quad (\text{II})$$

en donde $\gamma^{\ell v}$ es la tensión superficial de la interface en cuestión y r_m es el radio medio de curvatura de la interface líquido/vapor el cual está dado por la siguiente expresión:

$$\frac{2}{r_m} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (\text{III})$$

en donde r_1 y r_2 son los radios principales de curvatura de la interface.

Con respecto al *equilibrio termodinámico* del sistema, se debe de cumplir la igualdad de los potenciales químicos de las fases involucradas, es decir $\mu^\ell = \mu^\nu$.

Ahora bien, cuando el sistema cambie de un estado de equilibrio a otro a temperatura constante, se tendrá para este cambio las siguientes expresiones:

$$dp^\nu - dp^\ell = d\left(2\gamma^{\ell\nu} r_m\right) \quad (\text{IV})$$

$$d\mu^\nu = d\mu^\ell \quad (\text{V})$$

además el comportamiento de cada una de las fases coexistentes esta dado por la ecuación de Gibbs-Duhem de la siguiente manera:

$$s^\ell dT + v^\ell dp^\ell + d\mu^\ell = 0 \quad (\text{VI})$$

$$s^\nu dT + v^\nu dp^\nu + d\mu^\nu = 0 \quad (\text{VII})$$

en donde s^ℓ , s^ν y v^ℓ , v^ν son las entropías y volúmenes molares de las fases líquido y vapor respectivamente.

Durante un cambio isotérmico de estado las ecuaciones (VI) y (VII) junto con la condición de equilibrio termodinámico se reducirán a:

$$V^\ell dp^\ell = V^\nu dp^\nu \quad (\text{VIII})$$

de esta última ecuación despejamos dp^ℓ y la sustituimos en la ecuación (IV) obteniendo la siguiente expresión,

$$d\left(\frac{2\gamma^{\ell\nu}}{r_m}\right) = -\frac{RT}{V^\ell} d \ln p^\nu \quad (\text{IX})$$

en donde se ha considerado que el volumen líquido del sistema, V^ℓ es mucho menor que el del vapor V^ν , y que este último se comporta como un gas perfecto.

Integrando esta última ecuación tendremos el siguiente resultado:

$$\int_{r_m}^{\infty} d\left(\frac{2\gamma^{\ell\nu}}{r_m}\right) = \frac{RT}{V^\ell} \int_p^{p^\circ} d \ln p^\circ \quad (\text{X})$$

y con esto obtenemos la expresión propuesta por Kelvin:

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = -\frac{2\gamma^{\ell\nu}V^\ell}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (\text{XI})$$

para el caso de la adsorción de nitrógeno a su temperatura de normal de ebullición, se tiene que $T=77.35$ K, $\gamma^{\ell\nu} = 8.85 \times 10^{-3}$ N/m y R, la constante universal de los gases, se toma de acuerdo a las unidades de las cantidades de vapor adsorbido.

DETERMINACION DE LA FDTP MEDIANTE EL METODO CLASICO BJH

El método clásico BJH para el cálculo de la FDTP de un sólido dado se realiza a partir de los datos de su isoterma adsorción. Estas isotermas deben pertenecer, de acuerdo a la IUPAC, a la clasificación tipo IV. Se asume que el proceso de adsorción de vapores sobre el sólido consiste de dos etapas, en la primera se lleva a cabo la fisorción de vapor con formación de una multicapa sobre las paredes de los poros y la segunda es el llenado abrupto de condensado capilar en el interior de los poros. La hipótesis principal de este método es la siguiente: la estructura porosa del sólido está formada por poros cuya geometría es cilíndrica y estos no están interconectados entre sí.

Para llevar a cabo el cálculo de la FDTP por el método BJH, es necesario que los poros del sólido se encuentren muy cercanos al estado de saturación asociado con un valor de presión relativa igual a $(p/p^{\circ})_1$. Se puede considerar que en este estado todos los poros están llenos de condensado capilar.

A partir de este estado inicial la presión del sistema de adsorción se irá disminuyendo en cantidades finitas y pequeñas, con esto se tendrán volúmenes de condensado capilar desalojados asociados con poros cuyo radio está dado por la ecuación de Kelvin, los primeros en desalojar su condensado capilar serán los poros de mayores dimensiones.

En la *figura 37* se muestra esquemáticamente la sección transversal de un poro cilíndrico abierto por ambos extremos, de acuerdo a lo dicho en párrafos anteriores con respecto a las etapas del proceso de adsorción, el poro consiste de dos partes, una consistente de una capa adsorbida de espesor t_1 y otra que denominaremos como

condensado interior o de “core”. La relación entre el volumen de este conjunto de poros y su volumen interior o de “core” es:

$$V_{p1} = V_{c1} \frac{r_{p1}^2}{r_{c1}^2} \quad (\text{XII})$$

sin embargo, en esta ecuación se desconoce el valor de V_{c1} por lo que hay que llevar a cabo una primera disminución en la presión del sistema de tal forma que se pueda relacionar este volumen desorbido con la ecuación anterior.

Al disminuir la presión de un valor $(p \text{ } p^\circ)_1$ a $(p \text{ } p^\circ)_2$ se tendrá un volumen desalojado denotado como: ΔV_1 , éste está asociado no sólo con el volumen del “core” del poro sino también con el adelgazamiento de su espesor adsorbido denotado como t_1 . Si denotamos como r_{p1} al radio del poro y como r_{c1} al radio de su interior o “core”, entonces para calcular el volumen para este primer conjunto de poros se tendrá lo siguiente:

$$V_{p1} = R_1 \Delta V_1 \quad (\text{XIII})$$

donde: $R_1 = r_{p1}^2 \left(r_{c1} + \Delta t_1 \right)^2$ y ΔV_1 es el volumen desalojado en esta primera etapa.

Las etapas posteriores en la disminución de la presión ahora serán más complejas, ya que los volúmenes desorbidos $\Delta_i V$ constarán del i-ésimo volumen del “core” mas las contribuciones de adelgazamiento para ese i-ésimo conjunto de poros y los anteriores a éstos por lo que habría que restar estas contribuciones de adelgazamiento de capa adsorbida al volumen desorbido $\Delta_i V$, es decir se tendría que los adelgazamientos, en un paso n, están dados por una suma de la siguiente forma:

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \quad (\text{XIV})$$

donde: A_{c_j} es el área promedio desde la cual el vapor adsorbido es desalojado.

Por lo tanto el volumen del poro n-ésimo estará dado por la siguiente expresión:

$$V_{p_n} = R_n \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \right) = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \quad (\text{XV})$$

esta última ecuación es una expresión exacta para el modelo en consideración.

En este trabajo el valor del espesor t durante cada etapa es calculada a partir de la ecuación de Kelvin corregida por potencial de adsorción y es función tanto del tamaño del poro como de la presión del sistema, ver capítulo I.

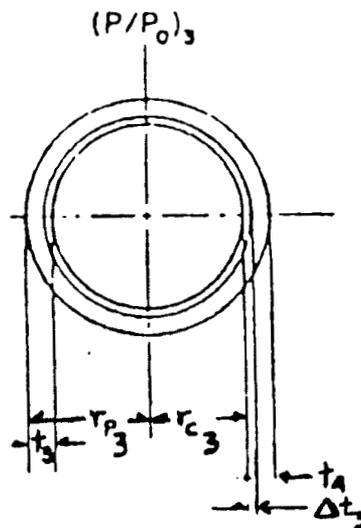


Figura 37. Sección transversal de un poro abierto por ambos extremos y de geometría cilíndrica. r_{p_3} es el radio correspondiente a los poros que desalojan su condensado capilar cuando la presión se disminuye hasta un valor correspondiente a $(p/p^0)_3$, r_{c_3} se refiere al radio interno o de "core" para ese conjunto de poros y t_4 al espesor de la capa adsorbida.

DEDUCCION DE LA FUNCION DE CORRELACION ϕ

Para conocer la forma de la función de correlación^(15,73,74) más verosímil (dado que podrían existir muchas expresiones de ϕ que cumplieran con los requisitos del PC y de normalización), se considerará la construcción de una red regular con conectividad C . Si se tiene determinado número de sitios podría construirse una red, con el máximo de aleatoriedad, si se asignan $C/2$ enlaces a cada sitio, de la manera siguiente:

A partir de $F_S(R_S)$ y $F_B(R_B)$, se considera primero el conjunto de los sitios de menor tamaño y se les asigna un conjunto equivalente, en proporción $C/2$, de enlaces por sitio. Estos enlaces pueden adoptar un tamaño al azar, aunque restringido por el PC. Si la primera ley se ha obedecido, el procedimiento anterior siempre será posible, pues en todo momento existirá una provisión suficientemente grande de enlaces de tamaño más pequeño que el de los sitios a los cuales se están conectando. El procedimiento continúa de tal forma que se van asignando enlaces a sitios de tamaño cada vez mayor. Cuando todos los sitios se hayan conectados no deberá quedar ningún enlace sin utilizar.

Un estado intermedio del procedimiento de asignación de enlaces a sitios es como sigue: para la fracción \mathbf{a} de sitios pequeños, ver *figura 38a*, se gasta una fracción de enlaces \mathbf{a}' de tamaño menor o igual a cada sitio *figura 38b*, al realizar la conexión pertinente. A los sitios \mathbf{b} , que tienen un tamaño entre R_S y $R_S + dR_S$; se les asignan enlaces \mathbf{b}' de tamaño menor a R_S , escogidos totalmente al azar de la fracción de enlaces \mathbf{c}' que están todavía disponibles *figura 38c*. De esta manera se obtienen las siguientes relaciones:

$$a = \int_0^{R_S} F_S(R_S) dR_S = S(R_S) = a' \quad (\text{XVI})$$

$$b = F_S(R_S) dR_S = b' = dS(R_S) \quad (\text{XVII})$$

$$c = 1 - B(R_S) \quad (\text{XVIII})$$

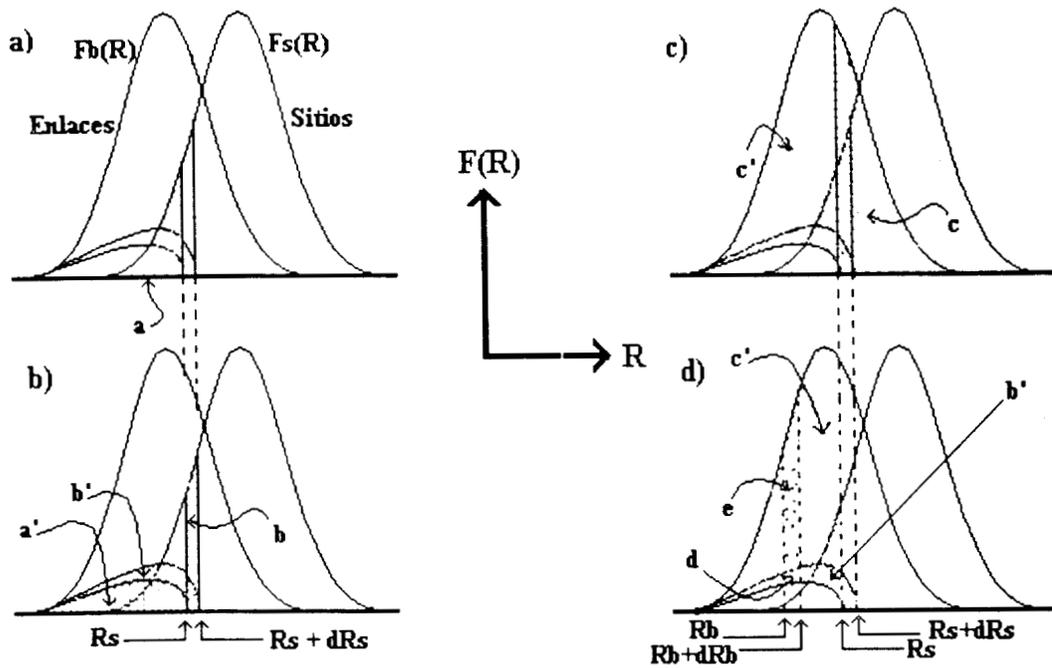


Figura 31. Asignación de enlaces a sitios.

$$c' = B(R_S) - a = B(R_S) - S(R_S) \quad (\text{XIX})$$

La densidad de probabilidad condicional $\rho(R_B / R_S)$, de encontrar para un sitio de tamaño dado R_S , un enlace de tamaño R_B es:

$$\rho(R_B / R_S) = \frac{F(R_S \cap R_B)}{F_S(R_S)} \quad (\text{XX})$$

Y puesto que se trata de eventos dependientes, al sustituir [20] en (XX), se tiene:

$$\rho(R_B / R_S) = \frac{F_S(R_S)F_B(R_B)\phi(R_S, R_B)}{F_S(R_S)} = F_B(R_B)\phi(R_S, R_B) \quad (\text{XXI})$$

Los enlaces de un tamaño dado R_B se agotan progresivamente al ser conectados a sitios de tamaños entre R_B y R_S . La función de agotamiento de enlaces $f(R_B, R_S)$, para enlaces de tamaño R_B , que han servido para conectar sitios de tamaño entre R_B y R_S , crece diferencialmente a lo largo del proceso de conexión de acuerdo a dos factores:

- i) La fracción diferencial de nuevos sitios que se están conectando en ese momento $dS(R_S)$ y,
- ii) El requisito de que esos sitios posean cada uno en realidad $C/2$ enlaces de tamaño:

$$df(R_B, R_S) = \rho(R_B / R_S)dS(R_S) = F_B(R_B)\phi(R_S, R_B)dS(R_S) \quad (\text{XXII})$$

Al asignarle a los sitios de tamaño entre R_S y $R_S + dR_S$, la fracción de enlaces agotados b' se obtiene (realizando la integración de $df(R_B, R_S)$ a lo largo del intervalo de los enlaces hasta R_S):

$$b' = \int_0^{R_S} df(R_B, R_S) dR_B = dS(R_S) = b \quad (\text{XXIII})$$

Durante el intervalo diferencial, en el proceso de conexión, la razón entre la fracción **d**, de enlaces $df(R_B, R_S)$ y la fracción total **b'**, de enlaces $dS(R_S)$ es igual a la razón entre la fracción de enlaces que todavía no se agotan **e**, de tamaño R_B ; $F_B(R_B) - f(R_B, R_S)$ y la fracción de todos los enlaces **c'**, de tamaño R_S o menores sin gastar, $B(R_S) - S(R_S)$, *Figura 38d*:

$$\frac{d}{b'} = \frac{e}{c'} = \frac{df(R_B, R_S)}{dS(R_S)} = \frac{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (\text{XXIV})$$

Reagrupando términos se tiene:

$$\frac{df(R_B, R_S)}{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)} = \frac{dS(R_S)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (\text{XXV})$$

Integrando sobre R_S y manteniendo constante R_B se llega a:

$$\int_{f(R_B, R_S)=0}^{f(R_B, R_S)} \frac{df(R_B, R_S)}{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)} = \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS(R_S)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (\text{XXVI})$$

$$\ln \frac{F_B(R_B)}{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)} = \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S} \quad (\text{XXVII})$$

Despejando la función de agotamiento se obtiene:

$$f(R_B, R_S) = F_B(R_B) \left[1 - \exp \left(- \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S} \right) \right] \quad (\text{XXVIII})$$

Sustituyendo (XXII) y esta última expresión en (XXIV), se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) dS(R_S)}{dS(R_S)} = \frac{F_B(R_B) - \left\{ F_B(R_B) \left[1 - \exp \left(- \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S} \right) \right] \right\}}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (\text{XXIX})$$

Despejando a la función de correlación se obtiene finalmente:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp \left(- \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S} \right)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (\text{XXX})$$

Se ha encontrado el factor de correlación, mediante el procedimiento de asignar los enlaces a los sitios. Al realizar ahora la asignación contraria (sitios a enlaces), se obtiene una forma semejante de la ecuación anterior:

$$\phi(R_B, R_S) = \frac{\exp\left(-\int_{B(R_B)}^{B(R_S)} dS\right)}{B(R_B) - S(R_B)} = \frac{\exp\left(-\int_{S(R_B)}^{S(R_S)} dS\right)}{B(R_S) - S(R_S)} = \phi(R_S, R_B) \quad (\text{XXXI})$$

la cual debe cumplir (como se había dicho con anterioridad) que sí:

- i. $\phi = 0$, entonces de la ecuación [20] se tiene que $F(R_S \cap R_B) = 0$ para $R_S < R_B$; lo que quiere decir que ningún sitio puede tener enlaces unidos a él de tamaño mayor.
- ii. $\phi = 1$, entonces $F(R_S \cap R_B) = F(R_S)F(R_B)$, por lo que se tratarían de eventos independientes; esto significa que el tamaño de los elementos está distribuido completamente al azar; es decir, cualquier sitio es siempre mayor o igual que cualquier enlace, lo que permite asignar enlaces a sitios (y viceversa) sin posibilidad de cometer error.
- iii. $\phi = \delta(R_S - R_B)$, función delta de Dirac con las siguientes propiedades:
 $\phi = 0 \quad \forall R_S \neq R_B$.
 $\phi \rightarrow \infty \quad \forall R_S \rightarrow R_B$.
 $F(R_S \cap R_B) = \delta(R_S - R_B)$; ya que, cuando $B(R_S) = S(R_S)$, significa que a cada sitio le corresponde un enlace de su mismo tamaño.

Referencias:

- 1) Rouquerol J., Avnir D., Everett D.H., Fairbridge C., Haynes M., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W. y Unger K.K., en Rouquerol J., Rodríguez-Reynoso F., Sing K.S.W. y Unger K.K. (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis, Characterization of Porous Solids III*, Elsevier Science B.V., **1994**, 87.
- 2) Ponec V., *Adsorption on Solids*, Butterworths Londres, **1974**, 33.
- 3) Gregg S.J. y Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Longmans Londres, **1982**.
- 4) de Boer J.H., en Everett D.H. y Stone F.S. (Eds.), *Structure and Properties of Porous Materials*, Colston Papers, Butterworths, London, **1958**, 10, 90.
- 5) Everett D.H., en Flood E.A. (Ed.), *The Solid-Gas Interface*, Marcel Dekker, New York, **1967**, 2, 1059.
- 6) Walther E., Tangstad E., Myrvold E. y Myrstad T., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 10709.
- 7) Alba M., Becerro A. y Klinowski J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, 92(5), 849.
- 8) Rojas F., Tesis de Maestría en Química, UAM-Iztapalapa, México, **1978**.
- 9) Wheeler A., *Advances in Catalysis*, Academic Press N.Y., **1951**, 3, 314.
- 10) Karnaukhov A.P., en Modrý S. y Svatá M. (Eds.), *Pore Structure and Properties of Materials*, Academia Praga, **1973**, 1, A3-A33.
- 11) Kiselev A.V., en SSSR, **1958**, M-47.
- 12) Dubinin M.M., *Zhur. Phys. Chem.*, **1960**, 34, 959, *Chem. Rev.*, **1960**, 60, 235.
- 13) Everett D.H., en Everett D.H. y Stone F.S. (Eds.), *Structure and Properties of Porous Material*, Butterworths Londres, **1958**, 113.
- 14) Doe P.H. y Haynes J.M., en Gregg S.J., Sing K.S.W. y Stoeckli H.F. (Eds.), *Characterization of Porous Solids*, Soc. Chem. Ind. London, **1979**, 253.
- 15) Cordero S., en Tesis de Maestría en Química, UAM-Iztapalapa, México, **1998**.

- 16) Zsigmondy A., Z. Anorg. Chem., **1911**, 71, 356.
- 17) Thomson W., Phil. Mag., **1871**, 42 (4), 448.
- 18) Broekhoff J.C.P. y de Boer J.H., J. Catalysis, **1968**, 10, 368.
- 19) Broekhoff J.C.P. y de Boer J.H., J. Catalysis, **1968**, 10, 153.
- 20) Tarazona P. y Röcken P., J. Chem. Phys., **1996**, 105 (5), 2034.
- 21) Elkamel A. y Noble R.D., J. Phys. Chem., **1991**, 95, 10076.
- 22) O Parry A. y Evans R., J. Phys. A: Math. Gen., **1992**, 25, 275.
- 23) Albano E.V., Binder K. y Paul W., **1997**, 30, 3285.
- 24) Fisher L.R. y Israelachvili J.N., Nature, **1979**, 277, 548.
- 25) Fisher L.R. y Israelachvili J.N., J. Colloid. Interface Science, **1981**, 80 (2), 528.
- 26) Derjaguin B.V., Acta Phys. Chim., **1940**, 12, 181.
- 27) Evans R. y Marini Bettolo Marconi U., J. Chem. Phys., **1987**, 86, 7138.
- 28) Mayagoitia V. y Kornhauser I., Memorias del VI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, **1980**, 225.
- 29) Bhatia S.K. y Sonwane C.G., Langmuir, **1998**, 14, 1521.
- 30) Philip J. R., J. Chem. Phys., **1977**, 67 (4), 1732.
- 31) Brown A.J., Burgess C.G.V., Everett D.H. y Nuttall S., en Mc Enaney B., Mays T.J., Rouquerol J., Rodríguez-Reynoso F., Sing K.S.W. y Unger K.K. (Eds.), *Characterization of Porous Solids IV*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge Inglaterra, **1997**, ISBN 0-85404-782-4, 421.
- 32) Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **1985**, 81, 2931.
- 33) Barrett E. P., Joyner L. G. y Halenda P. P., J. Amer. Chem Soc. **1951**, 73, 373.
- 34) Foster A.G., Trans. Faraday Soc., **1932**, 28, 645.
- 35) Brunauer S., Emmet P. Y Teller E., J. Amer. Chem. Soc., **1938**, 60, 309.
- 36) Brunauer S., Mikhail R.Sh. y Bodor E.E., J. Colloid Interface Sci., **1967**, 24, 451.
- 37) Laplace P.S., Mecanique Celeste Suppl., **1806**, 10M.

- 38) Gauss C.F., en Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften, Engelmann Leipzig, **1903**, 135.
- 39) Young T., Phil. Trans. Roy. Soc., **1805**, 95, 65.
- 40) Everett D.H. y Haynes J.M., Zeitschrift für Phys. Chem. Neue Folge, **1972**, 82, 36.
- 41) Mayagoitia V. y Kornhauser I., RILEM/CNR Int. Symp. *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*, Milan, J.W. Arrowsmith, Bristol **1984**, paper 001.
- 42) Ionannidis M.A. y Chatzis I., J. Colloid Interface Sci., **1993**, 161, 278.
- 43) Tsakiroglou C.D. y Payakates A.C., J. Colloid Interface Sci., **1991**, 146, 479.
- 44) Mason g. Y Mellor D.W., J. Colloid Interface Sci., **1995**, 176, 214.
- 45) Ionannidis M.A. y Chatzis I., Water Resour. Res., **1993**, 29, 177.
- 46) Bryant S., Mason g. y Mellor D.W., J. Colloid Interface Sci., **1996**, 177, 88.
- 47) Mayagoitia V., en Rouquerol J., Rodríguez-Reynoso F., Sing K.S.W. y Unger K.K. (Eds.), *Characterization of Porous Solids II*, Elsevier, Amsterdam **1991**, 51.
- 48) Kornhauser I., Faccio R.J., Riccardo J.L., Rojas F., Vidales A.M. y Zgrablich G., Fractals, **1997**, 5 (3), 355.
- 49) Everett D.H., en Flood E.A. (Ed.), *The Solid-Gas Interface*, Marcel Dekker, New York **1967**, 2, 1055.
- 50) Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **1988**, 84, 785.
- 51) Mayagoitia V., Gilot B., Rojas F. y Kornhauser I., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **1988**, 84, 801.
- 52) Morioka Y. y Kobayashi J., J. Chem. Soc. Jpn., **1979**, 2, 157.
- 53) Cranston R.W. y Inkley F.A., Adv. Catal., **1957**, 9, 143.
- 54) Felipe C., Tesis de Maestría en Química, UAM-Iztapalapa, México, **1999**.
- 55) Mayagoitia V. y Rojas F., en Mersmann A.B. y Scholl S.E. (Eds.), *Fundamentals of Adsorption III*, The Engineering Foundation, N. Y., **1991**, 563.

- 56) Karnaukhov A.P. y Kiselev A.V., Zh. Fiz. Khim., **1957**, 31, 2635.
- 57) Karnaukhov A.P. y Kiselev A.V., Russian Journal of Physical Chemistry, **1960**, 34, 1019.
- 58) Aristov B.G., Karnaukhov A.P. y Kiselev A.V., Russian Journal of Physical Chemistry, **1962**, 36, 1159.
- 59) Aristov B.G., Karnaukhov A.P. y Kiselev A.V., Russian Journal of Physical Chemistry, **1962**, 36, 1348.
- 60) Aristov B.G., Davydov V.Ya., Karnaukhov A.P. y Kiselev A.V., Russian Journal of Physical Chemistry, **1962**, 36, 1497.
- 61) Karnaukhov A.P. y Kiselev A.V., Russian Journal of Physical Chemistry, **1970**, 44, 1332.
- 62) Ross S. y Olivier J.P., *On Physical Adsorption*, Interscience: New York, **1964**.
- 63) Salmones J., Garcia F.E., Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I., Adsorption, Science and Technology, **1997**, 15 (9), 661.
- 64) Pierce C., J. Phys. Chem., **1953**, 57, 149.
- 65) Lippens B.C. y de Boer J.H., J. Catal., **1964**, 3, 32.
- 66) Lippens B.C. y de Boer J.H., J. Catal., **1965**, 4, 319.
- 67) Shull C.G., J. Amer. Chem. Soc., **1948**, 10, 1045.
- 68) Cranston R.W. y Inkley F.A., Adv. Catalysis, **1957**, 9, 143.
- 69) Pierce C., J. Phys. Chem., **1959**, 63, 1076.
- 70) De Boer J.H., Linsen B.G. y Osinga Th.J., J. Catalysis, **1965**, 4, 643.
- 71) Lecloux A. y Pirard J.P., J. Colloid Inter. Sci., **1979**, 70, 2.
- 72) Salmones J., Esparza J.M., Rojas F., Felipe C., Kornhauser I., Domínguez A., Actas del XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Oporto, Portugal, **2000**.
- 73) Mayagoitia V., Cruz M.J., Rojas F., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **1989**, 85(8), 2071.
- 74) Vidales A.M., Tesis de Doctorado en Física, Universidad Nacional de San Luis, Argentina, **1993**.

- 75) Salmones J., Limón M.T., Navarrete J., Morales J y Acosta D. R., Actas del XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia, España, **1992**, (1), 133-136.
- 76) Arata K., Advances in Catalysis, Academic Press, New York, **1990**, 37, 165-211.
- 77) Valencia O., en Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, ESQUIE, México, **1997**.