

**UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA  
METROPOLITANA**

Casa abierta al tiempo



**División de Ciencias Básicas e Ingeniería**

**“Simulación de Materiales tipo modelo y Dimórficos  
con la teoría de Modelo Dual Sitio-enlace”.**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)**

**PRESENTA EL M en C. GIL CRUZ UBALDO**

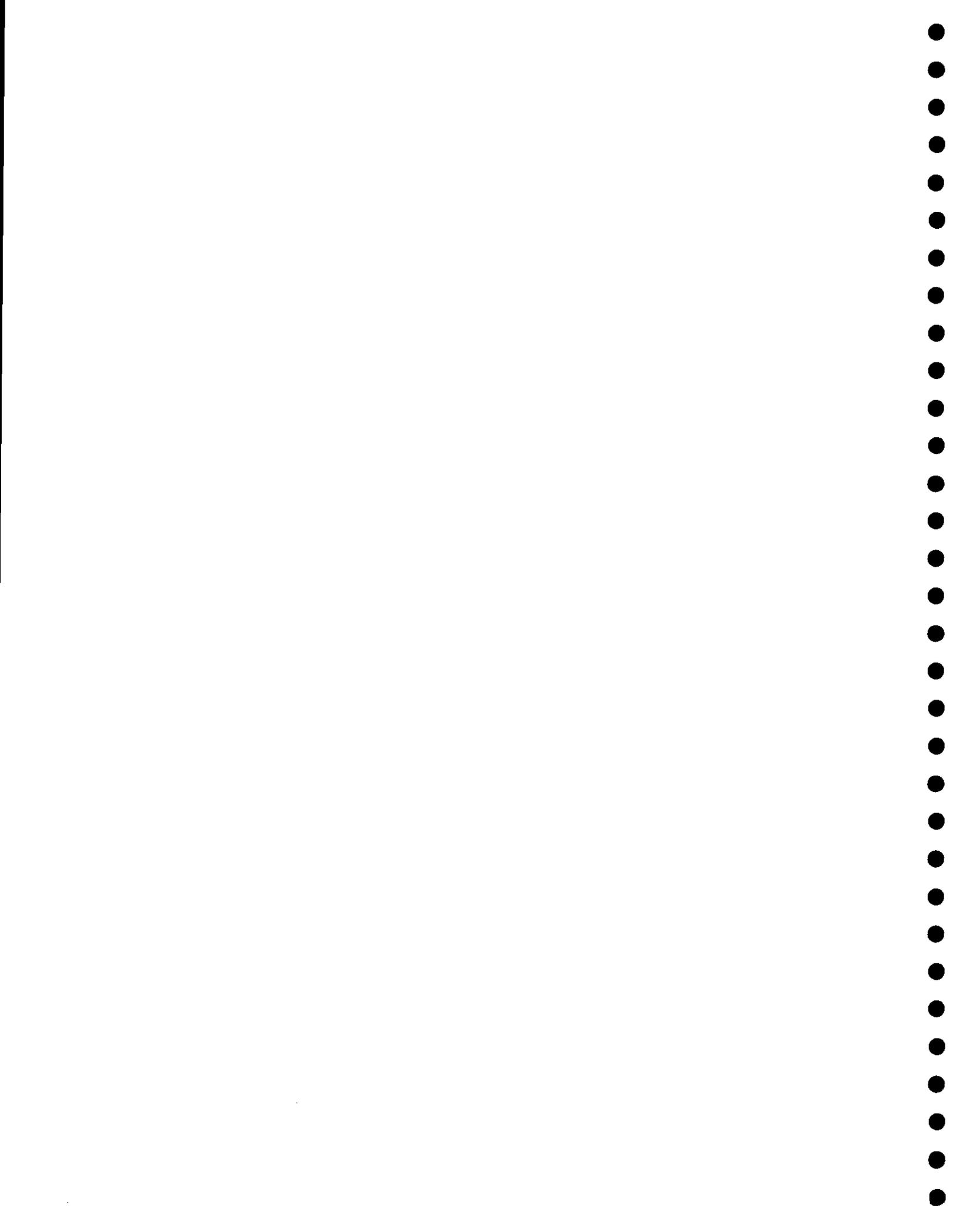
*ASESOR DE TESIS*

**DR. SALOMON CORDERO SANCHEZ**

**MÉXICO D.F**

**FEBRERO DEL 2013**

22/02/13



# INDICE

Pag.

Resumen	2
Objetivo general.	7
Objetivos particulares.	7
<b>1.-Introducción</b>	<b>4</b>
<b>Propiedades Generales y Caracterización</b>	
1.1.- Descripción de Materiales tipo Modelo	7
1.2.- Sorción de Nitrogeno	11
1.3.-CARACTERIZACION A TRAVES DE LA SORCION DE NITROGENO	14
1.4.- FENOMENO DE HISTERESIS	17
<b>Modelo Estructural</b>	
<b>2.- Métodos de Simulación</b>	<b>19</b>
2.1.- Métodos de Monte Carlo	20
2.2.- Modelo Dual de Sitios y Enlaces (MDSE)	23
2.3.- Principio de Construcción (PC)	25
2.4 Redes de Conectividad variable	27
2.5.- Restricciones geométricas	28
2.6.-Aplicaciones del MDSE	29
2.7.- Construcción de redes porosas	30
2.8.-Sorción de Gases en Redes Porosas	31
2.9.- Llenado asistido de enlaces	33
2.10.-Llenado retrasado de sitios	35
2.11.-Efectos de bloqueo	35
2.12.-Simulación de la sorción de N <sub>2</sub> a 76 K en redes porosas	37
<b>Modelado del Tipo SBA-15 y MCM-41</b>	
<b>3.-Estructuración de Materiales Tipo Cilindro</b>	<b>42</b>
3.1.-Algoritmo de Simulación	43
3.2- Redes con Distribución uniforme de tamaños.	43
3.3.-Isotermas de Adsorción	45
3.4.- Independencia de la Porosidad	56
3.5.- Barridos Primarios Ascendentes y Descendentes	58
3.6.- Redes con Distribuciones Gaussianas	60
3.8.- Curvas Límites de Adsorción y Desorción	61

## **Estructuras de Materiales Dimorfitos**

<b>4.-Construcción de sólidos Dimorfitos</b>	<b>65</b>
<b>4.1 Construcción de Redes Dimórficas</b>	<b>66</b>
<b>4.2 Modelo I y Modelo II.</b>	<b>67</b>
<b>4.3.- Modelo I: Distribuciones de Conectividad Local.</b>	<b>69</b>
<b>4.4.-Modelo I: Distribuciones de Probabilidad.</b>	<b>70</b>
<b>4.5.Modelo I: Isothermas y Conectividades.</b>	<b>73</b>
<b>4.6.- Modelo II: Distribuciones de Conectividad Local.</b>	<b>75</b>
<b>4.7.- Modelo II: Distribuciones de Probabilidad.</b>	<b>75</b>
<b>4.8.- Isothermas y Conectividades</b>	<b>78</b>

### **Comparación del Trabajo Realizado con Experimental**

<b>5.-Comparación de los modelos con trabajo experimental</b>	<b>81</b>
<b>5.1 Comparación de isoterma experimental y el Mod IC.</b>	<b>82</b>
<b>5.2 Comparación de isoterma experimental y el Mod IIC.</b>	<b>83</b>
<b>5.3. Comparación de isoterma experimental [1] y el Mod IB.</b>	<b>84</b>
<b>Conclusiones generales</b>	<b>86</b>
<b>Perspectivas</b>	<b>88</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCION	Pag
1.	Material tipo MCM-41	8
1.1.	Arreglo hexagonal de poros en un material SBA-15.	9
1.2.	Arreglo hexagonal de poros en un material SBA-16.	10
1.3.	fotos de microscopia de Material Híbrido	11
1.4.	Isoterma de Sorción	15
1.5.	Tipos de Histéresis Clasificadas por la IUPAC.	16
2	Representación de un sólido y su red porosa.	24
2.1.	Distribuciones $F_b$ , $F_s$ y su traslape $\Omega$ .	24
2.2	Representación de esferas (sitios) y cilindros (enlaces). (a) C=4. (b) C=2 mostrando enlaces cerrados.	28
2.3.	Representación de esferas (sitios) y cilindros (enlaces), (a) Sin Restricción Geométrica, (b) Con Restricción Geométrica.	28
2.4.	Descripción de llenados en estructura MDSE.	34
2.5	Llenado retrasado de sitios. (a) sitio y enlace con capa adsorbida. (b) formación de un menisco continuo dentro del sitio. (c) Llenado del sitio.	35
2.6.	Descripción de Bloqueo de un material.	36
3.	Poros cilíndricos heterogéneos y distribuciones de sitios y enlaces.	42
3.1.	Distribución uniforme de sitios y enlaces.	44
3.1b.	Grafica de longitud de correlación vs traslape.	45
3.2	Ciclos de histéresis para traslapes 0.5 a 1.0. con efecto de apreciar mejor la figura se omiten los casos restantes	47
3.3.	Curvas límites ascendentes (CLA) para traslapes 0.1 a 1.0. con efecto de apreciar mejor la figura se omiten los casos restantes.	47
3.4.	Complejión de dominios en las curvas límites ascendentes a  P=0.73 (sección I, figura 3.3)	48
3.5.	Complejión de dominios en la CLA con P=0.76 (Punto II, figura 3.3).	49
3.6.	Complejión de dominio en CLA con P = 0.80 (sección III, figura 3.3).	49

3.7.	Curvas limites descendentes $\Omega = 0.0, 0.5, 0.9$ .	50
3.8.	Diagramas de complejión de dominio y dibujos en 2D de poros llenos para traslape 0.0. Se indican los tamaños de poro (chico = gris opaco, mediano = gris claro, grande = negro).	51
3.9.	Complejión de dominio y dibujo en 2D de poros llenos para traslape 0.5. Se indican los tamaños de poro (chico = gris opaco, mediano = gris claro, grande = negro).	53
3.10.	Complejión de dominio y dibujo en 2D de poros llenos para traslape 0.0. Se indican los tamaños de poro (chico = gris opaco, mediano = gris claro, grande = negro)	54
3.11.	Histéresis para la Red con $\Omega = 0.0$ , con Subciclos del tipo ABA y CDC.	56
3.12.	Histéresis para la Red con $\Omega = 0.5$ , con Subciclos del tipo ABA y CDC.	57
3.13.	Histéresis para la Red con $\Omega = 0.9$ , con Subciclos del tipo ABA y CDC.	57
3.14.	Barridos Primarios Ascendentes para Diferentes Redes.	58
3.15.	Barridos Primarios Descendentes para Diferentes Redes.	59
3.16.	Isotermas de las Redes Gaussianas Descritas en la Tabla 2.	60
3.17.	Barridos Primarios Ascendentes de $\Omega = 0.0, 0.5, 0.9$	61
3.18.	Barridos Primarios Descendentes de $\Omega = 0.0, 0.5, 0.9$ .	61
3.19.	Diagramas de Complejión de Dominios	63
4	Representación de una Red Cúbica Simple con Sitios y Enlaces	65
4.1.	<i>Distribuciones de Tamaños y Representación del Modelo I.</i>	67
4.2.	Distribuciones de Tamaños y Representación del Modelo II.	68
4.3.	Gráficos de $F(C_i)$ vs $C_i$ del Mod. I.	69
4.4.	Distribuciones de Probabilidad de Tamaños de Sitios con una Conectividad local $C_i$ , $\rho(R_s/C_i)$ . Distribuciones de Probabilidad de Tamaños de Enlaces unidos a Sitios con una Conectividad local $C_i$ , $\rho(R_b/C_i)$ .	70
4.5	Representación Espacial de Conectividades en los Materiales Dimórficos. $C_i=3,4,5 =$ gris opaco, $C_i=2 =$ gris claro, $C_i=6 =$ negro. Se incluyen cortes en 2D.	71
4.6	Tamaño medio de elementos asociados a las conectividades locales 2 y 6, Isotermas, y Diagramas de Complejión de Dominios. Modelo I, presión 0.80.	73
4.7.	Isotermas de BPA y BPD Mod. I.	74
4.8.	Gráficas $F(C_i)$ vs $C_i$ , Modelo II.	75

4.9.	Distribuciones de Probabilidad de Tamaños de Sitios con una Conectividad local $C_i$ , $\rho(R_s/C_i)$ . Distribuciones de Probabilidad de Tamaños de Enlaces unidos a Sitios con una Conectividad local $C_i$ , $\rho(R_b/C_i)$ .	75
4.10.	Representación Espacial de Conectividades en los Materiales Dimórficos. $C_i=3,4,5$ = gris opaco, $C_i=2$ = gris claro, $C_i=6$ = negro. Se incluyen cortes en 2D. Mod. IIA, IIB, IIC.	77
4.11	Tamaño medio de elementos asociados a las conectividades locales 2 y 6, Isotermas, y Diagramas de Complejión de Dominios. Modelo II presión 0.80.	78
4.12.-	Isotermas de BPA y BPD Mod. II.	79
5	Isotermas de Materiales tipo SBA-15 y SBA_16 [1].	81
5.1.	Comparación de isoterma experimental [1] y el Mod IC.	82
5.2.	Comparación de isoterma experimental [1] y el Mod IIC.	83
5.3.	Comparación de BPA experimental [1] y el Mod IIC BPA.	83
5.4.	Comparación de isoterma experimental [1] y el Mod IB.	84

## Resumen

La caracterización de medios porosos se realiza muchas veces con base en la interpretación de datos experimentales provenientes de fenómenos capilares. Con respecto al fenómeno de sorción, la determinación de la distribución de tamaño de poros constituye uno de los parámetros estructurales básicos para caracterizar al medio poroso. Sin embargo, la determinación de los parámetros se encuentra frecuentemente obstaculizada por la aparición de fenómenos fisicoquímicos durante los procesos de sorción. Tales fenómenos pueden ser irreversibles o reversibles y dependen del estado de las entidades porosas respecto a su condición de estar vacías o bien llenas con algún fluido.

Las curvas límites de un ciclo de histéresis correspondientes a un proceso capilar normalmente permiten la determinación de los parámetros estructurales más importantes de un sólido poroso: hasta la fecha poco se ha dicho en cuanto a la congruencia de estos resultados con respecto a los obtenidos a partir de las curvas de barrido, los cuales se pueden trazar dentro del ciclo de histéresis.

Materiales modernos como el SBA-15 y SBA-16 junto a la combinación de los mismos crea materiales de tipo dimórfico, los cuales poseen unas importancias tecnológicas como adsorbentes, catalizadores, filtros y membranas. Para ello es importante conocer los diferentes mecanismos fisicoquímicos que se presentan en la adsorción y condensación de gases en este tipo de materiales de silicio.

No muchos años atrás se asumía que el mecanismo de condensación capilar se podía estudiar a través de una estructura de poros cilíndricos perfectos, estudios recientes han demostrado que estos materiales contienen heterogeneidades microscópicas o defectos morfológicos que afectan el desarrollo correspondiente a la isoterma y con ello el cálculo de la distribución en el tamaño de sus poros.

En este trabajo se estudia con profundidad el efecto de las heterogeneidades microscópicas características de estos materiales, a través de una simulación de tipo Monte Carlo y el Modelo Dual Sitio-Enlace (MDSE) determinando con ello su estructura y el desarrollo de la adsorción de  $N_2$ . Es importante no solo examinar la curva límite de adsorción si no también las curva primaria de barrido, para con ello poder observar los mecanismos fisicoquímicos, en el condensado y evaporado capilar que se llevan a cabo en dichos materiales.

## 1.- Introducción

Los medios porosos desempeñan un papel fundamental en diferentes aplicaciones tecnológicas: principalmente como adsorbentes, catalizadores, filtros, tamices, y en procesos de separación de tipo fisicoquímico [1]. La característica fundamental de estos materiales es su singular estructura, la cual consiste de poros de diferente geometría y tamaño dispersos en una matriz sólida. Grandes avances se han logrado en cuanto a sus aplicaciones y en el campo del diseño de sus texturas, puesto que actualmente existen técnicas científicas novedosas que permiten controlar las porosidades, conectividades, áreas superficiales, tamaño y forma de sus poros. Así es que aparecen materiales modernos tales como los sólidos SBA-15, MCM-41 y SBA-16 [2], etcétera, los cuales podría decirse que son medios porosos hechos a la medida.

En contraste, un avance desigual se ha logrado en el entendimiento de los mecanismos y de los fenómenos fisicoquímicos que se efectúan dentro de los sólidos porosos cuando se tiene un fluido confinado dentro de la fase hueca del material. Es por lo anterior que actualmente constituye un problema abierto, la comprensión de los procesos capilares verificados cuando se lleva a cabo la sorción de gases en estos materiales. Lo anterior resulta fundamental para entender las diferentes formas de los ciclos de histéresis, de gases absorbibles como el  $N_2$  y el Ar, y en consecuencia, interpretar correctamente todos los parámetros estructurales calculados a partir de estos experimentos, tales como la distribución de tamaño de poros, conectividad, área superficial, dimensión fractal, etc. [2].

Diversos fenómenos dificultan el cumplimiento del objetivo anterior; uno de los principales es la condensación y evaporación capilares de gases adsorbidos en sólidos mesoporosos (poros de tamaño entre 20 y 500 Å), el cual contribuye a la aparición del fenómeno de Histéresis. Mencionemos que la presencia de interconexiones entre poros de diferente forma y tamaño dificulta la caracterización de los mecanismos de llenado y vaciado capilar, al aparecer

efectos de red, aunado a las diversas geometrías que adoptan las interfaces líquido-vapor durante los procesos anteriores. Por otra parte, un gas adsorbido sobre las paredes de un sólido, presenta diferentes valores de densidad local, alcanzando un máximo en la región más próxima al sólido, y un punto mínimo, en el centro del poro. Los dos fenómenos anteriores dificultan la predicción de las condiciones exactas en que toma lugar los procesos de llenado y vaciado capilares en una serie de poros interconectados entre sí.

Una forma de avanzar sobre el problema anterior es a través del estudio de un modelo que describa las características más importantes de la complicada estructura de estos materiales. Este modelo debe tomar en cuenta las características topológicas esenciales del material en cuestión, como pueden ser: el tamaño y la forma geométrica de los poros, sus conectividades, la rugosidad de las paredes del sólido, etc. Y que además describa de manera estadística la distribución de tamaños de poros a través del espacio y sus posibles correlaciones espaciales. Con este modelo sería posible predecir y entender la forma como las propiedades texturales de un sólido en cuestión afectarían los diferentes fenómenos de tipo fisicoquímico que ocurren en el interior de los medios porosos cuando toma lugar la sorción de gases. Esto último es uno de los objetivos cruciales en la ciencia de estos materiales [3], y el objetivo fundamental de este trabajo de investigación.

En este trabajo se avanzó en este sentido a partir de los Modelos de representación del espacio poroso por medio de redes; en particular con el Modelo Dual de Sitios y Enlaces (MDSE) y con la ayuda de métodos de Monte Carlo. Es así como pudo representarse un sólido a través de una serie de poros interconectados entre sí con diversos tamaños y formas geométricas variables. Con estas herramientas se generaron materiales en 3-D, partiendo de una forma de modelo simple y generando en ella pequeñas deformaciones las cuales dieron origen a diversos tipos de poros cilíndricos. Posteriormente, se usaron los mismos procedimientos junto con una serie de combinaciones de variables, tales como la conectividad y el traslape para simular sólidos constituidos por una combinación

de dos materiales modelo a los que se les llamo Dimórficos. Finalmente, teniendo el sustrato representado del modo anterior fue posible simular experimentos de sorción de nitrógeno. Esta clase de estudios contribuye al entendimiento de la relación entre la heterogeneidad del espacio poroso de un sólido y el desarrollo de fenómenos capilares durante la sorción de gases.

Así se realizó una interpretación del fenómeno de histéresis, en la sorción de  $N_2$  a 77 K, desde el punto de vista de la relación estructural del sólido con el mecanismo de llenado y vaciado de poros a partir del análisis de tanto las curvas límites, así como los barridos, dentro del ciclo de Histéresis. Aunado a ello se implementaron las ecuaciones de Broekhoff de Boer (BdB), que rigen las condiciones límites de estabilidad para alcanzar el llenado y vaciado capilar en entidades porosas de geometrías diversas. Esto permitió tener una descripción más completa de los procesos de adsorción con respecto a los que se ha hecho hasta la fecha en estudios con redes porosas.

En este trabajo, se realizó finalmente un estudio para establecer un método de descripción detallada de la interacción sólido-fluido, basándose en la teoría del Modelo Dual Sitio-Enlace y el Método de Montecarlo.

De manera particular, este trabajo pretende avanzar en el entendimiento del fenómeno de la histéresis analizando el efecto de la estructura porosa sobre el llenado y vaciado capilar de  $N_2$  a 76 K en materiales tipo modelo. Este reporte se organiza del modo siguiente.

En la sección 1 se describe la teoría y estructuración de los modelos tipo con estructura reconocida a partir de la cual se estudiará la sorción de  $N_2$ . La parte 2 detalla la teorías de modelización a partir de la cual se estudiaron las condiciones de condensación y evaporación capilares. En el apartado 3 se realizan las estructuras de modelado con heterogeneidades con MDSE; en las secciones 4 se realizan materiales de tipo dimórfico a partir de materiales tipo modelo, en la sección 5 se trabaja con los materiales modelados comparándolas con los experimentales, la sección 6 se discuten las Perspectivas.

### **Objetivo general.**

Contribuir al entendimiento de la influencia de la morfología del medio poroso durante el fenómeno de adsorción física de vapores a través del modelado de materiales tipo modelo.

### **Objetivos particulares.**

- 1.-Establecer un método para simular materiales cilíndricos con características reales consistentes en cambios en su sección transversal
- 2.-Simular sólidos porosos constituidos por una combinación de poros cilíndricos y poros tipo tintero: Materiales Dimórficos.
- 3.-Generar isotermas de adsorción de  $N_2$  sobre cada uno de los sólidos anteriores, obteniendo juegos completos de curvas de barrido primario y de barridos subsidiarios dentro del ciclo de histéresis.

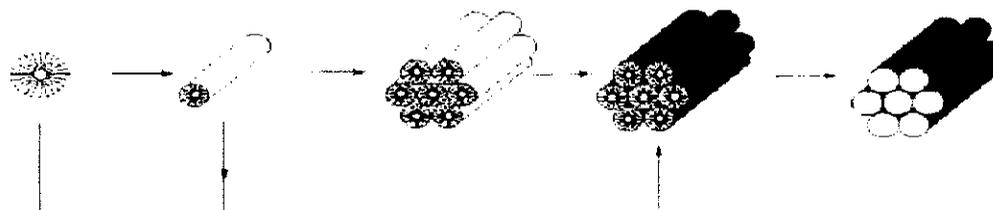
## **1.1.- Descripción de Materiales tipo Modelo**

### **Materiales MCM-41**

Los materiales MCM-41 (Mobil Crystalline Material), ha atraído la atención de diversos grupos de investigación debido a sus características estructurales altamente uniformes. Por ejemplo, se ha reportado que dichos materiales están conformados por un conjunto de poros cilíndricos paralelos entre sí, ordenados de tal forma que forman un arreglo hexagonal y sus diámetros de poros son uniformes los cuales van de los 3 a los 5 nm con radios de lo 15 a 20 nm.

En cuanto a sus reactivos de partida utilizados en la síntesis de estos materiales, se encuentra reportado que son básicamente 4 sustancias necesarias [45]; el agua, un surfactante, la fuente que proporciona la matriz sílice y un catalizador. Con respecto a la naturaleza química de la fuente de sílice utilizada, en cada caso se requieren diferentes condiciones de síntesis, por ejemplo si se utilizan fuentes de sílice no molecular, es necesario trabajar en condiciones hidrotérmicas y con temperaturas entre 75 a 180 °C.

Por otra parte si se utilizan fuentes de sílice molecular, tales como el tetraetoxisilano (TEOS), se realiza a temperatura ambiente. En la mayoría de los casos se utilizan para la elaboración del MCM-41 sales cuaternarias de amonio [46]



**Figura 1. Material tipo MCM-41**

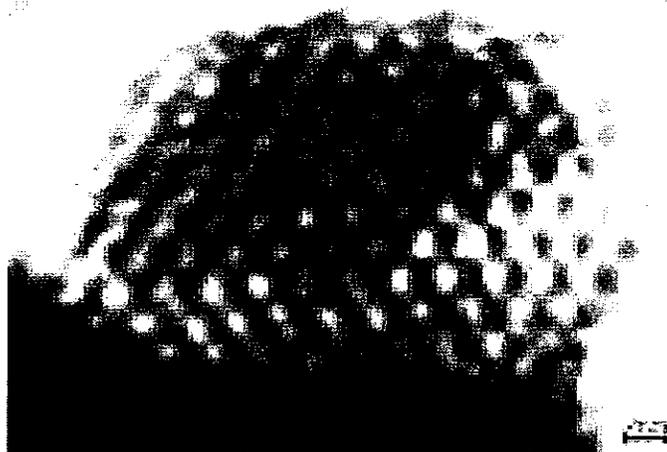
### **Materiales SBA-15**

La estructura porosa de los materiales SBA-15 (SBA = Santa Bárbara, Campus de la Universidad de California donde se realizó la primera síntesis de estos substratos), es muy similar a la de los sólidos MCM-41, es decir está constituida por poros cilíndricos formando el mismo un arreglo hexagonal de estos materiales. Véase la Figura 1.1. Tanto los materiales tipo MCM-41, como los SBA-15, pueden ser analizados mediante técnicas complementarias tales como los rayos X, microscopio electrónico de barrido que permiten determinar algunos parámetros estructurales tales como el espesor de las paredes porosas, la distancia entre centros de poros adyacentes y el diámetro de poros.

Este aspecto se debe a su arreglo hexagonal uniforme muy parecido al MCM-41 pero con pequeños conductos que comunican a los cilindros y representa ventajas con respecto a otros materiales no ordenados, ya que estos resultados permiten comparar la validez de las metodologías desarrolladas sobre las técnicas de sorción de vapores.

Stucky [48-49] y colaboradores han hecho notables contribuciones en la síntesis de materiales SBA-15 utilizando copolímeros en tribloques, del tipo  $EO_nPO_mEO_n$  (EO: óxido de polietileno- PO: óxido de polipropileno), y surfactantes oligoméricos junto con el copolímero en tribloque denominado Pluronic P123.

La aparición durante los últimos 14 años de materiales porosos de forma regular tales como los materiales SBA-15 y MCM 41 ha permitido evaluar la capacidad con tamaño de poro de 6 a 8 nm y los radios de estos de lo 20 a 40nm.



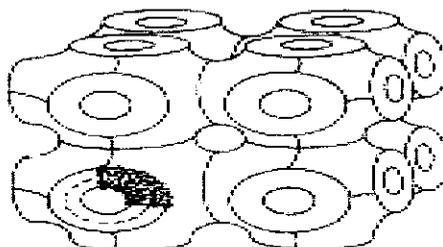
**Figura 1.1. Arreglo hexagonal de poros en un material SBA-15.**

### **Materiales SBA-16**

La estructura porosa de estos materiales, es el resultado de un arreglo regular de cavidades esféricas uniformes comunicadas entre si por ventanas pequeñas [50-51], los agentes que lo forman son un conjunto de micelas esféricas y con la adición de TEOS, se logra la formación de la matriz sólida alrededor de ellas. Se ha reportado que las micelas son atrapadas dentro del gel resultante durante la etapa de condensación de los silicatos, y de manera similar a los materiales MCM-41 y SBA-15, estas pueden ser extraídas mediante la calcinación.

La estructura porosa resultante ha sido denominada con la palabra: cage-like y consiste de cavidades esféricas de tamaños uniformes de aproximadamente 6-10 nm, en diámetro y formando un arreglo cúbico centrado en el cuerpo. Estas cavidades están interconectadas a través de ventanas sin volumen de tamaños entre 2.0 a 2.5 nm. Los materiales de partida son copolímeros en tribloques tipo: óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno y TEOS. La ventaja que representan estos materiales se debe a que son ejemplo claro del Tipo 1 de estructura porosa, de la clasificación Mayagoitia [52].

Estos sitios (cavidades huecas) de gran tamaño, se encuentran conectadas entre si a través de enlaces muy pequeños, sus propiedades de adsorción de estos materiales permiten realizar, sin ambigüedades el calculo de la Distribución de Tamaño de Poro asociada con el tamaño de las cavidades esféricas, aunque el tamaño de las ventanas no es accesible por medio de sorción de vapores.



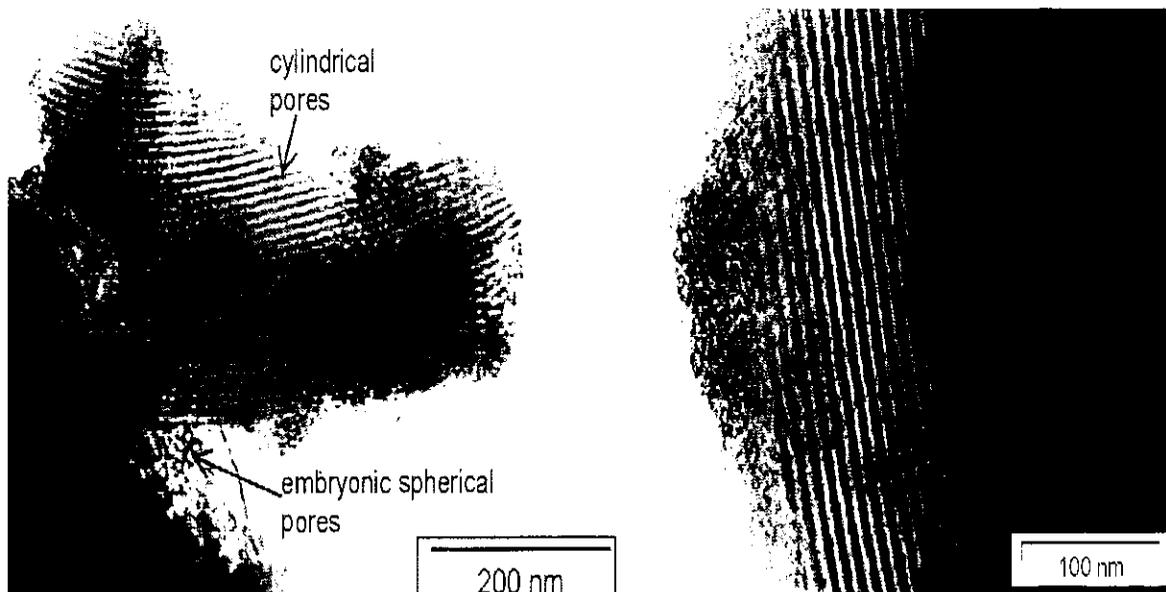
**Figura 1.2. Arreglo hexagonal de poros en un material SBA-16.**

### **Materiales Híbridos**

Se denomina material híbrido a cualquier material orgánico-inorgánico ó sistema biomineral en el que por lo menos uno de los componentes, orgánico-inorgánico, está presente con un tamaño nanométrico. Los componentes que constituyen los híbridos podrían ser moléculas, oligómeros, polímeros, agregados e incluso partículas. Por consiguiente son considerados como nanocompositos ó incluso compuestos a nivel molecular. El concepto de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos surge con el fin del siglo XX, abriendo así, en el inicio del presente siglo, un enorme y novedoso campo de estudio, prometiando nuevas aplicaciones en diversos campos de investigación como la óptica, electrónica, catálisis, nanotecnología, etc. [57]

Bajo este mismo contexto se presentan materiales de tipo dimórfico, los cuales son constituidos por dos o mas tipos de materiales modelo estructurado geoméricamente diferentes uno de otro, pero coexistiendo en la misma matriz sólida. Un ejemplo concreto es aquel en donde se generan dos tipos de materiales como lo son un SBA-15 y un SBA-16, dos materiales con forma geométrica totalmente diferente, el SBA-15 de forma cilíndrica y el SBA-16 de forma tipo tintero, ensambladas para crear un material dimórfico, con diferentes

estructuraciones por la combinación en porcentaje de cada uno de los materiales en cuestión.



**Figura 1.3.- fotos de microscopia de Material Híbrido**

### **1.2.- Sorción de Nitrógeno**

Cuando un sólido poroso, como por el ejemplo un carbón es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una temperatura y presión determinadas, el sólido comienza a adsorber al gas. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido y una disminución de la presión. Esto continúa hasta que luego de un tiempo la presión se estabiliza en un valor dado y el peso del sólido alcanza su valor máximo. A partir de la caída de la presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente y utilizando la ley del gas ideal podemos determinar la cantidad del gas adsorbido.

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas, básicamente estas fuerzas son de dos tipos físicas y químicas, lo que da lugar a la fisisorción y quimisorción. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo Van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos.

El **proceso de sorción de nitrógeno** es un fenómeno capilar conformado por los **procesos de adsorción y desorción** que consisten en hacer condensar y evaporar el nitrógeno, con la ayuda de la capilaridad, dentro de un sólido poroso, mediante un aumento o disminución de la presión respectivamente, a temperatura constante. La adsorción se ha estudiado tanto experimental como teóricamente mediante la simulación molecular [4-8], la teoría de los funcionales de la densidad [11- 13] y el modelo dual de sitios y enlaces (MDSE) [14- 16]. La adsorción ocurre porque existe un equilibrio dinámico entre el gas o vapor y la superficie del sólido con el cual está en contacto [17]. Este equilibrio consiste en la acumulación de las moléculas del gas o vapor (llamado **adsorbible** antes de adsorberse y **adsorbato** una vez adsorbido) en la superficie del sólido (**adsorbente**). En la adsorción se forma una capa de adsorbato sobre el adsorbente. El proceso de adsorción continúa mientras la capa adsorbida no esté en equilibrio termodinámico con el gas o vapor con el que se encuentra en contacto.

La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa  $m$  de la muestra, y depende de la temperatura  $T$ , la presión  $p$  del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. Con lo que si  $n$  es la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo del sólido tenemos que:  $n=f(p, T, gas, sólido)$ , para un gas adsorbido sobre un determinado sólido manteniendo la temperatura constante, se tiene que.  $n=f(p)_{T, gas, sólido}$ , si la temperatura es mantenida por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor se puede escribir :  $n=(p/p_0)_{T, gas, sólido}$ .

Consideremos ahora el proceso de la condensación capilar, para un líquido  $\alpha$  en equilibrio con su vapor  $\beta$  a temperatura  $T$  constante, la condición de equilibrio mecánico esta dado por la ecuación de Laplace:

$$p^\beta - p^\alpha = \frac{2\gamma}{r_m} \quad (1)$$

donde  $r_m$  = radio de curvatura y  $\gamma$  = tensión superficial.

Considerar ahora el efecto de un cambio diferencial a  $T$  constante se obtiene:

$$dp^\beta - dp^\alpha = d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) \quad (2)$$

En el equilibrio químico se debe cumplir que.  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ , donde  $\mu$  es el potencial químico, Además  $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$ . En general cada fase coexistente estará gobernada por una ecuación de Gibbs-Duhem:

$$s^\alpha dT + v^\alpha dp^\alpha + d\mu^\alpha = 0 \quad (3)$$

$$s^\beta dT + v^\beta dp^\beta + d\mu^\beta = 0 \quad (4)$$

Donde  $s^\alpha, s^\beta$  y  $v^\alpha, v^\beta$  son las entropías y los volúmenes molares respectivamente. Como estamos trabajando a T constante se puede hacer:

$$v^\alpha dp^\alpha = v^\beta dp^\beta \quad (5)$$

Entonces: 
$$dp^\alpha = \frac{v^\beta}{v^\alpha} dp^\beta \quad (6)$$

se puede escribir: 
$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = \frac{v^\alpha - v^\beta}{v^\alpha} dp^\beta \quad (7)$$

Como el volumen molar del líquido  $v^\alpha$ , es muy pequeño en comparación con el del vapor, y suponiendo que el vapor  $\beta$  se comporta como un gas ideal se obtiene:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = -\frac{RT}{v^\alpha} \frac{dp^\beta}{p^\beta} \quad (8)$$

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = -\frac{RT}{v^\alpha} d \ln p^\beta. \quad (9)$$

Integrando desde una superficie plana a ( $r_m = \infty, p = p_0$ ) hasta una superficie curva a ( $r_m, p$ ) se tendría:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma v_l}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (10)$$

donde  $v_l$  = volumen molar del liquido y así se obtiene la ecuación elemental de Kelvin.

La relación entre la presión de condensación (o evaporación) y el radio del poro (geometría cilíndrica) para la sorción de nitrógeno esta dada por la ecuación de Kelvin:

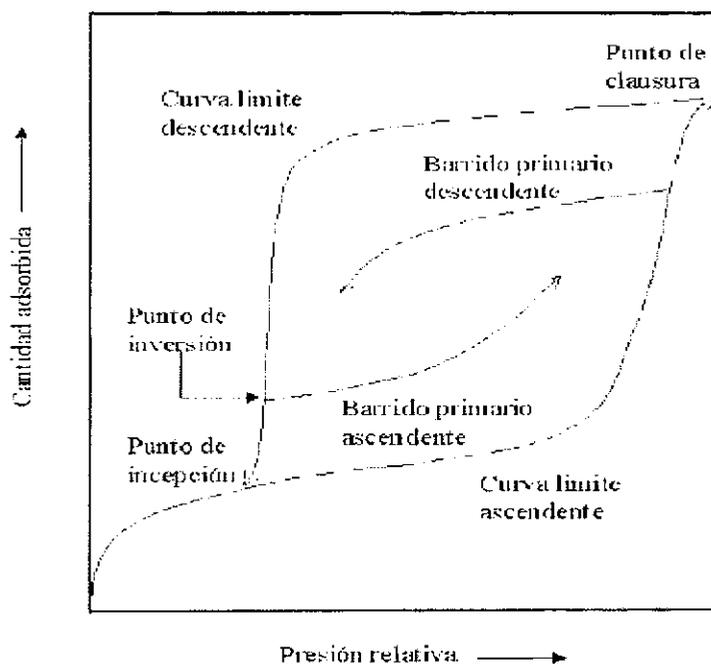
$$r = \frac{-2 \gamma_{N_2(l)} V_{N_2(l)}}{R_g T \ln(p / p^0)} \quad (11)$$

Donde:  $r$  es el radio del poro,  $p$  es la presión del sistema,  $p^0$  es la presión de saturación del vapor de nitrógeno,  $\gamma_{N_2(l)}$  y  $V_{N_2(l)}$  son la tensión superficial y el volumen molar, respectivamente, de nitrógeno líquido,  $R_g$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura.

La desorción puede considerarse como el proceso "inverso" de la adsorción; en el sentido de desprendimiento o rechazo por parte de la superficie del sólido sobre las moléculas de adsorbato mediante una disminución de la presión del adsorbible. Generalmente, la isoterma genera un ciclo de histéresis delimitado por una curva limite ascendente (**CLA**) (relativa a la adsorción) y una curva limite descendente (**CLD**) (relativa a la desorción) [18,19], Un infinito numero de trayectorias se pueden crear dentro del ciclo de histéresis, unas de ellas la de barrido primario descendente (**BPD**), la cual se origina al aplicar disminución de la presión en algún punto de la curva limite ascendente; otra principal es el barrido primario ascendente (**BPA**), que se origina al incrementar la presión en algún punto de la curva limite descendente. Véase la figura 1.4

### **1.3- Caracterización a través de la Sorción de Nitrógeno**

La adsorción física de un gas es el camino más utilizado para caracterizar las propiedades estructurales de materiales porosos. Propiedades físicas, como el área superficial y la distribución de tamaños de poro, se pueden calcular a través de la isoterma de sorción.



**Figura 1.4.- Isoterma de Sorción**

La sorción de gases es una técnica importante para determinar la morfología de materiales micro y mesoporosos. El mecanismo de adsorción en materiales mesoporosos consiste primeramente, en la formación de la monócapa en la superficie del sólido, seguida por la creación de multicapas para finalmente llegar hasta la condensación capilar (el llenado total de cada poro), los datos en esta última región son usados para los análisis de la distribución de tamaño de poro.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET [55], basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monócapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción [53].

Las consideraciones generales de la teoría BET son: (i) no existen sitios preferenciales de adsorción; (ii) no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas; y, (iii) Las fuerzas de condensación son dinámicas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma lineal habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[ \frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (12)$$

En donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión parcial P de adsorbato, P<sub>0</sub> es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K, V<sub>m</sub> es el volumen de gas requerido para formar una monócapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. C y V<sub>m</sub> se determinan a partir de un ajuste gráfico de la ec. anterior.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monócapa (V<sub>m</sub>), se obtiene a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m N_o a}{M} \quad (13)$$

Donde N<sub>o</sub> = es el número de Avogadro, M = es el volumen molar del gas y a = es el área ocupada por cada molécula de N<sub>2</sub> adsorbida (0.162nm<sup>2</sup>).

Comúnmente existen dos principales tipos de isotermas de adsorción que caracterizan a los materiales mesoporosos, las cuales son de los tipos BET IV y V, estas se ubican en un intervalo de tamaños de poro correspondiente a 2-50 nm.

Estos tipos de isotermas exhiben tres tipos de ciclos de histéresis primordialmente y clasificadas por la IUPAC como tipos H1, H2 y H3. Véase la figura 1.5

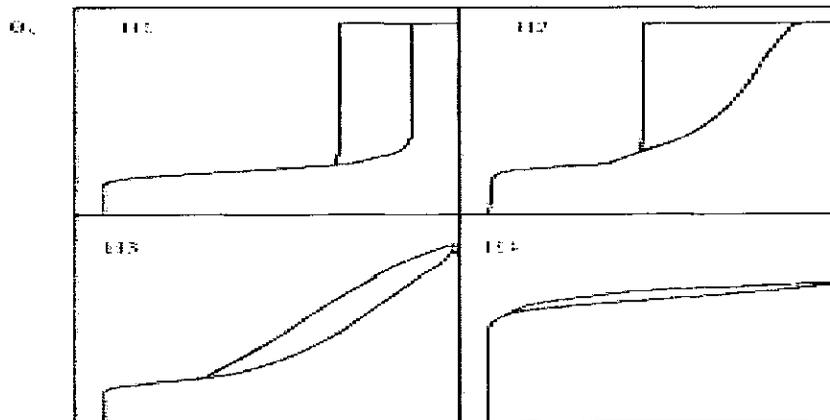


Figura 1.5.- Tipos de Histéresis Clasificadas por la IUPAC.

Las limitaciones actuales para caracterizar medios porosos, a partir de la adsorción de gases, quedan en evidencia al examinar la forma en como es comúnmente calculada la distribución de tamaño de poros. No obstante que este último parámetro es de gran importancia, generalmente se asume que la estructura porosa se encuentra formada por cilindros no interconectados entre sí, con la finalidad de poder calcular de manera sencilla la distribución de tamaños de poros a partir de los datos de sorción de una isoterma. Ejemplo de lo anterior es el método propuesto por Joyner y Halenda [28]. Esta gran simplificación de la forma de los poros pone de manifiesto, alguna de las dificultades actuales para estudiar de un modo realista y coherente la estructura de sólidos porosos.

#### **1.4- Fenómeno de Histéresis**

El ciclo de histéresis puede exhibir una amplia variedad de formas, algunas de las cuales fueron descritas anteriormente por de Boer [23]. La histéresis puede explicarse a partir diferentes mecanismos [24-26]. A continuación se detallan algunos de estos.

La isoterma de adsorción para gases en adsorbentes mesoporosos exhibe histéresis entre las curva de adsorción y desorción, esta histéresis esta asociada con el fenómeno de condensación y evaporación capilar, por el cual a baja densidad la fase vapor del adsorbato se condensa a su fase líquida a un potencial químico menor al correspondiente a una fase no confinada. También se argumenta que la histéresis es causada, por la existencia de estados metaestables análogos al líquido enfriado y al vapor sobrecalentado estados encontrados en el volumen del sistema cuando la nucleación es suprimida.

La cavitación en todo sistema es precedido por la formación de un núcleo crítico en un líquido metaestable, fluctuaciones espontáneas en el fluido crea vacíos entre moléculas (cavidades), cavidades pequeñas aumentan hasta un tamaño crítico y colapsan en un estado líquido precediendo con esto a la fase vapor. La histéresis puede deberse a la aparición de estados metaestables que

favorecen la creación súbita de burbujas dentro de la fase líquida durante la desorción, dicho fenómeno se le conoce como cavitación. [27]

El fenómeno de histéresis de sorción se ha vinculado tradicionalmente con dos fuentes principales la: "histéresis de poro" y la "histéresis de red":

Histéresis de poro: Esta se debe a las diferentes formas geométricas de los meniscos (interfases líquido-vapor) durante la condensación y la evaporación capilar. En este sentido con poros de geometría cilíndrica la histéresis se debe a la forma de los meniscos durante la adsorción (cilíndrica) y la desorción (hemisférica). [29]. Consideremos ahora un poro cilíndrico abierto a sus extremos. Debido a su geometría la condensación tiende a ser nucleada por la película del gas adsorbido sobre las paredes del poro y la forma del menisco será cilíndrica durante la condensación, de modo que  $r_1 = r_k, r_2 = \infty$ , y  $r_m = 2r_k$ . con lo que la condensación se producirá a una presión: Modifica de  $r_1 = \infty$  a  $r_2 = \infty$

$$\left[ \frac{P}{P_0} \right] = e^{\frac{C}{r_k}} \quad (17)$$

En cambio, la evaporación del poro tomará lugar desde los extremos del cilindro, en donde los meniscos son hemisféricos, por lo que el interior del poro se evaporará a una presión:

$$\left[ \frac{P}{P_0} \right] = e^{\frac{2C}{r_k}} \quad (18)$$

La cual es distinta a la presión de condensación y en consecuencia se formará el ciclo de histéresis.

Todos los métodos convencionales para el cálculo de la distribución del tamaño del poro asumen que, los procesos fisicoquímicos que ocurren en el llenado-vaciado de un poro son completamente independientes de aquellos que

ocurren en los poros vecinos. A partir de un estudio exhaustivo de curvas de barrido, elaborado por Everett se llegó a la conclusión de que por el contrario, durante la etapa de desorción, para que un determinado poro pueda evaporarse a una cierta presión debe, además de tener el radio de Kelvin necesario, contar con un camino libre de fluido condensado de modo que pueda llegar al exterior de la muestra en contacto con la fase gaseosa y así poder desorberse. Es decir, la desorción de un poro depende del estado de sus poros vecinos, la probabilidad que tal camino exista dependerá de la cantidad de fluido condensado que aún permanezca en el sólido, lo que da lugar al llamado efecto de Bloqueo de Poros. [28]. Dada la importancia de este efecto para este trabajo se discutirá a detalle en secciones adelante.

El origen de la histéresis se debe a diversos factores, en particular la geometría de poro puede ser responsable de la aparición del lazo de histéresis, así como el efecto de bloqueo de poros durante la evaporación capilar también puede provocar que el ciclo de adsorción-desorción no sea reversible, estos son los factores más comunes e importantes.

Existen otros menos frecuentes que también pueden provocar la histéresis como: cambio de ángulo de contacto de las interfases sólido-liquido-vapor, efecto de la tensión del líquido, rugosidad, deformación del sólido, etc. Tratar de describir la forma en que todos los posibles factores pueden influir es una tarea ardua y en algunos casos de poca utilidad, lo mejor es considerar las contribuciones más importantes.

## **2.- Métodos de Simulación**

El problema existente con los sólidos reales y en particular con su superficie es que no es posible conocer de manera absoluta sus características. En cambio, cuando se utilizan modelos se tiene una aproximación al conocimiento de las propiedades de superficie y de esta manera se pueden analizar en condiciones controladas cada una de las variables que afectan el comportamiento del sistema. Con la combinación de los datos simulados y experimentales, se puede encontrar

la relación que existe entre el comportamiento de la fase adsorbida con las características superficiales de los sólidos. Si bien este proceso implica un buen número de simulaciones y su posterior integración, el tiempo de cálculo es muy bajo comparado con el tiempo equivalente de laboratorio lo cual se traduce en reducción de costo económico y ambiental.

Los métodos de simulación más utilizados en la actualidad para el estudio de los procesos de adsorción son: Monte Carlo; Dinámica Molecular y la teoría de Funcionales de la Densidad [30,31]. Los métodos de dinámica molecular se basan en la resolución de problemas de N-partículas de la mecánica clásica, en función del tiempo, mientras que el método Monte Carlo se basa en la integración de las ecuaciones de la mecánica estadística, mediante el cálculo de las propiedades de interés para un número grande de puntos del espacio de fase considerando los puntos aleatoriamente seleccionados y el correcto promedio de la propiedad. Los cálculos utilizando teoría de funcionales de la densidad se basan en la termodinámica de la interacción entre moléculas de adsorbato y adsorbente utilizando las ecuaciones de la mecánica estadística y evaluando la densidad de partículas a medida que se cambia la distancia a la superficie con la que esta interactuando.

### **2.1.- Métodos de Monte Carlo**

Muchas de las propiedades de equilibrio de un sistema involucran promedios sobre alguna función de coordenadas moleculares  $A(x^n)$ ; donde  $x^n = x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n$  representan las coordenadas de las moléculas (o partículas) 1,2,3,...,i,...,n;. Tales promedios se pueden escribir como una integral sobre la función de distribución apropiada. En las simulaciones de Monte Carlo el valor promedio se aproxima generando un gran número de configuraciones moleculares de prueba  $x^n$ , y reemplazando las integrales por sumas sobre un número infinito de configuraciones. La forma más confiable de hacerlo es elegir la configuración  $x^n$  aleatoriamente, de manera que se obtenga la ecuación:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_j A(j) \exp\left[-U \frac{(j)}{K_B T}\right]}{\sum_j \exp\left[-U \frac{(j)}{K_B T}\right]} \quad (19)$$

donde  $U = \text{potencial}$ ,  $K_B = \text{Cte. Boltzmann}$ ,  $T = \text{temperatura}$ .

En esta ecuación las sumas se hacen sobre distintas configuraciones  $j$ . Aunque este método podría dar la respuesta correcta si el número de configuraciones, probadas es suficientemente grande, éste no trabaja bien en la práctica debido a que la inspección al azar comúnmente produce muchas configuraciones en las cuales la energía potencial intermolecular es positiva (repulsiva), así que el factor de Boltzmann es pequeño y la configuración hace una pequeña contribución al promedio. Esto es particularmente válido para sistemas densos, porque la puesta al azar de las moléculas induce una sobre posición molecular lo cual es altamente improbable en un sistema real. Con el objeto de mejorar la eficiencia del cálculo, es necesario adoptar un sistema de inspección de algún tipo, usualmente llamado muestreo por importancia (o inspección).

Así, las configuraciones probadas más a menudo son aquellas que contribuyen más al promedio de la ecuación anterior, la aproximación más común usa el procedimiento de inspección de Metrópolis [30,31]. Para muchas propiedades  $A$ , la integral de la ecuación será significativa cuando el factor de Boltzmann:

$$\exp\left(\frac{-U}{K_B T}\right) \quad (20)$$

Sea alto. El esquema Metrópolis es tan ordenado que las configuraciones son probadas con probabilidades proporcionales al factor de Boltzmann, para tal esquema el promedio de la ecuación puede aproximarse a:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} A(j) \quad (21)$$

Donde  $n_c$  número total de configuraciones generadas y evaluadas.

El método para poner en práctica la probabilidad de la transición Metrópolis, en el conjunto canónico, es el siguiente: a una de las moléculas  $i$  se le induce a un desplazamiento aleatorio  $\Delta r$  de su posición inicial a una nueva posición dentro de una esfera de radio  $L$ , centrado en la posición original de la molécula  $i$ ; se tiene libertad de elegir algún valor apropiado de  $L$ . Si  $L$  es muy pequeño muchas de las configuraciones probadas serán rechazadas, pero esto no podría mostrar todas las configuraciones posibles, mientras que si  $L$  es muy grande de la mayoría de las configuraciones probadas serán aceptadas. A menudo  $L$  se ajusta de manera que cerca del 50% de los ensayos sean aceptados.

Una vez que el movimiento se ha hecho, la energía potencial intermolecular inicial  $U_i$  se calcula junto con el cambio en el potencial,  $\Delta U = U_f - U_i$ ,  $U_i$  = energía potencial inicial y  $U_f$  = energía potencial final, si  $\Delta U$  es negativo entonces el movimiento se acepta, si  $\Delta U$  es positivo entonces el movimiento se acepta con la probabilidad:

$$P_{mov} = \min \left[ 1, \exp\left(\frac{-\Delta U}{K_B T}\right) \right] \quad (22)$$

La decisión para aceptar o rechazar el movimiento en el segundo caso se hace asignando un número al azar  $\zeta$ , en el intervalo de 0 a 1 si:

$$\zeta \leq \exp[-\Delta U / K_B T] \quad (23)$$

El movimiento se acepta; de otro modo se rechaza, entonces el antiguo estado  $m$  es de nuevo tomado como la nueva configuración de la serie. Después de un periodo de espera para que los ensayos alcancen el equilibrio (comúnmente de  $10^5$  a  $10^6$  configuraciones) se lleva a cabo el promedio para obtener las propiedades sobre una serie subsiguiente de configuraciones cuya extensión esta

normalmente entre  $(1-10) \times 10^6$  configuraciones. El método descrito anteriormente, ya está extendido para los demás conjuntos de variables independientes.

En el ensamble Macrocanónico ( $\mu, V, T$ ), como el número de moléculas no es una variable fija, éste varía durante el transcurso de la simulación y se puede obtener información acerca del número promedio de partículas en el sistema como una función de las condiciones externas. En este ensamble además de que las partículas presentes en el sistema se pueden mover y evaluar, la probabilidad de aceptar el movimiento según la regla de aceptación,  $P_{mov}$ , también se crean y se destruyen partículas en el sistema cuyas probabilidades de aceptación están dadas por:

$$P_{crea} = \min \left[ 1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp((\mu - \Delta U)/k_B T) \right] \quad (24)$$

Probabilidad de aceptar la creación.

$$P_{dest} = \min \left[ 1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp((\mu - \Delta U)/k_B T) \right] \quad (25)$$

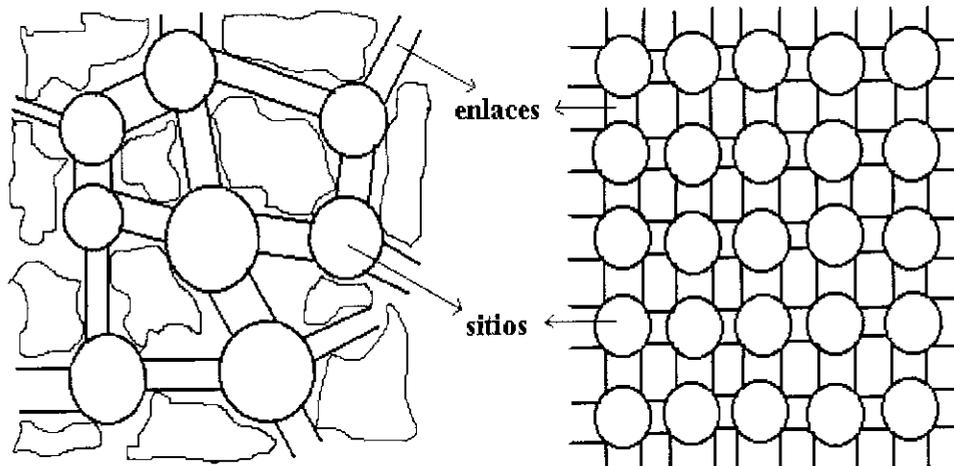
donde  $\mu$  = Potencial químico,  $V$  = volumen,  $N$  = Numero de partículas,  $\Lambda$  = Longitud de onda Térmica.

## 2.2.- Modelo Dual de Sitios y Enlaces (MDSE)

En este trabajo se trata de mostrar una visualización general de una estructura porosa empleando para ello el **Modelo Dual de Sitios y Enlaces (MDSE)** [34]. Con este modelo se tiene la ventaja de poder describir dentro de un marco teórico general la estructura de diferentes tipos de materiales, aunque se tiene la desventaja de perder detalles.

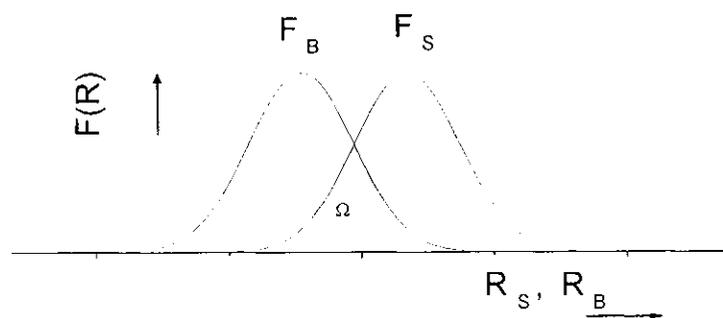
El MDSE considera que el espacio hueco está conformado por dos tipos de elementos vacíos interconectados entre sí: los sitios y los enlaces. Un sitio es una cavidad o antro en donde confluyen uno o más enlaces, los cuales son pasajes o ventanas que comunican a uno o más sitios. A partir de las propiedades topológicas de estos dos elementos, estos pueden caracterizarse por medio de los

parámetros  $R_s$  y  $R_b$ . Para los sitios,  $R_s$  corresponde al radio de la esfera inscrita dentro del sitio; en tanto que para los enlaces,  $R_b$ , se considera como el radio del círculo inscrito en la sección mínima transversal del pasaje o ventana. Con el fin de simplificar las cosas podemos asumir que un sitio se representa como una esfera de radio  $R_s$  y un enlace, dada su función de pasaje, como un cilindro de radio  $R_b$ . Dado que estos dos elementos se encuentran interconectados entre sí, una estructura porosa puede imaginarse como una serie de esferas y cilindros de diferente tamaño conectados entre sí a través del espacio. Véase la figura 2.



**Figura 2.- Representación de un sólido y su red porosa.**

Entonces, dos distribuciones de tamaño, en lugar de una, caracterizan el espacio poroso, una para los sitios,  $F_s(R_s)$ ; y otra para los enlaces,  $F_b(R_b)$ .



**Figura 2.1. Distribuciones  $F_b$ ,  $F_s$  y su traslape  $\Omega$ .**

Entonces, la probabilidad de encontrar un sitio de tamaño menor o igual a  $R_s$  está dada por:

$$S(R_s) = \int_0^{R_s} F_s(R_s) dR_s \quad (26)$$

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

$$B(R_b) = \int_0^{R_b} F_b(R_b) dR_b \quad (27)$$

Gráficamente,  $S(R_s)$  y  $B(R_b)$  representan, respectivamente, el área bajo la curva en una grafica de las funciones de distribución de tamaños de elementos  $F_s(R_s), F_b(R_b)$  vs.  $R_s, R_b$  desde cero hasta el valor,  $R_s$  ó  $R_b$ .

Cuando las funciones de distribución de sitios  $F_s(R)$  y enlaces  $F_b(R)$  se intersectan, se observa un área en común, la cual se conoce como traslape y se denota con la letra griega  $\Omega$ . Véase la figura 2.1.

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

### **2.3.- Principio de Construcción (PC)**

*“El tamaño de un sitio debe ser más grande o al menos igual al tamaño de cualquiera de sus enlaces a los que se encuentra conectado, o recíprocamente, un enlace debe ser menor o cuando mucho igual al tamaño de cualquiera de los sitios que comunica”.*

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 la forma de las distribuciones de sitios y de enlaces. Establece que se debe tener un número suficiente de enlaces de tamaños adecuados para

que puedan ser conectados a todos los sitios, pertenecientes a una distribución de tamaños dada. De manera matemática la 1ª Ley se puede escribir como:

**Primera ley:**

$$B(R) \geq S(R) \quad \forall R \quad (28)$$

Gráficamente, la primera ley implica que la distribución normalizada de tamaños de enlace siempre debe de ubicarse a la izquierda o al menos totalmente traslapada con la distribución de tamaños de sitios. Si la condición anterior se cumple se garantiza un número suficiente de enlaces para conectar todos los sitios de la red porosa.

Aun cuando se tenga una colección apropiada de sitios y de enlaces, tanto en tamaño como en número, el PC puede ser violado si existiese un traslape ( $\Omega$ ), entre las distribuciones de ambos elementos, puesto que si se observara la situación anterior se tendría un cierto número de sitios con tamaño menor al de ciertos enlaces, los cuales pudieran encontrarse conectados entre sí, violando de este modo el PC. En forma natural, surge una correlación entre tamaños de elementos vecinos, que implica que los eventos de encontrar un sitio de tamaño  $R_s$ , conectado a un enlace de tamaño  $R_b$ , no son independientes [35-37].

La presencia de una correlación espacial conduce a la formulación de una segunda ley, que matemáticamente se expresa como:

$$\text{Segunda ley: } \phi(R_s, R_b) = 0 \quad \forall R_s < R_b \quad (29)$$

La función de correlación  $\phi(R_s, R_b)$  es una de las aportaciones más importantes de la teoría dual. La expresión general más verosímil para esta función está dada por la siguiente ecuación [34]:

$$\Phi(R_s, R_b) = \frac{\exp\left[-\int_{S(R_b)}^{S(R_s)} \frac{dS}{B-S}\right]}{B(R_s) - S(R_s)} = \frac{\exp\left[-\int_{B(R_b)}^{B(R_s)} \frac{dB}{B-S}\right]}{B(R_b) - S(R_b)} \quad (30)$$

La ecuación anterior toma el valor cero para la probabilidad de hallar un sitio cuyo tamaño sea menor al de cualquiera de sus enlaces. Asimismo toma el valor igual a uno cuando los tamaños de sitios y enlaces vecinos no se encuentran correlacionados ( $\Omega=0$ ). El MDSE posee la cualidad de ser aplicable a la descripción de otros medios desordenados diferentes a los medios porosos. En este sentido, otra de sus aplicaciones importantes es la descripción de superficies energéticamente heterogéneas. Bajo esta última representación, los sitios y los enlaces representan, respectivamente, puntos mínimos y máximos de energías de adsorción sobre una superficie sólida. [38,39].

#### 2.4 Redes de Conectividad variable

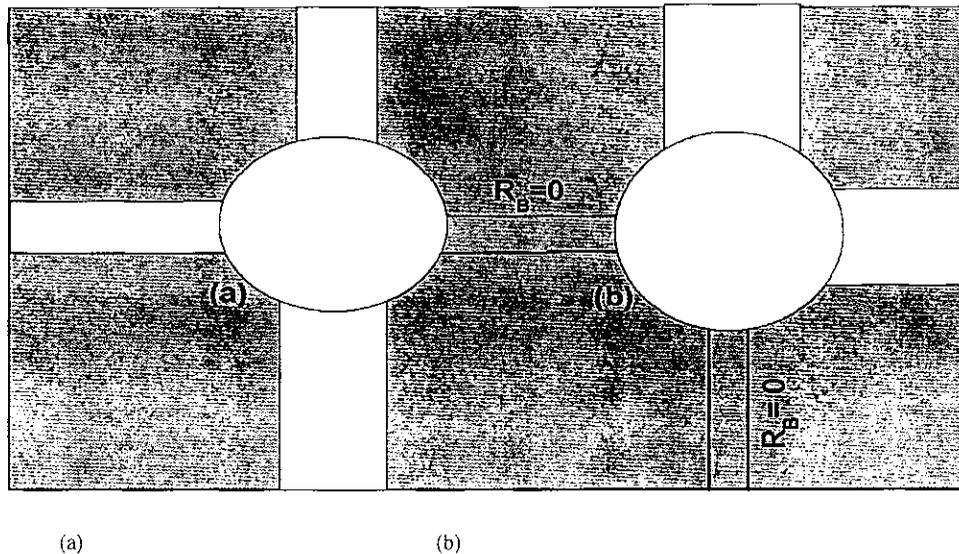
Un aspecto sumamente importante de la caracterización de un medio poroso es la conectividad (**C**). En el marco de la teoría dual este parámetro se define como el número de enlaces a los cuales se encuentra conectado un sitio. Sin embargo, puede encontrarse el caso de encontrar redes porosas donde los sitios posean una conectividad variable, es decir, donde la conectividad de dos sitios cualquiera pudiera ser diferente. Es por ello que una red porosa queda definida estadísticamente por una conectividad promedio:

$$\bar{C} = \langle C_i \rangle \quad (31)$$

Donde  $C_i$  es el valor de conectividad de cada sitio de la red.

Cuando se representa una red porosa de conectividad variable todos los sitios de la red poseen un valor constante de conectividad, sin embargo los enlaces a los que se encuentran conectados pertenecen a dos clases diferentes: enlaces abiertos y enlaces cerrados. Un enlace abierto, es aquel cuyo tamaño  $R_b$  es mayor a cero y forma parte del espacio hueco del sólido, en tanto que un enlace cerrado es aquel cuyo tamaño es igual a cero y forma parte de la fase sólida del

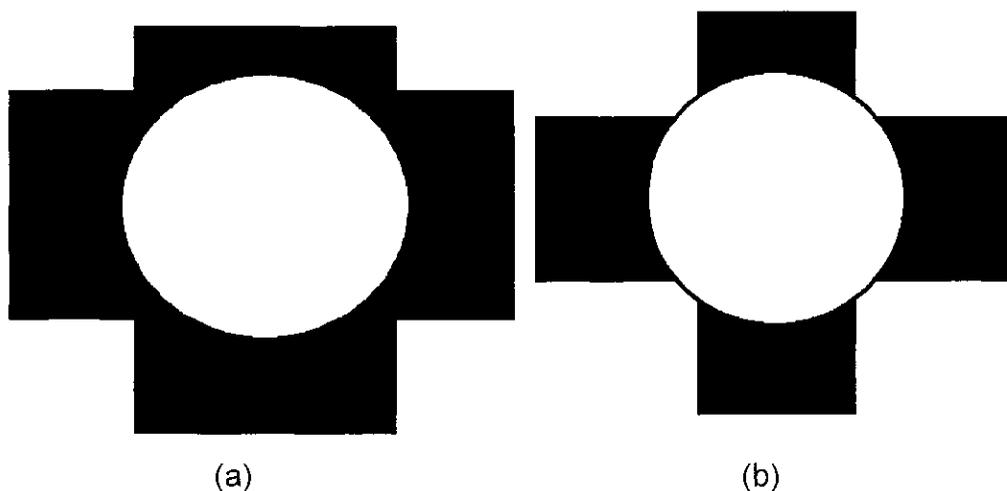
material. De este modo es posible la simulación de redes porosas de conectividad variable. Véase la Figura 2.2.



**Figura 2.2. Representación de esferas (sitios) y cilindros (enlaces). (a)  $C=4$ . (b)  $C=2$  mostrando enlaces cerrados.**

### 2.5.- Restricciones geométricas

Las restricciones de tipo geométrica, se deducen imponiendo la restricción de que el tamaño del sitio debe ser lo bastante grande para poder acomodar a cualquier número de enlaces que se conecten al mismo de tal modo que se evite cualquier posible interferencia entre el tamaño de los enlaces véase la figura 2.3.



**Figura 2.3.- Representación de esferas (sitios) y cilindros (enlaces), (a) Sin Restricción Geométrica, (b) Con Restricción Geométrica.**

Analíticamente la forma de encontrar los errores geométricos es utilizando la formula del teorema de Pitágoras en donde se debe de cumplir la siguiente condición:

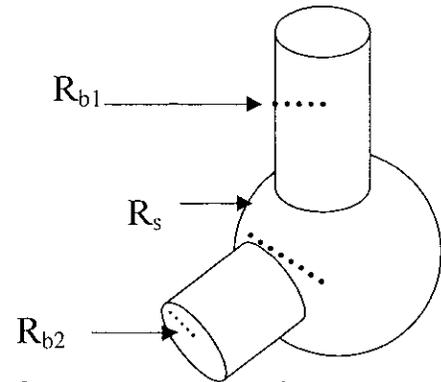
$$R_s^2 \geq R_{b1}^2 + R_{b2}^2$$

Donde:

$R_s$  es el radio del sitio

$R_{b1}$  es el radio del enlace 1

$R_{b2}$  es el radio del enlace 2



El teorema de Pitágoras se utiliza para verificar que todos los pares adyacentes de enlaces cumplen con las restricciones geométricas.

## 2.6.-Aplicaciones del MDSE

El desarrollo de la curva ascendente de la isoterma de adsorción se puede describir en términos de la relación entre tamaño y la cantidad de sitios y enlaces llenos de condensado capilar, y las propiedades de interconexión de sitios y enlaces.

Los enlaces se llenan por medio del condensado capilar por dos caminos:

a) Independiente, por desarrollo gradual sobre las paredes del enlace de una película de adsorbato. Cuando se alcanza un grosor límite, fijado por el potencial termodinámico, se desarrolla la condensación capilar.

b) Asistido, por el movimiento dentro del enlace de un menisco semiesférico procedente de uno o dos sitios conectados al enlace. Dado que el tamaño del enlace es menor o igual al de sus sitios, el movimiento del menisco es espontáneo, puesto que iría de un estado de menor a uno de mayor curvatura.

Un apropiado modelado de redes porosas en términos de MDSE, necesita la introducción de un número esencial de parámetros estructurales:

1) Distribuciones de sitios y enlaces que satisfagan la primera ley del PC.

- 2) La definición de una estructura reticular y dimensionalidad. Ejemplos son las estructuras 3D BCC, Cúbica simple, FCC, etc. La definición anterior fija automáticamente un valor de conectividad
- 3) Dependiendo del sólido que se persiga modelar, debe de analizarse la pertinencia de incorporar o no restricciones de tipo geométrico. Ejemplo, para sólidos formados de poros cilíndricos no interconectados, las restricciones geométricas no tienen sentido.

La aparición durante los últimos años de materiales porosos de forma regular tales como los materiales SBA-15 y MCM 41 ha permitido verificar la capacidad de los modelos teóricos existentes para explicar resultados experimentales. Recientemente, en el Área de Fisicoquímica de Superficies se ha logrado predecir algunas de las características de llenado de condensado capilar en materiales SBA-15. En particular se ha estudiado el caso de materiales de este tipo con irregularidades en su sección transversal [54].

### **2.7.- Construcción de redes porosas**

Por medio de métodos de Monte Carlo es posible representar el espacio poroso de un material sólido [40]. A continuación se detalla el algoritmo.

1. Se fija una red con geometría definida: cúbica, triangular, cuadrada, etcétera; y las distribuciones  $F_s(R_s)$  y  $F_b(R_b)$ .
2. Se asignan de manera aleatoria tamaños a los sitios y a los enlaces de la red de acuerdo a las distribuciones  $F_s(R_s)$  y  $F_b(R_b)$ .
3. Luego, por medio del algoritmo de Metrópolis, se busca la representación más verosímil de la red [41]. Esto se logra permitiendo que la red evolucione por medio de transiciones consistentes en el intercambio permitido de tamaños entre dos sitios o enlaces diferentes, escogidos aleatoriamente, estos se intercambian metódicamente hasta cumplir el principio de construcción hasta llegar a un estado de equilibrio.
4. El proceso termina cuando todos los elementos satisfagan el PC y las restricciones geométricas, si las hay.

## 2.8.-Sorción de Gases en Redes Porosas

### Condensación capilar

Una forma útil y sencilla de estudiar la sorción de gases en redes porosas es a través de las ecuaciones de Broekhoof de Boer [42-45], las cuales definen un potencial termodinámico. Estas ecuaciones, no obstante sus limitaciones intrínsecas, presentan la ventaja de predecir una presión de llenado y otra de vaciado para poros de geometría esférica o cilíndrica, con diversos tamaños. Su utilidad radica en el hecho de que describen correctamente la condensación y evaporación capilares en poros con un diámetro mayor a 70 Å [56]. Y su desventaja, en que es un tratamiento semiclásico que no proporciona información a nivel molecular.

En el tratamiento de Broekhoof de Boer se asume que el potencial de adsorción emanado por las paredes del sólido estará dado por aquel correspondiente a una superficie plana,  $F(t)$ . La siguiente aproximación consiste en suponer que la tensión superficial  $\gamma$ , y el volumen molar de la fase adsorbida,  $v_L^0$ , estarán dados por las correspondientes a las propiedades de bulbo del gas adsorbido. La capa adsorbida del adsorbato, de espesor  $te$ , en un poro de tamaño  $R$ , aumenta de valor conforme la presión del gas adsorbible,  $Pg$ , aumenta. En todo momento que exista la capa adsorbida dentro de un poro existirá un equilibrio químico y mecánico entre la fase adsorbida y la fase gas. Dicho equilibrio corresponde a las primeras ecuaciones de Broekhoof de Boer para poros cilíndricos y esféricos, de tamaño  $R_b$  y  $R_s$ , respectivamente:

$$\frac{1}{(R_b - te)} = \frac{\Re T \ln(Pa/Pg) - v_L^0 (Po - Pg) - F(te)}{\gamma (v_L^0)} \dots (32)$$

$$\frac{2\gamma (v_L^0)}{(R_s - te)} = \Re T \ln(Pa/Pg) - v_L^0 (Po - Pg) - F(te) \dots (33)$$

Sin embargo,  $te$  no puede aumentar infinitamente de valor, conforme  $Pg$  lo hace. Llegará un momento tal que alcance un valor límite, dado por la aparición de una singularidad del potencial termodinámico, que corresponderá al llenado capilar del poro en cuestión. Lo anterior ocurrirá cuando la segunda derivada de la función

de Gibbs con respecto a la cantidad de moles adsorbidos  $N_a$  ya no cumpla con la condición de estabilidad química:

$$d^2G / dN_{(Pg,T)}^2 \geq 0 \dots\dots\dots(34)$$

La ecuación anterior se hace igual a cero cuando se cumplen las siguientes dos ecuaciones para poros cilíndricos y esféricos:

**Geometría cilíndrica**

$$[-dF(t) / dt]t = tc - \frac{\gamma(VL^0)}{(R - tc)^2} = 0 \dots\dots(35)$$

**Geometría esférica**

$$[-dF(t) / dt]t = tc - \frac{2\gamma(VL^0)}{(R - tc)^2} = 0 \dots\dots(36)$$

**Evaporación capilar**

Durante la desorción las interfaces líquido-vapor de la fase adsorbida cambian paulatinamente de forma como consecuencia del adelgazamiento de la capa adsorbida  $te$ . En general, estas interfaces se desplazan paulatinamente desde la entrada del poro hasta el centro a medida que disminuye el valor de  $Pg$ . El límite de la estabilidad de la interfase corresponde al último estado de equilibrio mecánico. Esto último da lugar a las siguientes dos ecuaciones de Broekhoof de Boer para el vaciado de poros cilíndricos y esféricos:

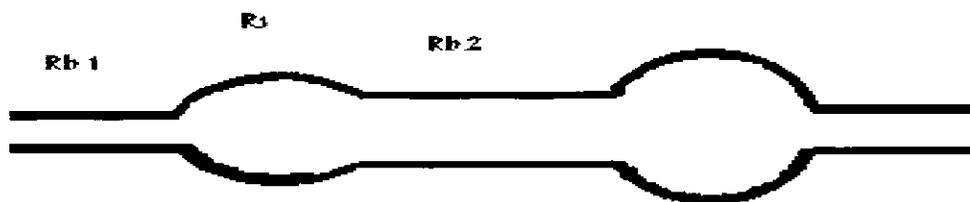
$$R - te = \frac{2\gamma(vL^0)}{\mathfrak{R}T \ln(Po / Pg) - (vL^0)(Po - Pg)} + \frac{\int_{tc}^R 2F(t)(R - t)dt}{(R - t)(\mathfrak{R}T \ln(Po / Pg) - (vL^0)(Po - Pg))} \quad \text{Geometría Cilíndrica} \quad (37)$$

$$R - te = \frac{3\gamma(vL^0)}{RT \ln(Po/Pg) - (vL^0)(Pg - Po)} + \frac{\int_{t_c}^R 3F(t)(R-t)dt}{(R-t)(RT \ln(Po/Pg) - (vL^0)(Pg - Po))} \quad \text{Geometría Esférica} \quad (38)$$

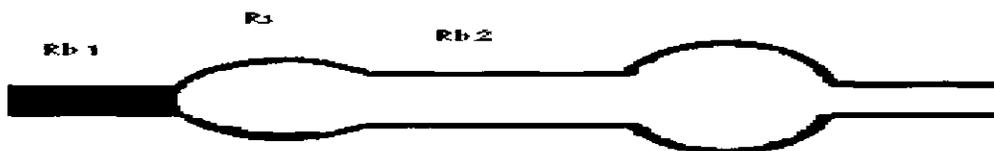
### 2.9.- Llenado asistido de enlaces

Una propuesta sencilla para describir las interacciones durante el llenado de sitios y enlaces es la que propone Mayagoitia (54) en la cual se considera que las interacciones toman lugar en las intersecciones de los sitios y enlaces. En estas uniones es en donde pueden verificarse fenómenos de coalescencia entre las interfases vecinas.

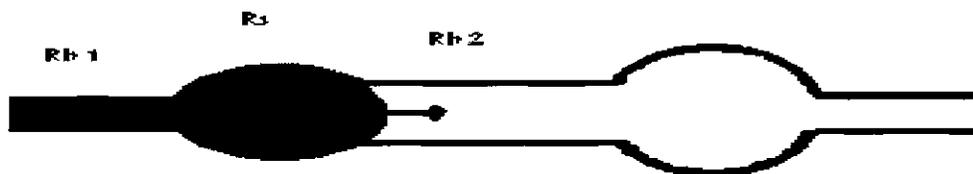
La geometría del menisco (interfase líquido-vapor) determina las condiciones de llenado y vaciado de un poro. Dado que los poros se encuentran interconectados, cuando llena un poro de condensado capilar la forma del menisco de la capa adsorbida cambia de geometría para los poros vecinos unidos al poro acabado de llenar de condensado capilar. Para ilustrar el punto anterior recurrimos a figura 2.4. Supóngase que un sitio llena de condensado capilar y que este se encuentra unido a un enlace que posee una capa adsorbida de geometría cilíndrica (figura 2.4 a). Si lo anterior sucediera, se formaría un menisco de geometría hemisférica en la región de unión entre el sitio y el enlace (figura 2.4 b). Pero dado que el tamaño de un enlace es siempre menor o cuando mucho igual al de los sitios que conecta, un menisco de geometría hemisférica espontáneamente provocará el llenado capilar de este enlace, dada la espontaneidad de un cambio de menor a mayor curvatura del menisco (figura 2.4 c). Al efecto anterior se le llama llenado asistido. El efecto neto es que un enlace que experimente la situación anterior llenará de condensado a un valor de  $Pg$  menor al establecido en las ecuaciones correspondientes de Broekhoof de Boer (BdB) para una interfase cilíndrica.



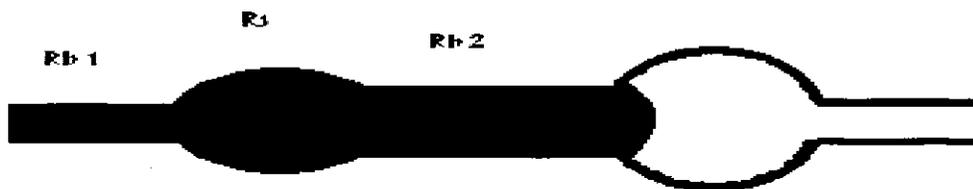
Con capa Adsorbida Rb1, Rs, Rb2



(a) Llena el Enlace más Chico Rb1



(b) Llena el Sitio Rs



(c) Lleno asistidamente Rb2

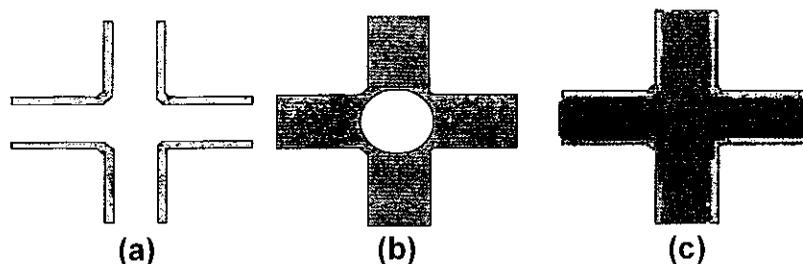


(d) Lleno asistidamente Rs2

Figure 2.4.- Descripción de llenados en estructura MDSE.

## 2.10.-Llenado retrasado de sitios

Otro efecto cooperativo es el llenado retrasado de sitios, el cual se presenta en un sitio interconectado con enlaces. La condición para que un sitio se llene de condensado capilar es que posea un tamaño  $R_s$  acorde a las ecuaciones de BdB dado un valor de  $P_g$ . Sin embargo, el mecanismo de condensación capilar en un sitio requiere como condición la formación de un menisco continuo de geometría esférica en las paredes del poro. La condición anterior no será cubierta hasta que por lo menos  $C-1$  de los enlaces a los cuales se conecta un sitio se encuentren llenos de condensado capilar. Como consecuencia, un sitio se puede llenar a un valor de  $P_g$  superior al establecido en las ecuaciones de BdB, si este efecto cooperativo ocurriese. Véase figura 2.5.



**Figura 2.5.- Llenado retrasado de sitios. (a) sitio y enlace con capa adsorbida.(b)formación de un menisco continuo dentro del sitio.(c)Llenado del sitio.**

## 2.11.-Efectos de bloqueo

Para que el condensado capilar dentro de un sitio o un enlace, experimente la evaporación, no sólo se deben de cumplir con las condiciones límite dadas en las ecuaciones de Broekoff de Boer, si no que también debe de existir una interfase líquido vapor que facilite el mecanismo de cambio de fase. Dadas las condiciones de interconexión de sitios y enlaces, no todos los elementos porosos poseen una interfase cuando se reduce el potencial químico después de la completa condensación capilar en una red porosa. En el estado anterior, solo los elementos más externos se encuentran próximos a una interfase. La situación anterior junto con la heterogeneidad de tamaños de sitios y enlaces da lugar a los efectos de bloqueo.

Para ilustrarlo recurriremos a la figura 2.6, en la que representa el sistema de poros A, B y C llenos de condensado capilar. De acuerdo a las ecuaciones que determinan las condiciones de evaporación capilar el orden de vaciado de los poros sería CBA, es decir de acuerdo a su tamaño, del más grande al más chico, conforme la presión del gas adsorbible decrece. Sin embargo, el único poro con acceso al vapor, es decir, el único que posee una interfase líquido vapor, es el poro B. El mecanismo de vaciado de un poro lleno de condensado capilar esta determinado por el movimiento continuo del menisco a medida que se verifica dicho proceso. Debido a lo anterior, una condición necesaria para el vaciado de los poros C y A es que primero evapore de condensado capilar el poro B, pues es necesario que se forme una interfase que inicie los procesos de evaporación en tales poros. Esto último se conoce como efecto de bloqueo. En consecuencia el orden de vaciado en la figura sería BCA. Cuando aparecen efectos de bloqueo en una estructura porosa uno de los efectos es que si se determinan distribuciones de tamaño de poro, sobre una curva de desorción, se subestiman los tamaños verdaderos de tales poros, dado que el vaciado de un poro dado estaría determinado por los poros más pequeños a los cuales pudiera estar interconectado.

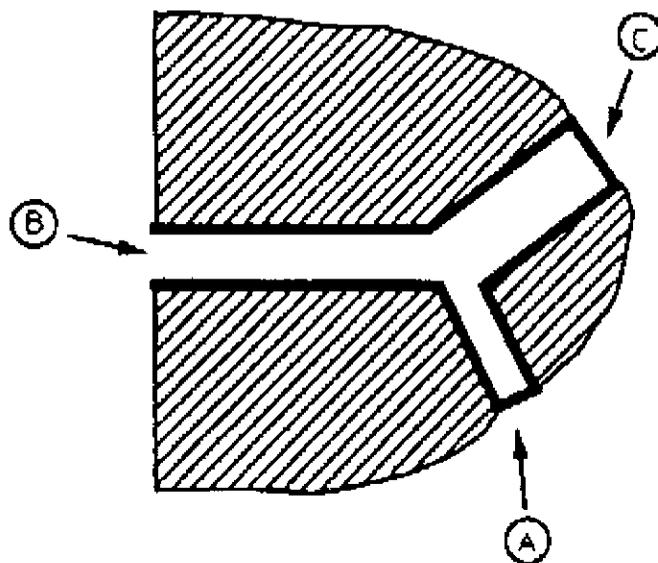


Figura 2.6.- Descripción de Bloqueo de un material.

## 2.12.-Simulación de la sorción de $N_2$ a 76 K en redes porosas

A partir de las consideraciones anteriores puede formularse el siguiente algoritmo para simular una isoterma de adsorción de  $N_2$  a 76 K en redes porosas construidas con Métodos de Monte Carlo.

### Algoritmo para la adsorción

1. Se fija un valor de  $P_g$ .
2. Llenan de condensado capilar aquellos sitios que satisfacen, i) que su tamaño sea menor o igual al señalado en las ecuaciones de BdB (36 y 38), y además ii) posean C-1 o C-enlaces llenos de condensado.
3. Llenan de condensado capilar aquellos enlaces que cumplen, (i) si su tamaño es menor o igual al de las ecuaciones de BdB (35 y 37); ó (ii) que se encuentren conectados a un sitio que haya llenado de condensado con c-1 enlaces.
4. Los sitios y enlaces restantes, que no cumplan con las condiciones en 2 y 3 únicamente experimentan un proceso de engrosamiento de la capa adsorbida.

### Por su parte, la evaporación quedaría del modo siguiente.

1. Se fija un valor de  $P_g$ .
2. Los sitios que pueden vaciar de condensado capilar al valor de presión  $P_g$  serán los que cumplan con las dos condiciones siguientes. (i) posean un tamaño  $R_s$  que sea mayor al correspondiente a las ecuaciones 36 y 38 de BdB y además (ii) tengan acceso a la fase vapor a través de al menos uno de sus enlaces que posea capa adsorbida.
3. Los enlaces que pueden vaciar de condensado capilar al valor de presión  $P_g$  serán los que cumplan con las dos condiciones siguientes. (i) posean un tamaño  $R_b$  que sea mayor al correspondiente a las ecuaciones 35 y 37 de BdB y además (ii) tengan acceso a la fase vapor a través de al menos uno de sus sitios que posea capa adsorbida.
4. Los elementos que hayan vaciado en una etapa anterior únicamente experimentarían un proceso de adelgazamiento de la capa adsorbida.

## Bibliografía

- [1] J.M. Esparza, M.L. Ojeda, A. Campero, A. Domínguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A. M. Vidales al J. G. Zgrablich, "N<sub>2</sub> sorption of Scanning Behavior of SBA-15 Porous Substrates", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241(2004), 35-45.
- [2]. Seaton N., *Chem. Eng. Sci.* 46(1991) 1895.
- [3]. Zhdanov V. P., "*Adv. Catal*".39 (1993), 1.
- [4] M. Miyahara, T. Yoshioka, M. Okazaki; "Determination of adsorption equilibria in pores by molecular dynamics in a unit cell with imaginary gas phase"; *J. Chem. Phys.*; **106**, 19 (15 May 1997) ,8124-8134.
- [5] M. Miyahara, H. Kanda, T. Yoshioka, M. Okazaki; "Modeling capillary condensation in cylindrical nanopores: A molecular dynamics study"; *Langmuir*, **16** (2000), 4293-4299.
- [6] T. Yoshioka, M. Miyahara, M. Okazaki; "Capillary condensation model within nano-scale pores studied with molecular dynamics simulation"; *Journal of Chemical Engineering of Japan*; **30**, 2 (1997), 274-284.
- [7] H. Kanda, M. Miyahara, K. Higashitani; "Condensation model for cylindrical nanopores applied to realistic porous glass generated by molecular simulation"; *Langmuir*, **16** (2000), 6064-6066.
- [8] H.Kanda, M. Miyahara., T. Yoshioka, M. Okazaki; "Verification of the condensation model for cylindrical nanopores. Analysis of the nitrogen isotherm for FSM-16".; *Langmuir*, **16** (2000), 6622-6627.
- [9] M. V. López-Ramon, J. Jagiello, T. J. Bandosz, A. Seaton; "Determination of the Pore Size Distribution and Network Connectivity in Microporous Solids by Adsorption Measurements and Monte Carlo Simulation"; *Langmuir*, **13** (1997) ,4435-4445.
- [10] V. Y. Gusev, J. A. O'Brien; "A self-Consistent Method for Characterization of Carbons Using Supercritical Adsorption and Grand Canonical Monte Carlo Simulations"; *Langmuir*, **13** (1997), 2815-2821.

- [11] C. G. Sonwane, S. K. Bhatia; "Characterization of pore size distributions of mesoporous materials from adsorption isotherms"; *Journal of Physical Chemistry B*; **104**, 39 (October 2000), 9099-9110.
- [12] A. V. Neimark; P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov; "Adsorption hysteresis in nanopores"; *Physical Review E*; **62**, 2 part A, (August 2000), R1493-R1496.
- [13] A. Patrykiewicz, J. Reszko-Zygmunt, W. Rzyzko, S. Sokolowski; "Effects of pore-pore correlations on capillary condensation in an ensemble of slit-like pores: Application of a density functional theory"; *Journal of Colloid and Interface Science*; **228**, 1 (August 2000), 135-140.
- [14] V. Mayagoitia; "The Five Types of Porous Structures and Their Hysteresis Loops"; *Characterization of Porous Solids II*; F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, Eds. Elsevier, Amsterdam (1991), 51-60.
- [15] V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, J. Salmones-Blásquez; Textural adsorption Characterization according to the twofold description of porous media"; *Characterization of Porous Solids IV*; B. McEnaney, T. J. Mays, J. Rouquérol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Eds. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Inglaterra, (1997), 421-428.
- [16] F. Rojas, I. Kornhauser, C. Felipe, S. Cordero; "Everett's sorption hysteresis domain theory revisited from the point of view of the dual site-bond model of disordered media"; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; **167** (2001), 141-155.
- [17] F. A. L. Dullien; "Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure"; *Academic Press*; (1979)
- [18] R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, 9(1957), 143-153
- [19] H. W. Quinn and R. McIntosh, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity*, ed. J. H. Schulman, Butterworths, London, 2(1957), p. 122.
- [20] V. Mayagoitia, B. Gilot, f. Rojas, I. Kornhouser., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 84(1988), 801.
- [21] N. Seaton., *Chem. Eng. Sci.* 46(1991), 1895
- [22] V. P. Zhdanov., *Adv. Catal.* 39(1993), 1.

- [23] J. H. de Boer, in *Structure and Properties of Porous Materials* Butterworth, Colston Papers, 10(1958), 68.
- [24] R. M. Barrer, N. McKenzie and J. S. Reay, *J. Colloid Sci.* 11(1956), 479.
- [25] A. P. Karnaukhov, S. Modry 1973 ed. Academia, Prague, p. A-3
- [26] V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser; "Domain complexions in capillary condensation, Part 1.- The ascending boundary curve"; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84** (1988), 785-799.
- [27] P. I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *Langmuir*, 18(2002), 9830-9837.
- [28] V. Mayagoitia, B. Gilot, F. Rojas, I. Kornhauser; "Domain complexions in capillary condensation, Part 2.- Descending boundary curve and scanning"; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84** (1988), 801-813
- [29] L. H. Cohan., *J. Am. Chem. Soc.* 60(1938), 433.
- [30] Frenkel, D. & Smit B., *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Academic Press. San Diego. 2002.
- [31] Gubbins, K. E. & Quirke N. *Molecular simulation and industrial applications: Methods, examples and Breach Science Publishers*. Amsterdam, 1996.
- [32]. Gelb L. D. and K. E. Gubbins, "*Langmuir*", 14(1998), 2097.
- [33]. Gelb L. D. and K. E. Gubbins, "*Langmuir*", 15 (1999), 305.
- [34] Mayagoitia V., F. Rojas, J. M. Cruz, "*J. Chem. Soc. Faraday Trans*". I. 85(1989), 2071.
- [35] Mayagoitia V.; "The Five Types of Porous Structures and Their Hysteresis Loops"; *Characterization of Porous Solids II*; F. Rodríguez-Reynoso, J. Rouquerol, Eds. Elsevier, Amsterdam (1991) 51-60.
- [36] Mayagoitia V., F. Rojas, I. Kornhauser, J. Salmones-Blásquez; "Textural adsorption Characterization according to the twofold description of porous media"; *Characterization of Porous Solids IV*; B. McEnaney, T. J. Mays, J. Rouquérol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Eds. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Inglaterra, (1997) 421-428.
- [37] Rojas F., I. Kornhauser, C. Felipe, S. Cordero;" Everett's sorption hysteresis domain theory revisited from the point of view of the dual site-bond model of disordered media"; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; **167** (2001) ,141-155.
- [38] Mayagoitia V., F. Rojas, J. L. Ricardo, V. D. Pereyra, G. Zgrablich. "*Phys. Rev. B*". 41(1990), 7150,

- [39] Mayagoitia V., F. Rojas, J. L. Ricardo, V. D. Pereyra, G. Zgrablich, F. Bulnes, A. P. Gonzalez. "Langmuir". 12(1996),129.
- [40] Cordero S., Rojas F., Ricardo j.," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*", 187-188(2001), 425-438.
- [41] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. & A. H. Teller., "*J. Chem. Phys.*" 21(1953), 1087.
- [42] J. C. P. Broekhoff y J. H. de Boer," *J. Catal.*", 9(1967) ,8-14.
- [43] J. C. P. Broekhoff y J. H. de Boer, " *J. Catal.*", 9(1967) ,15-27.
- [44] J. C. P. Broekhoff y J. H. de Boer, "*J. Catal.*", 10(1967) ,153-165.
- [45] J. C. P. Broekhoff y J. H. de Boer, "*J. Catal.*", 10(1967) 368-374.
- [46] Raman N. K; Anderson M.T.; Brinker C.J.; *Chem. Mater.* 8(1996) , 1682.
- [47] Tanev P.T.; Pinnavata T.J.;; 8(1996), 2068.
- [48] Zhao D.; Feng J.; Huo Q.; Melosh N.; *Science* 279(1998), 548.
- [49] Zhao D.; Feng J.; Huo Q.; Chmelka B.F.; *J. Am. Chem. Soc.* 120(1998), 6024.
- [50] Yu C.; Fan J.; Tian B.; Stucky G.D.; Zhao D.; *J. Phys. Chem. B.* 107(2003), 13368.
- [51] Kim J.; Sakamoto Y.; Hwanh Y.K.; Kwon Y.; *J. Phys. Chem. B.* 106(2002), 2552.
- [52] Mayagoitia V., F. Rojas, I. Kornhauser. "*J. Chem. Soc.*", *Faraday Trans.* 81(1985) 2931.
- [53] de Boer,J.H. In "The estructure and properties of porous Materials" p. 68. Butterworth London
- [54] Hans-jurgen butt, *Langmuir*, 24(2008), 4715-4721.
- [55] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, London, 1982.
- [56] Alexander V. Neimark, Peter I. Ravikovitch, Aleksey Vishnyakov "*J. Phys. Condens. Matter*". 15 (2003), 347-365.
- [57] C. Velásquez, M.L.Ojeda, A. Campero, J.M. Esparza, F. Rojas. "Journal of Catálisis A" 14(2007),150-161.

### 3.-Estructuración de Materiales Tipo Cilindro

Con los conceptos del MDSE y utilizando un método de Monte Carlo, se propuso un método para construir poros cilíndricos de sección transversal variable, nuestro método destaca por su sencillez. Cabe señalar que para este tipo de estructuras no existen las restricciones geométricas (un poro cilíndrico es una estructura extendida en un espacio unidimensional; las restricciones geométricas aparecen en espacios 2D y 3D). La variable que determina la heterogeneidad de los cilindros es el traslape. Cada poro cilíndrico se concibe como un conjunto de sitios y enlaces interconectados a lo largo de una estructura lineal. La conectividad de esta estructura es igual a 2, con cada sitio conectado a dos enlaces en sentidos opuestos. Los sitios y los enlaces representan puntos máximos y mínimos de tamaño a lo largo del eje longitudinal de cada poro cilíndrico. Así, sitios y enlaces con un valor de  $\Omega=0.0$  representarían poros cilíndricos con cambios grandes de tamaño a lo largo del poro; sitios y enlaces con  $\Omega=0.5$ , poros cilíndricos con cambios moderados; y poros cilíndricos con  $\Omega=1$ , poros cilíndricos sin cambios de tamaño en la sección transversal (cilindros perfectos). Véase figura 3.

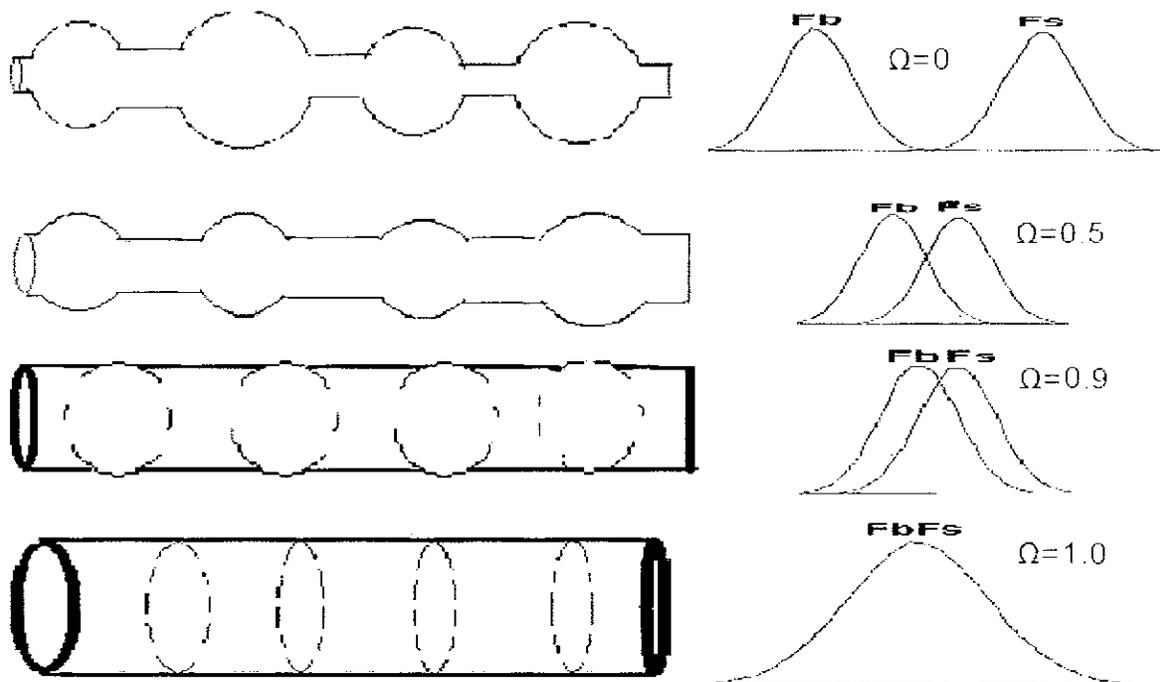


Figura 3.- Poros cilíndricos heterógenos y distribuciones de sitios y enlaces.

### 3.1.-Algoritmo de Simulación

- 1.-Se fija una red con geometría definida 1-D, la cual está constituida de  $L \times N$  elementos;  $L$  es igual al número de poros cilíndricos y  $N$  es igual a la suma del número de sitios y del número de enlaces en cada poro cilíndrico.
- 2.- Se asignan de manera aleatoria tamaños a los sitios y a los enlaces de acuerdo a las distribuciones  $Fb(Rb)$  y  $Fs(Rs)$ .
- 3.-Con el algoritmo de Metrópolis se permiten transiciones consistentes en el intercambio permitido de tamaños entre dos sitios diferentes, escogidos aleatoriamente, ó el intercambio de tamaños permitido entre dos enlaces distintos, también elegidos aleatoriamente
- 4.-Se repite el paso 3,  $2 \times L \times N$  veces. La cantidad anterior constituye un Paso de Monte Carlo.
- 5.- Por último, se repiten 3 y 4, hasta alcanzar el estado de equilibrio. El estado de equilibrio se alcanza cuando todos los elementos cumplen el PC.

### 3.2- Redes con Distribución uniforme de tamaños.

La distribución de tamaño de enlaces viene dada por:

$$Fb(Rb) = \frac{1}{b_2 - b_1} \quad (39)$$

Donde  $b_1$  y  $b_2$  corresponden al tamaño mínimo y máximo de los enlaces respectivamente.

De manera análoga para los sitios es:

$$Fs(Rs) = \frac{1}{s_2 - s_1} \quad (40)$$

Donde  $s_1$  y  $s_2$  corresponden al tamaño mínimo y máximo de los sitios respectivamente. Los valores para  $b_1$  y  $s_2$  se mantuvieron constantes con objeto de mantener constante el intervalo de tamaños descritos con las redes.

Las redes construidas se muestran en la tabla 1:

Redes	$Rb/\text{Å}$	$Rs/\text{Å}$	$\sigma^2$	$\Omega$	$r_0$	$b_2$	$s_1$
I	50	80	18.74	0.0	0	65	65
II	50.85	79.15	21.25	0.1	0.11	66.7	63.3
III	51.75	78.25	24.01	0.2	0.25	68.5	61.5
IV	53	77	27.04	0.3	0.42	71	59
V	53.75	76.25	30.50	0.4	0.66	72.5	57.5
VI	55	75	33.29	0.5	1	75	55
VII	56.5	73.5	40.32	0.6	1.5	78	52
VIII	58.25	71.25	48.02	0.7	2.33	81.5	48.5
IX	60	70	56.25	0.8	4	85	45
X	62.5	67.5	67.73	0.9	9	90	40
XI	65	65	70.05	1.0	$\infty$	95	35

Tabla 1. Redes uniformes construidas  $b_1=35$ ,  $S_2=95$ .

Todas las redes consistieron de  $N=50$  sitios+ 50 enlaces y  $L=2 \times 10^5$  poros cilíndricos.  $R_B$  y  $R_S$  corresponden al tamaño medio de enlaces y sitios respectivamente.  $\sigma^2$  es la varianza la cual es la misma para sitios y enlaces y  $\Omega$  es el traslape.

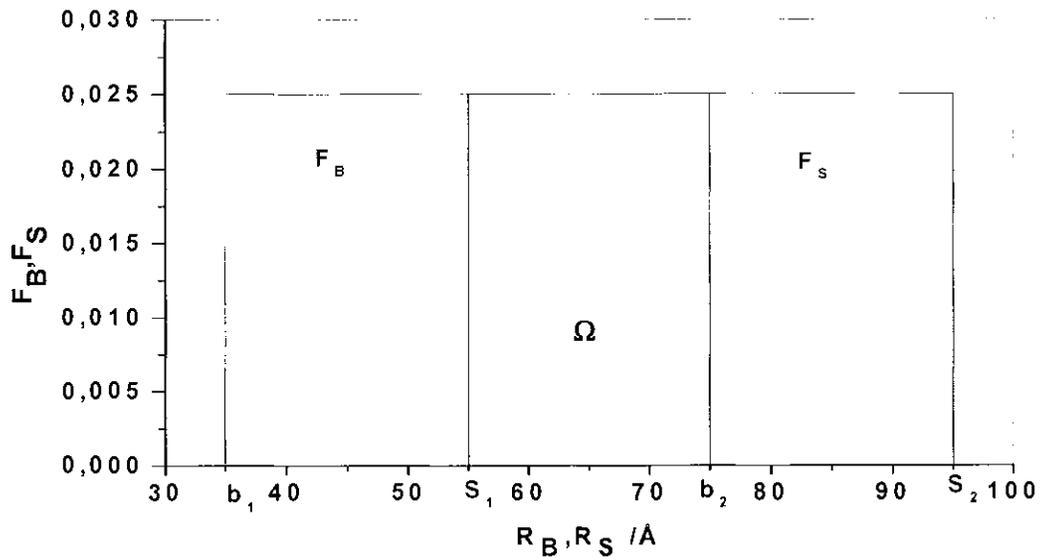
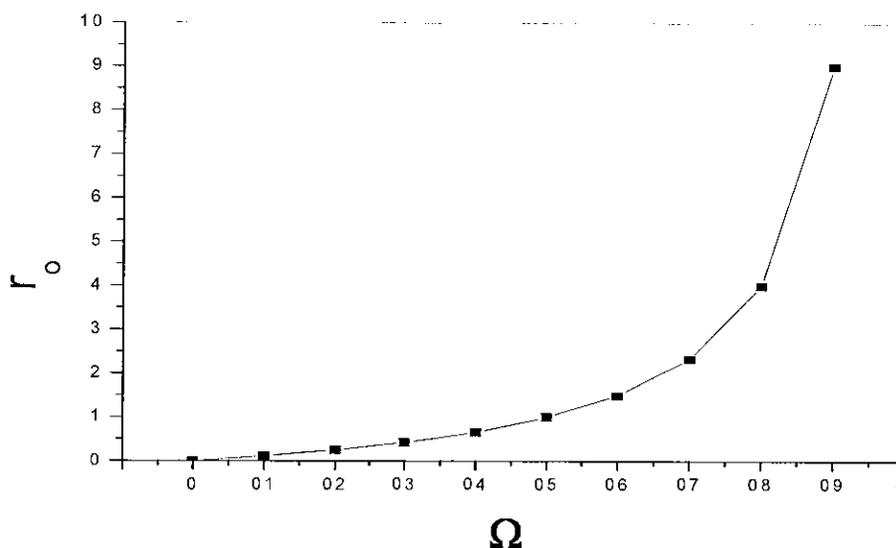


Figura 3.1.- Distribución uniforme de sitios y enlaces.



**Figura 3.1b.- Grafica de longitud de correlación vs traslape.**

Las redes presentan diferentes valores de longitud de correlación entre tamaños de sitios. Este parámetro puede evaluarse con la ecuación siguiente:

$$r_0 = \frac{\Omega}{1 - \Omega} \quad (41)$$

Donde  $r_0$  es la longitud de correlación evaluada a lo largo de un poro cilíndrico de la red. Esta es una medida del tamaño de una región homotática en donde sitios y enlaces poseen tamaños similares. Los valores de  $r_0$  pueden apreciarse en la tabla 1. Los valores indican que  $r_0$  cambia exponencialmente al variar el valor de  $\Omega$ . Existen otras ecuaciones para determinar el valor de  $r_0$ , no obstante la ecuación 41 es la más adecuada para describir redes 1D [1]. Véase figura 3.1b.

### 3.3.-Isotermas de Adsorción

Se evaluaron las isotermas de sorción  $N_2$  a 76 K en cada una de las redes construidas, tomando en cuenta lo siguiente, se restringieron a mecanismos simples de condensación y evaporación capilares desarrollados a partir de una termodinámica clásica. No obstante, esta aproximación es muy válida por las siguientes razones.

Primero, el tamaño de los poros: todos poseen un tamaño mayor o igual a 70 Å; en consecuencia, las ecuaciones de BdB son adecuadas para su utilización, como se indica en esta referencia [2]. En segundo lugar, cada red representa un sistema de 4000 poros cilíndricos heterogéneos, cada uno con una longitud de 3600 nm; esto garantiza una descripción estadística sumamente representativa. Las isothermas se presentan en la figura 3.2. Puede apreciarse que tanto las Curvas Límites (Ascendentes y Descendentes) cambian a medida que varía el grado de correlación dado por  $\Omega$ . Lo cual es debido a la cantidad de sitios y enlaces en el intervalo que va de  $s_1$  a  $b_2$ : a medida que aumenta el traslape aumenta en número de sitios y enlaces en ese intervalo, apareciendo con esto fenómenos capilares interesantes, como se verá posteriormente.

Al analizar las isothermas de la figura 3.2 en las Curvas Límites Ascendentes (CLA) con los traslapes desde el  $\Omega=0$  hasta  $\Omega=0.9$ , se puede notar que el comportamiento de las CLA se puede dividir en dos partes, una por debajo del punto II y otra arriba de este punto. En el primer caso, abajo del punto II, en la parte I se observa un desplazamiento hacia la izquierda, a bajas presiones, de las CLA conforme los traslapes se incrementan de  $\Omega=0$  a  $0.9$ . Lo anterior puede apreciarse mejor en la figura 3.3 en la cual se presentan únicamente las CLA's.

Lo anterior se debe a que a medida que aumenta el traslape, las irregularidades transversales se reducen, aumenta con esto el efecto de llenado asistido, como se explicó en la introducción.

En el parte III se visualiza que las CLA de los traslapes desde  $\Omega=0.0$  hasta  $\Omega=0.8$  colapsan en una misma curva. Los casos para los traslapes  $\Omega=0.9$  y  $\Omega=1.0$  son diferentes a los casos anteriores y no colapsan en la misma curva. Lo anterior puede explicarse con la distribución en los poros cilíndricos de condensado capilar, como se mostrará adelante.

Para aclarar lo anterior nos ayudaremos de diagramas de complejión de dominios con las figuras 3.4 a 3.6.

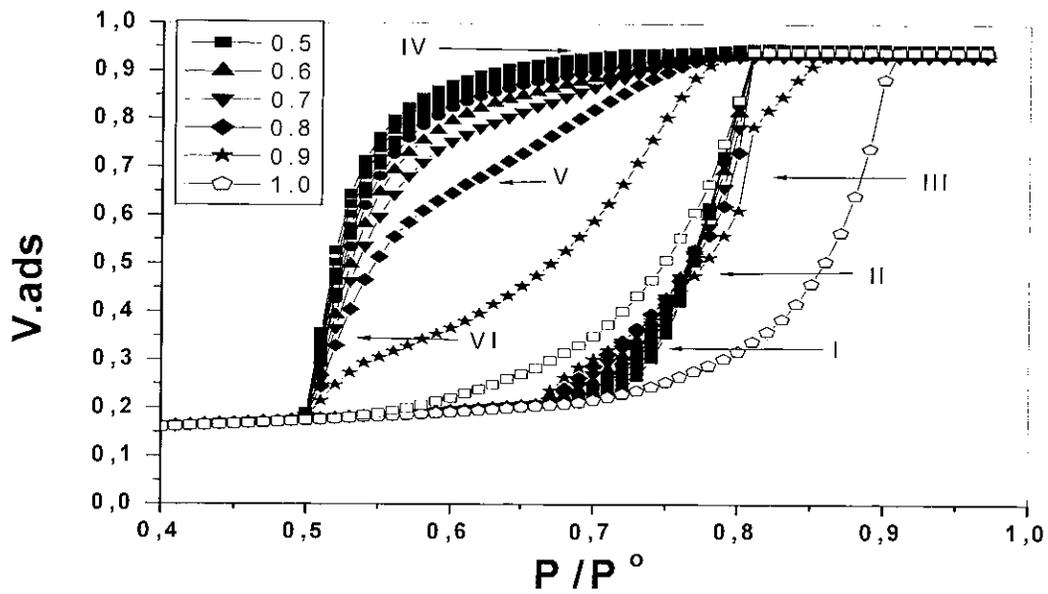


Figura 3.2 Ciclos de histéresis para traslapes 0.5 a 1.0. con efecto de apreciar mejor la figura se omiten los casos restantes

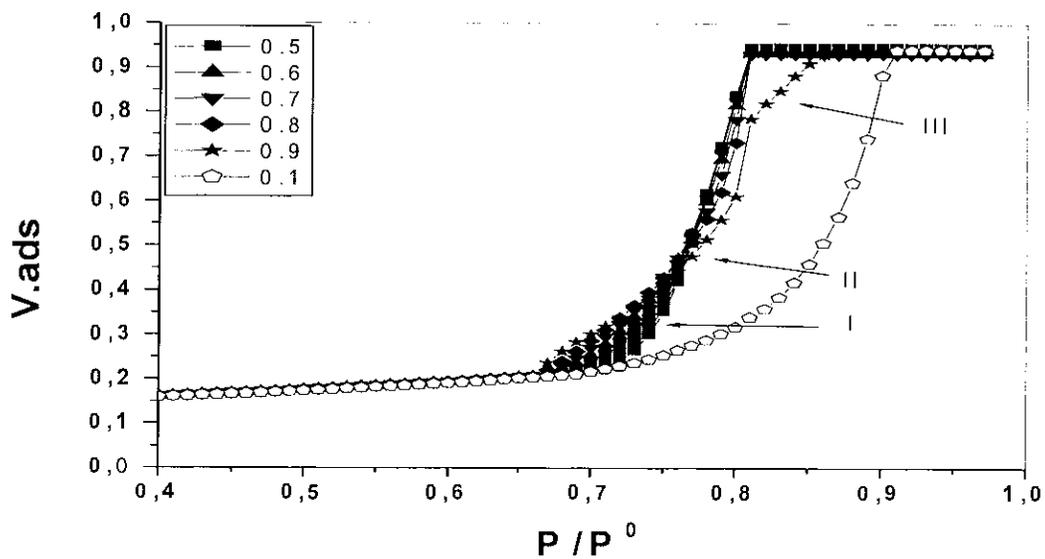
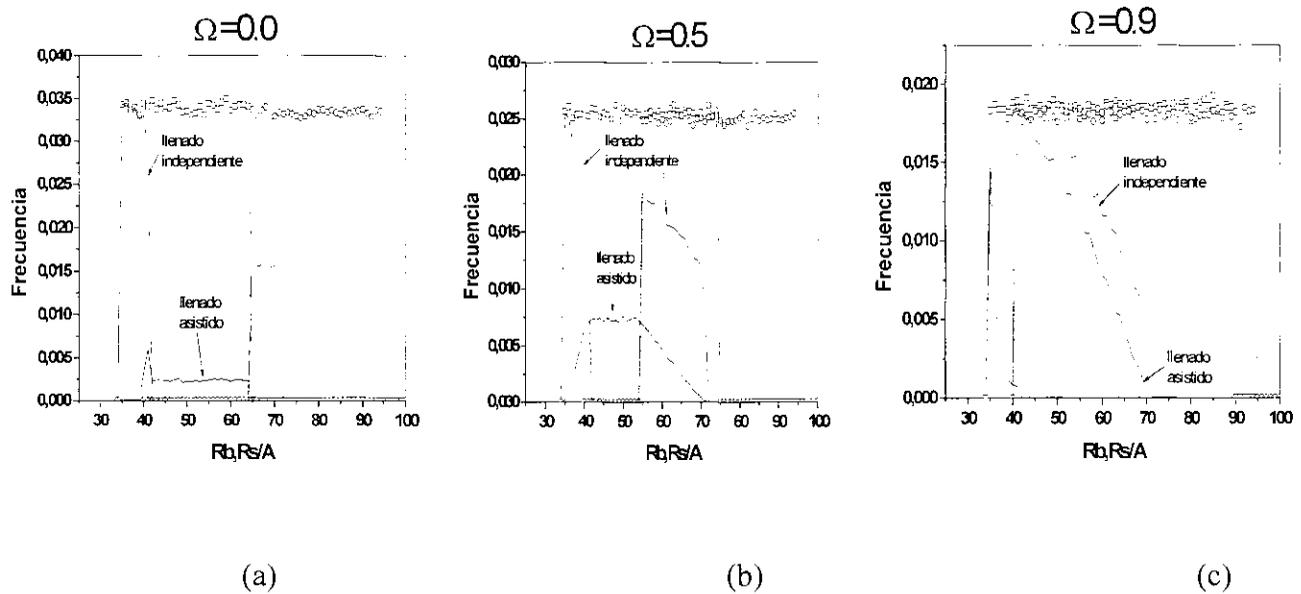


Figura 3.3.- Curvas limites ascendentes (CLA) para traslapes 0.1 a 1.0. con efecto de apreciar mejor la figura se omiten los casos restantes.

Los dos mecanismos de condensación capilar, independiente y asistido, no se desarrollan aun mismo tiempo. Primeramente se inicia el independiente y después el asistido. El número de poros con llenado asistido depende de la relación de tamaño de un poro con sus poros vecinos. Concerniente al estado de cada una de las redes (II a la IX), la fracción de poros llenados de una forma asistida se incrementa proporcionalmente con el valor de  $\Omega$ .



**Figura 3.4.- Complejión de dominios en las curvas límites ascendentes a  $P=0.73$  (sección I, figura 3.3)**

La figura 3.4 permite apreciar que la cantidad de poros llenados asistidamente aumenta conforme lo hace el traslape, implicando con ello un aumento del volumen adsorbido al mismo valor de presión de 0.73 y con ello el desplazamiento de las curvas ascendentes hacia valores menores de presión. No obstante lo anterior, en toda la sección I de las isothermas domina el llenado de forma independiente.

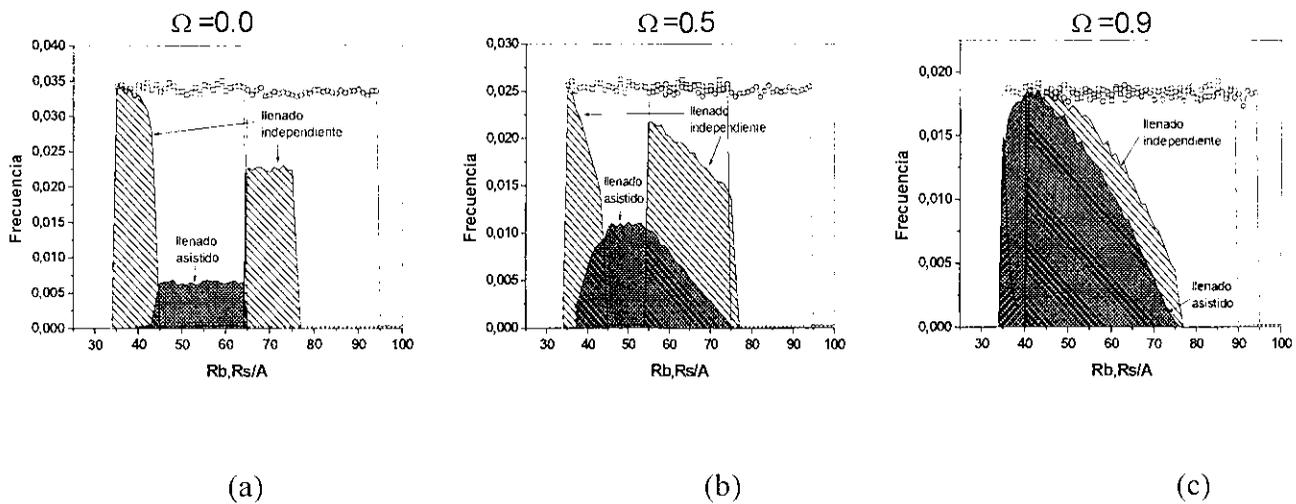


Figura 3.5.- Compleción de dominios en la CLA con  $P=0.76$  (Punto II, figura 3.3).

Continuando con el punto II de las curvas limites de adsorción (figura 3.3), nos encontramos con un cambio en las isothermas; todas coinciden en ese punto. Lo cual es diferente con los diagramas de compleción de dominio los cuales tienen diferencias apreciables en la forma en que son llenados los poros en cada traslape, cambiando el llenado asistido e independiente diferente en cada traslape a una misma presión de 0.76 como se denota en la figura de la 3.5 de la a la c. (figura 3.5 a, b, c).

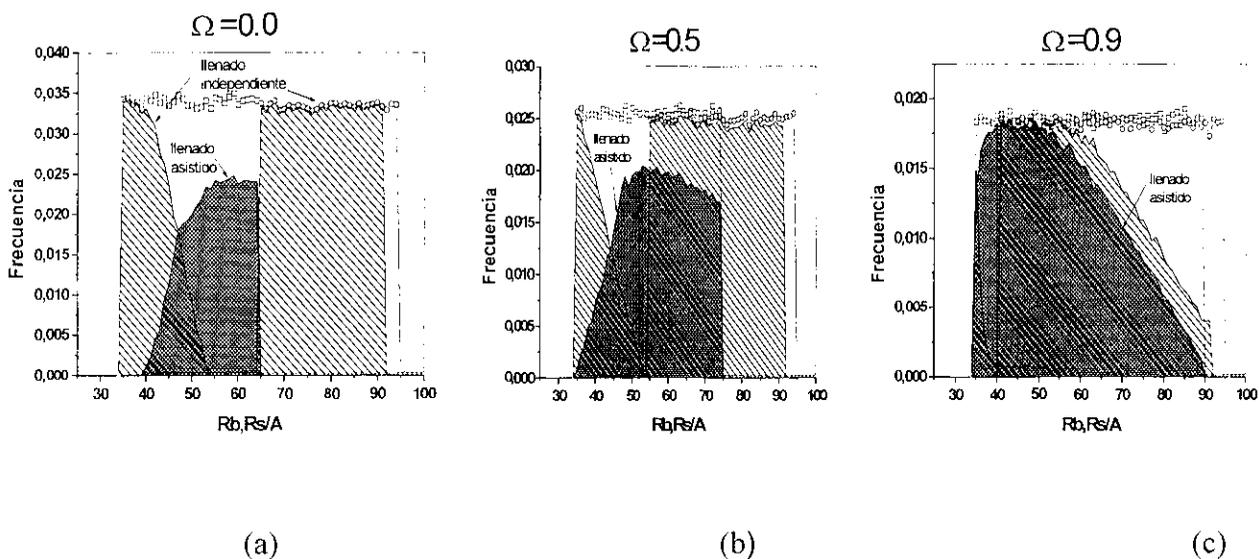
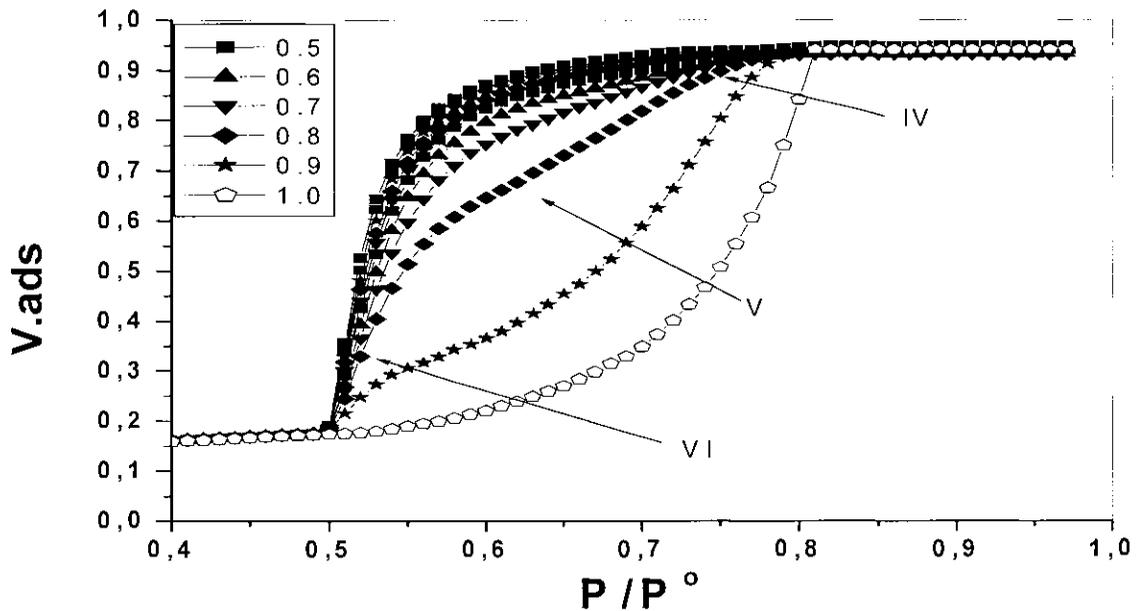


Figura 3.6.- Compleción de dominio en CLA con  $P = 0.80$  (sección III, figura 3.3).

Los diagramas de compleción de dominios correspondientes a la parte III de las curvas limite de adsorción se presentan en la figura 3.6. Para los casos de los traslapes 0 y 0.5 se observa que sus diagramas tienden a coincidir, no así para el caso e traslape 0.9, cuyo diagrama es cualitativamente muy diferente.

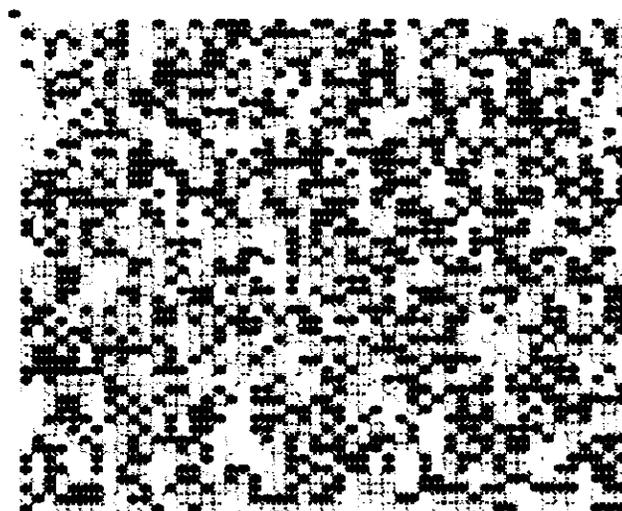
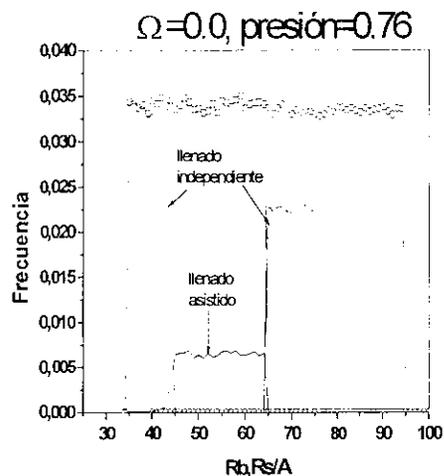
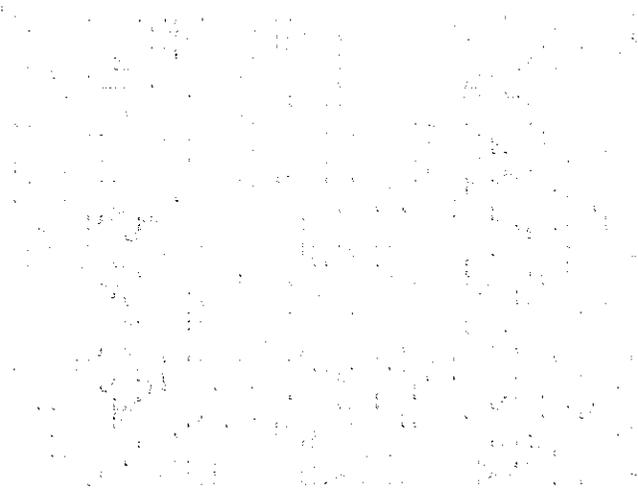
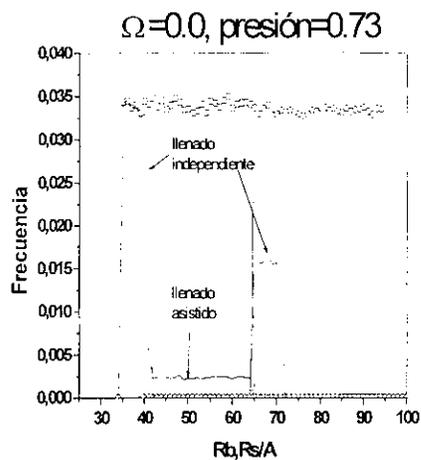


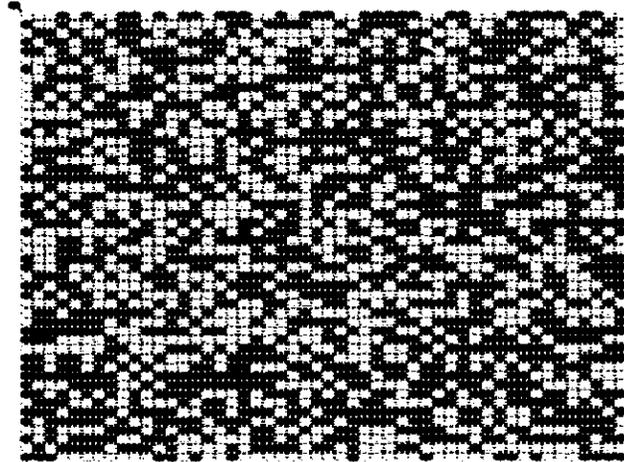
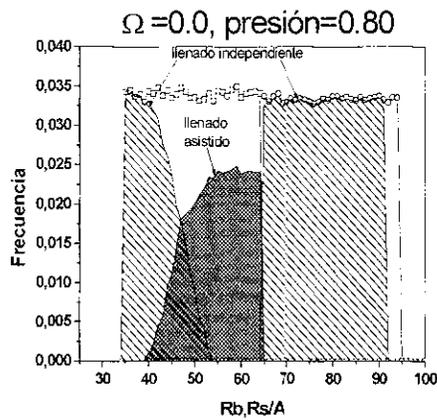
**Figura 3.7.- Curvas limites descendentes  $\Omega = 0.0, 0.5, 0.9$**

Las Curvas Límites Descendentes parte IV, V y VI (figura 3.7), son determinadas por dos causas, una de ellas es el bloqueo de poros y la otra la distribución espacial de tamaños en cada uno de los tubos de cada red. Esto incrementa o decrementa el efecto de bloqueo de poro, desde la red I donde es máximo hasta la red IX (figura 3.7) en donde el bloqueo es mínimo. Esto lo podemos apreciar en cada CLD, las cuales son desplazadas a presiones menores conforme se decrementa el traslape de 1 a 0.

Como los poros en contacto con la fase vapor son aquellos que están a los extremos de los tubos, estos son los primeros elementos que evaporan, los

cuales a su vez con los poros vecinos con tamaño similares conectados a ellos, son los subsecuentes, lo anterior es controlado por el incremento del  $\Omega$  de cada red. La variación de este efecto es conocido como bloqueo de poros y disminuye conforme aumenta el  $\Omega$ , considerando lo anterior la CLD de la red XI donde la variación de tamaños entre cada tubo es mínima es la que se encuentra situada más a la derecha en la figura 3.7. El resultado neto es la transición de un régimen caracterizado por una forma de decremento de volumen adsorbido de una red I con alto efecto de bloqueo, con respecto al efecto menor de la red XI y con ello sus variaciones desde una red I hasta una red XI (figura 3.7). Por último en esta parte se describirá la Dinámica de llenado a medida que la presión aumenta y en su parte visual la forma en la que ocurre este fenómeno.





**Figura 3.8.-** Diagramas de complejidad de dominio y dibujos en 2D de poros llenos para traslape 0.0. Se indican los tamaños de poro (chico = gris opaco, mediano = gris claro, grande = negro).

Como podemos apreciar tanto en las graficas de complejidad de domino de llenado, como en la visualización en 2D en el traslape 0.0 (figura 3.8), se denota la región que se esta llenando de la grafica de CLA de cada una de sus etapas I, II y III (figura 3.3).

De acuerdo a el aumento de presión en un solo traslape se puede visualizar la forma de llenado y sus características particulares en este sentido (figura 3.8). Se van llenando los enlaces y sitios de manera gradual, en los cuales se denota el tamaño de cada uno de ellos dividiéndolos en tres tamaños principales, los cuales cada uno tiene su respectivo color chico = gris opaco, mediano = gris claro, grande = negro.

En este tipo de traslape podemos notar que el llenado al aumentar la presión se da de una manera determinista ya que el tamaño del sitio es lo que lo rige debido al incremento del radio critico de sitio-enlaces, de una manera uniforme, en la cual se denota los radios que llenan conforme a la presión de manera independiente a bajas presiones y a altas de manera asistida en menor grado facilitados por encontrarse rodeados por elementos llenos.

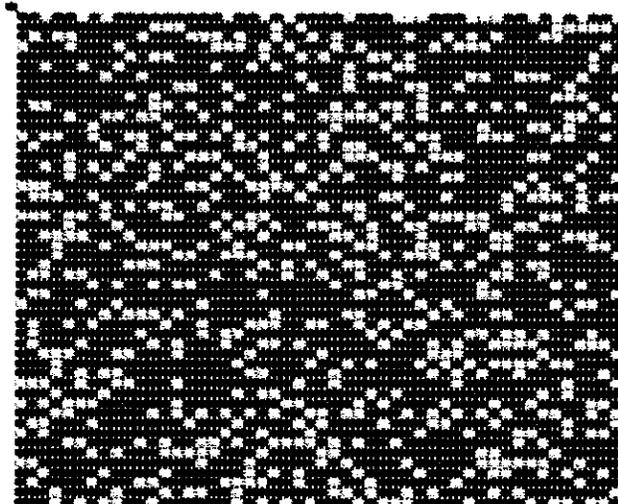
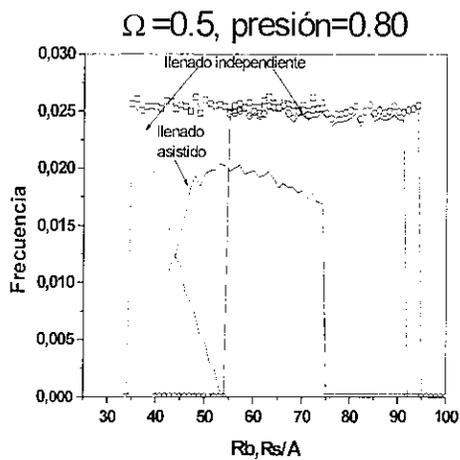
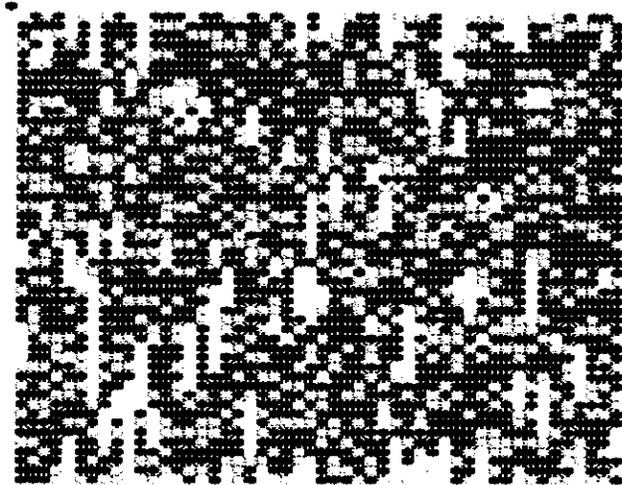
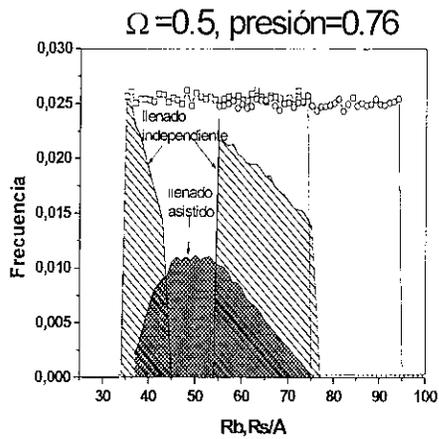
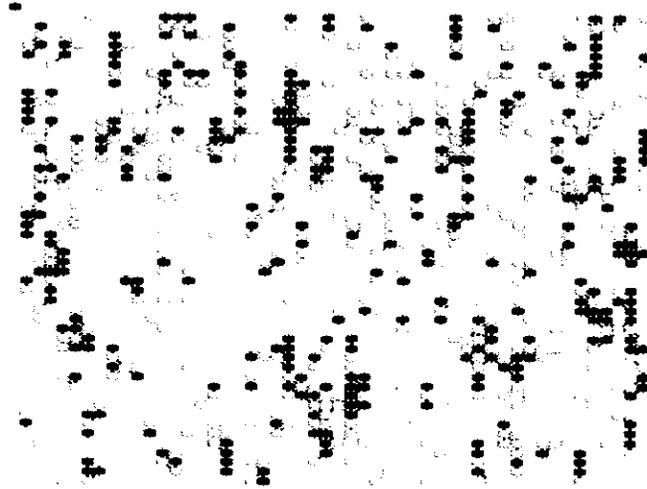
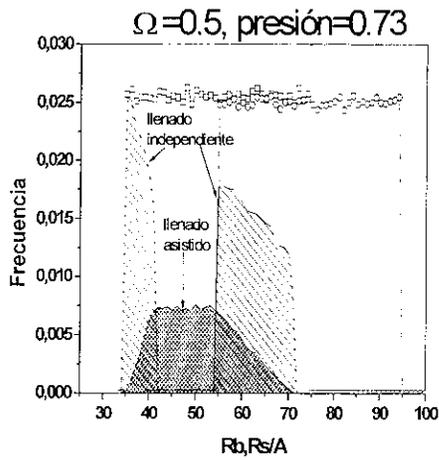
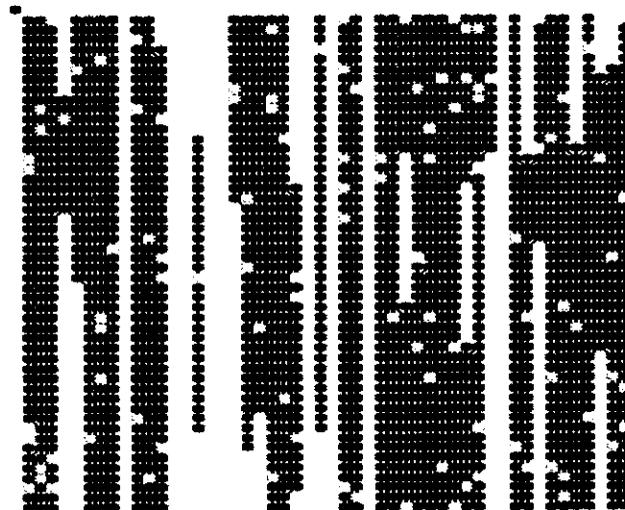
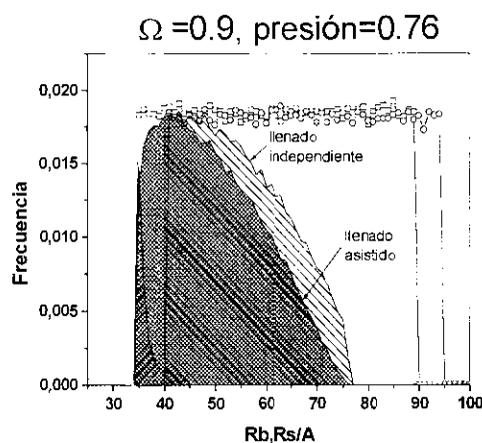
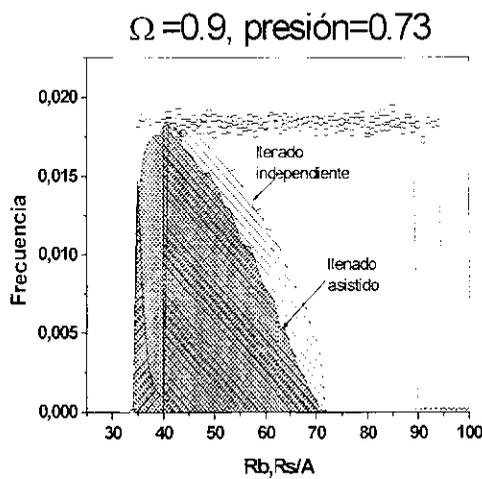


Figura 3.9.- Compleción de dominio y dibujo en 2D de poros llenos para traslape 0.5. Se indican los tamaños de poro (chico = gris opaco, mediano = gris claro, grande = negro).

En el llenado del traslape 0.5, con la comparación de la complejión de dominio y la visualización en 2D, se puede notar la particularidad de llenado. (figura 3.9), En la cual se visualiza en 2D(chico = gris opaco, mediano = gris claro, grande = negro). Como se denotan llenados de poros de chicos a medianos en presiones bajas y esto es debido al llenado asistido que se mantiene en este tipo de estructuras que empiezan a predominar con respecto a el llenado independiente, conforme va aumentando la presión, se empieza a notar como se va dando una segregación de manera nomotética a lo largo de los poros cilíndricos, conforme se van llenando el tamaño de los poros, esto nos denota la manera en que este tipo de estructuras de red son modeladas y los predominios de efectos fisicoquímicos que pueden tener con ellos.



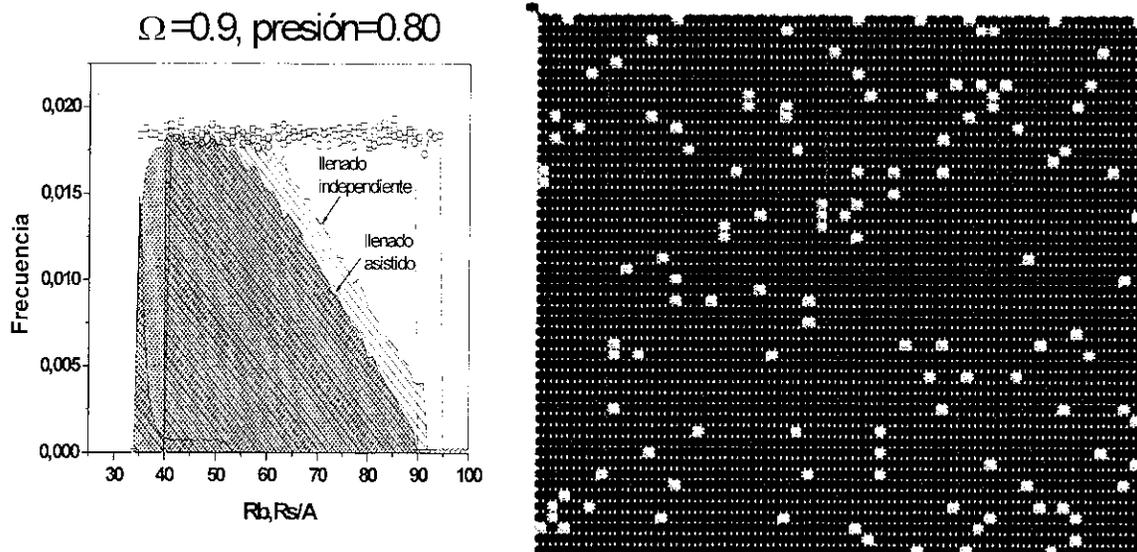


Figura 3.10.- Complejión de dominio y dibujo en 2D de poros llenos para traslape 0.0. Se indican los tamaños de poro (chico = gris opaco, mediano = gris claro, grande = negro).

Teniendo en cuenta los resultados anteriores de las visualizaciones en 2D podemos notar que las redes 0 y 0.5 han llenado aproximadamente la mitad de los poros cuando la presión alcanza el valor 0.76.

En este punto la distribución de los poros llenos es intercalada, de esta forma los elementos vacíos están en condiciones de llenar asistidamente en un intervalo de presión sumamente corto, de allí que llenan antes que la red de 0.9., en esta última la distribución espacial de elementos vacíos son diferentes.

El traslape 0.9 en la complejión de dominio y la visualización 2D (figura 3.10), constituye un caso muy particular, ya que su dibujo de distribución de poros llenos (chico = gris opaco, mediano = gris claro, grande = negro), nos muestra que su llenado procede de una forma gradual: conforme se incrementa la presión llena por completo uno ó más poros cilíndricos, casi totalmente con un llenado de tipo.

### 3.4.- Independencia de la Porosidad

En esta parte se analizará la independencia de los dominios de poros. Un dominio de entidades porosas es una región del espacio hueco, en el cual los fenómenos de condensación y evaporación capilar ocurren a valores de presión

bien definidos (1). La independencia de los dominios se evalúa mediante un conjunto de teoremas. a través de los barridos internos y con ciclos secundarios dentro los ciclos de histéresis. A continuación se describen dos de estos teoremas.

Teorema 2. "Si todas las curvas de barrido primario descendentes convergen en el punto de inepción del ciclo de histéresis, todas las curvas de barrido primario ascendentes convergerán en el punto de clausura del ciclo de histeresis."

Teorema 4. "Si la trayectoria del sistema es invertido en A ( $p = p_A$ ) y  $p$  es cambiado a  $p_B$  y regresado a  $p_A$ , entonces el sistema retornará a A. Cualquier oscilación de  $p$  entre los límites dados entre  $p_A$  y  $p_B$  conducirá a un subciclo de forma constante y área independiente de la posición de A en el subciclo."

Los subciclos enunciados en el teorema 4 se presentan en las figuras 3.11 a 3.13. Solo se analizan tres isotermas, las correspondientes a las redes I, VI y X. Los subciclos correspondientes a las redes faltantes presentan un comportamiento intermedio entre estas tres.

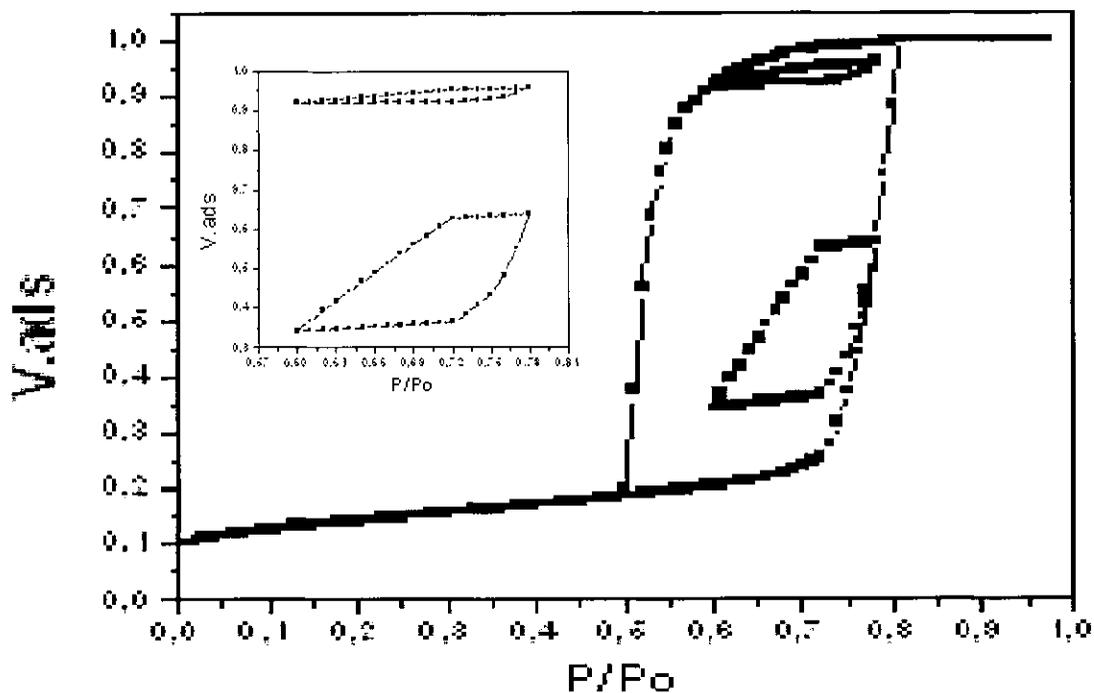


Figura 3.11.- Histéresis para la Red con  $\Omega = 0.0$ , con Subciclos del tipo ABA y CDC

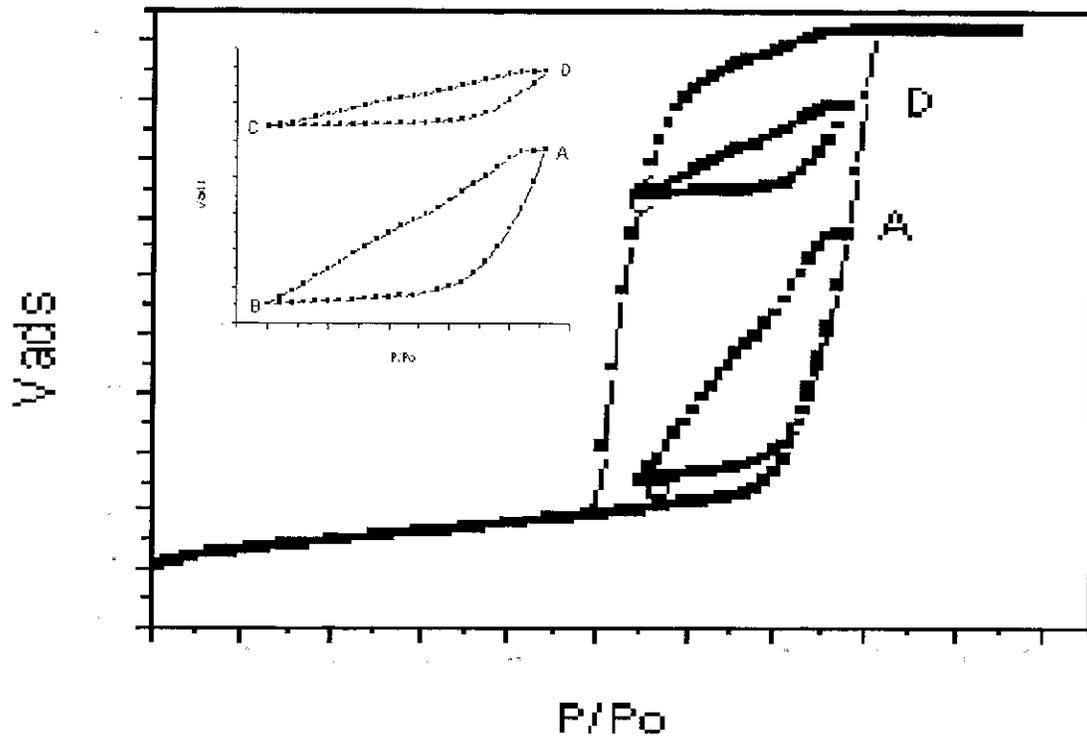


Figura 3.12.- Histéresis para la Red con  $\Omega = 0.5$ , con Subciclos del tipo ABA y CDC

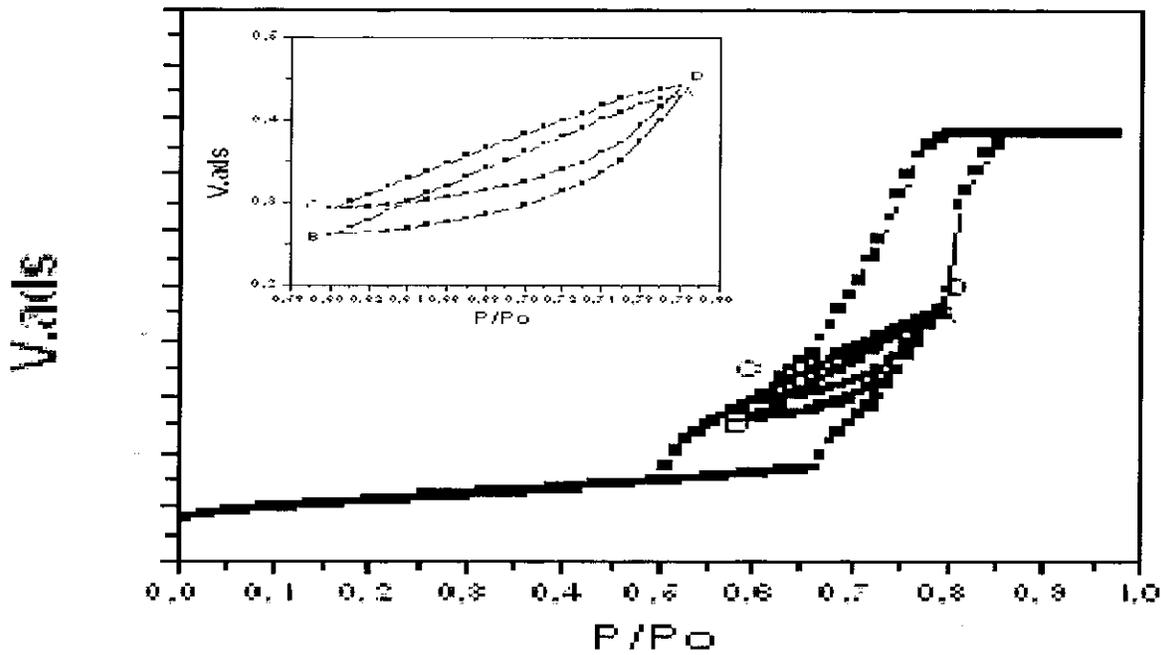


Figura 3.13.- Histéresis para la Red con  $\Omega = 0.9$ , con Subciclos del tipo ABA y CDC

Podemos notar que los mismos se desarrollan en las mismas presiones de 0.6 a 0.78 pero la diferencia mas apreciable es que en el traslape 0.9 se superponen estos mucho mientras que en el traslape 0.0 casi nada y en el traslape 0.5 la superposición es intermedia. Con base en lo anterior se extrae que la mayor independencia de dominios existe en la red con mayor traslape (0.9) y la menor independencia se observa en la red de menor traslape (0.0), en tanto que en la red de traslape intermedio (0.5), la independencia es parcial.

### 3.5.- Barridos Primarios Ascendentes y Descendentes

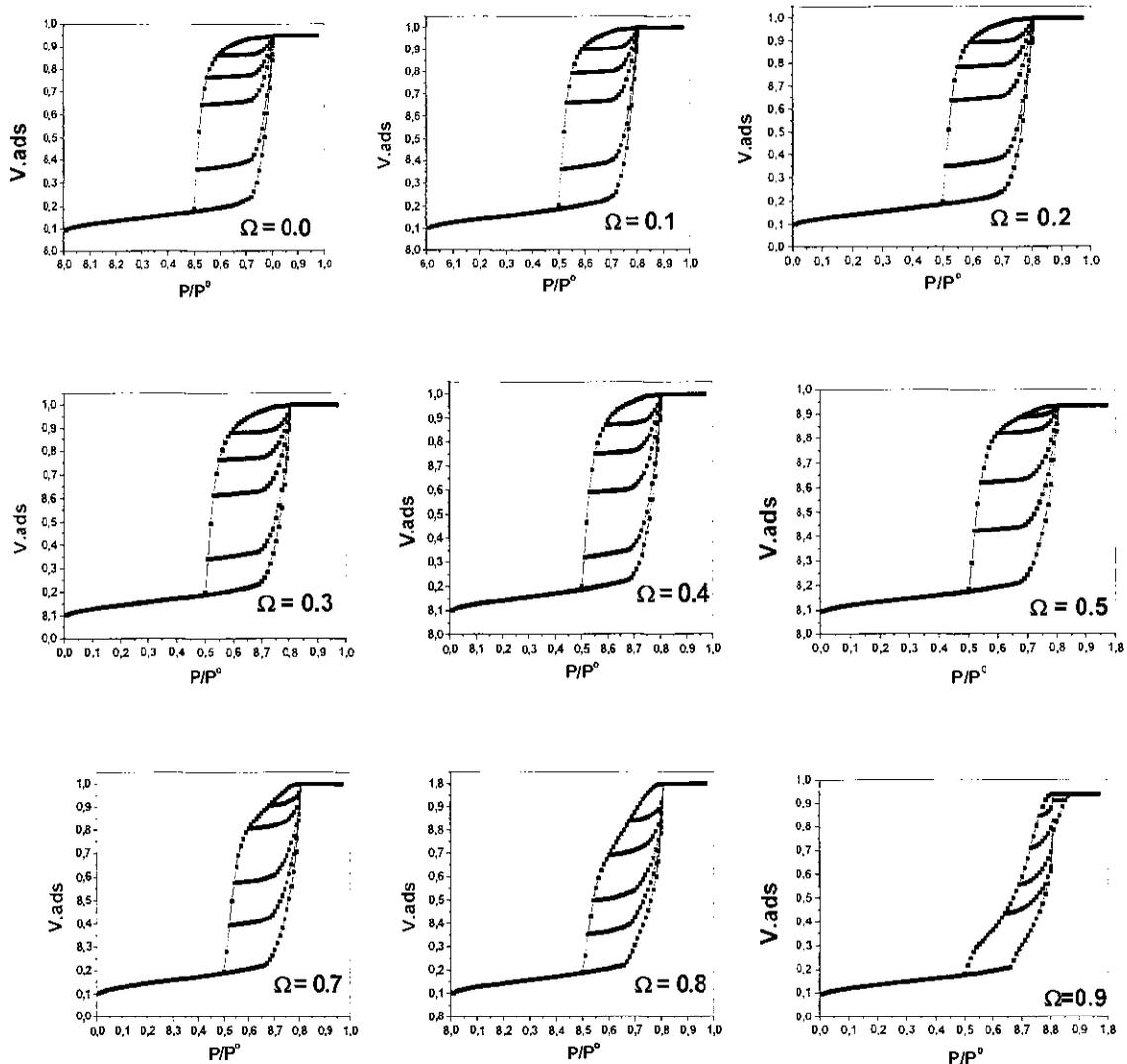


Figura 3.14.- Barridos Primarios Ascendentes para Diferentes Redes.

Los BPA y BPD en los ciclos de histéresis se presentan en las figuras 3.14 y 3.15, respectivamente.

Puede observarse que los barridos ascendentes y descendentes son asintóticos con el punto de clausura y de incepción, respectivamente para la red con traslape cero. En contraste para la red con traslape 0.9 los barridos ascendentes y descendentes intersectan la CLA y la CLD antes de los puntos de clausura y de incepción, respectivamente. En las redes con valores diferentes de traslape se presentan comportamientos intermedios entre estos dos extremos anteriores. Podemos establecer entonces que la obediencia al teorema 2 aumenta conforme disminuye el valor del traslape.

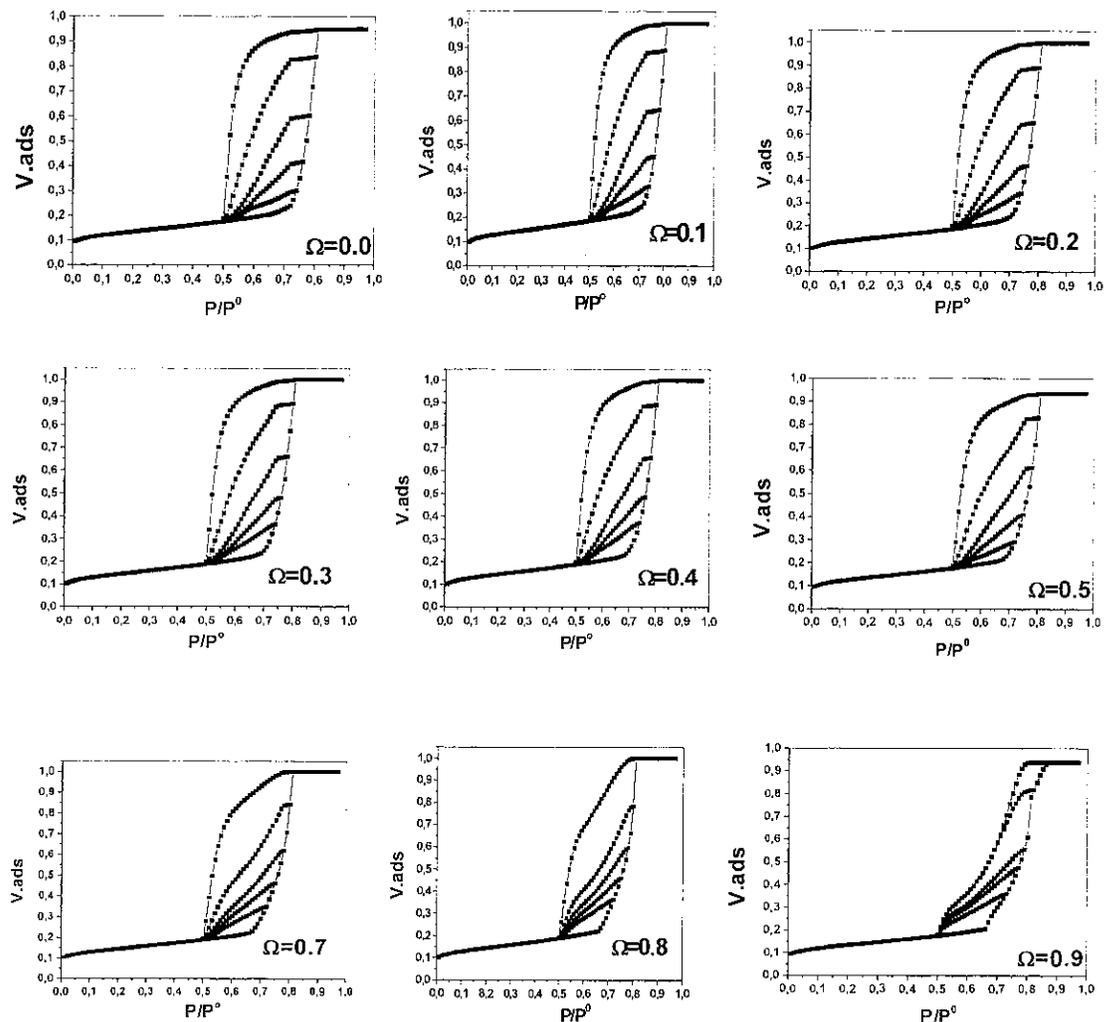


Figura 3.15.- Barridos Primarios Descendentes para Diferentes Redes.

### 3.6.- Redes con Distribuciones Gaussianas

Utilizando el algoritmo detallado en la sección (2.12) se construyeron las redes gaussianas en 1D con conectividad constante 2 presentadas en la tabla 2, en la cual se simularon tres.

Redes	$\bar{R}_B / \text{Å}$	$\bar{R}_S / \text{Å}$	$\Omega$	$\sigma / \text{Å}$	$\bar{C}$ , Red
I	50	80	0.0	5	2, Lineal
VI	55	75	0.5	5	2, Lineal
IX	62.5	67.5	0.9	5	2, Lineal

Tabla 2 Parámetros Estadísticos Redes Gaussianas, 4000 tubos y 50 sitios por tubo.

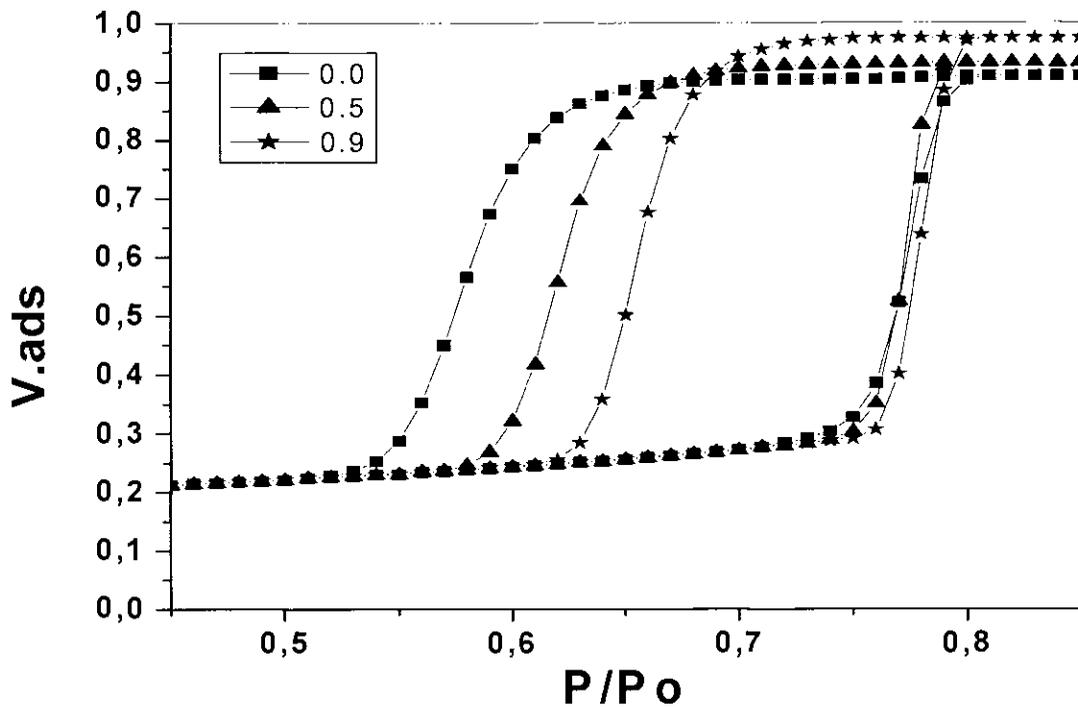


Figura 3.16.- Isotermas de las Redes Gaussianas Descrias en la Tabla 2.

### 3.8.- Curvas Límites de Adsorción y Desorción

Las formas y características de las curvas límites son bastante similares en sus características con las de redes uniformes, con la diferencia solo del tipo de distribución que ahora estamos manejando que es Gaussiana.

En los ciclos de histéresis de las distribuciones gaussianas se puede notar la forma que toman es de tipo H1, y las CLA son muy similares cada una de ellas, no así las CLD las cuales denotan un desplazamiento hacia la izquierda conforme disminuye el valor del traslape, debido al efecto de bloqueo de poro, cuestión muy similar con los de las distribuciones uniformes. Las isothermas de distribuciones gaussianas llenan y vacían en función de los valores medios de tamaños de poros con respecto a su traslape.

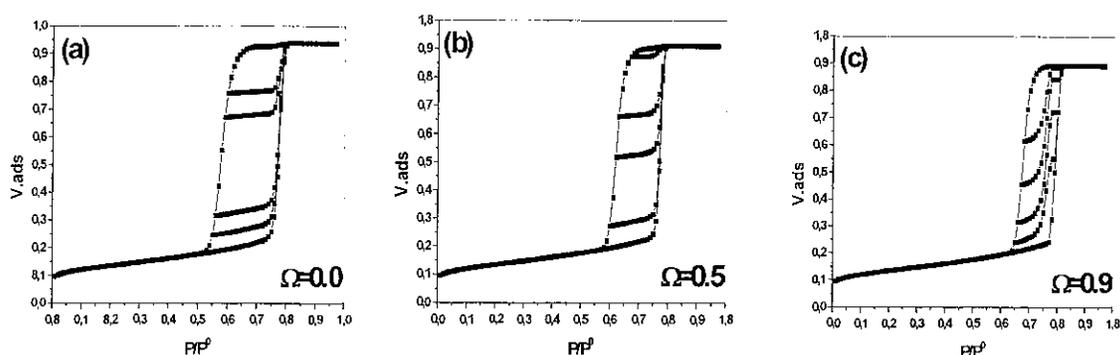


Figura 3.17.- Barridos Primarios Ascendentes de  $\Omega = 0.0, 0.5, 0.9$  redes lineales 1D

### 3.9.- Barridos Primarios Ascendentes y Descendentes

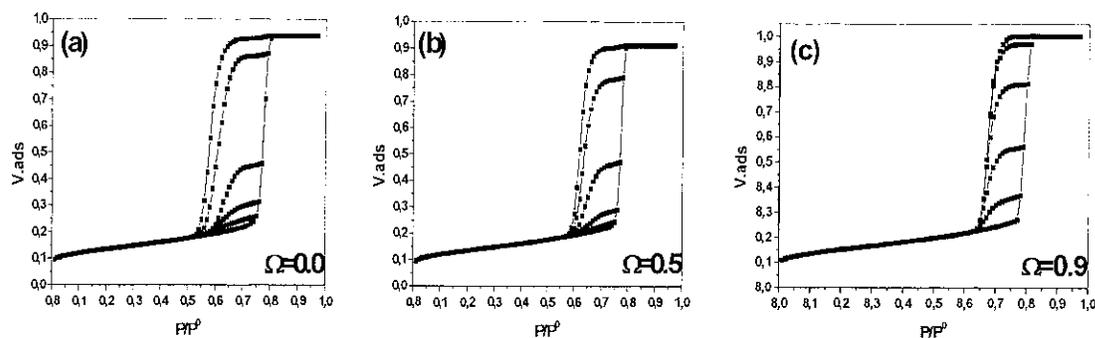


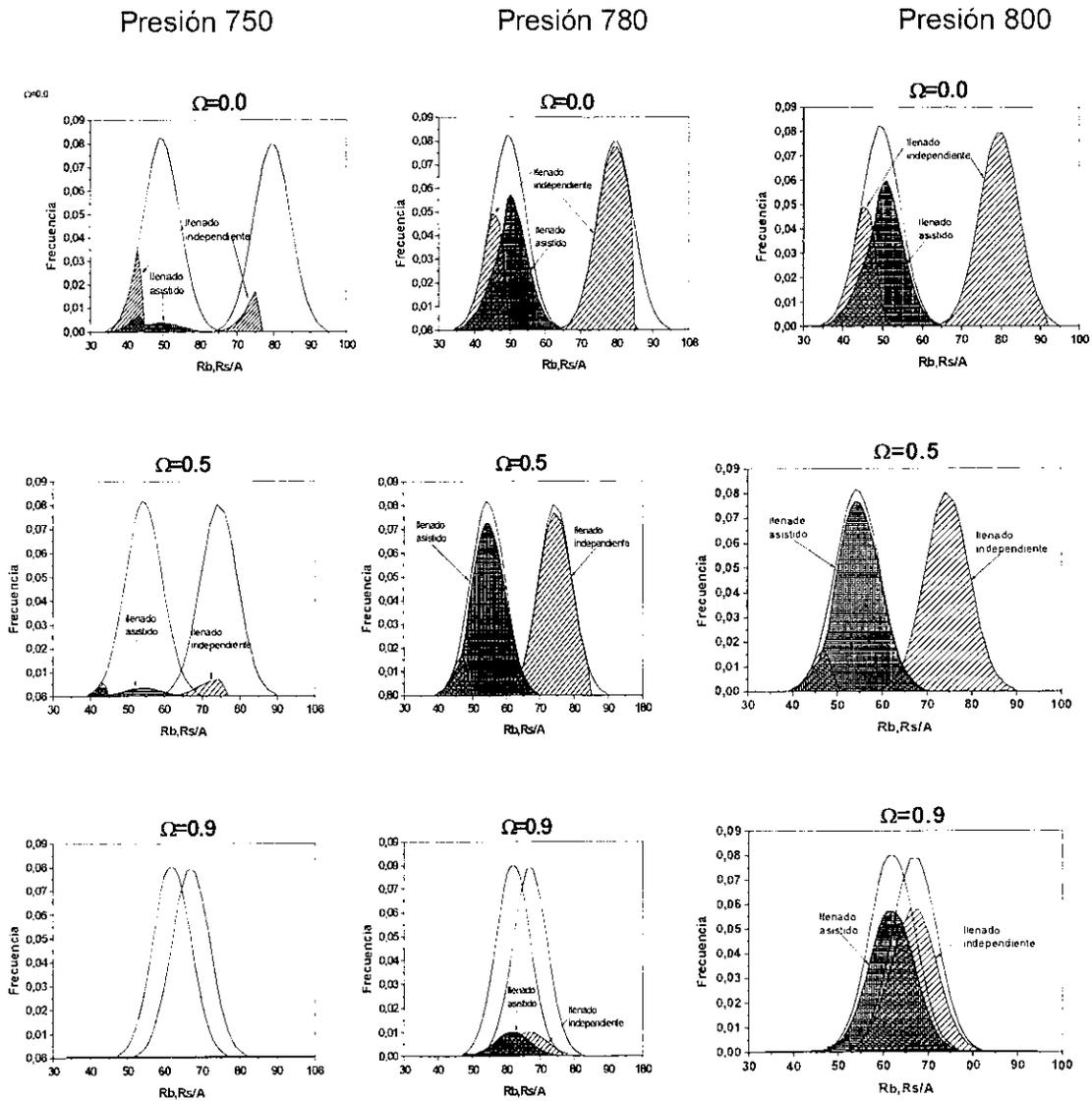
Figura 3.18.- Barridos Primarios Descendentes de  $\Omega = 0.0, 0.5, 0.9$

Las curvas BPA y BPD se presentan en las figuras 3-17 y 3.18, respectivamente. Sobre los BPA y BPD en las distribuciones de tipo gaussiano sus características son similares con las correspondientes al caso de distribuciones uniformes.

Puede apreciarse en las figuras anteriores que a medida que aumenta el valor del traslape tiende a no cumplirse el teorema dos de los Dominios Independientes: conforme aumenta el traslape las curvas de barrido tienden a intersectarse con la curva límite correspondiente. Además son cualitativamente semejantes con las distribuciones uniformes en los ciclos de histéresis por el tipo de distribución que se tiene, en el traslape 0.9 tiene dos tipos de llenados muy marcados, primero asistido y luego solo independiente.

En las gaussianas podemos notar con mayor claridad como se va desarrollando el efecto de bloqueo de poro, conforme aumenta la presión en la cual se desarrolla el BPD lo cual no es muy notable en las de distribución uniforme.

Caso muy especial en las dos distribuciones las BPD de el traslape 0.9, en la cual si se nota una diferencia muy notoria de la gaussiana con respecto a la uniforme, en la guassiana tiende mas a una histéresis de tipo  $H_1$  y en la de tipo uniforme debido a la estructuración es muy diferente, lo cual nos podría dar un comportamiento de evaporación capilar muy especial.



**Figura 3.19.- Diagramas de Complejión de Dominios**

Como se puede apreciar mas claramente con la complejión de dominios de algunos traslapes, y con diferente incremento de presión se puede notar la forma como se van llenado los sitios y enlaces, conforme se incrementa el traslape cambia el llenado capilar de la estructuración de un llenado independiente al traslape mas bajo, a cambiar gradualmente al llenado primordialmente asistido al mas alto valor de traslape, con lo cual se puede explicar la forma particular de sus ciclos de histéresis y los fenómenos asociados a estos como es el llenados asistido y el bloqueo de poros.

## CONCLUSIONES

Cuando analizamos isothermas de materiales tipo modelo, es importante tomar en cuenta el efecto microscópico de las heterogeneidades, así como un amplio estudio de las isothermas de barrido primario, las cuales nos pueden mostrar los efectos fisicoquímicos que se producen en los mismos. Además es una buena herramienta que nos ayuda a visualizar los aspectos mecánicos que se involucran, con la influencia que se refleja en la forma de la histéresis. Tomando en cuenta para ello el tamaño y la geometría del poro así como su distribución, aunado a la conectividad y al traslape que tengan las distribuciones de sitio-enlaces. Esto es aquello que nos pueda ayudar a entender los diferentes procesos que se llevan a cabo y determinar con ello el comportamiento del ciclo de histéresis, así como la estructuración del material que se esta tratando.

### Bibliografía

- (1) Everett. Transactions of the faraday society, #382, Vol.50, Part. 10, 1077-1096.
- (2) R. H. López, A. M. Vidales, and G. Zgrablich, "Correlated Site-Bond Ensembles: Statistical Equilibrium and Finite Size Effects " Langmuir 16(2000), 3441-3445.
- (3) Neimark, A.V., Ravikovitchand P. I., Vishnyakov, A., "Bridging scales from molecular simulations to classical thermodynamics: Density functional theory of capillary condensation in nanopores", J. Phys. Condens. Matter. 15 (2003), 347-365
- (4) Everett D. H. En J. Chem.Soc., Trans. Faraday. 50(1954) 1077.

#### 4.-Construcción de sólidos Dimórficos

Los materiales de tipo híbrido ó dimórficos son más complejos que los de tipo modelo cilíndricos y esférico ya que este tipo de materiales se origina de la combinación de los dos anteriores.

Tres parámetros topológicos fueron estudiados: Correlación entre tamaños de elementos, conectividad y heterogeneidad de tamaños. Son tres las variables que controlan los tres parámetros topológicos anteriores: la desviación estándar de sitios y la de enlaces, determinan la heterogeneidad de tamaños y el valor del traslape junto con la conectividad utilizada, determinan la estructuración espacial del material.

Se manejaron redes cúbicas simples de tamaño  $L = 32$ . Cada nodo posee una conectividad local de 2 a 6 ( $C_m = 2, \dots, 6$ ). En consecuencia, todas las redes tienen un número de sitios igual a 32768 y un numero de enlaces igual a  $3(1-f_0)(32768)^2$ . Las redes construidas bajo estas condiciones contienen un número de sitios y enlaces que garantiza una representatividad estadística. Todas la redes se construyeron con una conectividad promedio 4 y una fracción de poros cerrados  $f_0=1/3$ .

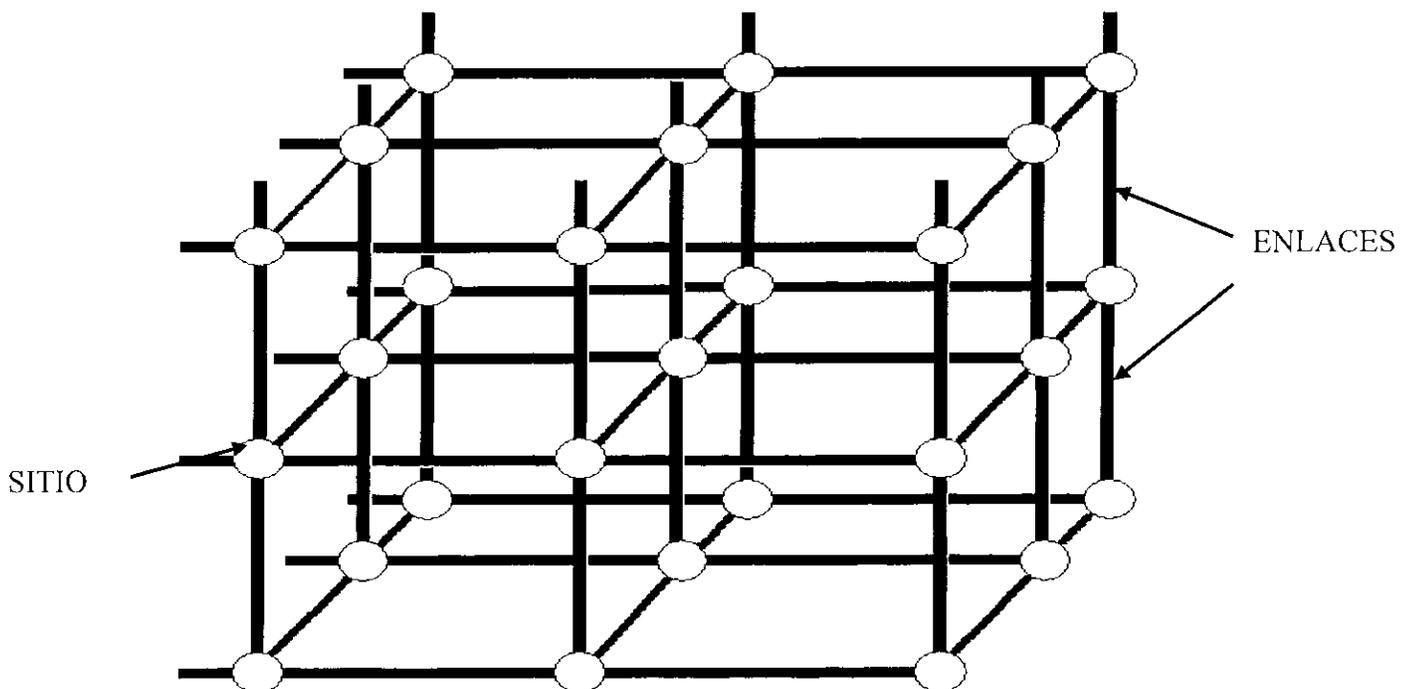


Figura 4. Representación de una Red Cúbica Simple con Sitios y Enlaces

Se utilizaron distribuciones de tamaño de tipo gaussiana, tanto para sitios como para enlaces. Tanto sitios como enlaces se acotaron a un tamaño máximo igual a la media más tres veces el valor de la desviación estándar y a un tamaño mínimo igual a la media menos tres veces el valor de la desviación estándar.

$$F_b(R) = \frac{e^{-\frac{(R-R_b)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}}, \quad (42) \quad F_s(R) = \frac{e^{-\frac{(R-R_s)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (43)$$

Las distribuciones de tamaños se fijaron de tal modo que todos los tamaños de los elementos de las redes quedaran en un intervalo entre 30 y 100 Å, que corresponden a tamaños típicos de los materiales mesoporosos.

#### 4.1 Construcción de Redes Dimórficas

Existen dos tipos de modelos híbridos, el primero se forma con aglomeraciones de poros de tipo cilíndrico en sus dos terceras partes y una tercera parte con aglomeraciones del tipo esférico, el segundo tipo de modelo híbrido es de manera inversa una tercera parte es con aglomeraciones de tipo cilíndrico y las dos terceras partes del tipo esférico. Esta selección de las aglomeraciones se forman de una manera aleatoria. Con base en lo anterior se propusieron dos tipos de sólidos los cuales se les clasifica como modelo I y modelo II:

A continuación se detalla el algoritmo.

- 1.- Se fija una red con geometría definida (cúbica simple, triangular, cúbica centrada en las caras, etc.) con  $L^3$ .
- 2.- Posteriormente se asignan de manera aleatoria tamaños a los sitios y a los enlaces de la red de acuerdo a dos distribuciones dadas de  $F_s(R_s)$  y  $F_b(R_b)$ .
- 3.- Por medio del algoritmo de Metrópolis, se busca la representación más verosímil de la red. Esto se logra permitiendo que la red evolucione por medio de transiciones consistentes en el intercambio permitido de tamaños entre dos sitios diferentes, escogidos aleatoriamente, ó el intercambio de tamaños permitido entre dos enlaces distintos, también elegidos aleatoriamente, hacia el estado de equilibrio hasta cumplir el principio de restricciones geométricas con la ecuación de Pitágoras ( $R_s^2 \geq R_{b1}^2 + R_{b2}^2$ ).

4.-Finalmente, cuando se alcance este estado de equilibrio la función de correlación  $\phi(R_s, R_b)$  entre todos los enlaces y sitios vecinos tomará la forma correspondiente a la ecuación (11). Es en este momento cuando terminan los intentos para intercambiar tamaños entre sitios y enlaces y que termina el proceso de construcción de la red porosa.

#### 4.2 Modelo I y Modelo II

El primer modelo se compone de una distribución de enlaces y de dos distribuciones de sitios. En la tabla 3 se detallan los parámetros estadísticos de las redes construidas. Como puede observarse en la figura 4.1, la distribución de sitios de menor tamaño ( $F_{S1}$  fig. 4.1) se traslapa casi completamente con la distribución de enlaces ( $F'_B$  en fig. 4.1), en tanto que la distribución de sitios de tamaño mayor ( $F_{S2}$  fig. 4.1) se halla muy alejada de la distribución de enlaces. La situación anterior provoca la aparición de zonas segregadas de poros cilíndricos (combinación de elementos en  $F'_B$  y  $F_{S1}$ ) y de otras zonas formadas de poros esféricos conectados entre si a través de enlaces de tamaño mucho menor ( $F_{S2} \gg F'_B$ ). También se aprecia que los poros cilíndricos poseen un tamaño menor al tamaño de los poros esféricos ( $F_{S1} \ll F_{S2}$ ).

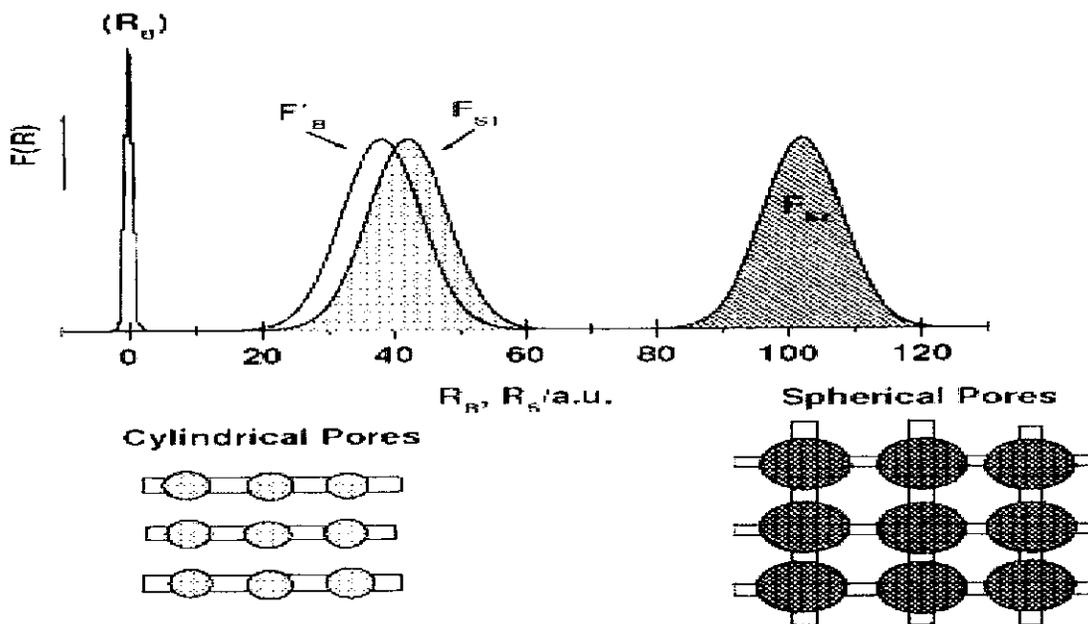


Figura 4.1. Distribuciones de Tamaños y Representación del Modelo I.

El segundo modelo se compone de dos distribuciones de enlaces y de una distribución de sitios. En la tabla 4 se detallan los parámetros estadísticos de las redes construidas. Como puede observarse en la figura 4.2, la distribución de enlaces de mayor tamaño ( $F'_{B2}$  fig. 4.2) se traslapa casi completamente con la distribución de sitios ( $F_S$  en fig. 4.2), en tanto que la distribución de enlaces de tamaño menor ( $F_{B1}$  fig. 4.2) se halla muy alejada de la distribución de sitios. La situación anterior provoca la aparición de zonas segregadas de poros cilíndricos (producidas por la combinación de elementos de  $F'_{B2}$  y  $F_S$ ) y de otras zonas formadas de poros esféricos conectados entre si a través de enlaces de tamaño mucho menor ( $F_S \gg F_{B1}$ ). También se aprecia que los poros cilíndricos poseen un tamaño similar al tamaño de los poros esféricos ( $F_{B2} \approx F_S$ ).

$F_{B1}$

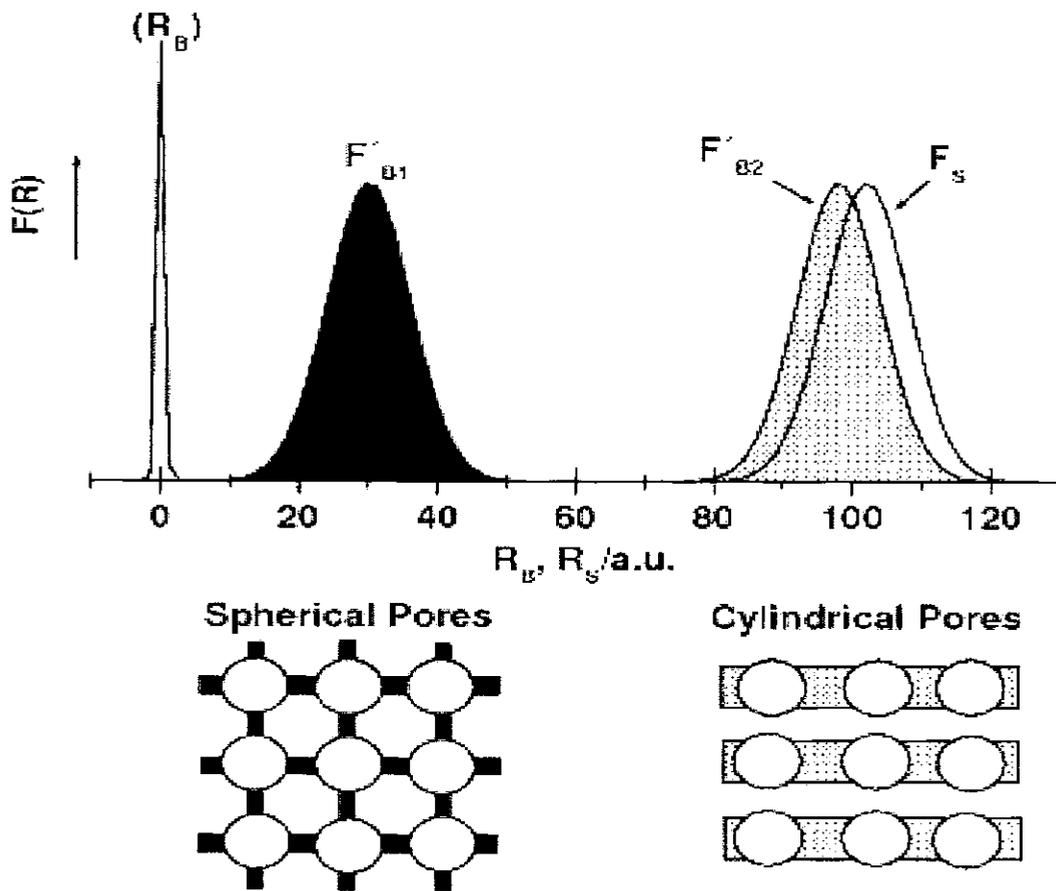


Figura 4.2. Distribuciones de Tamaños y Representación del Modelo II.

Tabla 3. Parámetros Estadísticos de las Redes construidas con Modelo I

Redes Mod. I	$\bar{R}_B / \text{Å}$	$R_{s1} / \text{Å}$	$\bar{R}_{s2} / \text{Å}$
I A	32	34	41
I B	32	34	54
I C	32	34	100

Las distribuciones de  $\bar{R}_{s1}$  y  $\bar{R}_B$  se mantienen fijas con respecto a la distribución de  $\bar{R}_{s2}$  la cual esta cambiando.

Tabla 4. Parámetros Estadísticos de las Redes construidas con Modelo II

Redes Modelo II	$\bar{R}_{B1} / \text{Å}$	$\bar{R}_{B2} / \text{Å}$	$\bar{R}_S / \text{Å}$
II A	52	70	73
II B	52	77	80
II C	52	92	95

#### 4.3.- Modelo I: Distribuciones de Conectividad Local

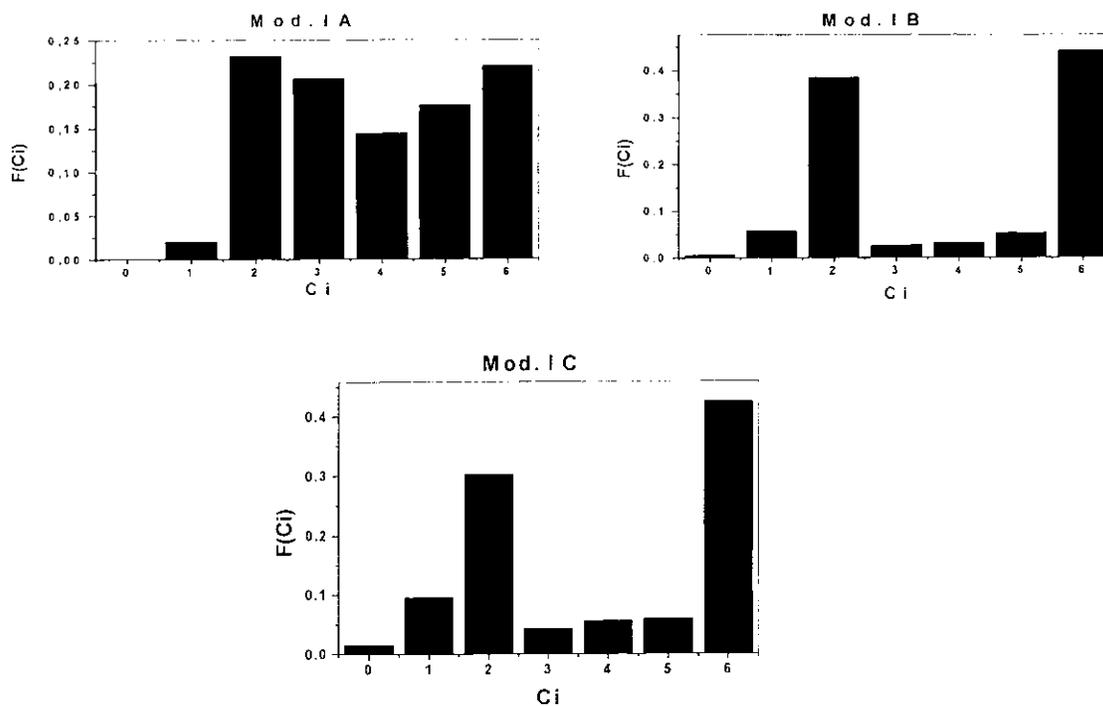


Figura 4.3. Gráficos de  $F(C_i)$  vs  $C_i$  del Mod. I.

Las gráficas de  $F(C_i)$  vs  $C_i$  para las redes del Modelo I se presentan en la figura 4.3. De las anteriores se advierte que a medida que alejan entre sí las dos distribuciones de sitios (en orden ABC) las conectividades locales toman dos valores preferentemente:  $C_i=2$  y  $C_i=6$ .

#### 4.4.-Modelo I: Distribuciones de Probabilidad

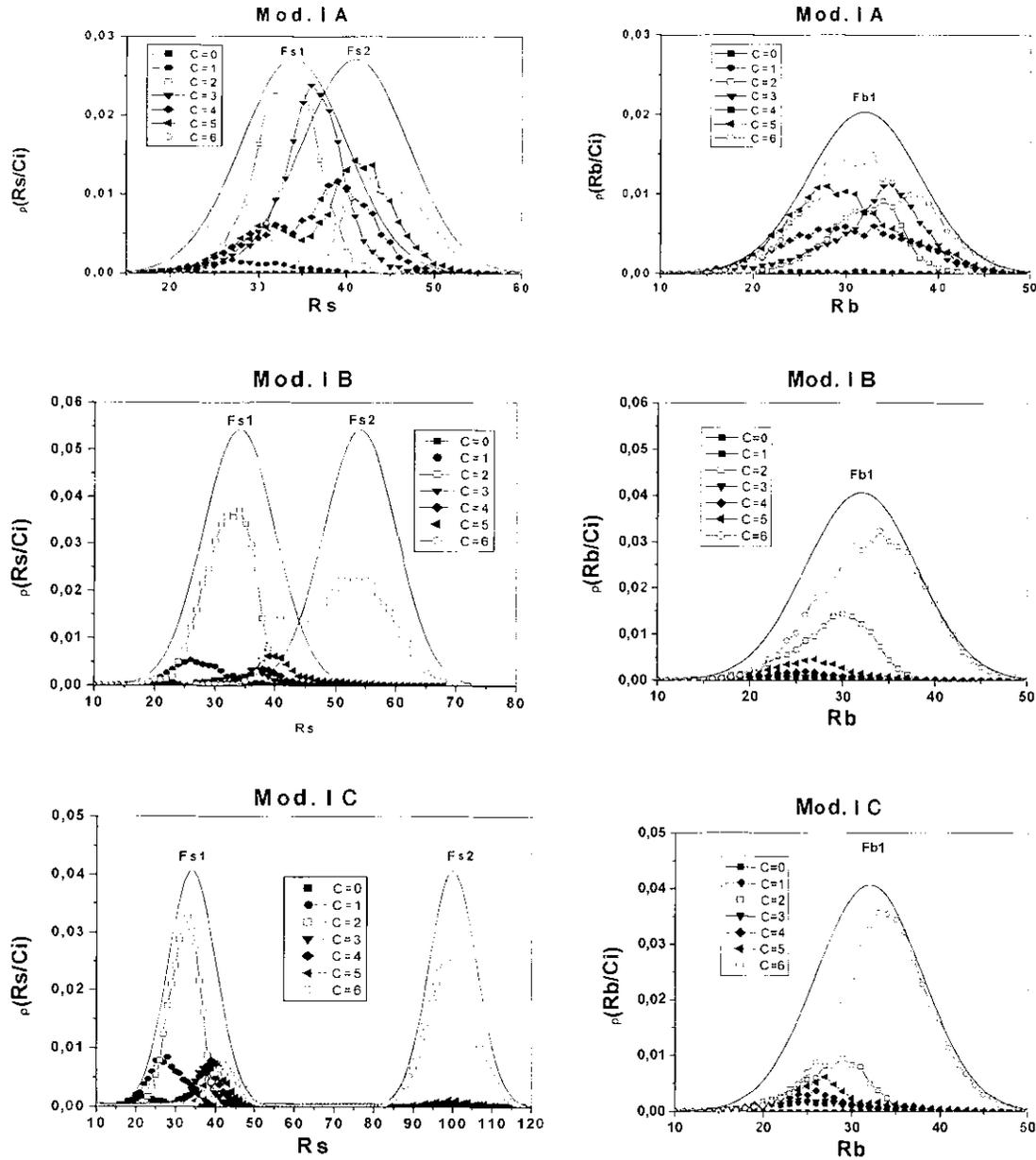
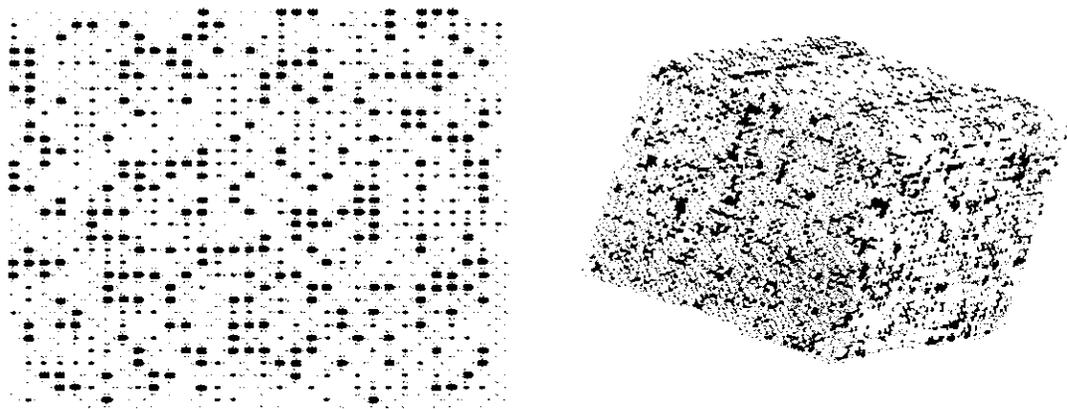


Figura 4.4.- Distribuciones de Probabilidad de Tamaños de Sitios con una Conectividad local  $C_i$ ,  $\rho(R_s/C_i)$ . Distribuciones de Probabilidad de Tamaños de Enlaces unidos a Sitios con una Conectividad local  $C_i$ ,  $\rho(R_b/C_i)$ .

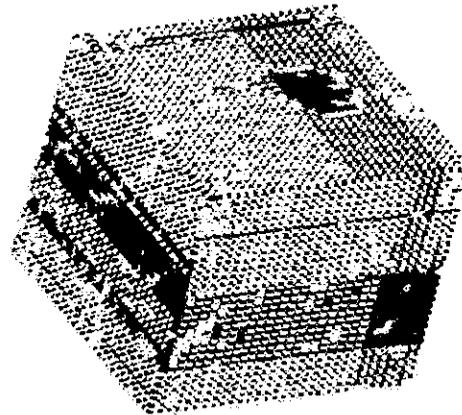
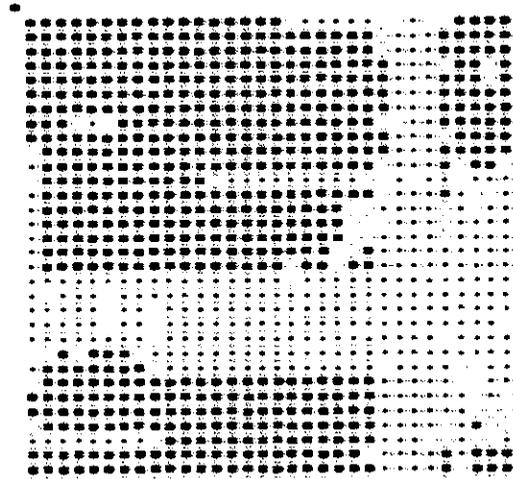
En la figura 4.4 se presentan dos distribuciones de probabilidad: (i) la probabilidad de encontrar un sitio de tamaño  $R_S$  a partir de un valor de conectividad local  $C_i$ ,  $\rho(R_S/C_i)$ ; y (ii) la probabilidad de encontrar un enlace de tamaño  $R_b$  conectado al menos a un sitio con una conectividad local  $C_i$ ,  $\rho(R_b/C_i)$ . Dos observaciones pueden extraerse de la figura anterior. (i) Las distribuciones  $\rho(R_S/C_i)$  y  $\rho(R_b/C_i)$  poseen una forma normalizada; y (ii) en el orden ABC las distribuciones asociadas a los valores de conectividad local 2 y 6 dominan en frecuencia a las distribuciones asociadas a los valores de conectividad local restantes ( $C_i= 1,3,4,5$ ). Lo anterior se encuentra en concordancia con los resultados en la figura 4.3.

Los resultados anteriores indican que si existe un traslape casi completo entre las distribuciones de sitios y enlaces se formarán zonas compuestas de sitios con conectividad local dos, dado que ésta conectividad local permite que se conecten sitios y enlaces de tamaños muy parecidos sin violación las restricciones geométricas. Por otro lado, la conectividad local seis permite completar un valor de conectividad promedio cuatro en el material dimórfico y al mismo tiempo conectar los enlaces y los sitios asociados a las dos distribuciones  $F_b$  y  $F_S$  con traslape igual a cero.

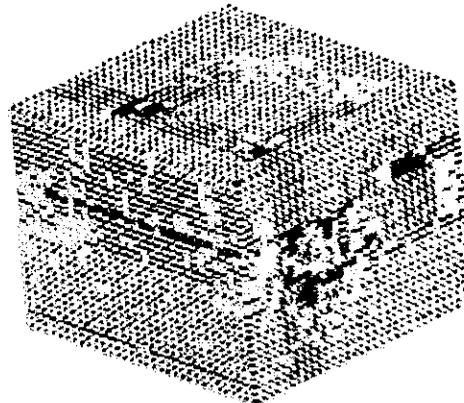
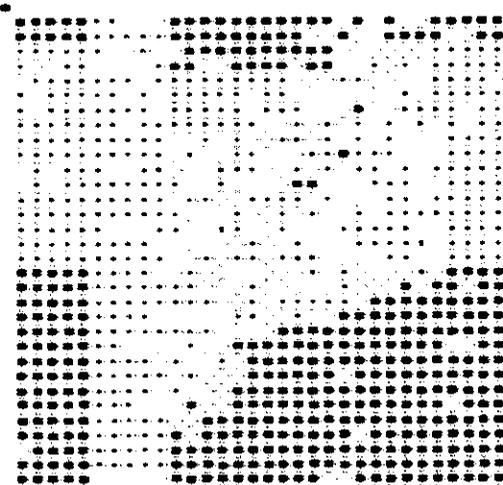
Mod. IA



Mod. IB



Mod. IC



**Figura 4.5.- Representación Espacial de Conectividades en los Materiales Dimórficos.  $C_i=3,4,5$  = gris opaco,  $C_i=2$  = gris claro,  $C_i=6$  = negro. Se incluyen cortes en 2D.**

Lo anterior puede ilustrarse espacialmente por medio de los dibujos en la figura 4.5 en los cuales con diferentes colores se representan los sitios con los diferentes valores de conectividad local. En la figura anterior se aprecia como a medida que aumenta el traslape en un par de las tres distribuciones de elementos en los materiales dimórficos (orden ABC), aparecen zonas formadas primordialmente por conectividades locales iguales a 2 y 6.

## 4.5. Modelo I: Isotermas y Conectividades

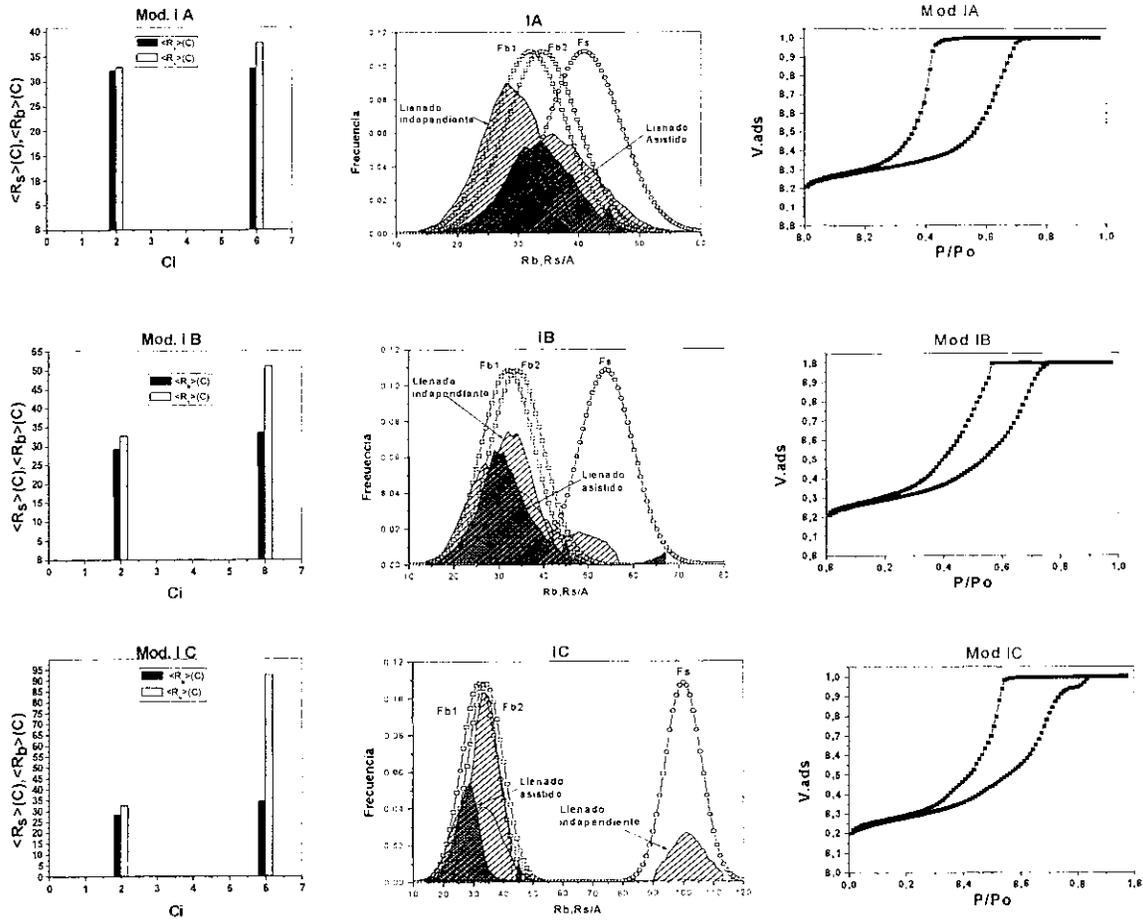


Figura 4.6.- Tamaño medio de elementos asociados a las conectividades locales 2 y 6, Isotermas, y Diagramas de Complejón de Dominios. Modelo I, presión 0.80.

En base a la relación con  $R_s$  y  $R_b$  en los diferentes redes (figura 4.6) del Mod. I A al Mod. I C, el tamaño de los sitios con conectividad 6 es mucho mayor al de sus enlaces en la red IC, no así en la red IA donde son más parecidos, en tanto que en la IB se tienen valores intermedios. Sin embargo en las isotermas correspondientes se denota que en todas ellas son de la forma de histéresis  $H_2$ , la CLA de la red IC es mucho más extendida, debido a que la distribución de sitios posee valores mucho mayores a las correspondientes a IA y IB. También que en la CLA de IC se tiene un punto de inflexión que indica el cambio de llenado de sitios con  $C=2$  hacia sitios de  $C=6$ . La rodilla de las CLD's en IB y IC coinciden, no así IA, dado que no están separadas las zonas con  $C=2$  y  $C=6$ , esto aunado a

su compleción de dominios y sus BPA y BPD nos ayuda a poder entender mas claramente la forma de llenado (figura 4.7). Los BPD y BPA tienden a cruzarse horizontalmente con las curvas límite respectivas. Esto se produce cuando existen zonas de segregación de conectividades y alta correlación de acuerdo al artículo: "Capillary Condensation in Heterogeneous Mesoporous Networks consisting of Variable Connectivity and Pore-Size Correlation" Physical Chemistry Chemical Physics 4 (11), 2346 - 2355, 2002.

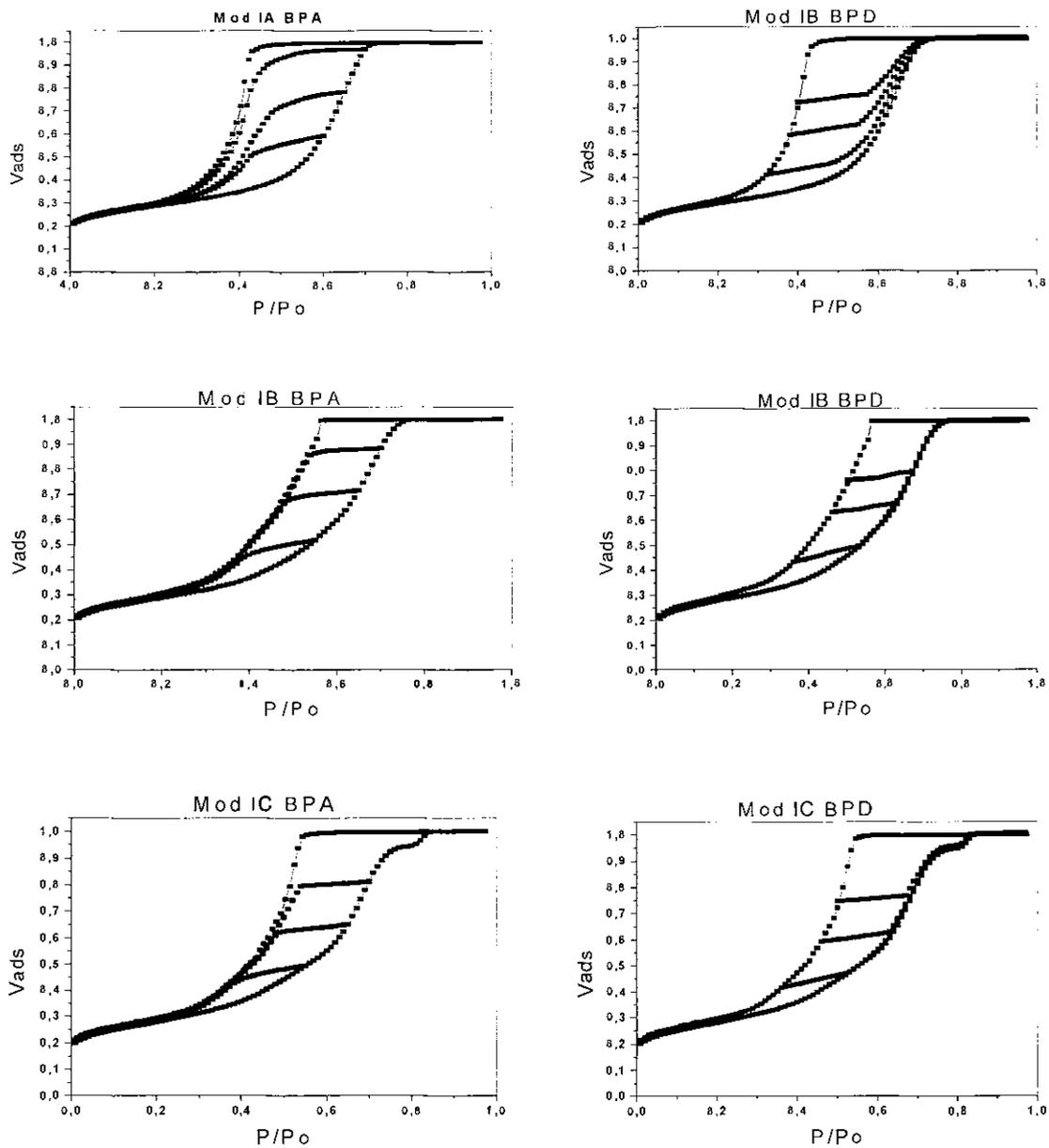


Figura 4.7.- Isothermas de BPA y BPD Mod. I.

#### 4.6.- Modelo II: Distribuciones de Conectividad Local

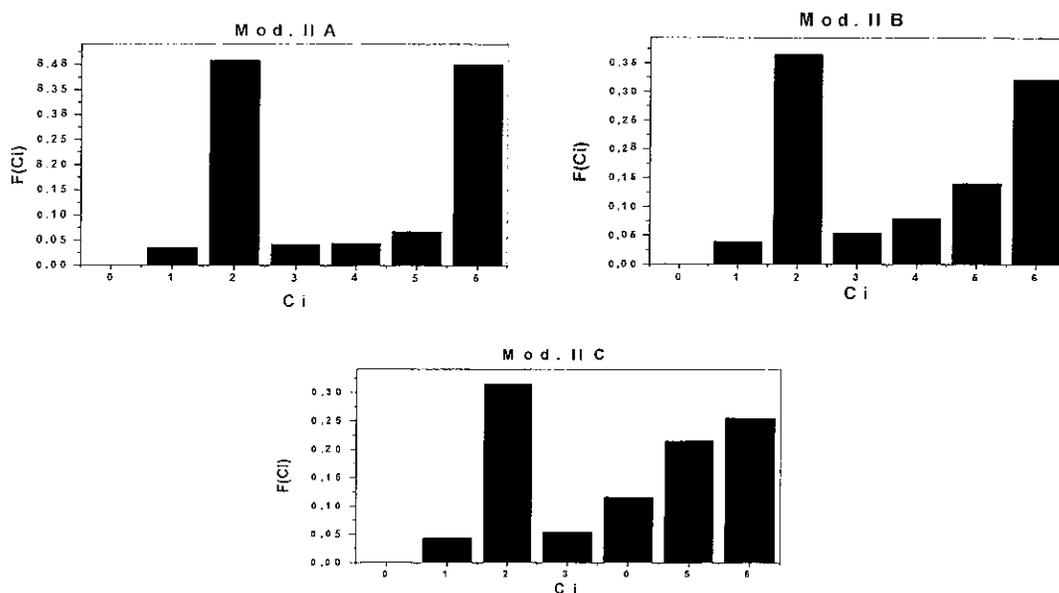
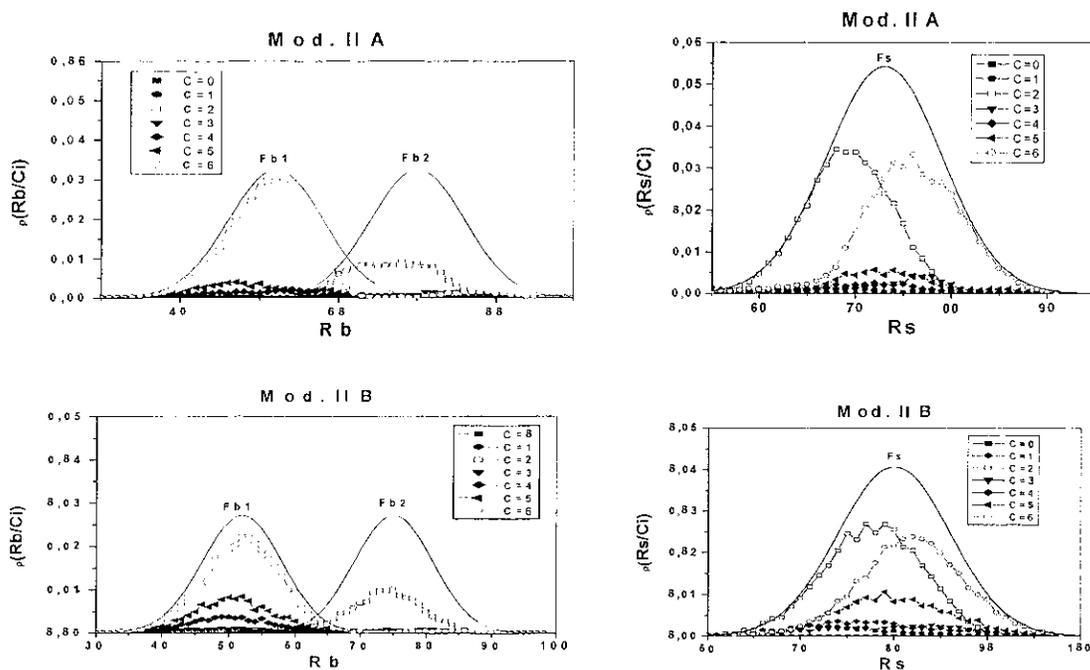
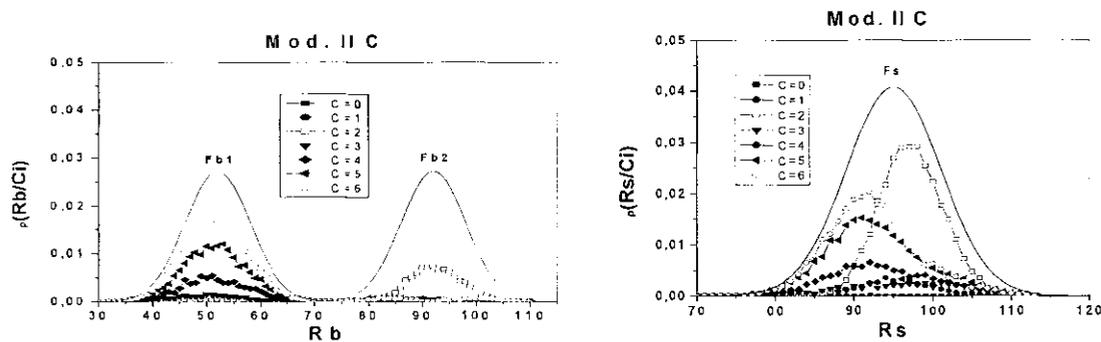


Figura 4.8.- Gráficas  $F(C_i)$  vs  $C_i$ , Modelo II.

En las graficas de  $F(C_i)$  vs  $C_i$  para las redes del Modelo II se presentan en la figura 4.8. De las anteriores se advierte que a medida que aproximan entre si las dos distribuciones de enlaces (en el orden CBA) las conectividades locales toman dos valores preferentemente:  $C_i=2$  y  $C_i=6$ .

#### 4.7.- Modelo II: Distribuciones de Probabilidad





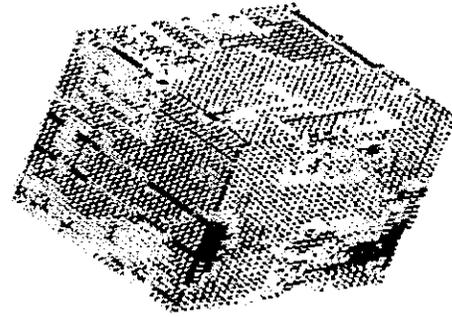
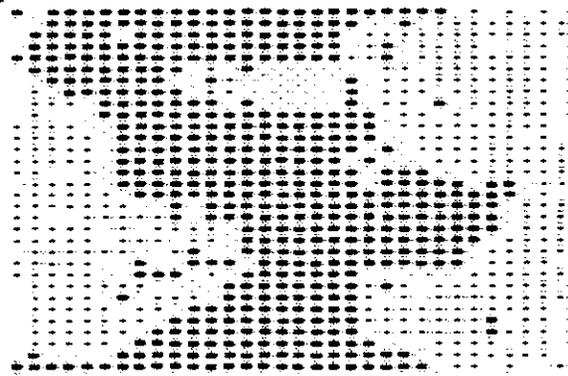
**Figura 4.9.- Distribuciones de Probabilidad de Tamaños de Sitios con una Conectividad local  $C_i$ ,  $p(R_s/C_i)$ . Distribuciones de Probabilidad de Tamaños de Enlaces unidos a Sitios con una Conectividad local  $C_i$ ,  $p(R_b/C_i)$ .**

En la figura 4.9 se presentan dos distribuciones de probabilidad: (i) la probabilidad de encontrar un sitio de tamaño  $R_s$  a partir de un valor de conectividad local  $C_i$ ,  $p(R_s/C_i)$ ; y (ii) la probabilidad de encontrar un enlace de tamaño  $R_b$  conectado al menos a un sitio con una conectividad local  $C_i$ ,  $p(R_b/C_i)$ . Dos observaciones pueden extraerse de la figura anterior. (i) Las distribuciones  $p(R_s/C_i)$  y  $p(R_b/C_i)$  poseen una forma normalizada; y (ii) en el orden CBA las distribuciones asociadas a los valores de conectividades locales 2 y 6 dominan con respecto a las distribuciones asociadas a los valores de conectividad local restantes ( $C_i=1,3,4,5$ ).

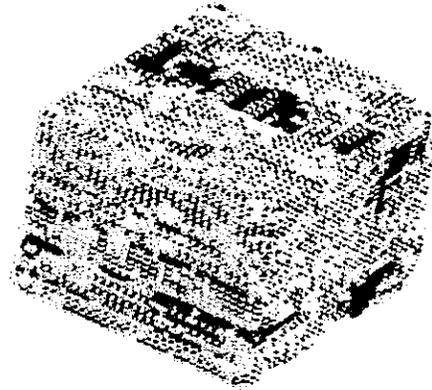
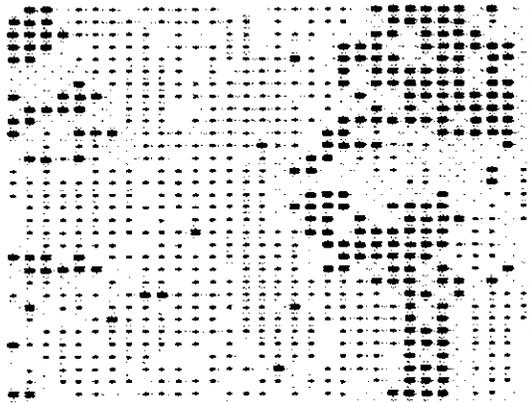
Lo anterior se encuentra en concordancia con los resultados en la figura 4.8. Los resultados anteriores indican que si existe un traslape casi completo entre las distribuciones de sitios y enlaces se formarán zonas compuestas de sitios con conectividad local dos, dado que ésta conectividad local permite que se conecten sitios y enlaces de tamaños muy parecidos sin violación de las restricciones geométricas.

Por otro lado, la conectividad local seis permite completar un valor de conectividad promedio cuatro en el material dimórfico y al mismo tiempo conectar los enlaces y los sitios asociados a las dos distribuciones  $F_b$  y  $F_s$  con traslape igual a cero.

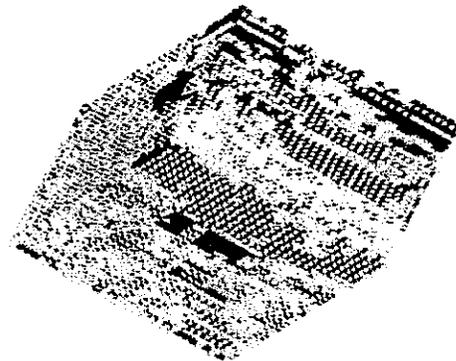
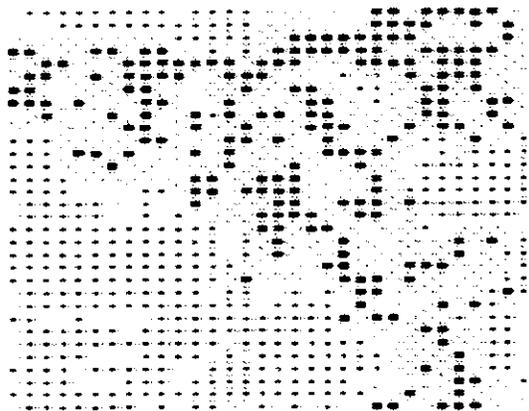
**Modelo II: Representación Espacial  
Mod IIA**



**Mod IIB**



**Mod IIC**



**Figura 4.10.- Representación Espacial de Conectividades en los Materiales Dimórficos.  $C_i=3,4,5$  = gris opaco,  $C_i=2$  = gris claro,  $C_i=6$  = negro. Se incluyen cortes en 2D. Mod. IIA, IIB, IIC.**

Como podemos notar de la figura 4.10 se puede generar en la red simulada un efecto de segregación de tipo homogéneo en un plano 2D y 3D en el mod IIA, siendo por parte de  $C_i=2$ , en forma de tubos de sección transversal y en otra totalmente diferente de  $C_i=6$ , lo cual genera poros de tipo tintero. Lo cual nos daría que el espacio de la red simulada se divide en dos zonas de dominio  $C_i=2$  y 6, las demás conectividades en la red funcionan como áreas de transición entre las conectividades dominantes (figura 4.10).

#### 4.8.- Isotermas y Conectividades

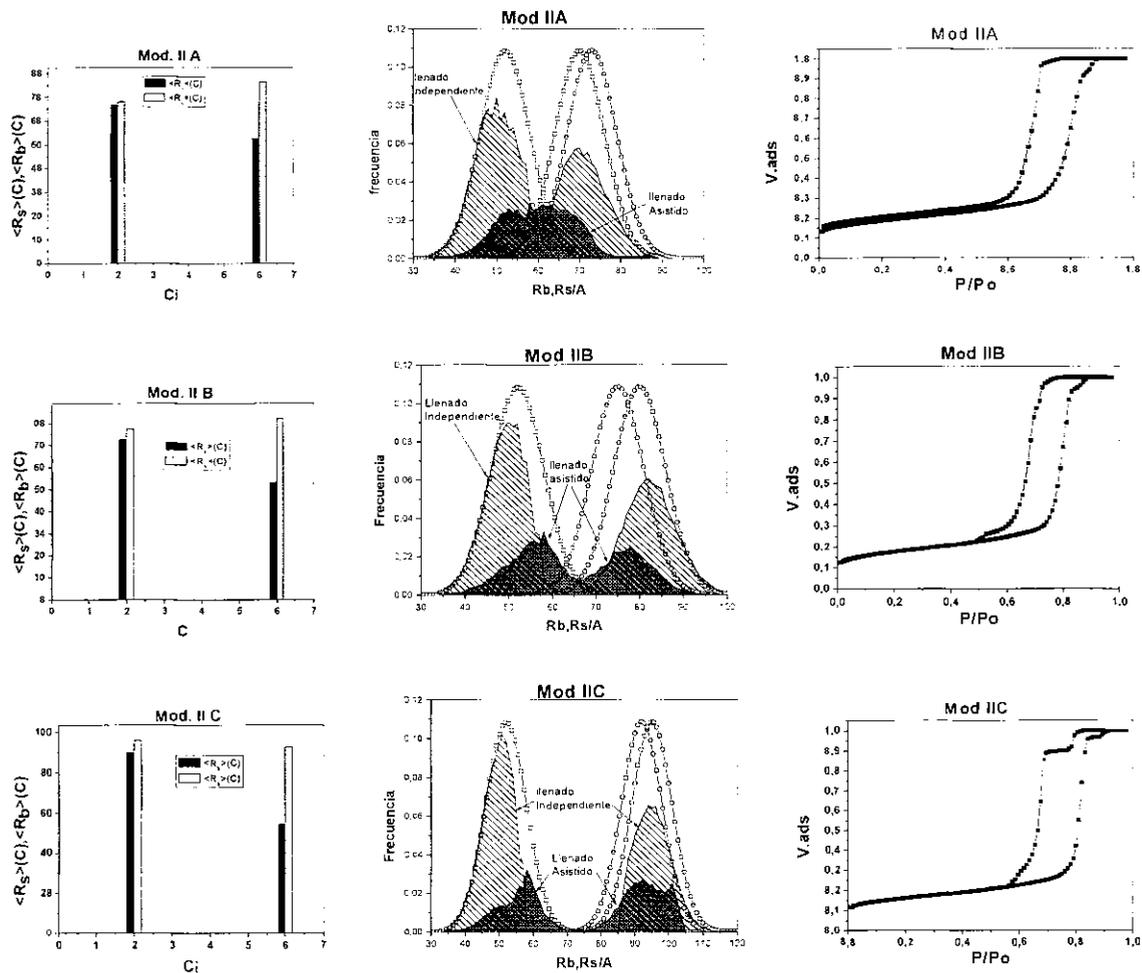


Figura 4.11.- Tamaño medio de elementos asociados a las conectividades locales 2 y 6, Isotermas, y Diagramas de Compleción de Dominios. Modelo II presión 0.80.

Con relación de los tamaños medios de sitios y enlaces en los diferentes redes del Mod. II A al Mod. II C (figura 4.11), como es apreciable en las graficas de valores medios de conectividad en 2 y 6 se aprecia que los tamaños de sitios y enlaces asociados a la conectividad local igual a dos son muy parecidos; en tanto que los sitios con una conectividad igual a seis poseen un tamaño mucho mayor al de sus enlaces. Por estas condiciones domina la forma del poro de tipo tubular con deformaciones en el eje transversal con respecto al esférico con interconexiones. Lo cual es más evidente en las isotermas generadas en las cuales predomina la isoterma de histéresis tipo H2 donde se pueden notar algunos efectos en cada una de ellas desde un llenado asistido en II A hasta el bloqueo de poro en la II C como lo muestran los diagramas de complejión de dominio de cada modelo junto a los BPA y BPD (figura 4.11 y 4.12).

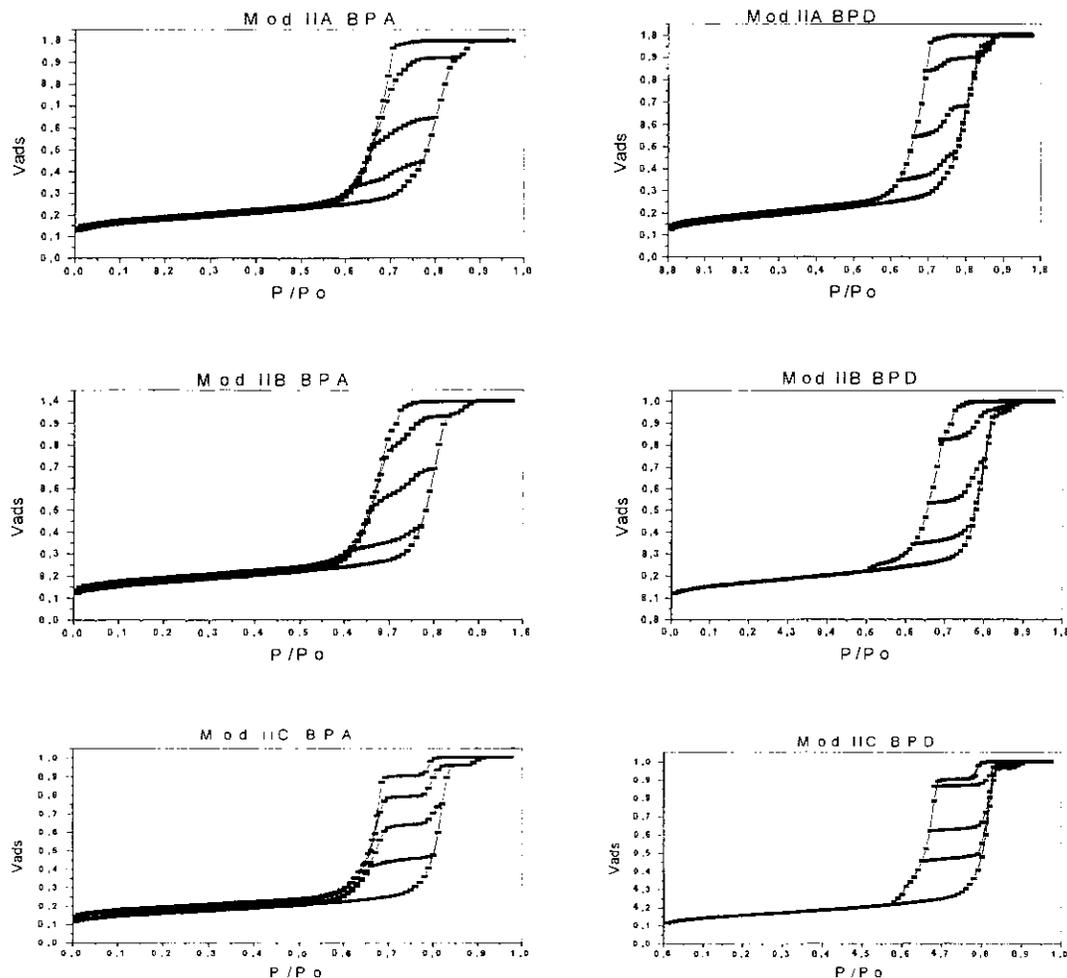


Figura 4.12.- Isotermas de BPA y BPD Mod. II.

## CONCLUSIONES

Los resultados alcanzados hasta ahora nos proporcionan una metodología para estudiar y caracterizar los ciclos de histéresis y cómo interpretar las Distribuciones de Tamaños de Poro. Los materiales de tipo híbrido, los cuales son mucho más complejos por ser combinaciones o síntesis de uno o más materiales tipo modelo. En particular, la estructura porosa corresponde una mezcla de poros cilíndricos y poros en forma de tintero, con la particularidad de que ambos tipos de poros se encuentran segregados a través del espacio dependiendo de la distribución y el traslape de cada estructuración. Sin duda alguna con esta etapa se trato de profundizar en la comprensión del fenómeno de Histéresis así como sus implicaciones fisicoquímicas que se desarrollan.

## 5.-Comparación de los modelos con trabajo experimental

La simulación de materiales porosos dimórficos con heterogeneidades de tamaño y forma se pueden realizar a través del método de Monte Carlo. Variables como la restricción geométrica, variación en las conectividades, y la alta correlación entre los tamaños de distribución de sitios y enlaces, son parámetros que promueven la aparición de zonas de coexistencia de poros de una misma forma geométrica.

Las variables antes descritas, producen cambios en la forma del ciclo de histéresis, mas no cambia la clasificación H1 ó H2 según la IUPAC de la misma con la cual se pueden comparar los cambios con respecto a su red estructural. Además las propiedades morfológicas de las redes simuladas, tienen una fuerte correlación con respecto a la forma de las correspondientes isothermas de nitrógeno las cuales se han generado de manera experimental en el área de Fisicoquímica de Superficies con el Doctor Fernando Rojas y Colaboradores [1], los cuales han creado materiales de tipo dimórfico a partir de materiales conocidos del tipo SBA-15 y SBA-16. (figura 5).

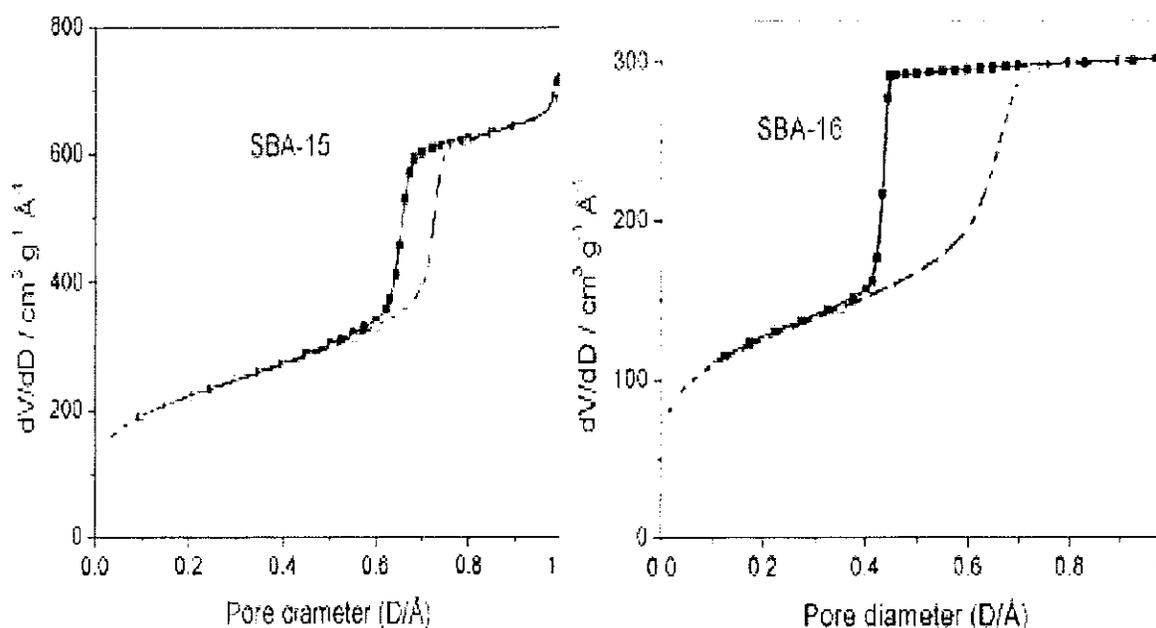
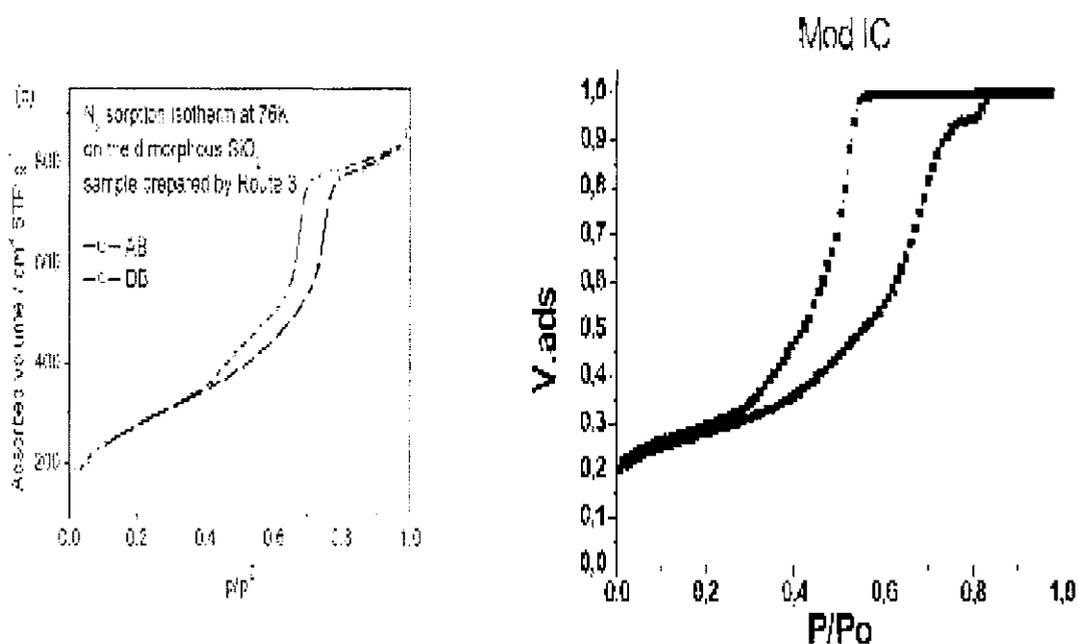


Figura 5 Isothermas de Materiales tipo SBA-15 ySBA\_16 [1].

Mediante la cual podemos comparar los resultados de estos modelos, por medio de sus isothermas obtenidas en los dos casos y con lo anterior poder explicar las tendencias de estructuración de los materiales realizados experimentalmente, con estos modelos es posible reproducir cualitativamente la forma de la isoterma del tipo H1, pero no así la tipo H2. esto talvez se debe a la aparición de fenómenos que no se toman en cuenta en los modelos como la cavitación. Como se muestran a continuación.

### 5.1.- Comparación de isoterma experimental [1] y el Mod IC.



**Figura 5.1.- Comparación de isoterma experimental [1] y el Mod IC.**

Con respecto a la comparación que podemos notar en la figura 5.1 de la isoterma experimental con la obtenida por el Mod I C, existen una pequeña gama de coincidencias con respecto a la CLA, con una pequeña diferencia en la parte de conclusión y con respecto a la CLD, solo en alguna parte de ella, no debemos de perder el hecho que en la forma en que se han creado cada una de ellas radica esta diferencia. (figura 5.1). Debido a que la isoterma experimental tiene una parte de la estructuración dominada por cada uno de las formas de los poros, llámese forma cilíndrica y esférica, una parte en la cual se combinan ambas, en la

estructuración del modelo no sucede de la misma forma, pero se trata de seguir esta tendencia.

### 5.2.- Comparación de isoterma experimental [1] y el Mod IIC.

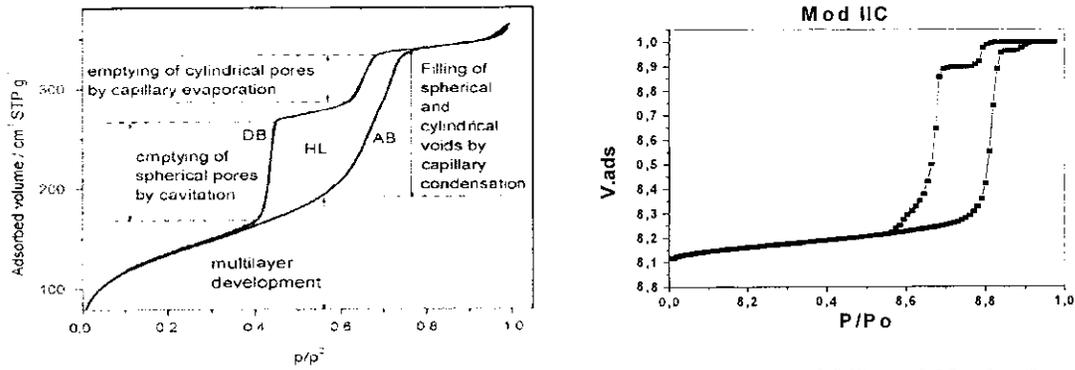


Figura 5.2.- Comparación de isoterma experimental [1] y el Mod IIC.

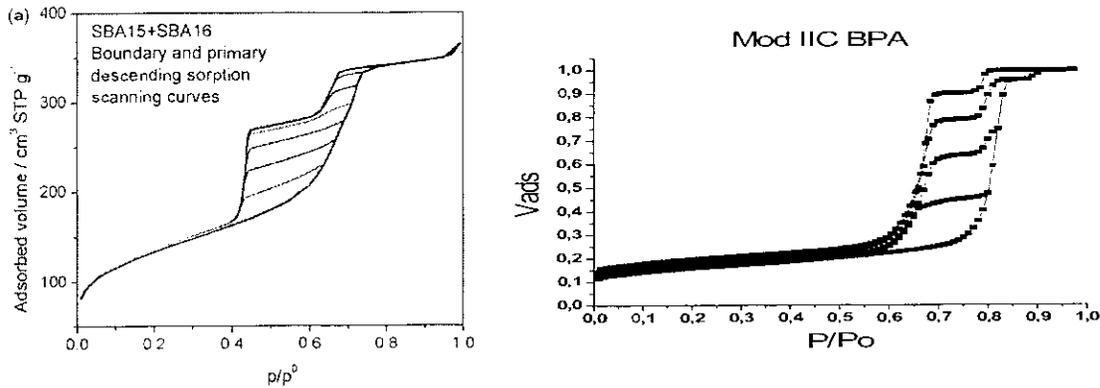


Figura 5.3.- Comparación de BPA experimental [1] y el Mod IIC BPA.

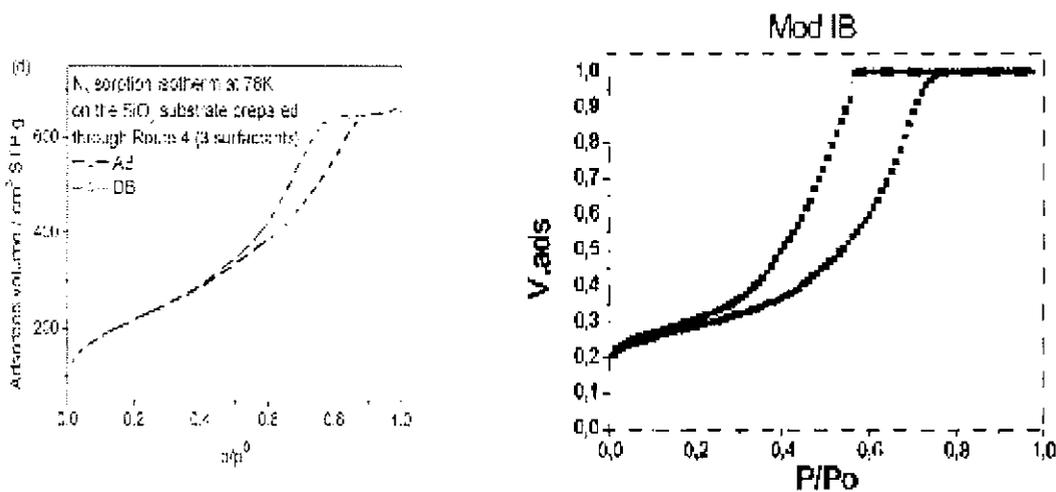
En la comparación mostrada en la figura 5.2 ya se puede notar más la similitud de la isoterma experimental con la simulada del Mod II C, en la cual se pueden notar diferencias tanto en la CLA y la CLD, esto se debe a la forma en cada una de ellas fue diseñada, y con esto tener una idea de cómo se podría mejorar el diseño del modelado, para tratar de explicarnos las tendencias de tipo experimental. Es decir podríamos modificar los valores de las distribuciones de sitios y enlaces de tal modo que la coincidencia mejore. (figura 5.2).

Las diferencias en la forma de las CLA entre la red simulada y el experimento en la figura 5.2 pueden explicarse por el intervalo de tamaños en experimento los

poros cilíndricos poseen un tamaño equivalente al de los poros esféricos, esto provoca que en la CLD se observen dos etapas de evaporación: primero los poros cilíndricos y posteriormente los poros esféricos (de ahí la forma tan peculiar de las CLD).

Los resultados anteriores en la figura 5.3 indican que debido a una traslape casi completo entre la distribución de sitio con una de las distribuciones de enlace, se formarán zonas compuestas de sitios con conectividad local dos y seis lo cual genera llenados de tipo independiente como se muestra en los barridos de la isoterma, generando zonas localizadas de este tipo de enlaces de tipo dos y seis, generando en la figura 3D zonas de segregación localizadas,

### 5.3.- Comparación de isoterma experimental [1] y el Mod IB.



**Figura 5.4.- Comparación de isoterma experimental [1] y el Mod IB.**

En la figura 5.4 la comparación de la isoterma experimental con la generada por el método del modelo dual sitio enlace, en el cual se generaron dos distribuciones de sitio con una de enlace. Estas dos distribuciones de sitio causan que la CLA se extienda a lo largo de un amplio intervalo de valores de presión. Asimismo, la existencia de una sola distribución de enlaces provoca que la CLD tenga una forma típica (un solo punto de discontinuidad, en oposición al caso de la figura 5.2).

Las figuras anteriores revelan una gran coincidencia entre los modelos propuestos en este trabajo y resultados experimentales. Con esto podemos señalar que el trabajo presentado puede predecir la estructuración de materiales de tipo híbrido y su comportamiento al

llenado de los mismos, se predice la forma de los barridos; esto es algo que debe de confrontarse con un mayor número de experimento en un futuro..

### **Bibliografía**

- [1] Ravikovitch P.I., Neimark A.V.: Langmiur 1995 (11) 4765
- [2] Tarazona P. Phys. Rev. A. 1985, 31, 2672
- [3] Sarkisov L.: Monson P. A.: Langmuir 2000, 16, 9857
- [4] Woo H. J., Monson P. A.: Phys. Rev. E. 2003, 67, 41207.
- [5] Woo H. J., Monson P. A.: Porcheron F.: Langmuir 2004, 20, 4743
- [6] Sarkisov L.: Monson P. A.: Phys. Rev. E. 2002, 65, 011202.
- [7] Naumov S.: Monson P. A.: Phys. Rev. E. 2009, 80, 031607.
- [8] William J. ; Pascal Viot. Julian Talbolt. ; Langmiur 2002, 18, 112.
- [9] S. Cordero, F. Rojas, J.L. Riccardo, Colloids and surface A. 187-188(2001), 425-438.
- [10] E. Kierlik, P. Monson, M. Rosinberg, L. Sarkisov, and G. Tarjus, Phys. Rev. Lett. 87 (2001).
- [11] H.-J. Woo and P. A. Monson, Phys. Rev. E 67, 041207 (2003).
- [12] P. Monson, J. Chem. Phys. 128, 0021 (2008).

## CONCLUSIONES GENERALES

Cuando analizamos isotermas de materiales tipo SBA-15 y SBA-16, así como la combinación de los mismos con lo cual se generan los materiales de tipo dimórfico, es importante tomar en cuenta el efecto sobre estos experimentos de las posibles heterogeneidades estructurales en estos sólidos.

Un amplio estudio de las isotermas y de barridos primarios pueden indicar la ocurrencia de diferentes mecanismos de llenado y vaciado capilar ligados a la presencia de esos detalles estructurales. Los resultados alcanzados en este trabajo nos proporcionan un modelo físico para interpretar y caracterizar los ciclos de histéresis y por ende las Distribuciones de Tamaños de Poro calculadas a partir de ésta.

Las referencias científicas recientes indican que para tener un buen entendimiento del fenómeno de histéresis es necesario abordar el fenómeno de adsorción a través de más de una teoría o modelo físico. La NLDFT ha demostrado ser una teoría eficaz en la descripción del fenómeno de la adsorción en medios confinados. Su principal atributo es que describe la termodinámica de fases no homogéneas. En el contexto de la adsorción el potencial ejercido por las paredes del sólido provocan que la densidad del fluido adsorbido varíe desde el centro del poro a la pared, teniéndose así una fase condensada no homogénea.

En este trabajo, el efecto anterior se incorporó con el uso de las ecuaciones de Broekhoff y de Boer. No obstante la gran simpleza del modelo dual sitio-enlace, las redes simuladas capturan los fenómenos físicos más importantes durante un experimento de adsorción. Lo anterior se corrobora observando la buena coincidencia entre los resultados de este trabajo y datos experimentales de curvas de adsorción en sólidos tipo modelo.

Enumeramos a continuación las siguientes conclusiones generales.

1.- Utilizando las ecuaciones de Broekhoff y de Boer facilita trabajar con potencial en la superficie de los modelos utilizados, ya que estos potenciales permanecen con valor semejante sobre toda la superficie debido al tamaño que se esta manejando de los mismos. Este potencial resulta muy apropiado para poros de tamaño mayor a 70 Å, como lo prueba la coincidencia con los entre los resultados de este trabajo y experimentales presentados en el capítulo 5.

2.- Realizando diferentes estructuraciones con las distribuciones de sitios y enlaces aunado al traslape de los mismos, podemos generar diferentes Heterogeneidades en materiales modelo. Diferentes combinaciones de estos parámetros producen resultados diversos en las curvas de histéresis de adsorción. Las formas de estos ciclos varían entre los tipos H1 y H2 de la clasificación de la IUPAC.

3.-El Modelo Dual resulta en una gran herramienta para representar la estructura de materiales dimórficos y cilíndricos y entender los fenómenos capilares durante un experimento de adsorción de gases. De gran valía resulta la simpleza de este modelo.

4.- Podemos notar que los materiales simulados in silico producen coincidencias con materiales trabajados experimentalmente. Esto ayuda a predecir su comportamiento a nivel capilar en dichos materiales.

## **6.-PERSPECTIVAS**

- **Se manipularan los parámetros estadísticos de estas redes, para producir las características morfológicas del sólido en cuestión utilizando Monte Carlo y MDSE para generar más materiales de tipo Dimorfico.**
- **Estos parámetros son: la conectividad, la correlación entre los tamaños de sitios y enlaces, los valores medios de distribución de tamaños de sitios y enlaces.**
- **Con lo anterior se planea contrastar los resultados experimentales con simulaciones, en estructuras porosas generadas por el método de Monte Carlo y utilizando el (MDSE) con el modelo Continuo y Teoría del Campo Medio, utilizando gran canónico.**
- **Se pretende encontrar modelos de simulación con los cuales sea posible poder predecir y entender los diferentes fenómenos de tipo fisicoquímico que ocurren en los medios porosos, tomando en cuenta el efecto microscópico de heterogeneidades en ellos a partir de sus Histéresis.**

## GLOSARIO

SBA-15	Santa Bárbara 15
SBA-16	Santa Bárbara 16
MCM-41	Mobil Crystalline Material
TEOS	Tetraetoxisilano
$EO_nPO_mEO_n$	EO: óxido de polietileno- PO: óxido de polipropileno
P123	Pluronic
$N_2$	Nitrogeno
Ar	Argon
MDSE	Modelo Dual Sitio-Enlace
PC	Principio de Construcción
Å	Angstroms
BdB	Broekhoff de Boer
BET	Brunauer, Emmet y Teller
nm	Nanometros
CLA	Curva Limite Ascendente
CLD	Curva Limite Descendente
BPD	Barrido Primario Descendente
BPA	Barrido Primario Ascendente
C	Conectividad
2D	Dos Dimensiones
3D	Tres Dimensiones
$\Omega$	Traslape

