



**UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA**

UNIDAD IZTAPALAPA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

**DESCRIPCION ANALITICA DE LOS FENOMENOS
DE SORCION EN EL CICLO DE HISTERESIS**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN QUIMICA

P R E S E N T A :

CARLOS FELIPE MENDOZA

ASESOR: DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ

MEXICO, D.F. 12 DE NOVIEMBRE DE 1999.

JURADO

PRESIDENTE: DR. EDUARDO PIÑA GARZA.
DEPARTAMENTO DE FISICA DE LA DIVISION DE CBI EN
LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA UNIDAD
IZTAPALAPA.

SECRETARIO: DR. ISAAC KORNHAUSER STRAUS.
DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA DIVISION DE CBI EN
LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA UNIDAD
IZTAPALAPA.

VOCAL: DR. GELACIO AGUILAR ARMENTA.
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS EN LA BENEMERITA
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA.

ASESOR

DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ.
DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA DIVISION DE CBI EN
LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA UNIDAD
IZTAPALAPA.

INDICE

Introducción	i
Glosario de símbolos	iii
1 Medios porosos (fundamentos teóricos y definiciones).	1
1.1 Descripción, origen y clasificación de los medios porosos.	1
1.2 Representación de las estructuras porosas mediante modelos.	2
1.3 Modelo de sólido poroso de acuerdo al modelo dual de sitios y enlaces (MDSE).	3
1.4 Clasificación de los sólidos porosos según el MDSE.	8
1.5 Percolación y diagramas de complejión de dominios.	9
2 Procesos de sorción en medios porosos (fundamentos teóricos y definiciones)	11
2.1 Adsorción.	12
2.1.1 Adsorción química o quimisorción.	12
2.1.2 Adsorción física o fisorción.	13
2.1.2.1 Adsorción submonomolecular o de submonocapa (llenado volumétrico de microporos).	13
2.1.2.2 Adsorción monomolecular o de monocapa.	13
2.1.2.2.1 Adsorción localizada.	14
2.1.2.2.2 Adsorción móvil.	15
2.1.2.3 Isotermas empíricas clásicas para la adsorción en las regiones de submonocapa y monocapa.	16
2.1.2.4 Adsorción multimolecular o de multicapas.	16
2.1.2.5 Tipos de isotermas de adsorción.	19
2.2 Desorción.	21
2.3 Condensación capilar.	21
2.3.1 La ecuación de Kelvin como criterio de condensación capilar en sólidos mesoporosos.	21
2.3.1.1 Correcciones a la ecuación de Kelvin.	23
2.4 Evaporación capilar.	24
2.5 Predicción por medio de la ecuación de Kelvin de la condensación y evaporación capilar en poros cilíndricos y esféricos no interconectados.	24
2.6 Condensación y evaporación capilar en la unidad básica para construir medios porosos (múltiple): Interdependencia entre poros vecinos.	27
2.7 Fenómeno de histeresis.	28
2.8 Teoría de los dominios independientes de Everett.	29
3 Descripción analítica de procesos de sorción en medios porosos mediante expresiones probabilísticas.	32
3.1 Curva limite ascendente (CLA).	33
3.1.1 Traslape cero en la CLA.	36

3.1.1.1 Estructura porosa tipo I en la CLA.	37
3.1.1.2 Estructura porosa tipo II en la CLA.	37
3.1.1.3 Estructura porosa tipo III en la CLA.	38
3.1.2 Estructura porosa tipo IV en la CLA (traslape parcial).	38
3.1.3 Estructura porosa tipo V en la CLA (traslape total).	38
3.2 Curva limite descendente (CLD).	38
3.2.1 Traslape cero en la CLD (estructuras porosas tipo I, II y III).	41
3.2.2 Estructura porosa tipo IV en la CLD.	42
3.2.3 Estructura porosa tipo V en la CLD.	42
3.3 Curva de barrido primaria ascendente (CBPA).	43
3.3.1 Traslape cero en la CBPA.	45
3.3.1.1 Estructura porosa tipo I en la CBPA.	46
3.3.1.2 Estructura porosa tipo II en la CBPA.	47
3.3.1.3 Estructura porosa tipo III en la CBPA.	47
3.3.2 Estructura porosa tipo IV en la CBPA.	47
3.3.3 Estructura porosa tipo V en la CBPA.	48
3.4 Curva de barrido primaria descendente (CBPD).	48
3.4.1 Traslape cero en la CBPD (estructuras porosas tipo I, II y III).	49
3.4.2 Estructura porosa tipo IV en la CBPD.	50
3.4.3 Estructura porosa tipo V en la CBPD.	50

4 Resultados obtenidos mediante calculo computacional usando métodos numéricos (Resultados y su discusión). **52**

4.1 Estructura porosa tipo I.	52
4.2 Estructura porosa tipo II.	54
4.3 Estructura porosa tipo III.	54
4.4 Estructura porosa tipo IV.	55
4.5 Estructura porosa tipo V.	56
4.6 Efecto de la conectividad en el proceso de sorción.	57
4.7 Fenómenos de percolación en los procesos de sorción.	57
4.8 Umbral de percolación de condensado capilar en estructuras con $\Omega = 0$. Curva límite ascendente (CLA).	58
4.9 Umbral de percolación de vapor en estructuras con $\Omega = 0$. Curva límite descendente (CLD).	61
4.10 Umbral de percolación de vapor en estructuras con $\Omega = 0$. Curvas primarias de barrido ascendente y descendente.	61

Conclusiones. **85**

Bibliografía. **86**

Anexo

INTRODUCCION

Es maravilloso observar y muchas veces descubrir los prodigios y fenómenos con los cuales la naturaleza día con día se manifiesta sorprendiendo a la humanidad. Pero más apasionante es aún saber que el hombre a través de la historia dedique gran parte de su vida a tratar de comprender las causas del porqué de la ocurrencia de dichos fenómenos y de las leyes que los rigen. Y que sea el propio hombre a su vez el que tenga la audacia de tratar de emularlos (al intentar la reproducción en el laboratorio) y muchas veces hasta de controlarlos. Sin embargo en la naturaleza existen "micro mundos" igualmente interesantes, casi inexplorados y desconocidos por una gran cantidad de gente; tal es el caso de los *medios porosos desordenados*, en los cuales pueden suceder fenómenos similares y de gran importancia como los ocurridos en el ambiente que rodea a la sociedad y a los cuáles el hombre esta más acostumbrado.

Los medios porosos se encuentran en una gran cantidad de lugares la mayoría de las veces inimaginables, que van desde materiales aparentemente lisos a simple vista como una pieza de pan, un papel o una piedra, formando así parte de la naturaleza y por ende de la vida misma del hombre. Ellos (los medios porosos) se pueden vislumbrar como majestuosas cavernas deshabitadas en las cuales pueden ocurrir fenómenos como los *procesos capilares* que son aquellos en los que dos o más fluidos o fases compiten por la posesión del espacio poroso, cuando las fuerzas de adhesión y capilares son dominantes. Son ejemplos de procesos capilares los siguientes:

- La *imbibición* (llenado espontáneo de la estructura porosa por un líquido que moja al sólido).
- El *drenaje* (rechazo no espontáneo del líquido anterior de la estructura porosa mediante un gas bajo presión).
- La *penetración* (llenado no espontáneo de una estructura porosa por un fluido que no moja al sólido).
- La *retracción* (rechazo espontáneo del fluido anterior de la estructura porosa al aliviar la presión del mismo fluido).
- La *condensación capilar* (transformación espontánea de un vapor en líquido dentro la estructura porosa con el concurso de la capilaridad).
- La *evaporación capilar* (transformación espontánea de un líquido en vapor dentro de la estructura porosa con el concurso de la capilaridad) y;
- El *desplazamiento inmisible* (cuando un fluido B desplaza a un fluido A, presente originalmente en la estructura: espontáneamente, si B moja mejor al sólido de lo que A lo hace, A y B siendo inmiscibles).

Los procesos capilares condicionan una gran variedad de fenómenos naturales y de operaciones industriales. Específicamente involucran a procesos fisicoquímicos tales como: (i) el *mojado y secado* tanto en suelos de cultivo como en acuíferos, en la industria química, textil o alimenticia, etc.; (ii) el *flujo multifásico* para la recuperación secundaria y terciaria de petróleo (desplazamiento inmisible) y en yacimientos geotérmicos (flujo de un líquido y su vapor); (iii) técnicas de *porosimetría de penetración de mercurio* (penetración y retracción) y; (iv) procesos de *adsorción y desorción de gases* (condensación y evaporación capilar); etc.

Lo anterior, es tan solo una minoría (por no decir insignificancia) de las causas por las que se hace necesario la caracterización de la estructura de los sólidos porosos y de los procesos que en ellos ocurren; lo cual despierta gran interés tanto científico y por supuesto económico.

El presente trabajo, intenta contribuir con un “granito” más a la comprensión de la estructura de los medios porosos y más específicamente, a lo que es la condensación y evaporación capilar dentro de ellos. En este trabajo se revisan, analizan, corrigen y se extienden dos publicaciones^{1, 2} previas y fundamentales; que fueron concebidas por el Dr. Mayagoitia y colaboradores en 1988. El trabajo se realiza con el afán de “rescatar”, actualizar y desarrollar un poco más, una pequeña parte de la basta filosofía del Dr. Mayagoitia (en cuanto a sistemas porosos se refiere).

La estructura de la presente obra, está conformada de cuatro capítulos:

El capítulo 1 es una revisión de lo que son los medios porosos; partiendo de la descripción, origen y clasificación que de ellos se han realizado; dejándose entrever los diferentes modelos que a manera de *redes porosas* se han propuesto. Se hace mayor énfasis en el Modelo Dual de Sitios y Enlaces (MDSE) propuesto por Mayagoitia. Esto se ha hecho considerando de manera adecuada un *principio de construcción* (PC), que se debe seguir y cumplir en la construcción de cualquier tipo de red porosa autoconsistente. También se enuncian los cinco tipos de estructuras porosas, propuestas por el MDSE; así como, la importancia de los diagramas de complejión de dominios de Everett, como una herramienta útil para conocer el estado que guardan las estructuras (con respecto a las entidades porosas llenas con condensado capilar o con vapor) a lo largo de un proceso capilar específico.

En el capítulo 2 se muestran los fundamentos teóricos y se mencionan los trabajos más importantes que diversos autores han creado para el estudio de los procesos de sorción. Se asienta en este capítulo lo que es la adsorción, la desorción y la estrecha relación existente entre estos dos últimos fenómenos con los mecanismos de condensación y evaporación capilar. También se muestran diversos tipos de isotermas, generadas de acuerdo con diferentes tipos de estructuras porosas utilizadas por varios autores, así como los ciclos de histéresis producto de la irreversibilidad de los fenómenos capilares en los mismos sustratos. Por último se menciona la teoría de histéresis de adsorción en dominios independientes de Everett.

El capítulo 3 (junto con el 4), constituye una de las partes medulares de esta tesis; pues es ahí donde se analiza, corrige y explica en detalle la metodología seguida por Mayagoitia et al. para la obtención de las ecuaciones probabilísticas, relacionadas con los fenómenos de condensación y evaporación capilar en sólidos mesoporosos

En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos tras desarrollar cálculos numéricos de las expresiones analíticas complejas obtenidas en el capítulo 3 (ya corregidas), a través de programas de cómputo editados en lenguaje Borland C++ versión 5.

Finalmente se presentan las conclusiones del presente estudio; así como la identificación de puntos que se pueden desarrollar a futuro usando el MDSE.

GLOSARIO DE SIMBOLOS

a_2	Constante que toma en cuenta la interacción de energía entre las moléculas adsorbidas.
Å	Angstrom ($10 \text{ Å} = 1 \text{ nm}$).
B	Constante de Dubinin-Radushkevich (depende del sistema considerado).
$B(R)$	Probabilidad de encontrar un enlace de tamaño R o menor.
b_1	Radio del enlace más pequeño.
b_2	Radio del enlace más grande.
b_2'	Co-área 2D (Análoga a la del covolumen en la ecuación de van der Walls).
C	Conectividad.
\bar{C}	Conectividad promedio.
c	Número de coordinación del sitio.
C_B	Constante de BET.
C_{DR}	Constante de Dubinin-Radushkevich (depende del sistema considerado).
C_T	Constante de Temkin (depende del sistema considerado).
$C^{\alpha\beta}$	Curvatura de la interfase $\alpha\beta$.
eV	Electron-volts.
$F_B(R)$	Función de distribución de tamaños de enlaces.
$F_S(R)$	Función de distribución de tamaños de sitios.
$F(R_S \cap R_B)$	Densidad de probabilidad de ocurrencia conjunta (evento de encontrar un tamaño R_S , para un sitio conectado a un enlace de tamaño R_B).
$f(R_B, R_S)$	Función de agotamiento de enlaces (función de distribución de asignación de enlaces de tamaño R_B , a sitios de tamaño R_S o menores).
$G_{T,p}$	Energía libre de Gibbs a T y p constantes.
h	Constante de Plank.
$I(R_S)$	Probabilidad de tener un enlace lleno con condensado capilar unido a un sitio de tamaño R_S .
$J(R_B)$	Probabilidad de que un enlace sea invadido de condensado desde un sitio.
$K(R_S)$	Probabilidad de que el vapor invada un sitio desde otro sitio contiguo, a través del enlace que los interconecta.
$K(R)^*$	Igual que $K(R_S)$ pero en un proceso de barrido primario (CBPD).
$L(R_B)$	Probabilidad de que el vapor invada el enlace R_B desde alguno de sus dos sitios vecinos.
$L(R)^*$	Igual que $L(R_B)$ pero en un proceso de barrido primario (CBPD).
N	Número de moléculas.
N_S	Número de sitios o lugares en una superficie.
n	Número de moles.
m	Masa de la molécula adsorbida.
MDSE	Modelo dual de sitios y enlaces.
p	Presión.
P	Presión de BET.
p^0	Presión de saturación del vapor.
p/p^0	Presión relativa.
$(p/p^0)_{crit}$	Presión relativa crítica (correspondiente a un R_C).
p^α	Presión de la fase líquida.
p^β	Presión de la fase vapor.
P_F	Parámetro característico del sistema adsorbente-adsorbible, hasta el momento no especificados o empíricos.

p_L	Presión característica de Langmuir.
p_M	Constante de Temkin (depende del sistema considerado).
PC	Principio de construcción.
R	Radio de un poro o elemento.
R_B	Radio de un enlace (Radio inscrito en la sección mínima transversal de un cilindro).
R_S	Radio de un sitio (radio de una esfera).
R_C	Radio crítico de un poro o elemento (sitio o enlace).
R_C^*	Radio crítico en el punto de inversión.
R_g	Constante universal de los gases.
R_t	Tamaño de la entidad porosa para el cual $F_S(R_t) = F_B(R_t)$.
$R_{b1}, R_{b2},$ R_{b3}, R_{b4}	Enlaces que rodean al sitio R_{S1} .
$R_{b4}, R_{b5},$ R_{b6}, R_{b7}	Enlaces que rodean al sitio R_{S2} .
RMB	Radio medio de enlaces.
RMS	Radio medio de sitios.
r_1	Radio principal de curvatura de la fase α .
r_2	Radio principal de curvatura de la fase β .
r_m	Radio medio de curvatura antes de que se dé la condensación capilar.
\mathfrak{R}	El valor mayor de entre R_C^* y $R_C/2$.
\mathfrak{R}'	El valor menor de entre R_C y $R_C^*/2$.
S	Parámetro característico del sistema adsorbente-adsorbible, hasta el momento no especificados o empíricos.
$S(R)$	Probabilidad de encontrar un sitio de tamaño R o menor.
s_1	Radio del sitio más pequeño.
s_2	Radio del sitio más grande.
s^α	Entropía molar de la fase líquida.
s^β	Entropía molar de la fase vapor.
T	Temperatura absoluta (K).
T_C	Temperatura crítica.
t	Espesor de la capa adsorbida.
$U(r)$	Potencial de adsorción actuando sobre el punto r de la capa adsorbida.
$U_{liq}(r)$	Potencial hipotético actuando sobre el punto r de la capa adsorbida si el sólido adsorbente se sustituye por el líquido adsorbido.
$U_p(t)$	Energía de perturbación.
V	Volumen del gas adsorbido o desorbido.
V^α	Volumen molar de la fase líquida.
V^β	Volumen molar de la fase vapor.
$x = p/p^0$	Presión relativa.
$x^* = (p/p^0)^*$	Presión relativa en el punto de inversión (correspondiente a un R_C^*).
x_A	Presión relativa en el punto A.
x_B	Presión relativa en el punto B.
x_{12}	Presión relativa a la cual ocurre la transición vapor (estado I) \rightarrow condensado capilar (estado II).
x_{21}	Presión relativa a la cual ocurre la transición condensado capilar (estado II) \rightarrow vapor (estado I).
z	Función de partición de una molécula adsorbida en el campo de adsorción.
z_\perp	Función de partición para el movimiento de la molécula adsorbida en la dirección perpendicular a la superficie.

z'	Función de partición para una molécula en la primera capa.
z'_{liq}	Función de partición para una molécula en la fase líquida.
α	Fase líquida.
β	Fase vapor.
γ	Tensión interfacial (o superficial).
$\delta(R_S-R_B)$	Función delta de Dirac.
ε	Energía que une a la molécula con la superficie.
ε'	Energía de adsorción en la primera capa.
ε'_{liq}	Energía de adsorción en capas superiores.
θ	Recubrimiento de la superficie con moléculas de adsorbato.
$\theta(x)$	Recubrimiento de la superficie con moléculas de adsorbato según BET.
θ_B	Grado de llenado total de enlaces (Fracción de enlaces llenos con condensado).
θ_S	Grado de llenado total de sitios (Fracción de sitios llenos con condensado).
$\theta_B(R)$	Probabilidad de encontrar un enlace de tamaño R lleno de condensado capilar.
$\theta_S(R)$	Probabilidad de encontrar un sitio de tamaño R lleno de condensado capilar.
$\theta_S^*(R)$	Probabilidad de encontrar un sitio de tamaño R lleno de condensado capilar en el punto de inversión.
$\theta_B^*(R)$	Probabilidad de encontrar un enlace de tamaño R lleno de condensado capilar en el punto de inversión.
$\theta_T(p)$	Recubrimiento de la superficie con moléculas de adsorbato según Temkin.
$\theta_F(p)$	Recubrimiento de la superficie con moléculas de adsorbato según Freundlich.
κ	Constante de Boltzman.
μ^α	Potencial químico de la fase adsorbida (adsorbato).
μ^β	Potencial químico del vapor.
$\rho(R_B/R_S)$	Densidad de probabilidad condicional (función de distribución normalizada en número, relativa a la conjunción de tamaños específicos de sitios y enlaces).
σ	Dispersión.
σ_B	Dispersión de la función de distribución de tamaños de enlaces.
σ_S	Dispersión de la función de distribución de tamaños de sitios.
ϕ_p	Potencial de adsorción.
$\phi(R_S, R_B)$	Función topológica de correlación de tamaños.
ω	Energía de interacción entre vecinos cercanos.
Ω	Traslape (área común entre las funciones de distribución de tamaños de sitios y enlaces).
$v(x_{12}, x_{12})$	Función de distribución de volumen hueco de dominios con tales características (x_{12}, x_{12}) .

CAPITULO 1

MEDIOS POROSOS

(Fundamentos Teóricos y Definiciones)

1.1 Descripción, origen y clasificación de los medios porosos

Los *materiales o medios porosos* tienen la peculiaridad de encontrarse conformados por una parte sólida y otra hueca; a la parte hueca se le denomina también *poro*, que es un orificio o espacio pequeño que puede estar inmerso en un cuerpo sólido (sólido esponjoso) o ubicado entre varias partículas sólidas empacadas (sólidos corpusculares), capaz de alojar fluidos y permitir que se lleven al cabo en él algunos procesos capilares (Fig.1.1). Existen una cantidad inimaginable e imposible de cuantificar de estos materiales porosos; y van desde aquellos en el que la *porosidad* (fracción del volumen total ocupada por la parte hueca) es evidente a simple vista como en una esponja, una piedra, una madera, etc., hasta aquellos como la arena de mar, los tejidos animales y vegetales, las zeolitas, etc.; en los que sólo con métodos, técnicas o equipos especiales se puede evidenciar dicha característica. El origen de las estructuras porosas se debe a mecanismos naturales y sintéticos; cuya formación necesariamente se debe a efectos (i) térmicos (sinterización: en el cual partículas pulverulentas se sueldan o conglomeran formando poros), (ii) mecánicos (compactación: en el cual se aplica presión a las partículas, dejando intersticios entre ellas) y/o (iii) químicos (calcinación: en el cual una porción del material se desprende en forma de gases, dando cabida a la porosidad) que actúan sobre los materiales.

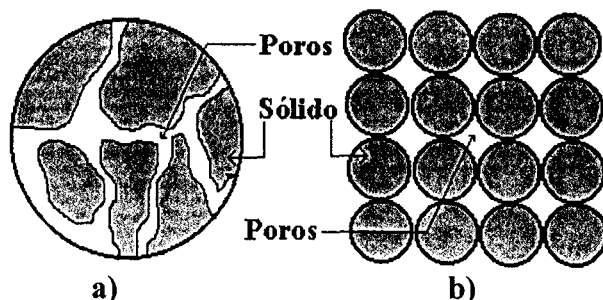


Fig. 1.1. Sólidos porosos: a) Esponjosos: poros en el interior de las partículas y
b) Corpusculares: poros entre las partículas

La unidad básica elemental que conforma una estructura porosa es el poro y por lo regular los poros se encuentran en su conjunto distribuidos e interconectados desordenadamente, en o entre el sólido. Dubinin^{3, 4} clasificó a los poros de acuerdo a su tamaño o radio efectivo y Kaneko⁵ menciona una clasificación recientemente avalada por la IUPAC⁶ de acuerdo a su tamaño y tomando además en cuenta el tipo de fenómeno (adsorción multimolecular descrito por la ecuación de BET, condensación capilar o llenado volumétrico a bajas presiones) que predomina en cada uno de los tipos (Tabla 1.1); mientras que Karnaukhov⁷, toma en cuenta la forma geométrica de los poros para realizar su clasificación (Tabla 1.2).

Tabla 1.1. Sólidos porosos de acuerdo al tamaño promedio de sus poros⁵.

Sólidos	Fenómeno Ocurrente	Tamaño de poro
Macroporosos	Adsorción multimolecular	$R > 50 \text{ nm}$
Mesoporosos	Condensación capilar	$2 \text{ nm} < R \leq 50 \text{ nm}$
Microporosos a) Supermicroporos b) Ultramicroporos	Llenado volumétrico	$R \leq 2 \text{ nm}$ $0.7 < R < 2 \text{ nm}$ $R \leq 0.7 \text{ nm}$

Tabla 1.2. Sólidos porosos de acuerdo a la forma geométrica de sus poros⁷ (Fig. 1.2).

Forma geométrica	Ejemplos
Globular	Arena, concreto, negro de humo, bayerita, aerogeles, xerogeles cristalinos, aerosiles y otros.
Placas paralelas	Carbón activado y óxido de hierro microporosos, talco, micas, grafito, óxido de grafito, etc.
Poros entre rodillos	Papel, geles de pentóxido de vanadio y óxido de tungsteno, dióxido de zirconio, etc.
Capilares cilíndricos	Sistemas vasculares de organismos animales y vegetales, películas anódicas de óxido-aluminio, mesoporos cilíndricos creados por templado con surfactantes, etc.
Poros en forma de tintero	Carbón activado mesoporoso, óxido de hierro reducido, vidrios porosos y otros más

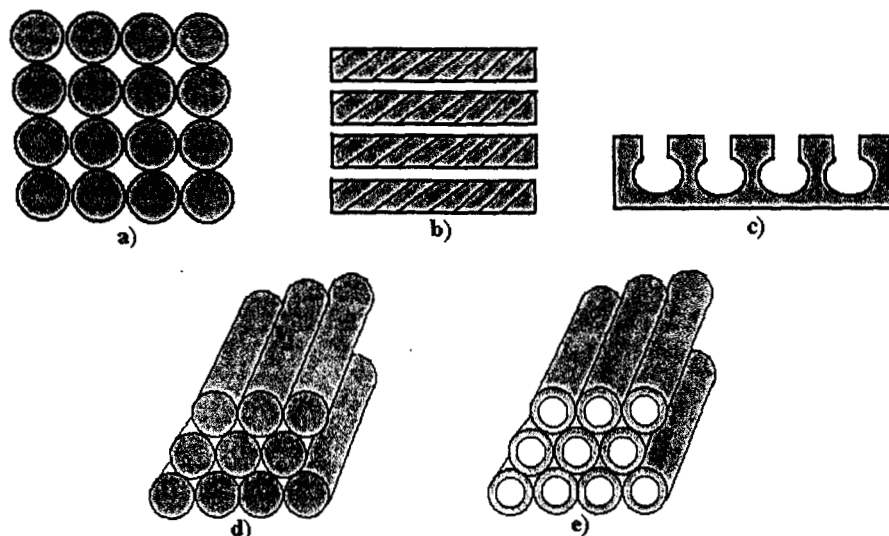


Fig. 1.2. Algunas formas geométricas de los poros: a) Entre partículas globulares, b) Entre placas paralelas, c) Tipo tintero, d) Entre rodillos y e) Capilares cilíndricos.

1.2 Representación de las estructuras porosas mediante modelos

La complejidad de la estructura hueca de los sólidos porosos hace difícil el análisis de los fenómenos que acontecen en ellos. Por esta razón se pueden proponer diferentes modelos para un mismo sólido; de forma que esto facilite el estudio de ciertas propiedades y fenómenos relacionados con el substrato (porosidad, área específica superficial, volumen de poro, geometría, conectividad, funciones de distribuciones de tamaño de poro, anisotropía y topología de la red porosa,

condensación y evaporación capilar, etc.). Lo ideal sería proponer modelos que describan perfectamente al sólido poroso, y en los que se tome en cuenta la complejidad de la geometría; delimitando así a la superficie sólida del espacio hueco. Pero esto aún no es posible. Lo que se puede hacer es proponer aproximaciones que intenten representar cada vez mejor al espacio poroso. Así, en un principio se han propuesto y usado modelos “primitivos” (cuya descripción de los fenómenos que se llevan al cabo están bastante alejados de la realidad) en donde los poros que conforman la estructura se consideran independientes y de igual o diferente clase. También está el modelo de poros conectados en una dimensión, en donde la sección transversal cambia a lo largo de su eje. Otro modelo más evolucionado (por su concepción más real respecto a la descripción del medio poroso) es el de las *redes porosas* en dos (Fig. 1.3) y tres dimensiones, en el que se considera al espacio vacío como una colección de poros con geometría definida e interconectados de forma regular ó irregular. Dicha interconexión (llamada también conectividad o número de coordinación de enlaces alrededor de un nodo) consiste en enlazar entidades porosas llamadas nodos o sitios con otras denominadas enlaces. Un modelo más es el de las redes monovariadas⁸; en el cual las redes están formadas por nodos o “sitios” unidos a través de capilares o “enlaces” carentes de volumen (modelo de sitios).

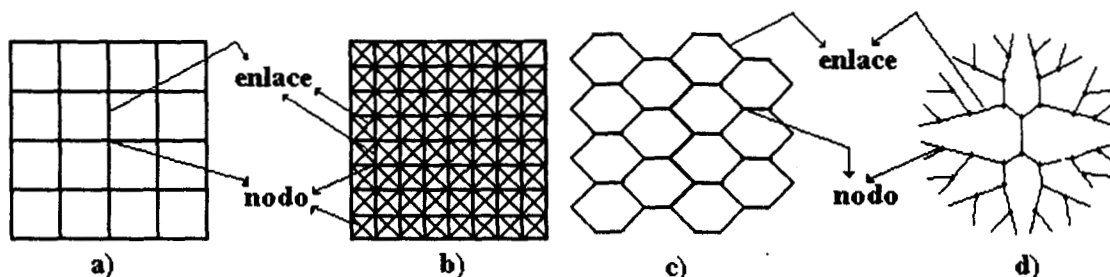


Fig. 1.3. Diferentes tipos de redes porosas bidimensionales: a) Conectividad 4 (de cada nodo emergen 4 enlaces), b) Conectividades 4 y 8, c) Conectividad 3 y d) Conectividad 3 (árbol de Bethe).

1.3 Modelo de sólido poroso de acuerdo al modelo dual de sitios y enlaces (MDSE)

El objetivo primordial de un modelo es el describir y caracterizar lo más fielmente posible al sólido poroso mediante expresiones analíticas, cuyos resultados coincidan (y se complementen) con los obtenidos en la experimentación, mediante las numerosas técnicas que se han desarrollado para este fin (adsorción, desorción, porosimetría de mercurio, microscopía electrónica, etc.). La concepción dual (en términos de dos tipos de entidades porosas) del espacio vacío, es la descripción más completa en cuanto a la geometría y topología que de los sólidos porosos se ha dado hasta el momento. Este modelo vislumbra al espacio hueco del sólido poroso como una *red porosa* constituida por dos tipos de elementos huecos interconectados alternativa e inevitablemente, a través de toda la estructura (Fig. 1.4): (i) los *sitios* (cavidades o antros que por simplicidad se pueden considerar de geometría esférica, cuyo tamaño R_S corresponde al tamaño de su radio) son elementos en los que confluyen uno o más “enlaces”; y (ii) los *enlaces* (pasajes, capilares o ventanas que también por simplicidad se pueden considerar de geometría cilíndrica, cuyo tamaño R_B es el del radio inscrito en la sección mínima transversal del cilindro) que son pasajes por los cuales se comunican dos sitios. Así, se puede visualizar al sólido poroso como conformado por dos colecciones de entidades distintas (en forma y tamaño), que se pueden representar por dos *funciones de distribución de tamaños*, una para los sitios $F_S(R)$ y otra para los enlaces $F_B(R)$; las cuales deben estar normalizadas y pueden ser expresadas sobre la base del número total de elementos porosos de cada clase (sitios o enlaces):

$$S(R) = \int_0^R F_S(R) dR ; \quad B(R) = \int_0^R F_B(R) dR \quad (1-1)$$

Donde $S(R)$ y $B(R)$ representan las probabilidades de encontrar un sitio o enlace, respectivamente, de tamaño R o menor.

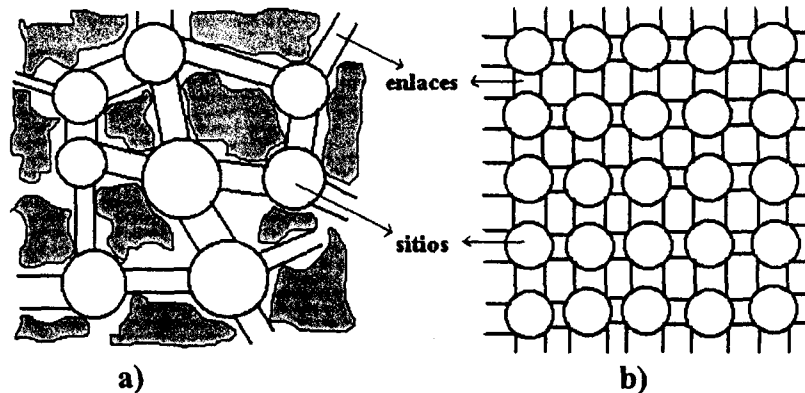


Fig. 1.4. Representación del medio poroso a través de sitios y enlaces de:
a) Sólido poroso real y b) Red porosa.

En el modelo dual de sitios y enlaces (MDSE) los sitios se encuentran unidos entre sí a través de los enlaces; correspondiéndole a cada sitio un determinado número de enlaces (*conectividad C*). Si todos los sitios de la red poseen la misma conectividad, se dice que se tiene una *red regular*, en caso contrario se trata de una *red irregular* cuya conectividad puede variar de sitio a sitio, siendo \bar{C} la conectividad media.

Mayagoitia y Kornhauser⁹ establecen que si se desea construir una red porosa de manera autoconsistente en la que se tomen en cuenta la topología y morfología de los sitios y enlaces que la constituyen; es necesario que se cumpla el siguiente *Principio de Construcción (PC)*: “El tamaño de un sitio debe ser mayor o cuando menos igual al tamaño de cualquiera de los enlaces a los cuales está unido”.

Sobre la base de este principio, es posible enunciar dos leyes que garanticen que el PC sea obedecido a través de toda la red porosa:

$$\text{Primera ley:} \quad B(R) \geq S(R) \quad \forall R \quad (1-2)$$

Esta ley se aplica sobre toda la red e impone una restricción sobre las funciones de distribución de tamaños de sitios y enlaces; y a consecuencia de la cual la distribución de los sitios siempre debe estar ubicada por la derecha o a lo más totalmente traslapada con la de los enlaces. Además con esta ley se asegura que haya un número suficiente de enlaces de tamaños adecuados (menor a los tamaños de los sitios que conecta cada enlace) que puedan ser conectados a todos los sitios, pertenecientes a una distribución de tamaños dada.

Aún cuando se tenga una colección apropiada de sitios y enlaces (i.e. que se cumpla la primera ley), tanto en tamaño como en número; el PC puede ser violado si existe cierto grado de *traslape* Ω (área en común) entre las dos distribuciones; ya que habría algunos enlaces más grandes que algunos sitios, los cuales al ser asignados incorrectamente (conectados a sitios más pequeños), violarían automáticamente el PC. La segunda ley evita esta inconsistencia. Así, surge $\phi(R_S, R_B)$ que

representa una *función topológica de correlación* entre los tamaños de sitios y enlaces interconectados e implica que los eventos de encontrar un tamaño R_S , para un sitio conectado a un enlace de tamaño R_B , no son independientes. De esta forma la densidad de probabilidad de ocurrencia conjunta de los eventos anteriores es:

$$F(R_S \cap R_B) = F_S(R_S) F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) \quad (1.3)$$

En donde se introduce la función de correlación ϕ . Si $\phi(R_S, R_B) = 1$, para toda R_S y R_B , los eventos anteriores serían independientes y entonces la red se construiría completamente al azar, pero si $\phi(R_S, R_B) \neq 1$, los eventos se encontrarían correlacionados. La presencia de correlación conduce a la:

$$\text{Segunda ley:} \quad \phi(R_S, R_B) = 0 \quad \forall R_S < R_B \quad (1.4)$$

La función de correlación debe cumplir con ciertos requisitos por lo que integrada sobre todo el espacio debe ocurrir que:

$$\int_0^{R_S} \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B = \int_{R_B}^{\infty} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S = 1 \quad (1.5)$$

La cual expresa la certeza de hallar: a) para un sitio dado de tamaño R_S , un enlace de tamaño R_S o menor (integral del lado izquierdo) y b) para un enlace de tamaño R_B , un sitio de tamaño R_B o mayor (integral del lado derecho).

Para conocer la forma de la función de correlación¹⁰⁻¹² más verosímil (dado que podrían existir muchas expresiones de ϕ que cumplieran con los requisitos del PC y de normalización), se considerará la construcción de una red regular con conectividad C . Si se tiene determinado número de sitios podría construirse una red, con el máximo de aleatoriedad, si se asignan $C/2$ enlaces a cada sitio, de la manera siguiente:

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

Un estado intermedio del procedimiento de asignación de enlaces a sitios es como sigue: para la fracción a de sitios pequeños (Fig. 1.5a), se gasta una fracción de enlaces a' de tamaño menor o igual a cada sitio (Fig. 1.5b), al realizar la conexión pertinente. A los sitios b , que tienen un tamaño entre R_S y $R_S + dR_S$; se les asignan enlaces b' de tamaño menor a R_S , escogidos totalmente al azar de la fracción de enlaces c' que están todavía disponibles (Fig. 1.5c). De esta manera se obtienen las siguientes relaciones:

$$a = \int_0^{R_S} F_S(R_S) dR_S = S(R_S) = a' \quad (1-6)$$

$$b = F_S(R_S) dR_S = b' = dS(R_S) \quad (1-7)$$

$$c = 1 - B(R_S) \quad (1-8)$$

$$c' = B(R_S) - a = B(R_S) - S(R_S) \quad (1-9)$$

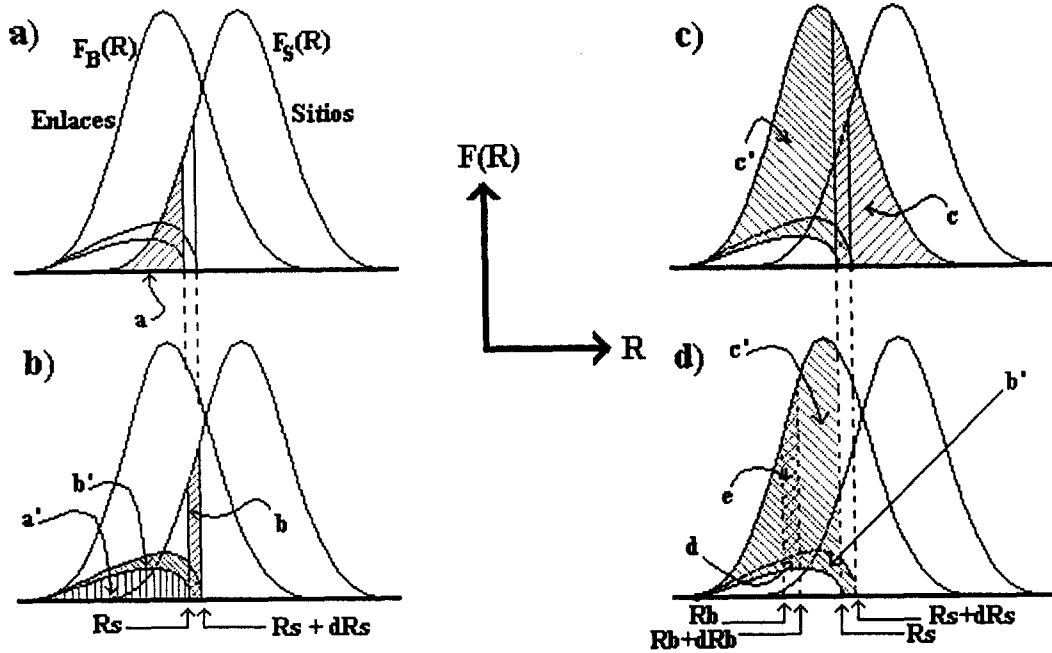


Fig. 1.5. Asignación de enlaces a sitios.

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

$$\rho(R_B / R_S) = \frac{F(R_S \cap R_B)}{F_S(R_S)} \quad (1-10)$$

Y puesto que se trata de eventos dependientes, al sustituir (1-3) en (1-10), se tiene:

$$\rho(R_B / R_S) = \frac{F_S(R_S)F_B(R_B)\phi(R_S, R_B)}{F_S(R_S)} = F_B(R_B)\phi(R_S, R_B) \quad (1-11)$$

Los enlaces de un tamaño dado R_B se agotan progresivamente al ser conectados a sitios de tamaños entre R_B y R_S . La función de agotamiento de enlaces $f(R_B, R_S)$, para enlaces de tamaño R_B , que han servido para conectar sitios de tamaño entre R_B y R_S , crece diferencialmente a lo largo del proceso de conexión de acuerdo a dos factores: (i) la fracción diferencial de nuevos sitios que se están conectando en ese momento $dS(R_S)$ y (ii) el requisito de que esos sitios posean cada uno en realidad $C/2$ enlaces de tamaño R_B :

$$df(R_B, R_S) = \rho(R_B / R_S)dS(R_S) = F_B(R_B)\phi(R_S, R_B)dS(R_S) \quad (1-12)$$

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

$$b' = \int_0^{R_S} df(R_B, R_S) dR_B = dS(R_S) = b \quad (1-13)$$

Durante el intervalo diferencial, en el proceso de conexión, la razón entre la fracción d , de enlaces $df(R_B, R_S)$ y la fracción total b' , de enlaces $dS(R_S)$ es igual a la razón entre la fracción de enlaces que todavía no se agotan e , de tamaño R_B ; $F_B(R_B) - f(R_B, R_S)$ y la fracción de todos los enlaces c' , de tamaño R_S o menores sin gastar, $B(R_S) - S(R_S)$ (Fig. 1.5d):

$$\frac{d}{b'} = \frac{e}{c'} = \frac{df(R_B, R_S)}{dS(R_S)} = \frac{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (1-14)$$

Reagrupando términos se tiene:

$$\frac{df(R_B, R_S)}{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)} = \frac{dS(R_S)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (1-15)$$

Integrando sobre R_S y manteniendo constante R_B se llega a:

$$\int_{f(R_B, R_S)=0}^{f(R_B, R_S)} \frac{df(R_B, R_S)}{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)} = \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS(R_S)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (1-16)$$

$$\ln \frac{F_B(R_B)}{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)} = \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S} \quad (1-17)$$

Despejando la función de agotamiento se obtiene:

$$f(R_B, R_S) = F_B(R_B) \left[1 - \exp\left(- \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S}\right) \right] \quad (1-18)$$

Sustituyendo (1-12) y (1-18) en (1-14), se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) dS(R_S)}{dS(R_S)} = \frac{F_B(R_B) - \left\{ F_B(R_B) \left[1 - \exp\left(- \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S}\right) \right] \right\}}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (1-19)$$

Despejando a la función de correlación se obtiene finalmente:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp\left(- \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S}\right)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (1-20)$$

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

$$\phi(R_B, R_S) = \frac{\exp\left(-\int_{B(R_B)}^{B(R_S)} \frac{dB}{B-S}\right)}{B(R_B) - S(R_B)} = \frac{\exp\left(-\int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B-S}\right)}{B(R_S) - S(R_S)} = \phi(R_S, R_B) \quad (1-21)$$

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

(i) $\phi = 0$, entonces de la ecuación (1-3) se tiene que $F(R_S \cap R_B) = 0$ para $R_S < R_B$; lo que quiere decir que ningún sitio puede tener enlaces unidos a él de tamaño mayor.

(ii) $\phi = 1$, entonces $F(R_S \cap R_B) = F(R_S)F(R_B)$, por lo que se tratarían de eventos independientes; esto significa que el tamaño de los elementos esta distribuido completamente al azar; es decir, cualquier sitio es siempre mayor o igual que cualquier enlace, lo que permite asignar enlaces a sitios (y viceversa) sin posibilidad de cometer error.

(iii) $\phi = \delta(R_S - R_B)$, función delta de Dirac con las siguientes propiedades:

$$\phi = 0 \quad \forall R_S \neq R_B.$$

$$\phi \rightarrow \infty \quad \forall R_S \rightarrow R_B.$$

$F(R_S \cap R_B) = \delta(R_S - R_B)$; ya que, cuando $B(R_S) = S(R_S)$, significa que a cada sitio le corresponde un enlace de su mismo tamaño.

La función de correlación es una de las aportaciones más importantes del MDSE; ya que es uno de los factores clave para explicar el comportamiento de ciertos procesos, como lo es por ejemplo la percolación (al ejercer una influencia decisiva sobre el umbral de percolación) de un fluido en un medio poroso; debido a que se encuentra directamente relacionada con el traslape Ω que pudiese existir entre las distribuciones de sitios y enlaces. Así, se dice que no existe correlación alguna cuando Ω es cero, dando como consecuencia que los elementos de los distintos tamaños se distribuyan aleatoriamente a través de toda la red. En caso de la existencia de alguna correlación entre tamaños de elementos; es decir que $\Omega > 0$, entonces se tiene un efecto de segregación mediante el cual se forman zonas compuestas por elementos de tamaño similar; es decir, coexisten regiones en donde se agrupan sitios y enlaces de tamaño pequeño; con otras de tamaño intermedio y otras aún más grandes; por lo que, mientras mayor sea ϕ , más correlacionados serán los tamaños de sitios y enlaces, alcanzando un máximo cuando $\Omega = 1$.

1.4 Clasificación de los sólidos porosos según el MDSE.

La enorme variedad de morfologías desplegadas por los materiales porosos, impulsó a Mayagoitia et al¹ a sugerir una clasificación a partir del traslape (Ω) existente entre las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces y que está dado por la siguiente expresión:

$$\Omega = 1 - [B(R_i) - S(R_i)] \quad (1-22)$$

Donde R_i es el tamaño de la entidad porosa para el cual $F_S(R_i) = F_B(R_i)$.

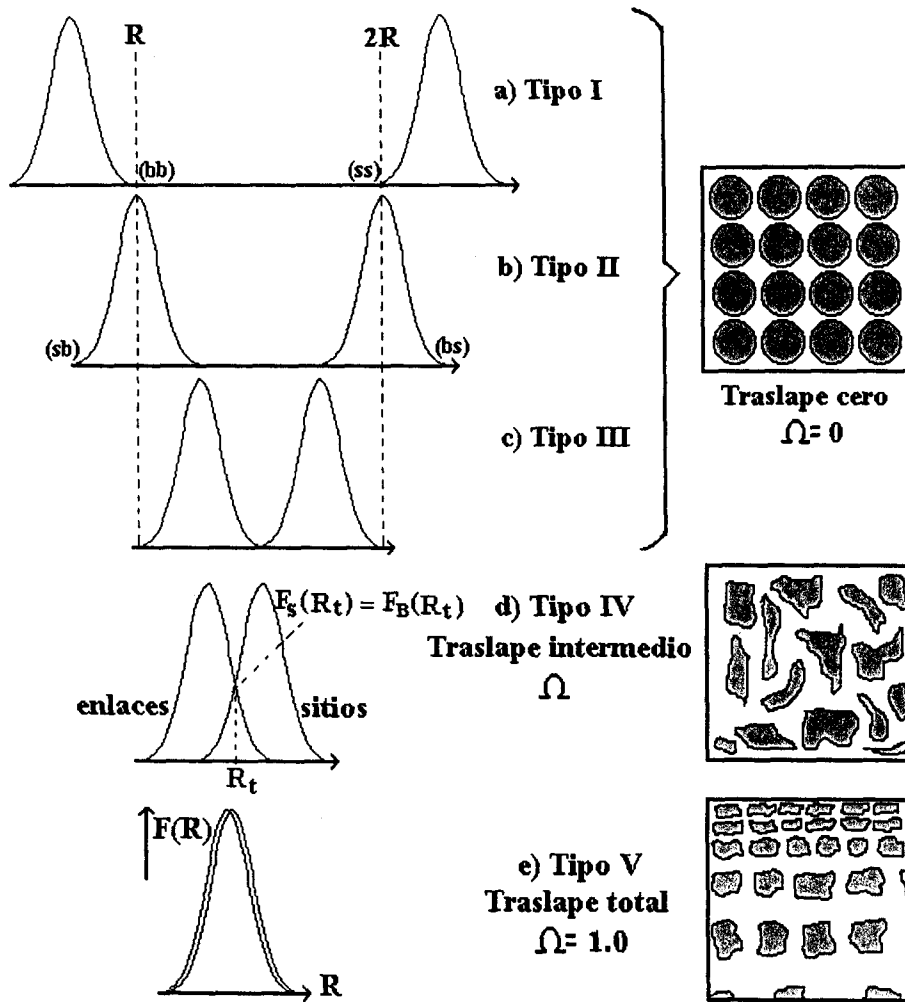


Fig. 1.6. Tipos de estructuras porosas, determinadas a partir de la localización de las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces.

Con base en las características capilares de los sitios y enlaces, se establecieron cinco tipos de estructuras porosas (Fig. 1.6): (i) *Traslape cero* ($\Omega = 0$), en el que el sitio más pequeño (ss) es mayor que el enlace más grande (bb), abarcando los siguientes casos: a) Tipo I. El sitio más pequeño (ss) es más de dos veces mayor que el enlace más grande (bb); b) Tipo II. Es la situación normal de traslape cero; c) Tipo III. El sitio más grande (bs) es menor que dos veces el enlace más pequeño (sb). (ii) Tipo IV. La situación normal de traslape o *traslape intermedio* y (iii) Tipo V. *Traslape completo* ($\Omega = 1$).

1.5 Percolación y diagramas de complejión de dominios

El interés de la teoría de la percolación reside principalmente en su capacidad para explicar una gran variedad de fenómenos naturales aparentemente muy disimiles.

Broadbent y Hammersley¹³ introdujeron los procesos de *percolación* en 1957, como un intento para describir el pasaje de un fluido a través de un medio desordenado. Los términos fluido y medio son totalmente generales. El fluido puede ser un liquido, un gas, calor, una corriente eléctrica, una infección viral, etc.; mientras que, el medio puede ser un espacio poroso de algún material como un metal, una red de resistencias, un cuerpo humano, etc.

El mecanismo aleatorio que gobierna la propagación de un fluido hipotético en un medio, solo puede ser de dos tipos: Si la aleatoriedad se le atribuye al fluido, se tiene un proceso de difusión; en cambio si se le asigna al medio se tiene un proceso de percolación. Sin embargo, algunas situaciones pueden exhibir simultáneamente ambas aleatoriedades, como ocurre en la difusión en medios desordenados.

Los procesos de percolación tienen la característica de que cuentan con la existencia de una *transición abrupta* que aparece cuando se cambia la composición de un sistema, provocando la desaparición de la conectividad de largo alcance de los fluidos dentro del mismo; así por ejemplo para la “adsorción”; los huecos de un sólido poroso se van llenando paulatinamente hasta que llega un punto, conocido como *umbral de percolación* en el que repentinamente se llenan en forma abrupta dichos huecos; mientras que para la “desorción” los huecos se empiezan a vaciar paulatinamente hasta llegar al umbral de percolación en el que ocurre un vaciado repentino y drástico.

Los *diagramas de compleción de dominios*, introducidos por Everett en su Teoría de Histéresis de Sorción en Dominios Independientes¹⁴ en el año de 1954, son esquemas que describen el estado que guarda un sistema mediante una única distribución de tamaños (la descripción no es dual). Un *dominio* es una porción del espacio poroso (sitio) rodeado de constricciones (enlaces). Cada dominio cuenta con características propias para que un fluido condense o evapore. Por ejemplo en el caso de esferas del mismo tamaño empacadas regularmente de acuerdo a un arreglo hexagonal compacto, los dominios son las cavidades octaédricas o tetraédricas que existen entre las esferas y los enlaces son las ventanas triangulares que conectan a las cavidades entre sí.

En el caso de los medios porosos, un diagrama de compleción de dominios muestra el grado de llenado con condensado capilar de los poros de diferentes tamaños. Dentro de la gráfica de distribución de tamaños se indica para cada tamaño la proporción de elementos llenos (área gris Fig. 1.7) o vacíos (área blanca bajo la curva de distribución Fig. 1.7) de “condensado capilar”. Mayagoitia propone que dichos diagramas incluyan la distribución dual de tamaños conformada por sitios y enlaces (Fig. 1.7) en vez de la típica distribución unimodal utilizada por autores anteriores y que no toma en cuenta las diferentes naturalezas a las cuales un elemento poroso puede pertenecer.

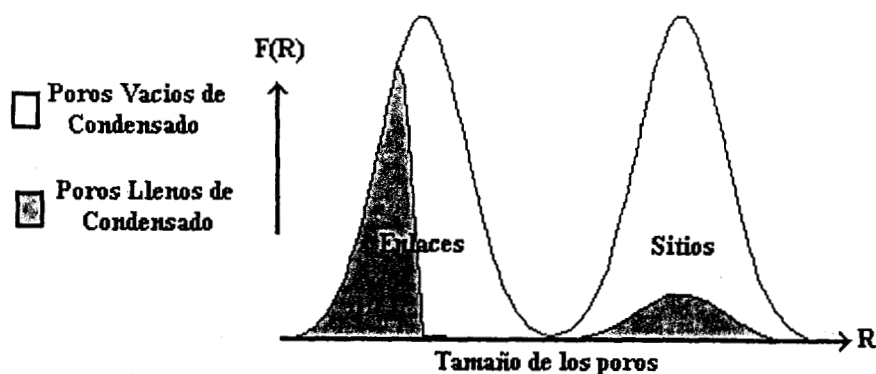


Fig. 1.7. Diagrama de compleción de dominios, tomando en cuenta el carácter dual de los poros.

CAPITULO 2

PROCESOS DE SORCIÓN EN MEDIOS POROSOS

(Fundamentos Teóricos y Definiciones)

Al observar el efecto que produce el poner en contacto cierta cantidad de un gas con un sólido poroso en un recipiente cerrado a temperatura constante, muchas veces se observa una considerable variación (disminución) de la presión ejercida por dicho gas; tal pareciera que el gas está escapando. Sin embargo; si se tiene la certeza de que no existe fuga alguna al exterior del recipiente, la causa de ese cambio en la presión se debe a un fenómeno que ocurre al interior del mismo; y es que las moléculas del gas han invadido las cavidades y se han adherido a la superficie del sólido, provocando lo que se conoce como *adsorción*. En cambio si se provoca un vacío sobre el mismo recipiente a temperatura constante, de manera que algunas de las moléculas de gas adheridas a la superficie del sólido la abandonen, se está llevando al cabo la *desorción*. Ambos fenómenos descritos conforman lo que McBain en 1909 denominó el *proceso de sorción*.

ISOTERMAS DE SORCIÓN

- CLA.- Curva Limite Ascendente (Adsorción).
- CLD.- Curva Limite Descendente (Desorción).
- CBPA.- Curva de Barrido Primaria Ascendente.
- CBPD.- Curva de Barrido Primaria Descendente.
- P. IN.- Punto de Incepción.
- P. CO.- Punto de Conclusión.
- abca.- Ciclo Principal de Histéresis.

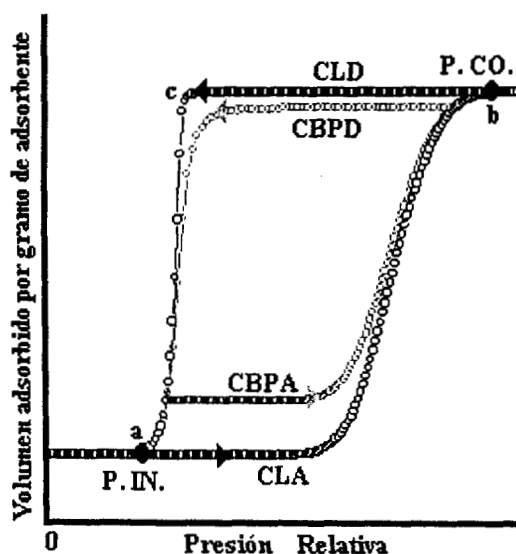


Fig. 2.1. Gráfico de un proceso típico de sorción.

El proceso de sorción describe la cantidad de gas adsorbida o desorbida V (en centímetros cúbicos STP por gramo de adsorbato, por ejemplo), como función de la temperatura y la presión:

$$V = V(T, p) \quad (2-1)$$

Dicho proceso se puede describir también a través de diversos tipos de gráficos; como por ejemplo el de volumen vs. temperatura a presión constante que da como resultado una curva *isobara*; el de presión vs. temperatura cuya curva es una *isostera* y el de volumen vs. presión del cual resulta una *isoterma* de sorción donde (dado un sistema adsorbente-adsorbible) la cantidad de gas sorbida solo es función de la presión:

$$V = V_T(p) \quad (2-2)$$

Un proceso típico de sorción (Fig. 2.1) puede incluir la *curva limite ascendente* (adsorción), la *curva limite descendente* (desorción) y las *curvas de barrido primario ascendente y descendente*, ubicadas entre los *puntos de conclusión e inepción*, que forman el *ciclo de histeresis*.

Una CBPA se denomina curva de barrido primario porque comienza sobre la CLD en un punto llamado *punto de inversión* y se desarrolla ascendentemente (adsorción) hasta un cierto punto a través del *ciclo principal de histéresis*. Otras curvas de barrido ascendente de mayor orden tales como secundarias, terciarias, etc. se pueden obtener colocando los puntos de inversión sobre las curvas de barrido adecuadas. Por ejemplo una curva de barrido secundario ascendente comenzaría en algún punto situado sobre una curva de barrido primario descendente. A su vez una CBPD comienza sobre la CLA (punto de inversión) y el proceso descendente (desorción) correspondiente termina en algún lugar dentro del ciclo principal de histéresis.

2.1 Adsorción

En la teoría clásicamente⁴ aceptada, la adsorción de un vapor sobre un sólido es iniciada con una capa superficial seguida por una condensación abrupta; transición que se logra a cierta presión característica. La adsorción, especialmente la condensación capilar, se ha estudiado continuamente tanto experimental^{15,16} como teóricamente mediante: (i) la simulación molecular^{17,18}, (ii) la teoría de los funcionales de la densidad¹⁸⁻²⁰ (TFD) y (iii) el MDSE²¹ entre otros.

La adsorción ocurre porque existe un equilibrio dinámico entre el gas o vapor y la superficie del sólido con el cual esta en contacto²². El equilibrio se da por 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. En términos termodinámicos se dice que en el equilibrio, el potencial químico de la fase adsorbida μ^a es igual al potencial químico del vapor μ^b . Antes de que se alcance el equilibrio, μ^a es menor que μ^b y cuando dn moles del adsorbible son transferidos desde el vapor a la capa adsorbida, a temperatura y presión constantes, el cambio en la energía libre de Gibbs es:

$$dG_{T,p} = (\mu^a - \mu^b) dn \tag{2-3}$$

En el equilibrio, la transferencia de moléculas del adsorbible desde el vapor a la capa adsorbida o viceversa, no provoca ningún cambio en la energía libre de Gibbs:

$$dG_{T,p} = 0 \tag{2-4}$$

Todos los gases por debajo de su temperatura crítica tienden a adsorberse como resultado de las fuerzas de van der Waals entre las moléculas del gas y la superficie sólida. Este es el caso de la llamada *adsorción física* que es diferente de la *quimisorción*.

Los fenómenos estudiados en este trabajo pertenecen a la adsorción física.

2.1.1 Adsorción química o quimisorción

La quimisorción puede ser rápida o lenta y puede ocurrir por encima o por debajo de la temperatura crítica del adsorbible²². En la quimisorción cierto enlace químico se forma entre el

adsorbente y las moléculas del adsorbato. Una sustancia quimisorbida es muy difícil de remover de la superficie del adsorbente y no existe generalmente equilibrio. Por ejemplo, el oxígeno adsorbido sobre carbón a temperatura ambiente es atraído muy fuertemente; el cual aplicando vacío sobre el carbón no es posible remover del carbón. Sin embargo puede ser eliminado por calentamiento del carbón, aunque se forma monóxido de carbono.

Cerofolini y Rudziński²³ aseguran que cuando la energía de adsorción está por encima de 0.5 eV por molécula de adsorbente, se forma un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente, dando origen a la quimisorción, el cual es un proceso exotérmico relativamente fuerte. En cambio, cuando la energía de adsorción está por debajo de 0.5 eV por molécula, la adsorción involucra fuerzas secundarias (electrostáticas o de van der Waals) y en este caso se da origen a la fisisorción (las fuerzas responsables para que se lleve al cabo la fisisorción son esencialmente las mismas para que se realice la condensación de un vapor).

2.1.2 Adsorción física o fisisorción

La adsorción física, consistente en la concentración de un fluido (*adsorbato*), en las inmediaciones de un sólido (*adsorbente*), es provocada por las interacciones moleculares de tipo van der Waals que se dan entre el fluido y el sólido. Esto provoca el llenado gradual del material poroso mediante diversos mecanismos de adsorción (Fig. 2.2) y condensación capilar, conforme la presión relativa del adsorbato en contacto con el adsorbente se incrementa. A bajas presiones se observa la formación de la submonocapa en los sólidos microporosos provocando el *llenado volumétrico* de los mismos y el desarrollo de la monocapa en sólidos con poros de mayor tamaño. Conforme la presión relativa aumenta, ocurre la adsorción multimolecular junto con el proceso normalmente irreversible de la condensación capilar.

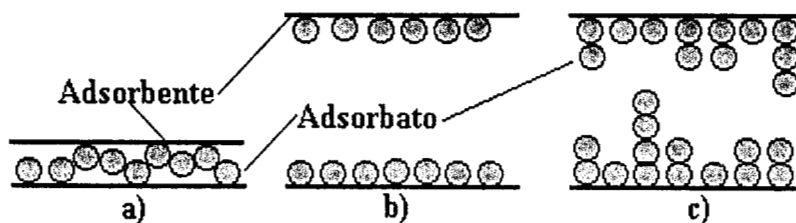


Fig. 2.2. Mecanismos de adsorción desde el punto de vista de la formación de capa:
a) Submonomolecular, b) Monomolecular y c) Multimolecular.

2.1.2.1 Adsorción submonomolecular o de submonocapa (llenado volumétrico de microporos)

En la adsorción a bajas presiones en sólidos microporosos, las moléculas adsorbidas son grandemente afectadas por las paredes del sólido mediante las fuerzas de van der Waals que se ejercen sobre ellas. Debido a que el diámetro de las partículas es muy semejante al tamaño de los poros esto provoca que los potenciales de interacción de las paredes sólidas con el adsorbato se traslapen, ocasionando que las moléculas de adsorbato se distribuyan de una manera preferentemente volumétrica en el microporo en vez de en forma de monocapa. La saturación de la estructura microporosa ocurre normalmente a muy bajas presiones.

2.1.2.2 Adsorción monomolecular o de monocapa

En la adsorción de un vapor a bajas presiones sobre superficies sólidas se forma una fase de espesor monomolecular o monocapa, que es característica del sistema adsorbente-adsorbato y los modelos son particularmente simples si se estipula que la adsorción cesa cuando la monocapa se llena. Esta situación se espera que ocurra, cuando la temperatura del adsorbente esta cerca de la temperatura crítica del adsorbato.

2.1.2.2.1 Adsorción localizada

Cuando ocurre la adsorción en una superficie sólida, las moléculas de gas se inmovilizan, si la adsorción es localizada o su movimiento queda restringido a desplazamientos en solo dos dimensiones. Los modelos que describen la adsorción localizada de submonocapa son variantes de modelos bidimensionales, donde se considera que no hay interacción entre vecinos cercanos (modelo de Langmuir) o con una interacción descrita con la aproximación de campo medio (modelo de Fowler-Guggenheim).

Isoterma de Langmuir. El primero y más usado modelo de adsorción fue establecido por Langmuir en 1918²⁴, el cual tenía un carácter cinético-moléculas; pero una deducción mecánica estadística²⁵ rigurosa, también fue desarrollada. La derivación mecánica estadística de la isoterma de Langmuir esta basada en las siguientes suposiciones:

- El gas es ideal.
- Las moléculas adsorbidas son objetos clásicos localizados sobre sitios de adsorción.
- La superficie se caracteriza por contar con N_S sitios idénticos.
- Las moléculas adsorbidas no interactúan lateralmente; y
- La adsorción termina después de la formación de la primera capa.

Estas premisas llevan a la siguiente ecuación para el recubrimiento de la superficie mediante moléculas de adsorbato:

$$\theta = \frac{N}{N_S} = \frac{p}{p + p_L \exp(-\varepsilon / \kappa T)} \quad (2-5)$$

donde p es la presión de equilibrio del gas; p_L es la presión característica de Langmuir dada por $p_L = p^0/z$, p^0 siendo la presión de saturación del vapor, dada también por $p^0 = \kappa T (m \kappa T / 2 \pi \hbar)^{3/2}$, en la cual m es la masa de la molécula adsorbida, \hbar es la constante de Plank, κ es la constante de Boltzman; z es la función de partición de una molécula adsorbida en el campo de adsorción y ε es la energía que une a la molécula con la superficie.

Isoterma de Fowler-Guggenheim. Esta ecuación se basa en las mismas suposiciones que el modelo de Langmuir; sin embargo, incluye la interacción de vecinos cercanos mediante la aproximación de Bragg-Williams. En esta aproximación las interacciones laterales son tomadas en cuenta suponiendo que la energía de interacción total es la misma para todas las posibles configuraciones de N moléculas sobre N_S sitios (la densidad de ocupación de sitios a lo largo de la superficie es constante). El resultado de tales suposiciones es la siguiente expresión:

$$p = p_L \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{-c\omega\theta}{\kappa T} - \frac{\varepsilon}{\kappa T}\right) \quad (2-6)$$

donde p_L y ε mantienen el mismo significado que en la ecuación de Langmuir, ω es la energía de interacción entre vecinos cercanos y c es el número de coordinación del sitio. Esta isoterma exhibe ciclos de transición de fase a temperatura más baja que la temperatura crítica T_C , con $T_C = c\omega/4\kappa$.

2.1.2.2 Adsorción móvil

La transición entre la localización y movilidad, se da en un intervalo determinado de temperaturas, que puede ser amplio. La proporción de movilidad de una fase 2D en tales condiciones, se puede medir en función del área disponible para la traslación por molécula.

de Boer fue el primero en imaginar la capa adsorbida dotada de movilidad; en la cual las moléculas adsorbidas poseen libertad de traslación y vibración, y que se consideran respectivamente paralelas y perpendiculares a la superficie. El proceso de la adsorción móvil se visualiza como un proceso eminentemente dinámico; en donde las moléculas de la fase vapor sufren colisiones con la superficie del adsorbente, debido al potencial que emana del sólido dando origen de esta manera a la adsorción.

El tiempo medio de residencia de la molécula de fluido en la fase adsorbida, depende de la relación entre la energía de interacción superficial, la energía térmica y del periodo de vibración de un átomo superficial del sólido, puesto que cada vibración representa una oportunidad de que se realice un evento de desorción (en caso de que la molécula posea la energía suficiente para desorberse).

Estos modelos de adsorción son variantes de los modelos de van der Waals bidimensionales (2D).

Isoterma de Volmer. Se considera que la fase adsorbida se comporta como un gas de van der Waals 2D con únicamente efectos de coárea; proponiendo la siguiente expresión:

$$p = p_V \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{\varepsilon}{\kappa T}\right) \quad (2-7)$$

donde p_V es una presión característica dada por:

$$p_V = \left(\frac{m\kappa T}{2\pi\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{\kappa T}{b_2 z_\perp} \quad (2-8)$$

z_\perp es la función de partición para el movimiento de la molécula adsorbida en la dirección perpendicular a la superficie, ε mantiene el comportamiento de la energía de adsorción y b_2 es la coárea. La coárea es la 2D análoga a la del covolumen en la ecuación de estado de van der Waals.

Los efectos de la coárea son muy importantes en una fase adsorbida, porque esta fase tiene una densidad del mismo orden que el volumen de la fase adsorbida. El modelo de Volmer ignora que las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas son iguales o más importantes.

Isoterma de Hill-de Boer. La dificultad presentada en el modelo de Volmer, fue resuelta por Hill²⁶ quien describió al adsorbato como un gas de van der Waals, unido a la superficie mediante el campo de adsorción. La isoterma de adsorción es:

$$p = p_v \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{a_2\theta}{\kappa T} - \frac{\varepsilon}{\kappa T}\right) \quad (2-9)$$

donde a_2 toma en cuenta la interacción de energía entre las moléculas adsorbidas. Esta ecuación exhibe una transición de fase cercana a la temperatura crítica T_C , con $T_C = 8a_2/27b_2\kappa$

2.1.2.3 Isotermas empíricas clásicas para la adsorción en las regiones de submonocapa y monocapa

Cuando las superficies, tanto en el caso de la adsorción localizada como en el de la móvil son heterogéneas, el potencial de adsorción superficial no es uniforme y es necesario seguir otro tratamiento como los llevados a cabo por autores²⁷ como: Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Temkin; ya que, en muchos de los casos, las superficies de adsorbentes de interés práctico son altamente no ideales por numerosos factores fisicoquímicos, como la presencia de diferentes componentes, fases o fases cristalinas, la estructura topográfica compleja, etc.

Isoterma de Freundlich. La isoterma F tiene una importancia histórica, debido a que fue usada por Freundlich antes de que Langmuir derivara su isoterma; e importancia práctica, porque es ampliamente usada en la descripción de sistemas reales. La isoterma F esta dada por:

$$\theta_F(p) = \left(\frac{p}{p_F}\right)^S \quad (2-10)$$

donde p_F y S son parámetros característicos del sistema adsorbente-adsorbible, hasta el momento no especificados (recordar que es un modelo empírico); con $S < 1$ y para $0 \leq p \leq p_F$.

Isoterma de Dubinin-Radushkevich. Fue originalmente propuesta en 1947 para la adsorción en microporos. Su forma es la siguiente:

$$\ln N = C_{DR} - B[\kappa T \ln(p/p^0)]^2 \quad (2-11)$$

donde C_{DR} y B son constantes que dependen del sistema considerado. Esta ecuación se define para $0 \leq p \leq p^0$.

Isoterma de Temkin. En la isoterma T, el recubrimiento de la superficie θ , crece logaritmicamente con la presión p , en la forma siguiente:

$$\theta_T(p) = 1 - C_T \ln(p/p_M) \quad (2-12)$$

donde C_T y p_M son constantes características del sistema. La ecuación (2-12) tiene sentido para $-1 \leq C_T \ln(p/p_M) \leq 0$.

2.1.2.4 Adsorción multimolecular o de multicapas

En la parte previa se consideró únicamente la adsorción de submonocapa y monocapa; es decir, la rápida saturación de los poros por ser de tamaño parecido al de las moléculas y la formación de una única capa de moléculas adsorbidas, unidas sobre la superficie por fuerzas gas-sólido, respectivamente. Sin embargo, dado que las energías de interacción gas-sólido son las

responsables de que se realice la adsorción y a que no son muy diferentes de las energías de interacción de la fase vapor, las cuales son responsables de la condensación, no es sorprendente que la adsorción de multicapas (adsorción sobre las demás moléculas adsorbidas) ocurra. Actualmente, cuando la temperatura de una superficie sólida está por debajo de la temperatura crítica del adsorbato, la adsorción de multicapas es un fenómeno común, incrementándose gradualmente con la presión.

La posibilidad de formación de multicapas complica considerablemente el tratamiento de la adsorción sobre superficies homogéneas.

Isoterma de BET y sus extensiones. Es el primer modelo propuesto de adsorción multimolecular. En éste la fase adsorbida se vislumbra como un conjunto de hileras de moléculas, en donde la primera molécula de cada una de éstas está en contacto con la superficie del sólido y sometida a condiciones de movilidad y energías especiales; mientras que las demás se encuentran en un estado idéntico al del líquido saturado a la misma temperatura. La derivación original realizada por Brunauer, Emmett y Teller de la isoterma de BET²⁷ se basó en argumentos cinético-moleculares. Las hipótesis de la teoría de BET son las siguientes:

- El gas es ideal.
- Las moléculas adsorbidas son objetos clásicos localizados sobre sus propios sitios de adsorción.
- La superficie se caracteriza por tener N_S sitios idénticos.
- La adsorción toma lugar sobre los sitios de la superficie o sobre las moléculas adsorbidas pero no entre ellas (solo se pueden formar pilas de moléculas).
- La primera capa interactúa únicamente con la superficie; todas las otras capas tienen interacciones entre partículas con la misma energía incluyendo únicamente vecinos cercanos en línea vertical de átomos adsorbidos en cada sitio; y
- Las moléculas adsorbidas no interactúan lateralmente.

Dado que las primeras tres suposiciones son las mismas que las de la isoterma de Langmuir, el modelo de BET, es esencialmente una extensión del modelo de Langmuir para adsorción de multicapas.

Las suposiciones conducen a la siguiente expresión para la superficie cubierta:

$$\theta(x) = \frac{1}{1-x} \frac{C_B x}{1 + (C_B - 1)x} \quad (2-13)$$

donde $x=p/p^0$, es la presión relativa y C_B^* es la constante de BET con forma:

$$C_B = \frac{z'}{z_{liq}} \exp\left(\frac{\varepsilon' - \varepsilon'_{liq}}{\kappa T}\right) \quad (2-14)$$

donde z' y z'_{liq} son las funciones de partición para una molécula en la primera capa y la fase líquida respectivamente, mientras que ε' y ε'_{liq} son las energías de adsorción en la primera capa y capas superiores respectivamente.

• La constante de BET se puede calcular también con $C_B = \exp[(\Delta H_1 - \Delta H_2)/RT]$ donde $\Delta H_1 - \Delta H_2$ es el calor neto de adsorción.

Sí $C_B \gg 1$ (isoterma BET de tipo II, ver sección 2.1.2.5), las capas mayores son ocupadas únicamente cuando la primera capa está completamente llena. Sí $C_B \leq 1$ (isoterma BET de tipo III, ver sección 2.1.2.5), la adsorción en la primera capa ocurre en competencia con la adsorción en capas superiores.

La isoterma BET puede formalmente ser reducida a la isoterma de Langmuir realizando un simple cambio de variable P :

$$P = \frac{P}{1 - p/p^0} \quad (2-15)$$

y una modificación en la superficie cubierta $\theta_M(P, \varepsilon)$:

$$\theta_M(P, \varepsilon') = \frac{\theta(P, \varepsilon')}{1 + P/p^0} \quad (2-16)$$

por lo que para la isoterma de BET se tiene que:

$$\theta_M(P, \varepsilon') = \left(\frac{P}{P + P_L \exp(-\varepsilon'/\kappa T)} \right) \quad (2-17)$$

donde $P_L = p_L \exp(-\varepsilon_{liq}/\kappa T)$.

Las suposiciones de BET pueden ser modificadas si se considera que pilas con un máximo de n moléculas pueden ser acomodadas sobre la superficie. En este caso se tiene:

$$\theta_n(x) = \frac{C_B x \{1 - (n+1)x^n + nx^{n-1}\}}{1 - x \{1 + (C_B - 1)x - C_B x^{n+1}\}} \quad (2-18)$$

en lugar de la ecuación (2-13). Formalmente $\theta_n(x) \rightarrow \theta(x)$ para $n \rightarrow +\infty$.

Una simple inspección de las suposiciones de BET claramente muestra que la ecuación de BET no puede dar una adecuada descripción física de la formación de multicapas. Sin embargo, en las cercanías del *punto B* (punto o rodilla donde la isoterma cambia de concavidad, ver Fig. 2.3 de la sección 2.1.2.5) la ecuación de BET provee una racionalización de muchos datos experimentales y se toma como un estándar para la cuantificación de áreas superficiales.

Se han desarrollado muchos tratamientos para mejorar la teoría de BET tomando en cuenta sus suposiciones, pero además agregando otras como por ejemplo, las interacciones laterales que suceden en la misma capa (con la aproximación de Bragg-Williams). También con respecto a la adsorción multimolecular, la movilidad es mucho más factible que la localización. En el tratamiento móvil se suponen conocidas las energías de interacción entre: adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato.

Isoterma Frenkel-Halsey-Hill (fase adsorbida como un líquido). En la teoría FHH la fase adsorbida es considerada como una fase líquida sujeta a un potencial externo generado por la

superficie sólida. Estas interacciones atractivas gas-sólido son responsables de que la fase adsorbida se establezca con respecto al volumen del líquido.

La isoterma FHH se deriva suponiendo al adsorbato como una capa delgada uniforme de líquido sobre una superficie sólida, plana, homogénea y considerando el efecto de reemplazar el sólido por el líquido: una molécula en la capa adsorbida se ve afectada por potenciales diferentes. Como la diferencia de la energía potencial es igual a la diferencia de los potenciales químicos entre la capa adsorbida y el líquido, se obtiene la siguiente isoterma:

$$\kappa T \ln(p/p^0) = U_p(t) \quad (2-19)$$

donde t es el espesor de la capa adsorbida y $U_p(t)$, se conoce como la energía de perturbación la cual es la diferencia entre el potencial actual $U(r)$ actuando sobre el punto r de la capa adsorbida y el potencial hipotético actuando sobre el mismo punto si el sólido adsorbente se sustituye por el líquido adsorbido:

$$U_p(r) = U(r) - U_{liq}(r) \quad (2-20)$$

De forma análoga han surgido otros modelos como los descritos anteriormente, con el afán de contribuir a la elucidación de las propiedades de los sólidos porosos. Entre éstos se encuentran por ejemplo: el *método t*, en el cual, la superficie específica se estima comparando la isoterma del sólido a analizar, con una isoterma de referencia, establecida según la *curva universal t*. También se puede mencionar el *método α_s* , propuesto por Sing⁴, consistente en la comparación de isotermas correspondientes a superficies sólidas de naturaleza química idéntica. Otro aspecto importante es el *método BJH* propuesto por Barrett, Joyner y Halenda²⁹ que permite encontrar la distribución de tamaño de poros de manera numérica; y diseñado originalmente para el caso de capilares cilíndricos de sección circular.

2.1.2.5 Tipos de isotermas de adsorción

Con frecuencia hay una superposición de las etapas de formación de la submonocapa, monocapa, multicapa y condensación capilar lo que provoca que la interpretación de los estudios de adsorción sea complicada. Pero dicha interpretación, se puede llevar al cabo mediante las seis formas de isotermas de adsorción³⁰ mostradas en la figura 2.3; de las cuales las primeras cinco corresponden a la clasificación realizada por Brunauer et al. en 1943 y la sexta es una reciente adición.

En la *isoterma tipo I* o *isoterma de Langmuir*, existe un aumento rápido de la adsorción al aumentar la presión hasta alcanzar un valor límite y se obtiene cuando la adsorción está restringida a una monocapa. Se han encontrado también para la adsorción física de sólidos que tienen su estructura porosa muy fina (sólidos microporosos).

La *isoterma tipo II*, se obtiene con frecuencia y representa una adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos. Para este tipo de sólidos el punto B (rodilla de la isoterma) representa la formación de una monocapa adsorbida. La adsorción física en sólidos por microporos también puede dar isotermas de este tipo. En estos casos el punto B representa la adsorción de una monocapa en la superficie en conjunto y la condensación en los poros pequeños. El resto de la curva representa la adsorción de multicapas como para los sólidos no porosos o mesoporosos.

Las *isotermas del tipo IV*, dejan de crecer (llegan a la saturación del sólido con adsorbato) cerca de la presión de vapor de saturación y reflejan la condensación capilar en sólidos porosos. El límite superior de adsorción viene regido principalmente por el volumen total de los poros.

Las *isotermas tipo III y V*, no muestran una adsorción inicial rápida de gas y aparecen cuando las fuerzas de adsorción en la primera monocapa son relativamente pequeñas. Estas isotermas son poco frecuentes.

La *isoterma tipo VI o escalonada*, es indicio de la adsorción de sólidos no porosos con una superficie altamente uniforme. Este tipo es muy raro de encontrar y los ejemplos más evidentes se refieren a la adsorción de criptón en superficies homogéneas.

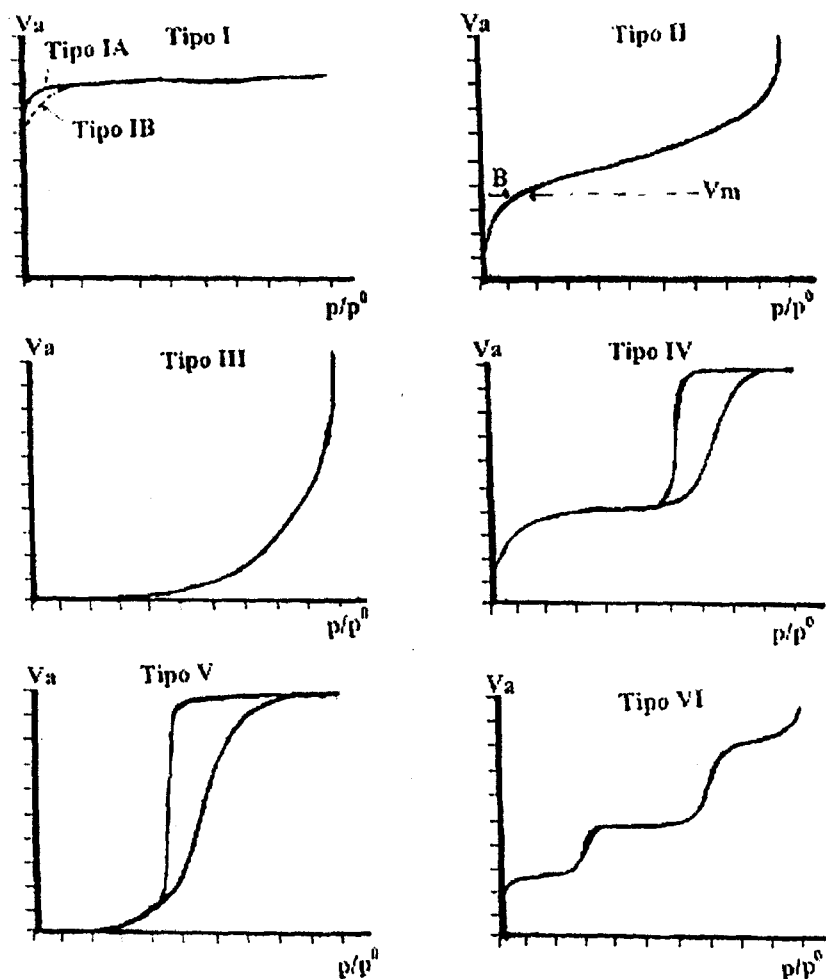


Fig. 2.3. Seis tipos básicos de isotermas de adsorción³⁰.

Sing ha encontrado¹⁶ variaciones en la forma de algunos de los tipos de isotermas mostradas arriba; así por ejemplo la estructura tipo II puede llegar a tener un ciclo de histéresis cuando se tengan poros en forma de placas paralelas. En el tipo IV, encontró que la abertura del ciclo puede llegar a ser más estrecho, por ejemplo en sólidos mesoporosos con estructura muy uniforme como sílices o ciertas formas de vidrios porosos. Lo anterior deja entrever que es muy difícil hacer una clasificación general, que describa en forma gráfica la adsorción sobre toda la gama de sólidos existentes; sin embargo la clasificación anterior permite predecir comportamientos bastante repetitivos que se dan en algunos sólidos dadas determinadas características de las isotermas que son ya bien conocidas.

2.2 Desorción

La desorción es otra etapa que conforma el proceso de sorción y se puede considerar que es 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. Cuando se habla de adsorción es muy común en la literatura considerar que se está hablando implícitamente tanto de la adsorción como de la desorción; por lo que muchas de las expresiones enunciadas en las secciones anteriores son igualmente válidas para este fenómeno. En el proceso de desorción en medios porosos se deben vencer necesariamente los potenciales de adsorción o fuerzas de van der Waals existentes entre el adsorbente y el adsorbato, para que las moléculas de gas adheridas al sólido puedan escapar de la superficie de éste. En el caso de que los poros del sólido alojen *condensado capilar* (líquido en el interior de la estructura porosa) las moléculas de este condensado pueden sufrir el mecanismo conocido como *evaporación capilar*, en el cual el adsorbato pasa a formar parte de la fase gas al disminuir la presión total de ésta.

2.3 Condensación capilar

El fenómeno de la condensación capilar se da cuando ocurre la condensación espontánea de un vapor en el interior de una estructura porosa y es útil para determinar (a partir de los datos de sorción correspondientes) la estructura de los sólidos mesoporosos³¹. La capilaridad es responsable de que se lleve a cabo la condensación de fluidos en el interior de las estructuras porosas.

2.3.1 La ecuación de Kelvin como criterio de condensación capilar en sólidos mesoporosos

La principal ecuación clásica que identifica las condiciones bajo las cuales se presenta una transición de fase en una cavidad porosa es la propuesta por Kelvin en 1871³². Esta ecuación se obtiene al tomar en cuenta los fenómenos termodinámicos ocurrientes entre las fases de los sistemas capilares. Para su derivación Kelvin considera como sistema a un solo componente capilar (poro), en el cual coexisten dos fases (líquido y vapor) en equilibrio fisicoquímico (los potenciales químicos son iguales).

La derivación de la ecuación de Kelvin hace uso del resultado de los trabajos de Laplace en 1806 y de Young en 1855³² sintetizado en forma de la expresión de Young-Laplace⁴:

$$p^\beta - p^\alpha = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2-21)$$

la cual se puede escribir en forma alternativa como:

$$p^\beta - p^\alpha = \frac{2\gamma}{R_C} \quad (2-22)$$

en la que R_C es el radio medio crítico de curvatura de la interfase $\alpha\beta$ dado por:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{2}{R_C} \quad (2-23)$$

α y β son las fases líquida y vapor respectivamente, presentes en el sistema capilar con determinada geometría; r_1 y r_2 son los radios principales de curvatura de la interfase $\alpha\beta$ respectivamente y γ es la tensión interfacial.

Dado que la curvatura de la superficie (interfase) está dada por:

$$C^{\alpha\beta} = \frac{2}{R_c} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (2-24)$$

al sustituir (2-24) en (2-22) se tiene otra forma de la ecuación de Young-Laplace:

$$p^\beta - p^\alpha = \gamma C^{\alpha\beta} \quad (2-25)$$

De esta manera, para la obtención de la ecuación de Kelvin se considera que para el líquido puro α , en equilibrio con el vapor β , la condición para el equilibrio mecánico está dada por la ecuación (2-22) y para el equilibrio fisicoquímico por las ecuaciones (2-3) y (2-4), teniéndose por consiguiente que:

$$\mu^\beta = \mu^\alpha \quad (2-26)$$

Si se pasa ahora de un estado de equilibrio a otro, a temperatura constante se tiene entonces:

$$dp^\beta - dp^\alpha = d\left(\frac{2\gamma}{R_c}\right) \quad (2-27)$$

$$d\mu^\beta = d\mu^\alpha \quad (2-28)$$

Pero cada una de las fases coexistentes se rige por su respectiva ecuación de Gibbs-Duhem⁴:

$$s^\alpha dT + V^\alpha dp^\alpha + d\mu^\alpha = 0 \quad (2-29)$$

$$s^\beta dT + V^\beta dp^\beta + d\mu^\beta = 0 \quad (2-30)$$

donde s^α , s^β , V^α y V^β son las entropías molares y volúmenes molares, respectivamente, de las dos fases.

A temperatura constante, las sustituciones de las expresiones (2-29) y (2-30) en (2-28) conducen a la siguiente relación:

$$V^\alpha dp^\alpha = V^\beta dp^\beta \quad (2-31)$$

de lo cual despejando se tiene que:

$$dp^\alpha = \frac{V^\beta dp^\beta}{V^\alpha} \quad (2-32)$$

Sustituyendo (2-32) en (2-27) se obtiene:

$$d\left(\frac{2\gamma}{R_C}\right) = dp^\beta - \frac{V^\beta}{V^\alpha} dp^\beta = \left(\frac{V^\alpha - V^\beta}{V^\alpha}\right) dp^\beta \quad (2-33)$$

donde el volumen molar del liquido V^α , es muy pequeño comparado con el del vapor V^β (pudiéndose despreciar en el numerador) y si el vapor se considera como ideal entonces (2-33) se transforma en:

$$d\left(\frac{2\gamma}{R_C}\right) = \left(\frac{-V^\beta}{V^\alpha}\right) dp^\beta = -\frac{R_g T}{V^\alpha} \frac{dp^\beta}{p^\beta} \quad (2-34)$$

o lo que es lo mismo:

$$d\left(\frac{2\gamma}{R_C}\right) = -\frac{R_g T}{V^\alpha} d \ln p^\beta \quad (2-35)$$

Integrando entre los limites (R_C, p) y (∞, p^0) se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{2\gamma}{R_C} = \frac{R_g T}{V_L} \ln\left(\frac{p^0}{p}\right) \quad (2-36)$$

la cual se puede escribir de las siguientes dos formas que corresponden ambas a la ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{2\gamma V_L}{R_g T} \frac{1}{R_C} \quad (2-37)$$

$$R_C = \frac{2\gamma V_L}{R_g T \ln\left(\frac{p^0}{p}\right)} \quad (2-38)$$

donde, como se había dicho con anterioridad γ y V_L son respectivamente la tensión superficial y el volumen molar del adsorbible, R_g la constante de los gases, T la temperatura absoluta, p la presión existente en el equilibrio en la fase vapor, p^0 la presión del vapor saturado y R_C el radio medio crítico de curvatura de un elemento para que ocurra la condensación capilar a cierta presión relativa p/p^0 .

2.3.1.1 Correcciones a la ecuación de Kelvin

Debido a que al principio del proceso de adsorción se presenta una *capa adsorbida* de moléculas de adsorbato y que no es tomada en cuenta por la ecuación de Kelvin; algunos autores^{31,33} la han “corregido” o “complementado”. De esta manera se describe la adsorción durante la formación de una capa a presiones bajas acoplando las teorías del potencial de adsorción (fuerzas atractivas de adsorción) que se dan entre las moléculas del gas y del sólido. Así por ejemplo Mayagoitia y Kornhauser³⁴, proponen que la ecuación de Kelvin tenga una forma que describa la competencia entre las fuerzas capilares y fuerzas adsorbentes; ya que a bajas presiones el potencial

de adsorción es predominante y conforme aumenta la presión las fuerzas capilares son más intensas y van tomando mayor importancia:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{2\gamma V_L}{R_g T (r_m - t)} - \phi_p \quad (2-39)$$

donde ϕ_p es el potencial de adsorción, r_m el radio medio de curvatura antes de que se dé la condensación capilar y t el espesor de la capa adsorbida.

El potencial de adsorción para poros esféricos y cilíndricos respectivamente, cuando ocurre la adsorción de nitrógeno a su temperatura normal de ebullición 77.35 K, con una tensión superficial líquido-vapor de 8.85 dina cm⁻¹ y un volumen molar del adsorbato de 34.65 cm³ mol⁻¹; está dado por las siguientes expresiones:

$$\phi_p = \frac{0.111}{r_m - t} \left(\frac{2r_m + t}{t^3} - \frac{4r_m - t}{(2r_m - t)^3} \right) \quad (2-40)$$

$$\phi_p = 1.045 \left[r_m \left\{ 1 - \left(\frac{r_m - t}{r_m} \right)^2 \right\} \right]^{-3} \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{r_m - t}{r_m} \right)^2 \right] \quad (2-41)$$

2.4 Evaporación capilar

La evaporación capilar es la transformación espontánea de un líquido en vapor dentro de la estructura porosa con el concurso de la capilaridad. En la evaporación capilar, para que un poro evapore su condensado no solamente es necesario que esta cavidad sea de un tamaño suficiente para desestabilizar un menisco líquido-vapor que se aloje en su interior, sino que además se requiere que este menisco haya sido transportado a través de la estructura porosa hasta la boca del poro. Es decir, que se encuentre realmente presente por lo menos un poro adyacente (primer vecino) vacío de condensado y al mismo tiempo el menisco pueda acceder hacia ese primer vecino, i.e. al poro vacío en cuestión. Este fenómeno de retraso en la evaporación en virtud de los efectos cooperativos en la red, se denomina “*bloqueo de poros*” y causa la llamada *histéresis de red* diferente de la *histéresis de poro* como la predicha por la ecuación de Kelvin. En general es por estas dos razones que los fenómenos capilares presentan histéresis en medios porosos.

2.5 Predicción por medio de la ecuación de Kelvin de la condensación y evaporación capilar en poros cilíndricos y esféricos no interconectados.

Los sitios idealizados como esferas huecas cuentan con un menisco crítico de la misma geometría, teniendo un radio medio de curvatura del mismo tamaño cuando no se considera el efecto de la capa adsorbida. De esta forma las entidades con tamaños $R_S \leq R_C$ pueden en principio llenarse de condensado capilar. De igual manera los enlaces, que se idealizan como cilindros, se comportan en forma natural como pasajes y poseen un menisco crítico para la condensación asociado con la geometría cilíndrica. En este caso el radio crítico medio de curvatura es el doble del de su propio radio y así los enlaces que tengan un tamaño $R_B \leq R_C/2$ se llenarán en principio (faltando considerar los efectos de bloqueo en la red) con condensado.

El mecanismo de llenado con condensado capilar de un poro esférico (sitio), cuando se coloca en contacto con un gas o vapor y se aumenta progresivamente la presión de éste, ocurre de la siguiente manera. Inicialmente aparece una capa adsorbida a bajas presiones. Cuando al aumentar la presión hasta un valor crítico la capa adquiere propiedades cuasilíquidas se formará entonces un menisco esférico. A continuación este menisco se desestabiliza debido a las fuerzas capilares (de cohesión) entre las moléculas que lo conforman y que superan a las fuerzas de adhesión con la superficie. De este modo la interfase avanza inexorablemente hacia el centro del poro ocupándolo completamente con condensado capilar y provocándose así el llenado irreversible del sitio (Fig. 2.4a). Lo mismo puede ocurrir en un poro cilíndrico (enlace) con la diferencia de que su mecanismo de llenado es a través de un menisco cilíndrico que se desestabiliza en un valor crítico del radio de curvatura correspondiente al doble del radio del poro (Fig. 2.4b).

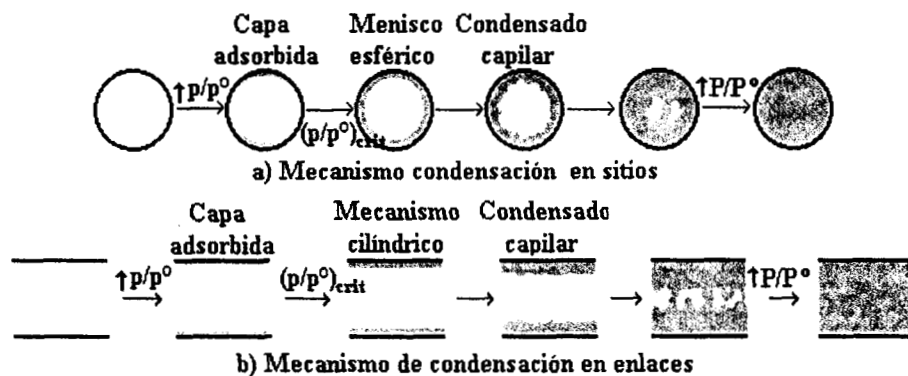


Fig. 2.4. Condensación capilar en poros de geometría diferente.

Si se tiene un conjunto de sitios y otro de enlaces, con elementos de diferentes tamaños en forma de poros independientes no interconectados; entonces se llenarán primero de condensado capilar las entidades más pequeñas, mediante meniscos esféricos y cilíndricos respectivamente (Fig.2.5). Seguirán las entidades de tamaños intermedios y se finalizará con el llenado de las entidades más grandes.

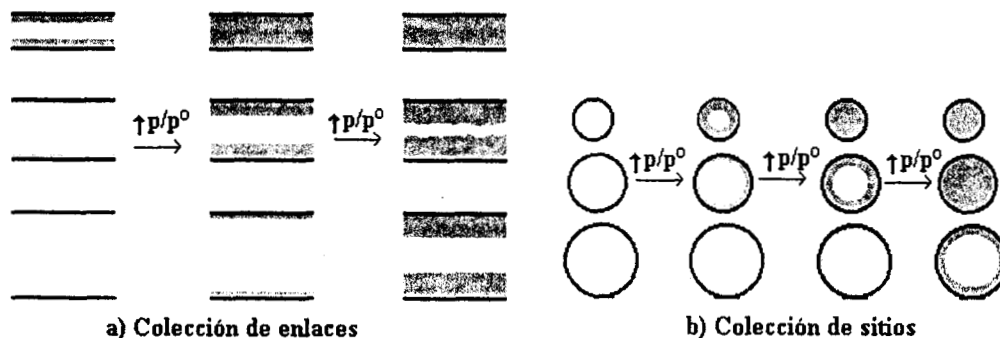


Fig. 2.5. Condensación capilar (zona gris), iniciada en las entidades más pequeñas.

En cuanto al mecanismo de la evaporación capilar en un solo enlace, ésta se lleva al cabo a través de meniscos hemiesféricos que aparecen cuando se llega a un valor crítico de presión relativa del vapor en los extremos del poro. En este punto crítico de presión los dos meniscos líquido-gas avanzarán desde puntos opuestos hasta que eventualmente se toquen. La fase de condensado desaparecerá paulatinamente, dejando al final solo una capa adsorbida que posteriormente será eliminada también cuando la presión sea cero. (Fig. 2.6). La evaporación capilar llevada al cabo en un sitio se analizará en la siguiente sección.

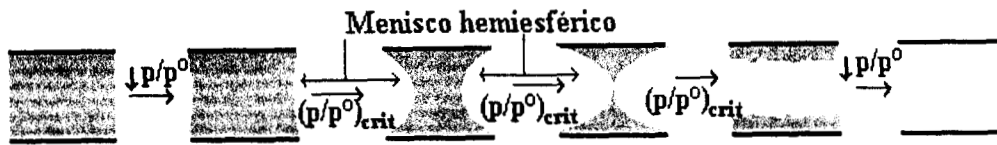


Fig. 2.6. Evaporación capilar en un enlace.

Cabe mencionar que si se cuenta con un conjunto de sitios y otro de enlaces no interconectados (i.e. independientes), con elementos de diferentes tamaños; entonces se vaciarán de condensado primero las entidades más grandes que posean un tamaño mayor o igual a R_C . Esto será seguido por las demás entidades llenas en orden decreciente de tamaños.

Si se comparan a la vez mediante la ecuación de Kelvin, los fenómenos de condensación y evaporación capilar que tienen lugar en un sitio y un enlace aislados de diversos tamaños; se encuentran las siguientes situaciones:

a) Considerando que los sitios y los enlaces tienen la facultad de llenarse por sí mismos con condensado capilar (Fig. 2.7); es decir que $R_S \leq R_C$ y $R_B \leq R_C/2$, se tiene que:

- Si $R_S = 2R_B$, el sitio y el enlace se llenan al mismo tiempo (i.e. al mismo valor de p/p^0) con condensado capilar.
- Si $R_S < 2R_B$, el sitio se llena antes que el enlace.
- Si $R_S > 2R_B$, el sitio se llena después que el enlace.

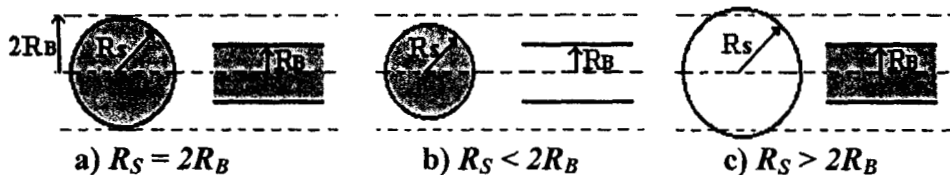


Fig. 2.7. Orden en que ocurre la condensación capilar en sitios y enlaces, según la ecuación de Kelvin: a) El sitio y el enlace se llenan de condensado al mismo tiempo, b) El sitio se adelanta en el llenado y c) El sitio se retrasa en el llenado.

b) Considerando que el tamaño tanto de los enlaces como de los sitios es mayor a R_C , entonces la evaporación capilar (Fig. 2.8) puede llevarse al cabo, de la siguiente manera:

- Si $R_S = R_B$, el enlace y el sitio se vacían al mismo tiempo.
- Si $R_S > R_B$, el enlace se vacía después que el sitio.
- Si $R_S < R_B$, el enlace se vacía antes que el sitio.

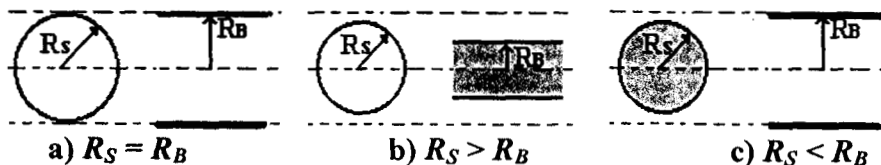


Fig. 2.8. Orden de ocurrencia de la evaporación capilar: a) El enlace y el sitio se vacían de condensado capilar al mismo tiempo, b) El enlace se vacía después que el sitio y c) El enlace se vacía antes que el sitio.

Sin embargo dado que tanto durante la condensación como la evaporación pueden ocurrir fenómenos cooperativos irreversibles; las condiciones anteriores no son aplicables en la mayoría de las estructuras porosas reales. Por tanto es necesario considerar estos efectos al plantear las condiciones y ecuaciones que describan el llenado con líquido o vapor de las entidades porosas.

2.6 Condensación y evaporación capilar en la unidad básica para construir medios porosos (múltiplex): Interdependencia entre poros vecinos

Al interconectar sitios con enlaces, se pierde la independencia entre las diversas entidades porosas; por lo que se puede dar origen a un *múltiplex*, que es un arreglo constituido por un sitio unido a C medios enlaces (dado que un enlace es compartido por dos sitios vecinos, la mitad de la longitud del enlace se considera propia de un sitio y la otra mitad propia del sitio vecino conectado al primero).

La condensación capilar del múltiplex (Fig. 2.9), se puede dar por medio del *llenado esférico*, en el cual sus C enlaces se llenan a través del mecanismo independiente de menisco cilíndrico descrito anteriormente y el sitio mediante el mecanismo de menisco esférico. En este caso el menisco crítico necesario para que se invada el poro esférico con condensado capilar se produce por la coalescencia de los C meniscos esféricos que se encuentran en las bocas de los enlaces. También la condensación en el poro puede ocurrir mediante un *llenado hemiesférico*, en el cual $C-1$ enlaces se llenan primero a través del mecanismo de menisco cilíndrico mientras que el enlace restante se llena junto con el sitio, por medio de un menisco hemiesférico. La coalescencia de $C-1$ meniscos cilíndricos garantiza el avance irreversible de la interfase líquido-vapor dentro del poro esférico, el cual al ser invadido totalmente por líquido provoca a su vez el llenado total del enlace vacío remanente. Este fenómeno de llenado hemiesférico causa que los sitios se llenen con retraso respecto al valor de presión de vapor al cual ocurriría si el poro estuviese aislado (dado que tienen que esperar el llenado de por lo menos $C-1$ de sus enlaces). Con respecto al enlace vacío el fenómeno de llenado ocurrirá a un valor de presión menor al que se necesitaría en un poro aislado (llenado asistido, cooperativo o adelantado).

La evaporación capilar en el múltiplex se lleva al cabo a través de meniscos hemiesféricos (que aparecen a diversos valores críticos de presión) sobre todos los elementos que lo conforman; vaciándose de condensado capilar, primero el enlace más grande seguido automáticamente por el sitio y después por los enlaces restantes.

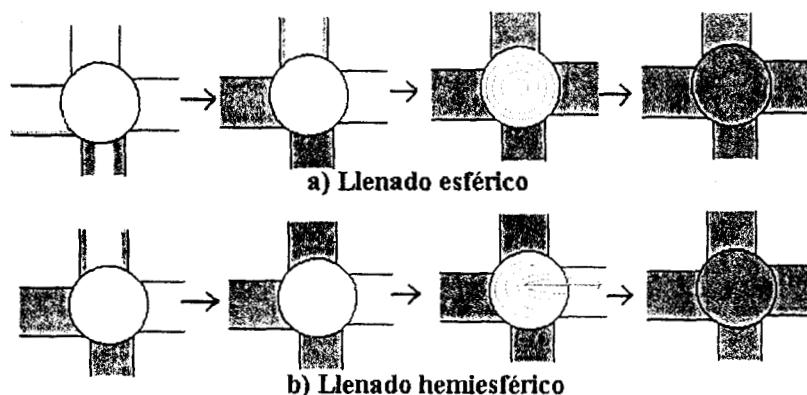


Fig. 2.9. Proceso de la condensación capilar en un múltiplex.

2.7 Fenómeno de histéresis

El fenómeno de la condensación y evaporación capilar contribuye a la formación de la *histéresis de adsorción*, en el que la curva de desorción siempre se encuentra ubicada en un gráfico de volumen adsorbido en función de la presión, por encima de la curva de adsorción, en cierta zona de presiones relativas. Algunas de las causas por las que ocurre este fenómeno se enuncian a continuación:

- La diferente presión a la cual los meniscos de adsorción (cilíndricos) y de desorción (hemisféricos) alcanzan cierta inestabilidad, provocando diferencias en el llenado y vaciado con condensado capilar.
- La presencia de poros en forma de tintero o cavidades dotadas de un gran cuerpo y comunicadas con sus vecinas por medio de cuellos estrechos, provoca una condensación capilar gobernada por las dimensiones de los cuerpos y una evaporación capilar controlada por el tamaño de los cuellos.
- La separación entre la curva de adsorción y de desorción se incrementa a medida que la conectividad de una red irregular baja.

de Boer en 1958 establece una clasificación³⁵ consistente en 5 tipos de ciclos de histéresis de acuerdo a las formas observadas experimentalmente (Fig. 2.10) y discute el porqué las distintas formas de poros producen diferentes tipos de ciclos. En particular se tiene que:

El *ciclo de histéresis tipo A* (Fig. 2.10a) puede resultar del modelo de poros cilíndrico simple; la porción vertical de la isoterma indica una distribución de tamaños de poros estrecha y aguda. Sin embargo los poros no necesitan ser tubos de paredes de sección transversal uniforme; el mismo tipo de ciclo aparece siempre y cuando los tubos irregulares tengan partes anchas que no sean más del doble en tamaño que las constricciones que las delimitan. El ciclo tipo A también se puede dar en sólidos que posean poros en forma de tintero.

El *ciclo de histéresis tipo B*, resulta de la sorción en capilares en forma de placas paralelas, dado que durante el llenado el fluido tiene esencialmente un radio de curvatura infinito, la adsorción no es apreciable comparada con la adsorción sobre una superficie plana.

El *ciclo de histéresis tipo C*, puede deberse a la presencia de capilares tubulares de sección transversal variable cerrados por un extremo. Si el radio de curvatura del menisco cilíndrico que aparece primero en la parte más estrecha de un tubo y que ocasiona la aparición de un menisco hemisférico (con radio de curvatura igual al del menisco cilíndrico o sea el doble del radio de la sección transversal del tubo en ese punto estrecho) en ese lugar es mayor que el radio de la sección más ancha del tubo, entonces el llenado total del poro ocurre abruptamente. La desorción, sin embargo, se desarrolla gradualmente a lo largo del tubo conforme la presión baja. Esto ocasiona que la CLA sea casi vertical en un momento dado (el crítico de llenado) y la CLD descienda gradualmente dado que el menisco se retrae paulatinamente a lo largo del tubo conforme la presión se reduce.

El *ciclo de histéresis tipo D*, ocurre como una generalización del tipo B, cuando se tiene una distribución amplia con diferentes aperturas entre las placas paralelas que constituyen el sólido poroso. El llenado ocurre a presiones relativas cercanas a la unidad y el vaciado a través de una gama de valores de presión dadas las diferentes dimensiones de la apertura entre placas.

El ciclo de histéresis tipo E, forma una clase relativamente importante que frecuentemente está asociado con la presencia de poros en forma de tintero o capilares tubulares de sección transversal variable. En ambos casos las dimensiones de las partes estrechas de los poros son pequeñas comparadas con las regiones anchas y también los tamaños de los poros se ubican dentro de un intervalo estrecho de tamaños. Estas características provocan una condensación capilar gobernada por las dimensiones de los cuerpos y una evaporación capilar controlada por el tamaño de los cuellos.

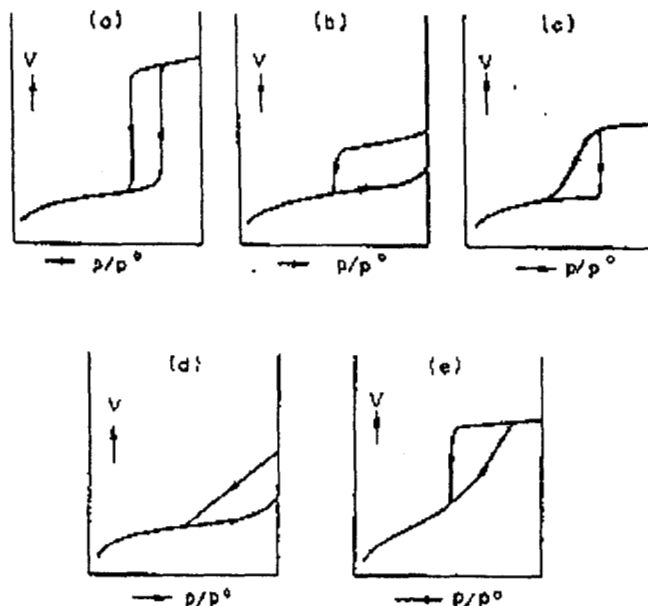


Fig. 2.10. Clasificación de ciclos de histéresis según de Boer.

2.8 Teoría de los dominios independientes de Everett

En el caso de los procesos de sorción que sufren el fenómeno de histéresis, Everett propone en su “teoría de histéresis de sorción en dominios independientes”^{14, 36} que una entidad porosa es un *dominio* (ver definición en la sección 1.5), susceptible de que un fluido contenido en su interior desarrolle cambios de fase. La premisa básica de esta teoría considera al sólido poroso como un conjunto de dominios independientes y en los que los fenómenos de condensación y evaporación que ocurren dentro de cada uno de ellos no dependen para nada de los que suceden en sus vecinos. Es decir, se considera que los poros son autónomos en cuanto a su comportamiento durante la sorción. En este contexto la histéresis es debida fundamente a la histéresis de poro, pues no se consideran efectos cooperativos o de red entre dominios. De esta manera en un dominio puede ocurrir la transición *vapor (estado I) → condensado capilar (estado II)* a cierta presión de vapor relativa x_{12} y el caso inverso *condensado capilar (estado II) → vapor (estado I)* a la presión relativa x_{21} . Si se considera que cada dominio tiene bien definidas sus características para la condensación (x_{12}) y la evaporación (x_{21}) de un fluido dado, entonces el volumen poroso que corresponde a todos los dominios que posean estas características está dado por $v(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21}$, $v(x_{12}, x_{21})$ siendo la función de distribución en volumen hueco de dominios con tales características (x_{12}, x_{21}). Por lo tanto se puede construir un gráfico de la función de distribución de volumen $v(x_{12}, x_{21})$ vs. x_{12} o x_{21} y mostrar en este “diagrama de complejión de dominios” (sección 1.5) la fracción en volumen θ_E de la estructura porosa que se encuentra llena de condensado capilar. Estos diagramas de complejión pueden representar procesos correspondientes a curvas límite (CLA o CLD) o bien procesos de barrido dentro del ciclo de histéresis.

La teoría de dominios independientes condujo a la formulación de varios teoremas cuando se analizan diversos procesos de adsorción y desorción correspondientes a curvas límite (CLA, CLD) o de barrido primario o secundario en el ciclo de histéresis. Estos teoremas son:

Teorema 1: Si las curvas primarias de barrido descendente (CBPD se unen a la curva límite descendente (CLD) antes del punto de inyección, entonces las curvas primarias de barrido ascendente (CBPA) alcanzarán la curva límite ascendente (CLA) antes del punto de conclusión. Este comportamiento corresponde a una distribución estrecha de las propiedades de los dominios.

Teorema 1a: Si la curva primaria descendente, que empieza en x_U , se une a la curva límite descendente en x_L , entonces la curva primaria ascendente que parte de x_L interceptará a la curva límite ascendente en x_U .

Teorema 2: Si todas las curvas primarias de barrido descendente convergen en el punto de inyección, entonces todas las curvas primarias de barrido ascendente convergen en el punto de conclusión; este comportamiento corresponde a una distribución amplia de las propiedades de los dominios.

Teorema 3: La pendiente de cualquier curva de barrido, debe ser siempre menor a la pendiente de su correspondiente curva límite, en el mismo valor de x (presión relativa).

Teorema 3a: La pendiente de cualquier curva de barrido es cero en un punto de inversión.

Teorema 3b: La pendiente de cualquier curva de barrido a un valor dado de x , es menor que la pendiente, al mismo valor de x , de todas las curvas de orden menor (una curva límite es de orden menor que una curva primaria, ésta es de orden menor que una secundaria, etc.).

Teorema 4: Si la trayectoria del sistema se invierte en el punto **A** ($x = x_A$) y es cambiada a **B** ($x = x_B$), y subsecuentemente se regresa a x_A , entonces el sistema regresará a **A**. Cualquier oscilación de x entre los límites x_A y x_B producirá un ciclo de forma y área constantes, independientemente de la posición de **A** dentro del ciclo límite.

Teorema 5: Si, cuando el sistema regresa a **A**, como se prevé en el teorema 4, x continúa incrementándose, el sistema se moverá a lo largo de la misma curva que sería seguida si no hubiese practicado el ciclo apoyado en **A**.

Teorema 6: Cualquier punto **P** dentro del ciclo de histéresis puede ser alcanzado de un número infinito de maneras, algunas incrementando x , otras por medio de curvas descendentes. El sistema tendrá propiedades estáticas macroscópicas definidas en ese punto, pero su estado preciso no estará completamente bien definido, dado que su comportamiento es diferente cuando se aleja de **P**, dependiendo de la trayectoria por medio de la cual este punto fue alcanzado.

Teorema 6a: Las trayectorias que conducen a un punto dado **P**, pueden ser ordenadas en grupos de familias, cada una de ellas perteneciente a una compleción de dominios común en **P**. Cada grupo se denomina conjunto de trayectorias afines, y todas las trayectorias en cada grupo están contenidas por dos trayectorias características, ascendente y descendente.

Teorema 7: Si un sistema presenta una serie de oscilaciones en x de amplitud decreciente, después de la n -ésima inversión, el sistema se mueve hacia el punto a partir del cual ocurrió la inversión $n-1$, y si pasa este punto, se mueve hacia el punto de inversión $n-3$, etc.

Teorema 7a: Si un sistema se encuentra en el estado P , definido por un cierto conjunto de pares de trayectorias características limitando trayectorias afines, y se incrementa x hasta el límite de la región de histéresis, el sistema pasará sucesivamente a través de los estados que correspondan al conjunto de trayectorias características descendentes; similarmente, cuando se hace decrecer x hasta el límite inferior de la región de histéresis, el sistema pasará sucesivamente a través de los estados correspondientes al conjunto de trayectorias características ascendentes.

CAPITULO 3

DESCRIPCION ANALITICA DE PROCESOS DE SORCION EN MEDIOS POROSOS MEDIANTE EXPRESIONES PROBABILISTICAS^{1,2}

Para el estudio de los procesos de sorción, en este capítulo se considerará al MDSE como un modelo apropiado que toma en cuenta las características esenciales de un sólido poroso. De esta manera las propiedades básicas de todos los elementos huecos que constituyen la red, estarán descritas por las *funciones de distribución de tamaños en número de elementos*, $F_B(R)$ y $F_S(R)$, para *enlaces y sitios* respectivamente. Para efectos de los cálculos que se efectuarán en este capítulo, se asignarán a estas distribuciones formas Gaussianas:

$$F_B(R) = \frac{e^{-(R-\bar{R}_B)/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}; \quad F_S(R) = \frac{e^{-(R-\bar{R}_S)/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (3-1)$$

donde \bar{R}_B y \bar{R}_S son los *radios medios de enlaces y sitios* respectivamente y σ es la *desviación estándar* (considerada igual para sitios y enlaces). La distribución de enlaces se ubicará a la izquierda de la de sitios.

Ahora se definirán (como en el capítulo 1) a $B(R)$ y a $S(R)$ como las *probabilidades de encontrar enlaces o sitios de tamaño R o menor*, respectivamente (Fig. 3.1).

$$B(R) = \int_0^R F_B(R) dR; \quad S(R) = \int_0^R F_S(R) dR \quad (3-2)$$

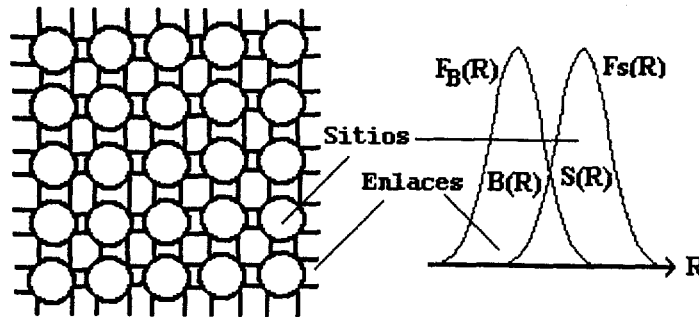


Fig. 3.1 Funciones de distribución de tamaños representando los sitios y enlaces de una red porosa.

$\theta_B(R)$ representa la *probabilidad de encontrar un enlace de tamaño R lleno de condensado capilar*, así también $\theta_S(R)$ representa la *probabilidad de encontrar un sitio de tamaño R lleno de condensado capilar*. De forma tal que de todos los enlaces que existen; sólo los llenos con condensado contribuyen al *grado de llenado total* θ_B (o *fracción de enlaces totales llenos de condensado*):

$$\theta_B = \int_0^\infty \theta_B(R) F_B(R) dR \quad (3-3)$$

lo mismo ocurre para los sitios, cuya *fracción de elementos llenos* θ_s es:

$$\theta_s = \int \theta_s(R) F_s(R) dR \quad (3-4)$$

3.1 Curva Limite Ascendente (CLA)

También conocida como curva de adsorción. Describe el proceso de condensación capilar, que se lleva al cabo cuando se pone en contacto al sólido poroso con un vapor; el cual al condensar a determinada presión provoca el llenado de ciertas entidades porosas (sitios y/o enlaces).

En la adsorción de un gas sobre un sólido poroso (descrita por la expresión 2-38 y que corresponde a la ecuación de Kelvin) existe una presión relativa (p/p^0) correspondiente a un radio crítico (R_c), a la cual el vapor condensaría en un poro de geometría determinada, siempre y cuando éste se comportara de forma autónoma. En principio los sitios de tamaño $R_s > R_c$ no podrían nunca llenarse con condensado; por lo que su grado de llenado es cero, $\theta_s(R_s > R_c) = 0$. Los sitios de tamaño $R_s \leq R_c$ podrían llenarse de condensado capilar, sin embargo su llenado es complejo, debido a que estos elementos y los enlaces que los rodean están interconectados a manera de una red porosa. De esta forma dichas entidades no se pueden considerar más como entidades independientes, sino que están fuertemente influenciados por la morfología de la red, por lo que el llenado de ciertos enlaces contribuye al llenado de algunos sitios y viceversa.

La forma en que se llenan los sitios con un $R_s \leq R_c$ puede darse de la siguiente manera. Primero, se debe recordar que para que un sitio de estos tamaños se llene es necesario que exista un menisco de líquido *continuo* que se desplace dentro del sitio y que permita la invasión total de éste con condensado capilar. Esto se garantiza si los C o cuando menos $C-1$ enlaces del sitio se encuentran ya llenos con condensado. Además en este último caso, el enlace restante es invadido automáticamente por un menisco hemisférico desde el sitio, adelantándose la transición de fase en este elemento y evitando así que se llevara al cabo a través de un mecanismo cilíndrico (Fig. 3.2).

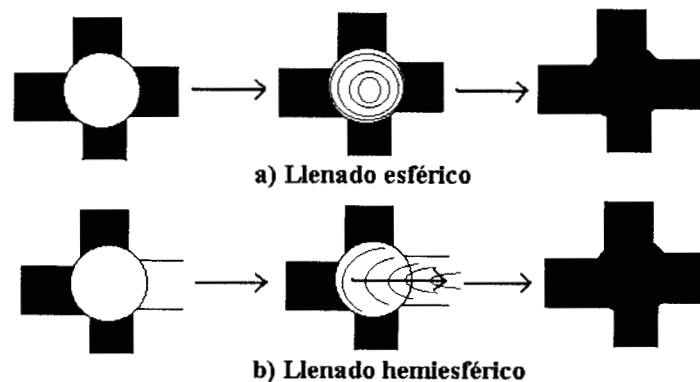


Fig.3.2. Formas en que los sitios de tamaño $R_s \leq R_c$ son llenados de condensado:

- a) sitio con C enlaces llenos y b) sitio con $C-1$ enlaces llenos
(a su vez el enlace restante se llena asistidamente).

Para una mejor descripción de la forma en que se llenan los sitios, se definirá a $I(R_s)$ como la probabilidad de tener un enlace lleno unido a un sitio de tamaño R_s . Para la construcción de la ecuación para $I(R_s)$; del total de los enlaces descritos por la función de distribución de tamaños:

$$\int_0^R F_B(R_B) dR_B \quad (3-5)$$

solo aquellos que cuenten con un tamaño $R_B \leq R_S$, se pueden conectar al sitio de tamaño R_S , de forma que cumplan el principio de construcción (PC):

$$\int_0^{R_S} \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B \quad (3-6)$$

pero además el sitio debe contar con enlaces llenos; de manera que se llega a la expresión final:

$$I(R_S) = \int_0^{R_S} \theta_B(R_B) \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B \quad (3-7)$$

entonces $[I(R_S)]^C$ es la probabilidad de tener un sitio R_S con sus C enlaces llenos; $[I(R_S)]^{C-1}$ es la probabilidad de tener un sitio con $C-1$ enlaces llenos; $[I(R_S)]^{C-1} [1-I(R_S)]$ es la probabilidad de tener un sitio con $C-1$ enlaces llenos y uno vacío; $C [I(R_S)]^{C-1} [1-I(R_S)]$ son las C formas de tener un sitio con $C-1$ enlaces llenos y uno vacío (Fig. 3.3).

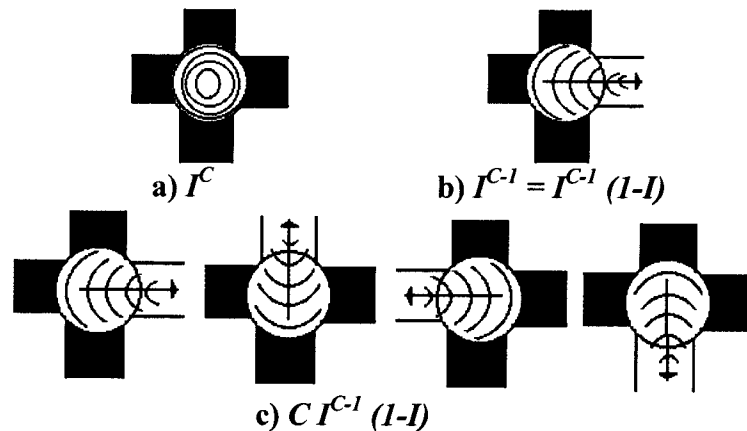


Fig. 3.3. Configuraciones de $I(R_S)$, tomando en cuenta que $C = 4$: a) sitio con C enlaces llenos, b) sitio con $C-1$ enlaces llenos y uno vacío; y c) C posibles formas de tener un sitio con $C-1$ enlaces llenos y uno vacío

Tomando en cuenta a $I(R_S)$, el grado de llenado de sitios es:

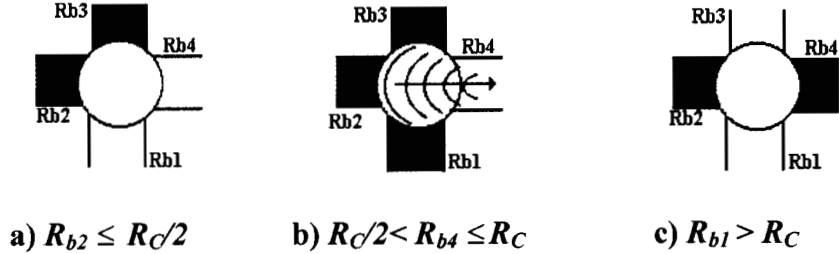
$$\theta_S(R) = \begin{cases} [I(R)]^C + C[I(R)]^{C-1}[1-I(R)] & \text{para } R \leq R_C \\ 0 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad (3-8)$$

Nótese, que solo contribuyen al llenado de sitios aquellos que cumplen con el tamaño apropiado y que además cuenten con C o $C-1$ enlaces llenos. Los demás no contribuyen.

Combinando (3-8) con (3-4), el grado de llenado total para los sitios será:

$$\theta_S = \int_0^{R_C} \{ [I(R_S)]^C + C[I(R_S)]^{C-1}[1-I(R_S)] \} F_S(R_S) dR_S \quad (3-9)$$

En cuanto a los enlaces. Aquellos con un tamaño $R_B \leq R_C/2$ se llenan por sí mismos de condensado mediante un mecanismo cilíndrico, tal que $\theta_B(R_B \leq R_C/2) = 1$; mientras que los enlaces que tienen un tamaño $R_B > R_C$ nunca se llenaran de condensado por lo que $\theta_B(R_B > R_C) = 0$; los enlaces con tamaños intermedios, entre $R_C/2$ y R_C pueden ser auxiliados en su llenado por los sitios que a su vez se están llenando y que cuentan con $C-1$ enlaces llenos (Fig. 3.4).



a) $R_{b2} \leq R_C/2$ **b) $R_C/2 < R_{b4} \leq R_C$** **c) $R_{b1} > R_C$**
Fig. 3.4. Estados que guardan los enlaces de acuerdo a su tamaño: a) se llenan por sí mismos, b) se llenan en forma asistida a través de los sitios y c) permanecen vacíos de condensado.

Para describir la forma en que se llenan los enlaces, se definirá a $J(R_B)$ como la probabilidad de que un enlace sea invadido de condensado desde un sitio.

En la construcción de $J(R_B)$; se toman de la función de distribución de tamaños de sitios, sólo aquellos que se pueden llenar según la ecuación de Kelvin ($R_s \leq R_c$):

$$\int_0^{R_C} F_S(R_S) dR_S \quad (3-10)$$

y que cumplan el PC (el tamaño de los sitios debe ser mayor o igual al de los enlaces):

$$\int_{R_B}^{R_C} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (3-11)$$

pero que además tengan $C-1$ enlaces llenos de condensado (I^{C-1}) para que se pueda llevar al cabo la invasión del condensado al sitio y por consiguiente al enlace restante:

$$J(R_B) = \int_{R_B}^{R_C} [I(R_S)]^{C-1} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (3-12)$$

Así $[1-J(R_B)]$ es la probabilidad de que el enlace R_B no sea invadido de condensado; $[1-J(R_B)]^2$ es la probabilidad de que el enlace R_B no sea invadido por ninguno de los dos sitios unidos a sus extremos; y $1-[1-J(R_B)]^2$ es la probabilidad de que el enlace R_B sí sea llenado de condensado por alguno o por los dos sitios unidos a él (Fig. 3.5).

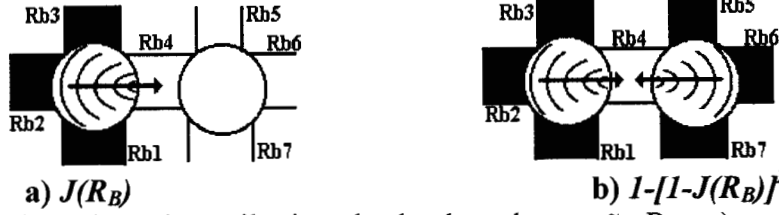


Fig. 3.5. El condensado capilar invade al enlace de tamaño R_{b4} : a) probabilidad de que el enlace sea invadido desde un sitio y b) probabilidad de que el enlace sea llenado por alguno o por los dos sitios unidos a él.

Considerando a $J(R_B)$, el grado de llenado de los enlaces, esta representado por:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C / 2 \\ 1 - [1 - J(R)]^2 & \text{para } R_C / 2 < R \leq R_C \\ 0 & R > R_C \end{cases} \quad (3-13)$$

De esta forma el grado llenado de los enlaces, se debe a aquellos que se llenan por sí mismos y a los invadidos de condensado a través de los sitios; mientras que los enlaces grandes no contribuyen al llenado.

De (3-13) y (3-3), se encuentra el grado de llenado total de los enlaces:

$$\theta_B = \int_0^{R_C/2} F_B(R) dR + \int_{R_C/2}^{R_C} [1 - (1 - J(R))^2] F_B(R) dR \quad (3-14)$$

$$\theta_B = B(R_C/2) + \int_{R_C/2}^{R_C} [1 - (1 - J(R))^2] F_B(R) dR \quad (3-15)$$

3.1.1 Traslapo cero en la CLA

Analizando el caso en el que las funciones de distribución de tamaños están destrazlapadas (el tamaño de cualquier sitio es más grande o por lo menos igual al enlace más grande), se tiene que $S(R_B) = 0$ (probabilidad de encontrar un sitio de tamaño R_B o menor) para el palmo entero de tamaños correspondientes a la distribución de tamaño de enlaces; mientras que $B(R_S) = 1$ para todo radio de sitio. Bajo estas circunstancias, de la expresión (1-20) se obtiene que $\phi = 1$; lo cual indica una ausencia total de correlaciones de tamaños entre los elementos. La expresión (3-7) se reduce a la forma de la ecuación (3-3):

$$I = I(R_S) = \int_0^{R_S \approx \infty} \theta_B(R_B) F_B(R_B) dR_B = \theta_B \quad (3-16)$$

siendo θ_B el grado de llenado promedio global de la estructura. Nótese que I no depende más de R_S . Y la expresión (3-12) se transforma en:

$$J = J(R_B) = \theta_B^{C-1} \int_{R_B}^{R_C} F_S(R_S) dR_S = S(R_C) \theta_B^{C-1} \quad (3-17)$$

J no depende más de R_B . Al introducir (3-16) en (3-8) se tiene:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} \theta_B^C + C\theta_B^{C-1}(1-\theta_B) & \text{para } R \leq R_C \\ 0 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad (3-18)$$

mientras que (3-9) y (3-18) conducen a:

$$\theta_S = S(R_C) [\theta_B^C + C\theta_B^{C-1}(1-\theta_B)] \quad (3-19)$$

Las expresiones correspondientes para los enlaces se obtienen con (3-13) y (3-17):

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C / 2 \\ 1 - [1 - S(R_C)\theta_B^{C-1}]^2 & \text{para } R_C / 2 < R \leq R_C \\ 0 & R > R_C \end{cases} \quad (3-20)$$

y asociando (3-15) con (3-20):

$$\theta_B = B(R_C / 2) + [B(R_C) - B(R_C / 2)] \left\{ 1 - [1 - S(R_C)\theta_B^{C-1}]^2 \right\} \quad (3-21)$$

Dado que para traslape cero $B(R_C) = 1$ si $S(R_C) > 0$, entonces (3-21) se simplifica a:

$$\theta_B = B(R_C / 2) + [1 - B(R_C / 2)] \left\{ 1 - [1 - S(R_C)\theta_B^{C-1}]^2 \right\} \quad (3-22)$$

3.1.1.1 Estructura porosa tipo I en la CLA

En este caso el tamaño del enlace más grande es menor que la mitad del tamaño del sitio más pequeño y si R_C corresponde al radio del sitio más pequeño; se tiene como consecuencia que $\theta_B = 1 \forall R_B$; por lo que las entidades (sitios y enlaces) se llenan independientemente. Al sustituir la consideración anterior en (3-18) y (3-19) se obtiene:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_C \\ 0 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad (3-23)$$

$$\theta_S = S(R_C) \quad (3-24)$$

Si se toma en cuenta que $S(R_C) = 0$ para $R_C \leq sl$ (tamaño del sitio más pequeño); de las expresiones (3-20) y (3-22) se obtiene:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_C / 2 \\ 0 & \text{para } R > R_C / 2 \end{cases} \quad (3-25)$$

$$\theta_B = B(R_C / 2) \quad (3-26)$$

3.1.1.2 Estructura porosa tipo II en la CLA

La simplificación de las expresiones (3-18) a (3-22) no es posible para esta situación particular de traslape cero; ya que no hay condiciones límite que lo permitan.

3.1.1.3 Estructura porosa tipo III en la CLA

En este caso para que empiecen a llenarse los primeros enlaces, es necesario que R_C sea mayor que el tamaño del sitio más grande, es decir, $S(R_C) = 1$; por lo que todos los sitios están sobresaturados y listos para llenarse súbitamente de condensado. De (3-18) y (3-19) se tiene:

$$\theta_S = \theta_S(R) = \theta_B^C + C\theta_B^{C-1}(1 - \theta_B) \quad (3-27)$$

La condensación en cada sitio toma lugar independientemente de su tamaño y está sujeta únicamente al estado de sus enlaces; de modo que los sitios se llenan homogéneamente. Para los enlaces, las expresiones (3-20) y (3-22) experimentan una ligera simplificación; cuando $S(R_C) = 1$, obteniéndose:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C / 2 \\ 1 - (1 - \theta_B^{C-1})^2 & \text{para } R_C / 2 < R \leq R_C \\ 0 & R > R_C \end{cases} \quad (3-28)$$

$$\theta_B = B(R_C / 2) + [1 - B(R_C / 2)][1 - (1 - \theta_B^{C-1})^2]. \quad (3-29)$$

3.1.2 Estructura porosa tipo IV en la CLA (traslape parcial)

Son estructuras traslapadas parcialmente y se rigen por las ecuaciones (3-7) a (3-15).

3.1.3 Estructura porosa tipo V en la CLA (traslape total)

Por tratarse de estructuras cuyo traslape es total; las diversas entidades (enlaces y sitios) tienen el mismo comportamiento de acuerdo a su tamaño; es decir, aquellos de tamaño $R_B = R_S$ condensarán al mismo tiempo; ya que, $I = J = 1$. Por lo tanto las expresiones (3-8), (3-9), (3-13) y (3-15) se simplifican de la siguiente manera:

$$\theta_S(R) = \theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C / 2 \\ \text{para} & \\ 0 & R > R_C / 2 \end{cases} \quad (3-30)$$

$$\theta_S = \theta_B = S(R_C / 2) = B(R_C / 2) \quad (3-31)$$

3.2 Curva Limite Descendente (CLD)

Llamada también curva de desorción. Describe el proceso de evaporación capilar, que se manifiesta cuando el sólido poroso, previamente lleno de condensado, se somete a una reducción de la presión ejercida sobre él. El líquido contenido en un sitio o enlace puede evaporarse únicamente si un menisco líquido-vapor se forma o llega proveniente de entidades próximas y es hábil (i.e. tiene la curvatura apropiada) para invadir dicho elemento. Así R_{S2} (Fig. 3.6) permanecerá lleno de condensado, solamente si todos los enlaces que lo rodean R_{b4} , R_{b5} , R_{b6} y R_{b7} están llenos. Tomando

en cuenta esto R_{S1} se vacía de condensado cuando al menos uno de los enlaces R_{b1} , R_{b2} o R_{b3} se destapa de líquido; desplazándose éste por la invasión de vapor. Por otro lado para que R_{S2} se vacíe de condensado a través de R_{S1} , dicho desalojamiento deberá llevarse al cabo a través del enlace que une ambos sitios: R_{b4} , el cual deberá tener la habilidad de permitir el vaciado si su tamaño es $R_B > R_C$; de esta forma al vaciarse el enlace de condensado automáticamente se destapa el sitio R_{S2} (Fig. 3.6).

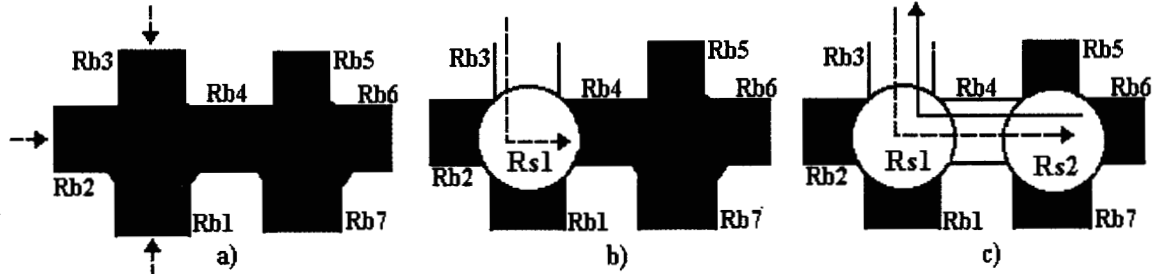


Fig. 3.6. Mecanismo de la invasión de vapor sobre el sitio R_{S2} : a) posibles trayectorias de la invasión de vapor (línea punteada), b) el vapor invade enlaces grandes $R_{b3} > R_C$ y c) R_{S2} es invadido con vapor desde R_{S1} a través de R_{b4} (la dirección del condensado es opuesta a la del vapor).

Para el análisis de la desorción; se define a $K(R_S)$ como la probabilidad de que el vapor invada un sitio (R_{S2}) desde otro sitio contiguo (R_{S1}); a través del enlace que los interconecta (R_{b4}). Entonces $1-K(R_S)$ será la probabilidad de que el vapor no invada el sitio y $[1-K(R_S)]^{C-1}$ es la probabilidad de que el vapor no invada R_{S2} a través de R_{b4} desde R_{S1} por contar este último con sus $C-1$ enlaces restantes llenos (R_{b1} , R_{b2} y R_{b3}). De manera que todos los sitios del tipo R_{S2} que no son invadidos por vapor estarán representados por:

$$\int_{R_{b4}}^{\infty} [1 - K(R_{S2})]^{C-1} \phi(R_{S2}, R_{b4}) F_S(R_{S2}) dR_{S2} \quad (3-32)$$

Para que un sitio sí sea invadido con vapor es necesario además de un sitio vecino vacío que exista, entre todos los enlaces interconectantes de tipo de R_{b4} que lo rodean, al menos uno que permita el acceso del vapor. Es decir aquellos enlaces de tamaño entre R_C y R_{S2} serán apropiados para permitir el acceso del vapor al sitio en cuestión:

$$\int_{R_C}^{R_{S2}} \phi(R_{b4}, R_{S2}) F_B(R_{b4}) dR_{b4} \quad (3-33)$$

el cual al introducir la negación de (3-32) en (3-33) genera:

$$\int_{R_C}^{R_{S2}} [1 - \int_{R_{b4}}^{\infty} [1 - K(R_{S2})]^{C-1} \phi(R_{S2}, R_{b4}) F_S(R_{S2}) dR_{S2}] \phi(R_{b4}, R_{S2}) F_B(R_{b4}) dR_{b4} \quad (3-34)$$

que es la probabilidad de que el vapor invada un sitio R_S desde otro $R_{S'}$ a través de un enlace; de manera que se puede escribir la expresión general de K como:

$$K(R_S) = \int_{R_C}^{R_S} \left[1 - \int_{R_B}^{\infty} (1 - K(R_{S'}))^{C-1} \phi(R_{S'}, R_B) F_S(R_{S'}) dR_{S'} \right] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \quad (3-35)$$

Involucrando a $K(R_S)$, se encuentra el grado de llenado de sitios:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C \\ [1 - K(R)]^C & R > R_C \end{cases} \quad \text{para} \quad (3-36)$$

siendo $[1 - K(R_S)]^C$ la probabilidad de que el vapor no invada un sitio desde otro, a través de ninguno de los C enlaces que lo rodean, contribuyendo así al llenado; mientras que aquellos sitios de tamaño $R_S \leq R_C$ nunca se vaciarán de condensado.

El grado de llenado total de sitios a lo largo de la curva limite descendente usando (3-36) y (3-4) es consecuentemente:

$$\theta_S = S(R_C) + \int_{R_C}^{\infty} [1 - K(R_S)]^C F_S(R_S) dR_S \quad (3-37)$$

Mientras tanto para el estudio de los enlaces se definirá a $L(R_B)$ como la probabilidad de que el vapor invada el enlace R_B desde alguno de sus dos sitios vecinos. Por lo tanto es necesario que un sitio vecino al enlace se encuentre vacío de condensado teniendo 1, 2 o hasta $C-1$ enlaces vacíos, los que permitirán la invasión del vapor hacia el enlace en cuestión. Además el enlace a ser invadido debe cumplir con la condición de que $R_B > R_C$; pues de no ser así siempre permanecerá lleno de condensado. Entonces $1 - L(R_B)$ será la probabilidad de que el vapor no invada el enlace desde un sitio y $[1 - L(R_B)]^2$ será la probabilidad de que el vapor no invada el enlace desde ninguno de los dos sitios que lo delimitan.

Por lo anterior la fracción de enlaces que no son invadidos por el vapor $[1 - L(R_B)]$; pero que están conectados a sitios (R_S) de forma que cumplan con el PC, se representan mediante:

$$\int_0^{R_S} [1 - L(R_B)] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \quad (3-38)$$

y la probabilidad de que el vapor no invada al enlace R_B desde un sitio por contar este último con sus $C-1$ enlaces restantes llenos $R_{B'}$, se representa por:

$$\left(\int_0^{R_S} (1 - L(R_{B'})) \phi(R_{B'}, R_S) F_B(R_{B'}) dR_{B'} \right)^{C-1} \quad (3-39)$$

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

$$\int_{R_B}^{\infty} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (3-40)$$

introduciendo la negación de (3-39) y (3-40) se obtiene la probabilidad de que el vapor invada al enlace desde un sitio por contar éste con al menos uno de los $C-1$ enlaces restantes vacíos, que es L :

$$L(R_B) = \int_{R_B}^{\infty} \left[1 - \left(\int_0^{R_S} (1 - L(R_{B'})) \phi(R_{B'}, R_S) F_B(R_{B'}) dR_{B'} \right)^{C-1} \right] \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (3-41)$$

Entonces algunos enlaces de tamaño $R_B > R_C$ permanecen llenos de condensado si ninguno de sus dos sitios delimitantes permite la invasión de vapor; mientras que si $R_B \leq R_C$, la evaporación del condensado del enlace R_B es imposible:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C \\ [1 - L(R)]^2 & R > R_C \end{cases} \quad \text{para} \quad (3-42)$$

Finalmente de (3-42) y (3-3) se obtiene la probabilidad global de que un enlace se encuentre lleno de condensado:

$$\theta_B = B(R_C) + \int_{R_C}^{\infty} [1 - L(R_B)]^2 F_B(R_B) dR_B \quad (3-43)$$

3.2.1 Traslape cero en la CLD (estructuras porosas tipos I, II y III)

Puesto que para $\Omega = 0$, $\phi = 1$ de (3-36) se tiene que como K es la misma para todos los sitios mayores a R_C y ya que $(1 - K) = [\theta_S(R)]^{1/C} = \theta_S^{1/C}$ para $R > R_C$. Entonces la ecuación (3-35) se simplifica apreciablemente:

$$K = \int_{R_C}^{R_S} \left(1 - \theta_S^{\frac{C-1}{C}}\right) F_B(R_B) dR_B = (1 - \theta_S^{\frac{C-1}{C}}) [1 - B(R_C)] \quad (3-44)$$

o en términos de K misma:

$$K = [1 - (1 - K)^{C-1}] [1 - B(R_C)] \quad (3-45)$$

y sí se considera que de la expresión (3-42) $(1 - L) = [1 - L(R)] = \theta_B^{1/2}(R) = \theta_B^{1/2}$ para $R > R_C$; entonces (3-41) conduce a:

$$L = \int_{R_C}^{\infty} \left(1 - \theta_B^{\frac{C-1}{2}}\right) F_S(R_S) dR_S = (1 - \theta_B^{\frac{C-1}{2}}) \quad (3-46)$$

o lo que es lo mismo:

$$L = 1 - \left\{1 - L[1 - B(R_C)]\right\}^{C-1} \quad (3-47)$$

sustituyendo (3-44) en (3-36), así como en (3-37) se tiene:

$$\theta_S = S(R_C) + \left[1 - (1 - \theta_S^{\frac{C-1}{C}}) [1 - B(R_C)]^C [1 - S(R_C)]\right] \quad (3-48)$$

Y considerando que para $\Omega = 0$ y dado que $R_S > R_C$ desde el comienzo de la evaporación (lo cual requiere que $S(R_C) = 0$), se obtiene finalmente:

$$\theta_S = \theta_S(R) = \left[\left\{1 - (1 - \theta_S^{\frac{C-1}{C}}) [1 - B(R_C)]\right\}^C \right] \quad (3-49)$$

o en términos de K utilizando:

$$\theta_s = S(R_c) + (1 - K)^c [1 - S(R_c)] \quad (3-50)$$

se obtiene que:

$$\theta_s = (1 - K)^c \quad (3-51)$$

La ecuación (3-49) puede también presentarse en la forma de una ecuación clásica de percolación de Iczkowski:

$$B(R_c) = \frac{\theta_s^{\frac{1}{c}} - \theta_s^{\frac{c-1}{c}}}{1 - \theta_s^{\frac{c-1}{c}}} \quad (3-52)$$

Como en este caso de $\Omega = 0$ los tamaños de los elementos están distribuidos completamente al azar en la red porosa de (3-51) se observa que, el grado de llenado de sitios es el mismo no importando su tamaño (i.e. todos los sitios están sobresaturados respecto a su invasión con vapor).

Para los enlaces (3-42) y (3-46) conducen a:

$$\theta_b(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_c \\ \theta_b^{c-1} & \text{para } R > R_c \end{cases} \quad (3-53)$$

Así todos los enlaces mayores a R_c tienen la misma probabilidad de ser invadidos por vapor, independientemente de su tamaño.

Sustituyendo (3-46) en (3-3) se llega a una ecuación equivalente a (3-52), pero en función del grado de llenado total de los enlaces:

$$\theta_b = B(R_c) + [1 - B(R_c)]\theta_b^{c-1} \quad (3-54)$$

$$B(R_c) = \frac{\theta_b - \theta_b^{c-1}}{1 - \theta_b^{c-1}} \quad (3-55)$$

3.2.2 Estructura porosa tipo IV en la CLD

En este caso en el cual existe traslape, las ecuaciones (3-32) a (3-43) no se pueden reducir a una forma más simple.

3.2.3 Estructura porosa tipo V en la CLD

En $\Omega = 1$, las entidades porosas están altamente correlacionadas por lo que los sitios y enlaces vecinos que conforman la segregación sufren al unísono el mismo fenómeno (evaporación del condensado) debido a que no existe bloqueo de poros. De esta forma las probabilidades de que el vapor invada un sitio desde otro a través de un enlace (K) y la probabilidad de que el vapor

invada el enlace desde un sitio (L), son máximas. Por lo cual (3-36), (3-37), (3-42) y (3-43) se reducen en forma considerable:

$$\theta_S(R) = \theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C \\ 0 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad (3-56)$$

$$\theta_S = \theta_B = S(R_C) = B(R_C) \quad (3-57)$$

3.3 Curva de barrido primaria ascendente (CBPA)

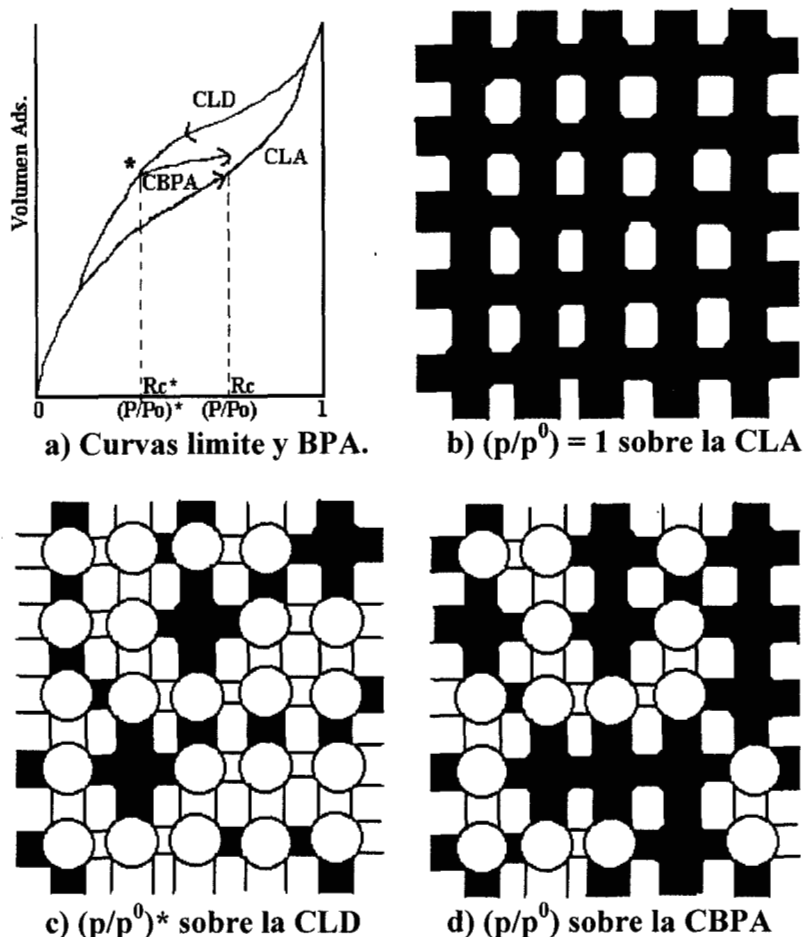


Fig. 3.7. Proceso de barrido primaria ascendente sobre red porosa con conectividad $C = 4$: a) isothermas de sorción, b) red totalmente llena, c) estado de la red en el punto de inversión al disminuir el R_C y d) estado de la red al aumentar R_C .

Este proceso de adsorción de segundo orden (el de primer orden corresponde a la CLA) comienza en un punto de inversión localizado en la CLD ($x^* = p/p^0$)*, la red porosa se llena entonces gradualmente de condensado al ir aumentando x (presión relativa asociada a un R_C por medio de la ecuación de Kelvin) hasta alcanzar la CLA (Fig. 3.7). En el punto de inversión un sitio vacío tiene que contar forzosamente con al menos un enlace vacío, entonces se pueden producir varias situaciones referentes al estado que guardan los sitios en el punto de inversión:

- a) Sitios que nunca se vaciaron de condensado. La probabilidad de encontrar éstos es máxima $\theta_S(R) = 1$ si cuentan con un tamaño $R_S \leq R_C^*$.

- b) Sitios que se vaciaron pero que se pueden volver a llenar al reiniciar el proceso de adsorción desde x^* hasta x . Estos elementos que corresponden a tamaños entre R_C^* y R_C ; se vaciaron durante la CLD y en $(p/p^0)^*$ quedando con ninguno o bien hasta $C-1$ enlaces llenos. Las entidades en cuestión tienen sin embargo la posibilidad de volverse a llenar con el aumento de la presión efectuado desde el punto de inversión hasta p/p^0 (correspondiente a R_C). Esto debido a que llegan a contar nuevamente con C o $C-1$ enlaces llenos, los que a su vez se pudieron volver a llenar durante el proceso primario ascendente. Así si $\theta_s^*(R)$ es la probabilidad de encontrar sitios de tamaño R llenos de condensado capilar en el punto de inversión; entonces $[1-\theta_s^*(R)]$ es la probabilidad de encontrar sitios de tamaño R vacíos en ese mismo punto y $[1-\theta_s^*(R)][I^C + CI^{C-1}(1-I)]$ es la probabilidad de que los sitios vacíos de tamaño $R \leq R_C$ se llenen de nuevo por contar ya con C o $C-1$ enlaces llenos. En consecuencia el grado de llenado de estas entidades se debe a la probabilidad de tener sitios llenos en el punto de inversión y a la probabilidad de que sitios de tamaño menor a R_C y que estaban vacíos en el punto de inversión tengan de nuevo C o $C-1$ enlaces llenos:
- $$\theta_s(R) = \theta_s^*(R) + [1 - \theta_s^*(R)] \{ [I(R)]^C + C[I(R)]^{C-1}[1 - I(R)] \}.$$
- c) Sitios que se vaciaron y permanecerán vacíos. Dichos elementos nunca se llenarán, por lo que la probabilidad de tener un sitio de tamaño $R_s > R_C$ lleno de condensado es idéntica a la existente en el punto de inversión: $\theta_s(R) = \theta_s^*(R)$.

El grado de llenado de sitios de acuerdo a su grupo de tamaño es:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C^* \\ \theta_s^*(R) + [1 - \theta_s^*(R)] \{ [I(R)]^C + C[I(R)]^{C-1}[1 - I(R)] \} & \text{para } R_C^* < R \leq R_C \\ \theta_s^*(R) & R > R_C \end{cases} \quad (3-58)$$

Reafirmando lo anterior se tiene que los sitios más pequeños o iguales a R_C^* , permanecen llenos de condensado; ya que el proceso de evaporación anterior (CLD) no ha sido suficiente para que se vacíen. Algunos sitios más grandes que R_C^* pudieron haberse llenado de nuevo durante el proceso ascendente en el punto de inversión $\theta_s^*(R)$, si es que previamente estaban vacíos $[1 - \theta_s^*(R)]$ y tienen un tamaño entre R_C^* y R_C . La probabilidad de que semejante evento se realice puede expresarse en términos de I . El grado de llenado total para los sitios utilizando las ecuaciones (3-58) y (3-4) es:

$$\theta_s = S(R_C^*) + \int_{R_C^*}^{R_C} \{ \theta_s^*(R) + [1 - \theta_s^*(R)] \{ [I(R)]^C + C[I(R)]^{C-1}[1 - I(R)] \} \} F_s(R) dR + \int_{R_C}^{\infty} \theta_s^*(R) F_s(R) dR \quad (3-59)$$

La descripción del estado que guardan los enlaces se resume de la siguiente manera:

- a) Enlaces que permanecen llenos. Son todos aquellos que estaban llenos en el punto de inversión sobre la CLA. Estos enlaces son de dos tipos: (i) los que son menores a R_C^* son los que por su tamaño nunca podrían haberse quedado vacíos, y (ii) los que siendo de tamaño mayor a R_C^* estaban bloqueados por otros elementos de la red.

- b) Enlaces que se vaciaron pero que se pueden volver a llenar. Son aquellos de tamaño R entre $\mathfrak{R} < R \leq R_C$, \mathfrak{R} es el mayor entre R_C^* o $R_C/2$. Esto último se debe a que si $R_C/2$ es mayor que R_C^* , entonces enlaces vacíos con tamaños menores a $R_C/2$ podrán llenarse de nuevo con condensado (esto puede ser realizado por sí mismos o bien asistidamente desde un sitio, de cualquier forma estos enlaces deberán volverse a llenar). Por otro lado si $R_C/2$ es menor que R_C^* , entonces el llenado de los enlaces sólo puede realizarse de manera asistida desde los sitios en este proceso primario ascendente al aumentar la presión, lo que no garantiza que estén llenos con líquido. De manera que la probabilidad de encontrar enlaces de tamaño R llenos de condensado en \mathfrak{R} (ya sea R_C^* o $R_C/2$, el mayor) es $\theta_B^*(R)$, mientras que la probabilidad de encontrar enlaces de tamaño R vacíos de condensado en \mathfrak{R} es $[1 - \theta_B^*(R)]$ y la probabilidad de que los enlaces vacíos de tamaño R se llenen por cualquiera de los dos sitios que lo delimitan es $[1 - \theta_B^*(R)][1 - [1 - J(R)]^2]$; por lo que la probabilidad de tener enlaces llenos en el punto de inversión más la de los enlaces que se llenan cooperativamente desde los dos sitios que lo delimitan conforman el grado de llenado $\theta_B(R) = \theta_B^*(R) + [1 - \theta_B^*(R)][1 - [1 - J(R)]^2]$ para este intervalo.
- c) Enlaces que se vaciaron y permanecerán vacíos. Los enlaces de tamaño $R_B > R_C$ que se vaciaron en la CLD nunca se llenaran en la CBPA; por lo que su grado de llenado será el existente en el punto de inversión: $\theta_B(R) = \theta_B^*(R)$.

En resumen para los enlaces se tiene el grado de llenado de la siguiente manera:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq \mathfrak{R} \\ \theta_B^*(R) + [1 - \theta_B^*(R)][1 - [1 - J(R)]^2] & \text{para } \mathfrak{R} < R \leq R_C \\ \theta_B^*(R) & R > R_C \end{cases} \quad (3-60)$$

Con (3-60) y (3-3) se encuentra el grado de llenado total de enlaces:

$$\theta_B = B(\mathfrak{R}) + \int_{\mathfrak{R}}^{R_C} \{\theta_B^*(R) + [1 - \theta_B^*(R)][1 - [1 - J(R)]^2]\} F_B(R) dR + \int_{R_C}^{\infty} \theta_B^*(R) F_B(R) dR \quad (3-61)$$

3.3.1 Traslape cero en la CBPA

Esta situación abarca las estructuras porosas del tipo I al III y está asociada con las condiciones: $\phi = 1$, $S(R_B) = 0$, $B(R_S) = 1$, $I = \theta_B$ y $J = S(R_C)\theta_B^{C-1}$; lo cual da como consecuencia que cuando $R_S > R_C^*$, entonces $S(R_C^*) = 0$; además de la expresión (3-49) se tiene que $\theta_S^* = \theta_S^*(R)$ para todo R_S . Entonces de (3-58) se llega a la siguiente expresión para el grado de llenado de sitios:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C^* \\ \theta_S^* + [1 - \theta_S^*][\theta_B^C + C\theta_B^{C-1}(1 - \theta_B)] & \text{para } R_C^* < R \leq R_C \\ \theta_S^* & R > R_C \end{cases} \quad (3-62)$$

pero al no existir en el caso de $\Omega = 0$ sitios de tamaño $R_S \leq R_C^*$; (3-62) se reduce a la siguiente forma equivalente:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} \theta_s^*(R) + [1 - \theta_s^*][\theta_B^C + C\theta_B^{C-1}(1 - \theta_B)] & \text{para } R \leq R_C \\ \theta_s^* & R > R_C \end{cases} \quad (3-63)$$

Como las distribuciones de tamaño permanecen separadas, entonces siempre $R_S > R_C^*$ de manera que únicamente dos tipos de tamaños de sitios son considerados. Sustituyendo (3-62) o (3-63) en (3-59) se encuentra el grado de llenado total de los sitios:

$$\theta_s = \theta_s^* + (1 - \theta_s^*)[\theta_B^C + C\theta_B^{C-1}(1 - \theta_B^*)]S(R_C) \quad (3-64)$$

Para los enlaces, en la CLD se llega a la conclusión de que para $\Omega = 0$, cuando $R_B > R_C$ se tiene que $\theta_B(R) = \theta_B^{C-1} = (1-L)^2$ por lo que en el punto de inversión se tiene algo similar $\theta_B^*(R) = \theta_B^{*C-1}$ para $R_B > R_C^*$; dándose por lo tanto la simplificación de (3-60):

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq \mathfrak{R} \\ \theta_B^*(R) + [1 - \theta_B^*(R)]\{1 - [1 - S(R_C)\theta_B^{C-1}]^2\} & \text{para } \mathfrak{R} < R \leq R_C \\ \theta_B^*(R) & R > R_C \end{cases} \quad (3-65)$$

y sustituyendo (3-65) en (3-61) se tiene el grado de llenado total:

$$\theta_B = B(\mathfrak{R}) + \int_{\mathfrak{R}}^{R_C} (\theta_B^*(R) + [1 - \theta_B^*(R)]\{1 - [1 - S(R_C)\theta_B^{C-1}]^2\})F_B(R)dR + \int_{R_C}^{\infty} \theta_B(R)F_B(R)dR \quad (3-66)$$

la que se reduce a:

$$\theta_B = \theta_B^{*C-1} + [1 - \theta_B^{*C-1}]\{B(\mathfrak{R}) + [B(R_C) - B(\mathfrak{R})][1 - (1 - S(R_C)\theta_B^{C-1})^2]\} \quad (3-67)$$

3.3.1.1 Estructura porosa tipo I en la CBPA

Cuando los sitios se empiezan a llenar y $R_C/2$ es mayor que el tamaño del enlace más grande, entonces todos los enlaces están llenos; mientras que los sitios de tamaño $R_S \leq R_C$ que previamente se vaciaron en el proceso descendente, ahora se llenan independientemente (ya que todos los enlaces se han llenado primero) y los de $R_S > R_C$ mantienen el mismo estado que tenían en el punto de inversión:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_C \\ \theta_s^* & R > R_C \end{cases} \quad (3-68)$$

El grado de llenado total para los sitios se encuentra sustituyendo (3-68) en (3-4):

$$\theta_s = \theta_s^* + (1 - \theta_s^*)S(R_C) \quad (3-69)$$

En cuanto a los enlaces con tamaño $R_B \leq R_C/2$ que previamente se habían vaciado se volverán a llenar; los de $R_B \leq R_C^*$ siempre han permanecido llenos y los de $R_B > \mathfrak{R}$ (con \mathfrak{R} igual a $R_C/2$ o R_C^* , el mayor) mantendrán el estado que tenían en el punto de inversión:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq \mathfrak{R} \\ \theta_B^*(R) & \text{para } R > \mathfrak{R} \end{cases} \quad (3-70)$$

y sustituyendo (3-70) en (3-3) se encuentra el grado de llenado global:

$$\theta_B = B(\mathfrak{R}) + [1 - B(\mathfrak{R})]\theta_B^{*(C-1)} = \theta_B^{*C-1} + (1 - \theta_B^{*C-1})B(\mathfrak{R}) \quad (3-71)$$

3.3.1.2 Estructura porosa tipo II en la CBPA

Debido a que este tipo pertenece a la situación general de traslape cero no hay simplificaciones de las expresiones (3-62) a (3-67).

3.3.1.3 Estructura porosa tipo III en la CBPA

Para que las entidades porosas que previamente se habían vaciado puedan volver a llenarse de condensado en esta situación, es indispensable que $S(R_C) = 1$; pero además se pueden tener dos casos:

(i) si $B(R_C/2) \leq B(R_C^*)$ (R_C^* es el mayor), la red porosa conserva el estado del punto de inversión:

$$\theta_S = \theta_S(R) = \theta_S^* \quad (3-72)$$

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_C^* \\ \theta_B^*(R) = \theta_B^{*C-1} & \text{para } R > R_C^* \end{cases} \quad (3-73)$$

$$\theta_B = \theta_B^* = B(R_C^*) + [1 - B(R_C^*)]\theta_B^{*(C-1)} \quad (3-74)$$

(ii) si $B(R_C/2) > B(R_C^*)$, entonces ya existen enlaces que se pueden volver a llenar por sí mismos y en forma asistida. En cuanto a los sitios; estos se encuentran sobresaturados, listos para llenarse de condensado rápida y cooperativamente.

$$\theta_S = \theta_S(R) = \theta_S^* + (1 - \theta_S^*)[\theta_B^C + C\theta_B^{C-1}(1 - \theta_B)] \quad (3-75)$$

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_C/2 \\ \theta_B^{*C-1} + [1 - \theta_B^{*C-1}][1 - (1 - \theta_B^{C-1})^2] & \text{para } R > R_C/2 \end{cases} \quad (3-76)$$

y

$$\theta_B = B(R_C/2) + [1 - B(R_C/2)]\{\theta_B^{*C-1} + [1 - \theta_B^{*C-1}][1 - (1 - \theta_B^{C-1})^2]\} \quad (3-77)$$

3.3.2 Estructura porosa tipo IV en la CBPA

Las ecuaciones generales (3-58) a (3-61) se aplican para este caso debido a la propia complejidad de esta estructura.

3.3.3 Estructura porosa tipo V en la CBPA

Para volver a llenar los elementos que están vacíos en R_C^* es necesario que $R_C/2 > R_C^*$ y avanzar progresivamente, de manera que sitios y enlaces lo lleven al cabo al mismo tiempo:

$$\theta_S(R) = \theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq \mathfrak{R} \\ 0 & \text{para } R > \mathfrak{R} \end{cases} \quad (3-78)$$

y

$$\theta_S = \theta_B = S(\mathfrak{R}) = B(\mathfrak{R}) \quad (3-79)$$

3.4 Curva de barrido primaria descendente (CBPD)

En este segundo proceso de desorción es necesario que el proceso límite ascendente sea interrumpido en el punto de inversión $[(p/p^0)^* \text{ o } R_C^*]$; de tal forma que la red porosa se llene parcialmente de condensado. Enseguida se reduce la presión sobre el sistema de forma que algunas de las entidades porosas suficientemente grandes y que previamente se llenaron de condensado, se vacían del mismo (Fig. 3.8).

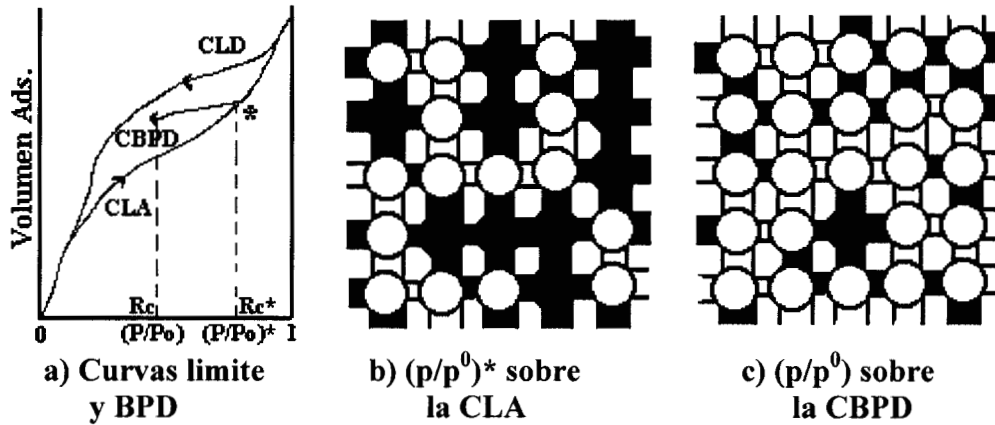


Fig. 3.8. Proceso de barrido primaria descendente en una red porosa con conectividad $C = 4$: a) isoterma de sorción, b) red parcialmente llena en el punto de inversión y c) red con una cantidad menor de condensado respecto al punto de inversión al disminuir R_C .

Así los sitios de tamaño $R_S > R_C^*$ siempre se conservan vacíos, $\theta_S(R_S > R_C^*) = 0$; aquéllos de tamaños entre R_C y R_C^* son los sitios que se pudiéndose llenar en la CLA podrían vaciarse durante la CBPD; mientras que los que cuentan con tamaño $R_S \leq R_C$ el estado que guardan en el punto de inversión en la CLA es igual al mostrado en la CBPD. Por lo anterior el grado de llenado para los sitios es:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} \theta_S^*(R) & R \leq R_C \\ \theta_S^*(R)[1 - K(R)^*]^C & \text{para } R_C < R \leq R_C^* \\ 0 & R > R_C^* \end{cases} \quad (3-80)$$

en donde cual $K(R)^*$ tiene la misma forma que (3-35), pero se le ha puesto el asterisco para indicar que se trata de un proceso de barrido primario.

Combinando (3-80) con (3-4), se obtiene el grado de llenado total de los sitios:

$$\theta_S = \int_b^{R_C} \theta_S^*(R) F_S(R) dR + \int_{R_C}^{R_C^*} \theta_S^*(R) (1 - K^*)^C F_S(R) dR \quad (3-81)$$

En cuanto a los enlaces aquellos de tamaño \mathfrak{R}' (este valor es el menor entre R_C o $R_C^*/2$) presentan dos situaciones: (i) si $\mathfrak{R}' = R_C$ entonces $\theta_B(R \leq \mathfrak{R}') = 1$; (ii) si $\mathfrak{R}' = R_C^*/2$; es decir, $R_C^*/2$ esta por la izquierda de R_C en la figura 3.8a, entonces se cuenta con dos intervalos. En el primero de éstos se tiene un resultado definido por Kelvin $\theta_B(R \leq R_C^*/2) = 1$. En el otro intervalo y dado el estado que guarda la red en el punto de inversión se tiene que: $\theta_B(R_C^*/2 < R \leq R_C) = \theta_B^*(R)$. Los enlaces de tamaño entre R_C y R_C^* son los que se llenaron en la CLA y que se pueden vaciar durante la CBPD. Y los de tamaño $R_B > R_C^*$ siempre permanecen vacíos; de tal forma que el grado de llenado para los enlaces de acuerdo a su tamaño es:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq \mathfrak{R}' \\ \theta_B^*(R) & \mathfrak{R}' < R \leq R_C \\ \theta_B^*(R) [1 - L^*(R)]^2 & R_C < R \leq R_C^* \\ 0 & R > R_C^* \end{cases} \quad \text{para} \quad (3-82)$$

en donde $L(R)^*$ tiene la misma forma que en la ecuación (3-41) y el asterisco indica que se tiene el caso de una CBPD.

Sustituyendo (3-82) en (3-3) se encuentra el grado de llenado total:

$$\theta_B = B(\mathfrak{R}') + \int_{\mathfrak{R}'}^{R_C} \theta_B^*(R) F_B(R) dR + \int_{R_C}^{R_C^*} \theta_B^*(R) [1 - L^*(R)]^2 F_B(R) dR \quad (3-83)$$

3.4.1 Traslape cero en la CBPD (Estructuras porosas tipos I, II y III)

Los sitios que se pueden ser invadidos con vapor y que previamente se habían sido llenados de condensado en la CLA tienen tamaño entre $s1$ (el menor tamaño de sitio) y R_C^* ; mientras que los enlaces a través de los cuales se podría llevar al cabo la invasión de vapor están entre R_C y $b2$ (el mayor de los enlaces) de tal forma que (3-35) se transforma en:

$$K^*(R) = \int_{R_C}^{R_S=b2} \left[1 - \int_{R_B=s1}^{R_C^*} [1 - K^*(R_{S'})]^{C-1} F_{S'}(R_{S'}) dR_{S'} \right] F_B(R_B) dR_B \quad (3-84)$$

del cual se encuentra que:

$$K^* = [1 - (1 - K^*)^{C-1} S(R_C^*)] [1 - B(R_C)] \quad (3-85)$$

Y puesto que no existen sitios de tamaño $R_S \leq R_C$, (3-80) se reduce a:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} \theta_S^*(R)[1 - K^*]^C & R \leq R_C^* \\ \text{para} & \\ 0 & R > R_C^* \end{cases} \quad (3-86)$$

Tomando en cuenta (3-86), (3-4) y que la probabilidad de invasión del vapor en los sitios de tamaño $R_S \leq R_C$, es la misma independientemente del tamaño de estos; se tiene el grado de llenado total de los sitios:

$$\theta_S = \theta_S^*[1 - K^*]^C S(R_C^*) \quad (3-87)$$

En cuanto a los enlaces se puede presentar el caso en el que $\mathfrak{R}' = R_C^*/2$, quedando (3-82) y (3-83) como sigue:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C^*/2 \\ \theta_B^*(R) & R_C^*/2 < R \leq R_C \\ \text{para} & \\ \theta_B^*(R)(1 - L^*)^2 & R_C < R \leq R_C^* \\ 0 & R > R_C^* \end{cases} \quad (3-88)$$

Considerando que L es pareja:

$$\theta_B = B(R_C^*/2) + \theta_B^{*C-1} [B(R_C) - B(R_C^*/2)] + \theta_B^{*C-1} (1 - L^*)^2 [B(R_C^*) - B(R_C)] \quad (3-89)$$

El segundo caso que se puede presentar es cuando $\mathfrak{R}' = R_C$, lo que trae como consecuencia que:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C \\ \theta_B^*(R)(1 - L^*)^2 & \text{para } R_C < R \leq R_C^* \\ 0 & R > R_C^* \end{cases} \quad (3-90)$$

$$\theta_B = B(R_C) + \theta_B^{*C-1} (1 - L^*)^2 [B(R_C^*) - B(R_C)] \quad (3-91)$$

Si se diera el caso en el que $\mathfrak{R}' = R_C = R_C^*/2$, entonces se tendrían ecuaciones idénticas a (3-90) y (3-91) para los enlaces.

3.4.2 Estructura porosa tipo IV en la CBPD

Las expresiones generales (3-80) a (3-83) rigen el comportamiento de esta estructura.

3.4.3 Estructura porosa tipo V en la CBPD

Para remover el condensado de los elementos previamente llenos, se requiere que $R_C \leq R_C^*/2$ tal que:

$$\theta_S(R) = \theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq \mathfrak{R}' \\ 0 & R > \mathfrak{R}' \end{cases} \text{ para} \quad (3-92)$$

$$\theta_S = \theta_B = S(\mathfrak{R}') = B(\mathfrak{R}') \quad (3-93)$$

CAPITULO 4

RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE CALCULO COMPUTACIONAL USANDO METODOS NUMERICOS

(Resultados y Discusión)

Las ecuaciones de probabilidad analizadas en el capítulo 3 y que describen los procesos de sorción que se llevan al cabo en las diversas estructuras porosas clasificadas de acuerdo al MDSE, son resueltas mediante cálculos numéricos ejecutados en programas de computo editados en el lenguaje Borland C++, versión 5.

El método de cálculo aquí delineado constituye una herramienta muy útil para la determinación de las propiedades texturales de un sólido poroso. Esto permite visualizar las isotermas de sorción con su ciclo de histéresis, incluyendo las curvas límite y de barrido primario pertinentes.

Los análisis de las curvas de barrido extienden y completan la información textural obtenida a partir de las curvas límite

4.1 Estructura porosa tipo I.

Se mencionó en la sección 1.4, que el tamaño de todos los sitios en esta estructura es considerablemente mayor que el de los enlaces (el sitio más pequeño es por lo menos dos veces mayor que el tamaño del enlace más grande), por lo que se puede considerar que el volumen adsorbido se debe casi en su totalidad a los sitios.

La Fig. 4.1 muestra los diagramas de complejión de dominios correspondientes a la CLA para una estructura tipo I (se han elegido distribuciones Gaussianas para representar las funciones de distribución de tamaños de las entidades porosas) en los que la función de distribución de tamaños de enlaces está definida por el tamaño del enlace más pequeño $b_1 = 20 \text{ \AA}$, el radio medio de enlaces $RMB = 80 \text{ \AA}$ y el enlace más grande $b_2 = 140 \text{ \AA}$; así como la función de distribución de tamaños de sitios cuyo sitio más pequeño es $s_1 = 280 \text{ \AA}$, el radio medio de sitios es $RMS = 340 \text{ \AA}$ y el sitio más grande es $s_2 = 400$; teniendo ambas funciones de distribución de tamaños dispersiones iguales $\sigma_B = \sigma_S = 60 \text{ \AA}$ y un traslape $\Omega = 0$.

La parte sombreada del diagrama de complejión de dominios (ver Fig. 4.1a) corresponde a las entidades llenas de condensado capilar; mientras que la clara a las vacías o invadidas con vapor. Conforme se varía el radio crítico (el cual, se ha representado con las letras **a**, **b**, **c** y **d** en todas las Figs. de la 4.1 a 4.20, tanto en los diagramas de complejión de dominios como en las curvas de sorción), por ejemplo en el caso en el que R_C aumente (recordar que R_C esta asociado a la presión por medio de la ecuación de Kelvin), entonces se llega a llenar a los enlaces en su totalidad, empezando primero por los más pequeños hasta concluir con los más grandes. Mientras esto sucede todos los sitios permanecen vacíos, lo cual se puede observar en la parte horizontal inferior de la CLA (punto **a**), en donde el grado de llenado global de sitios llenos con condensado capilar es cero. Sólo empezarán a llenarse los sitios cuando $R_C \geq s_1$, evidenciándose esto en la sección inclinada de la CLA (puntos **b** al **d**), que indica un llenado gradual de estas entidades, empezando por las de tamaño más pequeño. Los sitios se llenan en su totalidad cuando $R_C \geq s_2$ y esto está representado por

la parte horizontal superior de la CLA (cercana al punto **d**) en que $\theta_S = 1$. Algo interesante que se describirá mas adelante (sección 4.9) es que para la CLA correspondiente al tipo I de estructuras porosas, no existe percolación de la estructura con condensado capilar. Otra observación importante es que para la estructura tipo I, la distribución de tamaño de sitios se puede obtener exactamente del análisis de su CLA, considerando que el volumen de los enlaces sea considerablemente menor que el de los sitios.

La Fig. 4.2 describe la desorción a lo largo de la CLD sobre este tipo de estructura porosa cuando se disminuye R_C (i.e. la presión). Al inicio del proceso de evaporación la estructura porosa está completamente llena de condensado $\theta_S = \theta_B = 1$ (sección horizontal superior de la CLD, del punto **a** hasta el punto **b**) y permanece así conforme se disminuye R_C manteniendo a los sitios en estado sobresaturado (“tapados” con condensado). Los sitios estarán listos para vaciar su condensado en cuanto ocurra que $R_C \leq b_2$; es decir en cuanto se destapen los primeros enlaces mayores a R_C , sólo entonces se destaparán algunos sitios (de todos los tamaños posibles) que estaban sobresaturados, mientras que otros quedarán sin destapar debido a que se encuentran bloqueados por enlaces llenos. Los enlaces de tamaño $R_B \leq R_C$, aún no tienen la facultad de destaparse y son los principales bloqueadores. Sin embargo también existen enlaces de tamaño $R_B > R_C$ que están bloqueados y los que en principio debieran estar libres de condensado. Los enlaces pequeños se distribuyen de manera efectiva sobre la superficie externa que delimita a las gotas de condensado capilar, manteniendo bloqueados tanto a sitios como enlaces grandes que se encuentran dentro de ellas. Lo anterior es resultado de la interdependencia que existe entre los estados (lleno o vacío) de los elementos que conforman la red porosa aún en este caso extremo de $\Omega = 0$. Posteriormente se describirá (sección 4.9) como se puede calcular el umbral de percolación para la invasión de la estructura con vapor, encontrándose que depende de C . El análisis clásico (método BJH) de la CLD no permitirá la determinación de la verdadera distribución de tamaño de sitios en una estructura tipo I. Sin embargo la distribución de tamaños de enlaces será posible calcularla.

En la parte central de la Fig. 4.3 se puede ver la CBPA generada a partir del punto de inversión $R_C^* = 84 \text{ \AA}$ ubicado sobre la CLD y cuyo diagrama de complejión de dominios (ver Fig. 4.3a) muestra los conjuntos de sitios y enlaces llenos o parcialmente llenos con condensado, así como algunos sitios y enlaces bloqueados como se mencionó en el párrafo anterior. Al aumentar nuevamente el R_C , se comenzarán a llenar los enlaces hasta su ocupación total con condensado. Los sitios en un principio permanecerán en el mismo estado que en el punto de inversión, lo que se puede observar en la meseta (sección horizontal inferior del punto **a** al **b**) de la CBPA. A partir de que $R_C \geq s_1$ (Fig. 4.3b-d, puntos **b** al **d**) es cuando los sitios que se vaciaron durante la CLD se pueden volver a llenar (desde luego que los que estaban llenos en el punto de inversión permanecerán en la misma situación). Estos aspectos se notan claramente en los diagramas de complejión de dominios que describen la “historia” de los estados por los que pasan los fluidos dentro de las entidades porosas.

La CBPD de la Fig. 4.4, se inicia en el punto de inversión $R_C^* = 340 \text{ \AA}$ ubicado sobre la CLA y en el cual la totalidad de los enlaces y la mitad de los sitios están llenos de condensado (Fig. 4.4a). Para empezar a vaciar las entidades llenas, es necesario desplazar el R_C hasta valores dentro de la zona de la distribución de enlaces y mientras esto sucede se forma una meseta en la CBPD (del punto **a** al **b**), indicando que la red conserva el mismo estado que en el punto de inversión. Conforme se disminuye aún más R_C y cuando su valor sea menor a b_2 , algunos enlaces se empezarán a vaciar lo que provocará que los sitios que estaban llenos en el punto de inversión se vacíen ahora gradualmente de condensado (región inclinada de la CBPD, puntos **b** al **d**). Cabe resaltar que los sitios que permanecen llenos en algún punto de la CBPD son aquellos que están bloqueados preponderantemente por enlaces llenos de tamaño menor a R_C (aunque en principio

cualquier enlace de cualquier tamaño podría estar bloqueando a un sitio), como se puede discernir de los diagramas de complejión correspondientes a $R_C = 120$ o 84 \AA .

4.2 Estructura porosa tipo II.

Los valores de los parámetros de las funciones Gaussianas de distribución de tamaño utilizados para este tipo de estructura son: $b_1 = 10 \text{ \AA}$, $RMB = 100 \text{ \AA}$, $b_2 = s_1 = 190 \text{ \AA}$, $RMS = 280 \text{ \AA}$, $s_2 = 370 \text{ \AA}$, $\sigma_B = \sigma_S = 90 \text{ \AA}$ y $\Omega = 0.0003$ (valor que se puede considerar prácticamente como cero), originando distribuciones un poco más anchas y próximas entre sí que en el tipo I.

Los diagramas de complejión de dominios de la CLA (Fig. 4.5) dejan ver, a diferencia de los del tipo I, la manera en que algunos sitios se empiezan a llenar de condensado a pesar de que la totalidad de los enlaces no están completamente llenos del mismo. Esto se debe a la cercanía y anchura de las distribuciones (dispersión grande), es decir a la posibilidad de que los enlaces puedan llenarse cooperativamente por meniscos hemiesféricos en vez de cilíndricos. En este tipo de estructura ya es posible la ocurrencia de un umbral de percolación con condensado capilar (sección 4.9).

La desorción súbita pero aún así menos brusca respecto al tipo I y la existencia de un plateau (i.e. meseta) más pequeño sobre la parte superior de la CLD (Fig. 4.6) a diferencia del correspondiente al tipo I, se deben a un efecto de bloqueo de poros de menor intensidad que es debido a una mayor cercanía entre los tamaños de los sitios y los de los enlaces más grandes. La percolación por vapor es similar a la encontrada para el tipo I y depende de C (sección 4.9).

Las curvas de barrido ascendente y descendente y sus respectivos diagramas de complejión de dominios se presentan en las Figs. 4.7 y 4.8 y son similares a las de tipo I, con diferencias parecidas a las enunciadas en la CLA y en la CLD.

Tomando en cuenta que la dimensión de los enlaces es todavía muy pequeña comparada con la de los sitios en los tipos I y II; y comparando la forma de sus ciclos de histéresis con los propuestos por de Boer³⁵, se observa una "similitud" con el *tipo E* de la clasificación de de Boer. Este tipo E de ciclo de histéresis es adjudicado a poros en forma de tintero en los que la condensación capilar en los cuerpos (sitios) de los tinteros es gradual y está gobernada por sus dimensiones, mientras que la evaporación es más súbita y está controlada por el tamaño de los cuellos (enlaces) de los tinteros.

4.3 Estructura porosa tipo III.

La característica fundamental de esta estructura es que tiene funciones de distribución de tamaños de sitios y enlaces relativamente estrechas entre sí (el tamaño del sitio más grande es menos de, o a lo más igual a, dos veces el tamaño del enlace más pequeño). En el presente caso (Figs. 4.9 a 4.12) dichas funciones Gaussianas están construidas con los valores siguientes: $b_1 = 120 \text{ \AA}$, $RMB = 150 \text{ \AA}$, $b_2 = s_1 = 180 \text{ \AA}$, $RMS = 210 \text{ \AA}$, $s_2 = 240 \text{ \AA}$, $\sigma_B = \sigma_S = 30 \text{ \AA}$ y por supuesto $\Omega = 0.0008$ (casi cero).

Para este tipo III, la inclinación de la CLA dentro los límites del ciclo de histéresis, es más pronunciada que la correspondiente a la CLD (compárense las cantidades de puntos en las zonas verticales de ambas curvas límite). Aquí y a diferencia de los tipos I y II, el fenómeno cooperativo durante la adsorción es más intenso que aquel que se presenta durante la desorción. Esto debe a que

durante la CLA todos los sitios se encuentran en un estado sobresaturado con respecto a la presión de vapor del material adsorbible ($R_S > R_C$ para todo sitio). Cuando se alcanza el umbral de percolación de la CLA todos los sitios se llenan (ver Fig. 4.9c-d); mientras tanto al llegar al umbral de percolación de la CLD no todos los sitios se vacían repentinamente (ver Fig. 4.10a-b) puesto que existen siempre enlaces pequeños de tamaño $R_B < R_C$ que no pudieron evaporar su condensado y cabe la posibilidad de que bloqueen algunos sitios (un estudio más extenso y detallado sobre el particular se desarrolla en las secciones 4.7 a 4.10).

Con respecto a las curvas CBPA (Fig. 4.11) inherentes al tipo III, éstas muestran que al incrementar R_C hasta un valor $s_2 = 240 \text{ \AA}$ (valor en el cual todos los sitios tienen la potencial facultad de llenarse según la ecuación de Kelvin) absolutamente todos los enlaces vacíos en el punto de inversión se vuelven a llenar y además únicamente en forma cooperativa. Los enlaces se adelantan de alguna manera al llenado que predeciría Kelvin ya que si éste ocurriera a través de un menisco cilíndrico, el enlace más grande se debería llenar sólo cuando $R_C = 300 \text{ \AA}$. De ahí que a diferencia de lo que ocurre en los tipos I (donde los enlaces se llenan únicamente por sí mismos, es decir por meniscos cilíndricos) y II (donde los enlaces se llenan tanto por sí mismos como asistidamente), las CBPA para el tipo III tienen mayor pendiente y están relativamente más alejadas de la CLA, que lo que están las correspondientes a los tipos I y II.

A pesar de lo dicho anteriormente es necesario mencionar sin embargo que algunas estructuras tipo III pudieran no poder construirse de acuerdo a las distribuciones prefijadas de sitios y enlaces, debido a interferencias geométricas que pudieran existir entre los enlaces que arriban a un sitio (por ejemplo dos enlaces cilíndricos ortogonales que confluyen en un sitio esférico de radio R_S uno de tamaño R_{B1} y otro de tamaño R_{B2} , no pueden adquirir cualquier tamaño debido a su necesidad de unirse al sitio. De esta forma dado un $R_{B1} \neq 0$ el valor máximo que puede tener R_{B2} es $[R_S^2 - R_{B1}^2]^{0.5}$). Estas interferencias geométricas, que no han sido consideradas en este trabajo, pueden ser la causa principal por la que curvas CBPA del tipo mostrado en la isoterma de la Fig. 4.11 (i.e. con un salto hasta saturación en medio del ciclo de histéresis) no son observadas comúnmente con sólidos reales.

Es de resaltar que el vaciado de condensado capilar que ocurre en la CBPD del tipo III (Fig. 4.12) es más súbito que los que se dan en los tipos I y II. La pequeña desviación estándar de la distribución dual de tamaños sería la causa de este comportamiento.

Se puede observar que el ciclo de histéresis obtenido para este tipo III, tiene gran similitud en cuanto a la verticalidad de las curvas límite, al *tipo A* de isothermas descrito por de Boer; cuya porción horizontal indica que se tiene distribución de poros muy estrecha. Este tipo de isothermas se encuentra para el caso de partículas esféricas monodispersas (en diámetro) arregladas de manera regular (e.g. empaquetamiento hexagonal compacto)

Una característica común a los tipos I, II y III es que las curvas límites descendentes tienen una pendiente muy alta. Como en estas estructuras los enlaces están dispuestos en la red totalmente al azar, el medio poroso (inicialmente saturado con condensado) es invadido por vapor en forma abrupta debido al surgimiento de un umbral de percolación muy agudo. Del tipo I al tipo III el ciclo de histéresis decrece en su ancho.

4.4 Estructura porosa tipo IV.

Los resultados mostrados en las Figs. 4.13 a 4.16 corresponden a un traslape $\Omega = 0.86$, generado a partir de los siguientes valores de las funciones Gaussianas de distribución de tamaños: $b_1 = 10 \text{ \AA}$, $RMB = 100 \text{ \AA}$, $b_2 = 190 \text{ \AA}$, $s_1 = 20 \text{ \AA}$, $RMS = 110 \text{ \AA}$, $s_2 = 200 \text{ \AA}$ y $\sigma_B = \sigma_S = 90 \text{ \AA}$.

Los diagramas de compleción de dominios de la Fig. 4.14 y correspondientes a la CLD ilustran una pequeña cantidad de sitios bloqueados (preponderantemente situados en el área gris fuerte); demostrando así, que el bloqueo en este tipo de estructura aún existe pero que a su vez es menos intenso que para traslape cero, debido a que los sitios están conectados a enlaces de tamaño más parecido al propio, provocando que los sitios y enlaces se vacíen casi al mismo tiempo y que por lo mismo las caídas de la CLD y la CBPD (Fig. 4.14 y 4.16 respectivamente) sean graduales.

El fenómeno cooperativo durante la condensación en la CLA todavía tiene cabida para este tipo aunque tiende a desaparecer con el traslape (Fig. 4.13).

En este tipo IV existe un fenómeno peculiar en la CBPA, pues a diferencia de lo que ocurre en los otros tipos, se pone de manifiesto después del punto de inversión **a**, el llenado inmediato con condensado al aumentar R_C (caracterizado por la inclinación al principio de la CBPA de la Fig. 4.15). Lo anterior se debe a que durante la desorción y en el punto de inversión, existe una cierta cantidad de sitios que cuentan con $C - 1$ enlaces llenos de condensado y listos para llenarse al menor aumento de presión mediante un menisco hemiesférico. Una vez que estos sitios se saturan con condensado se forma un plateau (línea horizontal hasta el punto **c** de la CBPA de la Fig. 4.15), el cual es síntoma de que los enlaces de los sitios que tenían más de un enlace vacío en el punto de inversión se están llenando de condensado. Dicho plateau se pierde después (punto **d**) pues estos sitios han alcanzado ya el estatus de $C - 1$ enlaces llenos y se empiezan a llenar.

Cabe mencionar finalmente que dadas las interferencias geométricas entre enlaces, este tipo IV pudiera no constituir en muchos casos una estructura porosa real.

4.5 Estructura porosa tipo V.

En este tipo de estructura porosa donde el traslape es total $\Omega = 1$, por definición no existe bloqueo de poros ni efecto cooperativo debido a que sitios y enlaces son del mismo tamaño. En este tipo de material se visualiza al substrato como una colección alternada de dominios: unos formados por enlaces y sitios pequeños, otros por enlaces y sitios de tamaños intermedios y finalmente otras zonas constituídas por enlaces y sitios grandes

Los casos de sorción estudiados en las Figs. 4.17 a 4.20 tienen los siguientes valores para las funciones Gaussianas de distribución de tamaños: $b_1 = s_1 = 30 \text{ \AA}$, $RMB = RMS = 120 \text{ \AA}$, $b_2 = s_2 = 210 \text{ \AA}$ y $\sigma_B = \sigma_S = 90 \text{ \AA}$. Tanto el llenado con condensado capilar (CLA y CBPA) como el vaciado del mismo (CLD y CBPD) en sitios y enlaces ocurre al mismo tiempo (dado que están interconectados y que poseen tamaños idénticos). La meseta observada en la CBPA, es resultado del cumplimiento de la condición $R_B \leq R_C/2$, que es cuando un enlace se puede llenar de condensado y por consiguiente también el sitio al cual está unido.

En la estructura tipo V se tiene la existencia de un plateau tanto en la CLD como en la CBPD (Fig. 4.18 y 4.20 respectivamente); esto no es debido a la existencia de un efecto de bloqueo de poros; si no que se comprende mejor desde el punto de vista del menisco retardado (histéresis de poro), descrito en la Fig. 2.6 del capítulo 2.

Finalmente en la Fig. 4.21 se muestran conjuntamente y con el fin de observación, los diversos ciclos de histéresis (a la misma escala), formados como consecuencia del fenómeno de condensación y evaporación capilar que suceden en los cinco tipos diferentes de estructuras porosas propuestas por el MDSE.

4.6 Efecto de la conectividad en el proceso de sorción.

Una comparación entre los ciclos de histéresis de la Fig. 4.22, muestra que una variación en la conectividad de la red, mientras todos los demás parámetros estructurales permanecen constantes, no influye significativamente en la apariencia de la isoterma. La cuesta o vertiente de la rama de adsorción, ocupa una mayor extensión dentro el ciclo de histéresis, que la correspondiente a la rama de la desorción; ocurrida en el punto umbral cuando aumenta C . Aquí el fenómeno cooperativo durante la condensación es más intenso que durante la evaporación (bloqueo de poros). En el tipo I (Fig. 4.23) un efecto de la conectividad sobre la red es casi nulo durante la adsorción a diferencia de lo que ocurre con la desorción.

4.7 Fenómenos de percolación en los procesos de sorción.

Las expresiones analíticas obtenidas en el capítulo 3 pueden ser utilizadas para calcular umbrales de percolación pertinentes a los procesos de sorción estudiados en este trabajo. El ejemplo más típico de percolación durante un proceso de sorción que se encuentra en la literatura, es el referente a la invasión irreversible de la estructura porosa (inicialmente saturada con condensado capilar) por vapor, lo cual sucede repentinamente en algún punto específico de la CLD (i.e. a un valor crítico de presión relativa conocido como *umbral de percolación*). En un momento dado el sistema de sorción adquiere una configuración tal que inmediata y súbitamente se forma una trayectoria continua de vapor (de la entidad porosa en cuestión a la fase volumétrica exterior correspondiente) que irrumpe sobre la gran mayoría de las entidades porosas. Este umbral de percolación puede ser calculado de la expresión analítica que describe el proceso de desorción a lo largo de la CLD para los diferentes tipos de estructuras porosas.

Algo interesante que ocurre también y que ha sido reportado recientemente³⁷ es la aparición de un umbral de percolación en un punto específico de la CLA. En este caso es ahora el condensado el que irrumpe abruptamente dentro de los sitios y enlaces originalmente ocupados con vapor, causándose una discontinuidad en la CLA. La necesidad de que exista una cooperatividad entre los meniscos líquido/vapor alrededor de las bocas de los C (o por lo menos $C - 1$) enlaces que rodean a un sitio para que se pueda formar un frente invasor continuo que invada al sitio, es la causa fundamental de esta percolación con condensado. En un momento crítico los sitios se encuentran supersaturados (en razón de su tamaño y de la presión a la que deberían haberse llenado sí fuesen autónomos, o sea sin la necesidad de la creación *a priori* de un menisco continuo en su periferia) con respecto a la condensación capilar del material adsorbible en su interior. El llenado de los sitios causa el llenado cooperativo de todos aquellos enlaces que los rodean y que todavía estuviesen ocupados por vapor.

La percolación depende de los parámetros estructurales correspondientes al material poroso en el que se desarrolle este fenómeno. Esto incluye de manera preponderante a la conectividad y al traslape. A continuación se describe la manera en como se pueden calcular los umbrales de percolación en procesos de sorción que ocurren en algunos de los sustratos descritos de acuerdo al MDSE. Por claridad se tratará únicamente el caso de traslape cero.

4.8 Umbral de percolación de condensado capilar en estructuras con $\Omega = 0$. Curva límite ascendente (CLA).

Esta situación de traslape cero es muy ilustrativa en relación con la ocurrencia de percolación con condensado capilar en los tipos I, II y III de estructuras porosas.

En el tipo I no existe percolación con condensado capilar, esto se debe a que todos los enlaces se llenan primero independientemente de los sitios, y éstos a su vez se llenan por sí solos a presiones más altas. El llenado de toda entidad (sitio o enlace) está determinado sólo por su tamaño, no existen fenómenos cooperativos. En consecuencia tampoco se encuentra que algún elemento poroso esté sobresaturado con respecto a las condiciones necesarias para que condense en su interior el vapor que lo rodea.

En el tipo II ya es posible la aparición parcial del fenómeno de percolación. Puesto que por simplicidad en este trabajo se han considerado a los sitios como esferas huecas y a los enlaces como cilindros huecos abiertos en ambos extremos, entonces el fenómeno de percolación en estructuras tipo II podrá ocurrir sólo en enlaces que tengan un tamaño suficientemente grande. Es decir, si se tiene un enlace de tamaño R_B entonces la percolación dentro de él podrá ocurrir sólo si la distribución de sitios comienza en un valor $s_1 < 2R_B$. Los fenómenos cooperativos de llenado con condensado capilar sólo se desarrollan en enlaces y sitios en los cuales se cumplan las dos siguientes condiciones: (i) que el tamaño de un enlace sea mayor a la mitad del tamaño del sitio al cual están unido y (ii) que alrededor del sitio se ubiquen cuando menos $C - 1$ enlaces llenos. En resumen, una discontinuidad a lo largo de una CLA para estructuras tipo II se podría presentar a presiones relativas correspondientes a un R_C con valores entre $s_1 < R_C \leq 2b_2$, b_2 siendo el tamaño del enlace más grande y siempre y cuando la distribución posea enlaces con tamaños $R_B > s_1/2$. Adicionalmente se requiere que el grado de llenado θ_B sea suficientemente grande, para asegurar la existencia de $C-1$ enlaces llenos alrededor del sitio y su llenado cooperativo así como el del enlace remanente. El llenado de sitios cuyo tamaño sea $R_S > 2b_2$ se realizará independientemente; la proporción de estos sitios con respecto al total definirá la magnitud del salto en la CLA, ya que mientras mayor sea el número de estos sitios menor será la intensidad del fenómeno de percolación.

Para calcular el umbral de percolación con condensado capilar en las entidades porosas correspondientes a estructuras tipo III con traslape cero en la CLA, se parte de la siguiente ecuación propia del llenado de enlaces a lo largo de la curva límite ascendente:

$$\theta_B = B\left(\frac{R_C}{2}\right) + \left[1 - B\left(\frac{R_C}{2}\right)\right] \left\{1 - [1 - S(R_C) \theta_B^{C-1}]\right\}^2 \quad (4-1)$$

Despejando $B(R_C/2)$ de la expresión anterior se tiene que:

$$B\left(\frac{R_C}{2}\right) = 1 - \frac{(1 - \theta_B)}{[1 - S(R_C) \theta_B^{C-1}]^2} \quad (4-2)$$

Si de esta ecuación se calcula la derivada de $B(R_C/2)$ respecto a θ_B y después se iguala a cero, i.e.:

$$\frac{dB(\frac{R_C}{2})}{d\theta_B} = 0, \quad \text{o bien:} \quad \frac{d\theta_B}{dB(\frac{R_C}{2})} = \infty \quad (4-3)$$

Al resolver la ecuación anterior en términos de $B(R_C/2)$ o θ_B y considerando que en el caso de una estructura tipo III $S(R_C) = 1$ (esto debido a que el sitio más grande es menos de dos veces el tamaño del enlace más pequeño, siendo los sitios esferas huecas y los enlaces cilindros huecos), se obtienen los valores:

$$B(\frac{R_C}{2}) = 0.3525 \quad ; \quad \theta_B = 0.5582 \quad ; \quad \theta_S = 0.4045 \quad (4-4)$$

Esto quiere decir que todos los sitios están sobresaturados a un valor de R_C (puesto que $R_C > R_S \forall R_S$) con alrededor de un 35 % de los enlaces en número llenos con condensado (estos enlaces se llenaron a través de un menisco cilíndrico). Se desata de inmediato la invasión irreversible de todo sitio y todo enlace que hubiera permanecido vacío en razón de su tamaño. El llenado de los enlaces vacíos se desarrolla cooperativamente a partir de alguno de los sitios que lo delimitan, i.e. a través de un menisco hemiesférico y hasta que $\theta_B = \theta_S = 1$.

Es posible determinar para una estructura con $\Omega = 0$ (esto incluye exclusivamente al tipo II, puesto que en el tipo III sí existe percolación mientras que en el tipo I no existe este fenómeno) el valor de R_C en el cual aparece el umbral de percolación con condensado capilar. Cuando se aumenta la presión relativa (es decir R_C) a lo largo de la CLA, el sistema se mantendrá metaestable en tanto $dB(R_C/2)/d\theta_B \geq 0$, la desestabilización ocurrirá cuando el valor de la derivada anterior sea cero. Si $S(R_C) < 1$ cuando $B(R_C/2)$ es menor a 0.3525 la red porosa con $C = 4$ se empezara a llenar gradualmente. Podrían ocurrir dos situaciones (considerando $C = 4$):

(i) En el momento en que conjuntamente $S(R_C)$ alcance el valor de 1 y $B(R_C/2)$ alcance el valor de 0.3525, entonces se efectuará el llenado súbito de *toda* la estructura. Para que esto ocurra se tendrá también que $R_C > s_2$ (el tamaño del mayor de los sitios).

(ii) Si $B(R_C/2)$ alcanza el valor de 0.3525 conforme se eleva el valor de R_C y si esto ocurre cuando $S(R_C) < 1$, entonces existirá en algún punto (determinable a partir de que $dB(R_C/2)/d\theta_B = 0$ y ubicado entre $B(R_C/2) = 0.3525$ y 0.4444, ecuación 4.6 al final de esta sección), una percolación *parcial* con condensado capilar (se llenarán súbitamente algunos sitios y enlaces y otros permanecerán vacíos para llenarse después a presiones más altas). Esto último se debe a que existen sitios de tamaño mayor a R_C que no pueden todavía ser invadidos por condensado; algunos de los enlaces de radio mayor a $R_C/2$ conectados a sitios vacíos (con menos de $C - 1$ enlaces llenos) también estarán vacíos. Mientras más próximo esté a $B(R_C/2) = 0.4444$ el umbral de percolación de menor intensidad será el salto.

La percolación por condensado capilar en estructuras con $\Omega = 0$, se resume de la siguiente manera general con aspectos numéricos correspondientes al caso de $C = 4$:

1. No existe en estructuras tipo I.

2. En estructuras tipo III, los sitios se llenan totalmente desde $\theta_S = 0.4045$ hasta $\theta_S = 1$ cuando se alcanza un valor de R_C tal que $B(R_C/2) = 0.3525$. A su vez los enlaces pasan de un grado de llenado $\theta_B = 0.5582$ hasta $\theta_B = 1$.
3. En estructuras tipo II se presentan dos situaciones. Si $S(R_C) = 1$ cuando $B(R_C/2) \leq 0.3525$, entonces ocurrirá un llenado súbito de los sitios desde un cierto valor de $\theta_S = 0.4045$ (correspondiente a las condiciones en que se encuentra el sistema cuando ocurre esta situación) hasta $\theta_S = 1$ en cuanto R_C sea tal que $B(R_C/2) = 0.3525$. Los enlaces también se llenarán totalmente desde un valor $\theta_B = 0.5582$. Ahora bien si $B(R_C/2) > 0.3525$ antes de que $S(R_C) = 1$ entonces podría existir un llenado súbito parcial en algún punto (que depende de las formas de las distribuciones y de C) en el que el sistema (sitios y enlaces) se llenará (sin saturarse) de condensado capilar. Esto se explica a continuación.

Si ahora se determina el valor máximo de $B(R_C/2)$ (dado por la ecuación 4.1) que es posible alcanzar al variar θ_B , entonces podrían conocerse las condiciones críticas necesarias para que ocurra la percolación con condensado capilar dentro de los elementos de una estructura porosa con $\Omega = 0$. Estas condiciones críticas (*crit*) son:

$$S(R_C)_{crit} = \frac{1}{2} \left[\frac{2C-3}{2(C-2)} \right]^{C-2} \quad (4-5)$$

$$\theta_{B_{crit}} = \frac{2(C-2)}{2C-3} \quad (4-6)$$

$$B\left(\frac{R_C}{2}\right)_{crit} = \left(\frac{C-2}{C-1}\right)^2 \quad (4-7)$$

Tabla 4.1. Condiciones críticas a las que se presenta la percolación con condensado capilar en una estructura porosa con $\Omega = 0$.

C	$S(R_C)$	$B(R_C/2)$	θ_B
3	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}$
4	$\frac{25}{32}$	$\frac{4}{9}$	$\frac{4}{5}$
5	$\frac{343}{512}$	$\frac{9}{16}$	$\frac{6}{7}$
6	$\frac{6561}{8192}$	$\frac{16}{25}$	$\frac{8}{9}$

Es evidente que mientras menor sea la conectividad menor será el valor de θ_B requerido para que el umbral de percolación aparezca. Esto quiere decir que, dada una distribución dual, es más probable contar con suficientes enlaces llenos de condensado necesarios para llenar a un sitio con condensado cuando C es menor, por lo que el umbral de percolación ocurrirá a presiones más bajas*. La tabla 4.1 establece las condiciones críticas en los que se presenta el umbral de

* Esto es verdad sólo si las distribuciones de sitios y enlaces están lo suficientemente alejadas de tal forma que no existan interferencias geométricas entre los C enlaces que confluyen en un sitio. Este efecto estérico es más restrictivo conforme C aumenta.

percolación en una estructura porosa regular en términos de θ_B , $S(R_C)$ y $B(R_C/2)$ como función de C para $\Omega = 0$:

La tabla anterior puede ser interpretada de la siguiente manera para determinar la existencia o no de percolación con condensado capilar en una estructura con $\Omega = 0$. Por ejemplo, si para $C = 6$ se tiene que a un cierto valor de R_C ocurre que $S(R_C) \geq 0.79724$ ($\equiv 6561/8192$) cuando $B(R_C/2) = 0.64$ ($\equiv 16/25$) entonces habrá percolación total o parcial, en caso contrario no existirá. En otras palabras, si θ_B es por lo menos igual a 0.8888 ($\equiv 8/9$) cuando $S(R_C) = 0.79724$ entonces habrá lugar a la percolación total o parcial de la estructura con condensado. Este tipo de percolación con condensado capilar será más intensa conforme c disminuye.

Ya que para el caso de $\Omega = 0$ se espera que la aproximación de tipo Bragg-Williams (en cuanto a considerar la probabilidad de que un enlace esté lleno de condensado como θ_B y la correspondiente a un sitio como θ_s , independientemente de su ubicación en la red) sea más aproximada que para cuando $\Omega \neq 0$, entonces los umbrales de percolación en la CLA de una isoterma real correspondiente a este tipo de sólidos permitirían tener una idea confiable acerca de la conectividad de la red porosa.

4.9 Umbral de percolación de vapor en estructuras con $\Omega = 0$. Curva límite descendente (CLD).

Esto corresponde al caso más estudiado en la literatura y en el que se ha encontrado una vez más que el umbral de percolación de la estructura para su invasión con vapor depende de C .

Para calcular este umbral tómesese la ecuación que describe el grado de llenado de los enlaces a través de la CLD:

$$B(R_C) = \frac{\theta_B - \theta_B^{C-1}}{1 - \theta_B^{C-1}} \quad (4-8)$$

Si de esta expresión se obtiene el límite de $B(R_C)$ cuando $\theta_B \rightarrow 1$, entonces se obtiene la siguiente condición crítica para que en una estructura con $\Omega = 0$ se presente la percolación con vapor:

$$B(R_C) = \frac{C - 2}{C - 1} \quad (4-9)$$

El valor crítico de θ_B se calcula a partir de la ecuación (4-8) sustituyendo el valor anterior de $B(R_C)$. Debido a que en el caso de traslape cero todos los sitios están sobresaturados con respecto a su invasión con vapor, entonces la percolación ocurrirá cuando una proporción crítica de enlaces sea susceptible de evaporar su condensado. Esto ocasiona el vaciado casi total de la estructura al desbloquear accesos claves del condensado ubicado en los enlaces, creando así trayectorias continuas que permitan la súbita evaporación capilar.

4.10 Umbral de percolación de vapor en estructuras con $\Omega = 0$. Curvas primarias de barrido ascendente y descendente.

Aquí únicamente se mencionará que los tratamientos anteriores para la CLA y CLD pueden ser aplicados para los casos de curvas primarias de barrido. Es necesario mencionar que también en este trabajo las curvas de barrido primario tanto ascendentes como descendentes describen unas trayectorias asintóticas convergentes en un locus (punto de convergencia) ubicado en la CLA o CLD según sea el tipo (ascendente o descendente) de la curva de barrido. Entonces los umbrales de percolación se podrán calcular de las expresiones del grado de llenado de enlaces correspondientes a las curvas de barrido primario de interés aplicando las condiciones críticas de derivación o de límites apropiadas. También es necesario decir que la magnitud de la discontinuidad cuando se efectúa la percolación en estas curvas será menor que la mostrada en la curva límite correspondiente. Esto es de esperarse ya que las curvas de barrido primario (o de orden superior) no comienzan en condiciones de saturación total con una fase (como en el caso de la CLA y la CLD) sino de saturación parcial.

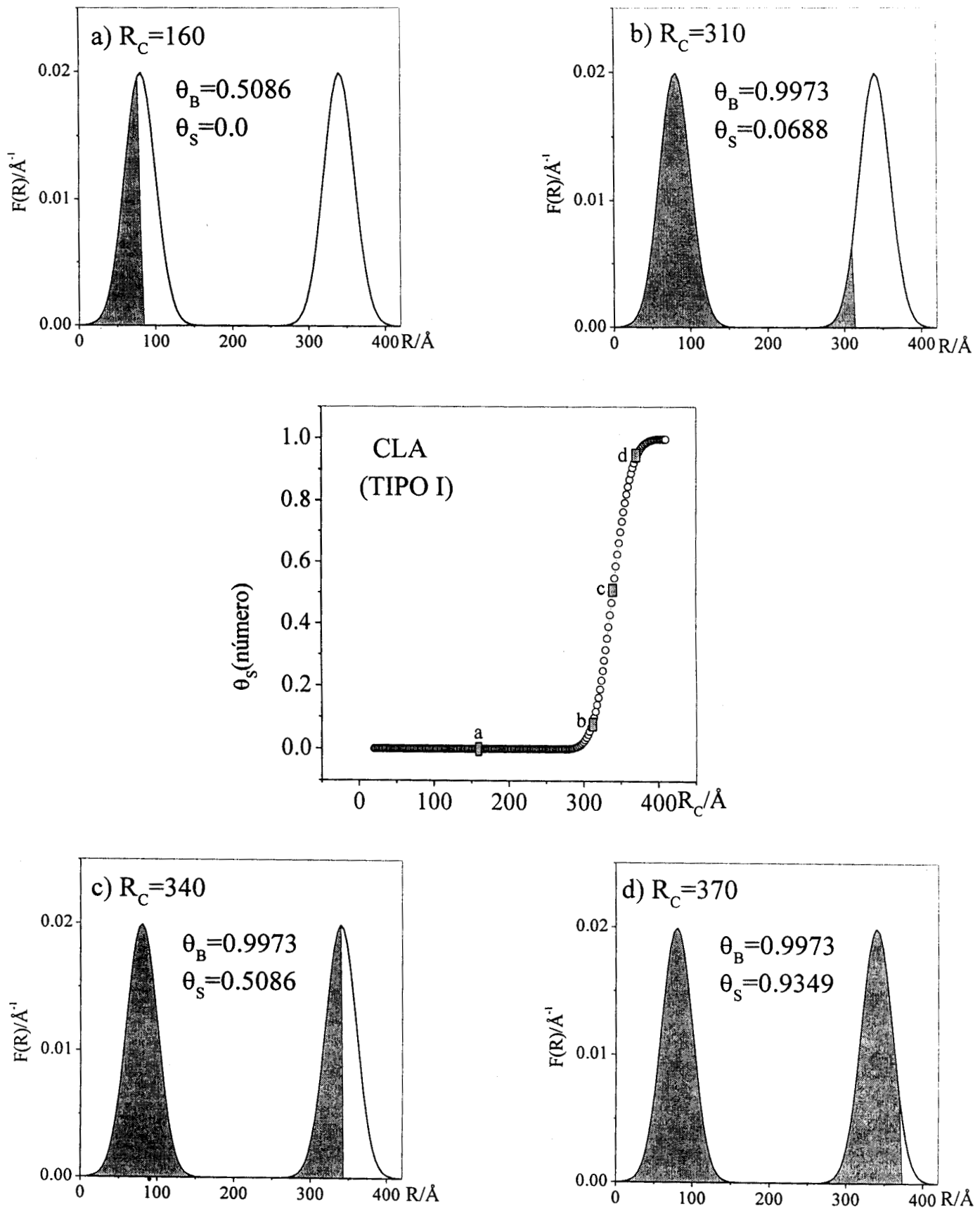


Fig. 4.1 Diagramas de compleción de dominios y CLA, mostrando la evolución en el llenado de condensado capilar, al aumentar R_c en la estructura tipo I. Con $RMB=80$, $RMS=340$, $\sigma_B=\sigma_S=60$, $\Omega=0$ y $C=4$.

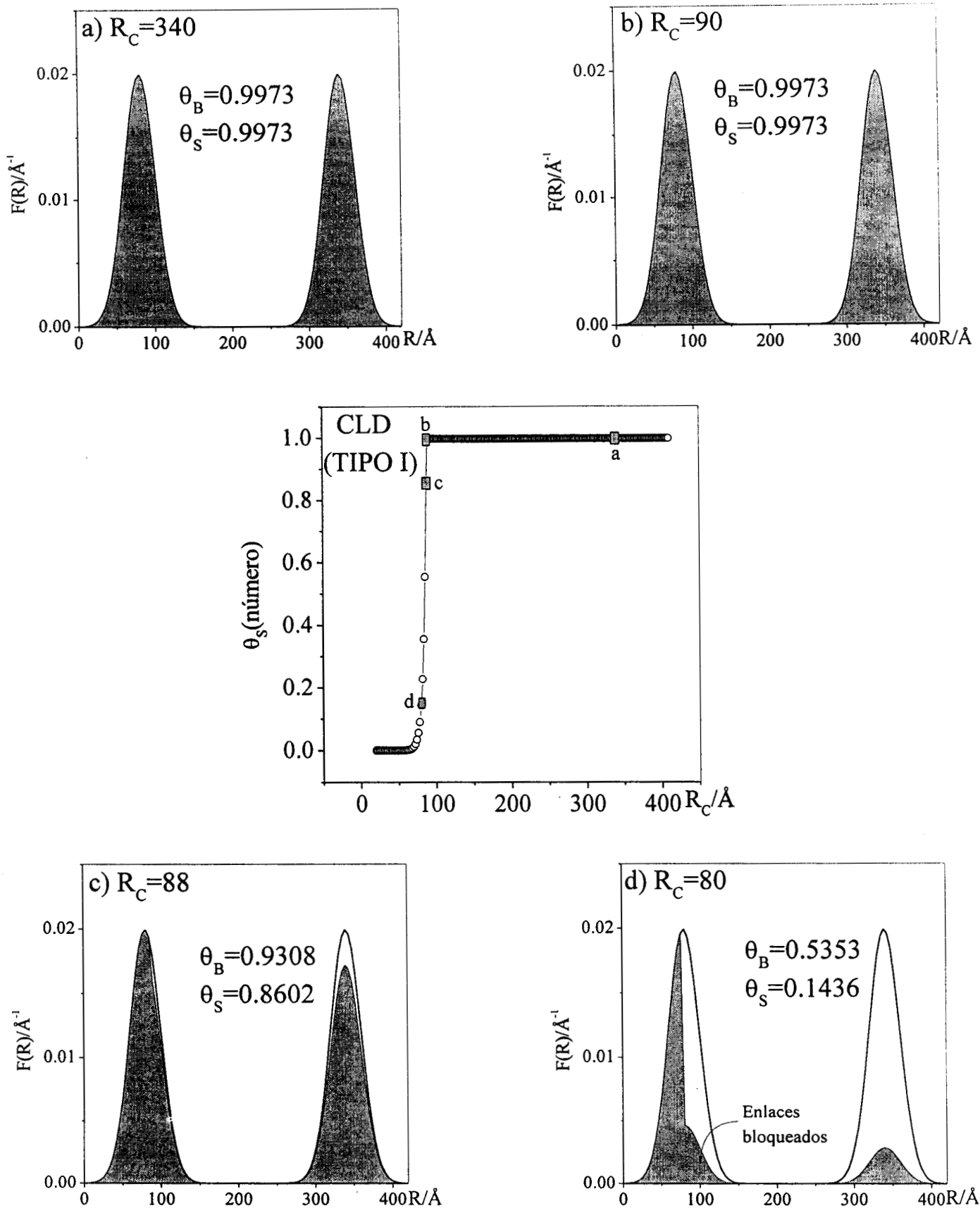


Fig. 4.2 Diagramas de compleción de dominios y CLD, mostrando la evolución en el vaciado de condensado capilar, al disminuir R_C en la estructura tipo I. Con $R_{MB}=80$, $R_{MS}=340$, $\sigma_B=\sigma_S=60$, $\Omega=0$ y $C=4$.

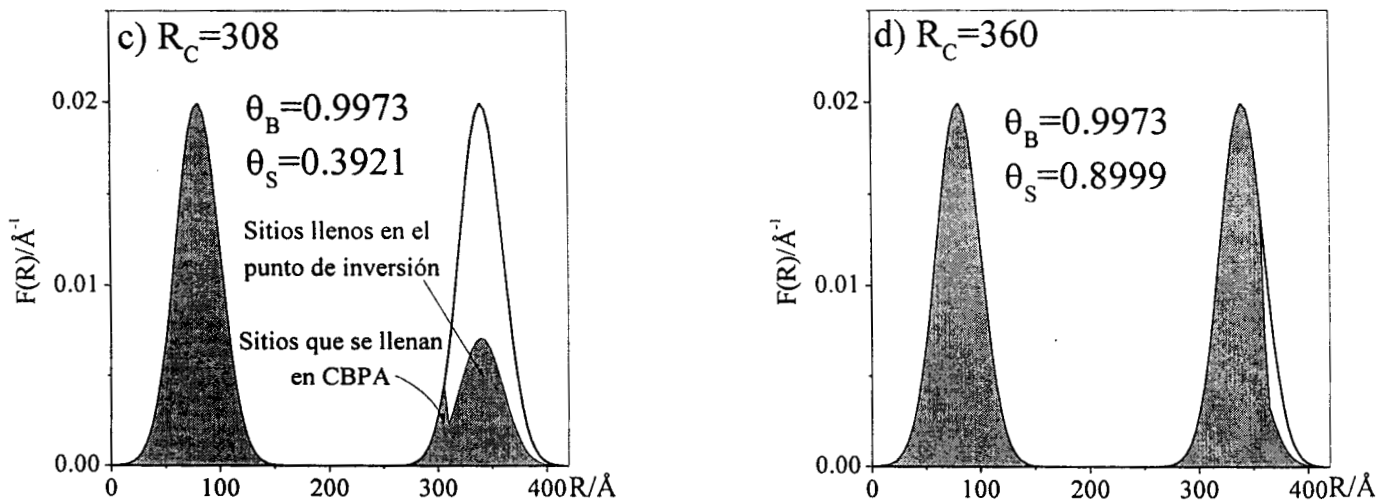
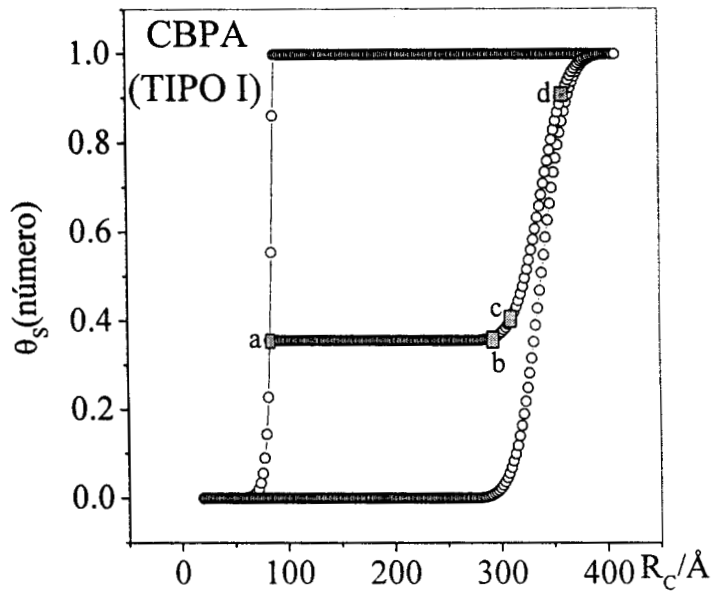
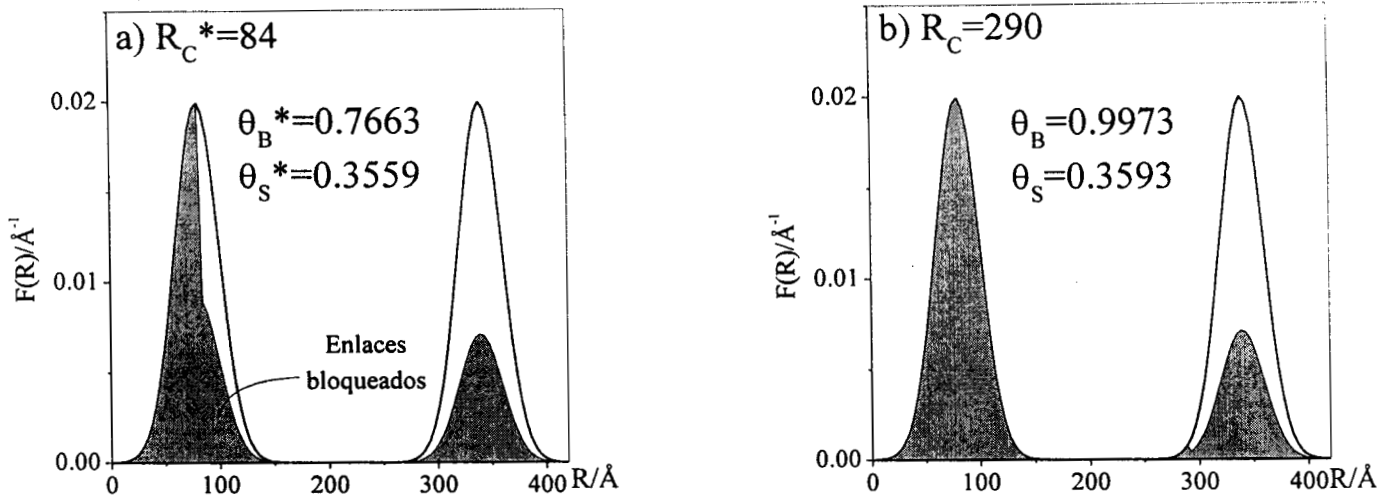


Fig. 4.3 Diagramas de compleción de dominios y CBPA, mostrando la evolución en el llenado de condensado capilar, al aumentar R_C en la estructura tipo I. Con $R_{MB}=80$, $R_{MS}=340$, $\sigma_B=\sigma_S=60$, $\Omega=0$ y $C=4$.

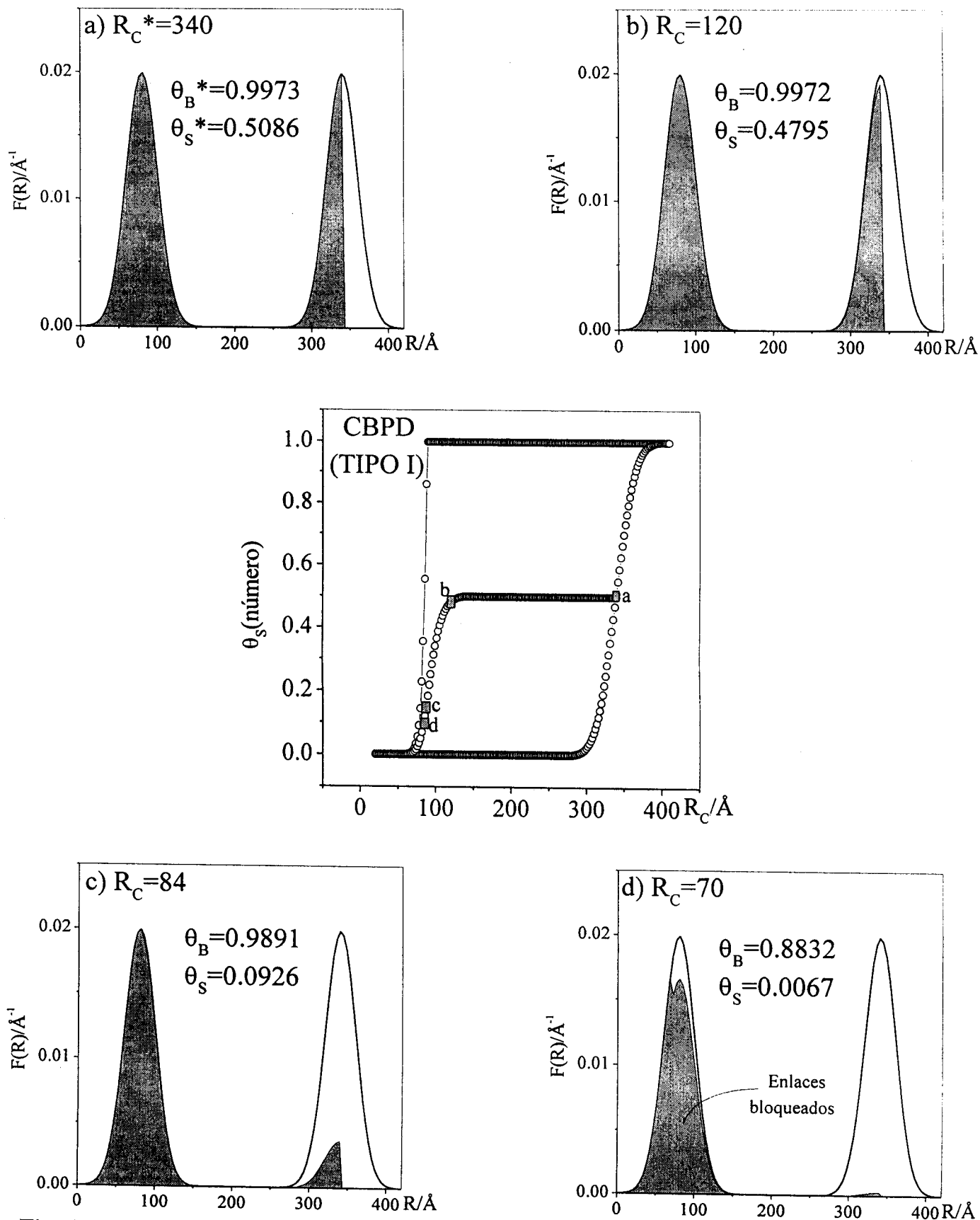


Fig. 4.4 Diagramas de compleción de dominios y CBPD, mostrando la evolución en el vaciado de condensado capilar al disminuir R_C en la estructura tipo I. Con $RMB=80$, $RMS=340$, $\sigma_B=\sigma_S=60$, $\Omega=0$ y $C=4$.

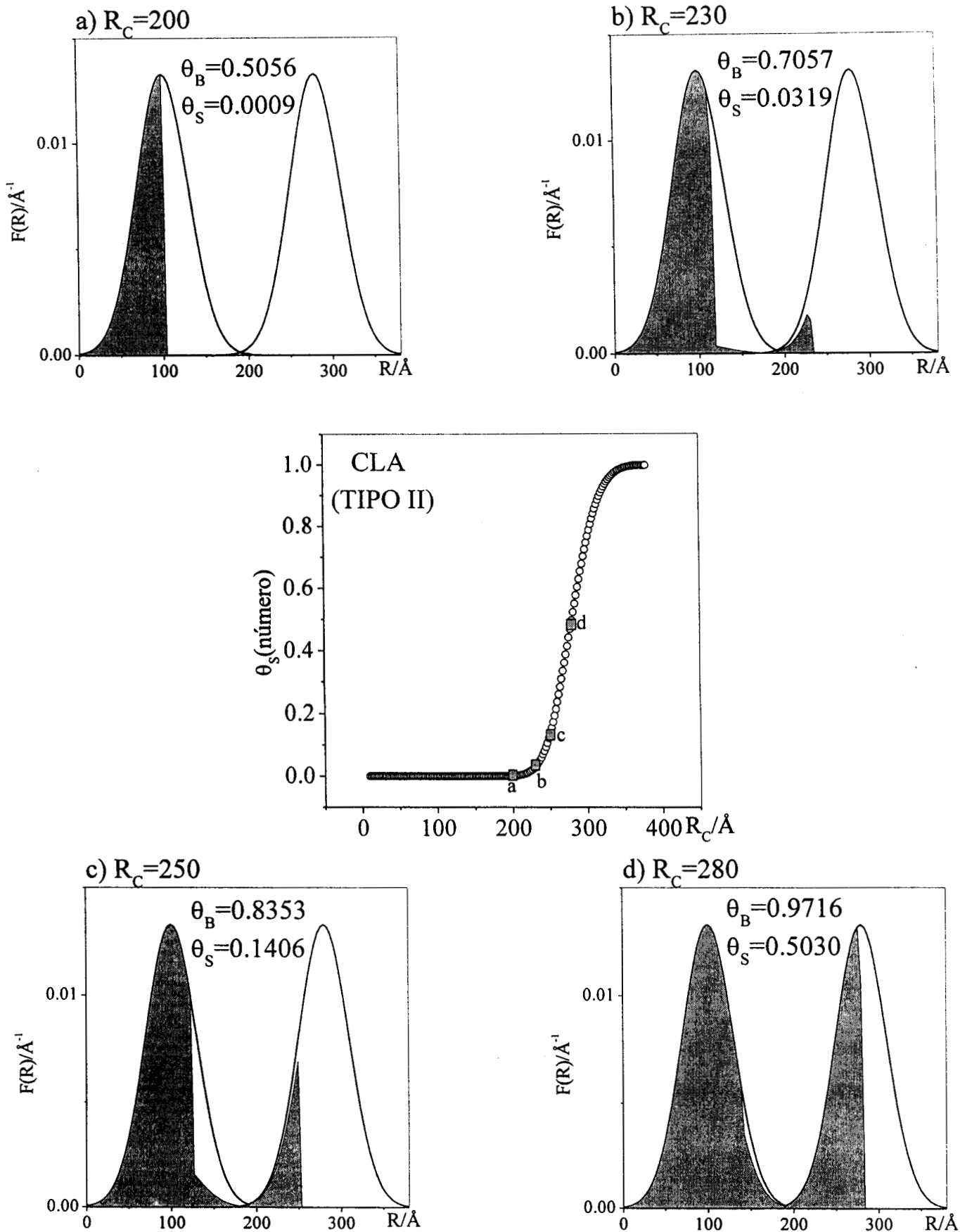


Fig. 4.5 Diagramas de compleción de dominios y CLA, mostrando la evolución en el llenado de condensado capilar, al aumentar R_c en la estructura tipo II. Con $RMB=100$, $RMS=280$, $\sigma_B=\sigma_S=90$, $\Omega=0$ y $C=4$.

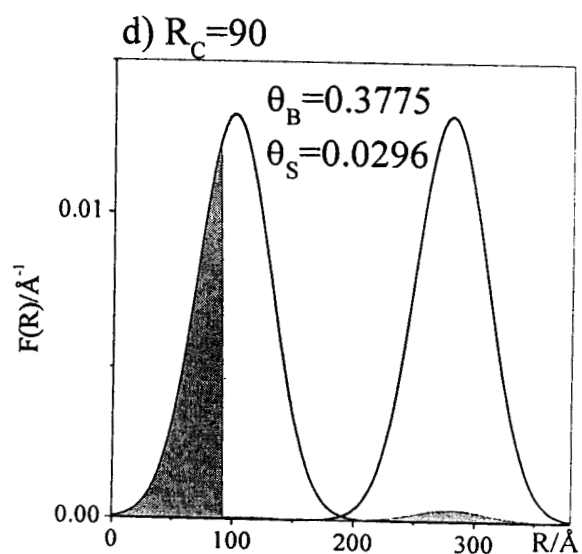
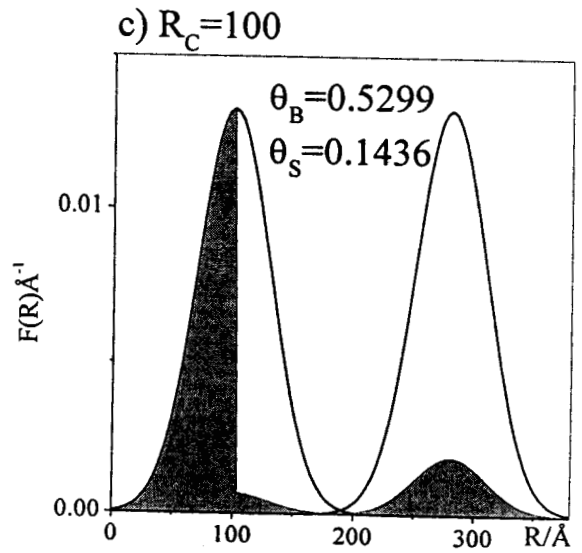
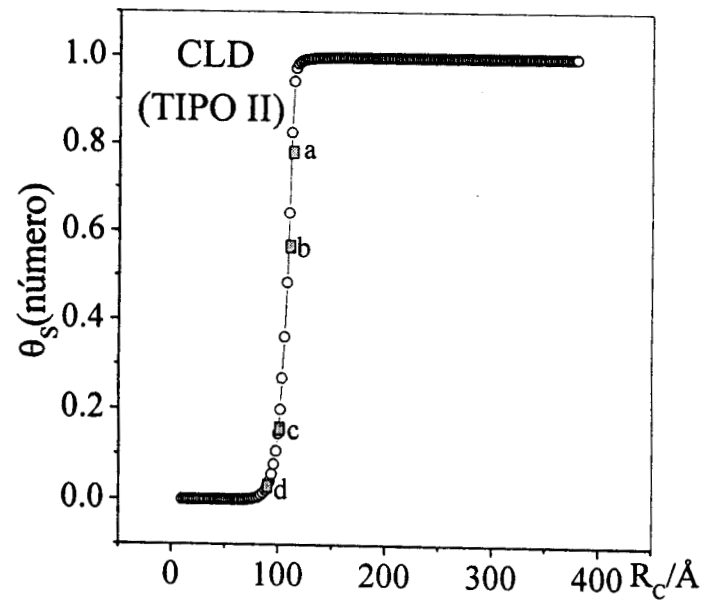
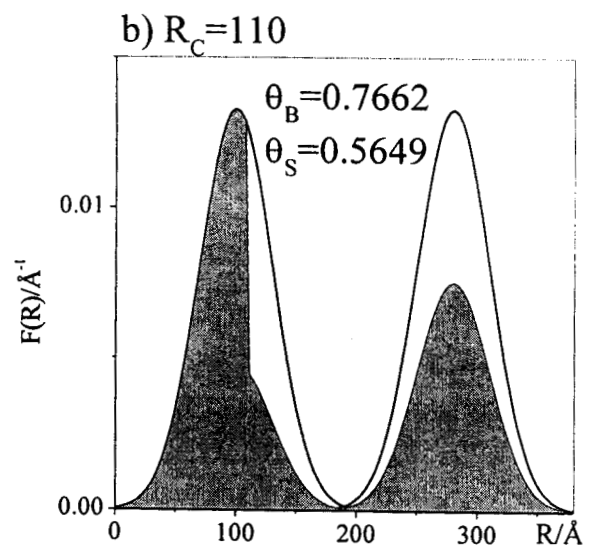
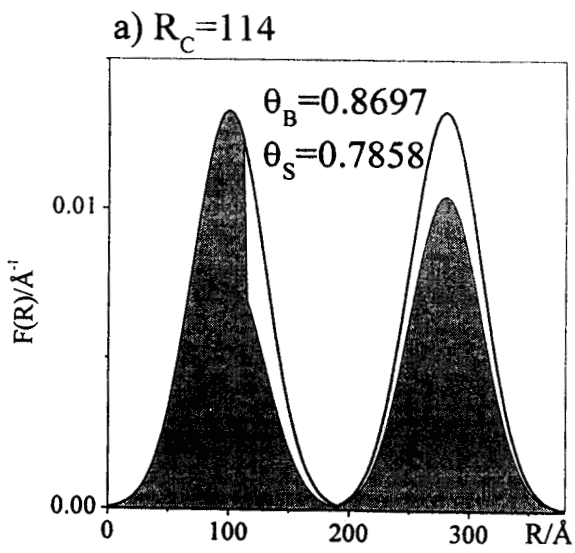


Fig. 4.6 Diagramas de compleción de dominios y CLD, mostrando la evolución en el vaciado de condensado capilar, al disminuir R_C en la estructura tipo II. Con $R_{MB}=100$, $RMS=280$, $\sigma_B=\sigma_S=90$, $\Omega=0$ y $C=4$.

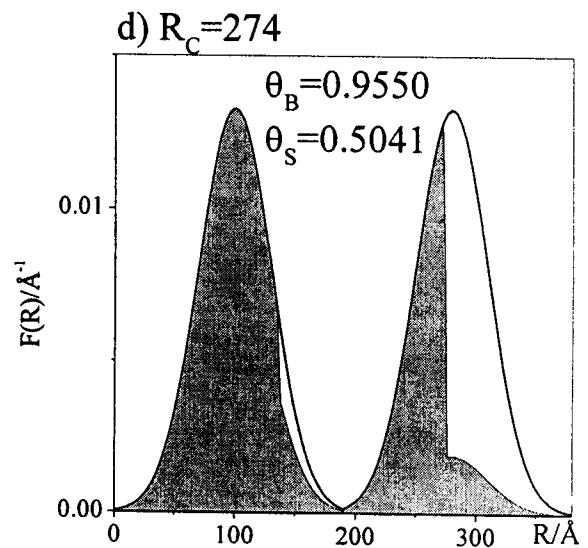
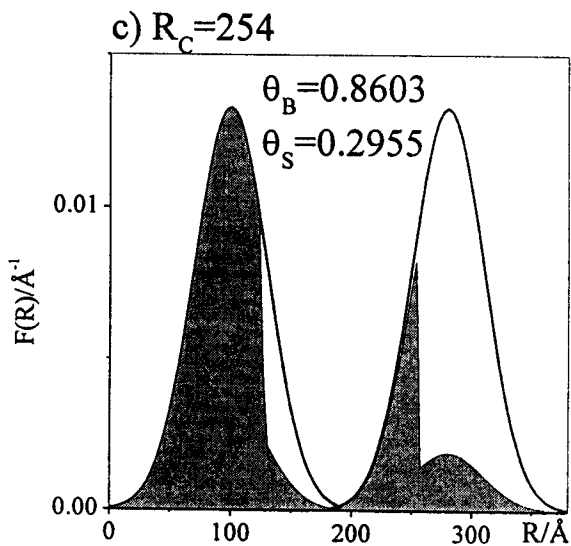
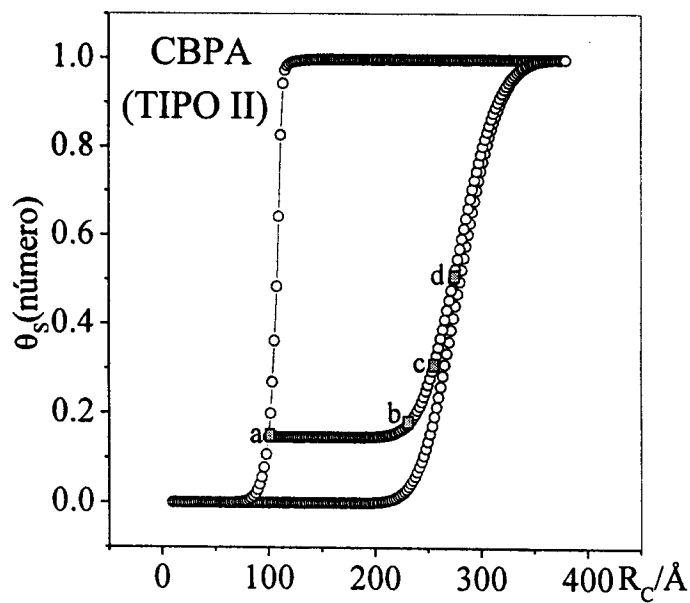
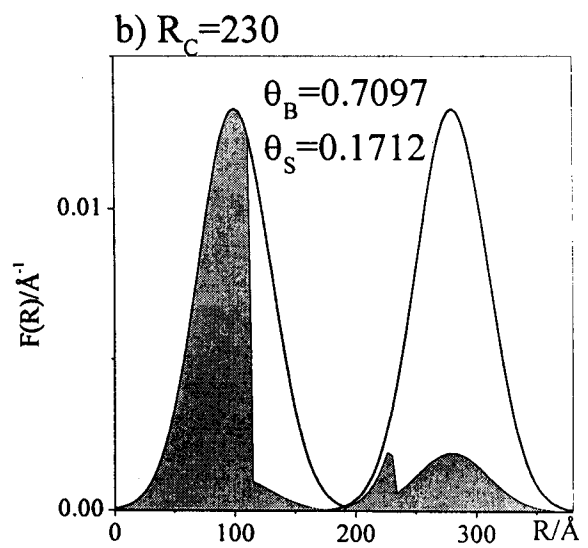
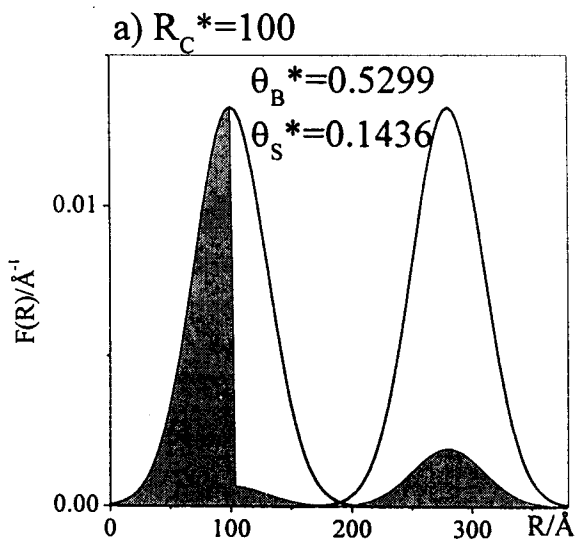


Fig. 4.7 Diagramas de compleción de dominios y CBPA, mostrando la evolución en el llenado de condensado capilar, al aumentar R_C en la estructura tipo II. Con $RMB=100$, $RMS=280$, $\sigma_B=\sigma_S=90$, $\Omega=0$ y $C=4$.

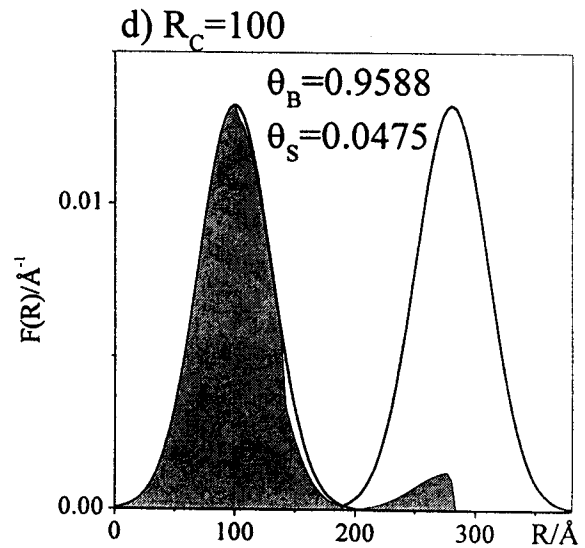
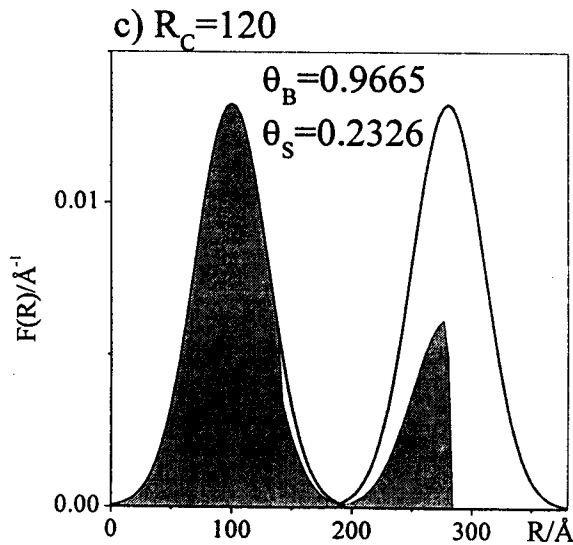
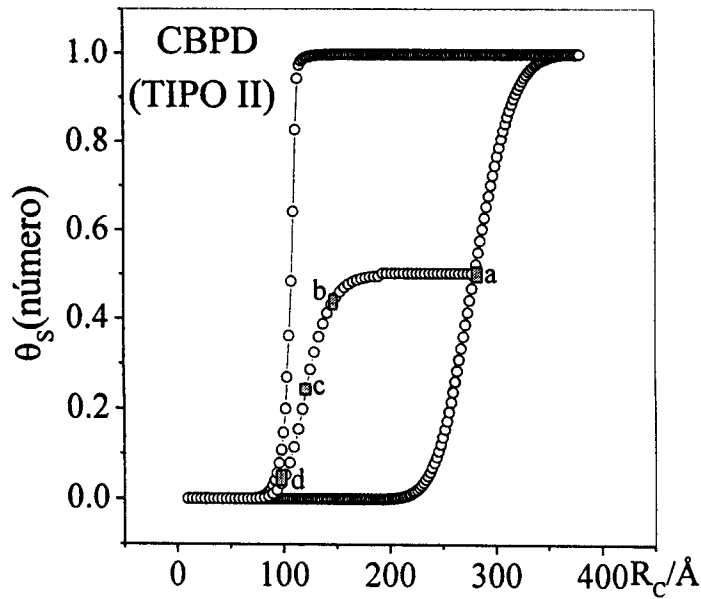
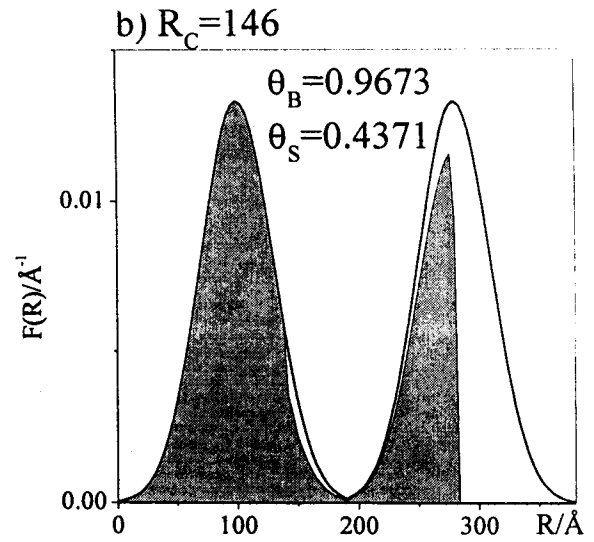
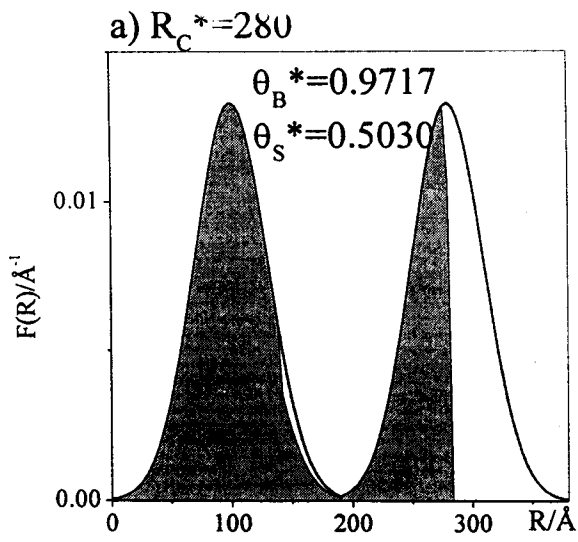


Fig. 4.8 Diagramas de compleción de dominios y CBPD, mostrando la evolución en el vaciado de condensado capilar, al disminuir R_C en la estructura tipo II. Con $R_{MB}=100$, $R_{MS}=280$, $\sigma_B = \sigma_s = 90$, $\Omega=0$ y $C=4$.

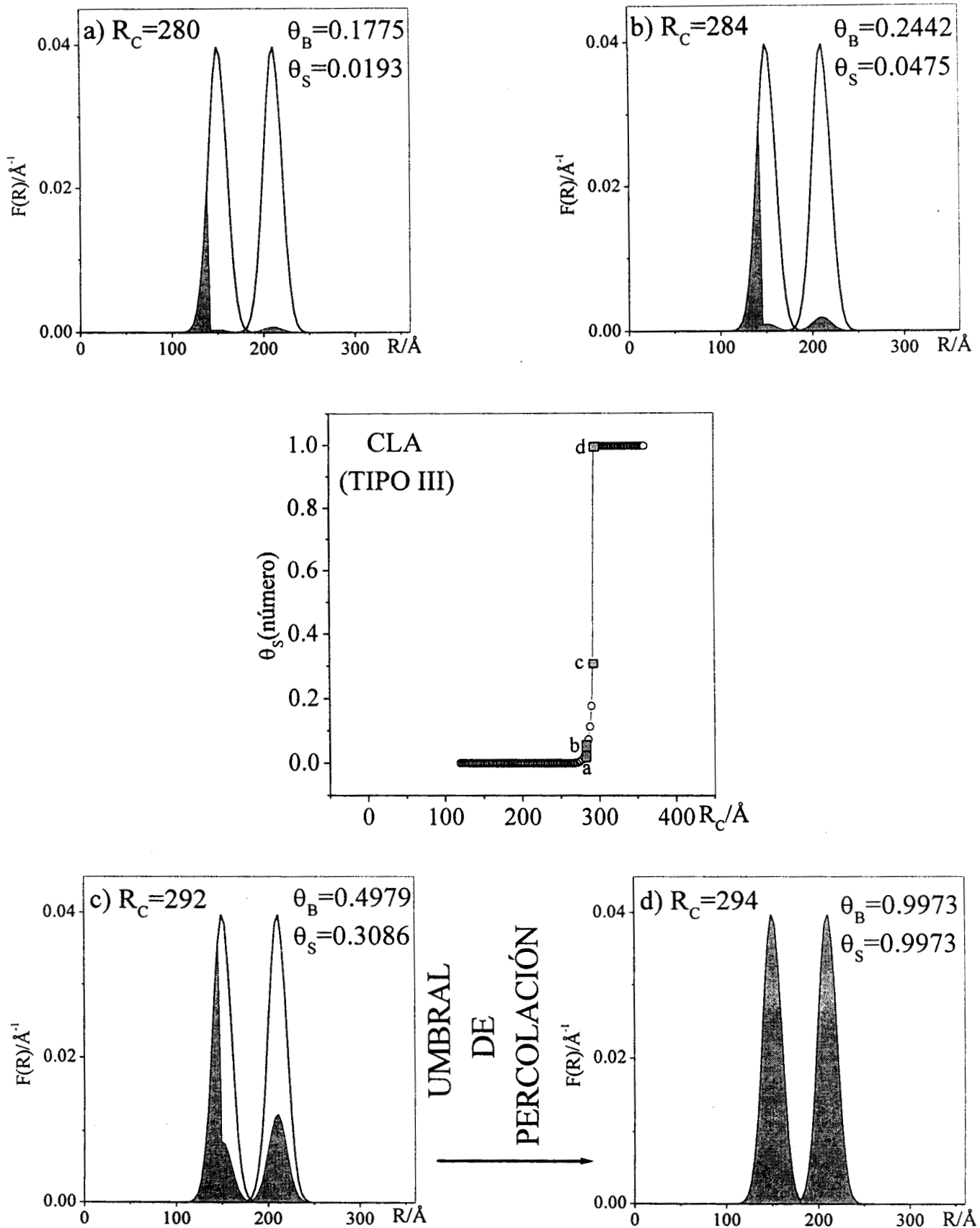


Fig. 4.9 Diagramas de compleción de dominios y CLA, mostrando la evolución en el llenado de condensado capilar, al aumentar R_C en la estructura tipo III. Con $RMB=150$, $RMS=210$, $\sigma_B=\sigma_S=30$, $\Omega=0$ y $C=4$.

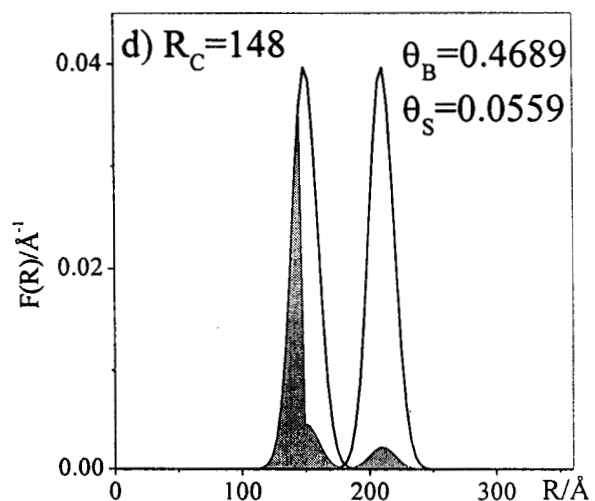
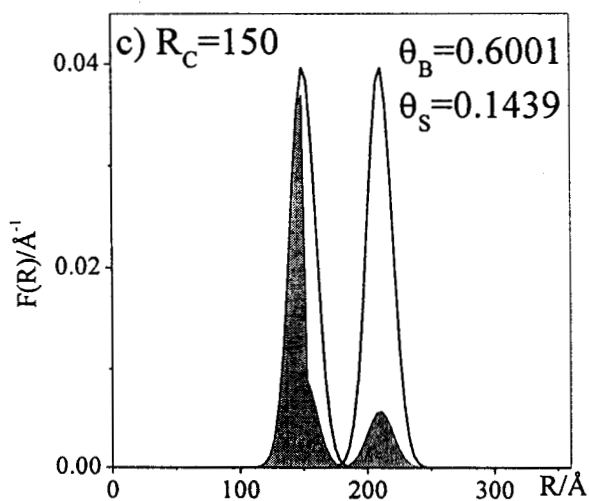
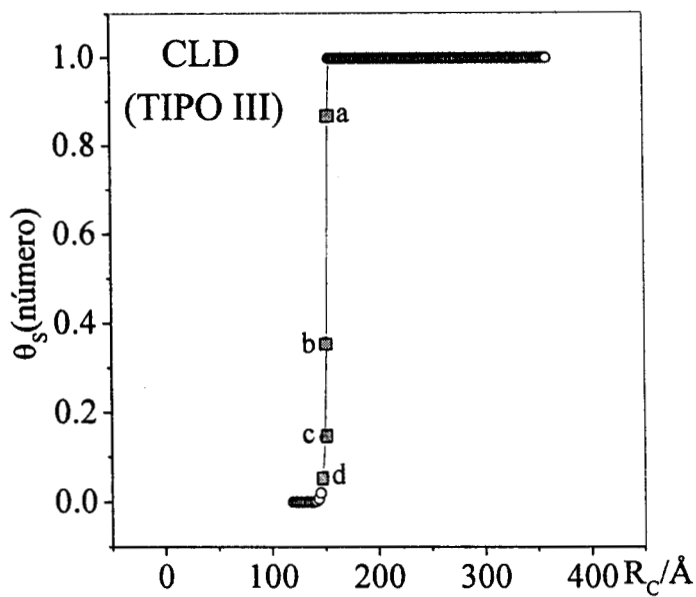
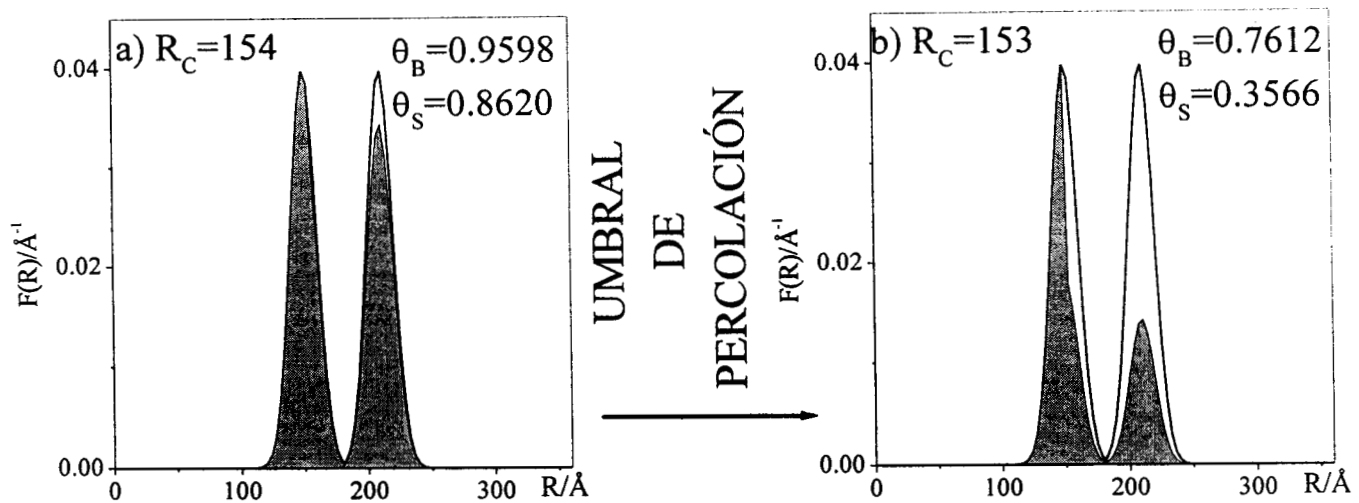


Fig. 4.10 Diagramas de complejión de dominios y CLD, mostrando la evolución en el vaciado de condensado capilar, al disminuir R_C en la estructura tipo III. Con $R_{MB}=150$, $R_{MS}=210$, $\sigma_B=\sigma_S=30$, $\Omega=0$ y $C=4$.

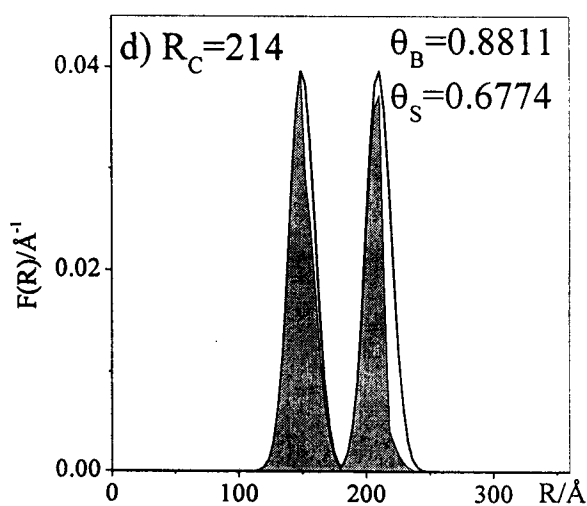
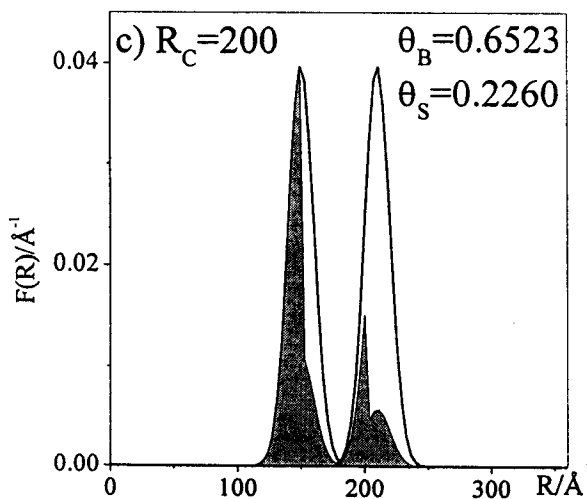
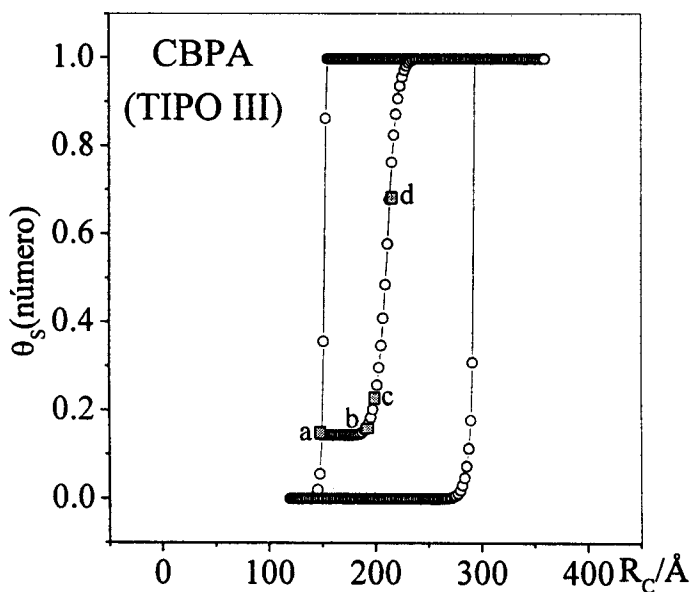
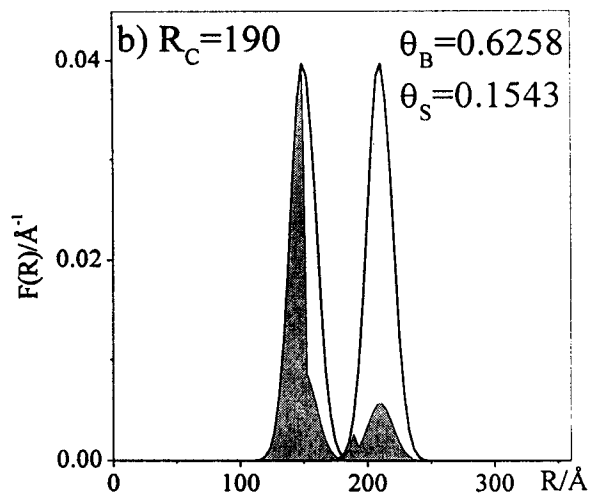
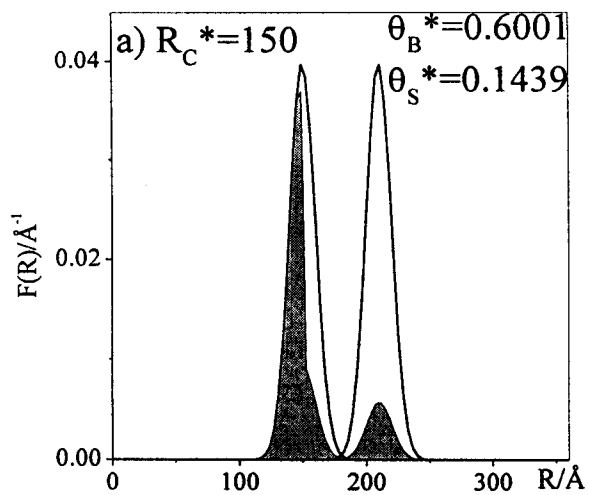


Fig. 4.11 Diagramas de compleción de dominios y CBPA, mostrando la evolución en el llenado de condensado capilar, al aumentar R_C en la estructura tipo III. Con $R_{MB}=150$, $RMS=210$, $\sigma_B=\sigma_S=30$, $\Omega=0$ y $C=4$.

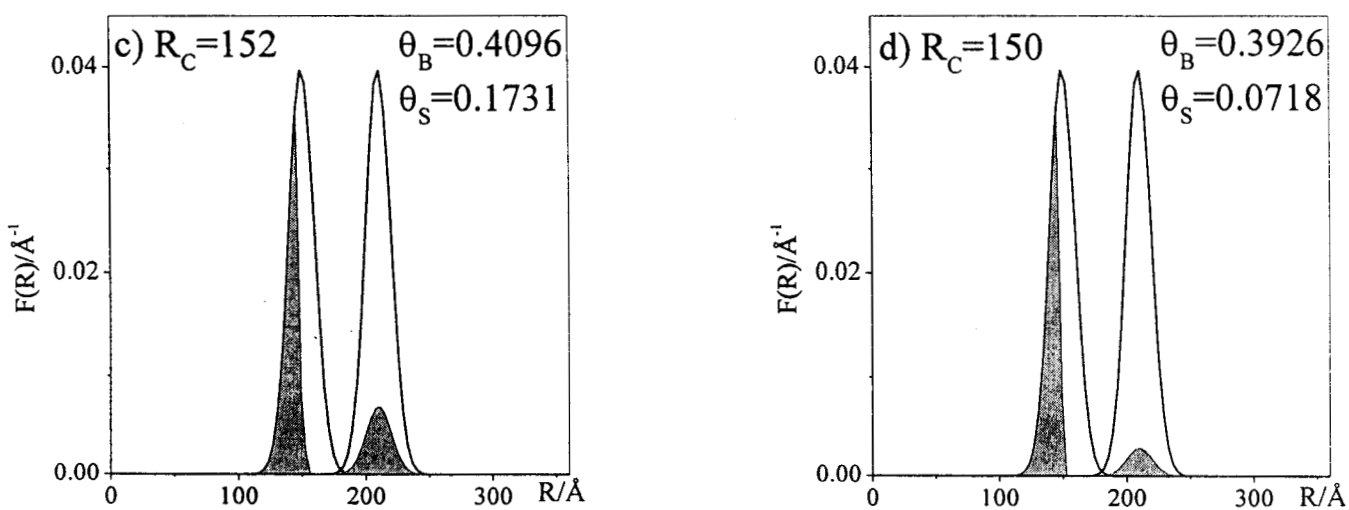
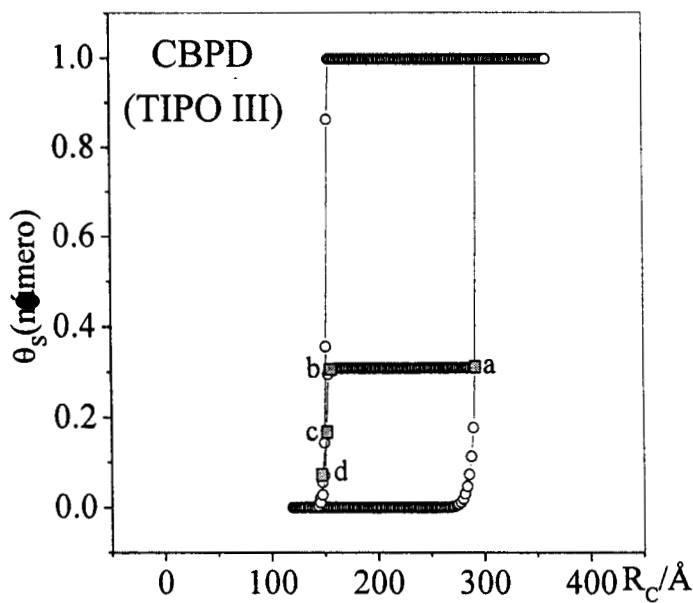
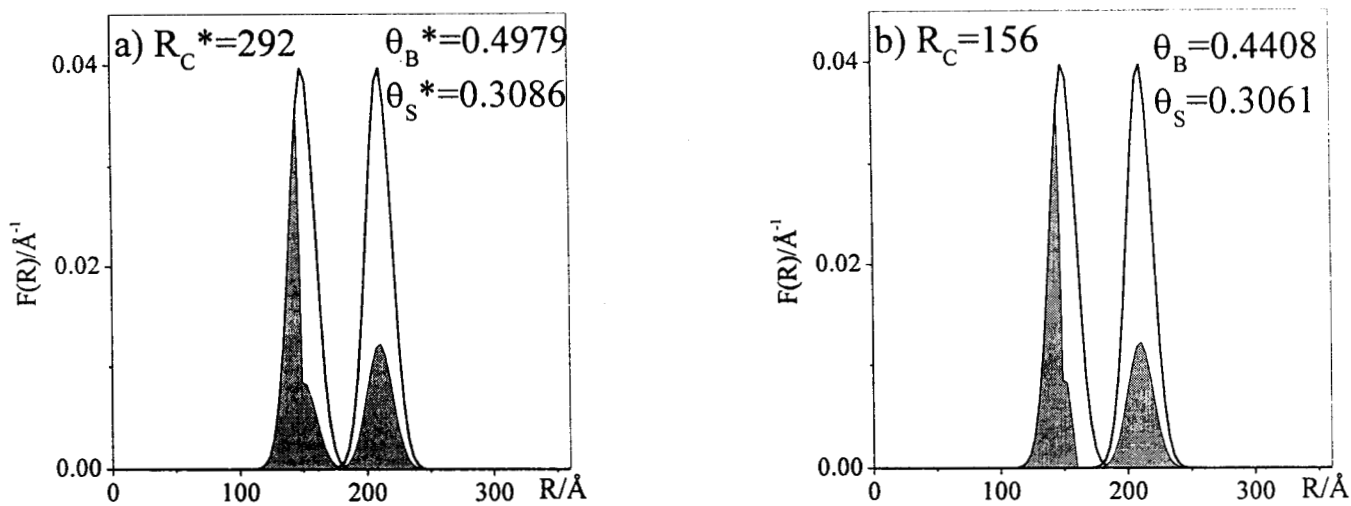


Fig. 4.12 Diagramas de compleción de dominios y CBPD, mostrando la evolución en el vaciado de condensado capilar, al disminuir R_C en la estructura tipo III. Con $RMB=150$, $RMS=210$, $\sigma_B=\sigma_S=30$, $\Omega=0$ y $C=4$.

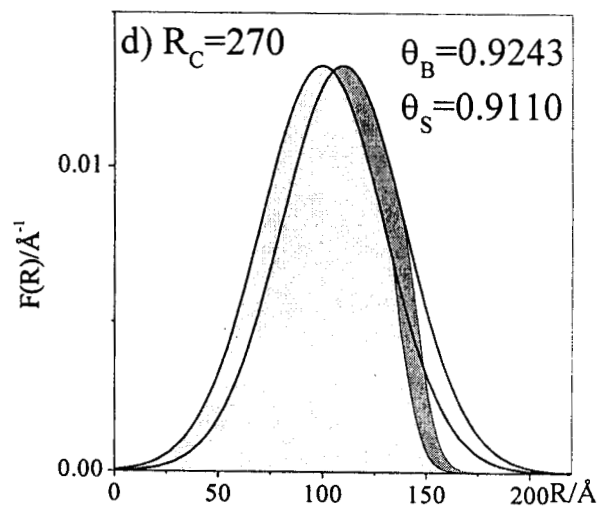
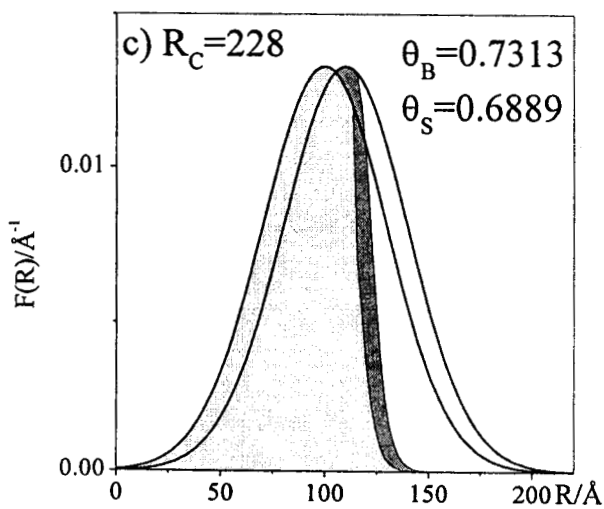
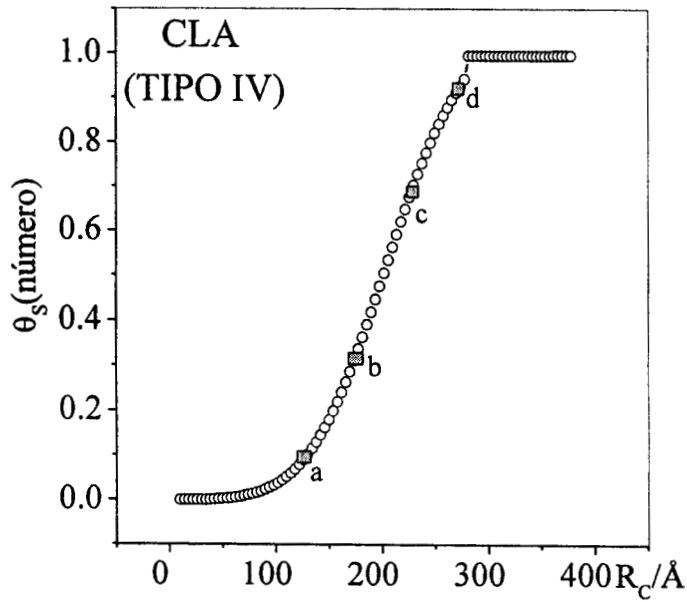
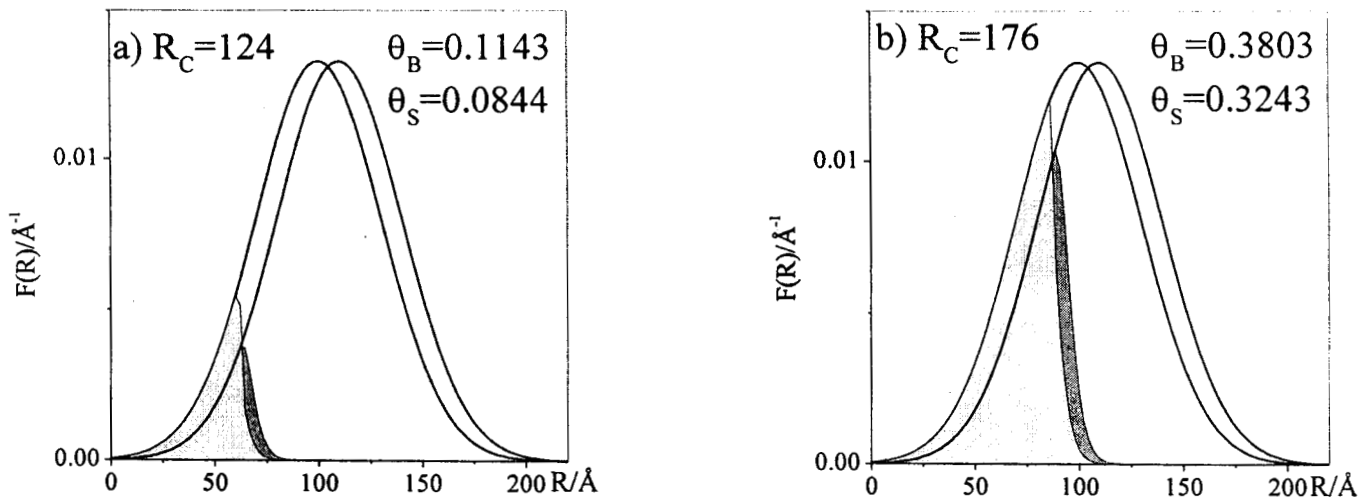


Fig. 4.13 Diagramas de compleción de dominios y CLA, mostrando la evolución en el llenado de condensado capilar, al aumentar R_C en la estructura tipo IV. Con $R_{MB}=100$, $RMS=110$, $\sigma_B=\sigma_S=90$, $\Omega=0.86$ y $C=4$.

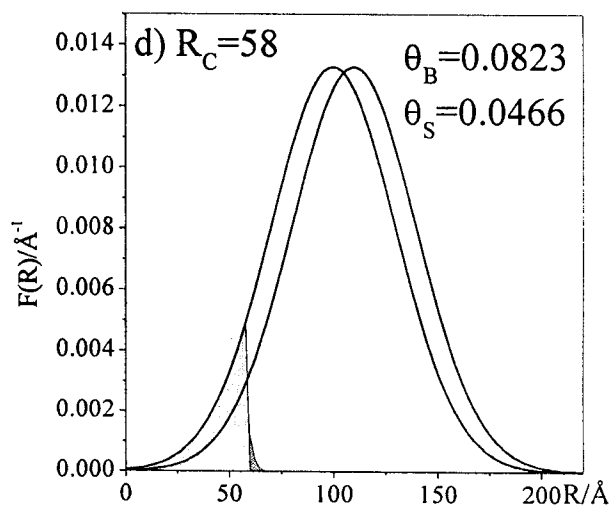
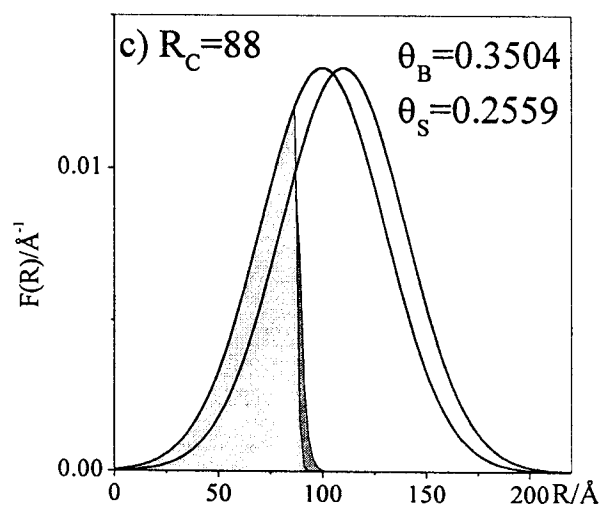
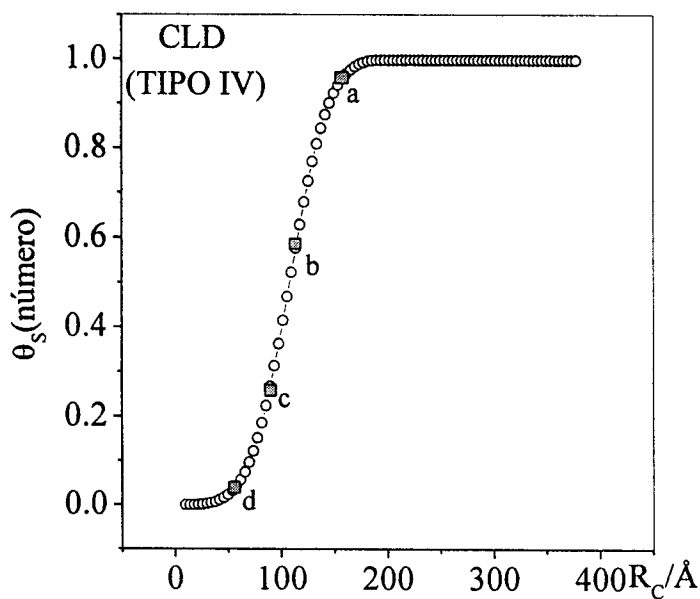
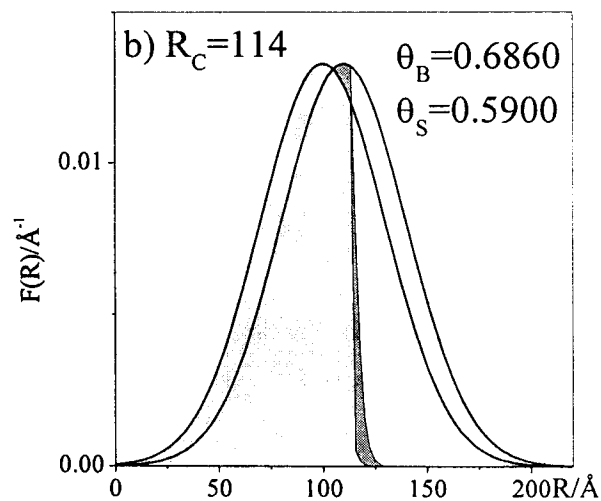
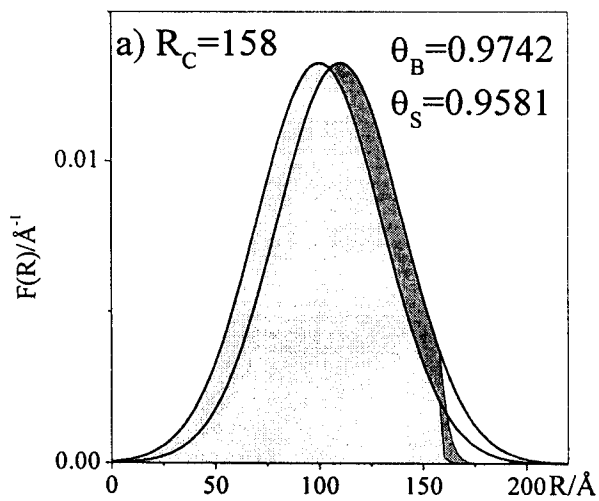


Fig. 4.14 Diagramas de compleción de dominios y CLD, mostrando la evolución en el vaciado de condensado capilar, al disminuir R_C en la estructura tipo IV. Con $RMB=100$, $RMS=110$, $\sigma_B=\sigma_S=90$, $\Omega=0.86$ y $C=4$.

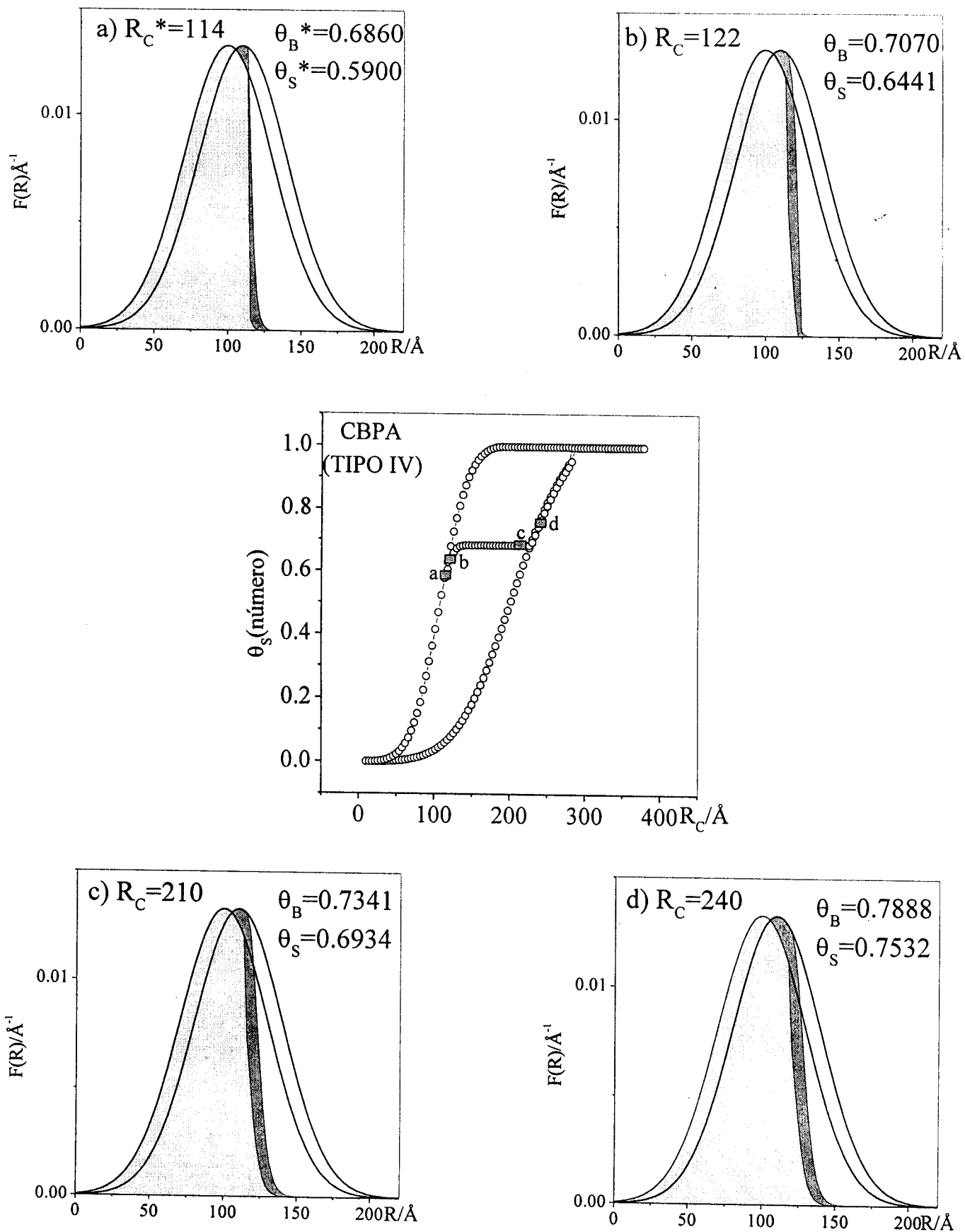


Fig. 4.15 Diagramas de compleción de dominios y CBPA, mostrando la evolución en el llenado de condensado capilar, al aumentar R_C en la estructura tipo IV. Con $R_{MB}=100$, $R_{MS}=110$, $\sigma_B=\sigma_S=90$, $\Omega=0.86$ y $C=4$.

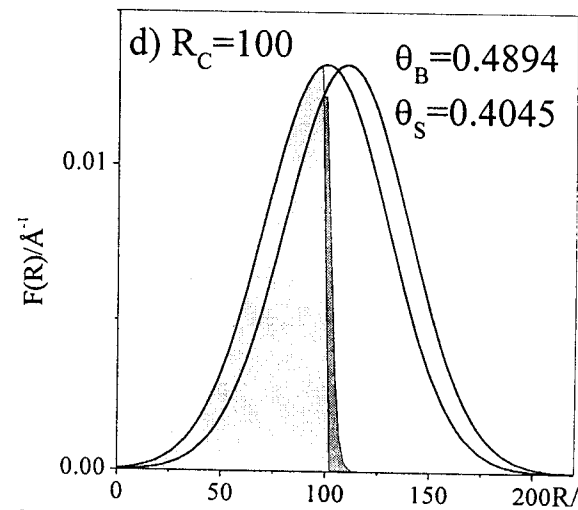
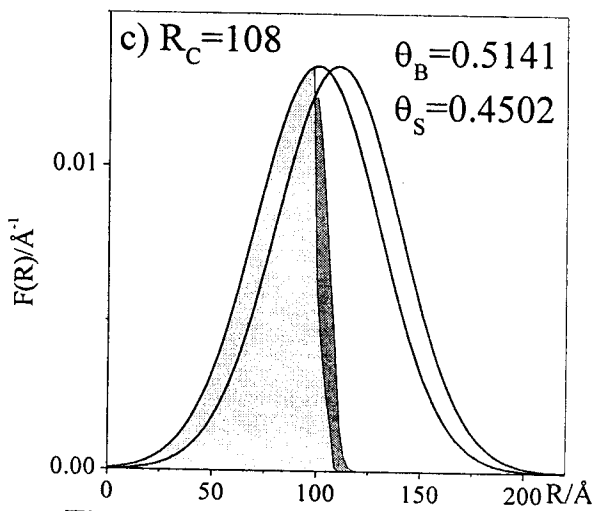
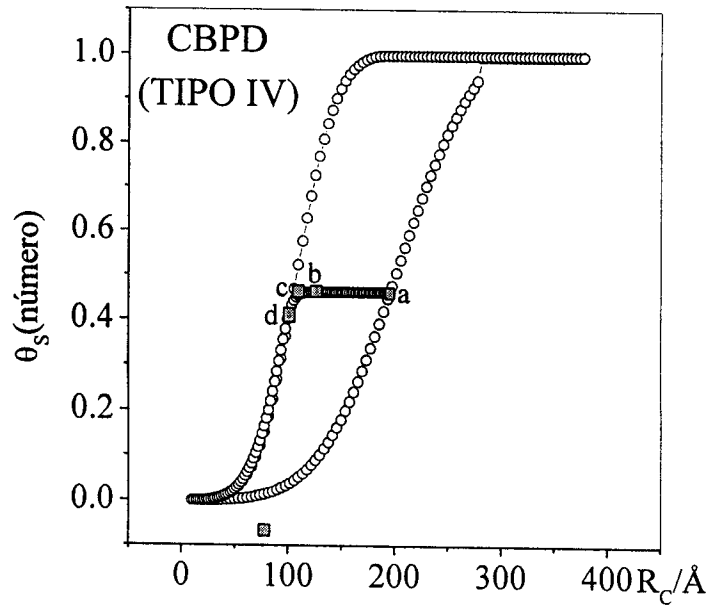
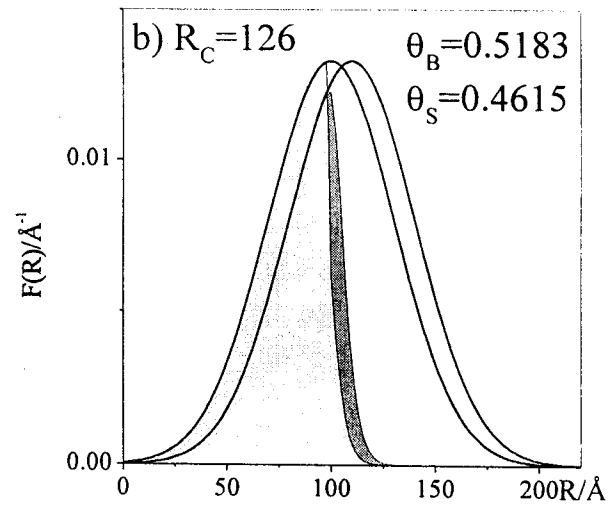
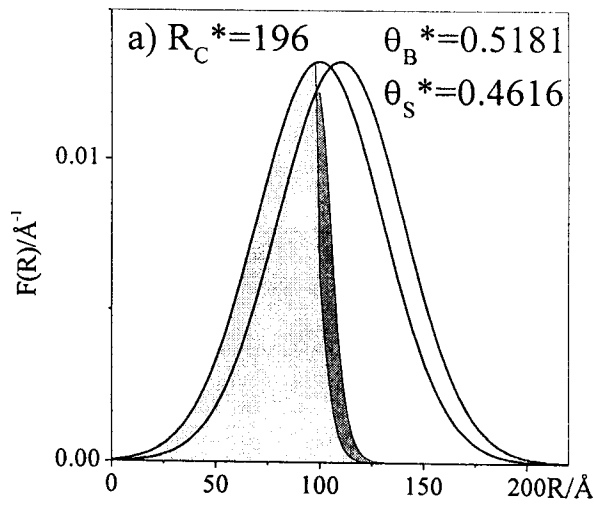


Fig. 4.16 Diagramas de compleción de dominios y CBPD, mostrando la evolución en el vaciado de condensado capilar, al disminuir R_C en la estructura tipo IV. Con $R_{MB}=100$, $R_{MS}=110$, $\sigma_B=\sigma_S=90$, $\Omega=0.86$ y $C=4$.

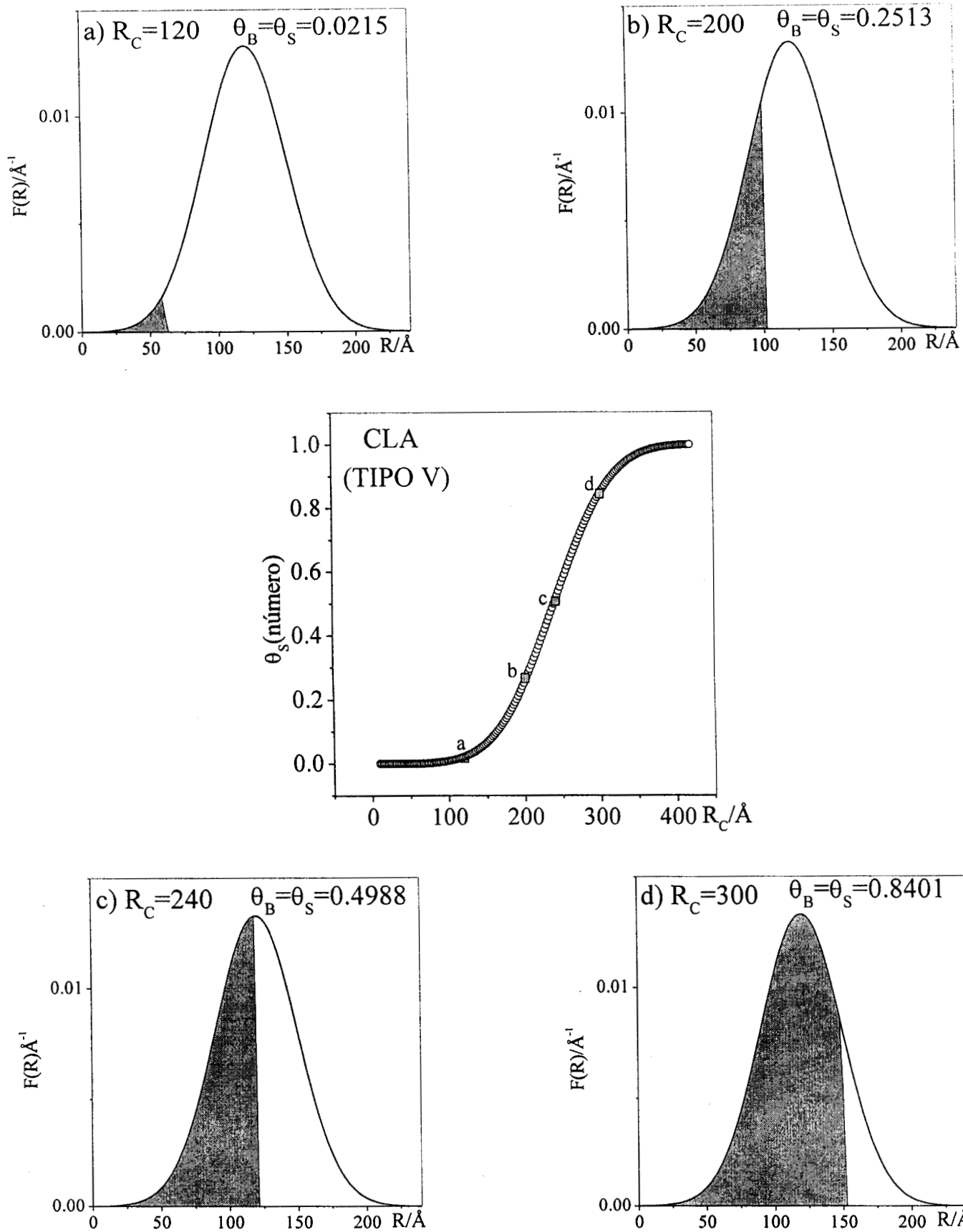


Fig. 4.17 Diagramas de complejón de dominios y CLA, mostrando la evolución en el llenado de condensado capilar, al aumentar R_C en la estructura tipo V. Con $R_{MB}=R_{MS}=120$, $\sigma_B=\sigma_S=90$, $\Omega=1.0$ y $C=4$.

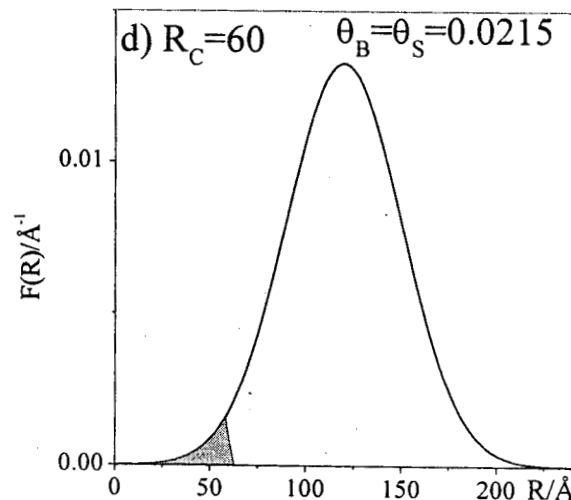
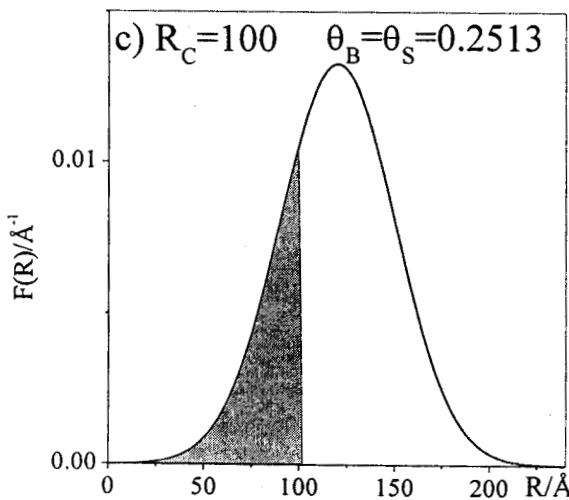
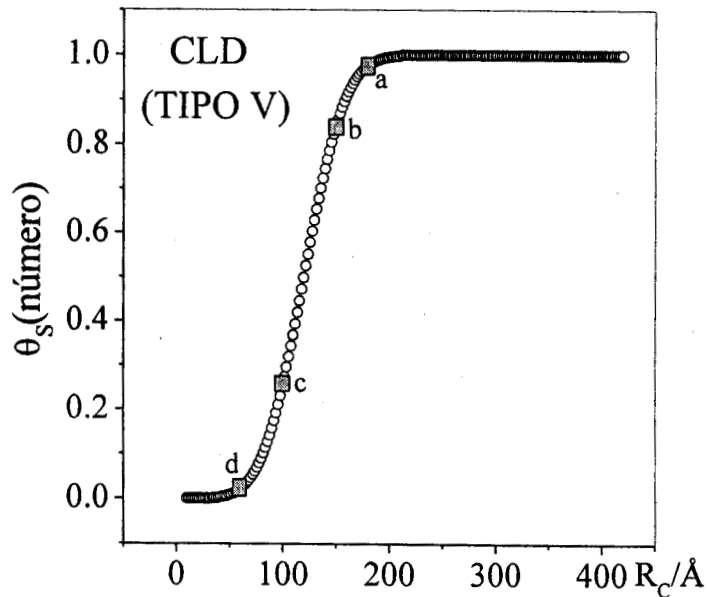
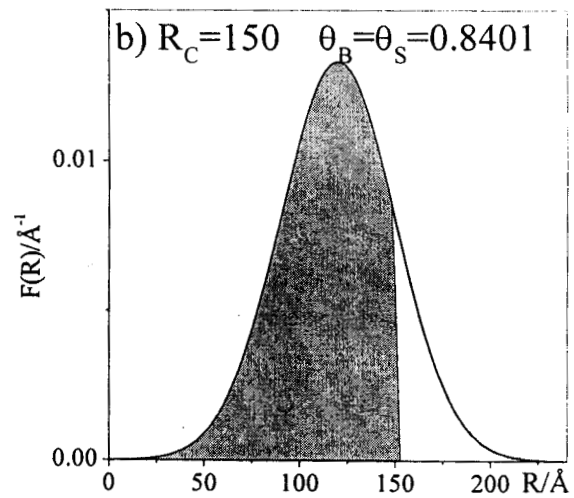
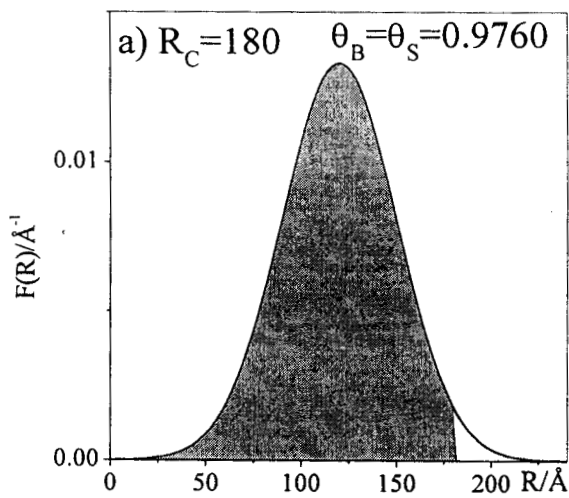


Fig. 4.18 Diagramas de compleción de dominios y CLD, mostrando la evolución en el vaciado de condensado capilar, al disminuir R_C en la estructura tipo V. Con $R_{MB}=R_{MS}=120$, $\sigma_B=\sigma_S=90$, $\Omega=1.0$ y $C=4$.

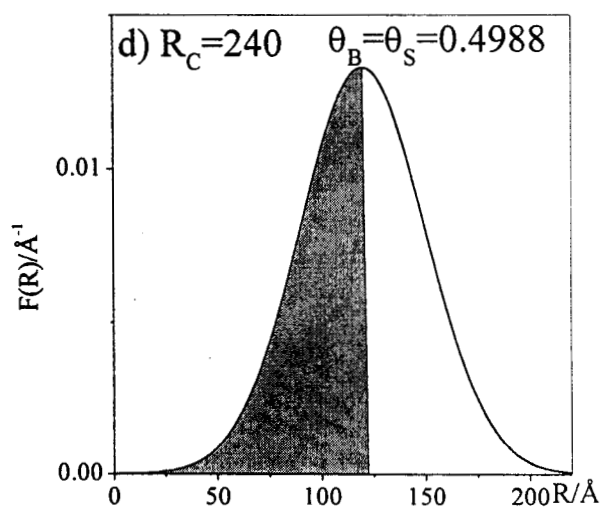
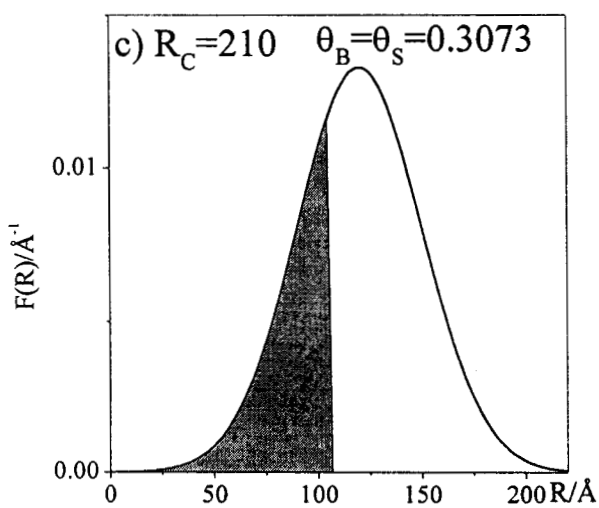
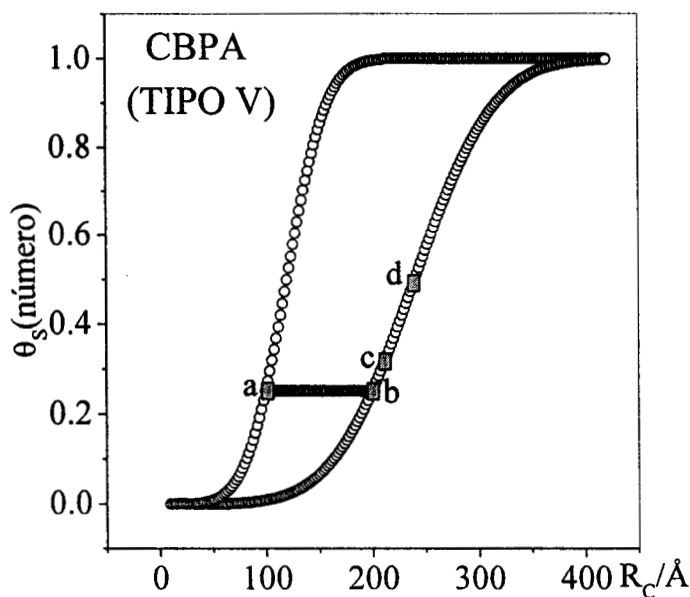
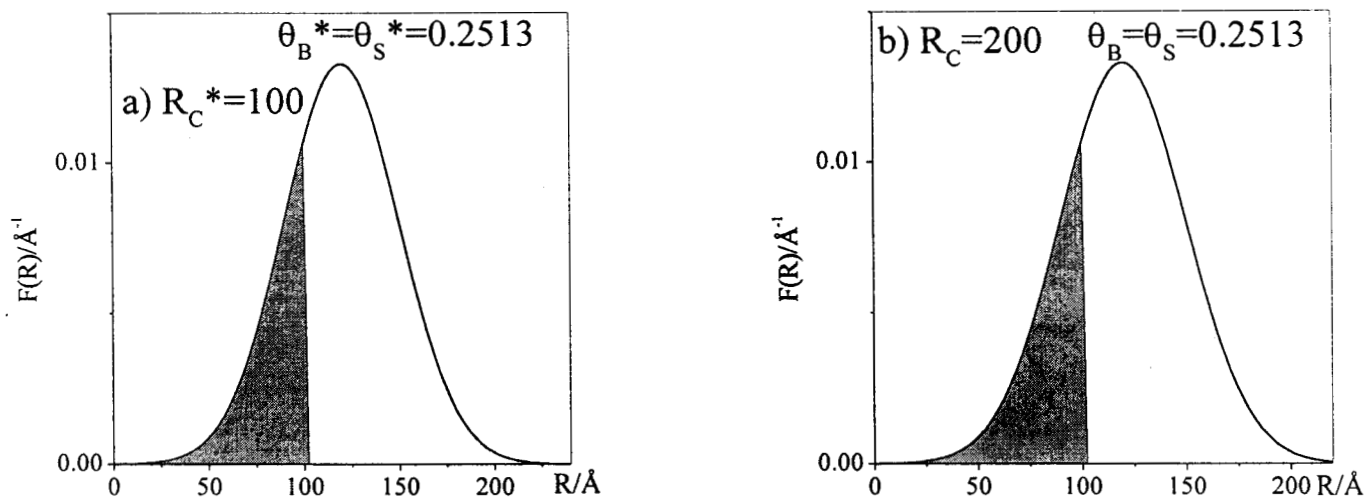


Fig. 4.19 Diagramas de compleción de dominios y CBPA, mostrando la evolución en el llenado de condensado capilar, al aumentar R_C en la estructura tipo V. Con $R_{MB} = R_{MS} = 120$, $\sigma_B = \sigma_S = 90$, $\Omega = 1.0$ y $C = 4$.

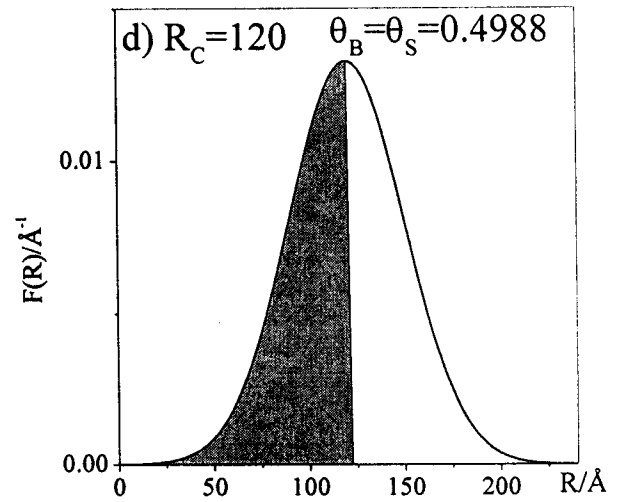
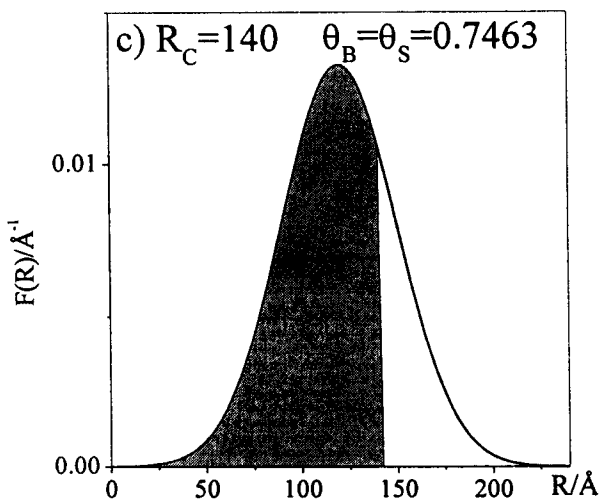
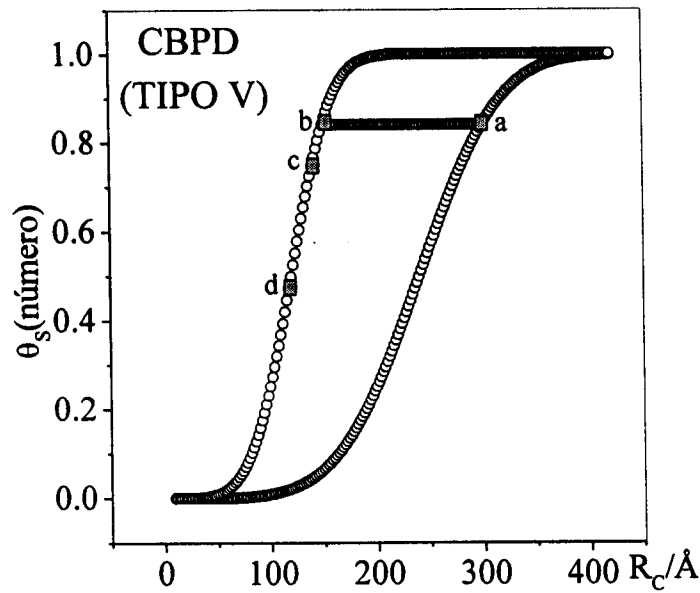
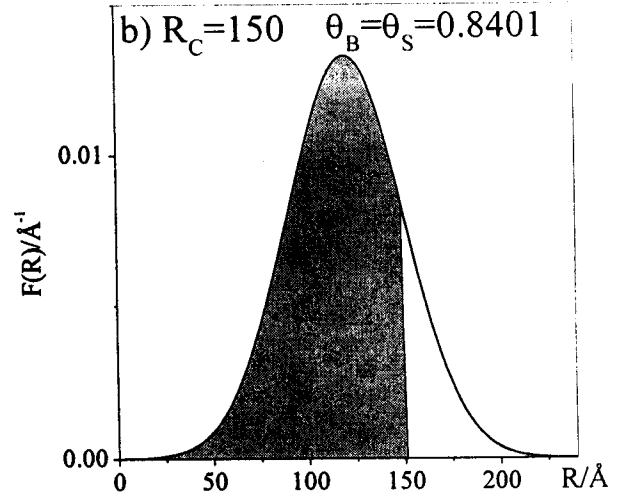
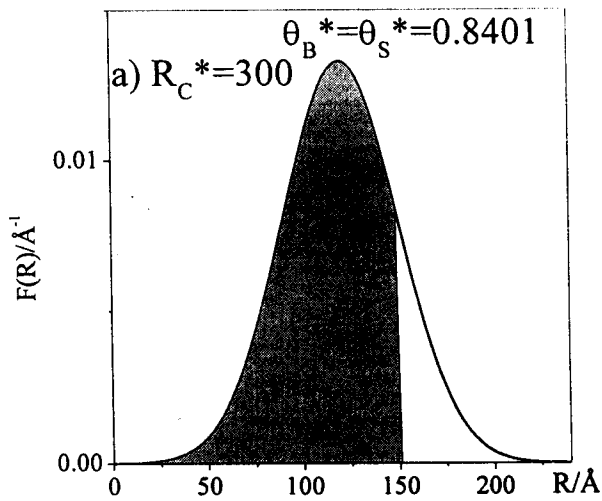


Fig. 4.20 Diagramas de compleción de dominios y CBPD, mostrando la evolución en el vaciado de condensado capilar, al disminuir R_C en la estructura tipo V. Con $R_{MB} = R_{MS} = 120$, $\sigma_B = \sigma_S = 90$, $\Omega = 1.0$ y $C = 4$.

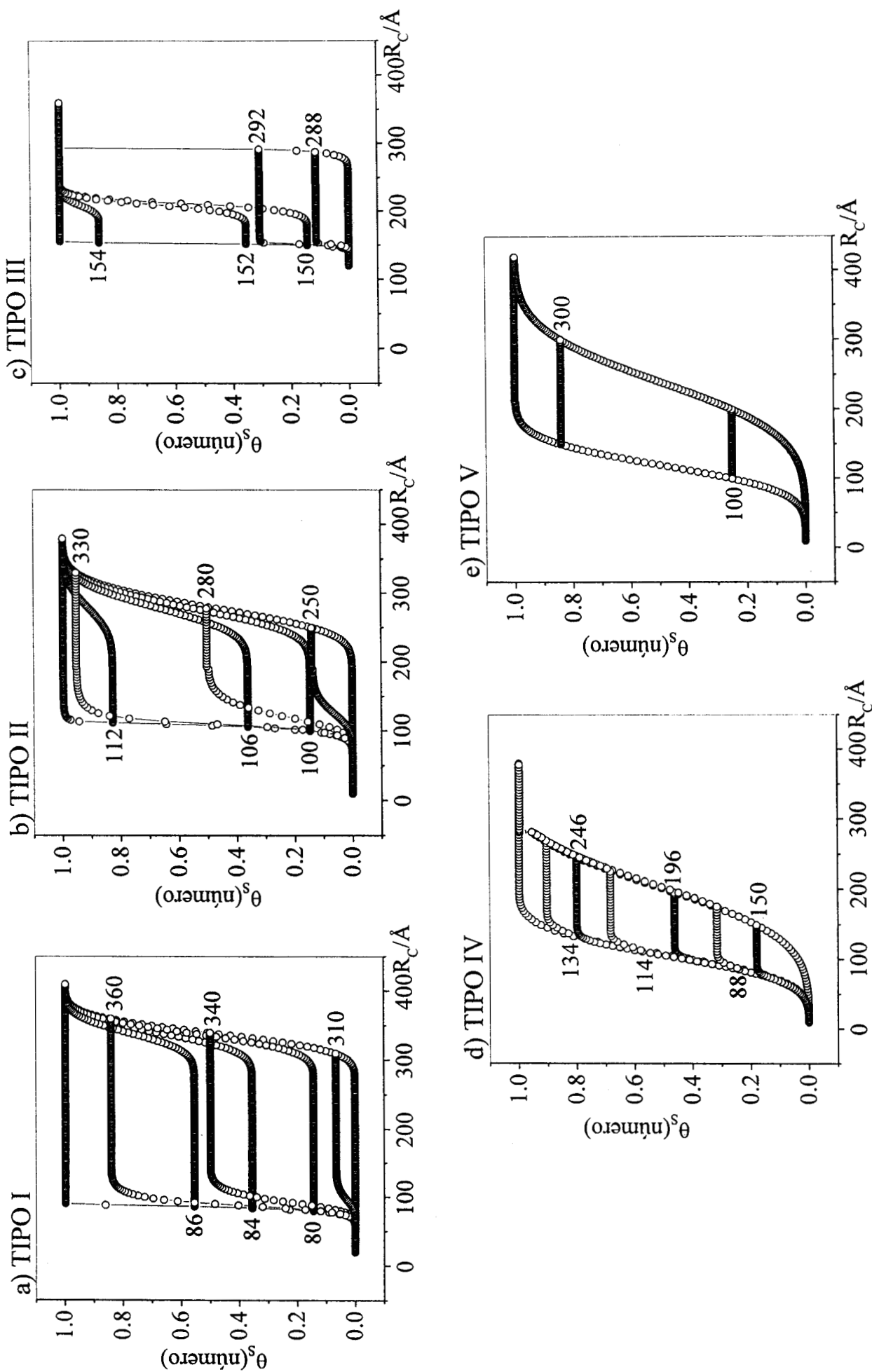


Fig. 4.21 Curvas limite y de barrido, para los cinco tipos de estructuras porosas con conectividad constante $C=4$: a) $RMB=80$, $RMS=340$, $\sigma_B=\sigma_S=60$ y $\Omega=0$; b) $RMB=100$, $RMS=280$, $\sigma_B=\sigma_S=90$ y $\Omega=0$; c) $RMB=150$, $RMS=210$, $\sigma_S=\sigma_B=30$ y $\Omega=0$; d) $RMB=100$, $RMS=110$, $\sigma_B=\sigma_S=90$ y $\Omega=0.86$; y e) $RMB=RMS=120$, $\sigma_B=\sigma_S=90$ y $\Omega=1$.

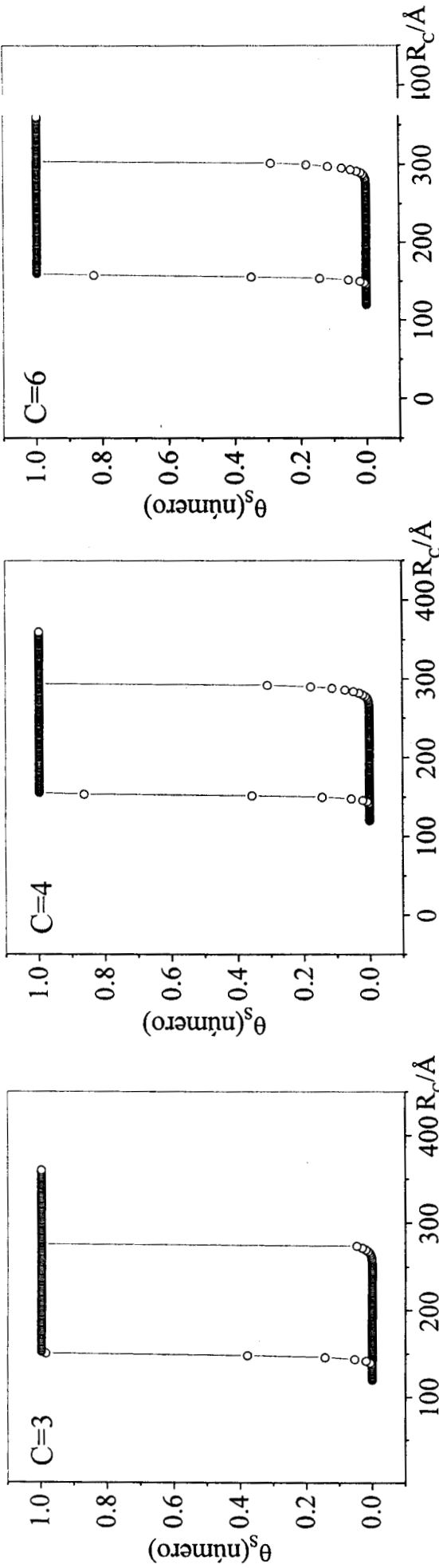


Fig. 4.22 Efecto de la conectividad sobre el ciclo de histeresis en la estructura tipo III, manteniendo constantes los restantes parametros estructurales. Con $RMB=150$, $RMS=210$, $\sigma_B=\sigma_S=30$ y $\Omega=0$.

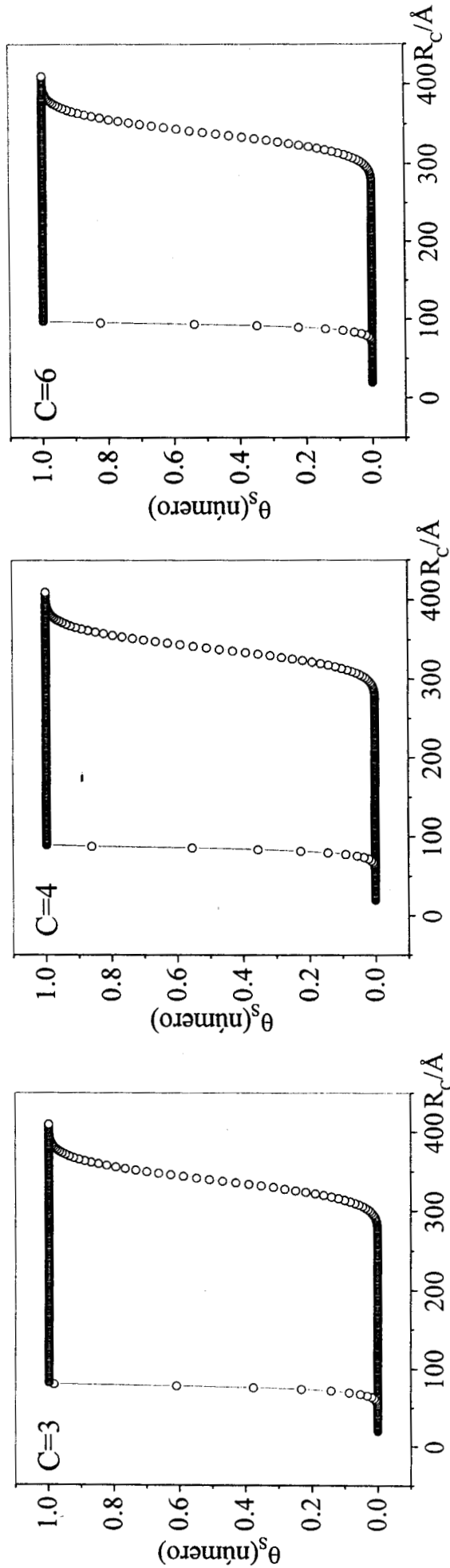


Fig. 4.23 Efecto de la conectividad sobre el ciclo de histeresis en la estructura tipo I, manteniendo constantes los restantes parametros estructurales. Con $RMB=80$, $RMS=340$, $\sigma_B=\sigma_S=60$ y $\Omega=0$.

CONCLUSIONES

- ✧ Se revisaron, corrigieron y detallaron las expresiones probabilísticas^{1,2} que describen teóricamente los fenómenos de sorción (condensación y evaporación capilar) ocurrientes en diversos tipos de estructuras porosas propuestos por el MDSE. Sobre todo se corrigieron las expresiones analíticas correspondientes a la CLD y a la CBPD. Se confirmó que la metodología aquí usada, constituye una herramienta útil para modelar y caracterizar la textura de los sólidos porosos.
- ✧ Mediante cálculos numéricos ejecutados a través de programas de cómputo, se simularon y generaron isotermas de sorción para los cinco tipos de estructuras porosas propuestas por el MDSE. Se encontró cierta concordancia (en cuanto a la forma) con algunas isotermas de la clasificación de Boer. También por medio de los diagramas de complejión de dominios, se mostró el estado que guardan (lleno o vacío de condensado capilar) los elementos (sitios y enlaces) que conforman una estructura porosa sujeta a determinada presión de vapor (o radio crítico en la ecuación de Kelvin). De esta forma se observó un llenado con condensado capilar autónomo entre los sitios y los enlaces cuando la estructura correspondía al tipo I, cooperativo o asistido en el caso de los tipos II, III y IV; y simultáneo e independiente en el tipo V. En la desorción es evidente el efecto de bloqueo de poros en los tipos I al IV; siendo el más acentuado aquel que se presenta en el tipo I; mientras que en el tipo V el fenómeno de bloqueo es inexistente.
- ✧ Se predijeron matemáticamente (y en algunos casos por primera vez) a partir de las expresiones probabilísticas correspondientes, los umbrales de percolación tanto en la CLA (con condensado capilar) como en la CLD (con vapor). Se obtuvieron las condiciones críticas necesarias para que ocurra percolación con condensado capilar en estructuras porosas con $\Omega = 0$.
- ✧ Sin embargo para hacer una descripción más fina de los fenómenos de sorción en redes porosas. será necesario en trabajos futuros tomar en cuenta tanto la capa adsorbida como el potencial de adsorción que existen en cada elemento de la estructura porosa. De esta manera se podría utilizar una ecuación de Kelvin corregida que calculara con mas verosimilitud el punto en el que las entidades porosas son invadidas por algún fluido líquido o vapor). Otro aspecto importante es considerar con más detalle la pertinencia de la aproximación de Bragg-Williams al deducir las expresiones probabilísticas obtenidas en este trabajo.

Finalmente se debe mencionar que este trabajo dio origen a dos publicaciones con arbitraje en libros de Elsevier con las memorias provenientes de los simposia FOA6 (Fundamentals of Adsorption 6) y COPS-V (Characterization of Porous Solids V). Copias de estos trabajos se encuentran en el Apéndice.

Bibliografía.

- 1) Mayagoitia V., Rojas F., Kornhauser I. "Domain complexions in capillary condensation, Part 1.- The ascending boundary curve". En *J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 84 (1988) 785-799.
- 2) Mayagoitia V., Gilot B., Rojas F., Kornhauser I. "Domain complexions in capillary condensation, Part 2.- Descending boundary curve and scanning". En *J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 84 (1988) 801-813.
- 3) Dubinin, M. M. *Zhur. Phys. Chem.* , 34, 959 (1960); *Chem. Rev.* 60,235 (1960).
- 4) Gregg S. J., Sing K. S. W. En *Adsorption Surface Area and Porosity*; Academic Press, Londres 1982.
- 5) Kaneko K. En *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surface (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 104)*; Rudzinski W., Steele W. A., Zgrablich G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1997, p 679.
- 6) Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J. And Siemieniewska; *Pure Appl. Chem.*, Vol. 57, 1985, p 603.
- 7) Karnaukhov A. P. En *Pore Structure and Properties of Materials, Vol. I*; Modrý S., Svatá M., Eds.; Academia: Prague, 1973, p A-3.
- 8) Doe P. H., Haynes J. M. En *Mechanistic Aspects of Capillary Hysteresis in Pore Networks (Characterization of Porous Solids)*; Gregg S. J., Sing K. S. W., Stoeckli H. F., Eds; Soc. Chem. Ind., Londres 1979, p 253.
- 9) Mayagoitia V., Kornhauser I. En *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*; Haynes J. M., Rossi-Doria P., Eds.; J. W. Arrowsmith Ltd, Bristol, Milan 1983, p 15.
- 10) Mayagoitia V., Cruz M. J., Rojas F. En *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*; 1989, 85(8), 2071-2078.
- 11) Vidales A. M. En Tesis de Doctorado en Física, *Procesos Percolativos en Medios Porosos*; Universidad Nacional de San Luis, Argentina 1996.
- 12) Cordero S. En Tesis de Maestría en Química, *Simulación de Redes Porosas por Métodos de Monte Carlo*; UAM Iztapalapa, México 1998.
- 13) Faccio R. J. En Tesis de Doctorado en Física, *Percolación en Redes Porosas de Sitios y Enlaces Correlacionados*; Universidad Nacional de San Luis, Argentina 1993.
- 14) Everett D. H. En *J. Chem. Soc., Trans. Faraday.* 1954; 50,1077.
- 15) McEnaney B. En *Carbon* 1988, 26, 267.

- 16) Sing K. S. W. En *fundamental of Adsorption*; Mersmann A. B., Scholl S. E., Eds; Engineering Foundation: New York, **1991**, p 69.
- 17) Aukett P. N., Quirke N., Riddiford S., Tennison S. R. En *Carbon* **1992**, 30, 913.
- 18) Lastoskie C. M., Quirke N., Gubbins K. E. En *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surface (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 104)*; Rudzinski W., Steele W. A., Zgrablich G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1997**, p 745.
- 19) Lastoskie C. M., Gubbins K. E., Quirke N. En *Characterization of Porous Solids III (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 87)*; Rouquerol J., Rodriguez-Reinoso F., Sing K. S. W., Unger K. K., Eds; Elsevier: Amsterdam, **1994**, p 51.
- 20) Oliver J. P., Conklin W. B., Szombathely M. V. En *Characterization of Porous Solids III (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 87)*; Rouquerol J., Rodriguez-Reinoso F., Sing K. S. W., Unger K. K., Eds; Elsevier: Amsterdam, **1994**, p 81.
- 21) Mayagoitia V., Rojas F. En *Fundamental of Adsorption*; Llapis A. I., Eds.; Engineering Foundation: New York, **1987**, p 391.
- 22) Dullien F. A. L. En *Porous Media (fluid transport and pore structure)*; Academic Press, Inc., San Diego **1979**.
- 23) Cerofolini G. F., Rudziński W. En *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surface (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 104)*; Rudzinski W., Steele W. A., Zgrablich G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1997**, p 679.
- 24) Langmuir I. En *J. Am. Chem. Soc.*; 40, 1361, (**1918**).
- 25) Hill T. L. En *Introducción a la termodinámica Estadística*; Paraninfo, Madrid **1970**.
- 26) Hill T. L. En *An J. Chem. Phys.*; 14, 441, (**1946**).
- 27) Adamson A. W. En *Physical Chemistry of Surfaces 5ta*; John Wiley and Sons, Inc.; New York, **1990**.
- 28) Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. En *J. Am. Chem. Soc.*; 60, 309, (**1938**).
- 29) Barrett E.P., Joyner L. G., Halenda P. P. En *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373, (**1951**).
- 30) Webb P. A., Orr C. En *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, G. A. USA, **1997**.
- 31) Klinik J. En *Characterization of Porous Solids III (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 87)*; Rouquerol J., Rodriguez-Reinoso F., Sing K. S. W., Unger K. K., Eds; Elsevier: Amsterdam, **1994**, p 119.

- 32) Robens E. En *Characterization of Porous Solids III (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 87)*; Rouquerol J., Rodriguez-Reinoso F., Sing K. S. W., Unger K. K., Eds; Elsevier: Amsterdam, 1994, p 109.
- 33) Bhatia S. K., Sonwame C. G. En *Langmuir* 1998, 14, 1521.
- 34) Mayagoitia V., Kornhauser I. En *VI Congreso de la Academia Nacional de Ingenieria* 1980, p 225.
- 35) Steele W. A. En *The Interaction of Gases with Solid Surfaces (The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Vol. 3)*; Everett D. H., Eds.; Pergamon Press: Great Britain, 1974.
- 36) Everett D. H. "Adsorption histeresis" (*The solid-gas interface, vol. 2*); Flood E. A. Eds.; Marcel Dekker: New York, 1967.p. 1055.

DETERMINATION OF DOMAIN PROPERTIES OF POROUS ADSORBENTS FROM BOUNDARY AND SCANNING SORPTION CURVES

F. Rojas¹, I. Kornhauser¹, J. Salmones^{1,2}, S. Cordero¹, J.M. Esparza¹, C. Felipe¹
¹Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa,
 Apartado Postal 55-534, México 09340, D.F. (México)

²STI, Instituto Mexicano del Petróleo, Apartado Postal 14-805, México 07300, D.F. (México)

Abstract

The state of pore entities (filled with one of the fluids participating in a sorption process) within a solid adsorbent in contact with an adsorptive vapour, will be described analytically. Domain complexion diagrams, which allow a detailed description of the state of pore entities during a capillary phenomenon, can be constructed from the latter expressions. It will be shown how the information that proceeds from both boundary and scanning sorption processes can be used to ascertain, by means of the twofold theory, the main structural properties of a porous network.

Résumé

Il s'agit de la description analytique de l'état des entités poreuses (remplies avec une ou autre fluid phase) d'un solide adsorbant en contact d'une vapeur adsorptive durant divers processus de sorption. Les diagrammes de domaines, qui permettent une description détaillée de l'état des entités poreuses, sont construits grâce aux dernières expressions. L'information procédant des courbes limites et de balayage est employée pour déterminer, au moyen de la théorie de la double distribution, les propriétés structurales d'un milieu poreux.

1. Introduction

For a sorption process in a porous substrate, Everett [1] pointed out that it should be possible to calculate the distribution of domain properties of this material from a complete set of primary adsorption or primary desorption scanning curves. Domain complexion diagrams are graphical representations that relate the number of pore elements (filled with one of the fluids that compete for the possession of the void space in a capillary process) with the size of such pores. In sorption phenomena, a porous entity can be occupied either by condensate or vapour, depending on the thermodynamic conditions imposed upon the adsorption system.

Capillary condensation and evaporation processes undergo, in general, irreversible and cooperative phenomena that seriously interfere with the determination of the structural properties of a porous network. These phenomena have to be taken into account when analytical expressions are established to define the state of pore entities in a capillary process.

Here, the following strategy will be used to determine the main pore (domain) properties of an adsorbent. First, the basic premises of the twofold description of porous media will be outlined. Equations describing the state of porous elements during boundary and primary scanning sorption processes will then be established, taking into account the conditions required and the restrictions imposed for such processes to occur. Finally, boundary ascending, boundary descending, primary ascending and primary descending scanning curves corresponding to N_1 sorption at 77 K will be plotted to show the appearance of the hysteresis loop of a porous network simulated through the twofold theory.

2. The twofold theory

The twofold theory [2] has been previously introduced to model porous structures and to visualize a variety of processes within these substrata. The basis of this theory consists in the recognition of two elementary pore entities that can be interconnected alternatively to form a porous network: the sites (cavities or antræ) and the bonds (capillaries, passages). C bonds (C being the connectivity) delimit each site; in turn each bond communicates two neighbouring sites. A *Construction Principle* is formulated on the grounds that, throughout the whole network, any bond joined to a site should never be larger than the size of this incumbent site. If $F_S(R)$ and $F_B(R)$ represent, respectively, the size distributions (on a number of elements basis) of sites (S) and bonds (B), then the probabilities of having a site, $S(R)$, or a bond, $B(R)$, of a size R or smaller are:

$$S(R) = \int_0^R F_S(R) dR; \quad B(R) = \int_0^R F_B(R) dR \quad (1)$$

Two laws emerge from this Principle. The first one imposes a restriction upon the aspect of the dual pore-size distribution in the sense that the site-size distribution should be located to the right of the bond-size distribution. This is expressed as:

$$\text{First law} \quad B(R) \leq S(R) \quad (2)$$

The first law is a necessary but not a sufficient condition for the Construction Principle to be fulfilled, since even if eqn. 2 were obeyed there would arise a situation that a bond larger than a site might be improperly assigned to this latter element. This would be more likely to be observed as overlap between $F_S(R)$ and $F_B(R)$ grows. To prevent such a case, a second law is established. It has a local nature and forbids the event of connecting a bond of an improper size to a site. The joint probability, $F(R_S \cap R_B)$, of finding a bond of size R_B connected to a site of size R_S is:

$$F(R_S \cap R_B) = F_S(R_S) F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) \quad (3)$$

where $\phi(R_S, R_B)$ is a correlation function that must conform to the following:

$$\text{Second law} \quad \phi(R_S, R_B) = 0 \quad \text{for } R_S < R_B \quad (4)$$

For the correct case when $R_S \geq R_B$ the most likely (i.e. verisimilar) form of ϕ is [2]:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp\left(-\int_{R_B}^{R_S} dS/(B-S)\right) \exp\left(-\int_{R_S}^{R_B} dB/(B-S)\right)}{B(R_S) - S(R_B)} = \frac{B(R_B) - S(R_B)}{B(R_S) - S(R_B)} \quad (5)$$

Eqn. 3 allows the self-consistent simulation of a porous network by Monte Carlo methods [3]. ϕ induces the structuralization of the porous network, as there arises a *size-segregation effect* consisting in the emergence of regions of big elements that alternate with zones of small pore elements. The effect is more evident as the overlap between the site- and bond-size distributions increases. It has also to be mentioned that depending on the relative positions of the bond and site distribution functions, five types of porous structures have been recognized [4]: capillary processes will develop differently in each type.

3. Domain complexion equations

Capillary condensation in a bond, idealized as a hollow cylinder of radius R_B , might occur in two ways: (a) *unassisted* [5] (cylinder open at both ends); if the effects of the adsorbed layer and adsorption potential are neglected, the *critical radius of curvature* (R_C) for condensation (according to the Kelvin equation) is equal to $R_B/2$; (b) *assisted*, when the

liquid-gas meniscus advances into the bond from at least one of its delimiting sites [6] (cylinder open at one end); in this case $R_C = R_b$. Capillary condensation in a site, idealized as a hollow sphere, occurs if two conditions are fulfilled: (a) the site must have a size smaller than or at most equal to R_C , and (b) C or at least C-1 of the bonds surrounding the site should be filled with condensate. This last condition guarantees that a continuous liquid-vapour meniscus is formed prior to the filling of the site. If there is an empty bond, this will be filled cooperatively from the site.

Equations describing the state of porous entities during diverse sorption processes have been previously established [4, 7]. However, these expressions need to be reviewed and corrected in the light of new developments [8]. Let $\theta_S(R)$ and $\theta_B(R)$ be defined, respectively, as the fraction of sites or bonds of size R that are filled with capillary condensate at a particular R_C . The overall degrees of filling of sites and bonds are then:

$$\theta_S = \int_0^{\infty} \theta_S(R) F_S(R) dR; \quad \theta_B = \int_0^{\infty} \theta_B(R) F_B(R) dR \quad (6)$$

3.1 The ascending boundary curve (ABC)

Domain complexions for sites along the ABC are:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} 1 + C^{1-c} (1-1) & \text{for } R \leq R_C \\ 0 & \text{for } R > R_C \end{cases} \quad (7)$$

I, the probability for a site to be linked to a bond filled with condensate, is given by:

$$I = \int_0^{R_1} \theta_B(R_b) \phi(R_S, R_b) F_B(R_b) dR_b \quad (8)$$

Γ^c is the probability that a site have C bonds filled with condensate. $C^{c-1} (1-1)$ represents the C ways in which C-1 filled bonds and an empty one, can be connected to a site. If $R \leq R_C$ condensation occurs then assisted condensation will follow in the remaining empty bond.

For bonds, $\theta_B(R)$ along the ABC takes the values:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C/2 \\ |1 - (1-J)^J| & \text{for } R_C/2 < R \leq R_C \\ 0 & R > R_C \end{cases} \quad (9)$$

J, the probability of a bond being invaded with condensate from a delimiting site, is:

$$J = \int_0^{R_1} \int_0^{c-1} \phi(R_S, R_b) F_S(R_S) dR_S \quad (10)$$

Bonds with $R \leq R_C/2$ are filled with condensate and those with $R > R_C$ remain empty.

3.2 The descending boundary curve (DBC)

Domain complexions for sites are given by the expressions:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} (1-K)^c & \text{for } R \geq R_C \\ 1 & \text{for } R < R_C \end{cases} \quad (11)$$

K is the probability that vapour invades the site, wherein two conditions are comprised: (a) the site should be large enough ($R \geq R_C$), and (b) there should exist a continuous trajectory to the bulk vapour phase from the site in question. K is then given by:

$$K = \int_0^{R_1} \left[1 - \int_0^{c-1} (1-K)^{c-1} \phi(R_S, R_b) F_S(R_S) dR_S \right] \phi(R_b, R_b) F_B(R_b) dR_b \quad (12)$$

For bonds, $\theta_B(R)$ is:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} (1-L)^2 & \text{for } R \geq R_C \\ 1 & \text{for } R < R_C \end{cases} \quad (13)$$

L, the probability of vapour invading the bond, is given by:

$$L = \int_0^{R_1} \left[1 - \int_0^c (1-L) \phi(R_b, R_S) F_B(R_b) dR_b \right] \phi(R_S, R_b) F_S(R_S) dR_S \quad (14)$$

3.3 Primary ascending scanning curves

The treatment of primary ascending scanning curves is rather similar to that of the ABC. The reversal point on the DBC is marked with an asterisk; $\theta_S^*(R)$ being the degree of filling of a site of size R at this point. Domain expressions for sites and bonds are given by:

$$\theta_S^*(R) = \begin{cases} \theta_S^*(R) + [(1-\theta_S^*(R))] [1 + C^{1-c} (1-1)] & \text{for } R_C \leq R \leq R_C \\ \theta_S^*(R) & \text{for } R > R_C \end{cases} \quad (15)$$

$$\theta_B^*(R) = \begin{cases} \theta_B^*(R) + [(1-\theta_B^*(R))] [1 - (1-J)^J] & \text{for } R \leq R \leq R_C \\ \theta_B^*(R) & \text{for } R > R_C \end{cases} \quad (16)$$

I and J are given by eqns. (8) and (10). R being either R_C^* or $R_C/2$ whichever is larger.

3.4 Primary descending scanning curves

The treatment is again very similar to the DBC. For sites the degree of filling with condensate is:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} 0 & R > R_C \\ \theta_S^*(R) (1-K^*)^c & \text{for } R_C \geq R \geq R_C \\ \theta_S^*(R) & \text{for } R < R_C \end{cases} \quad (17)$$

With K^* given by:

$$K^* = \int_0^{R_1} \left[1 - \int_0^{c-1} (1-K^*)^{c-1} \phi(R_S, R_b) F_S(R_S) dR_S \right] \phi(R_b, R_b) F_B(R_b) dR_b \quad (18)$$

For bonds:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 0 & R > R_C \\ \theta_B^*(R) (1-L^*)^2 & \text{for } R_C \geq R \geq R_C \\ \theta_B^*(R) & \text{for } R > R > R_C \\ 1 & R < R_C \end{cases} \quad (19)$$

where R^* is $R_C^*/2$ or R_C , depending on which is the smallest. L^* is expressed as:

$$L = \int_{R_0}^{R_1} \left[\int_0^1 (1 - L^*) \theta_s(R_s, R_s) F_s(R_s) dR_s \right]^{C-1} \theta_s(R_s, R_s) \phi(R_s, R_s) F_s(R_s) dR_s \quad (20)$$

4. Results and discussion

Hysteresis loops comprising boundary and primary scanning curves for N_2 sorption at 77 K are shown in figures 1 and 2; domain complex diagrams for particular states of primary scanning curves are shown in figures 3 and 4. The following data and assumptions have been used. Bond and site distributions are Gaussians with means $R_s = 280$ Å and $R_b = 100$ Å, and standard deviations $\sigma_s = \sigma_b = 30$ Å. Overlap is almost zero, for which case $\phi = 1$. Bonds are volumetric necks while sites are hollow spheres; the effects of the adsorbed layer and adsorption potential (for a spherical pore) are taken into account by means of a corrected Kelvin equation [9]. The volumetric degree of filling, θ_v , of the adsorbent is calculated from:

$$\theta_v = \int_0^1 \int_0^1 (4/3) \pi R^3 \theta_s(R) F_s(R) dR / \int_0^1 (4/3) \pi R^3 F_s(R) dR \quad (21)$$

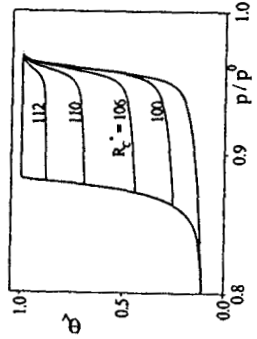


Figure 1. Primary adsorption scanning curves at different R_c .

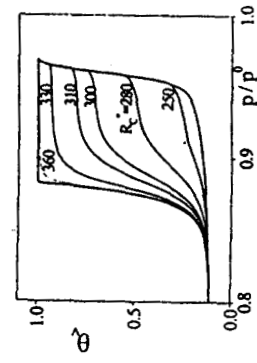


Figure 2. Primary descending scanning curves at different R_c .

There are several points to be discussed. First, it must be noted that experimental N_2 sorption curves [10] on well-ordered silica globules are very similar to those of figures 1 and 2. Second, depending on the type of porous structure it will be possible or not to calculate the site- or bond-size distributions from boundary curves. For $C = 4$ and zero overlap, condensate percolation along the ABC occurs at $B(R_c/2) = 0.3525$ if $S(R_c) = 1$; whilst vapour percolation along the DBC when $B(R_c) = 2/3$. This implies that complete information about $F_s(R)$ from the ABC will only be obtained if all sites are at least twice as large than the size of the largest bond. In turn, only partial information about sizes of bonds will be obtained from the DBC; one third of the bond distribution corresponding to the larger sizes cannot be calculated.

Supplementary information about $F_s(R)$ can proceed from primary ascending scanning curves. Because of blocking effects, there exist sites in which condensation occurs as soon as the appropriate value of R_c is reached. For zero overlap, integration of eqns 16 and 17 provide expressions in terms of $S(R)$ and $B(R)$, that combined with θ_v give more information about the twofold distribution. Primary descending scanning curves also involve equations from which $F_s(R)$ and $F_b(R)$ can be related to θ_v .

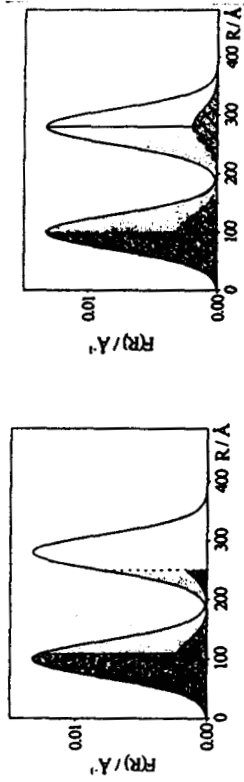


Figure 3. Complexation diagram for a primary descending curve. $R_c = 280$ Å. All shaded areas represent liquid-filled pores at the reversal point. Light shaded areas are pores that had liquid and were invaded by vapour. Blank areas represent vapour.

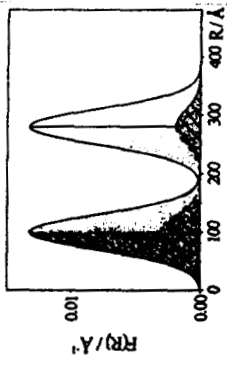


Figure 4. Complexation diagram for a primary ascending curve. $R_c = 100$ Å. All shaded areas represent pores filled with condensate at the final state. Dashed areas represent liquid-filled elements at the reversal point.

5. Conclusions

Domain properties can be calculated according to the twofold theory. Pore structural parameters can be derived from experimental data by using the appropriate equations.

Acknowledgement

Thanks are given to CONACYT México for financial support (Project No. 5387-E).

References

- [1] D.H. Everett, Adsorption Hysteresis, in: E.A. Flood (Ed.), The solid-gas interface, Vol. 2, Ch. 36, Marcel Dekker, New York, 1967, pp. 1055-1113.
- [2] V. Mayagoitia, M.J. Cruz, F. Rojas, Mechanistic studies of capillary processes in porous media. Part 1. Probabilistic description of porous media, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 85(8) (1989) 2071-2078.
- [3] V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, H. Pérez-Aguilar, Modelling of porous media and surface structures: their true essence as networks, Langmuir 13(5) (1997) 1327-1331.
- [4] 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.
- [5] D. H. Everett, J. M. Haynes, Model studies of capillary condensation. I. Cylindrical pore model with zero contact angle, J. Colloid Interface Sci. 38 (1972) 125-137.
- [6] V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, Pore network interactions in ascending processes relative to capillary condensation, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 81 (1985) 2931-2940.
- [7] 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.
- [8] V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich, R. J. Faccio, Twofold description of percolation in porous media, in M. Douglas LeVan (Ed.), Fundamentals of Adsorption 5, Kluwer, Boston, U.S., 1996, pp. 595-602.
- [9] V. Mayagoitia, I. Kornhauser, Potencial de adsorción y capilaridad, Memorias del VI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, D.F., México, 1980, pp. 225-229.
- [10] H. Giesche, Within the hysteresis. Insight into the bimodal pore-size distribution of closed-packed spheres, in: B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquérol, F. Rodríguez-Reinos, K.S.W. Sing, K.K. Unger (Eds.), Characterisation of Porous Solids IV, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., 1997, pp. 171-179.

Condensation–evaporation processes in simulated heterogeneous three-dimensional porous networks

S. Cordero^a, I. Kornhauser^a, C. Felipe^a, J. M. Esparza^a,
A. Domínguez^a, J. L. Riccardo^b and F. Rojas^{a,*}

^aDepartamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa,
P.O.Box 55-534, México 09340, D.F., Mexico

^bDepartamento de Física, Universidad Nacional de San Luis,
Chacabuco 917, 5700 San Luis, Argentina

Heterogeneous three-dimensional porous networks consisting of void entities endowed with variations in both size and coordination number and allowing for geometrical restrictions are constructed. The condensation-evaporation behaviour of a fluid is simulated inside these topologically heterogeneous porous substrata. Morphologies of the liquid and gas phases, at a certain stage of the sorption process, are visualized through domain complexation diagrams.

1. INTRODUCTION

The topological features of the porous space are of such importance in many processes occurring wherein that they must be consistently incorporated in any theoretical description [1, 2]. In general, the complexity of real porous media may be rationalized in terms of four main characteristics common to real porous networks, namely: (i) heterogeneity in size (i.e., that the basic entities of the porous space, say pore bodies and throats, are size-distributed); (ii) correlation (there exists a statistical correlation between the sizes of neighbouring entities); (iii) non-uniform connectivity (the number of throats emerging from a pore is not constant throughout the network); (iv) geometrical restrictions (pore throats cannot interpenetrate each other before meeting into the pore bodies). These characteristics are of course not independent of each other. A proper model of a porous network should self-consistently embody size heterogeneity (H), correlation (Co), non-uniform connectivity (C) and geometrical restrictions (Gr). Moreover, it should be easily representable through computer simulation of three-dimensional networks in order to be used for numerical studies of processes that are difficult to be treated exactly (e.g. capillary condensation-evaporation, percolation, imbibition, drainage, penetration, etc.).

This work includes three main contributions to the modeling and computer simulation of porous materials. First, the Dual Description (DD) of Mayagoitia [3] is extended as to self-consistently embody not only size heterogeneity and spatial correlation but also non-uniform connectivity and geometrical restrictions in the network. More precisely, the input of the model will be the size distributions of sites (pore cavities) and bonds (throats); then Co, C and

* Corresponding author, electronic address: frg@xanum.uam.mx.

Gr will arise merely as consequences of a Construction Principle (CP) and of the maximum randomness size-assignment procedure applied to simulate the network from these distributions. Second, a general Monte Carlo methodology will be implemented to represent three-dimensional (3D) networks where H, Co, C and Gr coexist. Third, a simulation of the condensation-evaporation characteristics of a fluid within the simulated 3D networks will be performed.

2. THE DUAL DESCRIPTION (DD)

The *dual site-bond description* (DD) of disordered structures [3] allows a proper modeling of the porous structure. In the context of this treatment, two kinds of alternately interconnected void entities are thought to conform the porous network, i.e.: the *sites* (cavities) and the *bonds* (capillaries, necks). C bonds meet into a site and each bond is the link between two sites. Thus a *twofold distribution* of sites and bonds is required to construct a porous network. For simplicity, the size of each entity can be measured in terms of a quantity, R, defined as follows: for sites, considered as hollow spheres, R is the radius of the sphere; while for bonds, idealized as hollow cylinders open at both ends, R is the radius of the cylinder. Under the DD scheme, $F_S(R)$ and $F_B(R)$ are the size distribution density functions, for sites and bonds respectively, on a number of elements basis and normalized; so that the probabilities to find a site or a bond having a size R or smaller are:

$$S(R) = \int_0^R F_S(R) dR \quad ; \quad B(R) = \int_0^R F_B(R) dR. \quad (1)$$

An important parameter is the degree of overlapping Ω , defined as the common area shared by $F_S(R)$ and $F_B(R)$ which is a natural measure of site-bond correlation.

If C bonds are going to meet into a site, there arise physical restraints among these entities that depend on the geometries of the network and of the pores. If two cylindrical bonds of radii R_{B1} and R_{B2} meet orthogonally into a site, then the radius of the site, R_S , should be such that $R_S \geq (R_{B1}^2 + R_{B2}^2)^{1/2}$. For a given twofold distribution, all sets of C bonds that can fit together into a given site (without any mutual interference) constitute the *incumbent hypervolume* (since this is a multivariate event) of the site, which is measured through a quantity B_C . In the case of C orthogonal cylindrical bonds meeting at a spherical site, B_C is given by [4]:

$$B_C(R_S) = \left[\int_0^{R_S} \dots \int_0^{\sqrt{R_S^2 - R_{B_{C-1}}^2}} F_B(R_{B1}) \dots F_B(R_{BC}) dR_{B1} \dots dR_{BC} \right]^{1/C} \quad (2)$$

If a heterogeneous porous network is to be constructed from a twofold distribution a *Construction Principle* (CP) can be established as follows: the size of each site should be larger than the sizes of any of its C delimiting bonds and of a value high enough as to avoid geometrical interferences between all pairs of its adjacent bonds. Two self-consistency laws guarantee the fulfilment of the CP. The *first law* states that the fraction of sites, $S(R_S)$, of sizes smaller than or equal to any certain size R_S , must be lesser than the fraction of bonds $B_C(R_S)$

that can be possibly attached to those sites (i.e. a sufficient provision of smaller bonds than sites should be assured):

$$B_C(R_S) \geq S(R_S) \quad \forall R_S \quad (3)$$

This is a necessary but not a sufficient condition and a second law is required since, when the site and bond-size-distributions overlap or are close to each other, there exist topological size correlations between neighbouring elements. In consequence, the probability of finding a size R_S for a site and sizes $R_{B1} \dots R_{BC}$ for its C bonds, is not an independent event. The probability density for this joint event is:

$$\rho(R_S \cap R_{B1} \cap \dots R_{BC}) = F_S(R_S) \cdot F_B(R_{B1}) \cdot \dots \cdot F_B(R_{BC}) \phi(R_S, R_{B1} \dots R_{BC}) \quad (4)$$

where ϕ is a correlation function between the size of a site and the sizes of its neighbouring bonds, whose form will be explicated afterwards. This second law has a local character and prevents the union of sites and bonds that would violate the CP.

The *second law* can be expressed in the following way:

$$\phi(R_S, R_{B1} \dots R_{BC}) = 0 \quad \text{outside the incumbent hypervolume of the site} \quad (5)$$

If when constructing a porous network, the randomness on the topological assignation of sizes to elements is maximized, under the restriction imposed by the CP, the *most verisimilar* (i.e. likely) form of ϕ for the correct case, $(R_{B1} \cap R_{B2} \cap \dots R_{BC}) \leq R_S$, is obtained [4]:

$$\phi(R_S, R_{B1} \dots R_{BC}) = \frac{\exp\left(-\int_{S(R_C)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B_C - S}\right)}{B_C(R_S) - S(R_S)} = \frac{\exp\left(-\int_{B_C(R_C)}^{B_C(R_S)} \frac{dB_C}{B_C - S}\right)}{B_C(R_C) - S(R_C)} \quad (6)$$

where R_C is the size of the smallest site able to accommodate the C bonds of sizes $R_{B1} \dots R_{BC}$.

Based upon the relative positions of the size distributions of sites and bonds, a classification of porous structures has been proposed [5] and five types have been recognized. During the course of a capillary process each pattern of the confined phases is astonishingly characteristic within each type of structure. The fingerprint of porous morphology is embodied in ϕ and is present in all kinds of capillary processes [1].

3. VARIABLE CONNECTIVITY IN POROUS NETWORKS

Assume a porous material in which pores have a maximum connectivity C_m . In general, some pores will be lesser connected than others, then the number of bonds linking a given site to its nearest neighbouring ones, C , can vary from $C = 0$ (i.e., an isolated pore within the solid matrix) to $C = C_m$ (i.e. a fully connected site). In this situation the porous space can be readily represented by an *a priori* regular network of sites and bonds with connectivity C_m , but

where a certain number of bonds have $R = 0$. Indeed, a “bond” of size equal to zero represents a virtual neck not connecting the two sites at its extremes, because of the presence of the solid matrix. Hereafter we refer to such neck as a closed or blind bond. So, for every site of the network it holds that:

$$C_i = C_m - C_{i,0} \quad \forall i \quad (7)$$

where $C_{i,0}$ and C_i are the number of closed bonds and open bonds attached to the site i , respectively. Taking averages over the sites on both sides of equation (7), one gets

$$\bar{C} = \langle C_i \rangle = C_m \left(1 - \frac{\langle C_{i,0} \rangle}{C_m} \right) = C_m \left(1 - \frac{N_0}{N_B} \right) = C_m (1 - f_0) \quad (8)$$

where N_0 and N_B are the number of closed bonds and total number of bonds in the network, respectively, and f_0 denotes the fraction of closed bonds.

The less restrictive way to include non-uniform connectivity into a network representation of the porous space is to set the fraction f_0 of closed bonds (i.e. the mean connectivity). Consequently non-uniform connectivity can be very easily introduced in the framework of the DD by redefining the bond size density function $F_B(R_B)$ as:

$$F_B(R_B) = \begin{cases} f_0 \delta(R_B) & \text{for } R_B = 0 \\ F'_B(R_B) & \text{for } R_B > 0 \end{cases} \quad (9)$$

where it has been simply assumed that the size-density of bonds is a delta function at $R_B = 0$. In this way all previous definitions and equations (1) to (6) are still valid. Additionally because of the normalization condition, $F'_B(R_B)$ must fulfil:

$$\int_0^{\infty} F'_B(R_B) dR_B = 1 - f_0 \quad (10)$$

4. MONTE CARLO SIMULATION OF HETEROGENEOUS POROUS NETWORKS

Assume a three dimensional network of $M = L \times L \times L$ sites connected by bonds. In principle, all sites will have a connectivity C_m . An arbitrary initial network configuration x is generated assigning sizes to every site and its C_m bonds from their own pre-established distributions $F_S(R_S)$ and $F_B(R_B)$. It is obvious this configuration x will not reproduce the joint distribution $\rho(R_S \cap R_{B1} \cap \dots R_{BC})$ but something else $\tilde{\rho}(R_S \cap R_{B1} \cap \dots R_{BC})$. The key step is to perform changes of configuration $x \rightarrow x'$ (for instance, by switching the sizes of two sites or bonds in the network) with a properly chosen transition probability $W(x \rightarrow x')$ such that a sequence $x \rightarrow x' \rightarrow x'' \rightarrow \dots$ makes the distribution $\tilde{\rho}(R_S \cap R_{B1} \cap \dots R_{BC})$

converge to the desired stationary[†] distribution. For this to occur, the transition probability $W(x \rightarrow x')$ can be defined as [6]:

$$W(x \rightarrow x') = \min \left\{ 1, \frac{P(x')}{P(x)} \right\} \quad (11)$$

where $P(x)$ is the probability of having the network in the configuration x . This is the well known Metropolis scheme which allows the Detailed Balance Principle to be fulfilled:

$$P(x) W(x \rightarrow x') = P(x') W(x' \rightarrow x) \quad (12)$$

Finally, applying the properties of the function ϕ a very simple result is obtained:

$$W(x \rightarrow x') = \min \left\{ 1, \frac{P(x')}{P(x)} \right\} = \begin{cases} 1 & \text{if } x' \text{ fulfils the construction principle} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (13)$$

Equation (13) can be proved to be valid for any arbitrary change of configuration $x \rightarrow x'$ (e.g., transitions involving the swapping between the sizes of two bonds selected at random in the network).

The procedure for simulating a heterogeneous 3D network consists of the following steps:

- i) Define a regular lattice of sites linked by bonds (i.e., simple cubic, face-centered cubic, etc.), this already involves a maximum connectivity C_m per site.
- ii) Assign sizes to sites from $F_S(R_S)$, sizes equal to zero to a fraction f_0 of the total bonds, and sizes to the remaining bonds from $F'_B(R_B)$ (equation (9)).
- iii) Choose two sites k, l at random; swap their sizes if the CP is observed for both sites in the final configuration. Repeat this operation for two bonds k, l chosen at random.
- iv) Repeat iii) $M \times C_m$ times.

Steps iii) and iv) define one Monte Carlo step (1 MCS). A number $M_0 \gg 1$ of MCS must be performed before the joint density frequency function in the simulated network equals (within a given accuracy) the desired function $\rho(R_S \cap R_{B1} \cap \dots \cap R_{BC})$. In practice this function can be monitored for different network configurations until no significant variations are observed. It is worth noticing that the lattice size plays an important role since a multivariate distribution function is to be reproduced. Finally, it should be mentioned that the procedure outlined above applies regardless of the particular forms of $F_S(R_S)$ and $F'_B(R_B)$. Furthermore, it does not require *a priori* the knowledge of $\phi(R_S, R_{B1} \dots R_{BC})$ (equation (6)) whose calculation would demand a significant numerical effort in most of cases.

[†] Here the term stationary means that once the joint distribution in the network is $\rho(R_S, R_{B1} \dots R_{BC})$ a sequence of further transitions according to $W(x \rightarrow x')$ would leave this form unchanged.

5 RESULTS ON THE SIMULATION OF 3D POROUS NETWORKS

Cubic porous networks ($C_m = 6$) of $32 \times 32 \times 32$ sites and its corresponding $32 \times 32 \times 32 \times C_m / 2$ bonds were computer simulated. Sites were considered as hollow spheres and bonds as hollow cylinders open at both ends. Gaussian twofold distributions were used as precursors of networks with either constant or variable connectivity. Parameters were as follows:

- 1) Mean radius of sites, $R_{ms} = 144 \text{ \AA}$, mean radius of bonds, $R_{mb} = 72 \text{ \AA}$, standard deviations for sites and bonds $\sigma_S = \sigma_B = 12 \text{ \AA}$ ($\Omega = 0$ regardless of \bar{C}). Network 1a: $\bar{C} = 6$. Network 1b: $\bar{C} = 4.5$, network 1c: $\bar{C} = 3$.
- 2) $R_{ms} = 132 \text{ \AA}$, $R_{mb} = 72 \text{ \AA}$, $\sigma_S = \sigma_B = 12 \text{ \AA}$ ($\Omega = 0.010$ for $\bar{C} = 6$). Network 2a: $\bar{C} = 6$. Network 2b: $\bar{C} = 4.5$, network 2c: $\bar{C} = 3$.
- 3) $R_{ms} = 120 \text{ \AA}$, $R_{mb} = 72 \text{ \AA}$, $\sigma_S = \sigma_B = 12 \text{ \AA}$ ($\Omega = 0.043$ for $\bar{C} = 6$). Network 3a: $\bar{C} = 6$. Network 3b: $\bar{C} = 4.5$, network 3c: $\bar{C} = 3$.
- 4) $R_{ms} = 108 \text{ \AA}$, $R_{mb} = 72 \text{ \AA}$, $\sigma_S = \sigma_B = 12 \text{ \AA}$ ($\Omega = 0.1315$ for $\bar{C} = 6$). Network 4a: $\bar{C} = 6$. Network 4b: $\bar{C} = 4.5$, network 4c: $\bar{C} = 3$.

The number of sites in these networks was $N_S = 32768$ and the maximum number of bonds (because of variable C) was $N_B = 101376$. Note that N_B and Ω vary with f_0 .

An initial network configuration was set up by randomly choosing sizes for all sites and bonds, while observing the imposed twofold size distribution. Sites were placed at the nodes of the cubic lattice and bonds in between the nodes. Node to node distance was constant (i.e. equal to the diameter of the largest site); the length of each bond was adjusted to a value enough to connect its two neighbouring sites. This particular selection of bond-site distance defined the porosity of the network.

The initial configuration was then left to evolve into more likely arrangements through a random swapping process among its pore elements. A bond or a site could be exchanged with other homologous elements, only if the CP was fulfilled. All times Gr was taken into account within the framework of the CP, by not allowing exchanges between entities that would redund in further bond interference. Constant or variable connectivity was considered by letting f_0 the fraction of closed bonds to assume the values of 0, 0.25 and 0.5. In the case of $\bar{C} < 6$, blind bonds could be exchanged without restriction throughout the network; the number of non-closed bonds that surrounded a site defined its real connectivity. The number M_0 of MCS needed to obtain a self-consistent porous network (i.e. that fulfilling equation 4) was about 1000 for $\Omega = 0$ and 50,000 for $\Omega = 0.13$. M_0 also depended on f_0 , being lesser as f_0 was larger.

The topology of the porous structure was visualized in the following way. The site- and bond-size distributions were equally divided in three size zones (i.e. with the same number) of small, intermediate and large entities. Topological diagrams, consisting in a view of the spatial arrangement of the porous entities (classified according to these three size ranges) on a plane of the simulated cubic network, are shown in figures 1a-c, together with the site- and bond-size distributions used for the simulation. Larger entities are white-filled, medium ones grey-filled and smaller ones black-filled.

Geometrical restrictions induced the *structuralization* of the porous network into pore domains that incorporate elements of similar sizes. Segregation zones, specially those consisting of big and small elements, emerge more and more clearly as the overlap Ω increases. Elements of intermediate size are located between the large and small elements as a surrounding layer. These features can be seen in figures 1a-c. In figure 1a the bond and site

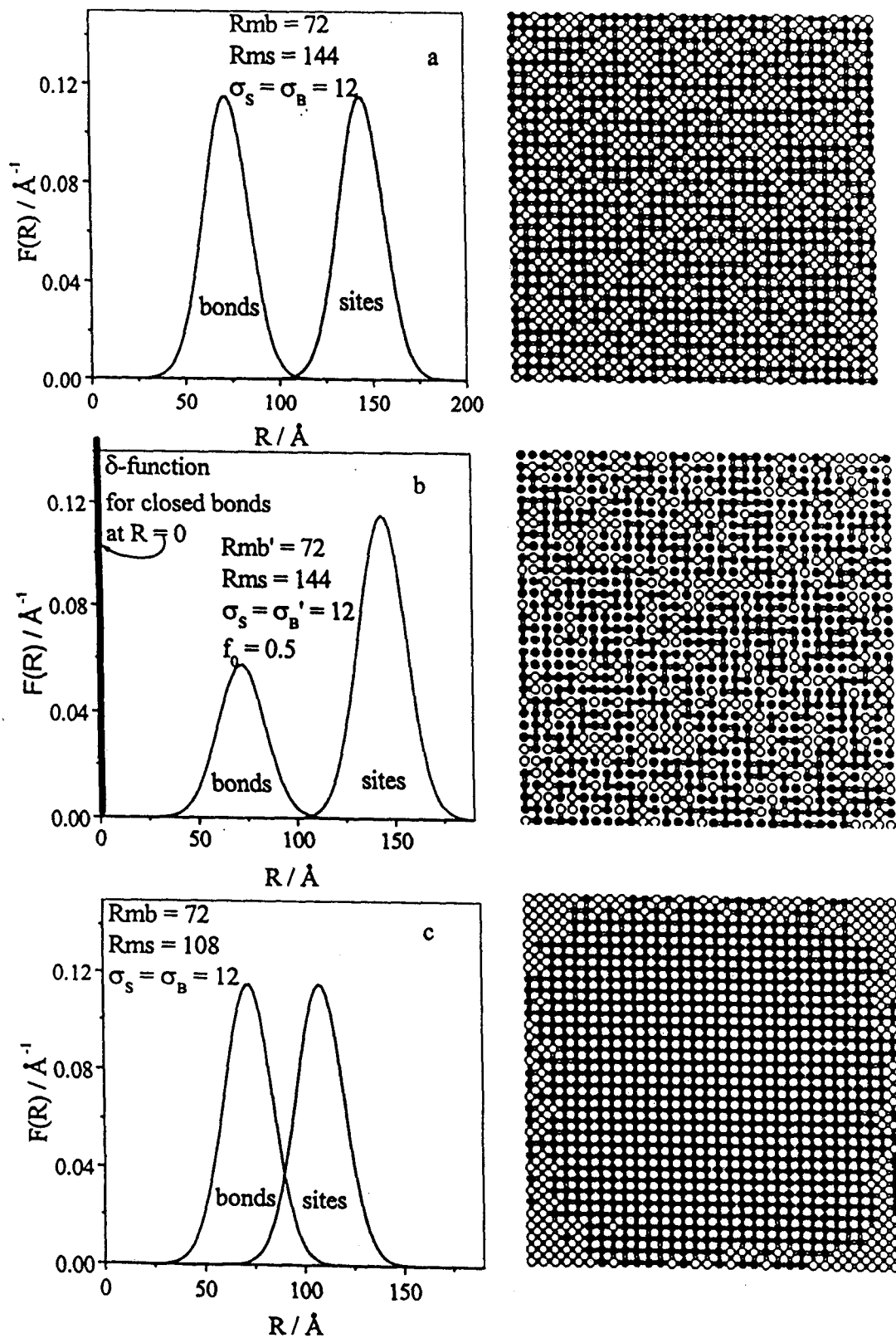


Figure 1. Twofold size distributions (at left) and topological diagrams of planes (at right). Sites are circles and bonds are cylinders. Small pores are represented in black, intermediate ones in gray and larger ones remain blank. a) Network 1a, b) Network 1c and c) Network 3a.

distributions lie apart; the three types of element sizes are distributed in a somewhat homogeneous manner, although some signs of segregation are already evident. In figure 1c the distributions are the closest possible, since Ω has been made to assume its largest possible value in order to fulfil the CP. This greater correlation between sites and bonds causes the appearance of a large zone (black) of small elements that predominates on most of the plane chosen for visualization. Due to the fact that larger sites exist in the same proportion as smaller ones throughout the network, one could also find planes in which large elements would predominate over the smaller ones. As it can also be seen in the figures, medium-size elements delimit the zones between large and small pores. There also arises a *connectivity segregation effect*. Smaller elements have a smaller mean connectivity than larger entities, this can be seen in Figure 1b by noticing that the number of bonds around a small site is lower than for the largest ones.

6 SORPTION OF NITROGEN ON HETEROGENEOUS POROUS NETWORKS

Nitrogen sorption isotherms at 77 K were calculated by means of the simulated 3D networks. Besides the Kelvin equation, necessary for determining the critical radius of curvature R_C , at which condensation and evaporation would occur, it is also necessary to consider specific menisci interactions and network effects that can influence the sorption phenomena [5, 7]. The existence of an adsorbed layer is indeed of great importance on the outcome of a sorption process, but for simplicity it will not be considered in this treatment.

Condensation in a site occurs if the two following conditions are concurrently fulfilled: (i) the critical radius of curvature of the liquid-vapour interface is lower than that predicted by the Kelvin equation (a spherical meniscus being assumed), and (ii) C or at least C-1 bonds are already filled with condensate [5]. Condensation in a bond occurs either: (i) by an independent mechanism, i.e. assuming a cylindrical meniscus, condensation presents when the radius of curvature of the interface is lower than or equal to the critical radius predicted by Kelvin, or (ii) by an assisted mechanism if the neighbouring site is being filled by condensate so that a spontaneous filling of the bond will follow. The above conditions apply whether the adsorption process occurs along a boundary adsorption or any ascending scanning process within the hysteresis loop.

Evaporation from a porous element initially filled with liquid occurs if: (i) the interface has a radius of curvature higher than the critical radius predicted by Kelvin and, (ii) there exists a continuous vapour trajectory from the element in question to the bulk vapour phase. These criteria are valid for a boundary desorption or any descending scanning curve.

Adsorption isotherms, including boundary ascending (BA), boundary descending (BD), primary ascending (PA) and primary descending (PD) curves, are shown in figure 2 for networks 2a, 2b and 2c. In this figure it is plotted the volume degree of filling of the pores (sites and bonds) against the relative vapour pressure p/p^0 . The following relationship between the critical Kelvin radius and p/p^0 has been used for N_2 at 77 K: $\ln(p/p^0) = -9.54 / (R_C / \text{Å})$. The percolation threshold for vapour invasion is a function of the connectivity: this threshold moves towards smaller relative pressures as \bar{C} diminishes. On the other hand condensation in sites (that occurs at a p/p^0 higher than that predicted by the Kelvin equation due to meniscii interactions) develops earlier in lesser-connected sites; this effect is however less dependent on \bar{C} than is percolation by vapour. The series of isotherms shown in figure 2 corresponds to the same twofold distribution but with different values of f_0 (i.e. 0, 0.25 and 0.5). It can be seen that the hysteresis loop widens with lower \bar{C} . At high \bar{C} the PA curves show sharp

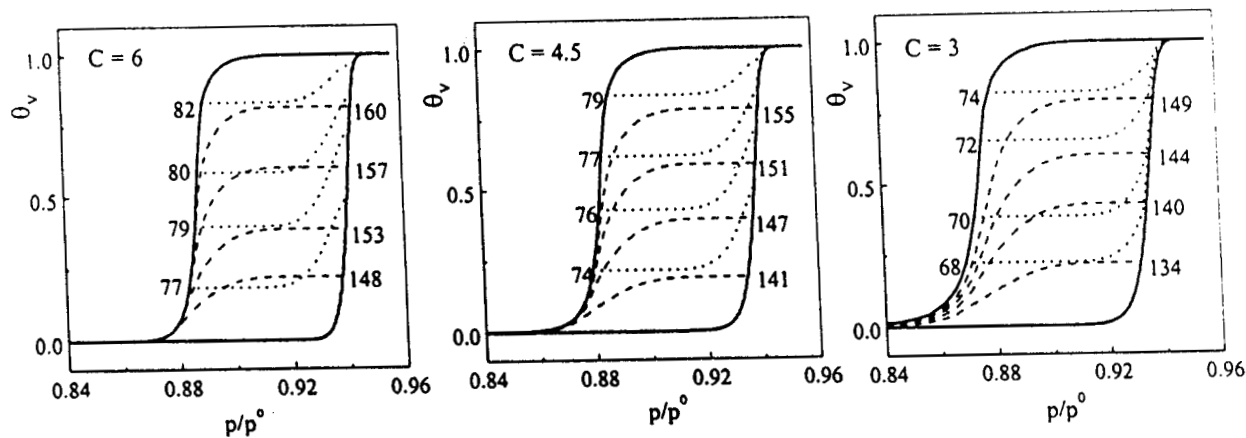
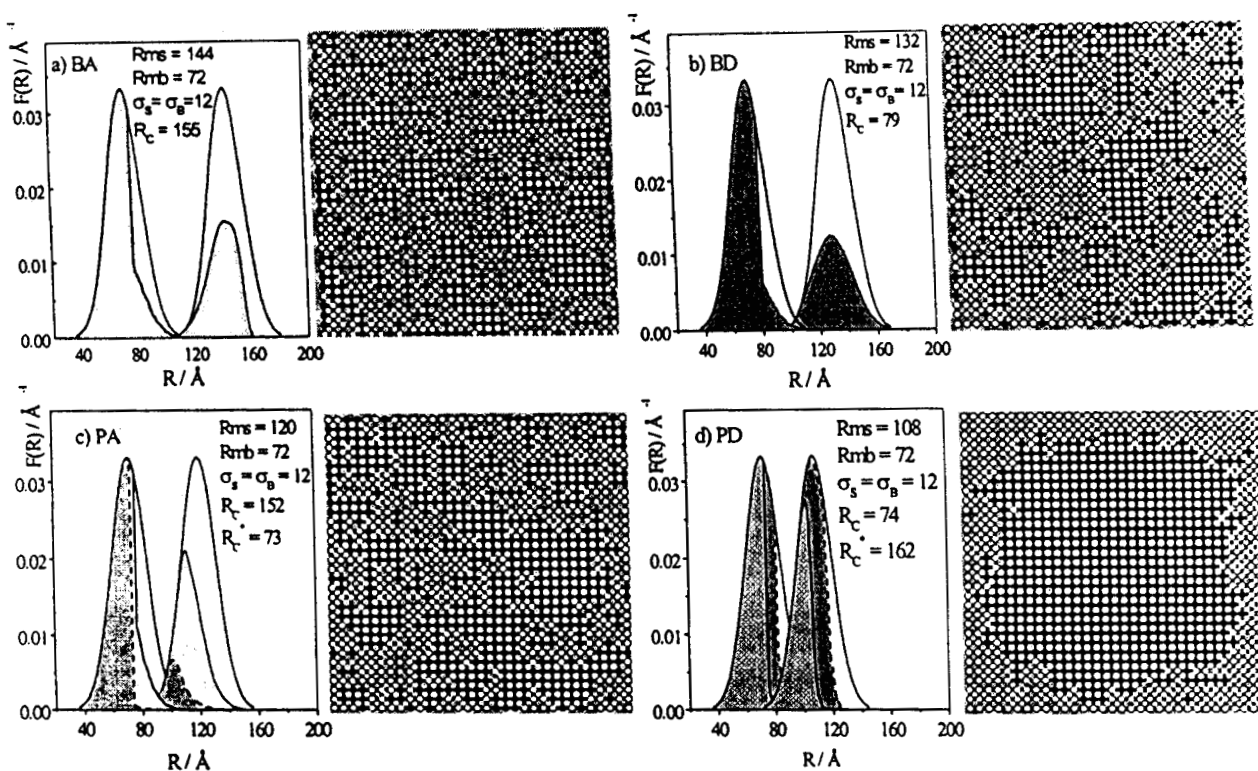


Figure 2. N_2 sorption isotherms on networks 2a, 2b and 2c. Effect of connectivity. Numbers at right of the hysteresis loop are the critical radii of curvature that identify the points of reversal for PD curves. Numbers at left correspond to reversal points for PA curves.



C

Figure 3. Domain-complexion diagrams (at left) and phase distribution (at right, condensate in black, vapour in blank) within the pores (sites: circles, bonds: cylinders) on planes of 3D porous networks for actual states of diverse sorption processes. a) Boundary ascending (BA) curve on network 1a, b) boundary descending (BD) curve on network 2a, c) primary ascending (PA) curve on network 3a and d) primary descending (PD) curve on network 4a. R_c is the critical radius of curvature at the present state of the sorption process and R_c^* is the critical radius of curvature at the point of reversal for scanning curves. Shaded areas (pores filled with condensate) delimited by full lines in the complexion diagrams represent current states of the sorption systems, broken lines delimit states at the points of reversal.

intersections with the BA curve while the PD approach asymptotically to the BD curve. At lower \bar{C} , PA curves cross smoothly the hysteresis loop and run asymptotically to the BA. This would mean that the more size correlated the porous entities are, the faster is the approach of primary scanning curves to the boundary ones.

PD scanning curves show a locus at which they meet on the BD curve, this locus is displaced towards smaller relative pressures as \bar{C} decreases.

Domain complexion diagrams corresponding to BA, BD, PA and PD sorption processes are represented in figures 3a-d, together with topological diagrams of a plane of the porous network that illustrates the arrangements of the fluid phases at the final states of such processes. Although each of these figures represent a different sorption process, the highest degree of structuralization of the fluids is observed for network 4a, the one that has the highest degree of size correlation between its pore elements. This is an example of how the fingerprint (topology) of the porous network manifests in all kinds of capillary processes that develop wherein.

CONCLUSIONS

Heterogeneous porous networks can be simulated taking into account characteristics proper of real media such as variations in pore size and connectivity. Real substrata display also physical or geometrical restraints that should be taken into account for an adequate modeling. Sorption characteristics can be studied in these simulated 3D networks. Comparison with actual isotherms of real porous media in order to infer or predict textural parameters should be the next step of this research.

Thanks are due to CONACyT (Project: Medios Porosos, Superficies, Procesos Capilares y de Adsorción 28416E) and FOMES (98-35-21) for financial aid.

REFERENCES

1. V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich and J. L. Riccardo, in Characterization of Porous Solids III, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 87, F. Rodríguez-Reynoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, and K. K. Unger (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1994, pp. 141-150.
2. G. N. Constantinides and A. C. Payatakes, Chem. Eng. Comm. 46 (1991) 55.
3. V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser and H. Pérez - Aguilar, Langmuir 13 (1997) 1327.
4. V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich, R. J. Faccio, B. Gilot and C. Guignon, Langmuir 12 (1996) 211.
5. V. Mayagoitia, F. Rojas and I. Kornhauser, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 84 (1988) 785.
6. J. L. Riccardo, W. A. Steele, A. J. Ramírez-Cuesta and G. Zgrablich, Langmuir 13 (1996) 1064.
7. V. Mayagoitia, B. Gilot, F. Rojas and I. Kornhauser, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 84 (1988) 801.