



**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA**

**POSGRADO EN QUIMICA**

**FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES**

**“Estudio de Fenómenos Capilares en Medios Porosos: Sorción de Nitrógeno y Porosimetría de Mercurio. Acuerdos y Discordancias”**

**Tesis para obtener el grado de  
Doctorado en Ciencias (Química)  
Presenta el M. en C.**

**Carlos Felipe Mendoza**

**Asesores:**

**Dr. Fernando Rojas González**

(Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México)

**Dr. Giorgio Zgrablich Pollio**

(Universidad Nacional de San Luis, Argentina)

**México D. F.**

**Julio del 2005**

## RESUMEN.

---

Se ha dicho que, conociendo por completo las propiedades texturales de un material o medio poroso, muchos procesos naturales e industriales estarían bien descritos o se harían por lo menos más eficientes debido a que se podría predecir el comportamiento real de los fenómenos capilares que ocurriesen dentro de ellos. Aun no es posible conocer totalmente dichas propiedades debido a que muchos medios porosos poseen estructuras caóticas y complejas difíciles de describir cuantitativamente. Por otro lado, es difícil predecir el comportamiento de un fluido en un medio poroso, ya que en la práctica es la propia estructura la responsable de contrarrestar la tendencia natural de los fluidos a seguir trayectorias con un mínimo de resistencia hidráulica en los procesos de transporte. Por lo anterior, es deseable la creación de una teoría que prediga adecuadamente el comportamiento de los procesos capilares y que pueda ser comprobada o respaldada por evidencias experimentales. La presente tesis doctoral pretende contribuir al estudio teórico-experimental de la estructura y procesos capilares que se desarrollan en los medios porosos mediante el tratamiento de los fenómenos de porosimetría de mercurio y de sorción de nitrógeno. La tesis esta organizada de la siguiente manera: En el capítulo 1 se presenta una breve descripción y revisión bibliográfica de algunos conceptos sobre medios porosos y los procesos capilares que ocurren en su interior. Así mismo, se plantean los objetivos y alcances que pretende este trabajo. El capítulo 2 presenta los resultados de la simulación de porosimetría de mercurio sobre redes porosas construidas mediante métodos de Monte Carlo. Se observan entre otros, los efectos de la cantotaxis, el estrangulamiento (snap off), la conectividad, etc.; sobre las curvas de porosimetría de medios porosos con diferentes grados de correlación. El capítulo 3 muestra los resultados de datos experimentales, obtenidos por sorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio en sistemas mesoporosos modelo y reales; en particular se trata un sólido globular constituido por esferas de sílice monodispersas en un arreglo rombohédrico perfecto y un vidrio poroso controlado CPG. Se explican las posibles similitudes y diferencias en los resultados. En el capítulo 4 se realiza una descripción analítica de la intrusión de mercurio y se resalta la analogía que tiene con la desorción de nitrógeno, en cuanto a que son casos de drenaje. Como aplicación a otros

fenómenos, en el apéndice B se presenta una descripción analítica del índice de mojabilidad Amott-Harvey, el cual es un parámetro clave para el problema de la recuperación del petróleo en yacimientos o en la remediación de suelos. Dicho estudio analítico, pone de manifiesto la potencialidad y diversidad de la metodología usada en este trabajo para la descripción adecuada de diversos procesos capilares.

## INDICE GENERAL.

---

<b>Resumen</b>	i
<b>Índice general</b>	iii
<b>Capítulo 1. Medios porosos y procesos capilares ocurrentes en su interior</b>	1
1.1 Resumen	1
1.2 Introducción	1
1.3 Medios porosos	3
1.3.1 El modelo dual de sitios y enlaces (DSBM)	4
1.3.2 Clasificación de los sólidos porosos según el DSBM.	7
1.3.3 Conectividad y restricciones geométricas del medio poroso	8
1.4 Porosimetría de mercurio	9
1.4.1 El fenómeno de cantotaxis como resultado de la interconexión de poros	12
1.4.2 Intrusión-extrusión de Hg en capilares tubulares de sección transversal variable	14
1.4.3 El fenómeno de estrangulamiento o snap-off	16
1.4.4 Tensión superficial (capilaridad) y el ángulo de contacto	16
1.5 Sorción de nitrógeno	18
1.5.1 Método NLDFT.	19
1.5.2 Adsorción y desorción de N <sub>2</sub> en capilares tubulares de sección transversal variable.	20
1.6 Porosimetría de mercurio y sorción de nitrógeno, como herramientas complementarias para la caracterización de los medios porosos.	22
1.7 Diagramas de complejión de dominios (DCD)	23
1.8 Objetivos.	24
1.8.1 Objetivo general	24
1.8.2 Objetivos particulares.	24
1.9 Conclusiones.	25
<b>Capítulo 2 Resultados y discusión de la simulación de porosimetría de mercurio sobre redes porosas construidas mediante métodos de Monte Carlo.</b>	26
2.1 Resumen	26
2.2 Simulación del medio poroso y de los procesos de porosimetría de Hg	26
2.2.1 El medio poroso	26
2.2.1.1 Algoritmo para la construcción de la red	27
2.2.2 Proceso de intrusión	28
2.2.2.1 Algoritmo para la simulación de la intrusión de Hg	29
2.2.3 Proceso de retracción de Hg	30
2.2.3.1 Algoritmo para la simulación de la retracción de Hg	31
2.2.4 Proceso de reintrusión	31
2.2.4.1 Algoritmo para la simulación de la reintrusión de Hg	32
2.3 Análisis y discusión de resultados	32
2.3.1 Intrusión de Hg sin considerar la cantotaxis	32

2.3.1.1 Efecto de las PSD, en la intrusión de Hg sin cantotaxis	33
2.3.2 Intrusión de Hg con cantotaxis	33
2.3.2.1 Efecto de las PSD, en la intrusión de Hg con cantotaxis.	34
2.3.3 Desconexión de mercurio y Efecto del $R_{C\text{snap-off}}$ sobre el atrapamiento de mercurio	34
2.3.4 Efecto de la conectividad en las curvas de porosimetría	35
2.3.4.1 Efecto de la conectividad durante la intrusión de Hg con cantotaxis	35
2.3.4.2 Efecto de la conectividad durante la retracción de Hg (atrapamiento de Hg en islas).	35
2.3.4.3 Efecto de la conectividad durante la reintrusión de Hg (reconexión de las islas de Hg).	36
2.4 Conclusiones	37
<b>Capítulo 3. Resultados y discusión de los datos experimentales obtenidos por sorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio</b>	52
3.1 Resumen	52
3.2 Desarrollo experimental	52
3.3 Resultados y discusión	53
3.3.1 Sólido Stanpore SiO <sub>2</sub> .	53
3.3.2 Vidrio CPG.	56
3.3.2.1 Resultados de sorción de nitrógeno.	56
3.3.2.2 Resultados de porosimetría de mercurio.	58
3.4 Conclusiones	61
<b>Capítulo 4 Resultados y discusión de la descripción analítica de la intrusión de Hg y su analogía con la desorción de N<sub>2</sub>, en cuanto a que son casos de drenaje</b>	68
4.1 Resumen	68
4.2 Resultados y discusión	68
4.2.1 El efecto que causa la cantotaxis y la relación de tamaños de poros, en la penetración mercurio.	69
4.2.2 Descripción analítica de la intrusión de mercurio.	70
4.2.2.1 Invasión de sitios con mercurio	70
4.2.2.2 Invasión de Enlaces con mercurio	72
4.2.3 Analogía con las ecuaciones analíticas de desorción de nitrógeno	74
4.2.4 Simulación de la invasión de una estructura porosa con traslape cero.	76
4.3 Conclusiones	77
<b>Conclusiones y Perspectivas</b>	78
<b>Bibliografía</b>	81
<b>Apéndice A. Glosario de símbolos</b>	89
<b>Apéndice B. Descripción analítica del índice de mojabilidad Amott-Harvey (<math>I_{AH}</math>)</b>	91
B.1 Resumen	91
B.2 Antecedentes	91
B.3 Resultados y discusión	92

---

# CAPÍTULO 1. MEDIOS POROSOS Y PROCESOS CAPILARES OCURRENTES EN SU INTERIOR.

---

## 1.1 RESUMEN

En este capítulo se presenta una breve descripción de algunos de los conceptos utilizados en la presente tesis. Se plantean conceptos tales como: ¿qué son los medios porosos?, su importancia, clasificación, modelación y fenómenos capilares ocurrentes en su interior, debidos a fuerzas capilares. En especial se hace énfasis en los aspectos mecánicos de los procesos de porosimetría de mercurio y de sorción de nitrógeno; ya que son herramientas complementarias para la buena caracterización de dichos medios.

## 1.2 INTRODUCCIÓN

Toda sustancia presenta espacios huecos, o vacíos, y espacios ocupados por materia. Aún un material muy compacto, como un metal, posee huecos entre los átomos que lo conforman. Sin embargo, sólo cuando los espacios huecos de una sustancia tienen dimensiones suficientemente grandes, y están suficientemente interconectados, como para ser invadidos por las moléculas de otras sustancias, entonces ocurren una variedad de fenómenos, los cuales son debidos precisamente a la existencia de una extensa interfase hueco-materia. En tal caso, desde el punto de vista fisicoquímico, se dice que tenemos un *medio poroso*.

Los medios porosos constituyen la gran mayoría de los materiales naturales (suelos, rocas, minerales, madera, tejido pulmonar, etc.), pero también son sintetizados artificialmente para ser utilizados en una gran variedad de procesos industriales (catálisis, almacenamiento de gases, filtrado y separación de fluidos, etc.).

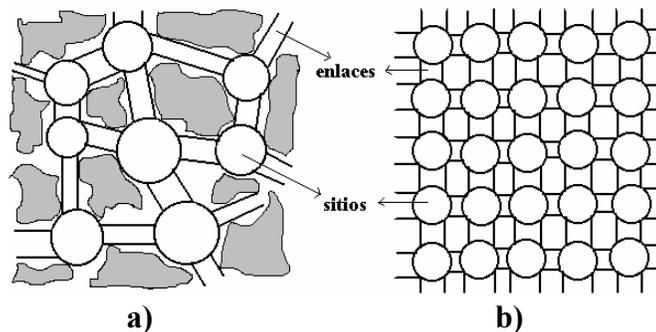
Como dijimos, el aspecto relevante de un medio poroso es la existencia de una importante interfase hueco-materia. Las moléculas de un fluido que invade el espacio poroso (hueco) experimentan una variedad de fenómenos fisicoquímicos, entre los cuales están los “*procesos capilares*” debidos a fuerzas interatómicas no compensadas, y que son los que nos interesan especialmente. Los procesos capilares son aquéllos procesos 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. Algunos ejemplos de procesos capilares son:

- 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 inmiscible* - 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.

### 1.3 MEDIOS POROSOS

Conociendo por completo las propiedades texturales de un material o medio poroso, muchos procesos naturales e industriales estarían bien descritos o se harían por lo menos más eficientes debido a que se podría predecir el comportamiento real de los fenómenos capilares que ocurriesen dentro de ellos [1,2]. Aún no es posible conocer totalmente dichas propiedades debido a que muchos medios porosos poseen estructuras caóticas y complejas difíciles de describir cuantitativamente; por lo que la descripción de su geometría es un problema formidable, ya que , por mencionar sólo un ejemplo, en la práctica es la propia estructura la responsable de contrarrestar la tendencia natural de los fluidos a seguir trayectorias con un mínimo de resistencia hidráulica en los procesos de transporte [3].



**Figura 1.1.** Representación del medio poroso a través de sitios y enlaces de: a) Sólido poroso real y b) Red porosa.

Por lo anterior, es deseable la creación de una teoría que prediga adecuadamente el comportamiento de los procesos capilares y que pueda ser comprobada o respaldada por evidencias experimentales. Por lo tanto, se puede vislumbrar 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 (figura 1.1): (i) los sitios, es decir las 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, es decir los 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.*

### **1.3.1 El modelo dual de sitios y enlaces (DSBM)**

El DSBM, permite construir de manera sencilla medios porosos de diversa naturaleza [4-8] y estudiar algunos fenómenos capilares que ocurren en ellos, como son: a) la sorción de nitrógeno con la ayuda de métodos analíticos [9-13] y de Monte Carlo [14-17]; b) retracción e intrusión de mercurio [18-20], los cuales son casos especiales de la imbibición y drenaje respectivamente; c) crecimiento de burbujas [21,22]. También se ha explicado y simulado la formación de agregados arbóreos de partículas de sílice [23], morfología de polímeros [24] y de productos de agregación provenientes de la transición sol-gel [25,26], así como superficies catalíticas [27-29], etc.

Mayagoitia y Kornhauser [11,30] establecen que si se desea construir una red porosa de manera auto consistente, 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. Como consecuencia, 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.

Aun cuando se tenga una colección apropiada de sitios y enlaces, es decir, que se cumpla la primera ley, tanto en tamaño como en número, el PC puede ser violado si existe cierto grado de *traslape*  $\Omega$  (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. Con el fin de evitar esta inconsistencia, se propone una función de correlación  $\phi(R_S, R_B)$  que representa una *función topológica de correlación* [30-32] 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:

$$F(R_S \cap R_B) = F_S(R_S) F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) \quad (1-3)$$

donde se introduce la función de correlación  $\phi$ . 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:

$$\int_0^{R_S} \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B = \int_{R_B}^{\infty} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S = 1 \quad (1-5)$$

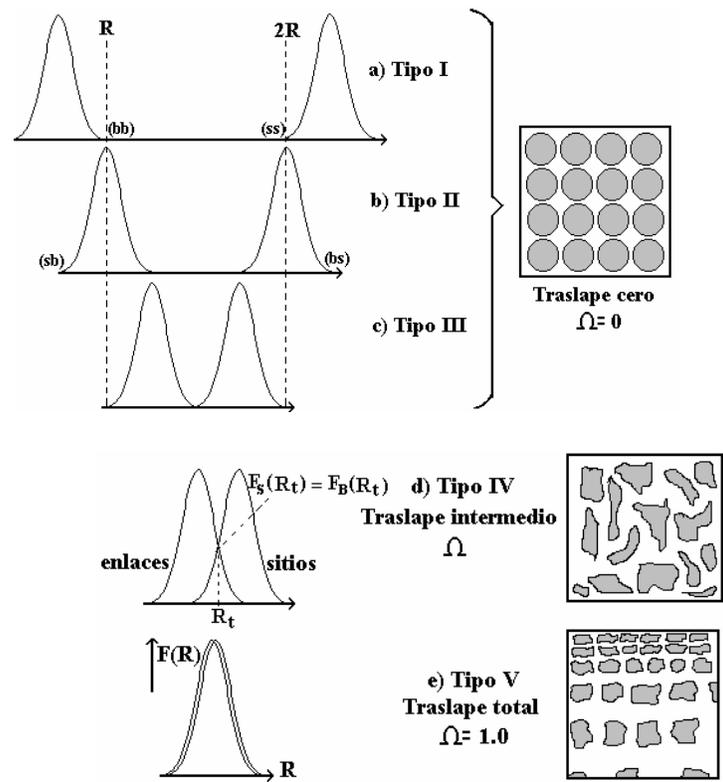
Esta función expresa la certeza de hallar: a) para un sitio dado de tamaño  $R_S$ , un enlace de tamaño  $R_S$  o menor (integral del lado izquierdo) y b) para un enlace de tamaño  $R_B$ , un sitio de tamaño  $R_B$  o mayor (integral del lado derecho). La forma más verosímil de  $\phi(R_S, R_B)$ , es decir aquella que permite el mayor grado de aleatoriedad en la construcción de la red porosa sin violar el PC, es la siguiente:

$$\phi(R_B, R_S) = \frac{\exp\left(-\int_{B(R_B)}^{B(R_S)} \frac{dB}{B-S}\right)}{B(R_B) - S(R_B)} = \frac{\exp\left(-\int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B-S}\right)}{B(R_S) - S(R_S)} = \phi(R_S, R_B) \quad (1-6)$$

La función de correlación es una de las aportaciones más importantes del DSBM y es uno de los factores clave para explicar el comportamiento de ciertos procesos, como por ejemplo la percolación de un fluido en un medio poroso, ya que esta función se encuentra directamente relacionada con el traslape  $\Omega$  que pudiese existir entre las distribuciones de sitios y enlaces. Así, se dice que no existe correlación alguna cuando  $\Omega$  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 mas grandes, por lo que, mientras mayor sea  $\Omega$ , más correlacionados serán los tamaños de sitios y enlaces, alcanzando un máximo cuando  $\Omega = 1$ .

**1.3.2 Clasificación de los sólidos porosos según el DSBM**



**Figura 1.2** Tipos de estructuras porosas, determinadas a partir de la localización de las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces.

La enorme variedad de morfologías desplegadas por los materiales porosos, impulsó a Mayagoitia *et al.* [33,34] a sugerir una clasificación (figura 1.2) a partir del traslape ( $\Omega$ )

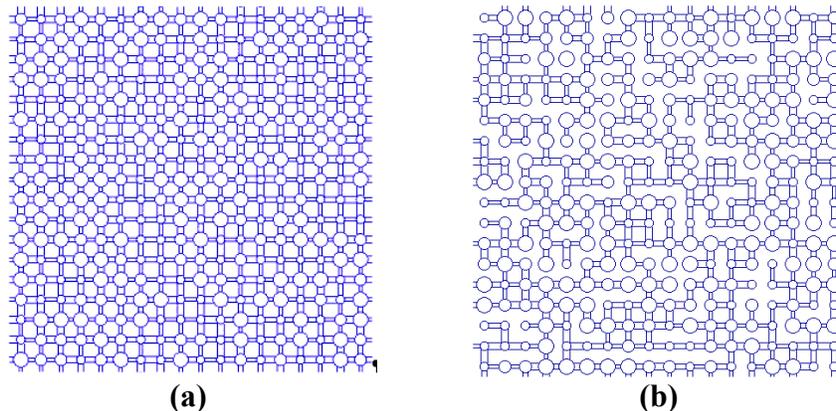
existente entre las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces y está dada por la siguiente expresión [30]:

$$\Omega = 1 - [B(R_t) - S(R_t)] \quad (1-7)$$

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

Con base en las características capilares de los sitios y enlaces, se establecieron cinco tipos de estructuras porosas (figura 1.2): (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* ( $\Omega = 1$ ).

### 1.3.3 Conectividad y restricciones geométricas del medio poroso [6,7]

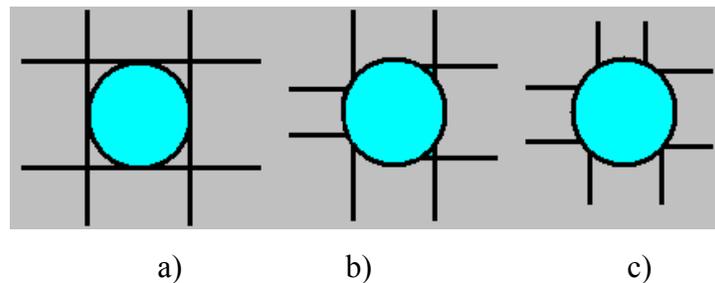


**Figura 1.3** Representación de esferas y cilindros interconectados en una red porosa. (a) Red Homogénea de  $\bar{C} = 4$ ; (b) Red Heterogénea de  $\bar{C} = 2$ .

En el DSBM, 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 u homogénea (figura 1.3a), en caso contrario se trata de una red irregular o heterogénea

cuya conectividad puede variar de sitio a sitio (figura 1.3b), siendo  $\bar{C}$  la conectividad media. La conectividad de un medio poroso es un parámetro topológico crucial, para la descripción de la textura de dichos medios.

Las restricciones geométricas (figura 1.4), pueden o no ser consideradas en la modelación del medio poroso, debido a que la gama de materiales porosos es muy diversa y que va desde aquéllos cuya geometría es muy compleja, como las rocas sedimentarias, hasta aquéllos de geometría bien definida como los MCM-41 (cilindros no interconectados, empaquetados hexagonalmente) [35] y SBA-15 (cilindros en empaquetamiento hexagonal, con paredes interconectadas por microporos) [36]. Dichas restricciones evitan cualquier posible interferencia geométrica entre los tamaños de los  $C$  enlaces conectados a un sitio. La figura 1.4a muestra la interferencia total, entre los diversos enlaces conectados a un sitio. La figura 1.4b muestra la interferencia parcial y la figura 1.4c, una configuración, donde se obedecen completamente restricciones de tipo geométrico. Cabe señalar que cuando no se toman en cuenta las restricciones geométricas en la modelación de un medio poroso, la existencia de las tres configuraciones de la figura 1.4 es posible.



**Figura 1.4** Conexión de un sitio y sus enlaces: a) y b) sin restricciones geométricas, c) con restricciones geométricas.

## 1.4 POROSIMETRÍA DE MERCURIO

La *porosimetría de mercurio* es un fenómeno capilar conformado por los *procesos de intrusión (penetración) y retracción* (extrusión), que consisten en forzar al mercurio a penetrar y desalojar las cavidades porosas, aumentando o disminuyendo respectivamente la

presión en el sistema. La relación entre la presión de intrusión o retracción ( $p_{Hg}$ ) y el radio del poro ( $R_B$ ), asumiendo una forma cilíndrica del poro, está dada por la ecuación de Young-Laplace (o de Washburn):

$$R_B = \frac{-2 \gamma_{Hg} \cos \theta}{p_{Hg}} \quad (1-8)$$

donde  $\gamma_{Hg}$  es la tensión superficial del mercurio y  $\theta$  es el ángulo de contacto entre el mercurio y la superficie sólida.

La porosimetría de mercurio es una técnica conceptualmente muy simple, rápida y eficiente para evaluar intervalos muy grandes de tamaños de poros [37] y por lo mismo se le ha utilizado especialmente en la industria cementera, con la finalidad de evaluar el efecto que causan, por ejemplo, el tiempo de curado, las proporciones agua/cemento en las formulaciones, la compactación o aglomeración de los gránulos [38,39], el poder impermeabilizante [40] o grado de hidratación [41], así como la fatiga, daños o resistencia de los materiales cementosos [42]. Estas últimas características o propiedades son el reflejo de un cambio en la distribución de tamaño de poros [43], la porosidad [44] y el área superficial.

Son escasos los estudios teóricos de porosimetría de mercurio aplicados a los cementos y los que existen no van más allá de hacer el intento de calcular la distribución de tamaño de poros [45] y permeabilidades [46]. Con la finalidad de complementar la caracterización de los cementos porosos, los estudios tanto teóricos como experimentales se apoyan también en otras técnicas [47] como son: sorción de nitrógeno [42,47], microscopía electrónica de barrido [48], difracción de rayos X a pequeño ángulo (SAXS) [44], picnometría de helio [42,47], análisis de imagen [48,49], etc.

Cabe mencionar que también se ha realizado una gama amplia de estudios teóricos, sobre todo en la determinación de dimensiones fractales [50-52], y prácticos [53,54] de

porosimetría de mercurio en materiales porosos totalmente distintos a los cementos, como en los huesos encontrados en ruinas arqueológicas, explicando la fragilidad de los huesos debida a los cambios de la porosidad provocada por una pérdida de proteínas y alteraciones minerales [55], productos farmacéuticos sólidos [56], hidrogeles [57], xerogeles [57,58] y aerogeles [59,60].

Tsakiroglou y Payatakes [61-64] fabricaron un micromodelo a base de dos placas de vidrio tratadas (con ácido fluorhídrico) y sinterizadas, de manera que al acoplar dichas placas se forma una red de poros lenticulares (sitios y enlaces de sección lenticular). Esto les permitió observar la forma y el mecanismo de desplazamiento que adoptan los meniscos de mercurio, al llevar a efecto sobre la red los procesos de penetración y retracción; y a su vez generar una teoría que simulara la intrusión y retracción del mercurio en la red porosa de su micromodelo. Sin embargo, no han llegado a enunciar una teoría más general que abarque cualquier tipo de sólido poroso. Estos autores [65] ya han empezado, recientemente a obtener parámetros de rocas sedimentarias e intentar simular la porosimetría en ellas.

En 1981 Van Brakel *et. al.* [66] hacen una revisión general de los factores y limitaciones que pueden afectar la precisión e interpretación de los resultados en la porosimetría de mercurio, entre los que se encuentran:

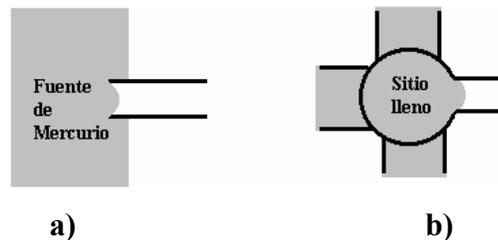
- i) El volumen del espacio poroso que se puede llenar con mercurio está condicionado por la presión máxima que se puede alcanzar en el porosímetro;
- ii) El tamaño de la muestra es generalmente pequeña de manera que muchas veces los resultados obtenidos no necesariamente son representativos de un espacio grande;
- iii) Una inadecuada desgasificación de la muestra cambia el ángulo de contacto y permite la existencia de gas en el interior de los poros;

- iv) Ciertas muestras son mecánicamente destruidas por la presión del mercurio\*;
- v) La contaminación del mercurio cambia la tensión superficial aproximadamente en un 30%.

León y León [37] en 1998 hace énfasis en la necesidad de desarrollar esfuerzos por explotar al máximo la interpretación de los datos de las curvas de intrusión y extrusión, examinando las virtudes y defectos de esta técnica, así como de los resultados que arroja con la finalidad de obtener toda una gama de propiedades texturales, tales como, distribuciones de tamaño de partícula, porosidad inter e intra partículas, tortuosidad, permeabilidad, dimensiones fractales, compresibilidades, etc.

#### 1.4.1 El fenómeno de cantotaxis como resultado de la interconexión de poros

La ecuación 1-8 describe la presión necesaria para invadir un poro cilíndrico con mercurio proveniente directamente de la fuente o de un sitio vecino (figura 1.5). Dicha ecuación sería perfectamente aplicable a sistemas conformados por una colección de poros cilíndricos no interconectados; de manera que se invadirían primero los más grandes. En realidad la mayoría de los sistemas porosos conservan cierto grado de interconexión de sus huecos; por lo que diversos autores [68-70] simularon la intrusión de mercurio en redes interconectadas, considerando que bastaba invadir un enlace (a la presión descrita por la ecuación 1-8), para invadir automáticamente su elemento continuo de mayor tamaño (sitio); ya que este último se encontraba sobresaturado.



**Figura 1.5** Invasión de un enlace con mercurio proveniente de: a) el reservorio y b) un sitio lleno. La presión de invasión es la descrita por la ecuación de Washburn (1-8).

\* En la presente tesis se trabaja en lo posible con *materiales consolidados*; los cuales, según Stefanopoulos y colaboradores [67], no sufren cambio en su estructura cuando se someten a presiones de intrusión elevadas de alrededor de 60,000 psi.

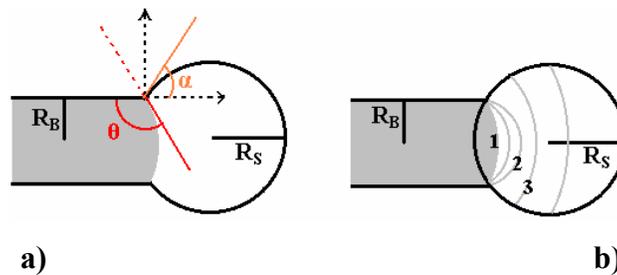
Cebeci [71] propuso que debía tomarse en cuenta el efecto de dicha interconexión en la presión de invasión de un sitio, por lo que modificó la ecuación 1-8 introduciéndole el ángulo de inclinación de la pared ( $\alpha$ ) del hueco a invadir:

$$p = -\frac{2\gamma \cos(\theta + \alpha)}{R_B} \tag{1-9}$$

Mayagoitia y de Botton [72] coincidieron con Cebeci y propusieron una expresión para el ángulo de inclinación de la pared del sitio a invadir, en función de la relación de tamaños sitio-enlace interconectados:

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{R_S^2}{R_B^2} - 1\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1-10}$$

De forma tal, que cuando el menisco de mercurio invade el enlace de tamaño  $R_B$ , este menisco se detiene anclándose en el vértice del sitio-enlace y es necesario incrementar aún más la presión para lograr invadir el sitio. Durante este proceso propusieron la existencia de una etapa intermedia a la cual denominaron *cantotaxis*; consistente en la “hinchazón” del menisco de mercurio, desde el anclaje del mismo en el canto sitio-enlace (figura 1.6 b punto 1) hasta el límite máximo (figura 1.6 b punto 2) que puede alcanzar la “hinchazón” del menisco antes de empezar a desplazarse por las paredes del sitio a ser invadido (figura 1.6 b punto 3).



**Figura 1.6** a) Efecto del ángulo de inclinación de la pared del sitio ( $\alpha$ ) en la intrusión de mercurio y b) avance del menisco durante la intrusión de mercurio en un sitio, mostrando el fenómeno de *cantotaxis* provocado por la interconexión de poros.

### 1.4.2 Intrusión-extrusión de Hg en capilares tubulares de sección transversal variable [73]

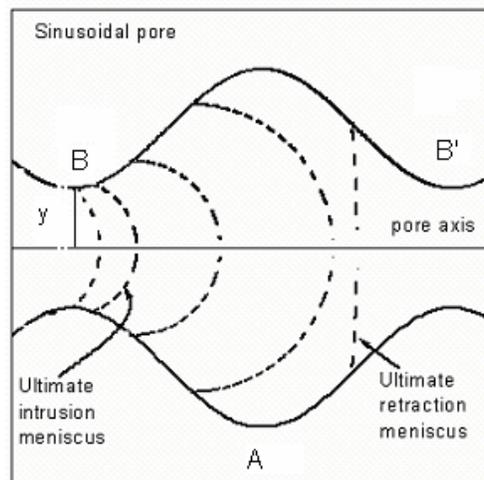
Algunos aspectos mecánicos relativos a los procesos de penetración y extrusión de Hg ocurrientes en los poros tubulares de sección transversal variable [71,73], auxilian en la interpretación de los resultados de tamaño de poro obtenidos de redes consistentes de secciones huecas anchas y estrechas, en forma de una red interconectada 3D. Para ilustrar los aspectos mecánicos, asúmase que la intrusión y extrusión de Hg toma lugar en un poro sinusoidal como el que se muestra en la figura 1.7. Asumiendo que este hueco es una figura de revolución, el poro puede entonces imaginarse constituido por vórgulos (región A en la figura 1.7) y enlaces (regiones B y B' en la figura 1.7). Para describir la intrusión de Hg en este poro sinusoidal (la fuente de mercurio se localiza a la izquierda de la entrada del poro), asúmase que el fluido que no moja es forzado a entrar a través de la boca del poro por medio de la presión apropiada. La única suposición adicional es que el menisco de Hg sea hemisférico y se establezca un ángulo de contacto fijo  $\theta$ , en la línea de contacto de las tres fases. Al igual que en los procesos de intrusión de Hg en un hueco esférico, la penetración de Hg en estos poros sinusoidales podría describirse por la misma ecuación de Washburn modificada (ver ecuación 1-9):

$$p_{Hg} = -\frac{2\gamma \cos \Phi}{y} \quad (1-11)$$

Aquí,  $y$  representa el ancho del poro existente en cierto punto  $(x, y)$  sobre la superficie del poro (figura 1.7) y  $\Phi = \theta + \alpha$ . La secuencia del progreso de los meniscos, puede verse en la figura 1.7. Aunque puede pensarse que la presión máxima que es necesaria para penetrar completamente el poro con Hg, está asociada con el ancho de su sección transversal estrecha, esto no sucede así. En vez de esto y dependiendo de la relación entre el ancho del vórgulo (sitio) y la garganta (enlace), la penetración ocurre en una diversidad de presiones de líquido. Para un poro dado, la presión umbral de penetración está asociada con una interfase que está atacando en un punto mas allá de la entrada estrecha del poro y para la cual  $\alpha > \theta$ . Esto significa que, para un poro de forma sinusoidal, la penetración ocurre a

presiones más grandes que la requerida para que la intrusión tome lugar en un hueco cilíndrico teniendo el mismo radio que el de la entrada estrecha del poro sinusoidal. El efecto tardío empieza a ser más virulento, debido a la gran disparidad del ancho de la boca del poro y el vóculo. En la figura 1.7, se muestra la posición del último menisco estable previo a la intrusión irreversible del poro con Hg.

En cuanto al mecanismo de retracción, se puede pensar que inicialmente el poro sinusoidal está completamente lleno con Hg y que está directamente conectado a la fuente de Hg. La secuencia de los meniscos, asumiendo una vez más a  $\theta$  fijo en la línea de contacto de las tres fases y una forma de menisco hemisférica, puede verse en la figura 1.7. El último menisco estable, antes de que el poro se libere de Hg, ocurre en cierto punto que puede verse en la figura 1.7. Aquí lo importante es lograr que la retracción tome lugar cuando  $\alpha < \theta$ , al cual, el Hg retrocede irreversiblemente hasta salir completamente del poro. Cuando la amplitud del poro es bastante grande, es decir, la sección transversal estrecha difiere suficientemente de la amplia, puede suceder que una interfase plana pueda formarse. Esto significa que en esas condiciones la extrusión total de Hg, desde un poro sinusoidal, es imposible que se dé. Por lo tanto, el entrapamiento de mercurio en este tipo de poros puede ocurrir.



**Figura 1.7** Evolución de los meniscos durante la intrusión-extrusión de Hg en un poro sinusoidal.

### 1.4.3 El fenómeno de estrangulamiento o snap-off

Cuando se realiza un experimento de porosimetría de mercurio, la muestra porosa se somete a un proceso de desgasificación, quedando trazas de aire residual a baja presión. Conforme la intrusión de mercurio progresa, el aire atrapado se comprime y dicha compresión puede ser bastante grande cuando la saturación del sólido con mercurio tiende a la unidad. Así, al final de la intrusión, existen pequeñas bolsas de aire refugiadas en la rugosidad del sólido [61]. Estos son los puntos desde donde probablemente comienza la retracción y es donde se forman interfaces en forma de “silla o collares” en los enlaces (figura 1.8). Conforme la presión sobre el mercurio disminuye, la curvatura de estos collares disminuye también, hasta que las interfases comienzan a ser inestables y se rompen. El mecanismo anterior se conoce como *snap-off* [74,75] y es de suma importancia durante la retracción de mercurio ya que actúa como núcleo de desconexión

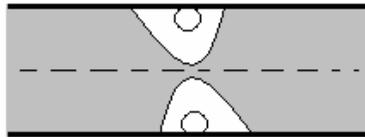


Figura 1.8 Snap-off en un enlace

Ioannidis y Chatzis [76] aseguran que el snap-off ocurre a presiones altas en redes de porosidad baja y se puede dar en enlaces cortos o largos negando así lo aseverado por Tsakiroglou y Payatakes quienes concluyeron que solo se daba en enlaces largos.

En este trabajo se considera que el snap-off ocurre en cualquier tipo de estructura porosa sobre los enlaces de menor tamaño.

### 1.4.4 Tensión superficial (capilaridad) y el ángulo de contacto

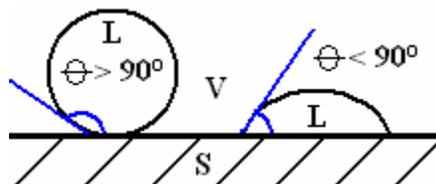
Las atracciones intermoleculares en un líquido tienden a jalar a las moléculas hacia dentro del líquido, lo que ocasiona que la superficie se tense como si fuera una película elástica. Esa fuerza elástica existente en la superficie de un líquido es la *tensión superficial*, la cual es la cantidad de energía necesaria para estirar o aumentar la superficie de un líquido

por unidad de área. Un efecto de la tensión superficial es la *capilaridad*, la cual es provocada por dos tipos de fuerzas. Una es la atracción intermolecular entre moléculas semejantes denominada *cohesión*; la otra fuerza, conocida como *adhesión*, es una atracción entre moléculas distintas.

Cuando tres fases se ponen en contacto, lo hacen a lo largo de la *línea de tensión*, que delimita a las tres superficies de tensión que separan a los fluidos.

El valor del ángulo de contacto de mercurio (figura 1.9), depende si se mide con el mercurio en avance o retroceso en la superficie, del estado físico y químico de la superficie [1]. El *ángulo de contacto de "avance"* ( $\theta_a$ ), es el ángulo medido después del avance del líquido sobre el sólido y cuando el líquido retrocede, se mide el *ángulo de contacto de "retroceso"* ( $\theta_r$ ); que normalmente es menor o igual que el de avance. La diferencia entre los ángulos de contacto de avance y retroceso forman la "*histéresis del ángulo de contacto*" ( $\theta_h$ ), cuyas principales causas que lo originan son [77,78] la contaminación del líquido o la superficie, la rugosidad de la superficie y la inmovilidad de la superficie. El valor del ángulo de contacto influye más fuertemente a presiones bajas que a presiones altas, sobre los tamaños de los poros [1].

Los valores de la tensión superficial y el ángulo de contacto pueden variar con el tamaño del poro, la naturaleza de la superficie [79] y si el mercurio está avanzando o retrocediendo [80-83]. En este trabajo se asumirán los valores propuestos por Ritter y Drake [84] para la tensión superficial ( $\gamma = 480 \text{ mNm}^{-1}$ ) y ángulo de contacto ( $\theta_a = \theta_r = 140^\circ$ ) para todos los sólidos.



**Figura 1.9** Ángulo de contacto de una sustancia que moja la superficie ( $\theta > 90^\circ$ ) y de otra que no moja ( $\theta < 90^\circ$ ).

## 1.5 SORCION DE NITRÓGENO

El *proceso de sorción de nitrógeno* es un fenómeno capilar conformado por los *procesos de adsorción* y *desorción* que consisten en hacer condensar y evaporar el nitrógeno con la ayuda de la capilaridad en la estructura porosa, mediante un aumento o disminución de la presión, respectivamente, a temperatura constante. La relación entre la presión de condensación (o evaporación) y el radio del poro para la sorción de nitrógeno está dada por las ecuaciones de Kelvin (1-12) y (1-13) considerando mecanismos de condensación o evaporación capilar mediante meniscos cilíndricos y esféricos, respectivamente:

$$R_B = \frac{-\gamma_{N_{2(l)}} V_{N_{2(l)}}}{R_g T \ln(p/p^0)} \quad (1-12)$$

$$R_S = \frac{-2 \gamma_{N_{2(l)}} V_{N_{2(l)}}}{R_g T \ln(p/p^0)} \quad (1-13)$$

donde  $p$  es la presión del sistema,  $p^0$  es la presión de saturación del vapor de nitrógeno,  $\gamma_{N_{2(l)}} = 8.72 \text{ mN m}^{-1}$  y  $V_{N_{2(l)}} = 34.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  a  $77.4 \text{ K}$  son la tensión superficial y el volumen molar [1], respectivamente, de nitrógeno líquido,  $R_g$  es la constante de los gases y  $T = 77.4 \text{ K}$  es la temperatura a la cual se determina la isoterma.

La adsorción se ha estudiado bastante, tanto experimental [85] como teóricamente, mediante la simulación molecular [86-90], métodos de Monte Carlo [91,92], teoría de los funcionales de la densidad [93-95] y el DSBM [96-98]. La adsorción ocurre porque existe un equilibrio dinámico entre el gas o vapor y la superficie del sólido con el cual está en contacto [77]. 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.

La desorción puede considerarse como el proceso “inverso” a la adsorción en el sentido de desprendimiento desde la superficie del sólido de las moléculas de adsorbato mediante una disminución de la presión del adsorbible o aumento de la temperatura.

### ***1.5.1 Método NLDFT***

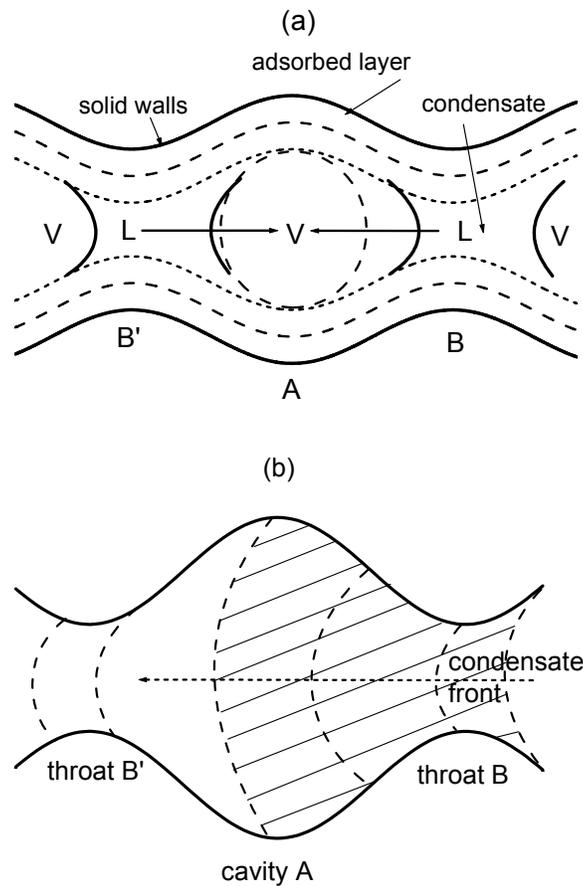
Con respecto a los métodos NLDFT, que podrían ser aplicados en este trabajo, para el análisis de los resultados de sorción, es pertinente mencionar varias consideraciones. La histéresis de sorción puede observarse como una propiedad intrínseca de una transición de fase (es decir, condensación de poro) tomando lugar en un poro sencillo, el cual refleja la existencia de estados de vapor metaestables asociados con la nucleación de la fase líquida (condensación espinodal). En consecuencia, la condensación puede suceder con retraso. Por otro lado, asumiendo una longitud de poro finita (el cual es siempre el caso de adsorbentes reales), la evaporación puede tomar lugar vía retroceso de menisco; un problema de nucleación (y por lo tanto de metaestabilidad) no se espera que ocurra durante la desorción (evaporación). En este contexto, la rama experimental de desorción está asociada con la transición de equilibrio  $l-v$  (esta transición de equilibrio corresponde a la condición en el que los dos estados tienen igual potencial); mientras que la etapa de condensación corresponde a la transición espontánea espinodal. De acuerdo con las ideas anteriores, el NLDFT, está basado en la descripción del comportamiento de la adsorción y de los fluidos bajo condiciones de equilibrio y puede usarse para extraer los valores de tamaño de poro desde la rama de desorción del ciclo de histéresis [99]. Por otro lado, el llamado kernel de la rama de adsorción metaestable NLDFT desarrollado por Neimark *et. al.* [100], describe correctamente la posición del umbral de condensación (es decir, condiciones para las cuales la condensación espinodal ocurre) tomando en cuenta el intervalo de presión en el cual un fluido metaestable puede existir previo a la condensación. Por esta razón, la aplicación de este kernel NLDFT-AB (rama de adsorción) permite obtener una curva de distribución de tamaño de poro correcta también desde la rama de adsorción [100], el cual es importante en

el caso de materiales bajo análisis consistente de una red de poros de forma de tintero, donde se espera que los efectos de percolación influyan significativamente en la posición de la rama de desorción del ciclo de histéresis. Una vez que se tienen los kernels NLDFT apropiados, para predecir correctamente los mecanismos de condensación y evaporación, se puede examinar la consistencia de los resultados para la distribución de tamaños de poros (PSD). En caso de que los efectos de percolación (bloqueo) y cavitación no contribuyan a la histéresis, las curvas PSD obtenidas desde las ramas de adsorción-desorción podrían coincidir (por supuesto se tiene que estar seguro de que la geometría de los poros asumida en el kernel NLDFT, concuerde principalmente con la geometría de poro de los huecos en el adsorbente). Si los resultados no concuerdan, puede concluirse que: (i) el adsorbente no puede ser modelado como un conjunto de poros independientes, o (ii) los experimentos de adsorción no fueron realizados correctamente (ciclo de histéresis ampliamente artificiales son observados si los experimentos de adsorción-desorción no son realizados bajo condiciones de equilibrio). En este trabajo se utilizan los dos tipos de kernels (NLDFT AB y DB) para calcular las funciones PSD inherentes en especial a muestras porosas de SiO<sub>2</sub>.

### ***1.5.2 Adsorción y desorción de N<sub>2</sub> en capilares tubulares de sección transversal variable***

Durante los experimentos de sorción empleados para realizar las determinaciones PSD de redes porosas interconectadas, los efectos de condensación capilar irreversibles son encontrados frecuentemente y los efectos de llenado o vaciado concomitante pueden suceder [101]. Por otro lado, los sitios o cámaras pueden ser llenados con retraso durante el condensado debido al requerimiento de contar con una interfase líquido-vapor continua alrededor de su perímetro delimitado. Antes de que el menisco avance puede invadir la cavidad en cuestión durante la ocurrencia de la transición de fase. La presencia de algunos enlaces que permanecen vacíos de condensado alrededor del sitio, pueden ser la causa de la discontinuidad de la interfase *l-v*. Por otro lado, puede suceder que cuando un sitio o un vóculo está siendo llenado con líquido, el frente de avance interfacial puede subsecuentemente traspasar el enlace vacío cercano, que está unido a ese sitio. Este tipo de procesos de llenado se da a presiones de vapor relativa más baja que la requerida para la ocupación con líquido de un capilar independiente aislado. Por lo tanto, con base en la

discusión anterior, la adsorción adelantada [102] es apropiada para los enlaces, mientras que la adsorción retrasada [12] es apropiada para los sitios. Si se considera un tubo de sección transversal variable (figura 1.10a) y que la condensación capilar [103] primero ocurre en el par de enlaces estrechos (B y B') que delimitan el vùgulo o sitio (A), esto crea un menisco de líquido-vapor alrededor de A, que puede avanzar inmediatamente o en una etapa tardía, para llenar el vùgulo completamente con condensado. En efecto, la condensación en el vùgulo puede ser retardada con respecto al valor de presión de vapor al cual este fenómeno debiera ocurrir en un poro aislado de la misma forma y tamaño que la cámara en cuestión.



**Figura 1.10** Configuración de meniscos durante la condensación capilar ocurrente en un poro capilar de sección transversal variable. (a) El caso en el cual la condensación capilar ocurre primero en los enlaces vecinos y después en el sitio colocado entre las dos gargantas; (b) El caso en el cual un menisco *l-v* avanza, primero en el enlace (B), después se invade la cavidad vecina (A) y (subsecuentemente) el próximo enlace adyacente (B').

Ahora asúmase que los enlaces B y B' pueden ser aproximados como cilindros de radio  $R_B$  y  $R_{B'}$  respectivamente y que la cavidad es una esfera vacía de radio  $R_S$ . Pensando en términos de la ecuación clásica de Kelvin y suponiendo que  $R_B < R_S/2$   $\cap$   $R_{B'} < R_S/2$ , entonces el llenado de la cavidad debería seguir a etapas tardías, una vez que estos dos cuellos han sido ocupados con condensado. Sin embargo una segunda posibilidad puede también suceder: cuando alguno de los dos cuellos que rodean la cavidad está listo para llenarse con condensado, un menisco de avance podría completamente traspasar la cámara cuando  $R_B \geq R_S/2$  (figura 1.10b). El movimiento del menisco de  $N_2$  continúa a través del próximo enlace, invadiéndolo en este avance con condensado. El movimiento del menisco puede influir a través de elementos huecos que están mas allá de la secuencia enlace-sitio-enlace considerada anteriormente.

## 1.6 POROSIMETRÍA DE MERCURIO Y SORCIÓN DE NITROGENO, COMO HERRAMIENTAS COMPLEMENTARIAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MEDIOS POROSOS

La porosimetría de mercurio, en términos físicos, es un proceso de penetración (y retracción), mientras que el de sorción de nitrógeno (adsorción y desorción) es un proceso de transición de fases. Se sabe que la porosimetría de mercurio, por su naturaleza, es un muy buen método para caracterizar sólidos en la región macroporosa, mientras que la sorción de nitrógeno en la región de los micro y mesoporos<sup>▼</sup>. De ahí que los resultados de las dos técnicas, en principio, pudieran complementarse para describir todo el “espectro” de tamaños de poros en un material poroso. Ambos procesos pueden compararse directamente si los datos experimentales de los dos procesos capilares se presentan en los mismos términos. Murray *et. al.* [104] realizan una comparación entre las curvas de intrusión de mercurio y de desorción de nitrógeno, planteando que dichos procesos comparten el mismo mecanismo consistente en que durante la desorción queda nitrógeno líquido atrapado en los

▼ La IUPAC ha adoptado la siguiente clasificación para los poros en base a su tamaño:

Microporos	Menores de 20 Å (2 nm)
Mesoporos	Entre 20 y 500 Å (2 y 50 nm)
Macroporos	Mayores de 500 Å (50 nm)

poros grandes que en principio pudieran vaciarse de condensado, pero no lo hacen debido a que están bloqueados por poros pequeños; mientras que en la intrusión de mercurio los poros grandes deberían llenarse con mercurio a determinada presión de intrusión crítica, pero aquellos que están rodeados por poros pequeños no lo hacen, debido a que estos últimos impiden el paso del menisco de mercurio. Ellos calculan, a partir de la curva de intrusión de mercurio, el número de moles equivalentes de nitrógeno que podrían absorberse a cada presión sobre una isoterma de desorción equivalente. También combinan las ecuaciones de Young-Laplace, Kelvin y Halsey<sup>^</sup>, para obtener la relación entre la presión real medida durante el experimento de intrusión de mercurio y la presión relativa  $p/p^0$  de lo que ellos denominan “isoterma de desorción de mercurio”:

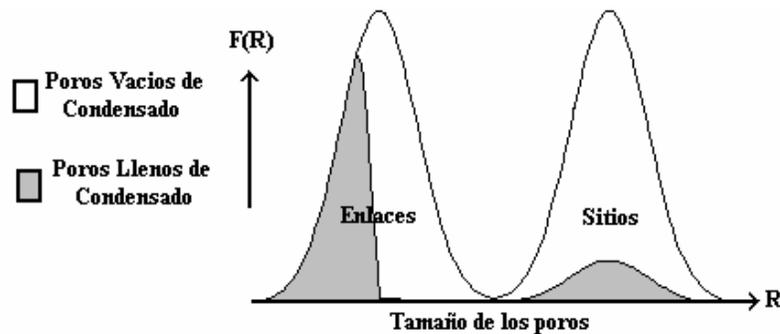
$$\frac{-9.53}{\ln(p/p^0)} + 0.354 \left( \frac{-5}{\ln(p/p^0)} \right)^{1/3} - \frac{7.43 \times 10^9}{p_{Hg}} = 0 \quad (1-14)$$

## 1.7 DIAGRAMAS DE COMPLEXIÓN DE DOMINIOS (DCD) [13,105]

Los *diagramas de complexión de dominios (DCD)*, introducidos por Everett (1954) en su Teoría de Histéresis de Sorción en Dominios Independientes [106], son gráficos que describen el estado que guardan los poros de un sistema capilar con respecto a su ocupación con alguna de las fases que compiten entre sí por la posesión del espacio poroso. Estos diagramas se construyen mediante la función distribución de tamaño de poros, señalando áreas de la misma que están llenas o vacías de uno o más fluidos. Un *dominio* es una porción del espacio poroso rodeado de constricciones (i.e. un sitio más los  $C$  medios enlaces que lo delimitan; medios enlaces dado que un enlace es compartido por 2 sitios contiguos). Cada dominio cuenta con características propias para que un fluido se poseione o se desaloje de su espacio poroso. En el caso de la intrusión de Hg en medios porosos, un diagrama de complexión de dominios muestra el grado de llenado con mercurio (o con vapor) de los poros de diferentes tamaños. Dentro de la gráfica de distribución de

<sup>^</sup> La ecuación propuesta por Halsey para calcular el espesor de la capa adsorbida es:  
 $t / \text{Å} = 3.54 * [-5/\ln(p/p^0)]^{1/3}$

tamaños se indica para cada tamaño la proporción de elementos llenos (área gris figura 1.11) o vacíos (área blanca bajo la curva de distribución figura 1.11) de “condensado capilar” (o mercurio). Mayagoitia propone que dichos diagramas incluyan la distribución dual de tamaños conformada por sitios y enlaces (figura 1.11) 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.



**Figura 1.11.** Diagrama de compleción de dominios, tomando en cuenta el carácter dual de los poros.

## 1.8 OBJETIVOS

### 1.8.1 Objetivo general

Este trabajo de investigación pretende estudiar teórica y experimentalmente los fenómenos capilares mediante el análisis de los fenómenos de sorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio en sólidos porosos.

### 1.8.2 Objetivos particulares

- i) Obtener experimentalmente isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno en diversos sólidos porosos.
- ii) Obtener experimentalmente curvas de intrusión y retracción de mercurio en los mismos sólidos porosos anteriores. Debe prevenirse, sin embargo, que algunas

veces bajo ciertas características del sólido poroso sólo sería posible determinar o bien una curva de sorción o bien una de intrusión – retracción.

- iii) Analizar y comparar los resultados de la sorción de nitrógeno con los de porosimetría de mercurio cuando se cuente con datos de ambos procesos y encontrar explicaciones, bajo la guía de modelos tanto de la red porosa como del fenómeno capilar en cuestión, que correlacionen y predigan las posibles similitudes y diferencias en los resultados.
- iv) Describir el fenómeno de porosimetría de mercurio mediante ecuaciones probabilísticas tipo campo promedio de forma análoga a la realizada por Mayagoitia *et. al.* [9, 10], para el fenómeno de sorción en dominios (poros) independientes e interdependientes.
- v) Construir diagramas de compleción de dominios enunciados por Everett [13,103,105], con el afán de conocer el estado que guarda el sistema simulado (sólido poroso) y el fenómeno capilar que ocurre en él.

## 1.9 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha revisado el estado del arte actual de los medios porosos y procesos capilares como la porosimetría de mercurio y sorción de nitrógeno. También se han enunciado algunos conceptos básicos necesarios para el desarrollo de la presente tesis.

# CAPÍTULO 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA SIMULACIÓN DE POROSIMETRÍA DE MERCURIO SOBRE REDES POROSAS CONSTRUIDAS MEDIANTE MÉTODOS DE MONTE CARLO.

---

## 2.1 RESUMEN

Para la simulación de las curvas de porosimetría de mercurio, se construyeron por métodos de Monte Carlo redes porosas con diferentes grados de correlación; y sobre estos sustratos se simularon las curvas de intrusión, retracción y reintrusión de mercurio, tomando en cuenta la conectividad y aspectos mecanísticos como la cantotaxis y el estrangulamiento (snap off). Se resalta el hecho de tomar o no en cuenta la cantotaxis durante la simulación del proceso de intrusión. Se estudia el entrampamiento de Hg y las consecuencias que esto tiene en la sobreestimación del tamaño de poros durante el proceso de reintrusión. Se usan los DCD en número de elementos, para conocer el estado (lleno o vacío de Hg) que guardan las entidades de la estructura porosa.

## 2.2 SIMULACION DEL MEDIO POROSO Y DE LOS PROCESOS DE POROSIMETRÍA DE Hg [61,107]

### 2.2.1 *El medio poroso*

Se utilizó la metodología de trabajos anteriores [6, 108, 109] para generar redes cúbicas de conectividad variable, sin restricciones geométricas y diferentes grados de correlación. Los elementos (sitios y enlaces) del arreglo cúbico, se suponen de idéntica naturaleza química. Se consideraron condiciones periódicas de contorno, un tamaño lineal de nodos de 50 ( $Lred = 50$ ) usando un máximo de  $Lred^3$  sitios (125000) y  $3 Lred^3$  enlaces

(375000), por lo que el número de coordinación máximo para cada nodo es 6 ( $C_{max} = 6$ ). Se propusieron distribuciones de tamaño de poro de tipo gaussianas, tanto para  $F_S$  y  $F_B$ , ya que son las más comunes en muestras reales; dichas funciones se acotaron por los extremos con un valor igual a la media más (menos) tres veces el valor de  $\sigma = 15 \text{ \AA}$ ; de manera que los tamaños corresponden al intervalo de los mesoporos. Los parámetros de las redes se observan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Parámetros de redes porosas construidas.

Tipo	$R_B$ (Å)	$R_S$ (Å)	$\Omega$	Acrónimo
I	135	405	0	T1Ci
I	225	585	0	T1bC6
II	180	360	0	T2Ci
II	225	450	0	T2bC6
II	155	315	0	T2cC6
III	225	315	0	T3Ci
IV	225	270	0.14	T4Ci
IV	225	255	0.32	T4aCi
IV	270	315	0.14	T4bCi
IV	285	315	0.32	T4cCi
V	225	235	0.74	T5Ci
V	305	315	0.74	T5aCi

$i$ , es el valor de la conectividad.  $i = 2,3,4,5$  y 6

### 2.2.1.1 Algoritmo para la construcción de la red

La metodología para construir el medio poroso puede enunciarse en general de la siguiente manera:

- 1) Con base en número de elementos, se fijan las funciones de distribución de tamaños de poro (uniformes, gaussianas, log-normal, etc.), para los sitios  $F_S(R)$

y para los enlaces  $F_B(R)$ . Por simplicidad, los sitios se asumen como esferas de tamaño  $R_S$  y los enlaces como cilindros abiertos por los extremos de tamaño  $R_B$ .

- 2) Se genera la red (cuadrada, cúbica, hexagonal, etc) de tamaño lineal  $L_{red}$ , asignando aleatoriamente sobre los nodos, tamaños a los sitios y a los enlaces, de acuerdo a sus correspondientes funciones de distribución de tamaños y la conectividad deseada. La red así generada tendrá las funciones  $F_S(R)$  y  $F_B(R)$  correctas, pero no así la  $\Phi(R_S, R_B)$ , ya que, el PC no se satisface [11,30].
- 3) Se inicia ( $t = 0$  pasos de Monte Carlo\*) una serie de transiciones mediante el intercambio de tamaño entre dos sitios o dos enlaces elegidos al azar hasta el cumplimiento cabal del PC en toda la red. El intercambio es realizado (probabilidad de transición igual a 1), si se verifica el PC, en caso contrario (probabilidad de transición igual a 0) el intercambio es rechazado.
- 4) Se realiza una serie de transiciones (“batir la red”) cuantas veces sea necesario, pasando por diferentes posibles configuraciones de la red, hasta alcanzar la configuración más probable (equilibrio); según lo estipulado por López [108], tomando en cuenta el tipo, dimensión y correlación de la red.

### 2.2.2 Proceso de intrusión [74]

La intrusión o penetración de Hg es un proceso de drenaje [70, 110], que consiste en la invasión de la estructura porosa con la fase no mojante (Hg), mediante un incremento gradual de la presión. En este trabajo se asume que la penetración de los enlaces está descrita por la ecuación de Washburn (ecuación 1-8) y la penetración de los sitios se rige por la ecuación de Cebeci (ecuación 1-9). Se consideran los valores para el ángulo de contacto  $\theta = 140^\circ$  y para la tensión superficial  $\gamma = 0.485 \text{ N/m}$  [104]. Se asume que el volumen de las curvas capilares (intrusión, retracción y reintrusión) es debido únicamente a los sitios.

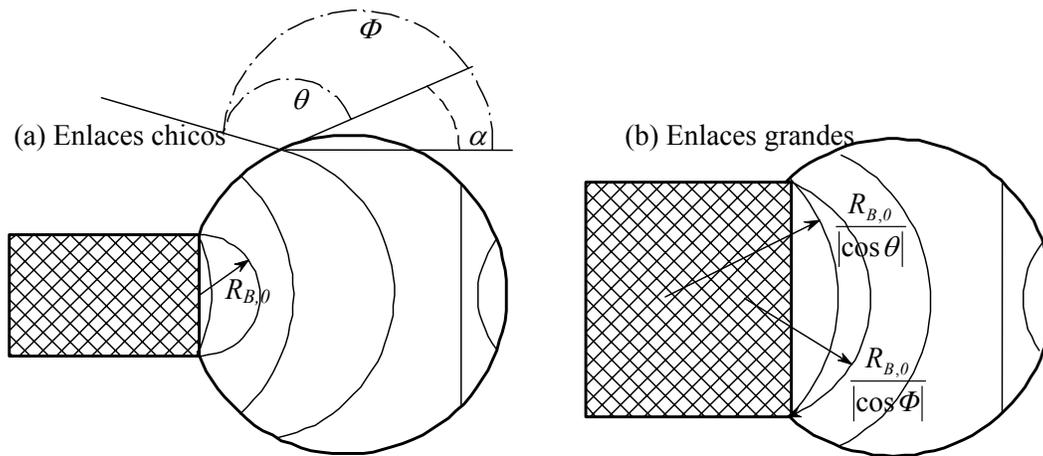
---

\* Un paso de Monte Carlo es igual a  $L_{red}^n$  intentos de transición (1 MCS =  $L_{red}^n$  intentos de transición)

**2.2.2.1 Algoritmo para la simulación de la intrusión de Hg**

1) *Invasión de enlaces periféricos*: Se rodea el medio poroso con Hg proveniente directamente de la fuente, por lo que los meniscos se colocan a la entrada de todos los enlaces periféricos. Se incrementa la presión hasta un valor  $p$  correspondiente al radio crítico de la ecuación de Washburn ( $R_{CW}$ ) y se examinan las caras externas del medio poroso; de tal forma que todos los enlaces periféricos de tamaño  $R_B \geq R_{CW}$  son invadidos con mercurio, posicionándose los meniscos a la entrada de los sitios.

2) *Invasión de sitios*: Un sitio puede ser potencialmente invadido con Hg desde alguno de los  $C$  enlaces que lo rodean, siempre que esté conectado a la fuente externa de Hg a través de una trayectoria continua de líquido.



**Figura 2.1.** Avance de menisco durante la intrusión de mercurio en un sitio desde un enlace de radio  $R_{B0}$  mostrando el fenómeno de cantotaxis en los vértices del poro. La invasión desde: (a) enlaces pequeños requieren que los meniscos alcancen un radio  $R_{B0}$ , (b) enlaces grandes necesitan que el radio de la interfase sea  $R_{B0}/\cos \Phi$ .

Los meniscos mercurio-vapor deberán vencer una barrera de presión para ocupar el sitio (es decir, fenómeno de cantotaxis). Si un enlace de radio  $R_{B0}$ , que rodea al sitio de tamaño  $R_S$ , ha sido invadido por mercurio de manera que el radio de curvatura del menisco líquido-vapor ( $lv$ ) es  $R_{B0}/|\cos \theta|$ , entonces pueden darse dos situaciones (ver figura 2.1) para la ocupación del sitio:

- i) Si  $R_{B0}/R_S > |\cos \theta|$ , los meniscos  $l-v$  primero se anclan en los vértices sitio enlace (es decir, hay aparentemente cantotaxis) mientras (conforme la presión de líquido es elevada) sus radios de curvatura empiezan a disminuir desde  $R_{B0}/|\cos \theta|$  hasta  $R_{B0}/|\cos \Phi|$ , el cual es el inicio para el llenado completo del sitio, dado que este estado ahora corresponde a una situación inestable (figura 2.1b,  $0 \leq \alpha \leq \pi - \theta$ ,  $\theta \leq \Phi \leq \pi$ ).
- ii) Si  $R_{B0}/R_S \leq |\cos \theta|$ , otra vez los meniscos de mercurio se anclan en los vértices sitio-enlace, pero ahora experimentan una intensa cantotaxis, conforme empieza a incrementarse su curvatura (así mismo la presión) hasta un valor máximo  $R_m = R_{B0}$ , al cual el sitio podría ser invadido completamente con mercurio (figura 2.1a,  $\alpha > \pi - \theta$ ,  $\Phi > \pi$ ).

Las observaciones anteriores pueden ser resumidas en términos de la presión  $p$  requerida para invadir completamente con mercurio un sitio de radio  $R_S$  desde un enlace de radio  $R_{B0}$ :

$$p = \begin{cases} \frac{2 \gamma}{R_{B,0}} & \text{si } R_{B,0} \leq R_S |\cos \theta| \\ -\frac{2 \gamma}{R_{B,0}} \cos \left[ \tan^{-1} \left( \frac{R_S^2}{R_{B,0}^2} - 1 \right)^{0.5} + \theta \right] & \text{si } R_{B,0} > R_S |\cos \theta| \end{cases} \quad (2-1)$$

3) *Invasión de enlaces internos*: Estos elementos son penetrados con mercurio de acuerdo a la ecuación de Washburn, es decir, cuando sus tamaños son mayores o iguales que el radio crítico de curvatura existente en ese momento, y únicamente si hay una trayectoria continua a la fuente de mercurio.

### 2.2.3 Proceso de retracción de Hg

Una vez que finaliza el proceso de intrusión (con la red parcial o totalmente saturada de mercurio) y que la presión externa es disminuida gradualmente, tiene lugar el proceso de retracción o extrusión, el cual es un proceso de imbibición [70,110]. Aquí cada uno de los elementos de la red es observado para ver si está conectado a la fuente de Hg externa a través de al menos una trayectoria continua y es susceptible de ser vaciado o no de Hg, mediante los siguientes mecanismos y condiciones:

### 2.2.3.1 Algoritmo para la simulación de la retracción de Hg

- i) *Mecanismo tipo estrangulamiento* [63, 74]. Se fija un radio crítico  $R_{Csnap-off}$ , al cual ciertos enlaces se pueden vaciar por rompimiento de menisco o mecanismo “estrangulamiento”. Un enlace de tamaño  $R_B \leq R_C$  lleno de Hg, conectado a dos sitios llenos, los cuales están conectados a la fuente de Hg a través de al menos una trayectoria continua, se puede vaciar por mecanismo estrangulamiento si  $R_C \leq R_{Csnap-off}$ . Los elementos de la red (enlaces y sitios) de tamaño  $R \leq R_C$  que debieran vaciarse pero que permanecen llenos de Hg cuando  $R_C \leq R_{Csnap-off}$ , pertenecen a islas [111] de Hg atrapado [112].
- ii) *Mecanismo tipo pistón*. Si se cumple la condición de que  $R_C > R_{Csnap-off}$ , los elementos de la red se vacían de la siguiente manera:
  - a) Un enlace lleno que posee un sitio vacío (interfase líquido-vacío o vapor) y el otro lleno conectado al exterior por al menos una trayectoria, se vacía por mecanismo tipo pistón si  $R_B \leq R_C$ .
  - b) Un sitio lleno de tamaño  $R_S \leq R_C$ , el cual posee al menos uno de sus enlaces vacío y que está conectado al exterior por al menos una trayectoria continua de mercurio, se vacía por mecanismo pistón para cualquier valor de  $R_{Csnap-off}$ .

### 2.2.4 Proceso de reintrusión

Una vez que ha finalizado la retracción de Hg, se puede llevar a cabo la reintrusión de Hg, el cual es un proceso de drenaje secundario [110], mediante el incremento gradual de la presión.

#### ***2.2.4.1 Algoritmo para la simulación de la reintrusión de Hg***

Al comienzo de la reintrusión, existen al interior del medio poroso islas (clusters o ganglios) llenas de Hg las cuales fueron atrapadas durante el proceso de retracción; de manera que se desconectaron de la fuente externa de Hg. Estas islas pueden reconectarse durante la reintrusión a la fase externa mediante la reinvasión con Hg de las entidades huecas, siguiendo básicamente las mismas reglas adoptadas para el proceso de intrusión.

### **2.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

#### ***2.3.1 Intrusión de Hg sin considerar la cantotaxis***

Cuando no se toma en cuenta la cantotaxis durante la intrusión [68,113], se asume la invasión automática de los sitios una vez que se han invadido los enlaces a la presión descrita por la ecuación de Washburn (ecuación 1-8). A pesar de lo anterior y debido a la topología del medio poroso, un apantallamiento o bloqueo natural de los sitios y de los enlaces es observado (región sobre las líneas punteadas de los DCD de las figuras 2.2a y 2.3a) en las primeras etapas de la invasión (presiones bajas). Los sitios son apantallados por los enlaces vacíos de cualquier tamaño. Las estructuras poco y no correlacionadas, tienen la peculiaridad de poseer un umbral ( $p$  o  $R_c$ ) en el que el bloqueo deja de ser intenso debido a la azarosidad en la distribución de los enlaces durante la generación del medio; es decir, todos los sitios tienen similar probabilidad de poseer enlaces grandes y pequeños, por lo que basta que se llene una porción de los enlaces (los más grandes), para que los sitios de cualquier tamaño, también lo hagan abruptamente (figura 2.2a y 2.3a). En cuanto a las estructuras muy correlacionadas (figura 2.4a), la invasión de los sitios y enlaces es gradual

empezando por las entidades grandes y el apantallamiento en los sitios es más intenso; provocado básicamente por los enlaces vacíos de tamaño  $R_B < R_{CW}$ .

### ***2.3.1.1 Efecto de las PSD, en la intrusión de Hg sin cantotaxis***

Las curvas de intrusión de Hg sin tomar en cuenta la cantotaxis para redes porosas con la misma PSD de sitios y diferente PSD de enlaces (T5aC6, T4cC6, T4bC6, T3C6 y T2cC6), se muestran en la figura 2.5a. Conforme la PSD de enlaces se mueve a tamaños pequeños, la resistencia capilar (paso del Hg a través del medio poroso) ejercida por dichos enlaces se incrementa, provocando que las curvas de intrusión se muevan a presiones mayores [107]. Ahora bien, si se fija la PSD de enlaces y se mueve la PSD de sitios a tamaños mayores (T5C6, T4aC6 y T3C6), se tiene un mayor volumen potencialmente penetrable. En las estructuras altamente correlacionadas, la invasión es temprana, ordenada y gradual desde las entidades grandes a pequeñas; lo que da como resultado curvas de intrusión de pendiente pequeña (figura 2.5b, T5C6). Las estructuras con nula y poca correlación respectivamente (T3C6 y T4aC6, en la figura 2.5b), sufren mayor apantallamiento a presiones tempranas de invasión; pero después la invasión se intensifica debido a la azarosidad con que los enlaces grandes se distribuyen sobre todos los sitios (abarcando un número mayor de sitios potencialmente invadibles) y al tamaño mismo de los sitios; es decir, a igual apantallamiento y mayor tamaño de sitios, el volumen penetrado es mayor. La estructura T3C6 muestra mayor apantallamiento que la T4aC6 (figura 2.5b) a presiones tempranas de invasión.

### ***2.3.2 Intrusión de Hg con cantotaxis***

Si la cantotaxis es considerada [18,72], un retraso en la intrusión es evidente debido al anclaje e inchamiento secuencial de los meniscos de mercurio en los vértices sitio-enlace. Los DCD (figura 2.2b y 2.3b) muestran un apantallamiento uniforme e intenso, tanto en sitios, como en los enlaces de las estructuras poco y no correlacionadas. Por otro lado, la segregación de las estructuras muy correlacionadas disminuye el apantallamiento (figura 2.4b) y además dicha disminución se favorece debido a que paradójicamente para un enlace

conectado a 2 sitios de tamaño diferente, el sitio más pequeño (y parecido a enlaces de tamaño  $R_B > |\cos \theta| * R_s$ ) se invade antes que el sitio mayor; ya que el menisco en la boca del enlace necesita menor presión para desestabilizarse y evolucionar al sitio [72].

La resistencia capilar es mayor si se toma en cuenta la cantotaxis; por lo que para una misma estructura porosa, la curva de intrusión se desplaza a presiones mayores (figura 2.2c, 2.3c y 2.4c) con respecto a las curvas donde la cantotaxis es inexistente. Esto es explicable [18,72] debido a que la presión umbral es mayor que la presión correspondiente a los cuellos o enlaces del sitio; la cuál, ha sido considerada algunas veces [68,113], como la presión necesaria para invadir una cavidad o sitio.

### ***2.3.2.1 Efecto de las PSD, en la intrusión de Hg con cantotaxis***

Para estudiar el efecto de las PSD de enlaces, se hace igual que en la intrusión sin cantotaxis. Usando medios porosos de conectividad constante  $C=6$ , con la misma PSD de sitios, pero diferente PSD de enlaces (T5aC6, T4cC6, T4bC6 y T3C6, figura 2.6) se observa un aumento en la resistencia capilar cuando la PSD de enlaces se mueve a tamaños menores. Por otro lado, si se fija la PSD de enlaces y se mueve la PSD de sitios a tamaños mayores (T5C6, T4aC6, T4C6 y T3C6, figura 2.7), hay mayor resistencia capilar conforme los tamaños de la PSD de sitios son mayores. Esto es debido, básicamente, a la relación de tamaños sitio-enlace, ya que se necesita alcanzar la presión máxima de invasión o máximo hinchamiento del menisco de Hg; esto es cuando  $\alpha=40^\circ$ .

### ***2.3.3 Desconexión de mercurio y efecto del $R_{Csnap-off}$ sobre el atrapamiento de mercurio***

En el fenómeno de retracción conforme la presión externa disminuye, se forman nuevos meniscos de mercurio producto del estrangulamiento y la retracción tipo pistón; por lo que una gran cantidad de mercurio progresivamente pierde su continuidad, generando islas y quedando atrapado en forma de ganglios [62,65]. La figura 2.8 muestra que conforme aumenta  $R_{Csnap-off}$ , también aumenta la cantidad de mercurio atrapado. Esto es

debido, en parte, a que se están cortando posibles trayectorias por las que el mercurio se puede evacuar de la estructura porosa y en parte a que se están generando nuevas interfases líquido-gas, desde donde se podría favorecer el vaciado de los sitios y por lo tanto la desconexión a la fuente de mercurio.

### ***2.3.4 Efecto de la conectividad en las curvas de porosimetría***

La conectividad de los medios porosos es un parámetro topológico crucial, que puede ayudar a describir la textura y el flujo de fluidos en dichos medios.

#### ***2.3.4.1 Efecto de la conectividad durante la intrusión de Hg con cantotaxis***

Conforme la conectividad del medio poroso disminuye, las trayectorias posibles del flujo de Hg al interior de la estructura se reducen, provocando que la resistencia capilar (paso del Hg a través de la estructura) durante la intrusión de Hg sea mas intensa [65,107] (figura 2.9, curvas de intrusión). Los DCD muestran que en las estructuras altamente correlacionadas (figura 2.14, DCD de intrusión), el llenado de los sitios y enlaces sucede progresivamente de los más grandes a los más pequeños, esto es comprensible desde el punto de vista de la formación de “parches” de tamaños similares durante la segregación en redes altamente correlacionadas [6]. Conforme la correlación disminuye, la invasión de Hg sucede simultáneamente en una gama amplia (figuras 2.10 a 2.13, DCD de intrusión) de tamaños de sitios (chicos, medianos y grandes), debido a que todos los sitios tienen un similar grado de apantallamiento o bloqueo al paso de Hg; manifestándose en un retraso en la intrusión de la estructura [53].

#### ***2.3.4.2 Efecto de la conectividad durante la retracción de Hg (entrampamiento de Hg en islas)***

Al final del proceso de retracción cierta cantidad de Hg queda entrampada en una colección de islas embebidas en la estructura porosa (figura 2.9, curva de retracción). Se observa que conforme la  $C$  aumenta, el Hg tiende a entramparse en los sitios de tamaños

más grandes en estructuras sin y mediana correlación (los tipos I al IV de las figuras 2.10 a 2.13, DCD de retracción). La razón de esto es que con dicho incremento en la  $C$  (y por tanto en las trayectorias al exterior) los sitios de tamaños menores poseen mayor oportunidad de vaciarse, conforme se reduce la presión. Cabe resaltar que dichos sitios están conectados a enlaces de muy diversos tamaños. Por otro lado, si se considera cualquier tipo de estructura porosa de  $C = 2$ , estas tienen la peculiaridad de tener menos trayectorias comunicantes al exterior y la desconexión con la fuente de Hg exterior es relativamente más “fácil”, debido al gran efecto que causa el estrangulamiento sobre la estructura porosa al disminuir la presión, provocando un entrapamiento de Hg en una amplia gama de tamaños de sitios (ver DCD de retracción y  $C = 2$ , de las figuras 2.10 a 2.14). En el tipo V (figura 2.14, DCD de retracción) el entrapamiento ocurre en una gama amplia de tamaños de sitios a conectividades bajas; y a pesar de que se incrementa la conectividad y con ello también se incrementa la probabilidad de que los sitios más pequeños pudieran vaciarse, no lo hacen debido a la alta segregación de la estructura; ya que, acontece un vaciado gradual de las más pequeñas a las más grandes, resultando un entrapamiento gradual de Hg en una amplia gama de islas conformadas de entidades porosas de tamaños similares. En general se puede decir que a mayor  $C$ , menor es el número de entidades con Hg entrapado.

#### ***2.3.4.3 Efecto de la conectividad durante la reintrusión de Hg (reconexión de las islas de Hg)***

Durante la reintrusión, los primeros enlaces que se llenan con Hg son puentes de reconexión entre las diversas islas de Hg entrapado en la retracción y la fuente externa de Hg (DCD de reintrusión, figuras 2.10 a 2.14). Los subsecuentes enlaces se reintruyen por mecanismo pistón junto con los sitios. La reintrusión de dichos sitios es más gradual a medida que  $C$  disminuye para: (i) estructuras porosas de nula y baja correlación, los cuales tienen tamaños menores a los que entraparon Hg en la retracción (DCD de reintrusión con  $C > 2$ , figura 2.10 a 2.13); (ii) estructuras porosas altamente correlacionadas, las cuales empiezan la reintrusión por las entidades más grandes (DCD de reintrusión con  $C > 2$ , figura 2.14). En cuanto a las estructuras con  $C=2$  y cualquier correlación, su reinvasión es

uniforme debido al excesivo entrapamiento en una gama amplia de tamaño de poros (DCD de reintrusión con  $C=2$ , figuras 2.10 a 2.14).

Analizando las curvas de drenaje (curvas de intrusión y reintrusión de los tipos III y V, figura 2.15) y sus respectivos DCD (figura 2.16), se observa que, a cierta presión o radio crítico  $R_C$ , una desestimación del tamaño de poros o volumen penetrado durante la intrusión es evidente, debido al apantallamiento y anclaje de meniscos de mercurio en los vértices sitio-enlace de la estructura porosa, ya que los poros de tamaño  $R \geq R_C$ , que no se llenan durante la intrusión, si lo hacen durante la reintrusión (zona a la derecha de  $R_C$ , entre las curvas de intrusión y reintrusión de la figura 2.16), con la ayuda del Hg entrampado en islas durante la retracción. Por otro lado, a tempranas etapas de reintrusión (presiones bajas), una sobreestimación del tamaño de poros se da, debido a que poros de tamaño  $R < R_C$ , que permanecieron con Hg entrampado en islas durante la retracción, no deberían estar llenas durante la reintrusión (zona a la izquierda de  $R_C$ , por debajo de las curvas de reintrusión, figura 2.16 a y c). Este efecto de sobreestimación se pierde a medida que la presión se incrementa (figura 2.16 b y d) y que la conectividad se incrementa (menor entrapamiento).

## 2.4 CONCLUSIONES

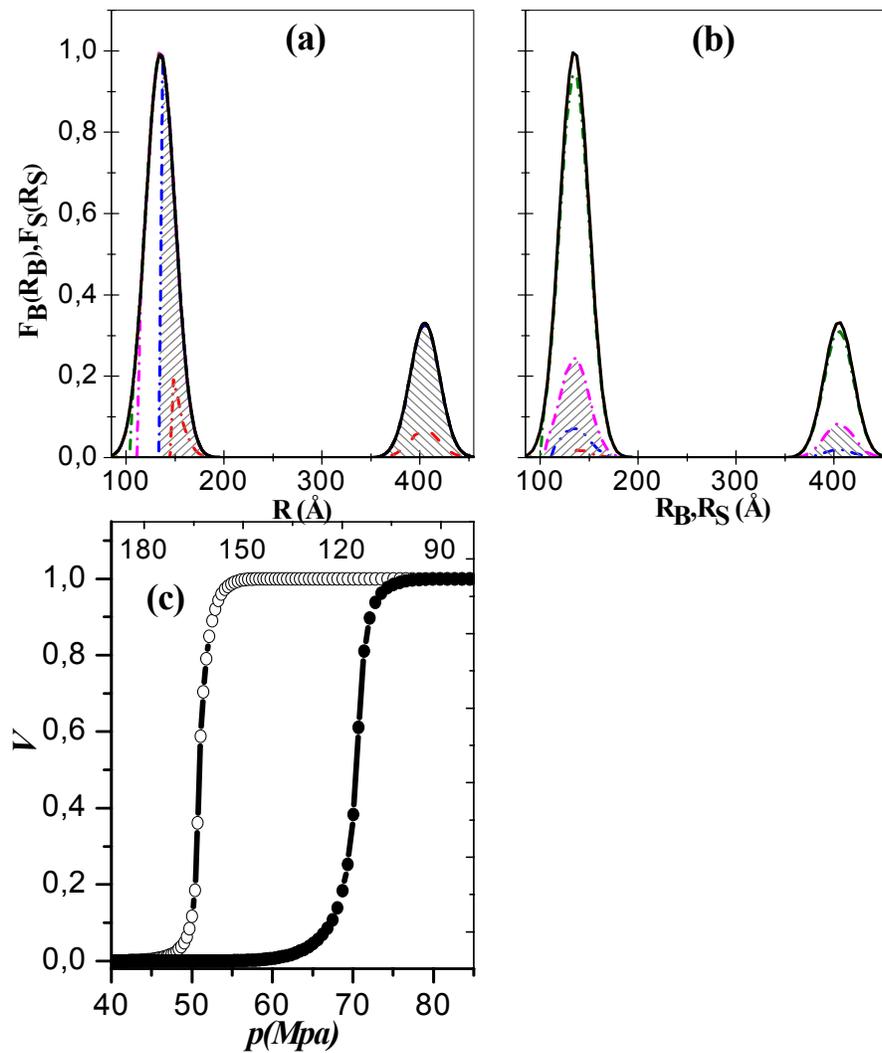
Durante la intrusión de Hg, la resistencia capilar (paso del Hg a través de la estructura) es más grande conforme: i) la conectividad disminuye, ii) los tamaños de los enlaces son más pequeños y iii) se toma en cuenta la cantotaxis. Los DCD muestran que en las estructuras altamente correlacionadas, el llenado de los sitios sucede progresivamente de los más grandes a los más pequeños y que conforme la correlación disminuye, la invasión de Hg sucede simultáneamente en una gama amplia de tamaños de sitios (chicos, medianos y grandes).

Durante la retracción el entrapamiento de Hg aumenta cuando: i) el estrangulamiento es más intenso, ii) la conectividad baja y iii) la correlación disminuye. Al

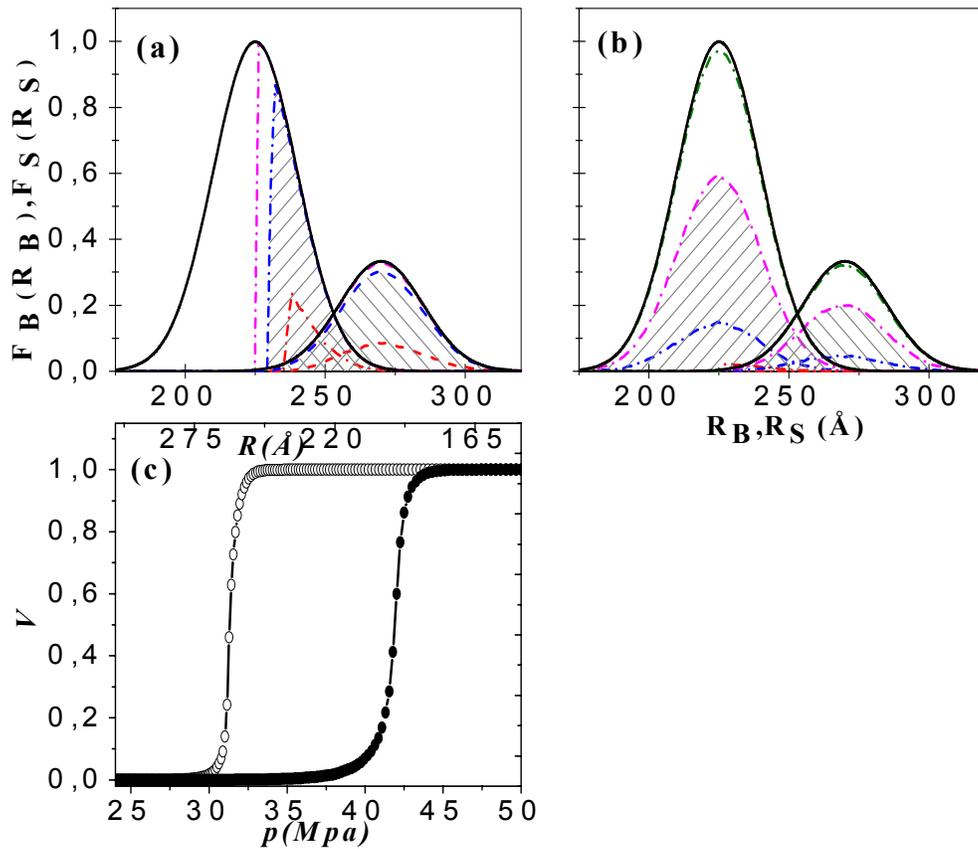
final del proceso de retracción, se observa en los DCD que para estructuras de conectividad baja ( $C=2$ ) y cualquier correlación, el Hg queda atrapado en una gama amplia de tamaños de sitios (chicos, medianos y grandes). Para conectividades mayores ( $C>2$ ) el Hg se atrapa en los sitios más grandes en las estructuras sin y mediana correlación; mientras que, en las estructuras altamente correlacionadas es más diversa la gama de tamaños de sitios donde se da el atrapamiento. En estas mismas estructuras el atrapamiento en los enlaces se da preferentemente en los de mayor tamaño.

Durante la reintrusión, la invasión de los sitios es más gradual a medida que  $C$  disminuye para: (i) estructuras porosas de nula y baja correlación, empezando por las entidades de tamaños menores a los que atraparón Hg en la retracción y  $C>2$ , (ii) estructuras porosas altamente correlacionadas empezando por las entidades más grandes y  $C>2$ . En cuanto a las estructuras con  $C=2$  y cualquier correlación, su reinvasión es uniforme.

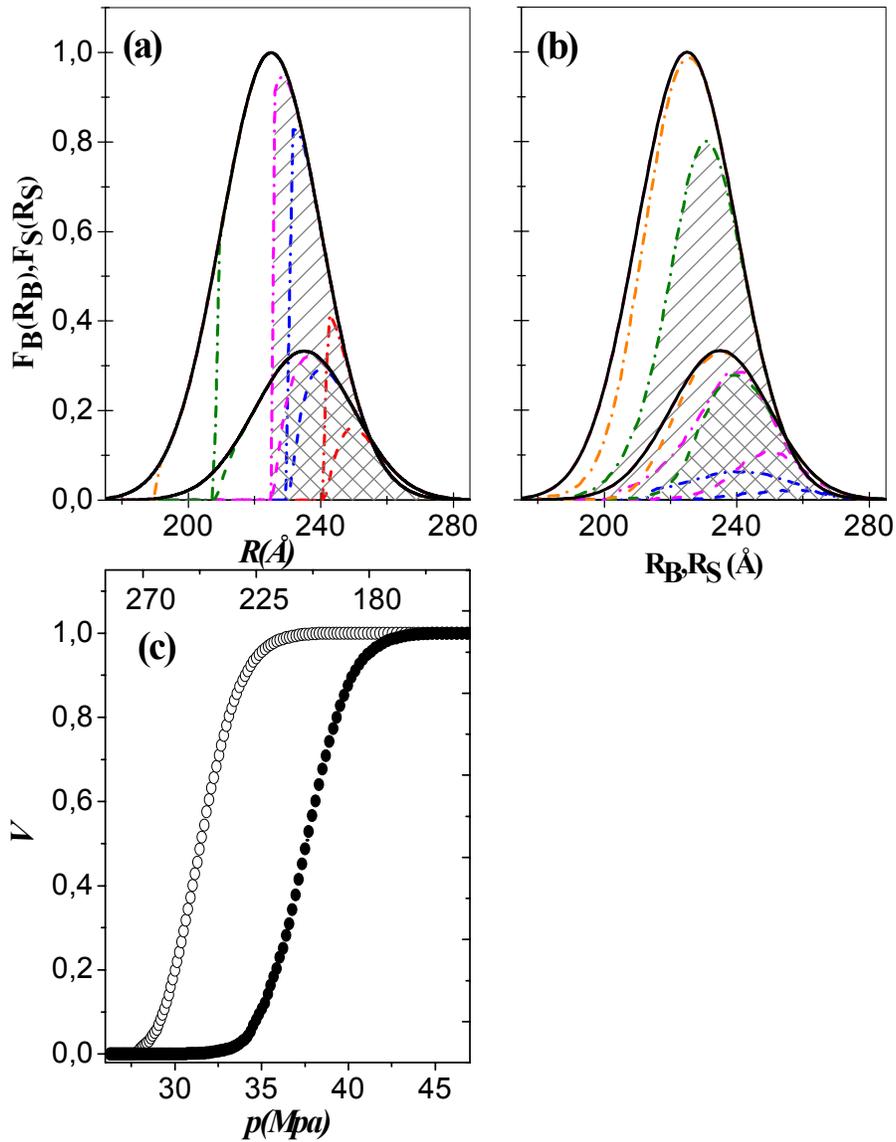
La curva de intrusión subestima el tamaño de poros debido al apantallamiento natural de los poros de la estructura porosa y al efecto de la cantotaxis; mientras que la curva de reintrusión sobreestima el tamaño de los poros, debido al atrapamiento de Hg al final del proceso de retracción. La sobreestimación se pierde a medida que aumenta la presión.



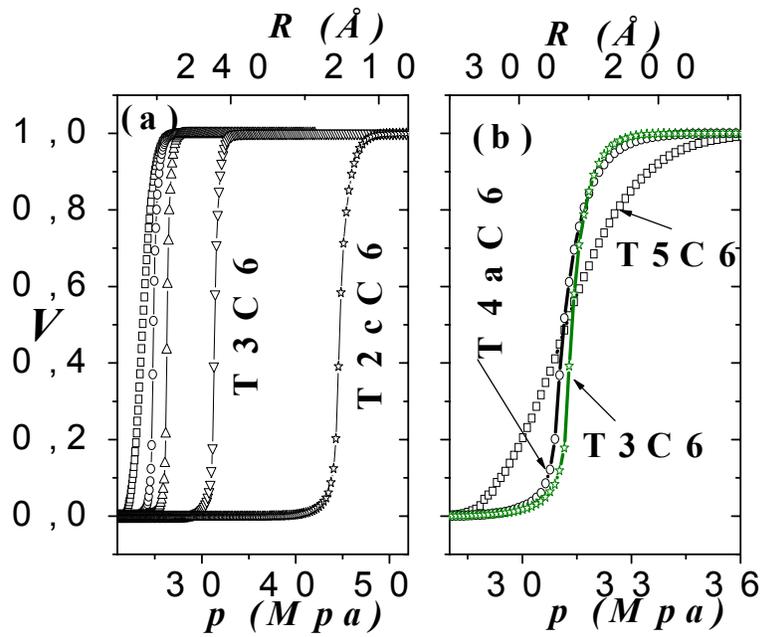
**Figura 2.2.** Efecto del apantallamiento o bloqueo para la estructura porosa T1C6. a) DCD sin cantotaxis, mostrando la secuencia de invasión. Poros invadidos con Hg (zona sombreada) a una presión correspondiente a  $R_C = 135 \text{ \AA}$ ; b) DCD con cantotaxis, poros invadidos con Hg (zona sombreada) a una presión correspondiente a  $R_C = 106 \text{ \AA}$  y c) Curvas de intrusión sin cantotaxis (círculos huecos) y con cantotaxis (círculos llenos).



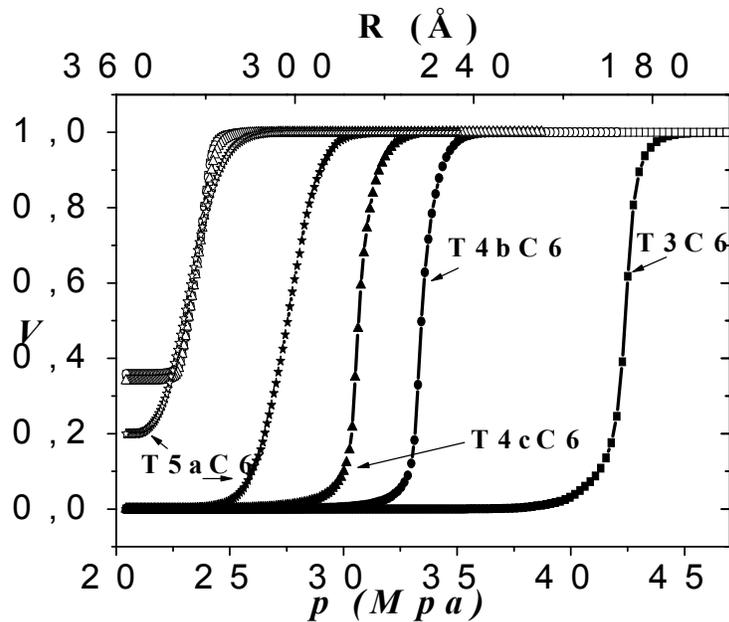
**Figura 2.3.** Efecto del apantallamiento o bloqueo para la estructura porosa T4C6. a) DCD sin cantotaxis, mostrando la secuencia de invasión. Poros invadidos con Hg (zona sombreada) a una presión correspondiente a  $R_C = 230 \text{ \AA}$ ; b) DCD con cantotaxis, poros invadidos con Hg (zona sombreada) a una presión correspondiente a  $R_C = 175 \text{ \AA}$  y c) Curvas de intrusión sin cantotaxis (círculos huecos) y con cantotaxis (círculos llenos).



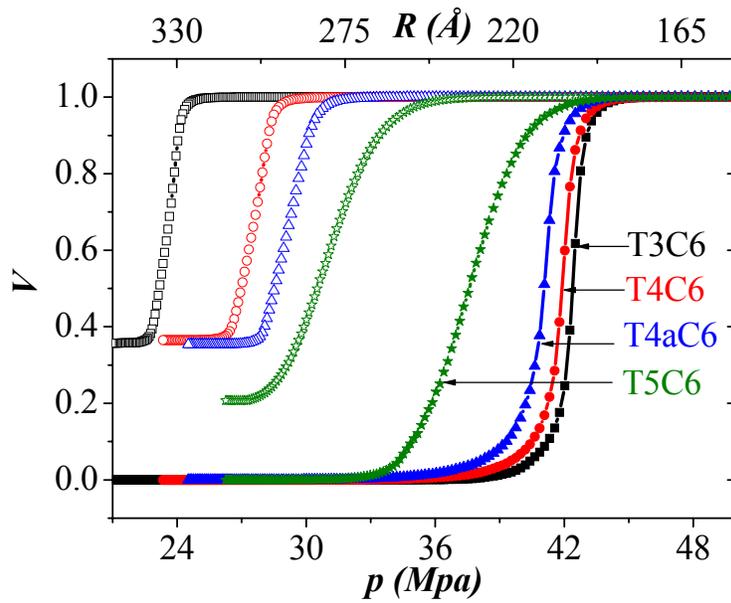
**Figura 2.4.** Efecto del apantallamiento o bloqueo para la estructura porosa T5C6. a) DCD sin cantotaxis, mostrando la secuencia de invasión. Poros invadidos con Hg (zona sombreada) a una presión correspondiente a  $R_C = 225 \text{ Å}$ ; b) DCD con cantotaxis, poros invadidos con Hg (zona sombreada) a una presión correspondiente a  $R_C = 190 \text{ Å}$  y c) Curvas de intrusión sin cantotaxis (círculos huecos) y con cantotaxis (círculos llenos).



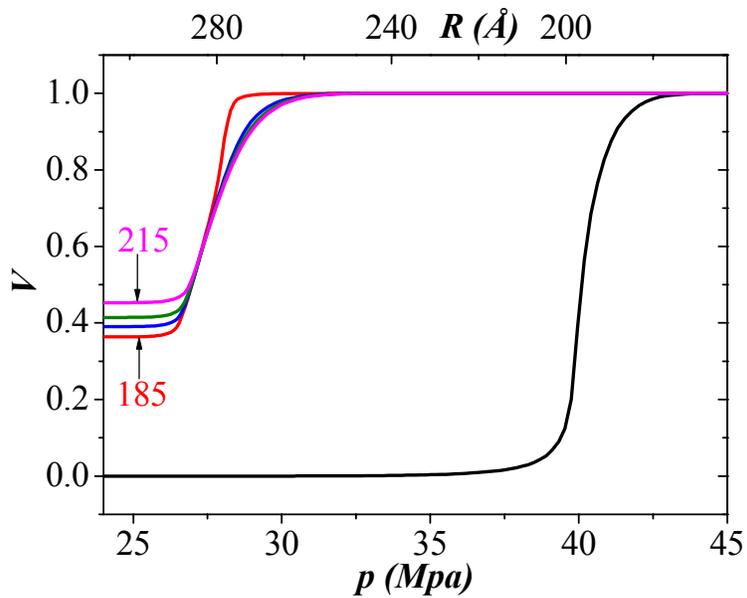
**Figura 2.5** Curvas de intrusión sin cantotaxis: a) Efecto de la PSD de enlaces y b) Efecto de la PSD de sitios.



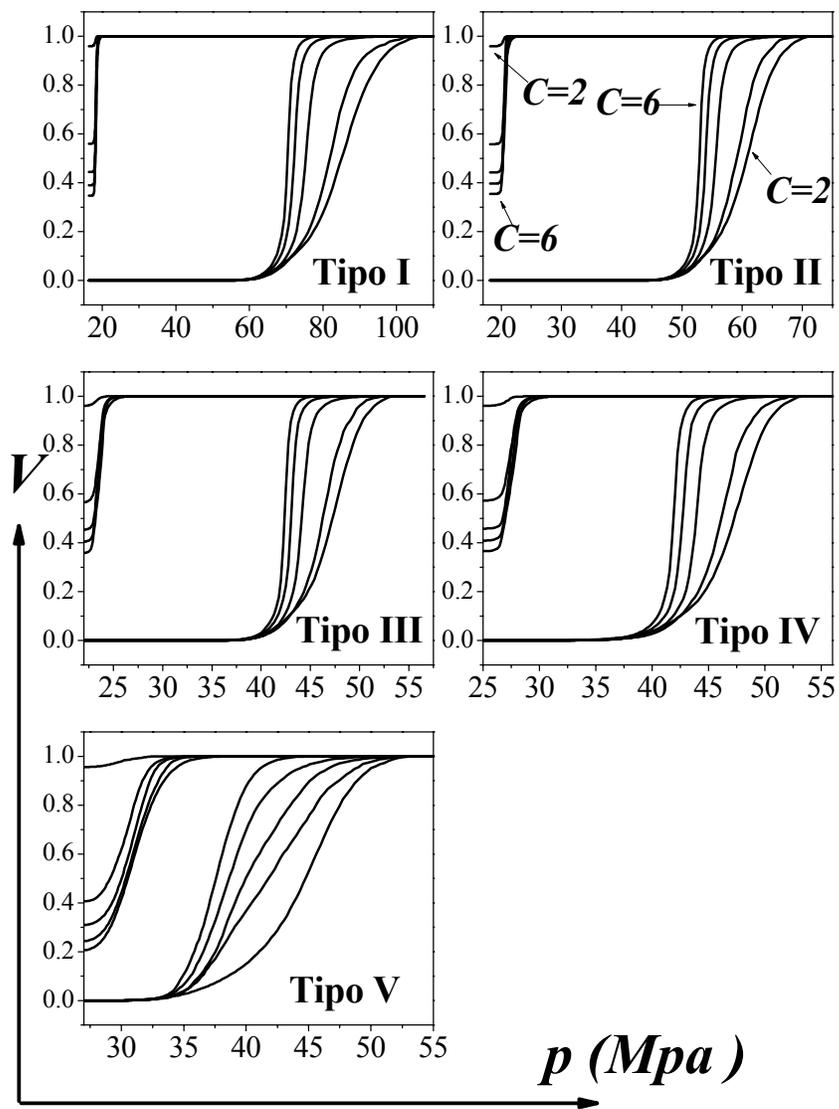
**Figura 2.6** Efecto de la PSD de enlaces, sobre las curvas de intrusión con cantotaxis.



**Figura 2.7** Efecto de la PSD de sitios, sobre las curvas de intrusión con cantotaxis.



**Figura 2.8** Efecto del  $R_{C\text{snap-off}}$  en el atrapamiento de Hg, sobre la estructura T4C6 (de abajo hacia arriba  $R_{C\text{snap-off}} = 185, 205, 210$  y  $215 \text{ \AA}$ ).



**Figura 2.9** Efecto de la conectividad en la resistencia capilar (intrusión) y el entrapamiento de Hg (retracción) en estructuras con y sin correlación.

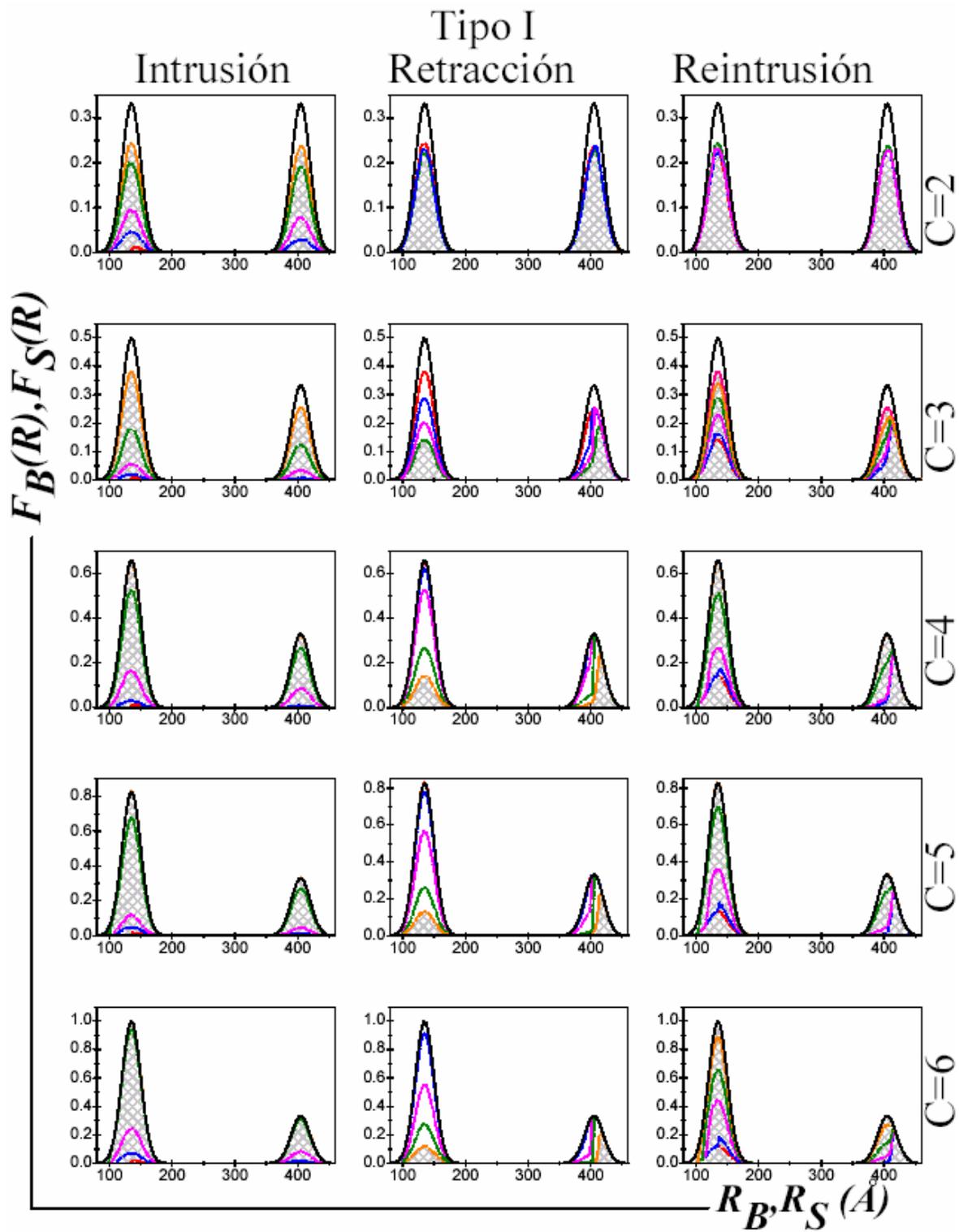
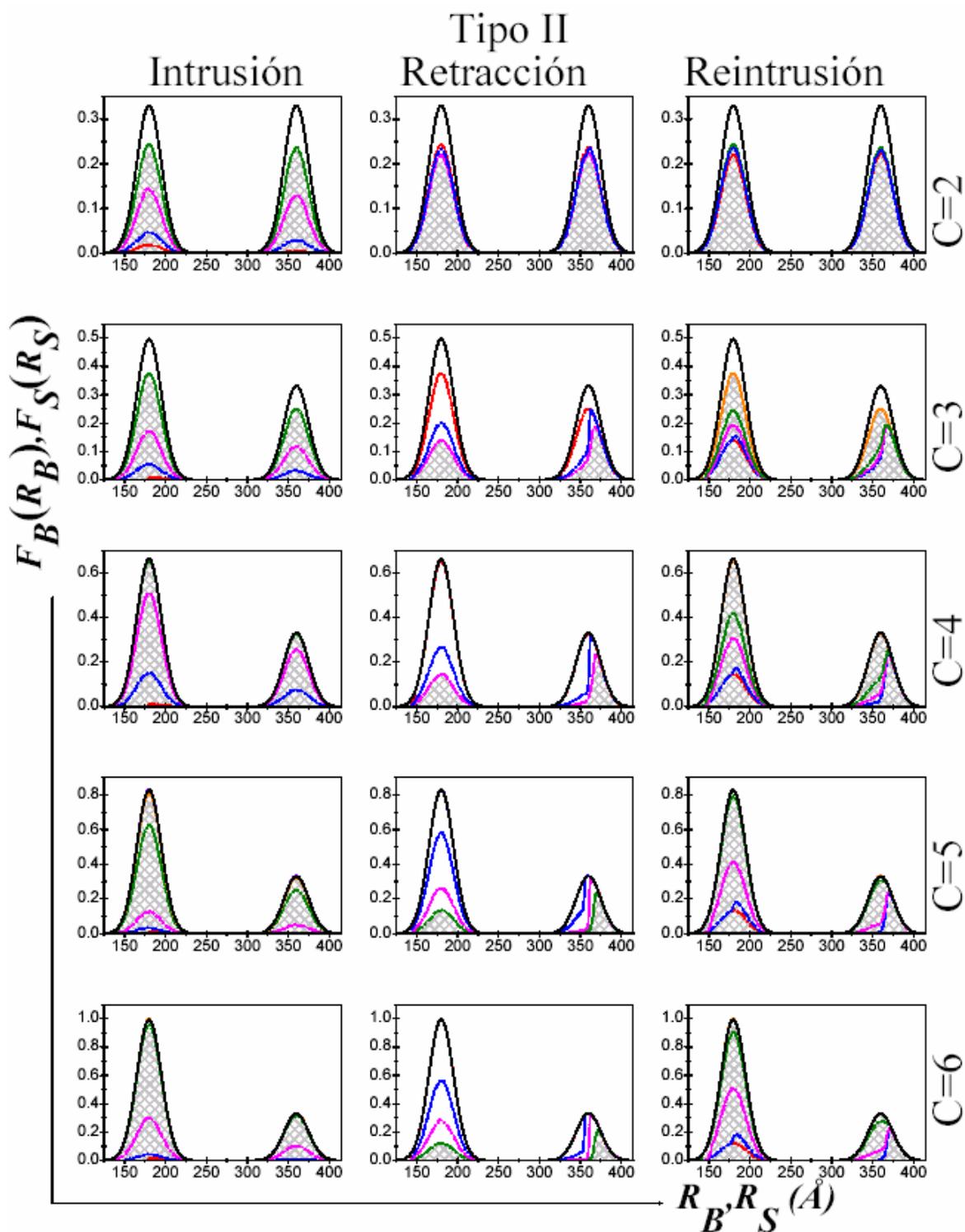
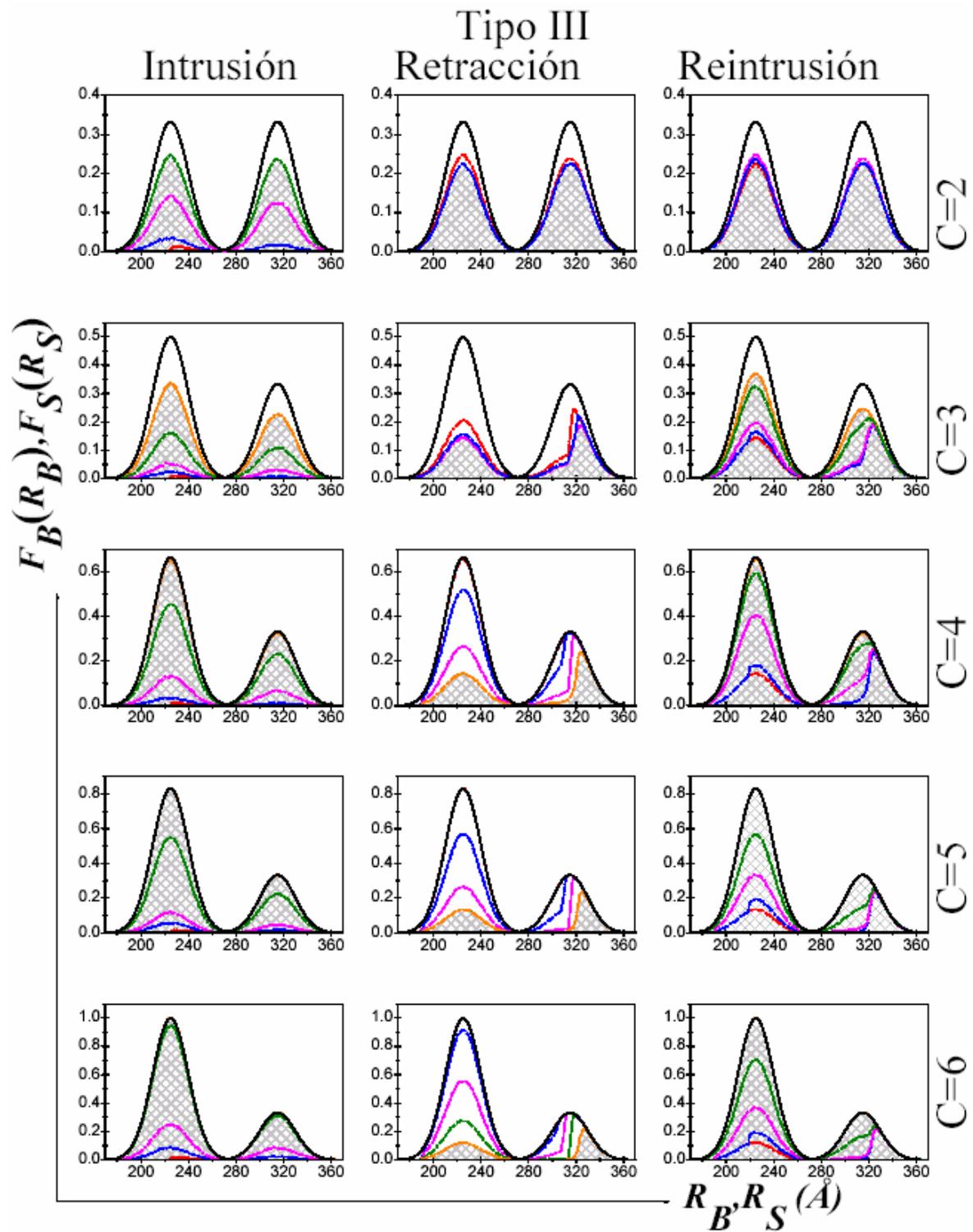


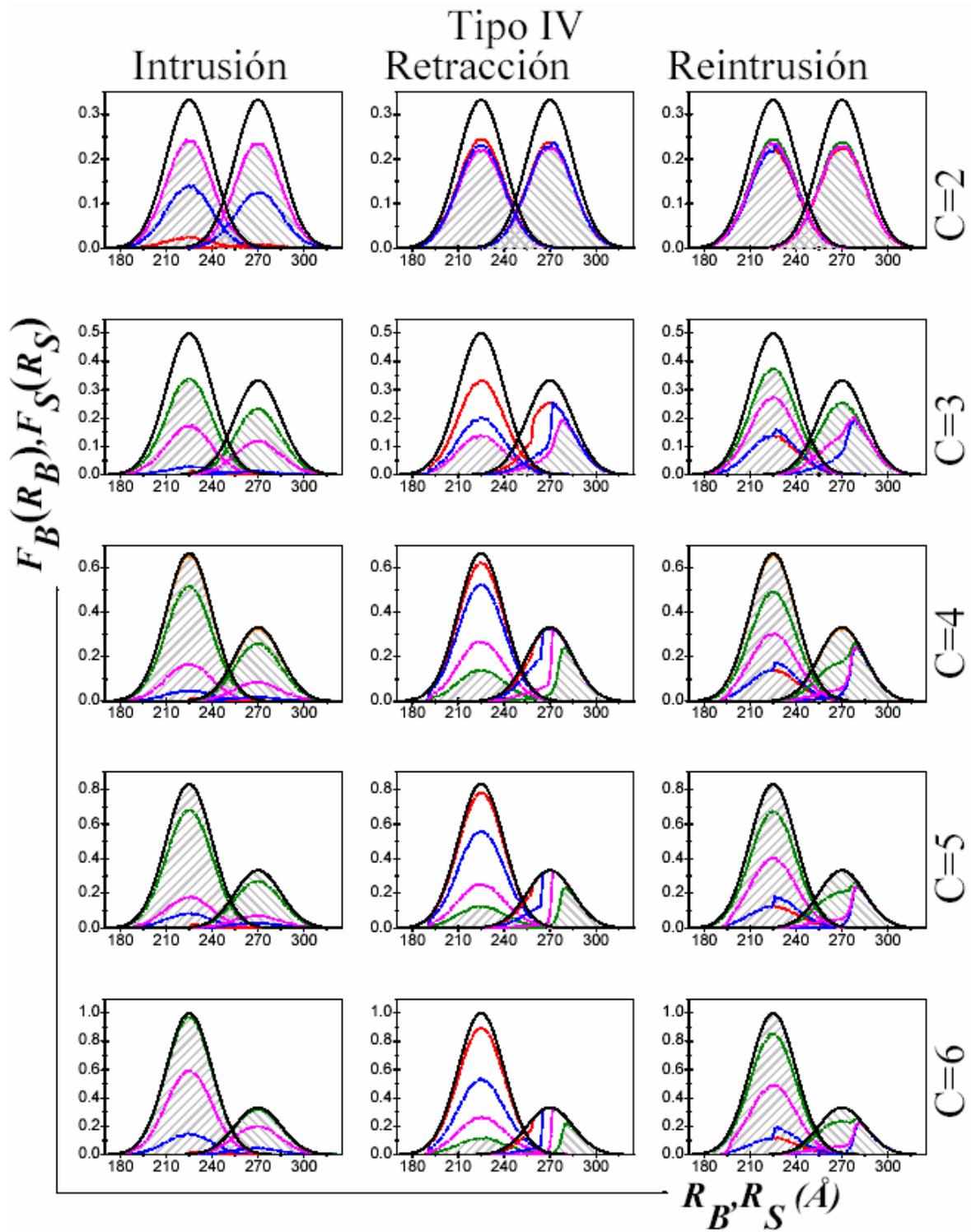
Figura 2.10 DCD para la estructura porosa Tipo I y diversas conectividades (T1Ci,  $i = 2, 3, 4, 5$  y  $6$ ).



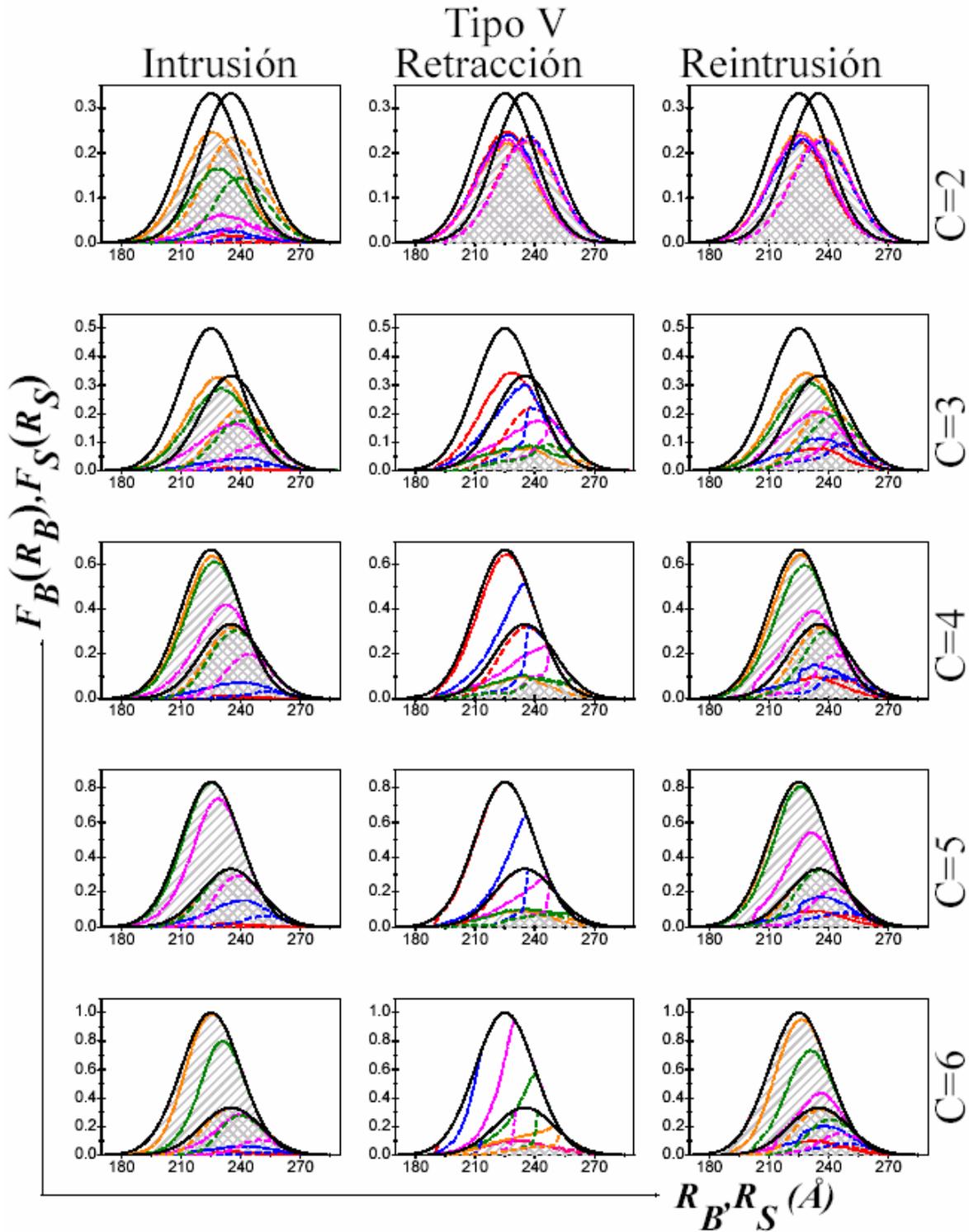
**Figura 2.11** DCD para la estructura porosa Tipo II y diversas conectividades (T2Ci,  $i = 2, 3, 4, 5$  y  $6$ ).



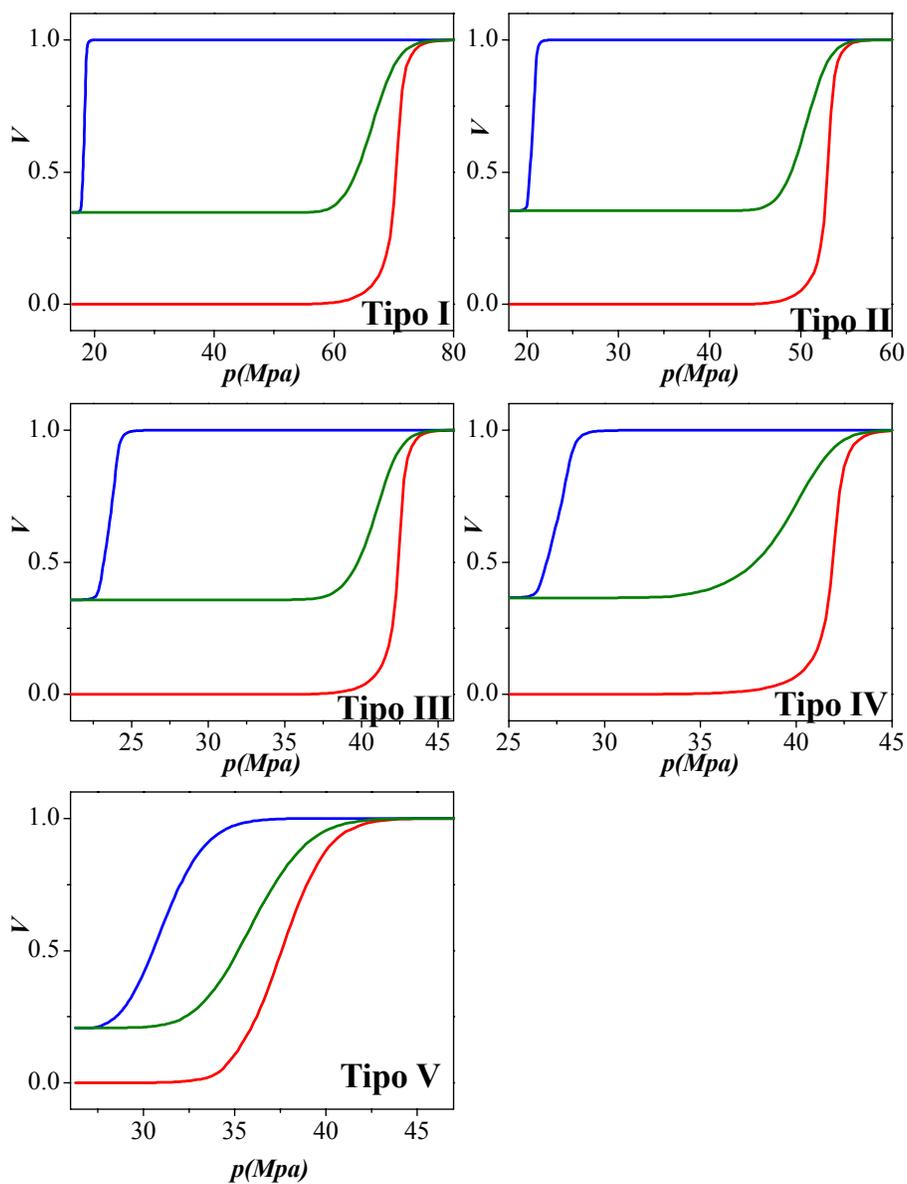
**Figura 2.12** DCD para la estructura porosa Tipo III y diversas conectividades (T3Ci,  $i = 2, 3, 4, 5$  y  $6$ ).



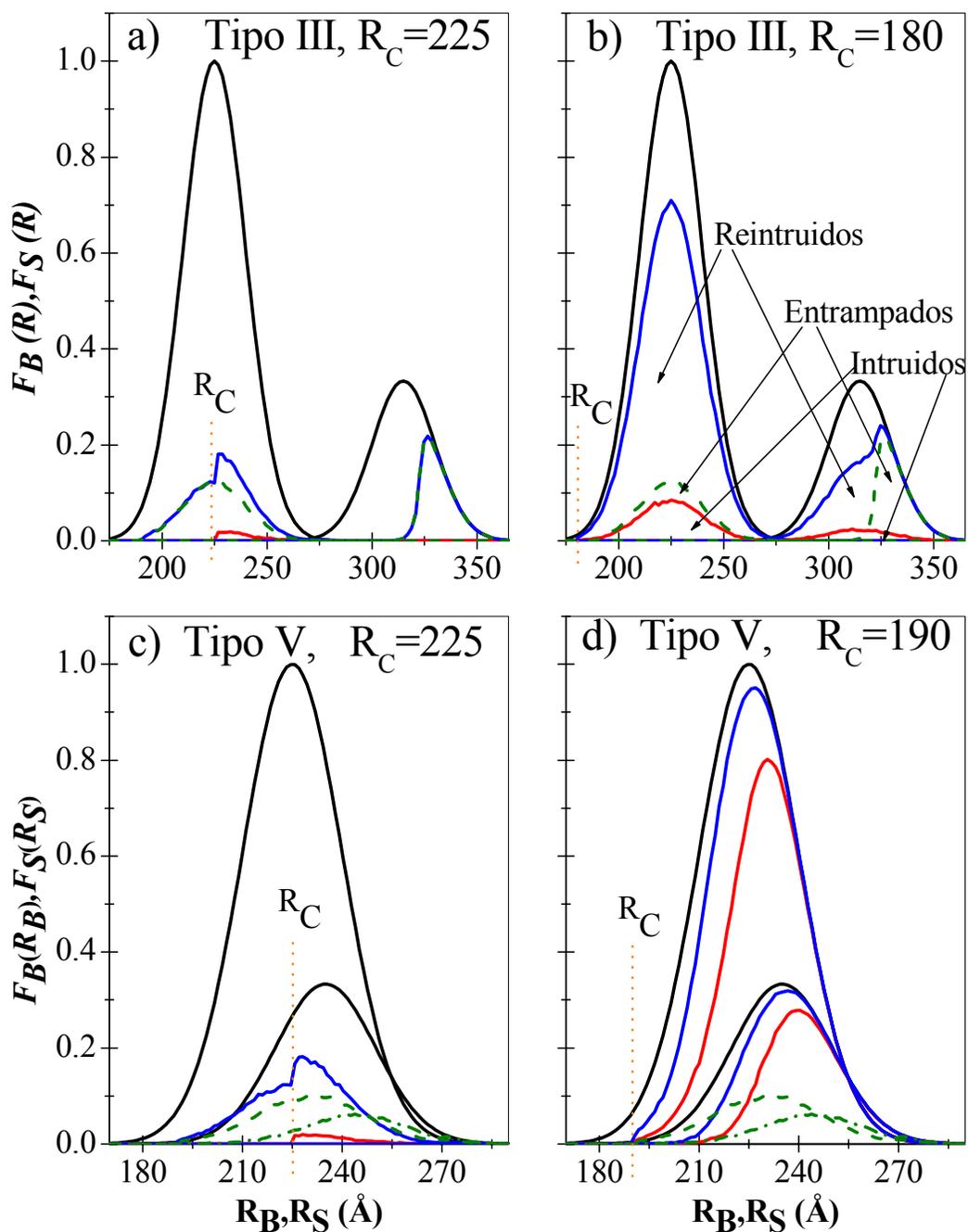
**Figura 2.13** DCD para la estructura porosa Tipo IV y diversas conectividades (T4Ci, i =2, 3, 4, 5 y 6).



**Figura 2.14** DCD para la estructura porosa Tipo V y diversas conectividades (T5Ci,  $i = 2, 3, 4, 5$  y  $6$ ).



**Figura 2.15** Curvas de intrusión, retracción y reintrusión, sobre diversas estructuras porosas de  $C=6$ .



**Figura 2.16** DCD sobre estructuras T3C6 y T5C6, mostrando los elementos intruidos y reintruidos a cierta presión o  $R_C$ .

---

## **CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS POR SORCIÓN DE NITRÓGENO Y POROSIMETRÍA DE MERCURIO.**

---

### **3.1 RESUMEN**

En el presente capítulo se hace un estudio de los aspectos mecánicos y fenomenológicos de los procesos de intrusión-extrusión de mercurio y de sorción de nitrógeno ocurrientes en algunos sistemas mesoporosos modelo y reales. Los sistemas experimentales incluyen dos sustratos: un sólido globular constituido por esferas de sílice monodispersa en un arreglo romboédrico perfecto y un vidrio poroso controlado. El análisis y comparación entre las PSD obtenidas de la sorción de  $N_2$  y porosimetría de Hg ponen de manifiesto características importantes como: (i) la identificación de varios aspectos mecánicos, los cuales son responsables del comportamiento capilar irreversible, influenciando al cálculo de los parámetros estructurales; (ii) la elección del correcto proceso de sorción (condensación o evaporación capilar) que es necesaria para la comparación con los resultados de la intrusión o extrusión de Hg; (iii) los tipos de estructuras porosas viables de una caracterización conveniente de tamaño de poro por la sorción de  $N_2$  o porosimetría de Hg.

### **3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Las isothermas de sorción de nitrógeno fueron medidas a 76 K (punto de ebullición de  $N_2$  a 2200 m de altura de la ciudad de México) en un equipo de adsorción automático Quantachrome Autosorb-1. Las muestras fueron desgasificadas a 473 K durante toda una noche con un sistema de bombas de vacío turbo molecular. Las curvas de intrusión-

extrusión de Hg fueron determinadas por medio de un equipo Quantachrome Dual Pore Master. Los medios porosos modelo seleccionados fueron los siguientes:

- Una muestra de sílice Stanpore, consistente de esferas monodispersas de SiO<sub>2</sub> de diámetro nominal de 200 nm empaquetadas romboédricamente; es decir, arregladas de acuerdo a un número de coordinación igual a 12 y proveniente de los laboratorios Louis Schleiffer AG, Zurich. El volumen de poros nominal de esta muestra es de 160 mm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

- Un vidrio poroso controlado (CPG), que fue obtenido del The Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM, Germany) a través de Quantachrome. Este vidrio poroso sirve como material de referencia para la intrusión de mercurio y es etiquetada como CRM BAM-PM-121\*.

### 3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3.1 Sólido Stanpore SiO<sub>2</sub>

Las fotografías de las figuras 3.1 (SEM) y 3.2 (TEM) reflejan el empaquetamiento de esta muestra constituida por partículas cuasi-esféricas monodispersas de alrededor de 245 nm de diámetro y dispuestas de acuerdo a un arreglo romboédrico [114]. Las isotermas de sorción de N<sub>2</sub> y las curvas de intrusión-extrusión de Hg pueden ser vistas en las figuras 3.3 y 3.4, respectivamente. La estructura porosa de esta clase de agregados consiste de dos tipos de huecos: cavidades tetraédricas y octaédricas delimitadas por foramina triangular [114]. Los diámetros de la esfera inscrita en los huecos octaédricos, tetraédricos y triangulares de este arreglo regular de esferas de radio R corresponden a 0.414R, 0.225R y 0.155R, respectivamente. La isoterma de N<sub>2</sub> de la muestra de sílice stanpore muestra un ciclo de histéresis H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [115]. La curva AB de la isoterma muestra una pendiente bastante vertical en el intervalo de presión de vapor relativa  $p/p^0 \in [0.965, 0.99]$ . Similarmente, la curva limite de desorción (así como las curvas de

---

\*

[http://www.bam.de/pdf/service/referenzmaterialien/zertifikate/phys\\_eigenschaften/bam\\_pm\\_121.pdf](http://www.bam.de/pdf/service/referenzmaterialien/zertifikate/phys_eigenschaften/bam_pm_121.pdf)

barrido primarias de desorción) describen un umbral de percolación alrededor de  $p/p^0 = 0.965$ . Algunos valores de los parámetros estructurales de la sílice stanpore están reportados en la tabla 3.1. La porosidad del arreglo, medido por sorción de  $N_2$  e intrusión de Hg, corresponden a 0.247 y 0.238, respectivamente; por lo tanto, reflejan un buen acuerdo con el valor teórico de 0.2595. La pequeña diferencia puede deberse a alguna deformación existente entre los glóbulos vecinos en el punto de contacto y la existencia de pocos macroporos.

La curva AB puede aproximarse desde la curva DB, por medio de una aproximación propuesta por Cohan [116]. Para hacer esta estimación, se pueden imaginar a las ventanas o gargantas idealizadas como cilindros; mientras que las cavidades pueden imaginarse como esferas. Adicionalmente si se considera que las fuerzas de adsorción son despreciables con respecto a las fuerzas capilares, la siguiente ecuación es entonces aplicable:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_{AB} = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_{DB} \quad (3-1)$$

El cálculo anterior genera la isoterma AB (curva punteada cercana a la isoterma AB) mostrada en la figura 3.3a. La curva AB calculada, se perfila a la izquierda de la isoterma AB porque los huecos octaédricos se llenan a presiones tardías si se compara con las cavidades tetraédricas y las ventanas. Esta observación concuerda con dos hechos previamente reportados por Aristov et. al. [117]: (i) Las cavidades tetraédricas de un empaquetamiento romboédrico de esferas iguales son llenadas con condensado comúnmente con la condensación de sus cuellos triangulares que los rodean y (ii) los huecos octaédricos se llenan con condensado a altas presiones, una vez que todos los enlaces (y consecuentemente todos los poros tetraédricos) se han llenado con condensado. Adicionalmente, se puede recrear la secuencia de llenado [117] de los poros que constituyen un arreglo romboédrico graficando la isoterma AB como la cantidad adsorbida contra el ancho del poro (este último valor calculado de acuerdo al procedimiento BJH); ver figura 3.3b. Esta última grafica permite la identificación de los procesos de llenado descritos anteriormente. La figura 3.3b muestra que el volumen condensado existente en el

interior de los poros octaédricos, corresponde a aproximadamente el 73% del volumen total de líquido contenido en todos los poros; mientras que el condensado localizado en el interior de los poros tetraédricos, corresponde al 27% del volumen total. Estos valores están en buen acuerdo con los volúmenes nominales de poro de un empaquetamiento romboédrico: 71.7% para los huecos octaédricos y 28.3% para los tetraédricos; por lo que, los aspectos cuantitativos de llenado de la figura 3.3b son correctos. En cuanto al análisis de porosimetría de mercurio (figura 3.4), indica que el 45% del volumen total intruido permanece atrapado en la muestra stanpore después de completar los procesos de retracción. Esto significa que el Hg puede salir no únicamente desde los poros tetraédricos, sino también desde un número de poros octaédricos; el estrangulamiento [118] ocurrente en los poros de las entradas, delimitando algunas de las cavidades formadas, puede probablemente impedir que los meniscos de Hg, traspasen muchos de estos poros octaédricos.

Las PSD determinadas desde la intrusión de Hg y sorción de N<sub>2</sub> son mostradas en la figura 3.4. La curva de intrusión ha sido analizada a través de la ecuación de Washburn, asumiendo un ángulo de contacto de  $\theta = 140^\circ$ ; al mismo tiempo el método BJH ha sido empleado para evaluar la PSD de N<sub>2</sub> dando como resultado que, para mesoporos grandes como los del stanpore, las distribuciones obtenidas por este método concuerdan bastante bien [99,100,119]. Adicionalmente los siguientes resultados obtenidos son comentados:

Las modas BJH-PSD de los poros octaédricos y cuellos triangulares calculadas desde la sorción de nitrógeno corresponden a 101.6 nm (curva AB) y 38.6 nm (curva DB), respectivamente (figura 3.5, tabla 3.1). Los tamaños ideales de los huecos octaédricos y gargantas triangulares son  $0.414 \cdot 245 \approx 101$  nm y  $0.155 \cdot 245 \approx 38$  nm, respectivamente; así se certifica que la muestra stanpore está fabricada como un empaquetamiento romboédrico bastante regular de glóbulos esféricos monodispersos. Un segundo y pequeño pico de moda AB-BJH-PSD aparece alrededor de 49.5 nm, este pico es presumiblemente debido a alguno de los huecos tetraédricos de la muestra stanpore (es decir, el diámetro de la esfera de estos poros corresponde a  $0.225 \cdot 245 \approx 55$  nm).

La rama de intrusión de Hg da unos valores de moda de 37.5 (picuda) y 49.5 (pequeña) nm, respectivamente. El primer valor está cercano al pico más pronunciado de la  $N_2$ -DB-BJH-PSD, mientras que el segundo reembona el pico pequeño de la curva AB-BJH-PSD. Estos resultados significan que la desorción de  $N_2$  y el fenómeno de intrusión de Hg están siendo controlados por los enlaces triangulares. En contraste, los resultados  $N_2$ -AB-BJH-PSD arrojan tamaño de poro apreciablemente grandes, así como una distribución amplia.

Dando por hecho que los tamaños de los enlaces son significativamente más pequeños que los sitios octaédricos, la estructura porosa corresponde a un arreglo tipo II ( $\Omega = 0$ ); de acuerdo a la clasificación DSBM. Esta estructura es enfatizada por la apariencia dual de la AB-PSD que permite una clara discriminación entre los enlaces y las cavidades octaédricas.

Un umbral de percolación bastante similar alrededor de  $p/p^0 = 0.965$  es desplegada por la curva DB, así como por el conjunto de isothermas de barrido primarias descendentes (PDS) (ver figura 3.3 línea punteada). Este hecho indica que una desorción repentina desde un estado de saturación hasta uno insaturado ocurre cuando los enlaces empiezan a vaciarse de condensado, provocando el vaciado simultáneo y percolativo de cavidades octaédricas y tetraédricas.

Si se quisiera simular los procesos de intrusión-extrusión de Hg por métodos computacionales, un buen comienzo debiera ser considerar el tamaño medio de enlaces de 38.6 nm y un tamaño medio de sitios de 101.6 nm, respectivamente.

### **3.3.2 Vidrio CPG**

#### **3.3.2.1 Resultados de sorción de nitrógeno**

La isoterma de sorción de  $N_2$  de este sustrato se muestra en la figura 3.6. La forma de esta curva corresponde a un tipo IV de la clasificación de la IUPAC [115] y su ciclo de

histéresis es de tipo H1. Las tablas 3.2 y 3.3 resumen algunos de los más importantes parámetros estructurales de esta muestra. La pendiente casi vertical de la curva DB es una evidencia de la uniformidad relativa de los tamaños de los cuellos existentes en el material CPG. En efecto, la pendiente vertical de la isoterma no únicamente arroja una distribución estrecha de tamaños de los cuellos, sino también de los vúgulos dado que la condensación capilar empieza a ocurrir en la garganta del poro y el frente de líquido creado toma lugar avanzando fácilmente a las cavidades vecinas (figura 1.8). Algunas veces hay todavía la posibilidad de percolación de líquido (condensado) disperso a través de toda la red, si los vúgulos no son excesivamente mayores que sus enlaces interconectantes; este último evento ocurre cuando el menisco que avanza empieza a cruzar las cavidades y enlaces en una forma secuencial y puede la curva AB llegar a ser vertical.

Por otro lado para calcular la función PSD del substrato CPG, fueron usados los kernels NLDFT  $N_2/SiO_2$  basados sobre un modelo de poro cilíndrico. En particular, las curvas PSD fueron calculadas desde cada una de las isotermas AB y DB empleando: (i) el kernel metaestable NLDFT (aplicado a la curva AB) y (ii) el kernel de equilibrio (aplicado a la curva DB). Los resultados de los cálculos NLDFT-PSD se muestran en la figura 3.7. Las curvas DB-PSD y AB-PSD son muy similares entre sí; así como los diámetros de las modas del poro calculado (es decir la máxima de la AB-PSD y DB-PSD) concuerdan bastante bien; es decir, el kernel metaestable AB-NLDFT da 19.2 nm; mientras que el kernel de equilibrio DB-NLDFT da 19.9 nm. En efecto el tamaño medio de poro DB sucede en 18.9 nm, mientras que el tamaño medio de poro desde AB es de 18.5 nm. Estos resultados podrían indicar que la histéresis en esta muestra CPG es realmente debida a un retraso en la condensación, debido a que este fenómeno puede ser asociado con la ocurrencia de estados metaestables de los fluidos durante la condensación. Esto concuerda con el ciclo de histéresis tipo H1 observado. Consecuentemente, los mecanismos de condensación y evaporación en el sólido CPG parecen ser similares al caso de materiales consistentes de poros independientes.

Debido al excelente acuerdo desplegado por la AB-PSD y DB-PSD para los substratos CPG, otros autores [120] han postulado que la estructura porosa del CPG es

similar a la de un arreglo de cilindros rectos abiertos por ambos extremos. Sin embargo la microscopía electrónica revela que la estructura CPG es en realidad una red laberíntica 3D de canales interconectados (ver recuadro fig. 3.6) que sigue una trayectoria sinuosa de enlaces y vórgulos alternados. Cross y Haynes [121] han revelado que debido a que la separación de fase térmica sucede en los cristales de boro silicato, la interfase entre las fases ricas de  $B_2O_3$ - y  $SiO_2$ - adopta una curvatura constante en respuesta a las características cuasi-líquidas asumidas por estas dos sustancias a temperaturas elevadas. Por otro lado, se espera que tanto los enlaces como los vórgulos controlen el umbral de la condensación y evaporación de los materiales CPG. Este hecho, junto con la incidencia significativa de desplazamiento de meniscos a través de la red durante los procesos anteriores, constituye la razón inherente del buen acuerdo encontrado entre los resultados de la AB y DB-NLDFT. Finalmente, podría ser importante decir que la curva DB arroja dos modas PSD, el pico alto aparece en 19.9 y el bajo en 17.9 nm (ver figura 3.7). En efecto, mientras el pico más alto de la isoterma AB ocurre a 19.2 nm, un máximo apantallamiento emerge a 17.9 nm. La moda anterior y los resultados proveen una buena idea acerca del ancho de los enlaces existentes en el sustrato CPG.

### 3.3.2.2 Resultados de porosimetría de mercurio

Las curvas de intrusión-extrusión se muestran en la figura 3.8. Para confrontar la curva PSD proveniente desde la isoterma de sorción de  $N_2$  con las obtenidas desde porosimetría de Hg, uno no podría comparar los resultados obtenidos desde la ecuación de Washburn con los cálculos NLDFT de sorción de  $N_2$ . La comparación podría hacerse entre los resultados de la Washburn-PSD y la BJH-PSD. La razón es que el método BJH (pero no el NLDFT) es equivalente al esquema de Washburn, dado que la esencia de estas dos aproximaciones está basada en consideraciones termodinámicas macroscópicas similares. El método BJH podría aplicarse a la curva DB, mientras que la ecuación de Washburn podría utilizarse en combinación con la rama de intrusión. De esta forma, la moda de los diámetros de poro calculada concuerda razonablemente bien (ver figura 3.7): (i) 15.1 nm (intrusión de Hg, Washburn,  $\theta = 140^\circ$ ), (ii) 16.3 nm (desorción BJH, Kelvin,  $\theta = 180^\circ$ ). Gran parte de la última discrepancia probablemente aparece debido a los diferentes valores

de  $\theta$  ( $140^\circ$  para la intrusión y  $180^\circ$  para la evaporación) adoptada por el menisco a lo largo de la pared del poro (ver sección 1.3.2). Los tamaños de la NLDFT PSD de la sorción de  $N_2$  son, por supuesto, más grandes que la intrusión de Hg y los tamaños de poro de la BJH de desorción; dado que por ahora es muy bien sabido que los métodos macroscópicos (BJH, Washburn) subestiman apreciablemente el tamaño de los huecos. Esta subestimación ocurre, entre otras cosas, porque los métodos termodinámicos macroscopicamente clásicos asumen que las propiedades termofísicas del fluido confinado son las mismas como en la fase volumétrica o bulk (el cual por supuesto no es el caso).

Hagamos ahora algunas conjeturas convenientes relativas a los resultados PSD de porosimetría de Hg que se podrían probablemente esperar después de reconocer que el sustrato CPG consiste de una red porosa de vórgulos y cuellos interconectados. Bajo esta circunstancia morfológica, y asumiendo que la ecuación de Washburn es aplicable, los datos de intrusión de Hg podrían ofrecer tamaños de poro (enlace) más pequeños que el análisis NLDFT de la sorción si únicamente se recordara lo que sucede en un hueco sinusoidal. El Hg penetra este tipo de huecos a una presión mayor que la asociada con sus secciones estrechas. Este argumento puede ser explicado en términos de las ecuaciones (1.8) y (1.9), asumiendo que para la misma presión experimental de intrusión  $p$ , dos radios de poro,  $R$  y  $R'$ , pueden ocurrir dependiendo si el ángulo de inclinación de la pared del poro  $\alpha$  ( $\alpha > 0^\circ$ ) es considerado o no:

$$R = -\frac{2\gamma \cos \theta}{p} ; R' = -\frac{2\gamma \cos(\theta + \alpha)}{p} \therefore R < R' \quad (3-2)$$

Por lo tanto, la ignorancia de la geometría del poro durante el análisis de los datos de intrusión de Hg puede conducir a una subestimación del tamaño de poro. Por otro lado, la retracción de Hg podría dar tamaños de poro más grandes que los obtenidos desde el tratamiento NLDFT, es decir, la extrusión de Hg en un poro ondulado ocurre a una presión más baja que la relacionada a sus anchos de sección transversal (ver sección 1.3.2). La moda del ancho de los poros (obtenida desde la ecuación de Washburn asumiendo  $\theta = 140^\circ$ ) son 15.1 nm (intrusión) y 53.2 nm (extrusión). Estos dos valores de moda son

bastante diferentes de los resultados  $N_2$ -NLDFT, por lo que la ignorancia de la naturaleza de la inclinación de las paredes del poro CPG puede alterar grandemente la PSD de porosimetría de Hg.

El considerar diferentes ángulos de contacto para el avance y retroceso de los meniscos sobre la superficie del sólido está bien documentado [122]. Aunque esto puede ser un artificio para la reconciliación de los resultados de la PSD de la intrusión-extrusión de Hg con los valores de  $N_2$ -PSD, esto puede a su vez emplearse para obtener una idea acerca de la importancia de la morfología del poro, es decir, la inclinación de las paredes del poro representada durante los procesos de intrusión-extrusión. Por ejemplo, asumiendo que  $\theta = 135^\circ$  (el cual es un valor muy usual para el ángulo de contacto de Hg sobre  $SiO_2$ ) y si  $\alpha = 30^\circ$ , entonces un ángulo de intrusión efectivo  $\phi = 165^\circ$ , puede ser introducido en la ecuación (1-9), el cual arroja un tamaño medio de enlaces de 18.9 nm después de tratar los datos de intrusión de Hg. Este valor es el mismo que el tamaño de poro estimado por DB-NLDFT. Si ahora  $\phi$  es tomado como 105.6 (es decir, asumiendo  $\alpha = -29.4^\circ$ ), entonces el tamaño de poros obtenido desde los datos de extrusión de Hg es 18.3 nm. Este último valor es más cerrado que el tamaño medio proveniente desde AB-NLDFT (18.5 nm). Consecuentemente, bajo este esquema exploratorio de diferentes ángulos de avance y retroceso, para reconciliar los resultados de PSD de sorción de  $N_2$  y porosimetría de Hg, la superficie CPG exhibe dos puntos umbrales, a los que la intrusión y extrusión de Hg ocurre; estos puntos están localizados en los ángulos de inclinación de  $\alpha_i = 30^\circ$  (intrusión) y  $\alpha_r = -29.4^\circ$  (extrusión) correspondientes más o menos a los valores recíprocos, es decir  $|\alpha_i| \approx |\alpha_r|$ . Esta coincidencia fortuita, de alguna forma justifica la idea de que la morfología del poro en el material CPG puede influir grandemente en los resultados de la PSD y puede quizá ser una manifestación de una cierta propiedad geométrica especial de la superficie CPG por razón de su curvatura constante.

Finalmente y debido a que hay un poco de Hg atrapado, es muy probable que el estrangulamiento tome lugar en los enlaces distribuidos isotrópicamente a través de la red y los cuales están unidos a los vórgulos grandes [118]. Esta suposición concuerda con los experimentos de simulación de porosimetría de Hg (capítulo 2) realizados en redes porosas

modelo. Dichos estudios demuestran que cuando la conectividad del sitio es baja, el estrangulamiento en los enlaces toma lugar fácilmente, provocando el entrapamiento de mercurio sobre una amplia variedad de tamaño de cavidades sobre toda la red porosa.

### 3.4 CONCLUSIONES

La sorción de  $N_2$  y porosimetría de Hg involucran una serie de aspectos fenomenológicos que determinan la naturaleza y tamaño de varios procesos reversibles e irreversibles ocurrientes en los medios porosos. Fenómenos como la adsorción adelantada y retrasada en el caso de la sorción de nitrógeno, la cantotaxis y el efecto de la geometría de las paredes del poro sobre los umbrales de intrusión-extrusión en el caso de porosimetría de Hg, pueden ser predichos en sistemas porosos modelo. En este capítulo, estudios texturales fueron realizados en dos tipos de sólidos para alcanzar una estimación de los parámetros estructurales de poros obtenida desde datos experimentales provenientes de la sorción de  $N_2$  y porosimetría de Hg.

Una red romboédrica de partículas esféricas monodispersas de sílice bajo un llenado progresivo de condensado, que empieza en las ventanas del poro, continúa en poros tetraédricos y concluye en huecos octaédricos. La intrusión de mercurio, así como la desorción de  $N_2$ , son gobernadas por el tamaño de la foramida triangular delimitada por poros octaédricos y tetraédricos de un arreglo de sílice. La retracción de Hg está frecuentemente limitada por el estrangulamiento ocurriente en las ventanas que delimitan los poros octaédricos.

La estructura porosa de la muestra de CPG es un tipo de sistema de distribución tubular consistente de zonas huecas estrechas que se alternan en regiones fronterizas a lo largo de cada uno de los canales sinuosos que comprenden el arreglo. La condensación en las zonas estrechas de los canales principalmente conduce a una inmediata y secuencial ocupación por el líquido (así como de una posterior transición líquido-vapor a presiones de vapor altas) de pares sitio-enlace. La intrusión de Hg provee tamaños PSD cercana a la

---

obtenida desde la desorción de  $N_2$  cuando el método BJH es empleado para el último parámetro. Un umbral de intrusión podría existir mas allá de las entradas de los vóculos antes de que el Hg pueda permear esos huecos.

**Tabla 3.1.** Propiedades estructurales de la sílice Stanpore.

$\epsilon_{N_2}$	$\epsilon_{Hg}$	$A_{BET}$ $m^2 g^{-1}$	$A_t$ $m^2 g^{-1}$	$A_{Hg}$ $m^2 g^{-1}$	$V_{N_2}^p$ $mm^3 g^{-1}$
0.247	0.238	12.6	11.5	15.0	149
$V_{Hg}^p$ $mm^3 g^{-1}$	$R_{sph}$ nm	AB- PSD Modas nm	DB- PSD Moda nm	Hg-Intr PSD Modas nm	
142	245	101.6, 49.5	38.6	37.5. 49.5	

$\epsilon_{N_2}$ =porosidad desde la sorción de  $N_2$ ;  $\epsilon_{Hg}$ =porosidad desde la intrusión de Hg;  $A_{BET}$ =Area BET;  $A_t$ =Area  $t$ ;  $A_{Hg}$ =Area desde la intrusión de Hg;  $V_{N_2}^p$ =Volumen de poro desde la sorción de  $N_2$ ;  $V_{Hg}^p$ = Volumen de poro desde intrusión de Hg;  $R_{sph}$ = Radio medio de glóbulos (TEM).

**Tabla 3.2.** Propiedades estructurales del sólido CPG de acuerdo a la sorción de  $N_2$ . Los tamaños de poro medio están calculados por la aproximación NLDFT; el tamaño de la moda DB-BJH se indica para comparación.

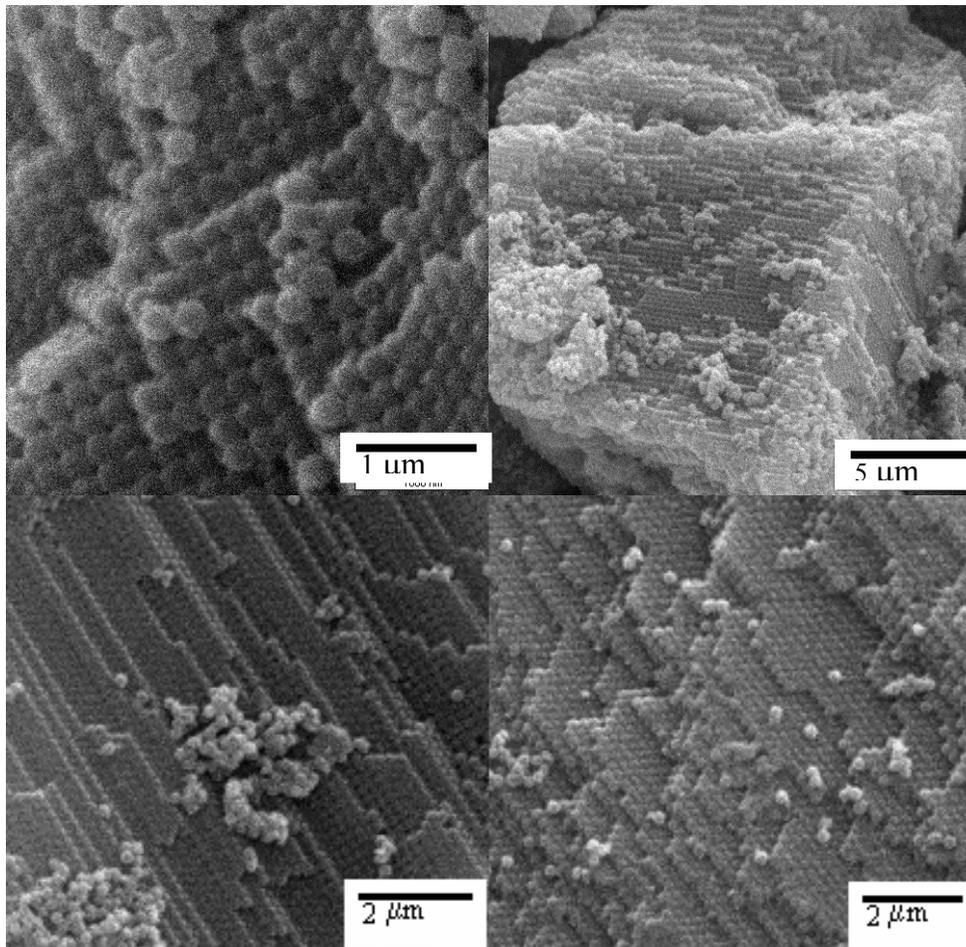
$\epsilon_{N_2}$	$A_{BET}$ $m^2 g^{-1}$	$A_t$ $m^2 g^{-1}$	$V_{N_2}^p$ $mm^3 g^{-1}$	$V^{micro}$ $mm^3 g^{-1}$
0.582	124	95	632	12
DB-PSD modas nm	DB-PSD media nm	AB-PSD modas nm	AB-PSD media nm	
19.9, 17.9 16.3*	$18.9 \pm 1.2$	19.2, 17.9	$18.5 \pm 1.1$	

$\epsilon_{N_2}$  = porosidad desde la sorción de  $N_2$ ;  $A_{BET}$  = Área BET;  $A_t$ = Área por el método  $t$ ;  $V_{N_2}^p$ = Volumen de poro desde la sorción de  $N_2$ ;  $V^{micro}$  = Volumen de microporo (desde el método  $t$ ); \* tamaño de la moda DB-BJH.

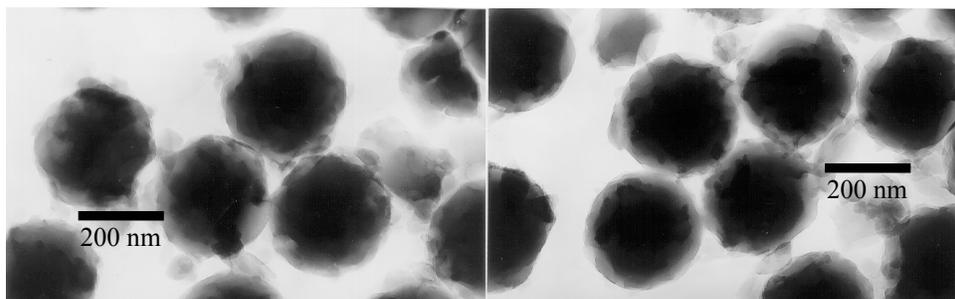
**Tabla 3.3.** Propiedades estructurales del sólido CPG de acuerdo a la porosimetría de Hg ( $\theta=140^\circ$ ).

$\epsilon_{Hg}$	$A_{Hg}$ $m^2 g^{-1}$	$V_{Hg}^p$ $mm^3 g^{-1}$	Hg-Intr PSD Moda nm	Hg-Intr PSD media nm	Hg-Extr PSD Moda nm	Hg-Extr PSD media nm
0.582	90	632	15.1	$15 \pm 0.6$	53.2	$53 \pm 3.2$

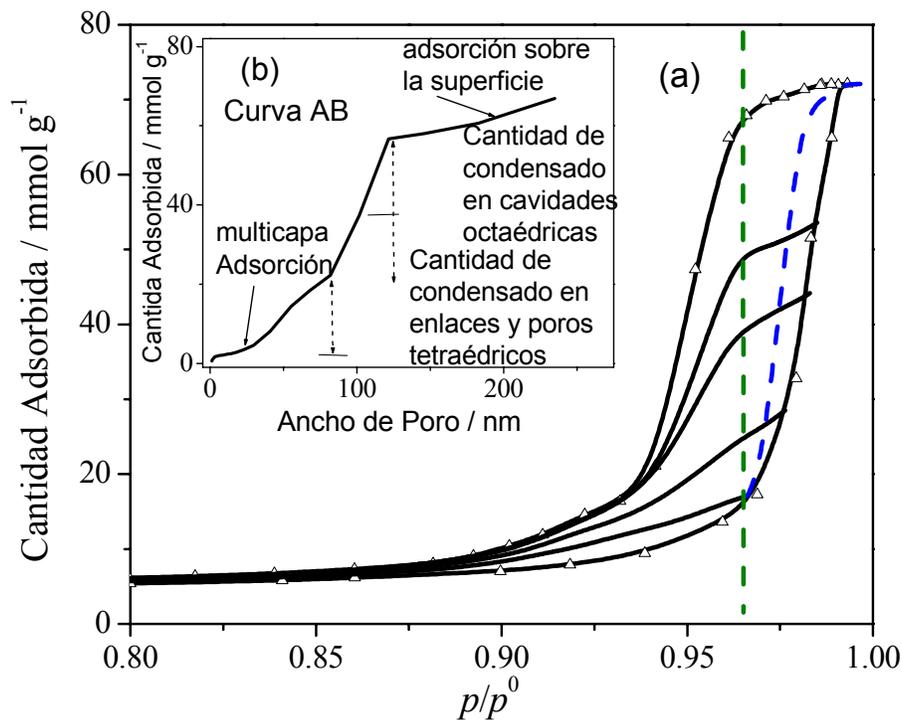
$\epsilon_{Hg}$  = porosidad desde la intrusión de Hg;  $A_{Hg}$ = Área desde la intrusión de Hg;  $V_{Hg}^p$ = Volumen de poro desde la intrusión de Hg.



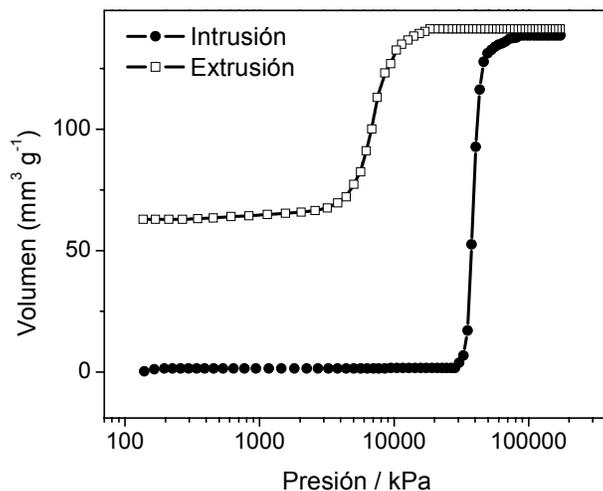
**Figura 3.1.** Imágenes SEM del empaquetamiento red de sílice de Stanpore.



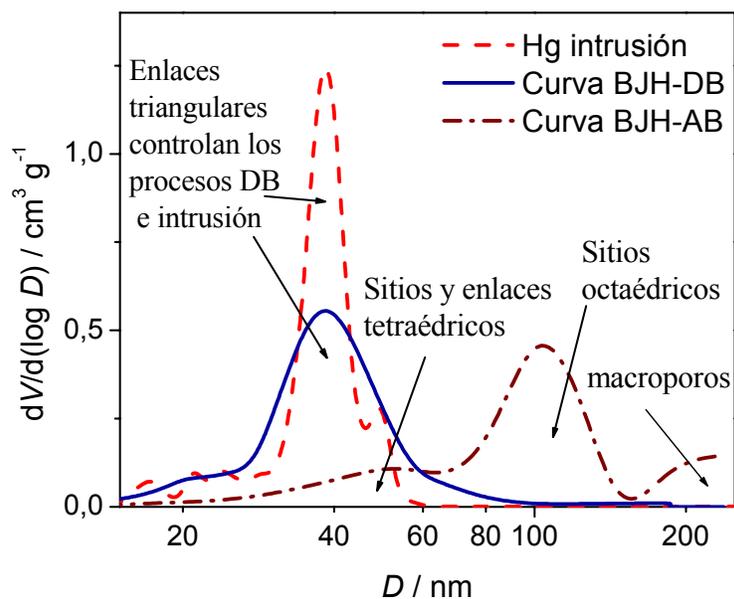
**Figura 3.2.** Imágenes TEM de las partículas esféricas desagregadas de sílice de Stanpore.



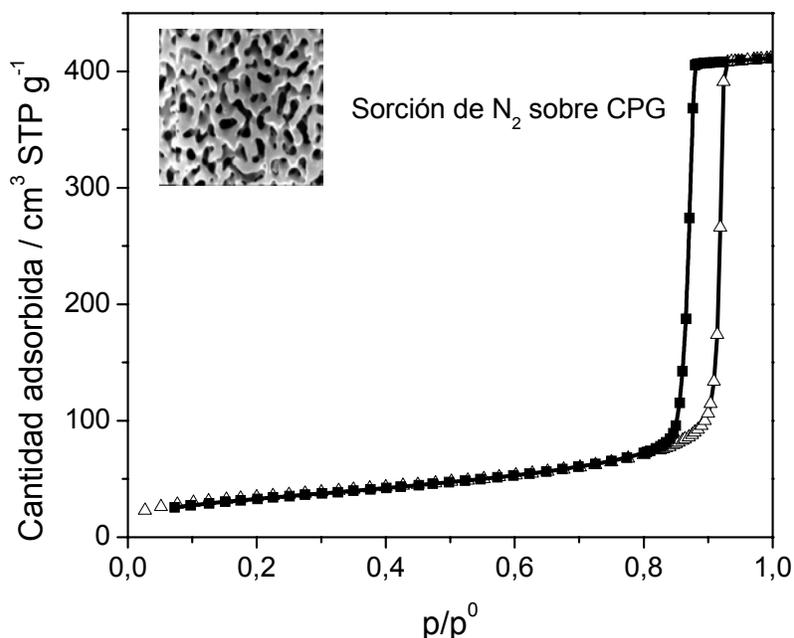
**Figura 3.3.** (a) Isothermas de sorción de N<sub>2</sub> a 76 K sobre sílice Stanpore. La línea vertical punteada muestra la percolación de vapor. La curva punteada obtenida desde la isoterma DB representa la curva AB predicha por la ecuación de Cohan. (b) Aspectos cualitativos del llenado secuencial de los poros constituyendo el empaquetamiento romboédrico de la sílice Stanpore.



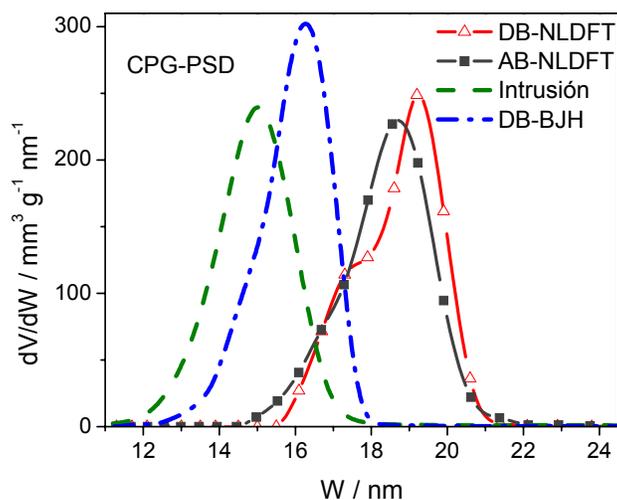
**Figura 3.4.** Curvas de intrusión-extrusión de Hg correspondientes a sílice Stanpore.



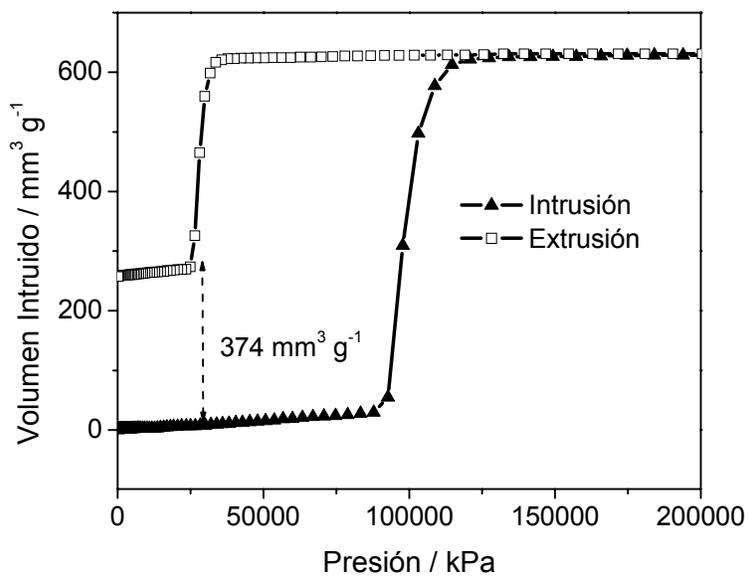
**Figura 3.5.** Distribución de tamaño de poro de Intrusión de Hg y método BJH de sílice Stanpore.



**Figura 3.6.** Sorción de  $\text{N}_2$  a 76 K sobre el substrato CPG. La figura del recuadro muestra una microscopía SEM de un espécimen de CPG.



**Figura 3.7.** Curvas AB y DB NLDFT-PSD calculadas desde la sorción de  $N_2$ , curva de intrusión de Hg ( $\theta=140^\circ$ ) y curva de la PSD por el método BJH (rama DB) del substrato CPG.



**Figura 3.8.** Curvas de intrusión-extrusión de Hg correspondientes a la muestra CPG.

---

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA DESCRIPCIÓN ANALÍTICA DE LA INTRUSIÓN DE Hg Y SU ANALOGÍA CON LA DESORCIÓN DE N<sub>2</sub>, EN CUANTO A QUE SON CASOS DE DRENAJE.

---

### 4.1 RESUMEN

Se usan algunos mecanismos relacionados con el fenómeno de porosimetría de mercurio descritos en el capítulo 1, para identificar las similitudes existentes entre los procesos de intrusión de mercurio y de desorción de nitrógeno en los medios porosos; ya que, en virtud de que la fase que moja más al medio poroso es expulsada por la fase que moja menos, ambos procesos son considerados casos particulares del fenómeno de drenaje\*. Esta característica permite realizar una descripción analítica del fenómeno de intrusión de mercurio; como lo hicieron Mayagoitia *et al.* para el fenómeno de desorción [10]; lo que permite observar el parecido que tienen las ecuaciones que describen ambos procesos.

### 4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### *4.2.1 El efecto que causa la cantotaxis y la relación de tamaños de poros, en la penetración de mercurio.*

Si se considera un poro cilíndrico de tamaño  $R_B = 10$  nm, éste se invade con mercurio (según la ecuación 1-8) a una presión de  $p = 735.40$  bar independientemente de que el mercurio provenga directamente de la fuente o de sitios llenos.

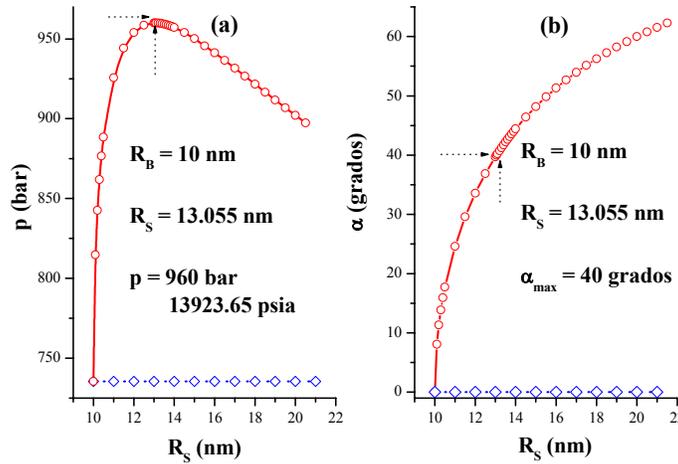
---

\* El drenaje considerado desde el punto de vista que la fase que moja más al medio poroso es expulsada por la fase que moja menos.

La invasión de los sitios conectados al enlace de tamaño  $R_B$  (figura 4.1 a) está fuertemente influenciada por la relación de tamaños sitio-enlace. Se observa que conforme los sitios de tamaño mayor se colocan al enlace de tamaño  $R_B$ , se requerirá mayor presión para invadir dichos sitios; contrariando así la creencia de que las entidades de mayor tamaño se deberían llenar primero [68,69,110,123,124]; es decir, a presiones menores. Lo anterior sucede hasta una relación sitio-enlace, donde se alcanza la presión máxima de invasión; esto es cuando  $\alpha = 40^\circ$  (ver figura 4.1 a y b), después de lo cuál la presión decae, significando esto un proceso inestable descrito por:

$$\frac{dV^l}{dC^{lv}} \propto \frac{dV^l}{dp^l} < 0 \quad \text{proceso inestable} \quad (4-1)$$

Donde  $V^l$  es el volumen de líquido penetrado,  $C^{lv}$  curvatura líquido-vapor y  $p^l$  presión del líquido. Lo anterior sugiere que cuando se alcanza un  $\alpha = 40^\circ$ , no importa que se coloquen sitios de mayor tamaño; ya que todos ellos se invadirán a la presión máxima correspondiente a  $\alpha = 40^\circ$ ; por lo que en el caso del enlace de tamaño  $R_B = 10$  nm y los sitios de tamaño  $R_S \geq 13.055$  nm, se invadirán a una  $p = 960$  bar.



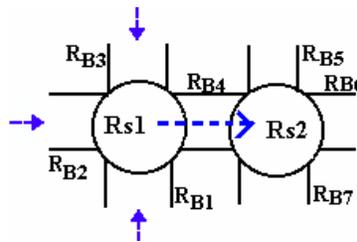
**Figura 4.1** a) La presión de invasión de los diversos sitios conectados a un enlace de tamaño  $R_B = 10$  nm y b) ángulos de inclinación de la pared de los diversos sitios conectados en un enlace de tamaño  $R_B = 10$  nm.

### 4.2.2 Descripción analítica de la intrusión de mercurio

En las siguientes secciones (así, como en el apéndice B), se muestra la potencialidad (y diversidad) del modelo dual al intentar realizar la descripción analítica de algunos procesos capilares.

#### 4.2.2.1 Invasión de sitios con mercurio

Defínase a  $N(R_S)$  como la probabilidad de que el mercurio invada un sitio (digamos  $R_{S2}$ ) desde otro sitio contiguo (por ejemplo  $R_{S1}$ ), a través del enlace que los interconecta ( $R_{B4}$ ) (ver figura 4.2). Entonces  $1 - N(R_S)$  es la probabilidad de que el mercurio NO invada al sitio y  $[1 - N(R_S)]^{C-1}$  es la probabilidad de que el mercurio NO invada el sitio ( $R_{S2}$ ) a través de un enlace ( $R_{B4}$ ) desde otro sitio ( $R_{S1}$ ), por contar este último con sus  $C-1$  enlaces restantes ( $R_{B1}$ ,  $R_{B2}$  y  $R_{B3}$ ) vacíos de Hg.



**Figura 4.2** Posible invasión del sitio  $R_{S2}$  desde el sitio  $R_{S1}$ , a través del enlace interconectante  $R_{B4}$ .

Para la construcción de la ecuación que describa  $N(R_S)$  se requiere conocer todos los sitios que se pueden conectar a enlaces de tamaño  $R_{B4}$  respetando el principio de construcción (PC) y tomando en cuenta el factor de correlación de tamaños ( $\phi$ ):

$$\int_{R_{B4}}^{\infty} \phi(R_{S2}, R_{B4}) F_S(R_{S2}) dR_{S2} \tag{4-2}$$

La probabilidad de que los sitios del tipo  $R_{S2}$  No sean invadidos con mercurio, por tener sus sitios contiguos del tipo  $R_{S1}$ , sus  $C-1$  enlaces restantes ( $R_{B1}$ ,  $R_{B2}$  y  $R_{B3}$ ) vacíos de mercurio es:

$$\int_{R_{B4}}^{\infty} [1 - N(R_S)]^{C-1} \phi(R_{S2}, R_{B4}) F_S(R_{S2}) dR_{S2} \quad (4-3)$$

La probabilidad de que los sitios del tipo  $R_{S2}$ , SI sean invadidos con mercurio por contar sus sitios contiguos  $R_{S1}$  con alguno de sus  $C-1$  enlaces restantes llenos es la negación de la expresión (4-3):

$$1 - \int_{R_{B4}}^{\infty} [1 - N(R_S)]^{C-1} \phi(R_{S2}, R_{B4}) F_S(R_{S2}) dR_{S2} \quad (4-4)$$

Los enlaces del tipo  $R_{B4}$  que están conectados a los sitios de tipo  $R_{S2}$  y que permitirán el acceso del mercurio son:

$$\int_{R_{Cmax}}^{R_S \rightarrow \infty} \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \quad (4-5)$$

Aquí  $R_{Cmax}$  corresponde al radio crítico correspondiente a la presión máxima de invasión del sitio; es decir, cuando se vence la cantotaxis, la cual está descrita por la ecuación (1-9). Al introducir la ecuación (4-4) en la (4-5) se obtiene *la probabilidad de que el mercurio, SI invada un sitio ( $R_{S2}$ ) desde otro sitio contiguo ( $R_{S1}$ ); a través del enlace que los interconecta ( $R_{B4}$ ), que es  $N(R_S)$ :*

$$N(R_S) = \int_{R_{Cmax}}^{R_S \rightarrow \infty} \left\{ 1 - \int_{R_B}^{\infty} [1 - N(R_S)]^{C-1} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \right\} \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \quad (4-6)$$

El grado de llenado de un sitio de tamaño  $R_S$  es:

$$\theta_s(R_s) = \begin{cases} 0 & \text{si } R_s < R_{C\max} \\ 1 - [1 - N(R_s)]^C & \text{si } R_s \geq R_{C\max} \end{cases} \quad (4-7)$$

para traslape cero ( $\Omega = 0$ ), donde  $\phi = 1$ ,  $S(R_B) = 0$  y  $B(R_S) = 1$ , se obtiene:

$$\theta_s(R_s) = \theta_s = \begin{cases} 0 & \text{si } R_s < R_{C\max} \\ 1 - [1 - \theta_s]^{C-1} [1 - B(R_{C\max})]^C & \text{si } R_s \geq R_{C\max} \end{cases} \quad (4-8)$$

$$N(R_s) = \{1 - [1 - \theta_s]^{\frac{C-1}{C}}\} [1 - B(R_{C\max})] \quad (4-9)$$

$$N(R_s) = \{1 - [1 - N]^{C-1}\} [1 - B(R_{C\max})] \quad (4-10)$$

#### 4.2.2.2 Invasión de enlaces con mercurio

Sea  $M(R_B)$  la probabilidad de que el mercurio invada un enlace  $R_B$  desde un sitio; por lo que el sitio vecino lleno con mercurio podrá tener 1, 2 o hasta  $C - 1$  enlaces llenos. Y el enlace a invadirse debe cumplir que su tamaño debe ser  $R_B \geq R_{CW}$  ( $\theta = 140$ ,  $\alpha = 0$  y  $R_{CW}$  es el radio crítico de la ecuación 1-8) y su invasión se regirá por la ecuación de Washburn (1-8). Entonces  $1 - M(R_B)$  es la probabilidad de que el mercurio NO invada el enlace desde un sitio y  $[1 - M(R_B)]^2$  es la probabilidad de que el mercurio NO invada el enlace desde ninguno de los 2 sitios que los delimitan y  $1 - [1 - M(R_B)]^2$  es la probabilidad de que el mercurio SI invada el enlace desde alguno de los 2 sitios que los delimitan

Dado un sitio de tamaño  $R_s$ , los enlaces que se pueden llenar con mercurio son aquellos cuyo tamaño es  $R_{CW} \leq R_B \leq R_s$ :

$$\int_{R_{CW}}^{R_S} \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \quad (4-11)$$

Al introducir  $1 - M(R_B)$  en la expresión (4-11) se obtiene *la probabilidad de que no se invadan los enlaces conectados a un sitio de tamaño  $R_S$ :*

$$\int_{R_{CW}}^{R_S} [1 - M(R_B)] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \quad (4-12)$$

*La probabilidad de que el mercurio NO invada el enlace  $R_B$  desde un sitio por contar este último con todos sus  $C-1$  enlaces restantes vacíos es:*

$$\left\{ \int_{R_{CW}}^{R_S} [1 - M(R_B)] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \right\}^{C-1} \quad (4-13)$$

La negación de la expresión (4-13), da *la probabilidad de que el mercurio SI invada el enlace  $R_B$  desde un sitio por contar éste último con al menos 1 de sus  $C-1$  enlaces restantes lleno con mercurio:*

$$1 - \left\{ \int_{R_{CW}}^{R_S} [1 - M(R_B)] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \right\}^{C-1} \quad (4-14)$$

Ahora bien los sitios a través de los cuales se logra la invasión tienen un tamaño (por el PC)  $R_S \geq R_B$ :

$$\int_{R_B}^{\infty} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (4-15)$$

Introduciendo la expresión (4-14) en la (4-15) resulta *la probabilidad de que el mercurio SI invada el enlace  $R_B$  desde un sitio  $R_S$  (esto es  $M(R_B)$ ) que cuenta con al menos 1 de sus  $C-1$  enlaces restantes llenos con mercurio:*

$$M(R_B) = \int_{R_B}^{\infty} \left\langle 1 - \left\{ \int_{R_{CW}}^{R_S} [1 - M(R_B)] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \right\}^{C-1} \right\rangle \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (4-16)$$

El grado de llenado de un enlace de tamaño  $R_B$  es:

$$\theta_B(R_B) = \begin{cases} 0 & \text{si } R_B < R_{CW} \\ 1 - [1 - M(R_B)]^2 & \text{si } R_B \geq R_{CW} \end{cases} \quad (4-17)$$

Considerando traslape cero (4-17) se obtiene:

$$\theta_B(R_B) = \begin{cases} 0 & \text{si } R_B < R_{CW} \\ 1 - \{ [1 - \theta_B]^{\frac{1}{2}} [1 - B(R_{CW})] \}^{2(C-1)} & \text{si } R_B \geq R_{CW} \end{cases} \quad (4-18)$$

$$M = 1 - \{ [1 - \theta_B]^{\frac{1}{2}} [1 - B(R_{CW})] \}^{C-1} \quad (4-19)$$

$$M = 1 - \{ [1 - M] [1 - B(R_{CW})] \}^{C-1} \quad (4-20)$$

### 4.2.3 Analogía con las ecuaciones analíticas de desorción de nitrógeno

Se observa analogía entre las ecuaciones obtenidas para el fenómeno de intrusión de mercurio y las obtenidas por Mayagoitia *et al.* [10], para el fenómeno de desorción. Esto es razonable en cuanto que los dos fenómenos son casos de drenaje, pues la fase que moja más (vapores de mercurio, vacío o aire para el caso de la intrusión y nitrógeno líquido para el caso de la desorción), son desalojados por la fase que moja menos (mercurio y vapor de nitrógeno). Las ecuaciones para la desorción se muestran a continuación:

Para la desorción de sitios se encontró *la probabilidad de que el vapor invada un sitio ( $R_{S2}$ ) desde otro sitio contiguo ( $R_{S1}$ ); a través del enlace que los interconecta ( $R_{B4}$ ),  $K(R_S)$ . Que es el equivalente a  $N(R_S)$  en intrusión de mercurio.*

$$K(R_S) = \int_{R_C}^{R_S} \left[ 1 - \int_{R_B}^{\infty} (1 - K(R_{S'}))^{C-1} \phi(R_{S'}, R_B) F_{S'}(R_{S'}) dR_{S'} \right] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \quad (4-21)$$

El grado de llenado está dado por:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C \\ (1 - K(R_S))^C & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad (4-22)$$

$$\theta_S = S(R_C) + \int_{R_C}^{\infty} [1 - K(R_S)]^C F_S(R_S) dR_S \quad (4-23)$$

Y para traslape cero se obtuvo:

$$K = [1 - (1 - K)^{C-1}] [1 - B(R_C)] \quad (4-24)$$

$$\theta_S = S(R_C) + \left[ 1 - (1 - \theta_S^{\frac{C-1}{C}}) [1 - B(R_C)]^C [1 - S(R_C)] \right] \quad (4-25)$$

En la desorción de enlaces se obtuvo *la probabilidad de que el vapor invada el enlace  $R_B$  desde alguno de sus dos sitios vecinos,  $L(R_B)$ . Parecido a  $M(R_B)$ , en intrusión de mercurio*

$$L(R_B) = \int_{R_B}^{\infty} \left[ 1 - \left( \int_0^{R_S} (1 - L(R_{B'})) \phi(R_{B'}, R_S) F_{B'}(R_{B'}) dR_{B'} \right)^{C-1} \right] \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (4-26)$$

El grado de llenado (con nitrógeno líquido) de enlaces es:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C \\ (1 - L(R))^2 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad (4-27)$$

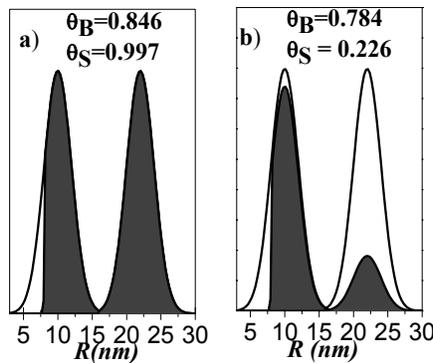
Y para traslape cero se obtuvo:

$$L = 1 - \{1 - L[1 - B(R_C)]\}^{C-1} \quad (4-28)$$

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C \\ \theta_B^{C-1} & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad (4-29)$$

$$\theta_B = B(R_C) + [1 - B(R_C)]\theta_B^{C-1} \quad (4-30)$$

#### 4.2.4 Simulación de la invasión de una estructura porosa con traslape cero



**Figura 4.3** Diagramas de compleción de dominios para una estructura porosa: a) Sin tomar en cuenta cantotaxis y b) Tomando en cuenta el efecto de cantotaxis. La parte sombreada representa poros llenos y la parte blanca poros vacíos de mercurio.

La figura 4-3 muestra los diagramas de compleción de dominios (DCD), correspondientes a la simulación de la intrusión de mercurio, para una estructura cuyos poros carecen de traslape ( $\Omega = 0$ ). Se han elegido distribuciones Gaussianas para representar las funciones de distribución de tamaños de: i) enlaces con parámetros de  $b_1 = 4$  nm (enlace más pequeño),  $\bar{R}_B = 10$  nm (radio medio de enlaces) y  $b_2 = 16$  (enlace más

grande) y ii) sitios con parámetros de  $s_1 = 16$  nm (sitio más pequeño),  $\bar{R}_s = 22$  nm (radio medio de sitios) y  $s_2 = 28$  nm (sitio más grande); es decir, ambas funciones poseen una dispersión de  $\sigma = 6$  nm. La figura 4.3 a, muestra el grado de llenado en número de sitios ( $\theta_s$ ) y enlaces ( $\theta_B$ ) sin tomar en cuenta la cantotaxis; es decir se aumenta la presión (descrita por las ecuaciones (1-8), (4-8) a (4-10) y (4-18) a (4-20) correspondiente a un  $R_C = 8$  nm para que los enlaces de tamaño  $R_B \geq 8$  nm se llenen con mercurio de manera que los sitios también lo hacen automáticamente.

La figura 4.3 b, muestra el efecto que causa la cantotaxis (descrito por las ecuaciones (1-9) y (1.10), (4-8) a (4-10) y (4-18) a (4-20), sobre el grado de llenado de sitios y enlaces. Se observan enlaces vacíos de tamaño  $R_B \geq 8$  nm que en principio deberían llenarse con mercurio, pero no lo hacen porque seguramente se encuentran localizados en cierta posición de la estructura porosa donde el mercurio no llega. Esto es debido a que enlaces vacíos de tamaño  $R_B < 8$  nm y enlaces llenos de tamaño  $R_B \geq 8$  nm (los cuales tienen meniscos de mercurio anclados en los vértices sitio-enlace), ejercen una especie de bloqueo al paso del mercurio. También se aprecia el retraso en el llenado de los sitios, por dicho bloqueo.

### 4.3 CONCLUSIONES

Se han obtenido las ecuaciones analíticas que describen el proceso de intrusión de mercurio en un medio poroso y se observa que tienen similitud a las obtenidas por Mayagoitia para el fenómeno de desorción de nitrógeno.

El llenado de los poros con mercurio debería de ser cuando les toca. Según la ecuación (1-9), a cierta  $p$  se llenan los poros de tamaño  $R \geq R_C$ ; pero la topología de la red (arreglo o posición de los poros en la red) pudiera impedir que el mercurio llegue a los poros potencialmente invadibles ( $R \geq R_C$ ) debido al bloqueo que ejercen otros poros que los rodean y que tienen un tamaño menor ( $R < R_C$ ) o mayor pero que provocan el efecto de cantotaxis.

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

---

Se cumplió con los objetivos propuestos en el Capítulo 1 de la presente tesis y los resultados y perspectivas más importantes se resumen a continuación.

Del estudio teórico realizado en el Capítulo 2, se concluye que durante la intrusión de Hg, la resistencia capilar (paso del Hg a través de la estructura) es más grande conforme: i) la conectividad disminuye, ii) los tamaños de los enlaces son más pequeños y iii) se toma en cuenta la cantotaxis. Los DCD muestran que en las estructuras altamente correlacionadas, el llenado de los sitios sucede progresivamente de los más grandes a los más pequeños y que conforme la correlación disminuye, la invasión de Hg sucede simultáneamente en una gama amplia de tamaños de sitios: chicos, medianos y grandes.

Durante la retracción el entrapamiento de Hg aumenta cuando: i) el estrangulamiento es más intenso, ii) la conectividad baja y iii) la correlación disminuye. Al final del proceso de retracción, se observa en los DCD que para estructuras de conectividad baja ( $C=2$ ) y cualquier correlación, el Hg queda entrapado en una gama amplia de tamaños de sitios (chicos, medianos y grandes). Para conectividades mayores ( $C>2$ ) el Hg se entrapa en los sitios más grandes en las estructuras sin y mediana correlación; mientras que, en las estructuras altamente correlacionadas es más diversa la gama de tamaños de sitios donde se da el entrapamiento. En estas mismas estructuras el entrapamiento en los enlaces se da preferentemente en los de mayor tamaño.

La invasión de los sitios, durante la reintrusión, es más gradual a medida que  $C$  disminuye para: (i) estructuras porosas de nula y baja correlación, empezando por las entidades de tamaños menores a los que entraparon Hg en la retracción y  $C>2$ , (ii) estructuras porosas altamente correlacionadas empezando por las entidades más grandes y  $C>2$ . En cuanto a las estructuras con  $C=2$  y cualquier correlación, su reinvasión es uniforme.

La curva de intrusión subestima el tamaño de poros debido al apantallamiento natural de los poros de la estructura porosa y al efecto de la cantotaxis; mientras que la curva de reintrusión sobreestima el tamaño de los poros, debido al atrapamiento de Hg al final del proceso de retracción. La sobreestimación se pierde a medida que aumenta la presión.

En un futuro se estudiarán los procesos secundarios de intrusión y retracción en el ciclo de histéresis de las curvas capilares, con la finalidad de complementar la información del desarrollo de los procesos capilares de tal manera que se pueda realizar una caracterización más detallada de los medios porosos.

En el Capítulo 3, fueron realizados estudios texturales en dos tipos de sólidos para alcanzar una estimación de los parámetros estructurales de poros obtenida desde datos experimentales provenientes de la sorción de  $N_2$  y porosimetría de Hg.

Una red romboédrica de partículas esféricas monodispersas de sílice bajo un progresivo llenado de condensado que empieza en las ventanas del poro, continúa en poros tetraédricos y concluye en huecos octaédricos. La intrusión de mercurio así como la desorción de  $N_2$  son gobernadas por el tamaño de la foramida triangular delimitada por poros octaédricos y tetraédricos de un arreglo de sílice. La retracción de Hg está frecuentemente limitada por el estrangulamiento ocurrente en las ventanas que delimitan los poros octaédricos.

La estructura porosa de la muestra de CPG es un tipo de sistema de distribución tubular consistente de zonas huecas estrechas que se alternan en regiones fronterizas a lo largo de cada uno de los canales sinuosos que comprenden el arreglo. La condensación en las zonas estrechas de los canales principalmente conduce a una inmediata y secuencial ocupación por el líquido (así como de una posterior transición líquido-vapor a presiones de vapor altas) de pares sitio-enlace. La intrusión de Hg provee tamaños PSD cercana a la obtenida desde la desorción de  $N_2$  cuando el método BJH es empleado para el último

parámetro. Un umbral de intrusión podría existir mas allá de las entradas de los vóculos antes de que el Hg pueda permear esos huecos.

Se espera realizar un estudio comparativo mas exhaustivo entre resultados arrojados por simulación y los obtenidos experimentalmente para un conjunto de materiales porosos diversos.

En el Capítulo 4, se han obtenido las ecuaciones analíticas que describen el proceso de intrusión de mercurio en un medio poroso y se observa que tienen similitud a las obtenidas por Mayagoitia para el fenómeno de desorción de nitrógeno.

El llenado de los poros con mercurio debería de ser cuando les toca. Según la ecuación (1-9), a cierta  $p$  se llenan los poros de tamaño  $R \geq R_C$ ; pero la topología de la red (arreglo o posición de los poros en la red) pudiera impedir que el mercurio llegue a los poros potencialmente invadibles ( $R \geq R_C$ ) debido al bloqueo que ejercen otros poros que los rodean y que tienen un tamaño menor ( $R < R_C$ ) o mayor, pero que provocan el efecto de cantotaxis.

Se espera realizar próximamente la descripción analítica de la retracción; así como de los procesos secundarios.

Por lo que respecta al apéndice B, se ha descrito analíticamente el Índice de Amott-Harvey ( $I_{AH}$ ), usando una única *función de distribución de tamaño de poros* y se ha verificado mediante el estudio de casos límite la validez de dichas expresiones. Dicho índice de mojabilidad es un parámetro clave para la recuperación del petróleo en yacimientos o para la remediación de suelos, entre otras muchas aplicaciones; por lo que se estudiará de forma analítica utilizando el DSBM. También se plantea su estudio en redes porosas generadas con métodos de Monte Carlo

## APENDICE A. GLOSARIO DE SIMBOLOS.

---

AB Curva de adsorción.

AB-BJH-PSD Distribución de tamaño de poros obtenida por el método BJH para la curva de adsorción.

AB-NLDFT Teoría de la densidad funcional no local de la rama de adsorción.

$A_{\text{BET}}$  Área obtenida por el método BET.

$A_t$  Área obtenida por el método  $t$ .

$A_{\text{Hg}}$  Área obtenida desde la intrusión de Hg.

bb Enlace más grande.

bs Sitio más grande.

$B(R)$  Probabilidad de encontrar un enlace de tamaño  $R$  o menor.

$C$  Conectividad.

$\hat{C}$  Conectividad media.

$C_{\text{max}}$  Conectividad máxima de un sitio.

CPG Vidrio poroso controlado.

DB Curva de desorción.

DB-BJH-PSD Distribución de tamaño de poros obtenida por el método BJH para la curva de desorción.

DB-NLDFT Teoría de la densidad funcional no local de la rama de desorción.

DCD Diagramas de complejión de dominios.

DSBM Modelo dual de sitios y enlaces.

$F_B(R)$  Distribución de tamaño de enlaces.

$F_S(R)$  Distribución de tamaño de sitios.

$F(R_S \cap R_B)$  Densidad de probabilidad de ocurrencia conjunta de encontrar un sitio de tamaño  $R_S$  conectado a un enlace de tamaño  $R_B$ .

Hg Mercurio.

$i$  Algún valor de conectividad 2,3,4,5 y/o 6.

$K$  Probabilidad de que el vapor invada un sitio desde otro sitio en medios porosos destraslapados.

$K(R_S)$  Probabilidad de que el vapor invada un sitio desde otro sitio.

$L_{\text{RED}}$  Tamaño lineal de nodos en una red.

$L$  Probabilidad de que el vapor invada un enlace desde sus dos enlaces contiguos en medios porosos destraslapados.

$L(R_B)$  Probabilidad de que el vapor invada un enlace desde sus dos enlaces contiguos.

$l-v$  Interfase liquido-vapor.

MCM-41 Sólido formado de cilindros empaquetados hexagonalmente no interconectados.

MCS Pasos de Monte Carlo.

$M(R_B)$  Probabilidad de que el mercurio invada un enlace desde un sitio.

NLDFT Teoría de la densidad funcional no local.

$N_2$  Nitrógeno.

$N(R_S)$  Probabilidad de que el mercurio invada un sitio.

$p$  Presión del sistema.

$p_{\text{Hg}}$  Presión de mercurio.

- $p/p^0$  Presión relativa.
- $p^0$  Presión de saturación del vapor de nitrógeno.
- PC Principio de construcción.
- PSD Distribución de tamaño de poros.
- PDS Curva de barrido primaria descendente.
- $R$  Radio de poro.
- $R_B$  Radio de enlace.
- $R_C$  Radio crítico.
- $R_{Csnap-off}$  Radio crítico hasta donde sucede el estrangulamiento.
- $R_{CW}$  Radio crítico de la ecuación de Washburn.
- $R_g$  Constante de los gases.
- $R_S$  Radio de sitio.
- $R_{sph}$  Radio medio de glóbulos (TEM).
- $S(R)$  Probabilidad de encontrar un sitio de tamaño  $R$  o menor.
- SBA-15 Sólido de cilindros empaquetados hexagonalmente interconectados a microporos.
- SEM Microscopía electrónica de barrido.
- Stanpore Esferas monodispersas de  $SiO_2$  empaquetadas romboédricamente.
- ss Sitio más pequeño.
- sb Enlace más pequeño.
- $T$  Temperatura.
- TEM Microscopía electrónica de transmisión.
- T1Ci Tipo 1 conectividad  $i$ . Donde  $i$  puede ser: 2, 3, 4, 5 y 6.
- $V^p_{Hg}$  Volumen de poro desde intrusión de Hg.
- $V^p_{N_2}$  Volumen de poro desde la sorción de  $N_2$ .
- $V_{N_{2(l)}}$  Volumen molar de nitrógeno líquido.
- $V^{micro}$  Volumen de microporo (desde el método  $t$ ).
- $y$  Ancho del poro existente en cierto punto  $(x, y)$  sobre la superficie del poro
- $\alpha$  Angulo de inclinación de la pared.
- $\alpha_i$  Angulo de inclinación de la pared durante la intrusión.
- $\alpha_r$  Angulo de inclinación de la pared durante la retracción.
- $\gamma_{Hg}$  Tensión superficial del mercurio.
- $\gamma_{N_{2(l)}}$  Tensión superficial de nitrógeno líquido.
- $\epsilon_{Hg}$  Porosidad desde la intrusión de Hg
- $\epsilon_{N_2}$  Porosidad desde la sorción de  $N_2$ .
- $\theta$  Angulo de contacto entre el mercurio y la superficie sólida.
- $\theta_a$  Angulo de contacto de “avance”.
- $\theta_B$  Grado de llenado total de enlaces (o fracción de enlaces llenos).
- $\theta_h$  Histéresis del ángulo de contacto”.
- $\theta_r$  Angulo de contacto de “retroceso”.
- $\theta_S$  Grado de llenado total de sitios (o fracción de sitios llenos).
- $\sigma$  Dispersión.
- $\phi$  Angulo de intrusión efectivo.
- $\phi(R_S, R_B)$  Función de correlación de tamaño de poros.
- $\Omega$  Traslape.

# APÉNDICE B. DESCRIPCIÓN ANALÍTICA DEL INDICE DE MOJABILIDAD AMOTT-HARVEY ( $I_{AH}$ ).

---

## B.1 RESUMEN

En este apéndice se describe analíticamente el Índice de Amott-Harvey ( $I_{AH}$ ) en función del grado de llenado total de los poros y se verifica mediante el estudio de casos límite la validez de dichas expresiones analíticas. Dicho índice de mojabilidad es un parámetro clave para la recuperación del petróleo en yacimientos o para la remediación de suelos, entre otras muchas aplicaciones.

## B.2 ANTECEDENTES.

El índice de Amott-Harvey es un parámetro que describe la preferencia de los medios porosos de mojarlos con cierto fluido y Sahimi [125] lo presenta de la siguiente manera:

$$I_{AH} = R_W - R_O \quad (\text{B-1})$$

siendo:

$$R_W = \frac{V_{oi}}{V_{ot}} \quad (\text{B-2})$$

$$R_O = \frac{V_{wi}}{V_{wt}} \quad (\text{B-3})$$

donde (ver figura B.1):  $V_{oi}$  es el volumen de aceite desplazado por libre imbibición de agua,  $V_{ot}$  es el volumen de aceite desplazado por la libre y forzada imbibición de agua,  $V_{wi}$  es el volumen de agua desplazada (agua drenada libremente) por libre penetración de aceite,  $V_{wt}$  es el volumen de agua desplazada (total de agua drenada libre y forzadamente) por libre y forzada penetración de aceite.

Dicho índice pondera la mojabilidad de un medio poroso con los siguientes valores: (a)  $I_{AH} = 1$  (mojable completamente con agua), (b)  $I_{AH} = -1$  (mojable completamente con aceite), (c)  $0.3 \leq I_{AH} \leq 1$  (mojable por agua), (d)  $-1 \leq I_{AH} \leq 0.3$  (mojable por aceite) y (e)  $-0.3 \leq I_{AH} \leq 0.3$  (mojado intermedio).

### B.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Considérese un medio poroso (core), descrito por una única *función de distribución de tamaño de poros*  $F(R)$  (por el momento NO se considera el DSBM), dicha función puede ser uniforme, gaussiana, etc.

Definanse a:

$P(R)$  como la *probabilidad de encontrar un poro de tamaño R*:

$$P(R) = \int_0^R F(R)dR \quad (\text{B-4})$$

$\theta_w(R)$ , como la *probabilidad de encontrar un poro de tamaño R lleno de agua*.

$\theta_w$ , como el *grado de llenado total de poros con agua*. O también como *la fracción total de poros llenos con agua* (esto es, de todos los poros de diversos tamaños  $R$  que existen en el medio poroso y descritos por  $F(R)$  solo una fracción  $\theta_w$  están llenos con agua):

$$\theta_w = \int_0^\infty \theta_w(R)F(R)dR \quad (\text{B-5})$$

Para la obtención de  $I_{AH}$  en función del grado de llenado total de poros (los cuales se consideran siempre llenos ya sea con agua o aceite), se siguen los siguientes pasos: (i) Saturación del medio poroso con agua (figura B.2 punto a); por lo que se debe cumplir que  $\theta_w = 1$ . (ii) Inmersión del medio poroso en aceite, de tal forma que este penetra libremente los poros más grandes de la estructura (cierta cantidad de agua es drenada de algunos poros del medio, figura B.2 punto b). Entonces se puede definir a:  $\theta_{wi}$  como la *fracción de poros*

*LLENOS con agua cuando el aceite penetra al medio poroso libremente y a  $1 - \theta_{wi}$  como la Fracción de poros VACÍOS de agua cuando el aceite penetra al medio poroso libremente (equivalente a  $V_{wi}$ ).*

Por otro lado si el aceite es forzado a penetrar el medio poroso, disminuyendo el número de poros llenos con agua (figura B.2, punto c). Se define a  $\theta_{wt}$  como la *fracción total de poros LLENOS con agua cuando el aceite penetra el medio poroso libre y forzadamente*.  $1 - \theta_{wt}$  como la *fracción de poros VACÍOS de agua cuando el aceite penetra el medio poroso libre y forzadamente* (equivalente a  $V_{wt}$ ).

Si la inmersión del medio poroso se realiza ahora en agua, de manera que esta imbebe libremente a la estructura porosa (figura B.2 punto d. El agua provoca que el aceite drene libremente del medio). Se define a  $\theta_{wi}^*$  como la *fracción de poros LLENOS con agua después de que el agua imbebe libremente* (esto es, después de que el aceite sale libremente. Equivalente a  $V_{oi}$ ).

Si se fuerza al agua a imbibir en la estructura porosa del medio (y por lo tanto al aceite a salir. Figura B.2 punto e). Definase a  $\theta_{wt}^*$  como la *fracción de poros LLENOS con agua después de que el agua ha sido forzada a imbibir la estructura del medio* (equivalente a  $V_{oi}$ ).

La razón  $R_0$  es la *fracción de los poros VACÍOS de agua provocada por la libre penetración de aceite, entre la fracción total de poros VACÍOS de agua provocada por la penetración libre y forzada de aceite*; se obtiene lo siguiente:

$$R_0 = \frac{1 - \theta_{wi}}{1 - \theta_{wt}} \quad (\text{B-6})$$

La razón  $R_W$  es la *fracción de poros LLENOS de agua, después de que esta imbebe libremente la estructura entre la fracción de poros LLENOS con agua después de que esta imbebe libre y forzadamente la estructura*:

$$R_W = \frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} \quad (\text{B-7})$$

Substituyendo las ecuaciones (B-6) y (B-7) en la (B-1), se obtiene el índice de Amott-Harvey en función del grado de llenado total de los poros:

$$I_{AH} = \frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} - \frac{1 - \theta_{wi}}{1 - \theta_{wt}} \quad (\text{B-8})$$

Para probar la validez de la ecuación anterior, estúdiense los siguientes casos límite:

• **Caso 1:** Si  $I_{AH} = 1$ , entonces  $\frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} = 1$ ; por lo tanto,  $\theta_{wi}^* = \theta_{wt}^*$  y  $\frac{1 - \theta_{wi}}{1 - \theta_{wt}} = 0$ , si y solo si  $1 - \theta_{wi} = 0$ ; por lo tanto:  $\theta_{wi} = 1$ .

El termino  $\theta_{wi}^* = \theta_{wt}^*$ , muestra que si un medio poroso que contiene aceite se coloca en agua, ésta imbibirá libremente (sin forzarla) y llenará la totalidad de los poros con agua. Lo anterior se corrobora con el término  $\theta_{wi} = 1$ , el cual muestra que todos los poros siempre permanecen saturados con agua.

Por lo tanto cuando  $I_{AH} = 1$ , se dice que el medio poroso es completamente mojable por agua y se debe cumplir que  $R_W = 1$  y  $R_0 = 0$ .

• **Caso 2:** Si  $I_{AH} = -1$ , entonces  $\frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} = 0$  si y solo si  $\theta_{wi}^* = 0$  y  $\frac{1 - \theta_{wi}}{1 - \theta_{wt}} = 1$ ; por lo que  $1 - \theta_{wi} = 1 - \theta_{wt}$ ; lo que da que  $\theta_{wi} = \theta_{wt}$ .

El termino  $\theta_{wi}^* = 0$ , muestra que si un medio poroso que contiene aceite se coloca en agua, ésta NO imbibirá libremente hacia sus poros; es decir, el sólido no tiene afinidad por el agua. Lo anterior se corrobora con el término  $\theta_{wi} = \theta_{wt}$ , el cual muestra que la fracción de poros llenos con agua cuando el aceite penetra libremente la estructura porosa es igual a la

fracción de poros totales llenos con agua después de que el aceite penetra libre y forzosamente dicha estructura. En otras palabras al colocar el medio poroso (previamente saturado con agua) en aceite, éste penetra fácilmente sus poros.

Por lo tanto cuando  $I_{AH} = -1$ , se dice que el medio poroso es completamente mojable por aceite y se debe cumplir que  $R_W = 0$  y  $R_0 = 1$ .

• **Caso 3:** Si  $I_{AH} = 0$ , entonces  $\frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} - \frac{1 - \theta_{wi}}{1 - \theta_{wt}} = 0$ , lo que da  $\frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} = \frac{1 - \theta_{wi}}{1 - \theta_{wt}}$ , por lo

tanto

$$\theta_{wt}^* = \theta_{wi}^* \frac{1 - \theta_{wt}}{1 - \theta_{wi}} \quad (\text{B-9})$$

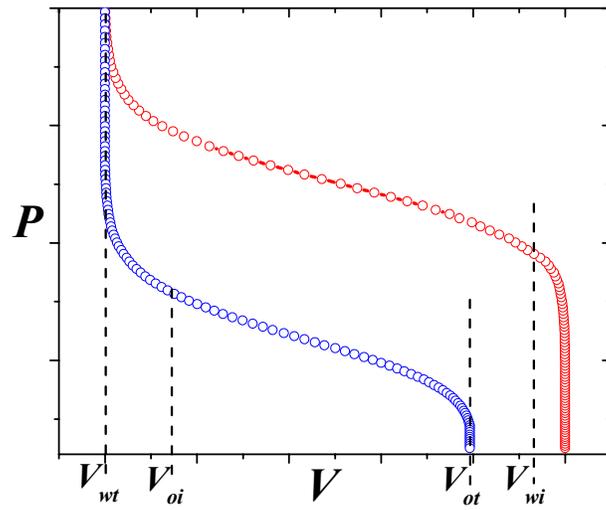
La ecuación (B-9), implica una gama de diversas combinaciones de los valores de  $\theta_{wi}$ ,  $\theta_{wt}$  y  $\theta_{wi}^*$  para que se cumpla que  $I_{AH} = 0$ .

• **Caso 3.1** (este es un caso especial del caso 3): Si se considera que todos los poros se vacían de agua cuando el aceite penetra la estructura libremente, se tiene que:  $\theta_{wi} = 0$ ; por lo que si se sustituye en B-9 se obtiene:  $\theta_{wt}^* = \theta_{wi}^* (1 - \theta_{wt})$ . Pero debido a que todos los poros se vacían de agua por la penetración libre de aceite, esto implica que (figura B.3 punto a):  $\theta_{wt} = \theta_{wi} = 0$ . Substituyendo  $\theta_{wt} = \theta_{wi} = 0$  en  $\theta_{wt}^* = \theta_{wi}^* (1 - \theta_{wt})$  se tiene (figura B.3 punto b) que  $\theta_{wt}^* = \theta_{wi}^*$ . Esto significa que después de que el agua había sido desplazada completamente por el aceite (punto a de la figura B.3), ésta (el agua) vuelve a imbibir la estructura porosa en cierto grado por sí sola y no importa que se intente forzar la imbibición de agua, el sólido ya no aceptará más. Tal parece que el medio poroso originalmente saturado con agua (seguramente de forma forzada), al ponerlo en contacto con aceite tiene gran preferencia por él; de tal manera que vacía de agua la totalidad de los poros. Seguramente algunos de los poros se vacían de agua por inercia; ya que, esto se evidencia cuando el medio poroso (ahora saturado de aceite) se pone en contacto nuevamente con el agua y ésta imbibre libremente a cierto número de poros (punto b figura B.3); y a pesar de

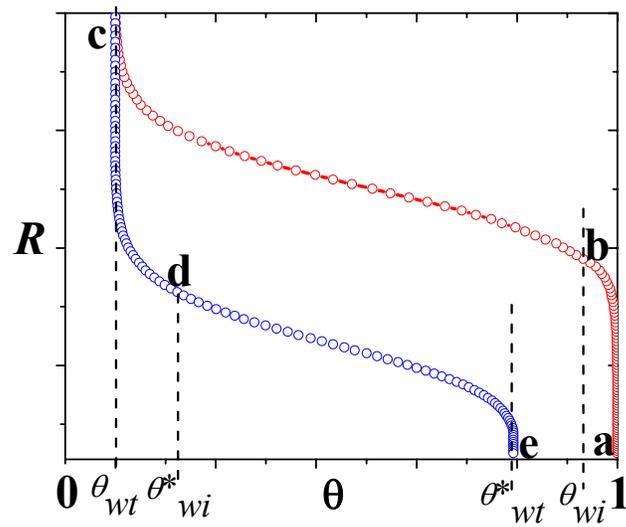
que se intente forzar al agua a imbibir la estructura porosa, ya NO es posible (condición  $\theta_{wt}^* = \theta_{wi}^*$ ).

• **Caso 3.1.1** (este es un caso especial del caso 3.1): Si  $I_{AH} = 0$  y  $\theta_{wt} = \theta_{wi} = 0$ , pero ahora se considera que se tiene:  $\theta_{wi}^* = \theta_{wt}^* = 1$ . Lo que significa que el aceite invade libre y totalmente la estructura porosa hasta vaciar los poros de agua (condición  $\theta_{wt} = \theta_{wi} = 0$ ) y después se vuelve a saturar completa y libremente la estructura con agua (condición  $\theta_{wi}^* = \theta_{wt}^* = 1$ ). Este caso permite entrever que el sólido poroso es muy ideal, al cual le pasa aceite y agua sin restricción alguna; es decir, al sólido no le interesa la naturaleza de los fluidos con los que está en contacto y los considera como uno solo con las mismas propiedades fisicoquímicas. Por lo anterior ¿se pudiera proponer que los procesos de imbibición y drenaje para este caso especial siguen las trayectorias de las curvas de las figuras B.4a y B.4b?

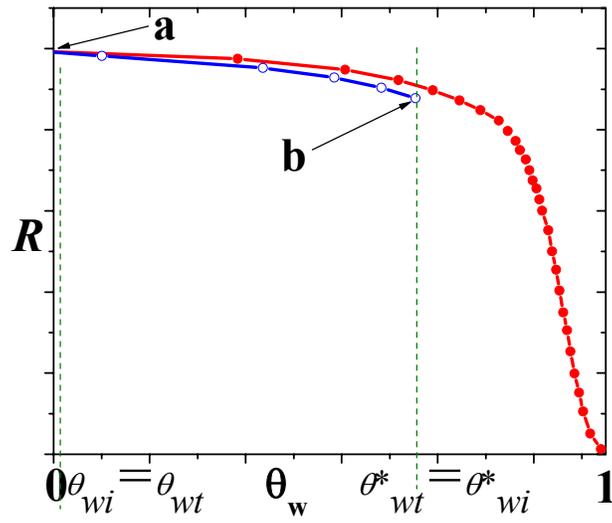
Lo anterior no es lo común en los sistemas: medio poroso-agua-aceite; ya que, la composición química del medio poroso (entre otras propiedades), provoca que dicho medio tenga mayor preferencia por alguno de los fluidos.



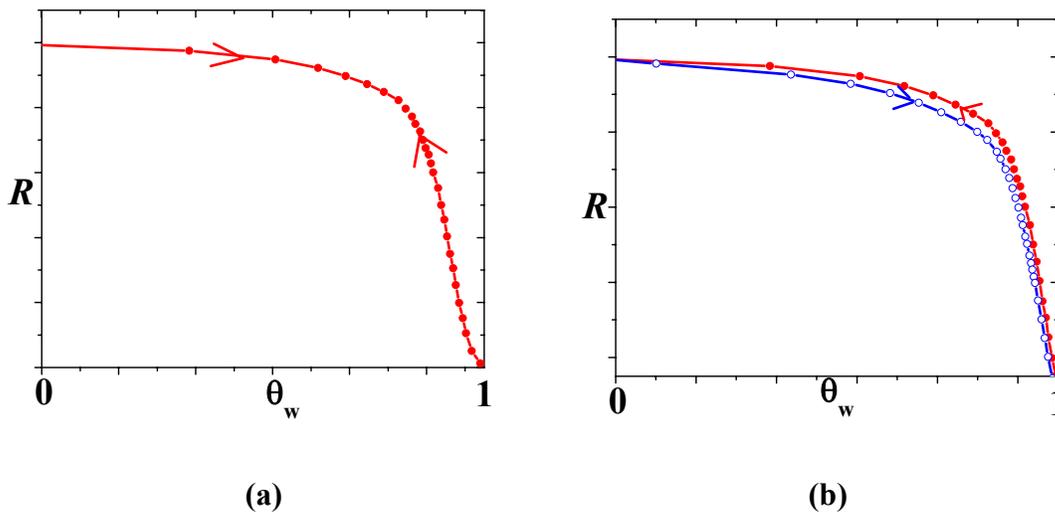
**Figura B.1** Curvas de imbibición y drenaje, con la notación de usada por Sahimi.



**Figura B.2** Curvas de imbibición y drenaje, con la notación de grados de llenado total.



**Figura B.3** Ilustración del caso 3.1. El punto a representa los poros vacíos de agua cuando el aceite penetra libremente la estructura. El punto b representa la imbibición de la estructura.



**Figura B.4** Ilustración del caso 3.1.1. a) y b) diferentes trayectorias por donde el aceite invade libre y totalmente la estructura porosa y después se vuelve a saturar completa y libremente con agua.



**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA**

**POSGRADO EN QUIMICA**

**FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES**

**“Estudio de Fenómenos Capilares en Medios Porosos: Sorción de Nitrógeno y Porosimetría de Mercurio. Acuerdos y Discordancias”**

**Tesis para obtener el grado de  
Doctorado en Ciencias (Química)  
Presenta el M. en C.**

**Carlos Felipe Mendoza**

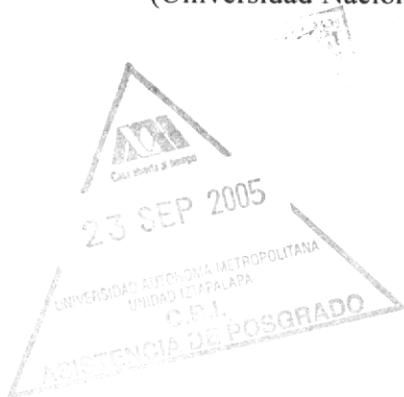
**Asesores:**

**Dr. Fernando Rojas González**

(Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México)

**Dr. Giorgio Zgrablich Pollio**

(Universidad Nacional de San Luis, Argentina)



**México D. F.**

**Julio del 2005**

## BIBLIOGRAFÍA.

---

- 1) S. J. Gregg, K. S. W. Sing; “**Adsorption, Surface Area and Porosity**”; *Academic Press*; (1982).
- 2) S. Lowell, J. E. Shields; “**Powder Surface Area and Porosity**”; *Chapman & Hall*; (1991).
- 3) P. M. Adler; “**Porous Media: Geometry and Transports**”; *Butterworth-Heinemann*; (1992).
- 4) M. J. Cruz, V. Mayagoitia, F. Rojas; “**Mechanistic Studies of Capillary Processes in Porous Media. Part 2.- Construction of Porous Networks by Monte-Carlo Methods**”; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*; **85**, 8 (1989) 2079-2086.
- 5) A. J. Ramirez-Cuesta, S. Cordero, F. Rojas, R. J. Faccio, J. L. Riccardo; “**On Modeling, Simulation and Statistical Properties of Realistic Three Dimensional Porous Networks**”; *Journal of Porous Materials*; **8** (2001) 61-76.
- 6) S. Cordero, F. Rojas, J. L. Riccardo; “**Simulation of Three-Dimensional Porous Networks**”; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; **187-188** (2001) 425-438.
- 7) S. Cordero, I. Kornhauser, C. Felipe, J. M. Esparza, F. Rojas, A. Domínguez, J. L. Riccardo; “**Topological Analysis of Heterogeneous Three-Dimensional Porous Networks: The Case of Variable Connectivity and Pore-Size Correlation**”; *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, Lublin-Polonia*, Vol. **LVI**, 6, section AA, (2001) 79-99.
- 8) V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, H. Pérez-Aguilar; “**Modeling of Porous Media and Surfaces Structures: Their True Essence as Networks**”; *Langmuir*; **13**, 5 (1997) 1327-1331.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) V. Mayagoitia, I. Kornhauser; “**Capillary Processes in Porous Networks: 2. Capillary Condensation and Evaporation**”; En *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*; J. M. Haynes, P Rossi-Doria., Eds.; J. W. Arrowsmith, Bristol (1985), 27-35.
- 12) 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.
- 13) F. Rojas, I. Kornhauser, C. Felipe, S. Cordero; “**Everett’s Sorption Hysteresis Domain Theory Revisited from the Point of View of the Dual Site-Bond Model of Disordered Media**”; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; **167** (2001) 141-155.
- 14) S. Cordero, I. Kornhauser, C. Felipe, J. M. Esparza, A. Domínguez, J. L. Riccardo and F. Rojas. “**Condensation-Evaporation Processes in Simulated Heterogeneous Three-**

- Dimensional Porous Networks**". *Studies in Surfaces Science and Catalysis*; **128** (2000) 121-130.
- 15) S. Cordero, F. Rojas, I. Kornhauser, J. L. Riccardo; "**Sorption Characteristics and Visualization of the State of Porous Entities in Simulated Porous Networks**"; *Granular Matter*; **3** (2001) 97-100.
- 16) F. Rojas, I. Kornhauser, C. Felipe, J. M. Esparza, S. Cordero, A. Dominguez, J. L. Riccardo; "**Capillary Condensation in Heterogeneous Mesoporous Networks Consisting of Variable Connectivity and Pore-Size Correlation**"; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **4** (2002) 2346-2355
- 17) S. Cordero, F. Rojas, I. Kornhauser, A. Domínguez, A. M. Vidales, R. H. López, G. Zgrablich, J. L. Riccardo; "**Pore-Blocking and Pore-Assisting Factors During Capillary Condensation and Evaporation**"; *Applied Surface Science*; **7842** (2002) 1-15.
- 18) I. Kornhauser, S. Cordero, C. Felipe, F. Rojas, A. J. Ramírez-Cuesta, J. L. Riccardo; "**On Comparing Pore Characterization Results from Sorption and Intrusión Processes**"; *Fundamentals of Adsorption 7, International Adsorption Society* (2001) 1030-1037.
- 19) V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich, J. Riccardo; "**Fluid-Phase Morphologies Induced by Capillary Processes in Porous Media**"; *Characterization of Porous Solids III. Studies in Surface Science and Catalysis*; J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Eds.; Elsevier, **87** (1994) 141-150.
- 20) G. Zgrablich, S. Mendioroz, L. Daza, J. Pajares, V. Mayagoitia, F. Rojas, W. C. Conner; "**Effect of Porous Structure on the Determination of Pore Size Distribution by Mercury Porosimetry and Nitrogen Sorption**"; *Langmuir*; **7**, 4 (1991) 779-785.
- 21) A. Dominguez, S. Bories, M. Prat; "**Gas Cluster Growth by Solute Diffusion in Porous Media; Experiments and Automaton Simulation on Pore Network**"; *Internacional Journal of Multiphase Flow*; **26** (2000) 1951-1979.
- 22) A. Dominguez, H. Pérez-Aguilar, F. Rojas, I. Kornhauser; "**Mixed Wettability: A Numerical Study of the Consequences of Porous Media Morphology**"; *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; **187-188** (2001) 415-424;
- 23) V. Mayagoitia, A. Dominguez, F. Rojas; "**Twofold Description of the Morphology of Colloid Aggregates and Other Complex Structures**"; *Journal of Non-Crystalline Solids*; **147-148** (1992) 183-188.
- 24) G. B. Kuznetsova, V. Mayagoitia, I. Kornhauser; "**Twofold Description of the Morphology of Polymers**"; *Intern. J. Polymeric Mater.*; **19** (1993) 19-28.
- 25) V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser; "**Twofold Description of Disordered Structures**"; *Journal of Non-Crystalline Solids*; **192-193** (1995) 111-115.
- 26) J. Salmons, E. Garciafigueroa, V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser; "**Twofold Description of the Texture of Aluminium Oxides Prepared by the Sol-Gel Method**"; *Adsorption Science & Technology*; **15**, 9 (1997) 661-675.
- 27) V. Mayagoitia, M. J. Cruz, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich, V. Pereyra; "**Simulation of Heterogeneous Surfaces of Adsorbents by Monte Carlo Methods**"; *Gas Separation & Purification*; **6**, 1 (1992) 35-41.
- 28) V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser; "**Twofold Description of Porous Media and Surface Structures: A Unified Approach to Understand Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis**"; *Langmuir*; **9**, 10 (1993) 2748-2754.

- 29) V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, E. Ancona, G. Zgrablich, R. J. Faccio; “**Twofold Description of Topological Disordered Structures**”; *Langmuir*; **12**, 1 (1996) 207-210.
- 30) V. Mayagoitia, I. Kornhauser; “**Capillary Processes in Porous Networks: 1. Models of Porous Structures**”; En *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*; J. M. Haynes, P. Rossi-Doria, Eds.; J. W. Arrowsmith, Bristol, (1985) 15-26.
- 31) 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.
- 32) V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich, R. J. Faccio, B. Gilot, C. Guiglion; “**Refinements of the Twofold Description of Porous Media**”; *Langmuir*; **12**, 1 (1996) 211-216.
- 33) V. Mayagoitia; “**The Five Types of Porous Structures and Their Hysteresis Loops**”; *Characterization of Porous Solids II*; F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, Eds. Elsevier, Amsterdam (1991) 51-60.
- 34) V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser; “**Adsorption Recovery of Vapor from a Gaseous Stream: Pore Network Morphology Effects**”; *Proceedings of the International Symposium on Gas Separation Technology Antwerp, Belgium, September 10-15, 1989*; E. F. Vansant, R. Dewolfs, Eds. Elsevier, Amsterdam (1990) 59-66.
- 35) T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi; “**Tailored Porous Materials**”; *Chem. Mater*; **11** (1999), 2633-2656.
- 36) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky; “**Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Å Pores**”; *Science*, **279** (1998) 548-552.
- 37) C. A. León y León; “**New Perspectives in Mercury Porosimetry**”; *Advances in Colloid and Interface Science*; **76-77** (1998) 341-342.
- 38) P. C. Knight, T. Instone, J. M. K. Pearson, M. J. Hounslow; “**An Investigation into the Kinetics of Liquid Distribution and Growth in High Shear Mixer Agglomeration**”; *Powder Technology*; **97** (1998) 246-257.
- 39) R. Pirard, B. Sahouli, S. Blacher, J. P. Pirard; Letter to the Editor: “**Sequentially Compressive and Intrusive Mechanisms in Mercury Porosimetry of Carbon Blacks**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **217** (1999) 216-217.
- 40) Z. Lu, X. Zhou; “**The Waterproofing Characteristics of Polymer Sodium Carboxymethyl-Cellulose**”; *Cement and Concrete Research*; **30** (2000) 227-231.
- 41) R. A. Cook, K. C. Hover; “**Mercury Porosimetry of Hardened Cement Pastes**”; *Cement and Concrete Research*; **29** (1999) 933-943.
- 42) B. Zhang; “**Relationship Between Pore Structure and Mechanical Properties of Ordinary Concrete Under Bending Fatigue**”; *Cement and Concrete Research*; **28**, 5 (1998) 699-711.
- 43) J. M. Khatib, S. Wild; “**Pore Size Distribution of Metakaolin Paste**”; *Cement and Concrete Research*; **26**, 10 (1996) 1545-1553.
- 44) L. Jiang, Y. Guan; “**Pore Structure and its Effect on Strength of High-Volume Fly Ash Paste**”; *Cement and Concrete Research*; **29** (1999) 631-633.
- 45) P. Navi, C. Pignat; “**Three-Dimensional Characterization of the Pore Structure of a Simulated Cement Paste**”; *Cement and Concrete Research*; **29** (1999) 507-514.

- 46) T. Mathews, G. P. Matthews, S. Huggett; “**Estimating Particle Size Distributions from a Network Model of Porous Media**”; *Powder Technology*; **104** (1999) 169-179.
- 47) M. A. Ramos, M. H. Gil, E. Schacht, G. Matthys, W. Mondelaers, M. M. Figueiredo; “**Physical and Chemical Characterization of Some Silicas and Silica Derivatives**”; *Powder Technology*; **99** (1998) 79-85.
- 48) K. L. Willis, A. B. Abell, D. A. Lange; “**Image-Based Characterization of Cement Pore Structure Using Wood’s Metal Intrusion**”; *Cement and Concrete Research*; **28**, 12 (1998) 1695-1705.
- 49) A. B. Abell, K. L. Willis, D. A. Lange; “**Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of cement-Based Materials**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **211** (1999) 39-44.
- 50) B. Sahouli, S. Blacher, R. Pirard, F. Brouers; Note: “**Fractal Analysis of Mercury Porosimetry Data in the Framework of the Thermodynamic Method**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **214** (1999) 450-454.
- 51) Z. Sokolowska, S. Sokolowski; “**Influence of Humic Acid on Surface Fractal Dimension of Kaolin: Analysis of Mercury Porosimetry and Water Vapors Adsorption Data**”; *Geoderma*; **88** (1999) 233-249.
- 52) J. L. Pérez Bernal, M. A. Bello López; “**The Fractal Dimension of Stone Pore Surface as Weathering Descriptor**”; *Applied Surface Science*; **161** (2000) 47-53.
- 53) A. Lane, N. Shah, W. C. Conner; “**Measurement of the Morphology of High-Surface-Area Solids: Porosimetry as a Percolation Process**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **109**, 1 (1986) 235-242.
- 54) D. Penumadu, J. Dean; “**Compressibility Effect in Evaluating the Pore-Size Distribution of Kaolin Clay Using Mercury Intrusion Porosimetry**”; *Canadian Geotechnical Journal*; **37** (2000) 393-405.
- 55) C. M. Nielsen-Marsh, R. E. M. Hedges; “**Bone Porosity and the Use of Mercury Intrusion Porosimetry in Bone Diagenesis Studies**”; *Archaeometry*; **41**, 1 (1999) 165-174.
- 56) S. Westermarck, A. M. Juppo, K. Koiranen, J. Yliruusi; “**Mercury Porosimetry of Pharmaceutical Powders and Granules**”; *Journal of Porous Materials*; **5** (1998) 77-86.
- 57) J. P. Reymond, I. Biay, J. F. Quinson; “**Textural Characterization of Silica and Silica-Alumina Gels: Comparison of Different Techniques**”; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; **8** (1997) 189-194.
- 58) R. Pirard, B. Heinrichs, O. Van Cantfort, J. P. Pirard; “**Mercury Porosimetry Applied to Low Density Xerogels; Relation Between Structure and Mechanical Properties**”; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; **13** (1998) 335-339.
- 59) G. W. Scherer; “**Characterization of Aerogels**”; *Advances in Colloid and Interface Science*; **76-77** (1998) 321-339.
- 60) R. Pirard, J. P. Pirard; “**Aerogel Compression Theoretical Analysis**”; *Journal of Non-Crystalline Solids*; **212** (1997) 262-267.
- 61) C. D. Tsakiroglou, A. C. Payatakes; “**A New Simulator of Porosimetry for the Characterization of Porous Materials**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **137**, 2 (1990) 315-339.
- 62) C. D. Tsakiroglou, A. C. Payatakes; “**Effects of Pore-Size Correlations on Mercury Porosimetry Curves**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **146**, 2 (1991) 479-494.

- 63) C. D. Tsakiroglou, G. B. Kolonis, T. C. Roumeliotis, A. C. Payatakes; “**Mercury Penetration and Snap-off in Lenticular Pores**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **193**, (1997) 259-272.
- 64) C. D. Tsakiroglou, A. C. Payatakes; “**Mercury Intrusion and Retraction in Model Porous Media**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **137**, 2 (1990) 315-339.
- 65) C. D. Tsakiroglou, A. C. Payatakes; “**Characterization of the Pore Structure of Reservoir Rocks with the Aid of Serial Sectioning Analysis, Mercury Porosimetry and Network Simulation**”; *Advances in Water Resources*; **23** (2000) 773-789.
- 66) J. Van Brakel, S. Modrý, M. Svata; “**A Special Issue Devoted to Mercury Porosimetry**”; *Powder Technology*; **29** (1981) 1-12.
- 67) P. K. Makri, K. L. Stefanopoulos, A. Ch. Mitropoulos, N. K. Kanellopoulos, W. Treimer; “**Study on the Entrapment of Mercury in Porous Glasses by Neutron Scattering in Conjunction with Mercury Porosimetry**”; *Physica B*; **276-278** (2000) 479-480.
- 68) G. R. Lapidus, A. M. Lake, K. M. Ng, W. C. Conner; “**Interpretation of Mercury Porosimetry Data Using a Pore-Throat Network Model**”; *Chem. Eng. Commun.*; **38** (1985) 33-56.
- 69) G. P. Androutsopoulos, R. Mann; “**Evaluation of Mercury Porosimeter Experiments Using a Network Pore Structure Model**”; *Chemical Engineering Science*; **34** (1979) 1203-1212.
- 70) M. A. Ioannidis, I. Chatzis, F. A. L. Dullien; “**Macroscopic Percolation Model of Immiscible Displacement: Effects of Buoyancy and Spatial Structure**”; *Water Resources Research*; **23** (1996) 3297-3310.
- 71) Ö. Z. Cebeci; “**The Intrusion of Conical and Spherical Pores in Mercury Intrusion Porosimetry**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **78**, 2 (1980) 383-388.
- 72) S. de Botton; “**Estudio Mecánico de la Penetración y Retracción del Mercurio**”; *Tesis de M. en Q.* Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México (1985).
- 73) M. R. Reyes-de la Cruz; “**Estudios Axiales en Porosimetría de Mercurio**”; *Tesis de M. en C.* Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México (1979).
- 74) C. D. Tsakiroglou, A. C. Payatakes; “**Mercury Intrusion and Retraction in Model Porous Media**”; *Advances in Colloid and Interface Science*; **75** (1998) 215-253.
- 75) D. Christos, C. D. Tsakiroglou, A. C. Payatakes; “**A New Simulator of Mercury Porosimetry for the Characterization of Porous Materials**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **137**, 2 (1990) 315-339.
- 76) M. A. Ioannidis, I. Chatzis; “**A Mixed-Percolation Model of Capillary Hysteresis and Entrapment in Mercury Porosimetry**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **161** (1993) 278-291.
- 77) F. A. L. Dullien; “**Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure**”; *Academic Press*; (1979).
- 78) A. W. Adamson; “**Physical Chemistry of Surfaces**”; John Wiley and Sons; (1990).
- 79) H. F. Huisman; “**Contact Angle and the Rootare-Prenzlow Equation in Mercury Intrusion Porosimetry**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **94**, 1 (1983) 25-36.
- 80) C. Salmas, G. Androutsopoulos; “**Mercury Porosimetry: Contact Angle Hysteresis of Materials with Controlled Pore Structure**”; *Journal of Colloid and Interface Science*; **239** (2001) 178-189.

- 81) S. P. Rigby, K. J. Edler; **“The Influence of Mercury Contact Angle, Surface Tension, and Retraction Mechanism on the Interpretation of Mercury Porosimetry Data”**; *Journal of Colloid and Interface Science*; **250** (2002) 175-190.
- 82) G. Mason, N. R. Morrow; **“Effect of Contact Angle on Capillary Displacement Curvatures in Pore Throats Formed by Spheres”**; *Journal of Colloid and Interface Science*; **168** (1994) 130-141.
- 83) C. N. C. Lam, R. H. Y. Ko, L. M. Y. Yu, A. Ng, D. Li, M. L. Hair, A. W. Neumann; **“Dynamic Cycling Contact Angle Measurements: Study of Advancing and Receding Contact Angles”**; *Journal of Colloid and Interface Science*; **243** (2001) 208-218.
- 84) H. L. Ritter, L.C. Drake; **“Pore-Size in Porous Materials. Pressure Porosimeter and Determination of Complete Macropore-Size Distributions”**; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 12 (1945) 782-786.
- 85) M. Jaroniec, M. Kruk, J. P. Olivier; **“Standard Nitrogen Adsorption Data for Characterization of Nanoporous Silicas”**; *Langmuir*; **15** (1999) 5410-5413.
- 86) M. Miyahara, T. Yoshioka, M. Okazaki; **“Determination of Adsorption Equilibria in Pores by Molecular Dynamics in a Unit Cell with Imaginary Gas Phase”**; *J. Chem. Phys.*; **106**, 19 (1997) 8124-8134.
- 87) M. Miyahara, H. Kanda, T. Yoshioka, M. Okazaki; **“Modeling Capillary Condensation in Cylindrical Nanopores: A Molecular Dynamics Study”**; *Langmuir*; **16** (2000) 4293-4299.
- 88) T. Yoshioka, M. Miyahara, M. Okazaki; **“Capillary Condensation Model within Nano-Scale Pores Studied with Molecular Dynamics Simulation”**; *Journal of Chemical Engineering of Japan*; **30**, 2 (1997) 274-284.
- 89) H. Kanda, M. Miyahara, K. Higashitani; **“Condensation Model for Cylindrical Nanopores Applied to Realistic Porous Glass Generated by Molecular Simulation”**; *Langmuir*; **16** (2000) 6064-6066.
- 90) H. Kanda, M. Miyahara, T. Yoshioka, M. Okazaki; **“Verification of the Condensation Model for Cylindrical Nanopores. Analysis of the Nitrogen Isotherm for FSM-16”**; *Langmuir*; **16** (2000) 6622-6627.
- 91) M. V. López-Ramon, J. Jagiello, T. J. Bandosz, A. Seaton; **“Determination of the Pore Size Distribution and Network Connectivity in Microporous Solids by Adsorption Measurements and Monte Carlo Simulation”**; *Langmuir*; **13** (1997) 4435-4445.
- 92) V. Y. Gusev, J. A. O'Brien; **“A Self-Consistent Method for Characterization of Carbons Using Supercritical Adsorption and Grand Canonical Monte Carlo Simulations”**; *Langmuir*; **13** (1997) 2815-2821.
- 93) C. G. Sonwane, S. K. Bhatia; **“Characterization of Pore Size Distributions of Mesoporous Materials from Adsorption Isotherms”**; *Journal of Physical Chemistry B*; **104**, 39 (2000) 9099-9110.
- 94) A. V. Neimark; P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov; **“Adsorption Hysteresis in Nanopores”**; *Physical Review E*; **62**, 2 part A, (2000) R1493-R1496.
- 95) A. Patrykiewicz, J. Reszko-Zygmunt, W. Rzyśko, S. Sokolowski; **“Effects of Pore-Pore Correlations on Capillary Condensation in an Ensemble of Slit-Like Pores: Application of a Density Functional Theory”**; *Journal of Colloid and Interface Science*; **228**, 1 (2000) 135-140.
- 96) V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, J. Salmones-Blásquez; **“Textural Adsorption Characterization According to the Twofold Description of Porous Media”**;

*Characterization of Porous Solids IV*; B. McEnaney, T. J. Mays, J. Rouquérol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Eds. (1997) 421-428.

97) R. H. López, A. M. Vidales, G. Zgrablich; “**Percolation Effects on Adsorption-Desorption Hysteresis**”; *Langmuir*; **16** (2000) 6999-7005.

98) S. Cordero, F. Rojas, I. Kornhauser, M. Esparza, G. Zgrablich; “**Menisci Interactions during Adsorption on Mesoporous Materials: Evaluation of Delayed and Advanced Adsorption**” *Adsorption*; **11** (2005) 91-96.

99) P. I. Ravikovitch, G. L. Haller, A. V. Neimark; “**Density Functional Theory Model for Calculating Pore Size Distributions: Pore Structure of Nanoporous Catalysts**” *Adv. Colloid Interface Sci.*; **76-77** (1998) 203-226.

100) A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch; “**Capillary Condensation in Mesoporous Molecular Sieves and Pore Structure Characterization**” *Microporous Mesoporous Mater.*; **44-45** (2001) 697-707.

101) V. Mayagoitia “**Fundamentals of the Textural Characterization of Catalyst**”; *Catal. Lett.*; **22** (1993) 93-105.

102) J. M. Esparza, M. L. Ojeda, A. Campero, A. Domínguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A. M. Vidales, R. H. López, G. Zgrablich; “**N<sub>2</sub> Sorption Scanning Behavior of SBA-15 Porous Substrates**”; *Colloids Surf. A. Physicochem Eng. Aspects*, **241** (2004) 35-45.

103) D.H. Everett; “**Thermodynamics of Multiphase Fluids in Porous Media**”; *J. Colloid, Interface Sci.*; **52**, 1 (1975) 189-198.

104) K. L. Murray, N. A. Seaton, M. A. Day; “**Use of Mercury Intrusion Data, Combined with Nitrogen Adsorption Measurements, as a Probe of Pore Network Connectivity**”; *Langmuir*; **15** (1999) 8155-8160.

105) D. H. Everett; “**Adsorption Histeresis**”; *The solid-gas interface*; A. A. Flood. Ed.; Marcel Dekker (1967) 1055.

106) C. Felipe; “**Descripción Analítica de los Fenómenos Capilares de Sorción en el Ciclo de Histéresis**”; *Tesis de Maestría*, en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D. F.; (1999).

107) C. D. Tsakiroglou, A. C. Payatakes; “**A New Mercury Intrusion-Retraktion Simulator Used as a Means for the Characterization of Porous Materials**”; *Characterization of Porous Solids II*; F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, Eds. Elsevier, Amsterdam (1991) 169-178.

108) R. H. López; “**Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte**”; *Tesis de Doctorado en Física*, Universidad Nacional de San Luis Argentina (2004).

109) S. Cordero; “**Modelado de Solidos Mesoporosos y de Fenómenos de Sorción de Nitrógeno**”; *Tesis de Doctorado en Ciencias*, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México (2002).

110) I. Chatzis, F. A. L. Dullien; “**Mercury Porosimetry Curves of Sandstones. Mechanisms of Mercury Penetration and Withdrawal**”; *Powder Technology*, **29** (1981) 117-125.

111) J. Martín-Herrero, J. Peón-Fernández; “**Alternative Techniques for Cluster Labelling on Percolation Theory**”; *J. Phys. A: Math. Gen.*, **33** (2000) 1827-1840.

112) S. P. Rigby, R. S. Fletcher, S. N. Riley; “**Determination of Cause of Mercury Entrapment during Porosimetry Experiments on Sol-Gel Silica Catalyst Supports**”; *Applied Catalysis A: General*; **247** (2003) 27-39.

- 113) V. G. Mata, J. C. B. Lopes, M. M. Dias; **“Porous Media Characterization Using Mercury Porosimetry simulation. 1: Description of the Simulator and Its Sensitivity to Model Parameters”**; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, (2001) 3511-3522.
- 114) L. C. Graton, N.J. Fraser; **“Systematic Packing of Spheres with Particular Relation to Porosity and Permeability”**; *Journal of Geology*; **43** (1935) 785-809
- 115) K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska **“Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”** *Pure Appl. Chem.*; **57** (1985) 603-619.
- 116) L. H. Cohan; **“Sorption Hysteresis and the Vapor Pressure of Concave Surfaces”**; *J. Amer. Chem. Soc.*; **60**, 2 (1938) 433-435.
- 117) A.P. Karnaukhov; **“Structure, Classification and Simulation of Porous Materials”**; *Pore Structure and Properties of Materials*; Modry, S.; Ed.; Akademia: Praga, Vol. I, (1973) A3-A33.
- 118) S. P. Rigby; **“A Hierarchical Structural Model for the Interpretation of Mercury Porosimetry and Nitrogen Sorption”** *J. Colloid Interface Sci.*; **224**, (2000) 382-396.
- 119) A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch; **“Bridging Scales from Molecular Simulations to Classical Thermodynamics: Density Functional Theory of Capillary Condensation in Nanopores”**; *J. Physics: Condensed Matter*; **15**, (2003) 347–365”
- 120) A. A. Liabastre, C. Orr; **“An Evaluation of Pore Structure by Mercury Penetration”** *J. Colloid Interface Sci.*; **64**, (1978) 1-18.
- 121) B. J. Cross, J. M. Haynes; **“The Development and Measurement of Pore Structure in Leached Phase-Separated Sodium Borosilicate Glasses”**; *Pore Structure and Properties of Materials*; Modry, S.; Ed.; Akademia: Praga, Vol. I, (1973) C61-C79.
- 122) S. Lowell, J. E. Shields; **“Influence of contact angle on hysteresis in mercury porosimetry”**; *J. Colloid Interface Sci.*; **80**, (1981) 192-196.
- 123) I. Chatzis, F. A. L. Dullien; **“The Modeling of Mercury Porosimetry and the Relative Permeability of Mercury in Sandstones Using Percolation Theory”**; *International Chemical Engineering*; **25**, 1 (1985) 47-66.
- 124) N: C. Wardlaw, M. Mckellar; **“Mercury Porosimetry and the Interpretation of Pore Geometry in Sedimentary Rocks and Artificial Models”**; *Powder Technology*, **29**, (1981) 127-143.
- 125) M. Sahimi; **“Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock”**; VCH, 1995.

## APENDICE A. GLOSARIO DE SIMBOLOS.

---

AB Curva de adsorción.

AB-BJH-PSD Distribución de tamaño de poros obtenida por el método BJH para la curva de adsorción.

AB-NLDFT Teoría de la densidad funcional no local de la rama de adsorción.

$A_{\text{BET}}$  Área obtenida por el método BET.

$A_t$  Área obtenida por el método  $t$ .

$A_{\text{Hg}}$  Área obtenida desde la intrusión de Hg.

bb Enlace más grande.

bs Sitio más grande.

$B(R)$  Probabilidad de encontrar un enlace de tamaño  $R$  o menor.

$C$  Conectividad.

$\hat{C}$  Conectividad media.

$C_{\text{max}}$  Conectividad máxima de un sitio.

CPG Vidrio poroso controlado.

DB Curva de desorción.

DB-BJH-PSD Distribución de tamaño de poros obtenida por el método BJH para la curva de desorción.

DB-NLDFT Teoría de la densidad funcional no local de la rama de desorción.

DCD Diagramas de complejión de dominios.

DSBM Modelo dual de sitios y enlaces.

$F_B(R)$  Distribución de tamaño de enlaces.

$F_S(R)$  Distribución de tamaño de sitios.

$F(R_S \cap R_B)$  Densidad de probabilidad de ocurrencia conjunta de encontrar un sitio de tamaño  $R_S$  conectado a un enlace de tamaño  $R_B$ .

Hg Mercurio.

$i$  Algún valor de conectividad 2,3,4,5 y/o 6.

$K$  Probabilidad de que el vapor invada un sitio desde otro sitio en medios porosos destraslapados.

$K(R_S)$  Probabilidad de que el vapor invada un sitio desde otro sitio.

$L_{\text{RED}}$  Tamaño lineal de nodos en una red.

$L$  Probabilidad de que el vapor invada un enlace desde sus dos enlaces contiguos en medios porosos destraslapados.

$L(R_B)$  Probabilidad de que el vapor invada un enlace desde sus dos enlaces contiguos.

$l-v$  Interfase liquido-vapor.

MCM-41 Sólido formado de cilindros empaquetados hexagonalmente no interconectados.

MCS Pasos de Monte Carlo.

$M(R_B)$  Probabilidad de que el mercurio invada un enlace desde un sitio.

NLDFT Teoría de la densidad funcional no local.

$N_2$  Nitrógeno.

$N(R_S)$  Probabilidad de que el mercurio invada un sitio.

$p$  Presión del sistema.

$p_{\text{Hg}}$  Presión de mercurio.

- $p/p^0$  Presión relativa.
- $p^0$  Presión de saturación del vapor de nitrógeno.
- PC Principio de construcción.
- PSD Distribución de tamaño de poros.
- PDS Curva de barrido primaria descendente.
- $R$  Radio de poro.
- $R_B$  Radio de enlace.
- $R_C$  Radio crítico.
- $R_{Csnap-off}$  Radio crítico hasta donde sucede el estrangulamiento.
- $R_{CW}$  Radio crítico de la ecuación de Washburn.
- $R_g$  Constante de los gases.
- $R_S$  Radio de sitio.
- $R_{sph}$  Radio medio de glóbulos (TEM).
- $S(R)$  Probabilidad de encontrar un sitio de tamaño  $R$  o menor.
- SBA-15 Sólido de cilindros empaquetados hexagonalmente interconectados a microporos.
- SEM Microscopía electrónica de barrido.
- Stanpore Esferas monodispersas de  $\text{SiO}_2$  empaquetadas romboédricamente.
- ss Sitio más pequeño.
- sb Enlace más pequeño.
- $T$  Temperatura.
- TEM Microscopía electrónica de transmisión.
- T1Ci Tipo 1 conectividad  $i$ . Donde  $i$  puede ser: 2, 3, 4, 5 y 6.
- $V^p_{Hg}$  Volumen de poro desde intrusión de Hg.
- $V^p_{N_2}$  Volumen de poro desde la sorción de  $\text{N}_2$ .
- $V_{N_{2(l)}}$  Volumen molar de nitrógeno líquido.
- $V^{micro}$  Volumen de microporo (desde el método  $t$ ).
- $y$  Ancho del poro existente en cierto punto  $(x, y)$  sobre la superficie del poro
- $\alpha$  Angulo de inclinación de la pared.
- $\alpha_i$  Angulo de inclinación de la pared durante la intrusión.
- $\alpha_r$  Angulo de inclinación de la pared durante la retracción.
- $\gamma_{Hg}$  Tensión superficial del mercurio.
- $\gamma_{N_{2(l)}}$  Tensión superficial de nitrógeno líquido.
- $\epsilon_{Hg}$  Porosidad desde la intrusión de Hg
- $\epsilon_{N_2}$  Porosidad desde la sorción de  $\text{N}_2$ .
- $\theta$  Angulo de contacto entre el mercurio y la superficie sólida.
- $\theta_a$  Angulo de contacto de “avance”.
- $\theta_B$  Grado de llenado total de enlaces (o fracción de enlaces llenos).
- $\theta_h$  Histéresis del ángulo de contacto”.
- $\theta_r$  Angulo de contacto de “retroceso”.
- $\theta_S$  Grado de llenado total de sitios (o fracción de sitios llenos).
- $\sigma$  Dispersión.
- $\phi$  Angulo de intrusión efectivo.
- $\phi(R_S, R_B)$  Función de correlación de tamaño de poros.
- $\Omega$  Traslape.

# APÉNDICE B. DESCRIPCIÓN ANALÍTICA DEL INDICE DE MOJABILIDAD AMOTT-HARVEY ( $I_{AH}$ ).

---

## B.1 RESUMEN

En este apéndice se describe analíticamente el Índice de Amott-Harvey ( $I_{AH}$ ) en función del grado de llenado total de los poros y se verifica mediante el estudio de casos límite la validez de dichas expresiones analíticas. Dicho índice de mojabilidad es un parámetro clave para la recuperación del petróleo en yacimientos o para la remediación de suelos, entre otras muchas aplicaciones.

## B.2 ANTECEDENTES.

El índice de Amott-Harvey es un parámetro que describe la preferencia de los medios porosos de mojarlos con cierto fluido y Sahimi [125] lo presenta de la siguiente manera:

$$I_{AH} = R_W - R_O \quad (\text{B-1})$$

siendo:

$$R_W = \frac{V_{oi}}{V_{ot}} \quad (\text{B-2})$$

$$R_O = \frac{V_{wi}}{V_{wt}} \quad (\text{B-3})$$

donde (ver figura B.1):  $V_{oi}$  es el volumen de aceite desplazado por libre imbibición de agua,  $V_{ot}$  es el volumen de aceite desplazado por la libre y forzada imbibición de agua,  $V_{wi}$  es el volumen de agua desplazada (agua drenada libremente) por libre penetración de aceite,  $V_{wt}$  es el volumen de agua desplazada (total de agua drenada libre y forzadamente) por libre y forzada penetración de aceite.

Dicho índice pondera la mojabilidad de un medio poroso con los siguientes valores: (a)  $I_{AH} = 1$  (mojable completamente con agua), (b)  $I_{AH} = -1$  (mojable completamente con aceite), (c)  $0.3 \leq I_{AH} \leq 1$  (mojable por agua), (d)  $-1 \leq I_{AH} \leq 0.3$  (mojable por aceite) y (e)  $-0.3 \leq I_{AH} \leq 0.3$  (mojado intermedio).

### B.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Considérese un medio poroso (core), descrito por una única *función de distribución de tamaño de poros*  $F(R)$  (por el momento NO se considera el DSBM), dicha función puede ser uniforme, gaussiana, etc.

Definanse a:

$P(R)$  como la *probabilidad de encontrar un poro de tamaño R*:

$$P(R) = \int_0^R F(R)dR \quad (\text{B-4})$$

$\theta_w(R)$ , como la *probabilidad de encontrar un poro de tamaño R lleno de agua*.

$\theta_w$ , como el *grado de llenado total de poros con agua*. O también como *la fracción total de poros llenos con agua* (esto es, de todos los poros de diversos tamaños  $R$  que existen en el medio poroso y descritos por  $F(R)$  solo una fracción  $\theta_w$  están llenos con agua):

$$\theta_w = \int_0^\infty \theta_w(R)F(R)dR \quad (\text{B-5})$$

Para la obtención de  $I_{AH}$  en función del grado de llenado total de poros (los cuales se consideran siempre llenos ya sea con agua o aceite), se siguen los siguientes pasos: (i) Saturación del medio poroso con agua (figura B.2 punto a); por lo que se debe cumplir que  $\theta_w = 1$ . (ii) Inmersión del medio poroso en aceite, de tal forma que este penetra libremente los poros más grandes de la estructura (cierta cantidad de agua es drenada de algunos poros del medio, figura B.2 punto b). Entonces se puede definir a:  $\theta_{wi}$  como la *fracción de poros*

*LLENOS con agua cuando el aceite penetra al medio poroso libremente y a  $1 - \theta_{wi}$  como la Fracción de poros VACÍOS de agua cuando el aceite penetra al medio poroso libremente (equivalente a  $V_{wi}$ ).*

Por otro lado si el aceite es forzado a penetrar el medio poroso, disminuyendo el número de poros llenos con agua (figura B.2, punto c). Se define a  $\theta_{wt}$  como la *fracción total de poros LLENOS con agua cuando el aceite penetra el medio poroso libre y forzadamente*.  $1 - \theta_{wt}$  como la *fracción de poros VACÍOS de agua cuando el aceite penetra el medio poroso libre y forzadamente* (equivalente a  $V_{wt}$ ).

Si la inmersión del medio poroso se realiza ahora en agua, de manera que esta imbebe libremente a la estructura porosa (figura B.2 punto d. El agua provoca que el aceite drene libremente del medio). Se define a  $\theta_{wi}^*$  como la *fracción de poros LLENOS con agua después de que el agua imbebe libremente* (esto es, después de que el aceite sale libremente. Equivalente a  $V_{oi}$ ).

Si se fuerza al agua a imbibir en la estructura porosa del medio (y por lo tanto al aceite a salir. Figura B.2 punto e). Defínase a  $\theta_{wt}^*$  como la *fracción de poros LLENOS con agua después de que el agua ha sido forzada a imbibir la estructura del medio* (equivalente a  $V_{oi}$ ).

La razón  $R_0$  es la *fracción de los poros VACÍOS de agua provocada por la libre penetración de aceite, entre la fracción total de poros VACÍOS de agua provocada por la penetración libre y forzada de aceite*; se obtiene lo siguiente:

$$R_0 = \frac{1 - \theta_{wi}}{1 - \theta_{wt}} \quad (\text{B-6})$$

La razón  $R_W$  es la *fracción de poros LLENOS de agua, después de que esta imbebe libremente la estructura entre la fracción de poros LLENOS con agua después de que esta imbebe libre y forzadamente la estructura*:

$$R_W = \frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} \quad (\text{B-7})$$

Substituyendo las ecuaciones (B-6) y (B-7) en la (B-1), se obtiene el índice de Amott-Harvey en función del grado de llenado total de los poros:

$$I_{AH} = \frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} - \frac{1 - \theta_{wi}}{1 - \theta_{wt}} \quad (\text{B-8})$$

Para probar la validez de la ecuación anterior, estúdiense los siguientes casos límite:

• **Caso 1:** Si  $I_{AH} = 1$ , entonces  $\frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} = 1$ ; por lo tanto,  $\theta_{wi}^* = \theta_{wt}^*$  y  $\frac{1 - \theta_{wi}}{1 - \theta_{wt}} = 0$ , si y solo si  $1 - \theta_{wi} = 0$ ; por lo tanto:  $\theta_{wi} = 1$ .

El termino  $\theta_{wi}^* = \theta_{wt}^*$ , muestra que si un medio poroso que contiene aceite se coloca en agua, ésta imbibirá libremente (sin forzarla) y llenará la totalidad de los poros con agua. Lo anterior se corrobora con el término  $\theta_{wi} = 1$ , el cual muestra que todos los poros siempre permanecen saturados con agua.

Por lo tanto cuando  $I_{AH} = 1$ , se dice que el medio poroso es completamente mojable por agua y se debe cumplir que  $R_W = 1$  y  $R_0 = 0$ .

• **Caso 2:** Si  $I_{AH} = -1$ , entonces  $\frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} = 0$  si y solo si  $\theta_{wi}^* = 0$  y  $\frac{1 - \theta_{wi}}{1 - \theta_{wt}} = 1$ ; por lo que  $1 - \theta_{wi} = 1 - \theta_{wt}$ ; lo que da que  $\theta_{wi} = \theta_{wt}$ .

El termino  $\theta_{wi}^* = 0$ , muestra que si un medio poroso que contiene aceite se coloca en agua, ésta NO imbibirá libremente hacia sus poros; es decir, el sólido no tiene afinidad por el agua. Lo anterior se corrobora con el término  $\theta_{wi} = \theta_{wt}$ , el cual muestra que la fracción de poros llenos con agua cuando el aceite penetra libremente la estructura porosa es igual a la

fracción de poros totales llenos con agua después de que el aceite penetra libre y forzosamente dicha estructura. En otras palabras al colocar el medio poroso (previamente saturado con agua) en aceite, éste penetra fácilmente sus poros.

Por lo tanto cuando  $I_{AH} = -1$ , se dice que el medio poroso es completamente mojable por aceite y se debe cumplir que  $R_W = 0$  y  $R_0 = 1$ .

• **Caso 3:** Si  $I_{AH} = 0$ , entonces  $\frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} - \frac{1 - \theta_{wt}}{1 - \theta_{wi}} = 0$ , lo que da  $\frac{\theta_{wi}^*}{\theta_{wt}^*} = \frac{1 - \theta_{wt}}{1 - \theta_{wi}}$ , por lo

tanto

$$\theta_{wt}^* = \theta_{wi}^* \frac{1 - \theta_{wt}}{1 - \theta_{wi}} \quad (\text{B-9})$$

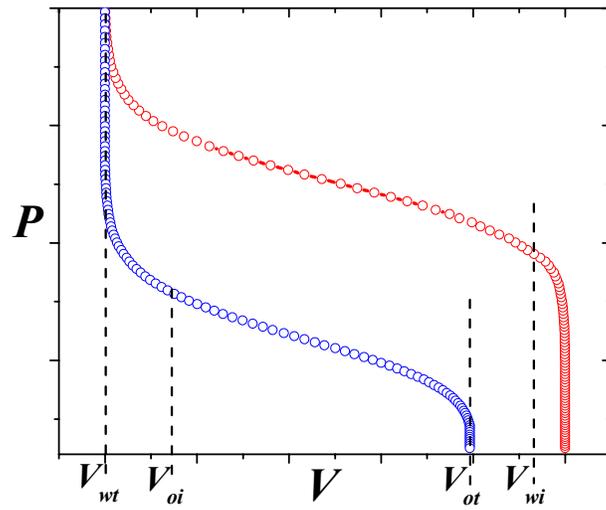
La ecuación (B-9), implica una gama de diversas combinaciones de los valores de  $\theta_{wi}$ ,  $\theta_{wt}$  y  $\theta_{wi}^*$  para que se cumpla que  $I_{AH} = 0$ .

• **Caso 3.1** (este es un caso especial del caso 3): Si se considera que todos los poros se vacían de agua cuando el aceite penetra la estructura libremente, se tiene que:  $\theta_{wi} = 0$ ; por lo que si se sustituye en B-9 se obtiene:  $\theta_{wt}^* = \theta_{wi}^* (1 - \theta_{wt})$ . Pero debido a que todos los poros se vacían de agua por la penetración libre de aceite, esto implica que (figura B.3 punto a):  $\theta_{wt} = \theta_{wi} = 0$ . Substituyendo  $\theta_{wt} = \theta_{wi} = 0$  en  $\theta_{wt}^* = \theta_{wi}^* (1 - \theta_{wt})$  se tiene (figura B.3 punto b) que  $\theta_{wt}^* = \theta_{wi}^*$ . Esto significa que después de que el agua había sido desplazada completamente por el aceite (punto a de la figura B.3), ésta (el agua) vuelve a imbibir la estructura porosa en cierto grado por sí sola y no importa que se intente forzar la imbibición de agua, el sólido ya no aceptará más. Tal parece que el medio poroso originalmente saturado con agua (seguramente de forma forzada), al ponerlo en contacto con aceite tiene gran preferencia por él; de tal manera que vacía de agua la totalidad de los poros. Seguramente algunos de los poros se vacían de agua por inercia; ya que, esto se evidencia cuando el medio poroso (ahora saturado de aceite) se pone en contacto nuevamente con el agua y ésta imbibir libremente a cierto número de poros (punto b figura B.3); y a pesar de

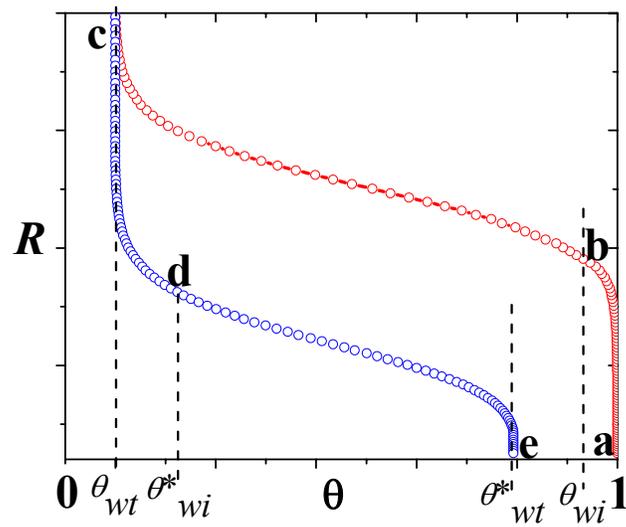
que se intente forzar al agua a imbibir la estructura porosa, ya NO es posible (condición  $\theta_{wt}^* = \theta_{wi}^*$ ).

• **Caso 3.1.1** (este es un caso especial del caso 3.1): Si  $I_{AH} = 0$  y  $\theta_{wt} = \theta_{wi} = 0$ , pero ahora se considera que se tiene:  $\theta_{wi}^* = \theta_{wt}^* = 1$ . Lo que significa que el aceite invade libre y totalmente la estructura porosa hasta vaciar los poros de agua (condición  $\theta_{wt} = \theta_{wi} = 0$ ) y después se vuelve a saturar completa y libremente la estructura con agua (condición  $\theta_{wi}^* = \theta_{wt}^* = 1$ ). Este caso permite entrever que el sólido poroso es muy ideal, al cual le pasa aceite y agua sin restricción alguna; es decir, al sólido no le interesa la naturaleza de los fluidos con los que está en contacto y los considera como uno solo con las mismas propiedades fisicoquímicas. Por lo anterior ¿se pudiera proponer que los procesos de imbibición y drenaje para este caso especial siguen las trayectorias de las curvas de las figuras B.4a y B.4b?

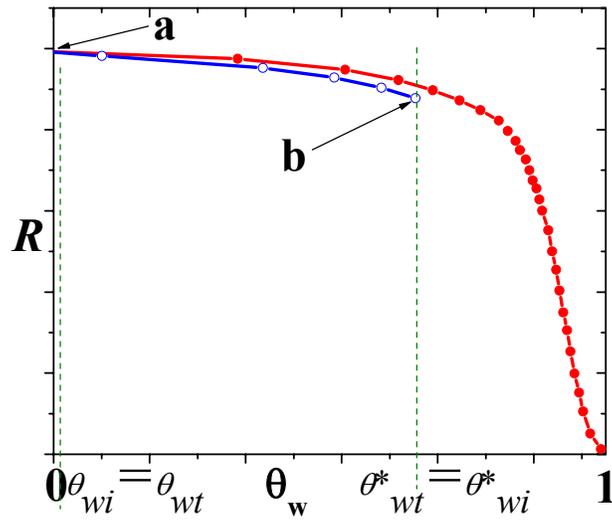
Lo anterior no es lo común en los sistemas: medio poroso-agua-aceite; ya que, la composición química del medio poroso (entre otras propiedades), provoca que dicho medio tenga mayor preferencia por alguno de los fluidos.



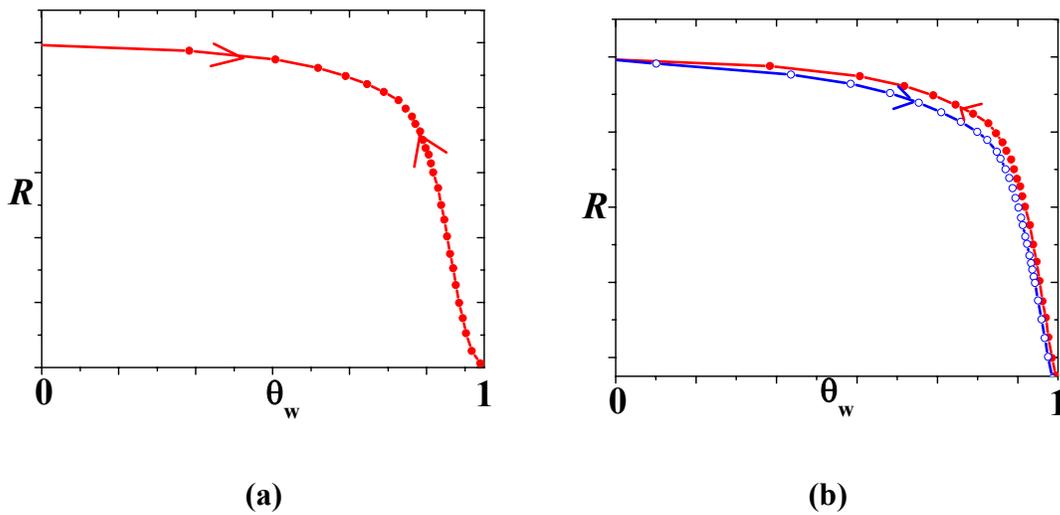
**Figura B.1** Curvas de imbibición y drenaje, con la notación de usada por Sahimi.



**Figura B.2** Curvas de imbibición y drenaje, con la notación de grados de llenado total.



**Figura B.3** Ilustración del caso 3.1. El punto a representa los poros vacíos de agua cuando el aceite penetra libremente la estructura. El punto b representa la imbibición de la estructura.



**Figura B.4** Ilustración del caso 3.1.1. a) y b) diferentes trayectorias por donde el aceite invade libre y totalmente la estructura porosa y después se vuelve a saturar completa y libremente con agua.



DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA

POSGRADO EN QUIMICA

FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

**“Estudio de Fenómenos Capilares en Medios Porosos: Sorción de Nitrógeno y Porosimetría de Mercurio. Acuerdos y Discordancias”**

Tesis para obtener el grado de  
Doctorado en Ciencias (Química)  
Presenta el M. en C.

**Carlos Felipe Mendoza**

**Asesores:**

**Dr. Fernando Rojas González**

(Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México)

**Dr. Giorgio Zgrablich Pollio**

(Universidad Nacional de San Luis, Argentina)



**México D. F.**

**Julio del 2005**