



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

**MODELACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE N<sub>2</sub>  
EN MESOPOROS DE GEOMETRÍA ELIPSOIDAL**

Tesis que presenta

*Ma. Erendira Aguilar Huerta*

Para obtener el grado de  
MAESTRA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Asesores:

Dr. Fernando Rojas González

Dr. Salomón Cordero Sánchez

Jurado:

Presidente: Dr. Armando Domínguez Ortíz

Secretario: Dr. Carlos Felipe Mendoza

Vocal: Dr. Isaac Kornhauser Straus

Ciudad de México, Diciembre 2017



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

**MODELACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE N<sub>2</sub>  
EN MESOPOROS DE GEOMETRÍA ELIPSOIDAL**

Tesis que presenta

*Ma. Erendira Aguilar Huerta*

Para obtener el grado de  
MAESTRA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Asesores:

Dr. Fernando Rojas González

Dr. Salomón Cordero Sánchez

Jurado:

Presidente: Dr. Armando Domínguez Ortiz

Secretario: Dr. Carlos Felipe Mendoza

Vocal: Dr. Isaac Kornhauser Straus

*Armando Domínguez Ortiz*  
*Carlos Felipe Mendoza*  
*Isaac Kornhauser Straus*

Ciudad de México, Diciembre 2017



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00077

Matrícula: 2161801307

MODELACIÓN DE LA  
ADSORCIÓN DE N<sub>2</sub> EN  
MESOPOROS DE  
GEOMETRÍA ELIPSOIDAL

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 13 del mes de diciembre del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ARMANDO DOMINGUEZ ORTIZ  
DR. ISAAC KORNHAUSER STRAUS  
DR. CARLOS FELIPE MENDOZA



MA. ERENDIRA AGUILAR HUERTA  
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: MA. ERENDIRA AGUILAR HUERTA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. ARMANDO DOMINGUEZ ORTIZ

VOCAL

DR. ISAAC KORNHAUSER STRAUS

SECRETARIO

DR. CARLOS FELIPE MENDOZA

No. de becario Conacyt: 596839.



---

# ÍNDICE

<b>NOMENCLATURA</b> .....	iii
<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	3
<b>OBJETIVOS</b> .....	5
• General.....	5
• Específicos.....	5
Hipótesis: .....	5
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>ANTECEDENTES</b> .....	6
1.1 ESTADO DEL ARTE .....	6
1.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
1.2.1 ADSORCIÓN .....	8
1.2.2 ECUACIÓN MODIFICADA DE KELVIN.....	12
1.2.3 CONDENSACIÓN CAPILAR.....	14
1.2.4 EVAPORACIÓN CAPILAR .....	15
1.2.5 NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA .....	17
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	26
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>METODOLOGÍA</b> .....	28
2.1 POTENCIAL DE ADSORCIÓN.....	28
2.2 CURVATURA .....	30
2.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	31
2.4 CONDENSACIÓN CAPILAR .....	31
2.5 EVAPORACIÓN CAPILAR .....	33
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CAVIDAD ELIPSOIDAL</b> .....	38
3.1 ANÁLISIS DE CURVATURA Y POTENCIAL DE ADSORCIÓN .....	38
3.2 OBLATOS Y PROLATOS .....	40
3.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	41

---

3.4	VOLUMEN DE ADSORCIÓN .....	43
3.5	CONDENSACIÓN CAPILAR (Variación de la longitud de los semiejes). .....	44
3.5.1	CASO 1: $a > c > t \rightarrow a = c$ .....	44
3.5.2	CASO 2: $c > a > t \rightarrow c = a$ .....	46
3.5.3	CASO 3: $a \gg c$ .....	48
3.5.4	CASO 4: $c \gg a$ .....	49
<b>CAPÍTULO 4</b>		
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN PORO TIPO TINTERO .....</b>		<b>52</b>
4.1	PORO TINTERO OBLATO .....	53
4.2	PORO TINTERO PROLATO.....	58
4.3	COMPARACIÓN CON PORO TINTERO DE CAVIDAD ESFÉRICA.....	61
4.4	APLICACIONES.....	63
4.5	EFEECTO DE LA CURVATURA EN LA TENSIÓN SUPERFICIAL.....	64
<b>CONCLUSIONES .....</b>		<b>68</b>
<b>PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES .....</b>		<b>70</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>		<b>71</b>
<b>ANEXO A</b>		
<b>POTENCIAL DE ADSORCIÓN CAVIDAD ELIPSOIDAL .....</b>		<b>74</b>
<b>ANEXO B</b>		
<b>CURVATURA DE LA INTERFASE LÍQUIDO-VAPOR.....</b>		<b>76</b>

---

## NOMENCLATURA

$a$	semieje transversal en el eje x del elipsoide
$b$	semieje transversal en el eje y del elipsoide
$c$	semieje transversal en el eje z del elipsoide
$F$	potencial de adsorción
$H$	curvatura de la interfase líquido – vapor
$J$	velocidad de nucleación
$k_B$	constante de Boltzmann ( $=1.3805 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ )
$K$	parámetro de un potencial tipo FHH
$L$	longitud
$m$	masa de una molécula
$m$	parámetro de un potencial tipo FHH
$N_n$	distribución del tamaño de burbujas de vapor, número de embriones por unidad de volumen
$N_l$	número de moléculas líquidas por unidad de volumen
$p$	presión
$p^\circ$	presión de saturación del vapor del gas
$p_{ve}$	presión de vapor
$R$	constante universal de los gases ideales ( $=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$R_1, R_2$	principales radios de curvatura
$r$	radio
$r_e$	radio de una burbuja embrionaria

---

$T$	temperatura
$t$	espesor de la capa adsorbida
$t_c$	espesor que caracteriza la condensación capilar
$t_d$	espesor que caracteriza la evaporación capilar
$v$	volumen
$v^l$	volumen molar del líquido
$V_{ads}$	volumen de adsorción
$\theta_c$	ángulo de contacto
$\theta$	ángulo colatitud ( $0 \leq \theta \leq \pi$ )
$\kappa$	constante atractiva del potencial Mayagoita
$\sigma$	tensión superficial
$\varphi$	ángulo azimut ( $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ )
$\Psi$	función de disponibilidad

---

## RESUMEN

Se presenta el análisis y caracterización de la sorción de Nitrógeno a 77.4 K en poros elipsoidales definiendo las condiciones de condensación y evaporación capilar mediante una ecuación de Kelvin modificada tipo Broekhoff de Boer, y utilizando un potencial de adsorción que considera la interacción entre las fuerzas de adsorción y las fuerzas capilares. La geometría del poro propuesto para este estudio se examinó para el caso particular en que las longitudes de dos de los semiejes principales son iguales, es decir  $a = b \neq c$  (donde  $a, b, c$  son los semiejes del elipsoide), considerando esferoides oblatos y prolatos. Los resultados se comparan con poros de forma esférica.

La condensación capilar se calculó como si tomará lugar dentro de un poro independiente, es decir, únicamente dentro de la cavidad elipsoidal, y además como un poro tipo tintero (conectando a la cavidad un enlace cilíndrico, que permitía el acceso del vapor al sistema). Las condiciones de vaciado capilar estuvieron determinadas por la ecuación que describe la evaporación en el enlace a través de un menisco hemisférico, considerando que ocurre el fenómeno de bloqueo de poros, esto significa que cuando evapora el contenido del enlace, la cavidad posee las condiciones necesarias para vaciarse espontáneamente.

Se analizaron distintos tamaños de cavidades y enlaces dentro del intervalo de la clasificación de mesoporos. A partir de los resultados se consiguió la caracterización de la cavidad elipsoidal que nos permitió describir los fenómenos de sorción.

No es posible comparar el modelo obtenido con datos experimentales, pero se lograron reproducir los resultados para sistemas con otro tipo de Adsorbato; en particular para el Ar (Neimark & Ravikovitch, 2001), (Gor & Neimark, 2010). Asimismo, se analizó la influencia de la curvatura en la tensión superficial

---

cuando los radios de enlaces son pequeños y su impacto en una cavidad de curvatura no constante.

---

# INTRODUCCIÓN

Los materiales porosos se aprovechan en numerosas áreas de investigación por las aplicaciones que se pueden lograr con ellos. Estos materiales se utilizan como adsorbentes, sistemas de intercambio iónico, para separar compuestos, para el almacenamiento de gas y como catalizadores o soportes catalíticos (Thommes, Morell, Cychosz, & Fröba, 2013), (Chew, Ahmad, & Bhatia, 2010), (Gatica, Calbi, Diehl, & Cole, 2008). Aunque los sólidos porosos poseen una variada composición, ellos tienen en común el espacio accesible en el interior de su estructura, i.e. poros.

Los materiales porosos se clasifican (Thommes, y otros, 2015) en función del tamaño de poro, de la siguiente manera: I. Materiales microporosos, aquéllos que presentan diámetro de poro inferior a 2 nm. II. Materiales mesoporosos, aquéllos que presentan diámetro de poro comprendido entre 2 y 50 nm. III. Materiales macroporosos, aquéllos que presentan diámetro de poro superior a 50 nm.

Estos materiales pueden ser caracterizados a través de la adsorción física, definida como la acumulación o pérdida de uno o más componentes en una interfase (Thommes, y otros, 2015). Al poner en contacto un vapor con el interior de un poro comenzará a formarse una capa adsorbida alrededor del poro (líquido) formando una interfase líquido vapor, dando lugar a los fenómenos de condensación y evaporación capilar que serán detallados en el CAPÍTULO 1. Es interesante estudiar los fenómenos fisicoquímicos que ocurren al interior de los poros, pero para ello es importante considerar: i) la geometría de los poros, ii) la identificación de la fase líquida caracterizada por un espesor, y la presencia de un menisco, iii) la aplicación de la ecuación de Kelvin modificada. Sin embargo, se debe destacar que cada paso implica una simplificación de la realidad física.

---

En esta tesis se estudia una geometría de poro poco explorada, elipsoidal, a través de una modificación a la ecuación de Kelvin para la forma de poro específica, considerando la influencia de las fuerzas capilares y el potencial de adsorción. Para cumplir con los objetivos de este trabajo de investigación la metodología se divide en: a) Obtención del potencial de adsorción, b) Estudio de la curvatura de un poro elíptico, c) Elaboración de isothermas de adsorción y desorción, y d) Determinación de las condiciones críticas de llenado y vaciado capilar; que se explican detalladamente en el CAPÍTULO 2 y se analiza para distintos tamaños de poros dentro de la clasificación de mesoporos. Los resultados de la condensación capilar se presentan en el CAPÍTULO 3, mientras que los de evaporación capilar en el CAPÍTULO 4.

---

## OBJETIVOS

- General

Estudiar la adsorción de  $N_2$  en poros con geometría elipsoidal a través de la ecuación de Broekhoff de Boer.

- Específicos

1. Calcular isothermas de adsorción en poros esféricos a partir del potencial de adsorción para una esfera hueca.

2. Desarrollar un modelo del potencial de adsorción para poros de geometría elíptica usando de la ecuación propuesta por Mayagoita y Kornhauser en 1980.

3. Generar isothermas de adsorción de  $N_2$  para poros elípticos con el potencial obtenido.

4. Comparar la adsorción en poros de geometrías esférica y elipsoidal.

## Hipótesis:

A través de un potencial de adsorción que considere las contribuciones químicas y mecánicas es posible entender el fenómeno de sorción en poros de geometría elipsoidal.

---

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1 ESTADO DEL ARTE

Los materiales porosos consisten habitualmente en matrices de carbono o compuestos inorgánicos (sílice, zeolitas, óxidos metálicos, etc.), (Lee, Kim, & Hyeon, 2006), (Liang, Li, & Dai, 2008) u orgánicos (polímeros, MOFs, geles de carbono, etc.), (Stock & Biswas, 2011). Cada uno de ellos se caracteriza por su diseño, tamaño, geometría, composición química y aplicación, existiendo un sin fin de materiales porosos sintetizados y en proceso. Estos materiales son sumamente interesantes por sus aplicaciones, una forma de caracterizarlos es a través de la adsorción de gases.

La estructura hueca de los sólidos porosos es de interés por los fenómenos fisicoquímicos que ocurren dentro de ellos, sin embargo, la complejidad de la estructura hace difícil el análisis de estos fenómenos. Los modelos que representan al sólido son útiles porque con ellos pueden entenderse mejor sus propiedades texturales y fenómenos relacionados con el sustrato, tales como, porosidad, área superficial específica, volumen de poro, geometría, conectividad, funciones de distribuciones de tamaño de poro, condensación y evaporación capilar, etc. Lo ideal sería proponer modelos que describan perfectamente al sólido poroso, y en los que se tome en cuenta la complejidad de la geometría; delimitando así a la superficie sólida del espacio hueco (Monson & Myers, 2002), (Ustinov E. A., 2009).

Se ha estudiado la adsorción de gases mediante simulaciones de adsorción y desorción en poros modelo con geometrías bien definidas (Sarkisov & Monson, 2001), tales como: placas paralelas, cilíndricas, esféricas, (Peterson, y otros, 1988), (Morishige & Shikimi, 1998), (Ravikovitch & Neimark, 2002), (Kowalczyk, Jaroniec, Kaneko, Terzyk, & Gauden, 2005), (Ustinov, Do, & Jaroniec, 2005),

---

(Hye-Young, Gatica, Stan, & Cole, 2009) , (Toso, y otros, 2013), (Coasne, Galarneau, Pellenq, & Di Renzo, 2013).

La adsorción de gases en los materiales porosos es afectada por muchos factores tales como el tipo de interacción entre el gas y las paredes porosas, el tamaño de los poros, la geometría de los poros y la rugosidad de la superficie (Bohlen & Schoen, 2005). De estos factores resulta sumamente importante la geometría de los poros sobre la adsorción de gas. Ejemplo de lo anterior es el impacto de la curvatura superficial del sustrato sobre las propiedades termodinámicas de la fase adsorbida (Balbuena & Gubbins, 1994). También se ha observado que la geometría de los poros crea una dependencia no monotónica entre las fuerzas de interacción del gas y los átomos del sólido adsorbente (Winkler, Wilms, Virnau, & Binder , 2010). En otra referencia (Puibasset, 2006) se estudió el comportamiento de adsorción y desorción de un fluido tipo Lennard-Jones en poros cilíndricos con diversas heterogeneidades físicas (rugosidad).

En la actualidad se busca modificar o crear materiales porosos nuevos, combinando diversas propiedades específicas obteniendo variaciones en tamaños, estructuras o diseño; así como la implementación de estrategias de síntesis novedosas para su fabricación y por ello surge la idea de sintetizar materiales con forma de poro elipsoidal para una aplicación determinada. En la literatura se ha encontrado que existen algunos compuestos químicos que podrían generar poros elipsoidales (García Sánchez, y otros, 2011), (Peterca, y otros, 2006), este tema se encuentra en pleno desarrollo, por lo tanto, un estudio de adsorción de  $N_2$  en poros de geometría elipsoidal permitiría proponer un nuevo modelo de ajuste para materiales mesoporosos y describir el comportamiento de adsorción en poros elipsoidales.

---

## 1.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.2.1 ADSORCIÓN

La adsorción puede definirse como la capacidad de una sustancia sólida para atraer y acumular en su superficie moléculas de gases con las que está en contacto. El sólido mencionado jugará el papel de adsorbente, mientras que las moléculas adsorbidas el de adsorbato (Ver Figura 1.1).

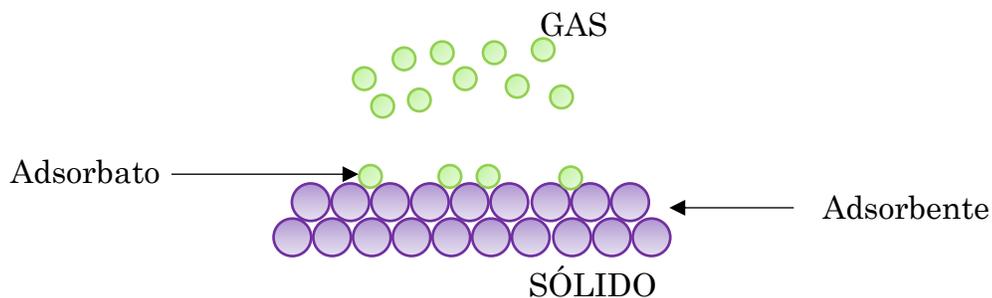


Figura 1.1 Adsorción de un gas en un sólido, ilustrando la diferencia entre adsorbato y adsorbente.

Existen fuerzas de atracción entre el adsorbato y el adsorbente. Estas fuerzas atractivas pueden ser del tipo Van der Waals que son fuerzas débiles o provocadas por un enlace químico que son fuerzas de atracción sumamente intensas. Debido a la intensidad de la fuerza, la adsorción se puede clasificar en dos tipos: adsorción física o adsorción química. Esta última ocurre usualmente a temperaturas más altas que las que dan lugar a la adsorción física, y es ordinariamente un proceso más lento y, como la mayoría de las reacciones químicas, con frecuencia involucra una energía de activación. En este trabajo nos referiremos siempre a la adsorción física.

La cantidad de gas adsorbido puede ser expresada en unidades de moles por gramo de sólido, y depende de la temperatura  $T$ , la presión del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas.

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido})$$

1

Especificando el sistema sólido – gas, y manteniendo la temperatura constante por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor, la ecuación anterior será,

$$n = f\left(\frac{p}{p^\circ}\right)_{T, \text{gas}, \text{sólido}}$$

2

La ecuación 2 es la función que representa las isothermas de adsorción, relacionando la cantidad de gas adsorbido y la presión relativa ( $p/p^\circ$ ), donde  $p^\circ$  es la presión de saturación del vapor del gas.

### 1.2.1.1 Tipos de isothermas y ciclos de histéresis

La IUPAC<sup>1</sup> clasificó las isothermas de adsorción en seis tipos distintos, recientemente esta clasificación fue extendida (Thommes, y otros, 2015), (Ver Figura 1.2). Las isothermas reversibles de tipo I describen a los sólidos microporosos. La energía alta de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Es cóncava al eje  $p/p^\circ$  y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite. Para adsorción de  $N_2$  a 77K y Ar a 87K, la isoterma tipo Ia se presenta

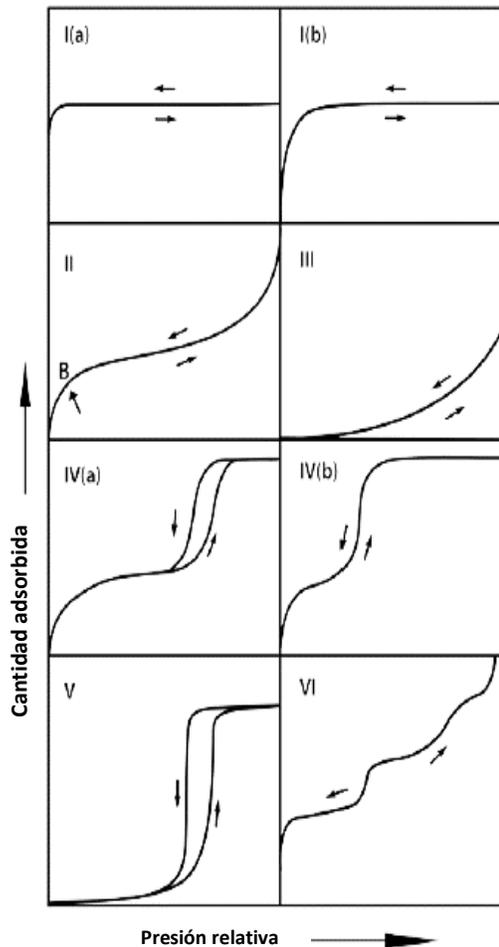


Figura 1.2 Clasificación de isothermas de adsorción (Thommes, y otros, 2015).

<sup>1</sup> IUPAC (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems

---

cuando el diámetro del poro es  $< \sim 1$  nm y el tipo Ib  $< \sim 2.5$  nm, esta última incluye algunos mesoporos estrechos.

Las isotermas reversibles de tipo II son características de los sólidos no porosos o macroporoso. Estas isotermas representan la adsorción monocapa – multicapa ilimitada hasta una  $p/p^\circ$  alta. El punto B de acuerdo a su forma puede indicar: 1) si la rodilla está afilada, indica la terminación de cobertura de la monocapa; 2) si presenta una curvatura más gradual (menos distintivo), se toma a menudo para indicar que existe una cantidad significativa de solapamiento de la cobertura de monocapa y que la adsorción multicapa está comenzando.

Las isotermas reversibles de tipo III son completamente convexas al eje  $p/p^\circ$  y no existe una formación de monocapa identificable, en este caso las interacciones adsorbente – adsorbato son relativamente débiles.

Las isotermas Tipo IV son características de los mesoporos. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción monocapa – multicapa y es similar en este segmento a la isoterma de Tipo II. Una peculiaridad de las isotermas de tipo IV es la meseta de saturación final. Este tipo de isotermas se divide en dos, el tipo IVa presenta un ciclo de histéresis y el tipo IVb es el caso reversible, esta última ocurre cuando los adsorbentes tienen mesoporos de menor diámetro que las tipo IVa. La isoterma tipo V es poco frecuente, se relaciona con la isoterma de Tipo III en que la interacción adsorbente – adsorbato es débil y a mayor  $p/p^\circ$  se presenta un llenado de poros. Las isotermas reversibles de tipo VI representan la adsorción capa por capa “escalonada” en una superficie no porosa uniforme, la altura de cada paso indica la capacidad de cada capa adsorbida.

La histéresis es clasificada en 6 diferentes tipos de ciclos según su forma: H1, H2(a), H2(b), H3, H4 y H5 (Ver Figura 1.3) (Thommes, y otros, 2015).

El tipo H1 presenta dos ramas casi verticales y paralelas, estas isotermas suelen atribuirse a materiales porosos ordenados y uniformes; también se han

---

encontrado en redes de poros tipo tintero donde el ancho del cuello (enlace) es similar al tamaño de la cavidad.

La histéresis tipo H2 se presenta en estructuras de poro más complejas en las que los efectos de red son importantes. El tipo H2(a) tiene una rama de desorción muy empinada que puede ser atribuida a un bloqueo de poro o a evaporación inducida por cavitación. El H2(b) también se atribuye a un bloqueo de poros para anchos de cuello mayores.

Los bucles de tipo H3 y H4 se consideran para poros tipo hendidura o entre placas. El H3 también puede encontrarse en redes donde los macroporos no están completamente llenos de condensado capilar. El tipo H4 también se atribuye a microporosidad en isothermas tipo I y II.

Las isothermas con el tipo H5 son raras de encontrar, pero se asocian a ciertas estructuras de poro que contienen tanto mesoporos abiertos como parcialmente bloqueados.

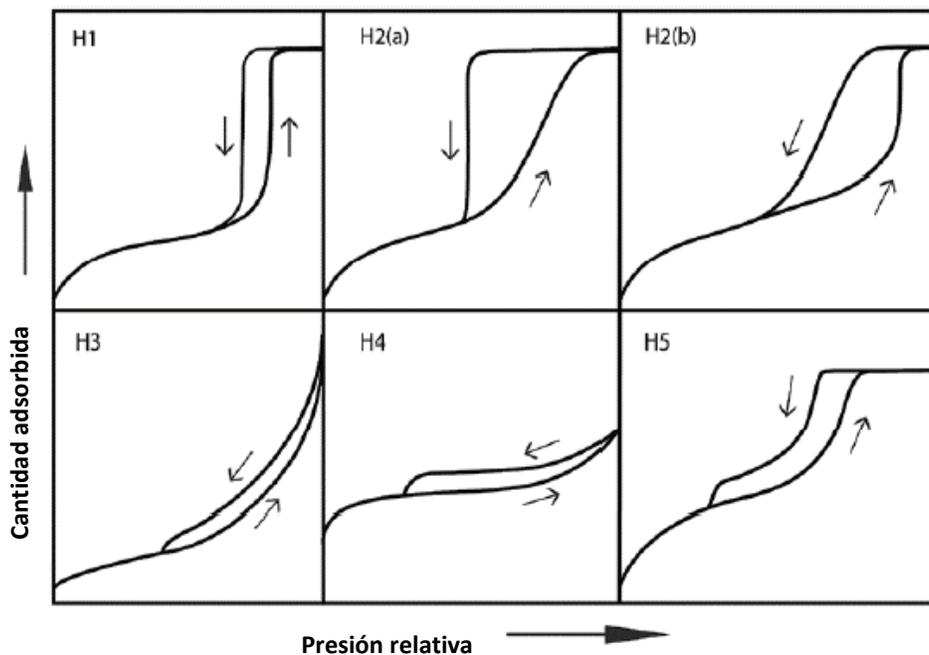


Figura 1.3 Clasificación de los ciclos de histéresis. (Thommes, y otros, 2015)

Las isothermas pueden describirse con ecuaciones termodinámicas clásicas o estadísticas, existiendo distintos métodos para estudiar la adsorción, por

---

mencionar algunos, teoría de los funcionales de la densidad (DFT), métodos de simulación Monte Carlo (MC) o dinámica molecular (DM) (Samios, Stubos, & Kanellopoulos, 1997), (Vishnyakov, Ravikovitch, & Neimark, 1999), (He & Seaton, 2005), (Sarkisov & Monson, 2001), ecuaciones semi empíricas (tales como, Harkin Jura, Frenkel Halsey Hill) y algunas modificaciones de la ecuación de Kelvin (Broekhoff & Linsen, 1970). Cada uno de esos modelos presenta sus ventajas frente a los otros dependiendo de: tipo de poro, tamaño, geometría, o material que se desea estudiar. Algunas modificaciones de la ecuación clásica de Kelvin describen válidamente los fenómenos de evaporación y condensación capilar en mesoporos mayores a 7 o 8 nm, (Gor & Neimark, 2010), sin embargo, si interesan los microporos se debe considerar utilizar métodos como DFT o MC para resultados más precisos (Neimark & Ravikovitch, 2001).

### 1.2.2 ECUACIÓN MODIFICADA DE KELVIN

La ecuación clásica que identifica las condiciones bajo las cuales se presenta una transición de fase en una cavidad porosa es la propuesta por Kelvin (Rouquerol, Rouquerol, & Sing, 1999). Esta ecuación se obtiene al tomar en cuenta los fenómenos termodinámicos ocurrentes entre las fases de los sistemas capilares. Para su derivación Kelvin considera como sistema a un solo componente capilar (poro), en el cual coexisten dos fases (líquido y vapor) en equilibrio fisicoquímico (los potenciales químicos son iguales). La expresión de esta ecuación es la siguiente.

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{2\sigma v^l}{rRT} \quad 3$$

Donde  $\sigma$  representa la tensión superficial,  $v^l$  el volumen molar del adsorbato,  $R$  la constante universal los gases,  $T$  la temperatura absoluta,  $p$  la presión de equilibrio en la fase vapor,  $p^0$  la presión del vapor saturado y  $r$  el radio medio crítico de curvatura de un elemento para que ocurra la condensación capilar a

---

cierta presión relativa  $p/p^\circ$ . Para nitrógeno a 77.35 K,  $\sigma = 8.85 \text{ mNm}^{-1}$  y  $v^l = 34.71 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ . Es muy importante tener presente que cuando ocurre la condensación capilar en el interior de un poro, éste ya tiene sus paredes cubiertas por una capa adsorbida de espesor  $t$ , por lo que la condensación capilar no ocurre directamente sobre las paredes del poro, sino más bien en una región cercana al centro del poro. Consecuentemente  $r$  en la ecuación de Kelvin se refiere al valor del radio de curvatura del menisco (interfase condensado capilar – vapor) y no al radio del poro en cuestión. Para relacionar  $r$  con el radio del poro se requiere: un modelo de geometría poroso, el valor del espesor de la capa adsorbida  $t$ , y el ángulo de contacto  $\theta_c$  entre la fase condensada y la fase sólida.

La ecuación de Kelvin no considera la presencia de una capa adsorbida. Una forma de considerarla consiste en incorporar dentro de la ecuación el potencial de adsorción entre las moléculas del gas y del sólido. Algunos autores proponen que la ecuación de Kelvin adopte una forma que describa la competencia entre las fuerzas capilares y las fuerzas adsorbentes.

Ejemplo de lo anterior es la ecuación de Broekhoff de Boer (BdB) (Broekhoff & Linsen, 1970),

$$RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = -2\sigma v^l H - F(t) \quad 4$$

donde  $F(t)$  es el potencial de adsorción para un poro, el cual depende del espesor  $t$ , y  $H$  es la curvatura de la interfase líquido – vapor. El potencial de adsorción puede calcularse de la siguiente manera (Mayagoita & Kornhauser, 1980),

$$F(t) = -\kappa \int \frac{dV}{d^6} \quad 5$$

donde  $d$  es la distancia entre las moléculas adsorbidas y las moléculas del sólido, y  $\kappa$  es una constante de atracción expresada como

$$\kappa = \frac{30RT\delta^3}{\pi} \quad 6$$

---

donde  $\delta$  es el diámetro efectivo de la molécula adsorbible. Ya se ha reportado el potencial de adsorción para una cavidad esférica (Mayagoita & Kornhauser, 1980) que está definido como,

$$F(t) = -\frac{\pi\kappa}{12(r-t)} \left( \frac{2r+t}{t^3} - \frac{4r-t}{(2r-t)^3} \right) \quad 7$$

Si la ecuación anterior se sustituye en la ecuación 4, ésta última para el caso de adsorción de  $N_2$  se transforma en,

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = -\frac{0.954nm}{r-t} - \frac{0.111nm^3}{(r-t)} \left( \frac{2r+t}{t^3} - \frac{4r-t}{(2r-t)^3} \right) \quad 8$$

### 1.2.3 CONDENSACIÓN CAPILAR

El espesor de la capa adsorbida crece sustancialmente por el efecto de la atracción entre las paredes porosas y el adsorbato. Sin embargo, el incremento de esta capa adsorbida está limitado por la estabilidad mecánica de la curvatura de la interfase líquido-vapor. De este modo aparece un máximo de espesor en la capa adsorbida que indica el momento en donde la fase adsorbida en el poro se vuelve inestable. Para obtener este punto de inestabilidad se deriva la ecuación 4 respecto a  $t$ ,

$$-\frac{dF(t)}{dt} - 2\sigma v' \frac{dH(t)}{dt} = 0 \quad 9$$

La situación anterior está asociada al estado termodinámico cuando ocurre la condensación capilar. Es decir, cuando el poro se llena espontáneamente con condensado capilar. La presión de condensación capilar, correspondiente a este momento puede calcularse utilizando la  $t_c$  en la ecuación 4.

En el caso de un poro esférico, la ecuación 8 indica que el potencial de adsorción alcanza un valor máximo cuando:

$$\frac{dF}{dt} \Big|_{t_c} - \frac{0.954nm}{(r-t_c)^2} = 0$$

---


$$\begin{aligned}
& -\frac{111nm^3}{r-t_c} \left[ \left( \frac{1}{(2r-t_c)^3} - \frac{3(4r-t_c)}{(2r-t_c)^4} + \frac{1}{t^3} - \frac{3(2r+t_c)}{t_c^4} \right) + \right. \\
& \left. \frac{1}{r-t_c} \left( -\frac{4r-t_c}{(2r-t_c)^3} + \frac{2r+t_c}{t_c^3} \right) \right] - \frac{0.954nm}{(r-t_c)^2} = 0
\end{aligned} \tag{10}$$

#### 1.2.4 EVAPORACIÓN CAPILAR

Una vez que un poro se encuentra completamente lleno con el condensado capilar, se forma un menisco y la evaporación capilar es controlada por la estabilidad termodinámica de este menisco. Clásicamente se acepta que dicho menisco sea hemiesférico, sin embargo, al aceptar la dependencia de un potencial de adsorción en la ecuación de Kelvin implica que el menisco no es hemiesférico.

Esta implicación lleva a describir el menisco a través de ecuaciones diferenciales que consideren los dos radios de curvatura principales del menisco. Existirá una forma límite del menisco en donde  $t = t_d$ ,  $t_d$  es independiente del tamaño del poro por lo que se puede calcular la presión relativa de desorción. Cuando  $p = p_d$ , el menisco es infinitamente extendido, llevando al vaciado completo del poro. De acuerdo con lo anterior la evaporación capilar dependerá de la geometría del menisco. A continuación, se presenta el caso de desorción en poros cilíndricos.

##### a) Desorción en poros cilíndricos abierto en ambos extremos.

En el punto P del menisco, los dos radios de curvatura son distintos y ambos finitos (Ver Figura 1.4). El primer radio de curvatura es negativo y puede expresarse como el radio de curvatura que traza la intersección de menisco con un plano que pasa por el eje del cilindro,

$$-\frac{1}{R_1} = \frac{y''}{(1+(y')^2)^{\frac{3}{2}}} \tag{11}$$

Esta curvatura puede ser expresada en términos del ángulo  $\alpha$  entre la tangente de P y la dirección positiva de la abscisa, donde  $y' = \tan \alpha$ . Se puede demostrar que,

$$-\frac{1}{R_1} = \frac{d \sin \alpha}{dx} \quad 12$$

El segundo radio de curvatura es perpendicular a  $R_1$ , por simplicidad determinamos  $R_2$  en función del mismo ángulo  $\alpha$  y por la distancia de P desde el eje del poro.

$$\frac{1}{R_2} = -\frac{y'}{x \cdot (1+(y')^2)^{\frac{1}{2}}} \quad 13$$

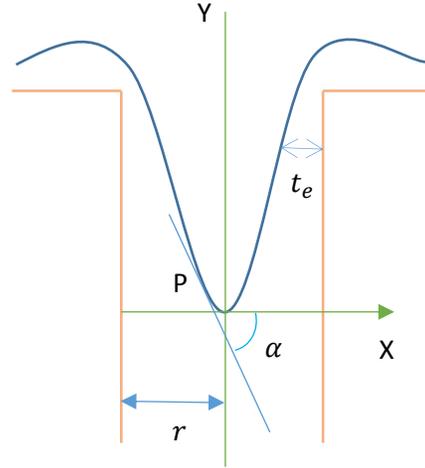


Figura 1.4 Sección axial a través de un menisco en un poro cilíndrico, representación de un punto P en el menisco de la interfase líquido-vapor.

Reemplazando  $y' = \tan \alpha$ , obtenemos que:

$$\frac{1}{R_2} = -\frac{\sin \alpha}{x} \quad 14$$

Donde  $x$  representa la distancia entre el centro del poro al espesor de capa adsorbida,  $x = t - r$ . Utilizando los dos radios de curvatura podemos obtener el equilibrio local para el menisco de la interfase líquido – vapor.

$$\frac{d \sin \alpha}{dx} + \frac{\sin \alpha}{x} = \frac{RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) - F(t)}{\sigma v^l} \quad 15$$

Utilizando la relación  $x = t - r$ , se obtiene

$$-(r - t) \sin \alpha = \frac{1}{\sigma v^l} \int_t^r [RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) - F(t)] (r - t) dt \quad 16$$

La ecuación anterior describe a cada presión relativa la forma del menisco como una función del radio de poro y la distancia desde la pared del poro. La forma del menisco de esta ecuación no es hemisférica, sino un menisco elongado. La presión de evaporación capilar ocurre cuando  $\sin \alpha = -1$ ,  $p = p_d$  y  $t = t_e$ . Donde  $t_e$  es el espesor de la capa adsorbida en equilibrio con el menisco.

$$RT \ln \left( \frac{p}{p^0} \right) = \frac{2\sigma v^l}{r-t_e} + \frac{2}{(r-t_e)^2} \int_{t_e}^r (r-t) F(t) dt \quad 17$$

El potencial de adsorción para un poro cilíndrico específico para adsorción de N<sub>2</sub> en materiales de sílice (Neimark & Ravikovitch, 2001), es:

$$\frac{F(t)}{RT} = \frac{k}{t^m} = \frac{44.54}{t^{2.241}} \quad 18$$

La ecuación de desorción considera dos parámetros para cada presión relativa  $r$  y  $t_e$ . La desorción se calcula resolviendo simultáneamente las ecuaciones 17 y 4. Se puede probar que a la presión de desorción el menisco es infinitamente alargado, de modo que el poro está completamente vacío. Por debajo de esta presión solo permanece una capa adsorbida que está dada por la ecuación 4.

### 1.2.5 NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA

A la formación de una nueva fase termodinámica se le denomina nucleación, y existen de dos tipos: homogénea y heterogénea.

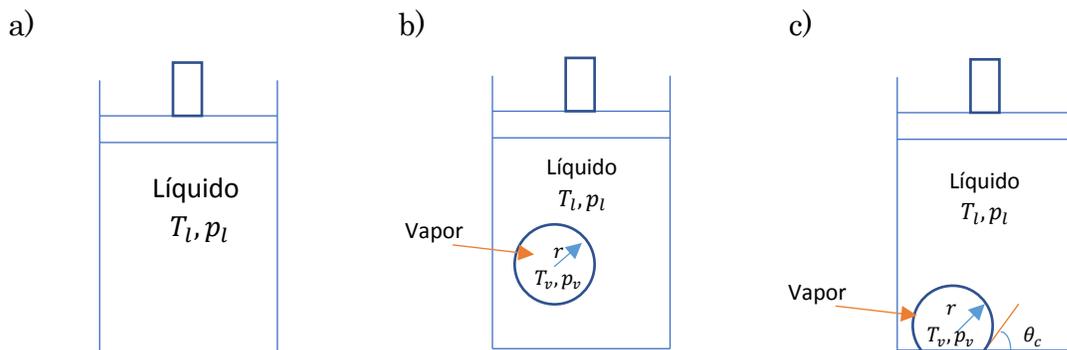


Figura 1.5 Sistema termodinámico que representa la formación de una burbuja de vapor, a) estado inicial, b) formación del embrión lejos de la superficie sólida y c) formación del embrión en la superficie sólida.

La nucleación homogénea es aquella que ocurre lejos de una superficie y puede describir tanto la presencia de una burbuja de vapor dentro de un líquido sobrecalentado (véase la Figura 1.5b) así como la de una gota de líquido dentro de un vapor super enfriado. Por su parte, la nucleación heterogénea es aquella

---

que ocurre en sitios en la superficie del sistema, es decir, en la interfase entre una fase metaestable y otra fase (comúnmente sólida) ver Figura 1.5.c.

### 1.2.5.1 Nucleación Homogénea

Incluso considerando un sistema termodinámicamente estable, existen pequeñas fluctuaciones internas (incluyendo fluctuaciones locales de la densidad molecular del líquido). Si dichas fluctuaciones se encuentran lejanas de las condiciones normales de saturación, probablemente estén dentro del límite compatible con la existencia de una fase líquida, sin embargo, si se encuentran cercanas a la línea de saturación del líquido pueden exceder el límite y dar lugar a regiones localizadas donde la densidad molecular es casi la de vapor saturado. Estas fluctuaciones extremas provocan pequeñas burbujas embrionarias de vapor dentro del líquido.

En la Figura 1.5b vemos una representación de esta burbuja, podemos encontrar la relación de la presión de vapor dentro de la burbuja en equilibrio como sigue

$$p_{ve} = p_{sat}(T_l) \exp \left\{ \frac{v_l [p_l - p_{sat}(T_l)]}{RT_l} \right\} \quad 19$$

donde  $v_l$  es el volumen líquido.

Una forma de relacionar la presión del líquido y la del vapor es a través de la ecuación de Young-Laplace, que involucra la tensión superficial del líquido y la forma del capilar

$$p_{ve} - p_l = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad 20$$

donde  $\sigma$  es la tensión superficial del líquido,  $R_1$  y  $R_2$  son los dos radios de curvatura principales, para una esfera ambos radios de curvatura son iguales y la ecuación anterior se transforma en

$$p_{ve} = p_l + \frac{2\sigma}{r_e} \quad 21$$

Relacionando las ecuaciones 19 y 21, se obtiene el tamaño del radio de una burbuja embrionaria,

---


$$r_e = \frac{2\sigma}{p_{sat}(T_l) \exp\{v_l[p_l - p_{sat}(T_l)]/RT_l\} - p_l} \quad 22$$

Si utilizamos la ecuación 21 obtenemos la relación de  $p_{ve}$

$$p_{ve} = p_{sat}(T_l) \exp\left\{\frac{v_l[p_{ve} - p_{sat}(T_l) - 2\sigma/r_e]}{RT_l}\right\} \quad 23$$

En la mayoría de los casos  $p_{ve} - p_{sat}(T_l)$  es de un valor considerablemente menor en comparación a la cantidad  $2\sigma/r_e$ , por lo que una buena aproximación quedaría como,

$$p_{ve} = p_{sat}(T_l) \exp\left(-\frac{2v_l\sigma}{r_e RT_l}\right) \quad 24$$

El término del exponencial en la ecuación anterior es menor que 1, lo que implica que  $p_{ve} < p_{sat}$ . Estas últimas dos ecuaciones nos describen las condiciones para que un embrión de burbuja este en equilibrio con el líquido sobrecalentado de su alrededor. Para determinar si el embrión puede alcanzar un equilibrio estable, considerando  $T_l$  y  $p_l$  constante, se utiliza la función de disponibilidad  $\Psi$  (proveniente de la energía libre de Gibbs),

$$\Psi = U - T_l S + p_l V \quad 25$$

Esta función se asocia al trabajo máximo (reversible) que se puede extraer del sistema para llevarlo completamente a un estado de referencia de equilibrio a  $T_l$  y  $p_l$ . En el equilibrio  $d\Psi = 0$  y  $\Psi$  debe ser un mínimo para un equilibrio estable.

Cuando la burbuja se encuentra formada, la disponibilidad es la suma de los tres componentes,

$$\Psi = \Psi_v + \Psi_l + \Psi_i \quad 26$$

donde  $\Psi_v$ ,  $\Psi_l$  y  $\Psi_i$  son las contribuciones de disponibilidad de la burbuja de vapor, el líquido y la energía libre de la interfase, respectivamente.

Evaluar la estabilidad de la burbuja implica considerar el cambio en la disponibilidad del sistema asociado con la formación de la burbuja embrionaria.

---


$$\Delta\Psi = \Psi - \Psi_0 = \Psi_v + \Psi_l + \Psi_i - \Psi_0 \quad 27$$

Considerando que

$$\Psi_l = m_l(u_l - T_l s_l + p_l v_l) = m_l g_l(T_l, p_l),$$

$$\Psi_i = 4\pi r^2 \sigma, \Psi_v = m_v(u_v - T_l s_v + p_l v_v) = m_l [g_v(T_l, p_v) + (p_l - p_v)v_v]$$

$\Psi_0 = (m_l + m_v)g_l(T_l, p_l)$ , ver referencia (Carey, 1992), donde  $g_l$  y  $g_v$  son energía libre de Gibbs del líquido y vapor, respectivamente.

$$\Delta\Psi = m_v [g_v(T_l, p_v) - g_l(T_l, p_l) + (p_l - p_v)v_v] + 4\pi r^2 \sigma \quad 28$$

relacionando con la ecuación 21.

$$\Delta\Psi_e = m_v \left[ g_v(T_l, p_{ve}) - g_l(T_l, p_l) - \frac{2\sigma v_v}{r_e} \right] + 4\pi r_e^2 \sigma \quad 29$$

Para una sustancia pura, el potencial químico es igual a la energía libre de Gibbs, y en el equilibrio,  $\mu_l = \mu_v$ , por lo que  $g_l$  y  $g_v$  se cancelan. Considerando que  $m_v v_v$  es el volumen total de la burbuja embrionaria,

$$\Delta\Psi_e = \frac{4}{3}\pi r_e^2 \sigma \quad 30$$

Para conocer la estabilidad de la burbuja de vapor es importante hacer de  $\Delta\Psi$  una función de  $r$ , únicamente, y explorar con radios cercanos al equilibrio,  $r = r_e$ , para esto se emplea una expansión en serie de Taylor de  $\Delta\Psi$ , cuando  $r \approx r_e$ .

$$\Delta\Psi = \Delta\Psi_e + \left( \frac{d\Delta\Psi}{dr} \right)_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\Delta\Psi}{dr^2} \right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad 31$$

Resolviendo las derivadas se obtiene,

$$\Delta\Psi = \frac{4}{3}\pi r_e^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi \sigma \left[ 2 + \frac{p_l}{p_v} \right] (r - r_e)^2 + \dots \quad 32$$

Esta expansión indica que existe un máximo local en  $r = r_e$  (Ver Figura 1.6), podemos observar que cuando  $r \rightarrow \infty$ ,  $\Delta\Psi$  es negativo, y que cuando  $r \rightarrow 0$ ,  $\Delta\Psi = 0$ . Podemos entonces dividir en dos intervalos,  $0 < r < r_e$ , donde la perdida de una molécula de vapor del embrión disminuye el radio y la espontaneidad favorece la disminución de  $\Delta\Psi_e$ , lo que significa que el embrión desaparece una

vez formado. Por otro lado, si  $r = r_e$  gana una molécula ( $r > r_e$ )  $\Delta\Psi_e$  disminuye conforme  $r$  incrementa, por lo que embrión crece espontáneamente homogeneizando la fase vapor en el sistema (nucleación homogénea). La probabilidad de que este proceso suceda dependerá de la cinética de la formación del embrión de vapor.

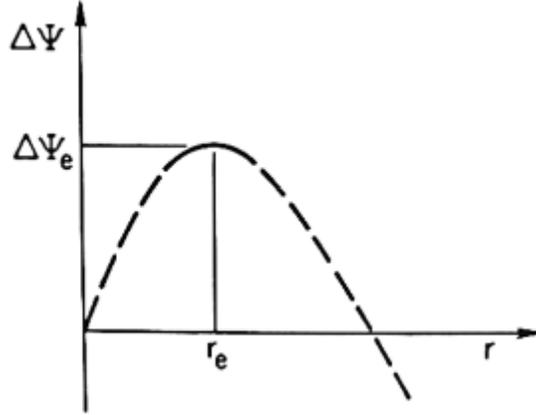


Figura 1.6 Variación de la disponibilidad del sistema con el radio de burbuja para una burbuja de vapor formada espontáneamente en un líquido sobrecalentado.

Las fluctuaciones dan como resultado embriones de distintos tamaños, por lo que tendremos una distribución de tamaños,

$$N_n = N_l \exp \left[ -\frac{\Delta\Psi(r)}{k_B T_l} \right] \quad 33$$

Donde  $N_n$  es el número de embriones de  $n$  moléculas en el equilibrio por unidad de volumen,  $N_l$  es el número de moléculas en estado líquido por unidad de volumen y  $\Delta\Psi(r)$  es la disponibilidad definida en ecuación 28.

Con esta distribución de tamaños podemos obtener la velocidad de formación de los embriones.

$$J = N_l \left( \frac{3\sigma}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{16\pi\sigma^3}{3k_B T_l [\eta p_{sat}(T_l) - p_l]^2} \right\} \quad 34$$

donde  $\eta = \exp \left\{ \frac{v_l [p_l - p_{sat}(T_l)]}{RT_l} \right\}$  y  $m$  es la masa de una molécula.  $J$  representa la velocidad a la que las burbujas embrionarias crecen de  $n$  a  $n + 1$  moléculas por unidad de volumen líquido. En estado estacionario,  $J$  permanece constante para

todo  $n$ , y es igual a la velocidad a la que se generan burbujas de tamaño crítico. Si,  $J$  aumenta, incrementa la probabilidad de que una burbuja supere el tamaño crítico y crezca espontáneamente. Un pequeño cambio en  $T_l$  generará un gran cambio en  $J$ , es decir, la velocidad de nucleación cambia rápidamente con la temperatura, por lo que existe un intervalo de temperaturas debajo del que la nucleación homogénea no sucede y por encima del que ocurre espontáneamente. La temperatura media de este intervalo se conoce como el límite cinético de sobrecalentamiento.

### 1.2.5.2 Nucleación Heterogénea

El caso de la nucleación heterogénea corresponde a la Figura 1.5c, como ya se había mencionado anteriormente, se refiere a la formación de un embrión de vapor en la interfase entre un líquido metaestable y otra fase sólida. En este tipo de nucleación la forma del embrión se ve afectada por el ángulo de contacto (ángulo formado entre la interfase líquido-vapor y la superficie sólida,  $\theta_c$ ), la tensión superficial y la forma de la superficie.

Si idealizamos la forma del embrión como una porción de una esfera podemos obtener el volumen del vapor,

$$v_v = \frac{\pi r^3}{3} (2 + 3 \cos \theta_c - \cos^3 \theta_c) \quad 35$$

La función de disponibilidad se considera igual que la ecuación 26, ( $\Psi = \Psi_v + \Psi_l + \Psi_i$ ), y el cambio en la disponibilidad es  $\Delta\Psi = \Psi - \Psi_0$ .

Considerando (Carey, 1992),

$$\Psi_l = (m_T - m_v)g_l(T_l, p_l)$$

$$\Psi_v = m_l[g_v(T_l, p_v) + (p_l - p_v)v_v]$$

$$\Psi_i = \sigma_{lv}A_{lv} + \sigma_{sv}A_{sv} + \sigma_{sl}(A_{sl})_f$$

$$\Psi_0 = m_T g_l(T_l, p_l) + \sigma_{sl}(A_{sl})_i$$

Donde  $A_{sl}$  es el área de la interfase sólido-líquido,  $A_{sv}$ , sólido-vapor,  $A_{lv}$ , líquido – vapor y  $m_T$  es la masa total del sistema.

Obtenemos la ecuación de  $\Delta\Psi$

$$\Delta\Psi = m_v[g_v(T_l, p_v) - g_l(T_l, p_l)] + (p_l - p_v)v_v + 4\pi r^2\sigma_{lv}\left[\frac{1}{2}(1 + \cos\theta_c) + \frac{1}{4}\cos\theta_c(1 - \cos^2\theta_c)\right] \quad 36$$

Para  $r = r_e$ , y utilizando la ecuación 21,

$$\Delta\Psi_e = \frac{4}{3}\pi r_e^2\sigma_{lv}\left[\frac{1}{2} + \frac{3}{4}\cos\theta_c - \frac{1}{4}\cos^3\theta_c\right] \quad 37$$

Se evalúa la estabilidad del embrión con una expansión en serie de Taylor de manera similar a lo descrito en la sección anterior,

$$\Delta\Psi = \frac{4}{3}\pi r_e^2\sigma_{lv}X - \frac{4}{3}\pi\sigma_{lv}X\left[2 + \frac{p_l}{p_v}\right](r - r_e)^2 + \dots \quad 38$$

donde

$$X = X(\theta_c) = \frac{2+3\cos\theta_c-\cos^3\theta_c}{4} \quad 39$$

Los resultados de evaluar  $\Delta\Psi$  son similares a la nucleación homogénea, existe un máximo local en  $r_e$ . Para intervalos en donde  $0 < r < r_e$ , la burbuja disminuye y se colapsa; en tanto que cuando  $r > r_e$ , la burbuja crece espontáneamente. En este tipo de nucleación también encontramos una distribución de tamaños de embriones, solo que en este caso las únicas moléculas que pueden participar en la formación de burbujas embrionarias son las moléculas líquidas cercanas a la superficie sólida, por lo tanto, el término  $N_l$  tiene factor exponencial de 3/2 (número de moléculas líquidas adyacentes a la superficie),

$$N_n = N_l^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{\Delta\Psi(r)}{k_B T_l}\right] \quad 40$$

La relación entre el número de moléculas  $n$  en el embrión y el radio  $r$ , difiere de la nucleación homogénea por que la geometría del embrión es diferente (no es completamente una esfera).

Podemos determinar la velocidad de nucleación heterogénea como,

$$J = \frac{N_l^{\frac{3}{2}}(1+\cos\theta_c)}{2X} \left(\frac{3X\sigma_{lv}}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left\{-\frac{16\pi X\sigma_{lv}^3}{3k_B T_l[\eta p_{sat}(T_l)-p_l]^2}\right\} \quad 41$$

Aquí  $J$  se interpreta igual que en la nucleación homogénea, como la velocidad a la que se generan embriones de tamaño crítico. A medida que  $J$  incrementa la probabilidad de que una burbuja exceda el tamaño crítico y espontáneamente crezca se hace mayor.

La ecuación 24, puede ser evaluada para las condiciones de este trabajo ( $N_2$  con  $T = 77.35$  K,  $p^\circ = 101.3$  kPa,  $v_l = 34.66$  m<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>,  $\sigma = 8.85$  mN/m). Estos valores nos dan una idea de los tamaños de radio de burbuja de vapor requeridas para iniciar un fenómeno de nucleación a una presión de vapor específica.

Tabla 1. Relación de tamaños de radios de la burbuja embrionaria y presión relativa.

$r_e$ (nm)	$p_{ve}$ (kPa)	$p_{ve}/p^\circ$						
0.7	25.9256	0.2559	3.25	75.5314	0.7456	9.9	91.9939	0.9081
0.75	28.3914	0.2803	3.3	75.8680	0.7489	9.95	92.0385	0.9086
0.8	30.7407	0.3035	3.35	76.1961	0.7522	10	92.0826	0.9090
0.85	32.9745	0.3255	3.65	78.0006	0.7700	13.95	94.6040	0.9339
1.3	48.6300	0.4801	3.7	78.2766	0.7727	14	94.6271	0.9341
1.35	49.9698	0.4933	3.75	78.5462	0.7754	14.05	94.6500	0.9344
1.4	51.2470	0.5059	3.8	78.8095	0.7780	15.95	95.4187	0.9419
1.45	52.4655	0.5179	4.6	82.3267	0.8127	16	95.4365	0.9421
1.8	59.6257	0.5886	4.65	82.5105	0.8145	16.05	95.4543	0.9423
1.85	60.4859	0.5971	4.7	82.6907	0.8163	19.95	96.5699	0.9533
1.9	61.3123	0.6053	4.75	82.8676	0.8180	20	96.5814	0.9534
1.95	62.1068	0.6131	7	88.3937	0.8726	20.05	96.5929	0.9535
2.5	69.1644	0.6828	7.05	88.4792	0.8734	21.9	96.9819	0.9574
2.55	69.6839	0.6879	7.1	88.5635	0.8743	21.95	96.9916	0.9575
2.6	70.1870	0.6929	7.15	88.6468	0.8751	22	97.0011	0.9576
2.65	70.6746	0.6977	7.9	89.7768	0.8862	22.05	97.0107	0.9577
3.15	74.8308	0.7387	7.95	89.8450	0.8869	22.1	97.0202	0.9578
3.2	75.1857	0.7422	8	89.9124	0.8876	22.15	97.0296	0.9578
			8.05	89.9791	0.8882			
			8.1	90.0449	0.8889			

---

Con los resultados de la Tabla 1 podemos observar que a presiones relativas cercanas a 1 el tamaño de radio de burbuja embrionaria es relativamente grande comparado con los tamaños de cavidades para un sistema de poros (micro – mesoporos), lo que podría indicar que es casi imposible que el fenómeno de nucleación pueda ocurrir espontáneamente. A presiones relativas pequeñas, cercanas a  $\approx 0.5$ , el tamaño de burbuja es pequeño, lo que pone a discusión que pueda o no ocurrir este fenómeno. Esto dependerá de la cinética de formación y de las heterogeneidades del sustrato.

---

## 1.3 JUSTIFICACIÓN

De las secciones anteriores se ha encontrado lo siguiente:

- i.* El estudio de los fluidos confinados dentro de los poros es importante tanto para la ciencia fundamental como para las aplicaciones de los materiales porosos.
- ii.* Se han realizado diversos cálculos utilizado para estudiar estos sistemas, muy a menudo utilizando descripciones simplificadas de la geometría de confinamiento (modelos de poros cilíndricos, esféricos y entre placas paralelas).
- iii.* La geometría de poros afecta significativamente las propiedades termodinámicas de los fluidos confinados y su comportamiento de adsorción.

Un tema poco explorado es el estudio de la adsorción en poros con geometría elipsoidal. Poros con sección transversal elipsoidal han sido recientemente sintetizado (Yang, Lin, Sakamoto, Huang, & Chang, 2008). Actualmente existen indicios de que moléculas como dendrímeros (Peterca, y otros, 2006), porfirinas (García Sánchez, y otros, 2011) crecen de forma elipsoidal; con esta evidencia es posible pensar en la síntesis de una matriz mesoporosa conformada por poros con forma elipsoidal. Hasta el momento no existe ningún estudio sobre la adsorción en poros con este tipo de geometría, por lo que resulta de interés estudiarla para predecir el comportamiento de condensación y evaporación capilar.

En específico se pretende desarrollar los siguientes puntos.

- i.* Desarrollar una ecuación tipo Kelvin modificada incorporando un potencial de adsorción en poros de geometría elipsoidal usando las definiciones en las ecuaciones 4 y 5.

---

*ii.* Con la ecuación anterior encontrar los puntos donde ocurre la condensación capilar, de acuerdo con la derivación de la ecuación de BdB, ecuación 9.

*iii.* Construir isothermas de adsorción en poros elipsoidales con diferentes dimensiones. El volumen adsorbido vendría dado por la ecuación

$$V_{\text{ads}} = \frac{4}{3} \pi [abc - (a - t)(b - t)(c - t)] \quad 42$$

donde  $a, b, c$  satisfacen en cualquier punto  $(x, y, z)$  sobre las paredes del sólido la ecuación.

$$\frac{x^2}{a} + \frac{y^2}{b} + \frac{z^2}{c} = 1 \quad 43$$

Por su parte la presión,  $p/p^\circ$ , estaría definida proponiendo un valor de  $t$  en la ecuación 2.

*iv.* Caracterizar la forma de las isothermas de adsorción en poros elipsoidales tipo oblató y prolato ( $a = b > c$  y  $a = b < c$ , respectivamente).

*v.* Relacionar las isothermas de adsorción con la forma del potencial de adsorción definido en la ecuación 5.

*vi.* Desarrollar los puntos (*iii - v*) para la desorción proponiendo que cada poro elipsoidal posea una salida de la fase vapor a través de la existencia de un enlace (cuello) cilíndrico con una longitud constante y un diámetro igual o menor al perímetro transversal  $a$  del poro en cuestión.

---

# CAPÍTULO 2

## METODOLOGÍA

A continuación, se describe la metodología empleada para la adsorción de  $N_2$  en poros elipsoidales. Primero se deduce el potencial de adsorción y curvatura a utilizar en la ecuación de BdB y después se procede a la elaboración de isotermas de adsorción, determinando las condiciones de llenado y vaciado capilar.

### 2.1 POTENCIAL DE ADSORCIÓN

La metodología para obtener el potencial de adsorción aplicado a la ecuación 2 consiste en considerar las ideas descritas en la referencia (Mayagoita & Kornhauser, 1980) sobre un poro de geometría elipsoidal. Primero, se definen zonas de coexistencia de fases diferentes dentro de un poro elíptico durante la etapa de formación de una capa adsorbida de un gas adsorbible: la fase sólida (S) está formada por una matriz sólida infinita; la fase líquida (L), está compuesta por la capa adsorbida  $t$ ; y la fase vapor (V), corresponde a una burbuja de gas centrada en el poro; y una interfase líquido – vapor (F). Cada una de estas zonas puede apreciarse en la Figura 2.1.

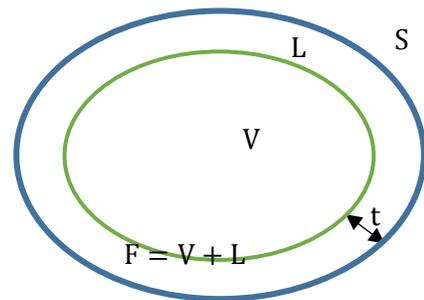


Figura 2.1. Adsorción en un poro elíptico.

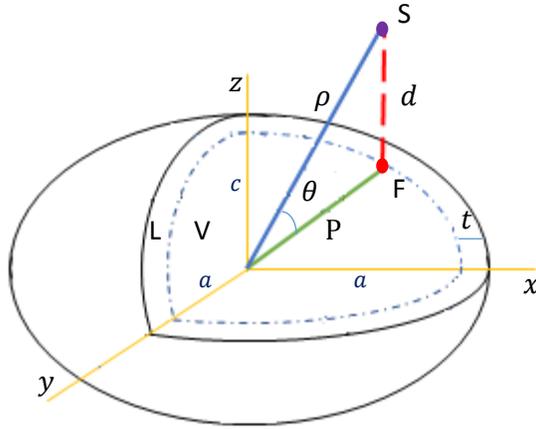


Figura 2.2 Representación de la distancia,  $d$ , entre la interfase líquido-vapor,  $F$ , y el sólido,  $S$ , que rodea al poro.

Luego, se establece una distancia  $d$  entre un punto  $F$  en la interfase líquido – vapor y un punto  $S$  en la fase sólida (véase la Figura 2.2). De acuerdo con la figura,  $P$  representa la distancia entre el centro del elipsoide y un punto sobre la interfase, tal que se cumple:

$$P = \left[ ((a - t) \sin \theta)^2 + ((c - t) \cos \theta)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 44$$

donde  $a$  y  $c$  son los semiejes del elipsoide correspondiente.

Ahora,  $d$  también puede expresarse mediante esta otra ecuación por la ley de los cosenos para el ángulo  $\theta$  formado entre la distancia  $P$  y  $\rho$ , como

$$d^2 = \rho^2 + P^2 + 2\rho P \cos \theta \quad 45$$

Sustituyendo  $P$  en la ecuación anterior, obtenemos:

$$d^2 = \rho^2 + (a - t)^2 \sin^2 \theta + (c - t)^2 \cos^2 \theta + 2\rho \left[ ((a - t) \sin \theta)^2 + ((c - t) \cos \theta)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \cos \theta \quad 46$$

La exactitud de la ecuación anterior puede verificarse del modo siguiente. Si el tratamiento anterior se aplicara a un poro esférico se llegaría a la expresión:

$$d^2 = \rho^2 + (R - t)^2 + 2\rho(R - t) \cos \theta \quad 47$$

Ahora bien, esta última ecuación puede obtenerse también, si en la ecuación 45 se impone la restricción  $a = b = c = R$ . De este modo se verifica que nuestra ecuación 46 deducida se aplica a toda clase de elipsoides y al caso particular de una esfera.

---

El potencial de adsorción se obtiene sustituyendo la expresión para  $d^2$  en la ecuación 5,

$$F(t) = -\kappa \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\rho=\rho_{elip}}^{\infty} \frac{\rho^2 \sin \theta d\rho d\theta d\phi}{(\rho^2 + P^2 + 2\rho P \cos \theta)^3} \quad 48$$

donde  $\rho_{elip}$  está definido como,

$$\rho_{elip} = [a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta]^{\frac{1}{2}} \quad 49$$

Resolviendo la integral obtenemos el potencial de adsorción en función del espesor  $t$ .

## 2.2 CURVATURA

Habíamos señalado que la adsorción depende fuertemente de la curvatura de la interfase adsorbato/vapor. Para determinar la curvatura de un elipsoide se hacen las siguientes consideraciones.

Geoméricamente hablando la curvatura media para un elipsoide se escribe como,

$$H(\theta) = \frac{c[3a^2 + c^2 + (a^2 - c^2) \cos 2\theta]}{\sqrt{2}a[a^2 + c^2 + (a^2 - c^2) \cos 2\theta]^{\frac{3}{2}}} \quad 50$$

la ecuación anterior se reduce en el caso de  $a = c = R$ , a la curvatura media de una esfera  $\left(\frac{1}{R}\right)$ . Haciendo la modificación de Cohan (Cohan, 1944), la ecuación 50 se expresa como,

$$H(\theta, t) = \frac{(c-t)[3(a-t)^2 + (c-t)^2 + ((a-t)^2 - (c-t)^2) \cos 2\theta]}{\sqrt{2}(a-t)[(a-t)^2 + (c-t)^2 + ((a-t)^2 - (c-t)^2) \cos 2\theta]^{\frac{3}{2}}} \quad 51$$

Debido a la dependencia de la curvatura en  $t$  y  $\theta$ , se estudia la curvatura en cada ángulo en un intervalo de 0 a  $\pi$ .

---

## 2.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La ecuación de BdB para el cálculo de la presión relativa en función del espesor es,

$$RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -2\sigma v' H(\theta, t) - F(t) \quad 52$$

Remplazando las constantes para el caso particular de la adsorción de N<sub>2</sub> la ecuación 52 se transforma en,

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -0.954nm H(\theta, t) - 423.625nm^3 F(t) \quad 53$$

A partir de la ecuación 53 se calculan las isotermas de adsorción, variando  $t$  para obtener la presión relativa correspondiente a cada espesor dado, así como asignando a cada espesor un valor de volumen adsorbido con la ecuación,

$$V_{ads} = \frac{4}{3}\pi[abc - (a-t)(b-t)(c-t)] \quad 54$$

Con estas ecuaciones se definen puntos convenientes de coordenadas  $(V_{ads}, p/p^0)$  y se procede a construir las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> en un material simulado de SiO<sub>2</sub>.

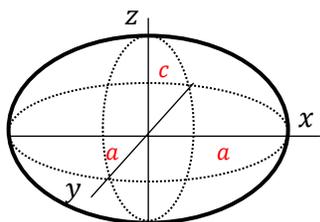
## 2.4 CONDENSACIÓN CAPILAR

Se plantearon dos casos:

- a) Oblato  $a > c > t$
- b) Prolato  $c > a > t$

Los casos anteriores se ilustran en la Figura 2.3.

a)



b)

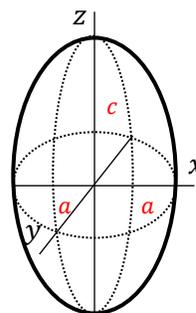


Figura 2.3. Elipsoides a) Oblato y b) Prolato.

Para ambos casos se propone trabajar en un intervalo de mesoporos mayores a 7 nm, en este intervalo es válida la ecuación de BdB de acuerdo con la referencia (Gor & Neimark, 2010). Primero se analizan las derivadas del potencial de adsorción y de curvatura, en función del espesor. Después se determinan las condiciones críticas de llenado de poro para cada caso y a partir de lo anterior se construyen las isothermas de adsorción.

Se examinaron las isothermas de adsorción en oblatos y prolato. En ambos casos se determinó el ángulo más inestable para el llenado capilar en los poros.

Asimismo, se comparó cada isoterma con las de una cavidad esférica con radios de tamaño del semieje menor y del mayor,  $c$  y  $a$ , respectivamente. Véase la Figura 2.4.

Se generó un conjunto de isothermas de adsorción analizando la variación de los semiejes del elipsoide. Esto permitió agrupar en 4 casos específicos detallados en la tabla siguiente.

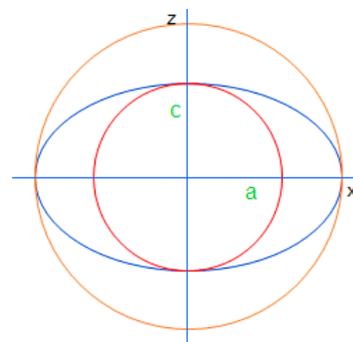
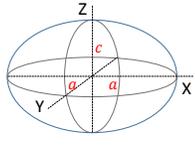
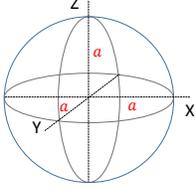
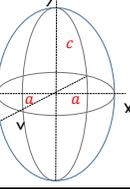
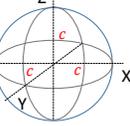
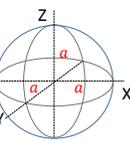
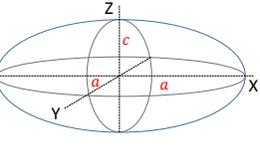
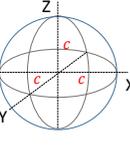
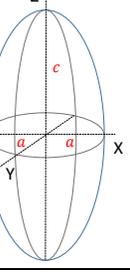


Figura 2.4. Esfera interior y exterior que representan a los semiejes ( $a$  y  $c$ ) de un esferoide (con  $r$ :  $c$  esfera en color rojo y  $r$ :  $a$  esfera en color naranja).

Tabla 2. Representación de la variación de los semiejes  $a$  y  $c$  de un elipsoide para la construcción de isotermas de adsorción.

CASO	INICIO	FINAL	DESCRIPCIÓN
1	$a > c > t$ 	$c = a > t$ 	Se fija el semieje mayor ( $a$ ) y $c$ incrementa hasta tener que $c = a$ , esfera rodeando el elipsoide inicial.
2	$c > a > t$ 	$c = a > t$ 	Se fija el semieje menor ( $a$ ) y $c$ disminuye hasta tener que $c = a$ , esfera en el interior del elipsoide inicial.
3	$a = c > t$ 	$a \gg c > t$ 	Iniciando en una esfera $c = a$ , el semieje $a$ incrementa hasta tener $a \gg c$ .
4	$c = a > t$ 	$c \gg a > t$ 	Iniciando en una esfera $c = a$ , el semieje $c$ incrementa hasta tener $c \gg a$ .

## 2.5 EVAPORACIÓN CAPILAR

En el CAPÍTULO 1 se menciona que la evaporación capilar dependerá del menisco formado por la interfase líquido – vapor, y es independiente del tamaño de poro. Hemos encontrado algunas referencias (Neimark & Ravikovitch, 2002), (Vishnyakov & Neimark, 2003), (Zeng, Fan, Do, & Nicholson, 2014) que indican que la evaporación capilar estará limitada por el tamaño cuello del poro en caso

---

de existir alguno; podemos hablar entonces, de cavidades (sitios) y enlaces (cuellos) (Ver Figura 2.5). De acuerdo con las referencias, citadas en este párrafo, existirán dos formas de desorción:

1. Bloqueo de poros: El menisco formado en la boca del enlace comienza a desplazarse hacia adentro del poro hasta llegar a la intersección con la cavidad instante en el que evapora por completo la cavidad. Este proceso puede ser estudiado clásicamente con la ecuación de Kelvin modificada.
2. Cavitación: Cuando el tamaño del enlace es muy pequeño, el fluido condensado en la cavidad llega al límite de su estabilidad mecánica y en ese momento el interior de la cavidad se vacía en tanto que el cuello queda lleno. Este fenómeno puede ser explicado a partir de los efectos de nucleación descritos en la sección 1.2.5, sin embargo, es un término difícil de comprender desde un punto de vista energético (Ponce, Domínguez, Esparza, Kornhauser, & Rojas, 2011), por lo que se pide al lector tener cuidado con esta definición para describir la evaporación capilar en medios porosos.



*Figura 2.5 Diagrama de la representación de un poro lleno de condensado capilar conectado por un enlace o cuello.*

Se encontró que el proceso de evaporación capilar puede pasar de ser bloqueo de poros a cavitación (Ver Figura 2.6), cuando el enlace sea menor que cierto tamaño crítico a temperatura constante, dicho valor dependerá del adsorbente y está delimitado por la distancia más corta entre las moléculas. Específicamente para  $N_2$  a 77 K (condiciones establecidas para este estudio) el tamaño crítico es 4 nm (Ravikovitch & Neimark, 2002), por lo tanto, para enlaces

con diámetro  $> 4$  nm el líquido confinado alcanzará su límite de estabilidad y la desorción ocurrirá espontáneamente siguiendo un mecanismo de bloqueo de poros. En esta última referencia también se encontró que para cavidades con diámetros mayores a 10 nm conectados con enlaces  $>4$  nm las predicciones de NLDFT se combinan con los resultados de las predicciones macroscópicas (BdB).

En un sistema de poro tipo tintero también pueden ocurrir dos tipos de condensación capilar (Figura 2.6). La primera, condensación tradicional, se relaciona con tamaños de enlaces pequeños (sin relación con el tamaño crítico descrito en la evaporación) lugar donde ocurre la condensación capilar a presión relativa menor que la cavidad. La segunda, condensación adelantada, da paso a una formación de capa adsorbida en todo el poro llenando completamente a la misma presión relativa.

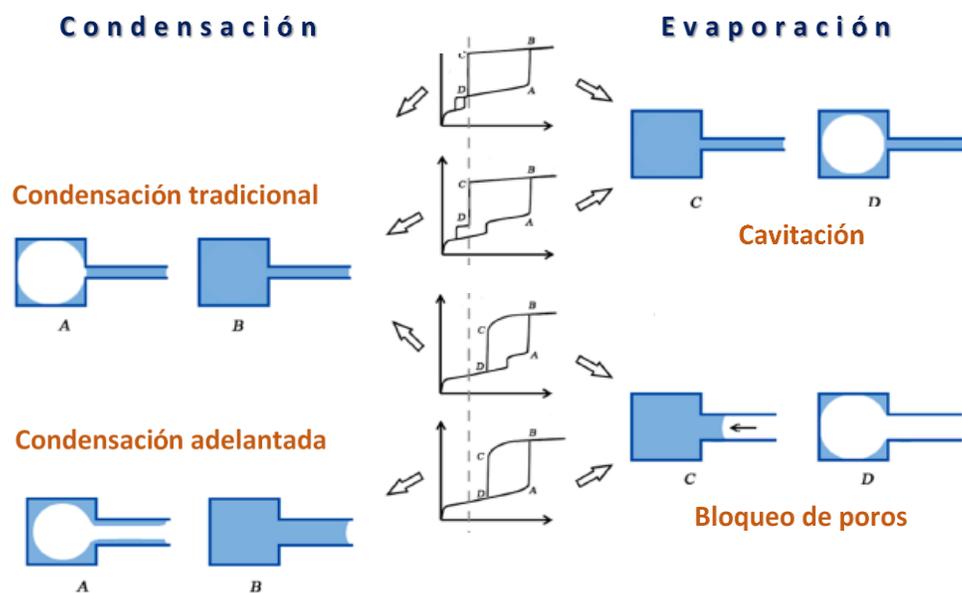


Figura 2.6 Tipos de condensación y evaporación capilar en poro tipo "tintero" con sus respectivas isotermas. Figura modificada tomada de (Zeng, Fan, Do, & Nicholson, 2014).

Se estudian sistemas poro tipo tintero utilizando enlaces con geometría cilíndrica conectados a cavidades tipo oblato o prolato.

## 1. CONDENSACIÓN

Para la condensación capilar se consideran las ecuaciones de adsorción ( $N_2$  a 77.4 K) para el caso de la cavidad y el enlace (ecuación 55 y 56, respectivamente), resolviéndose en conjunto ambas ecuaciones,

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -0.954nm H(\theta, t) - 423.625nm^3 F(t) \quad 55$$

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{0.477 nm}{r-t} - \frac{44.54}{t^{2.241}} nm \quad 56$$

## 2. EVAPORACIÓN

La evaporación capilar se calcula con la ecuación 57, considerando que el tipo de evaporación será bloqueo de poro y el menisco que recorre el enlace cilíndrico tiene la forma hemisférica, como si fuera un poro cerrado a un extremo,

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{0.954 nm}{r-t} - \frac{44.54}{t^{2.241}} nm \quad 57$$

Se emplean estas últimas 3 ecuaciones variando las dimensiones del sistema (Ver Figura 2.7),  $L$  se refiere a la longitud del enlace, valor que permanece constante. El diámetro del enlace varía desde 4 nm hasta el valor de  $2a$ .

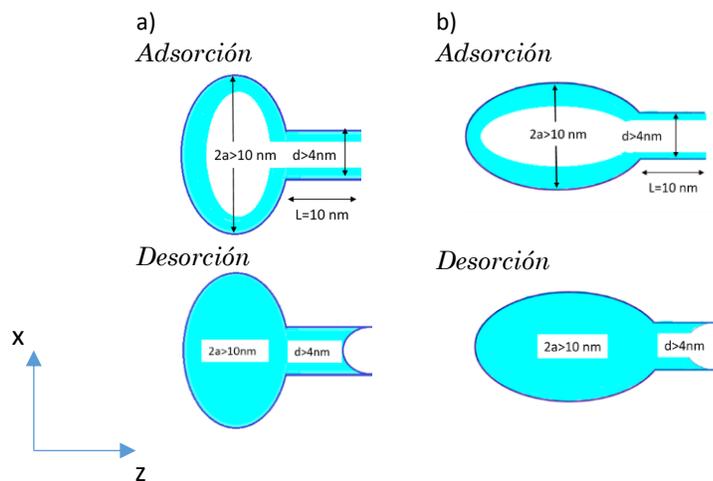


Figura 2.7 Representación del sistema poro tipo tintero en un plano z, x. a) oblatos y b) prolato.

---

Los resultados se separan en dos capítulos, 3 y 4, el primero es exclusivamente para tratar la cavidad como un poro “cerrado”, reportando únicamente resultados de condensación capilar, se aplica la metodología planteada en las secciones 2.1 - 2.4; para evaluar la evaporación capilar se requiere de una salida de vapor, por lo que se propuso conectar un enlace cilíndrico a la cavidad elipsoidal, siguiendo la metodología de la sección 2.5 en conjunto con la caracterización de la cavidad elipsoidal (aplicando las secciones 2.1 - 2.4 y considerando los resultados del CAPÍTULO 3) estos resultados se muestran en el CAPÍTULO 4.

---

## **CAPÍTULO 3**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CAVIDAD ELIPSOIDAL**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para una cavidad elipsoidal en el siguiente orden:

- i. Comparación del efecto de la curvatura y potenciales de adsorción de poros con geometrías: elíptica y esférica.
- ii. Condensación capilar en elipsoides tipo: a) Oblatos y b) Prolatos. Determinación del ángulo crítico para cada caso.
- iii. Comparación de las isothermas de adsorción en poros elípticos con respecto a las obtenidas en poros de geometrías esféricas.
- iv. Análisis de la condensación capilar con relación a la variación de la longitud de cada semieje ( $a$  y  $c$ ) como se muestra en la Tabla 2.

#### **3.1 ANÁLISIS DE CURVATURA Y POTENCIAL DE ADSORCIÓN**

En la Figura 3.1 se muestra un análisis de las primeras derivadas de a) potencial de adsorción y b) curvatura de lo anteriormente descrito en la Figura 2.4 de un elipsoide de dimensiones  $a$ : 16 nm y  $c$ : 8 nm. Puede apreciarse que el potencial de adsorción disminuye a medida que el espesor de la capa adsorbida crece (Véase la Figura 3.1a y ANEXO A). De manera opuesta al efecto anterior la curvatura tiene un comportamiento creciente con el incremento del espesor (Ver ANEXO B). Esto quiere decir que, a espesores de capa adsorbida menores

domina el potencial de adsorción sobre el efecto de la curvatura. Por el contrario, a valores grandes de espesor, la curvatura dominará en la ecuación 4.

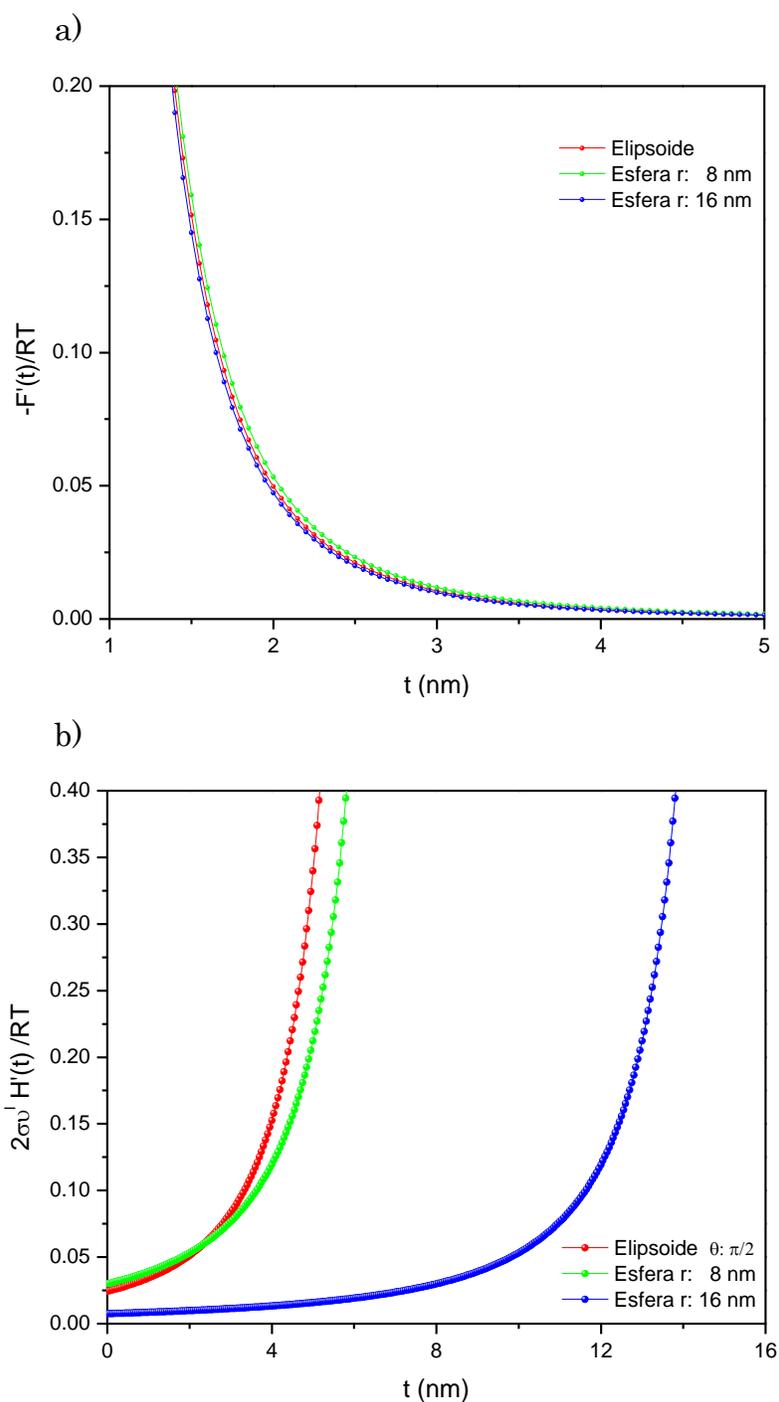


Figura 3.1 Primera derivada respecto a  $t$  de a) potencial de adsorción y b) curvatura para un elipsoide de dimensiones  $a$ : 16 nm y  $c$ : 8 nm y esferas de radios igual a los semiejes del elipsoide respectivo.

## 3.2 OBLATOS Y PROLATOS

Para encontrar los puntos de condensación capilar se analizaron las primeras derivadas del potencial y curvatura de elipsoides oblatos y prolatos con una relación en dimensiones de  $22 \text{ nm} > 7 \text{ nm} > t$ , (oblato  $a > c > t$  y prolato  $c > a > t$ ). Los resultados de la Figura 3.2 muestran que la derivada de la curvatura interseca en puntos diferentes con la curva del potencial en función del valor del ángulo  $\theta$ . El punto de condensación capilar ocurrirá en el punto de intersección que posea el valor mínimo de espesor. En oblatos corresponde a  $\theta = \pi/2$  (véase la Figura 3.2a) y en prolatos  $\theta = \pi$  (véase la Figura 3.2b). Considerando estos ángulos críticos la condensación capilar en el caso a) ocurrirá cuando el espesor de la capa adsorbida sea 1.62 nm y en el b) 1.39 nm. Por lo tanto, dependiendo de la relación de las dimensiones de los semiejes del elipsoide será distinto el ángulo crítico para la condensación capilar (Ver Figura 3.3), tomando en cuenta el eje z, la inestabilidad para la condensación capilar del poro en oblatos se encuentra en el centro del poro y en prolatos en los extremos del poro.

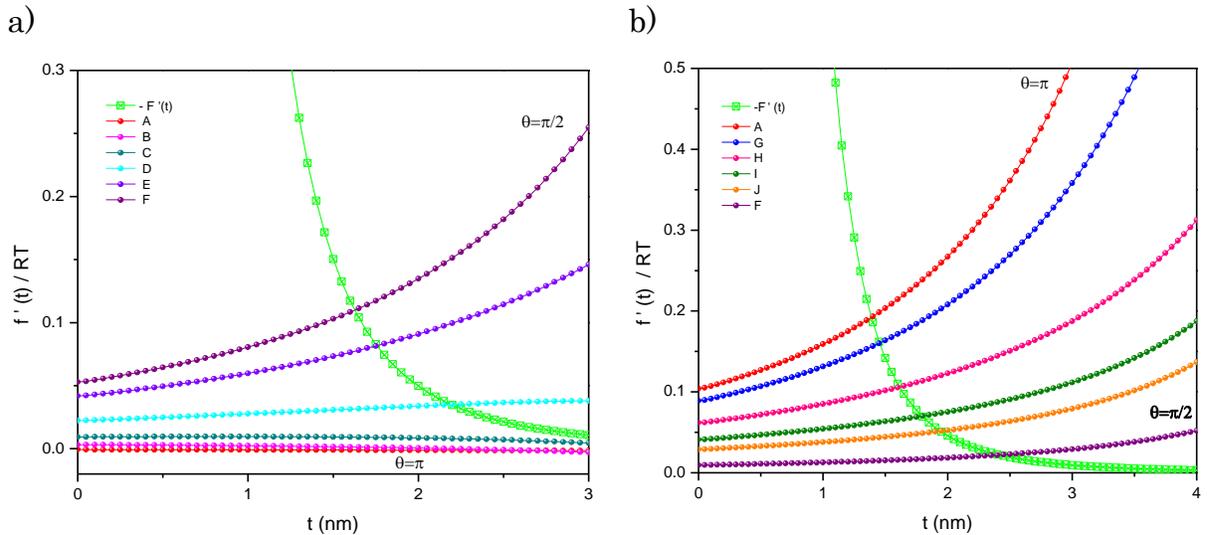


Figura 3.2 Puntos críticos del condensado capilar para distintos ángulos de curvatura en a) Oblato y b) Prolato, con dimensiones  $22 \text{ nm} > 7 \text{ nm} > t$ . A – J representan a la derivada de la curvatura ( $2\sigma v^l H'(t)$ ) para distintos valores de  $\theta$ .

A:  $\theta = \pi$ , B:  $\theta = 3\pi/8$ , C:  $\theta = 13\pi/32$ , D:  $\theta = 7\pi/16$ , E:  $\theta = 15\pi/32$ , F:  $\theta = \pi/2$ , G:  $\theta = \pi/32$ , H:  $\theta = \pi/16$ , I:  $\theta = 3\pi/32$  y J:  $\theta = \pi/8$ .

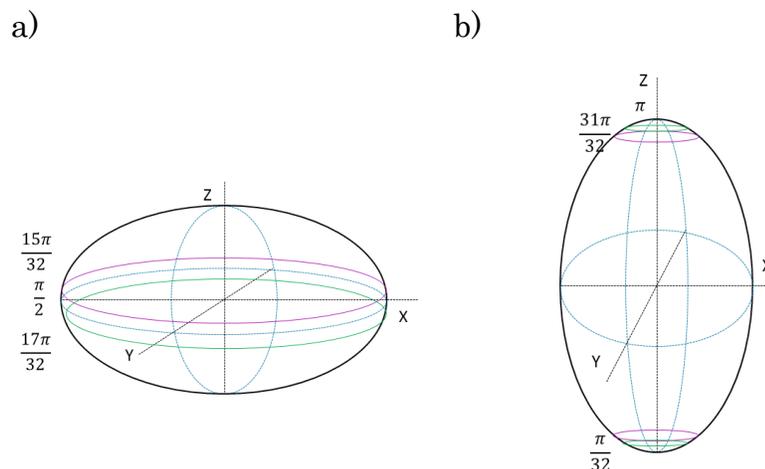


Figura 3.3 Representación de las zonas más inestables para el llenado capilar a) oblató (ángulos cercanos a  $\frac{\pi}{2}$ ) y b) prolato (ángulos cercanos a  $\pi$ ).

### 3.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

A continuación, en la Figura 3.4 se muestran las isotermas de adsorción del elipsoide mencionado en la sección 3.1 de dimensiones  $a$ : 16 nm y  $c$ : 8 nm, comparadas con las esferas de radio igual a cada semieje del elipsoide. Dichas isotermas corresponden al tipo IV de acuerdo con la clasificación (Thommes, y otros, 2015), que caracteriza a los mesoporos. Se obtuvieron los valores críticos para el condensado capilar en cada geometría obteniendo que, en el elipsoide el poro se llenará de condensado capilar cuando en los puntos en que  $\theta = \pi/2$ , el espesor llegue a un máximo de 1.99 nm y la presión relativa sea de 0.77. En el caso de la esfera con radio de 8 nm cuando  $t_c = 2.05$  nm y  $p/p^\circ = 0.69$ . Por último, para la esfera de  $r = 16$  nm cuando  $t_c = 2.90$  nm y  $p/p^\circ = 0.85$ . De la comparación resulta que la condensación capilar ocurrirá a una presión relativa menor en el caso de la esfera de radio menor, seguida del elipsoide cuando el espesor sea 1.99 nm y finalmente a una presión relativa de 0.85 en la esfera de radio 16 nm.

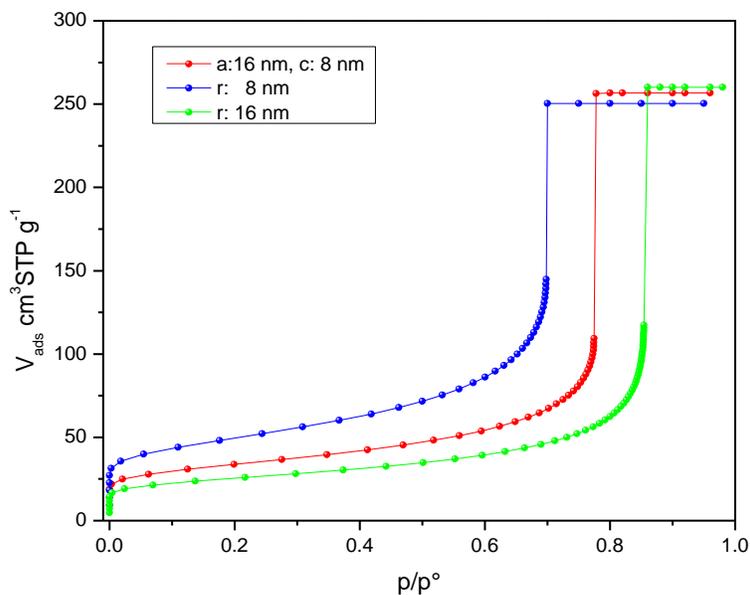


Figura 3.4 Isothermas de adsorción del elipsoide con dimensiones  $a$ : 16 nm y  $c$ : 8 nm en comparación con esferas de radio 16 nm y 8 nm.

En la Figura 3.5 se muestra un poro tipo prolato de dimensiones  $a$ : 8 nm y  $c$ : 16 nm comparado con la esfera interior y exterior, en este caso observamos que la condensación capilar ocurre a una presión relativa y espesor menor que ambas esferas,  $t_c$ : 1.71 nm y  $p/p^\circ$ : 0.67.

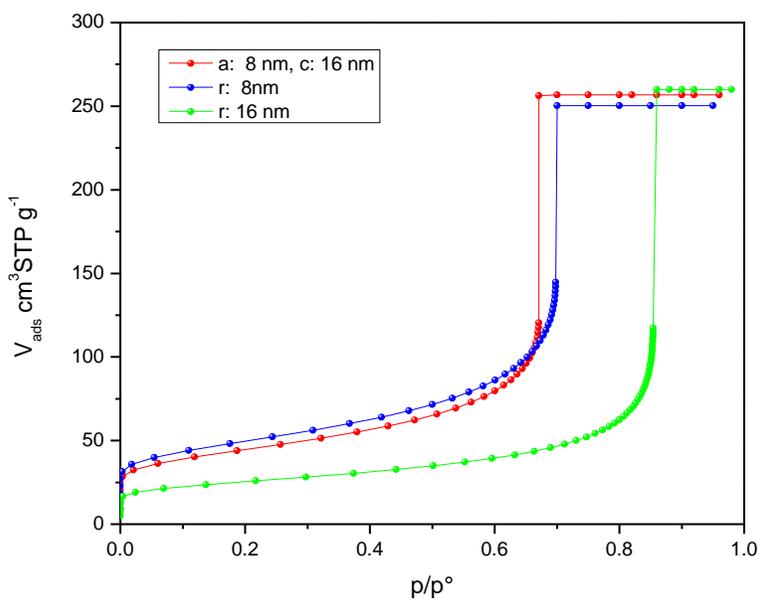


Figura 3.5 Isothermas de adsorción del elipsoide con dimensiones  $a$ : 8 nm y  $c$ : 16 nm en comparación con esferas de radio 16 nm y 8 nm.

### 3.4 VOLUMEN DE ADSORCIÓN

Considerando el ejemplo anterior (elipsoide con  $a$ : 16 nm y  $c$ : 8 nm), vimos que la condensación capilar ocurre a una presión relativa de 0.77. A partir de esta presión relativa de condensación podemos obtener el volumen adsorbido en cualquier parte del poro. Se evaluó el espesor de capa adsorbida para cada ángulo del elipsoide a presión relativa constante, dichos resultados se muestran en la Tabla 3, pudiendo observar que el valor del espesor varía en cada ángulo siendo menor en ángulos cercanos a 0 y  $\pi$ , mientras que conforme nos acercamos a  $\pi/2$  el espesor incrementa hasta obtener el espesor máximo de condensación capilar, 1.99 nm mencionado en la sección anterior. Por otro lado, en el prolato ( $a$ : 8 nm y  $c$ : 16 nm) la presión relativa de condensación capilar corresponde a 0.67, y a partir de este dato se obtienen los resultados de la Tabla 3. Se puede apreciar que el comportamiento de  $t$  es similar al caso oblato, sin embargo, por ser distinto el ángulo crítico ahora observamos que el valor de  $t$  incrementa hasta su valor máximo a medida que nos acercamos a 0 y  $\pi$ , mientras que decrecienta al aproximarnos a  $\pi/2$ . Por lo tanto, la adsorción no sucede de manera uniforme a lo largo del poro, en la Figura 3.6 podemos apreciar un diagrama de un corte de la sección transversal del poro del comportamiento de la capa adsorbida en función de  $\theta$  en un oblato y prolato. Estas observaciones son de suma importancia para calcular el volumen adsorbido y limitará de igual manera la desorción del poro.

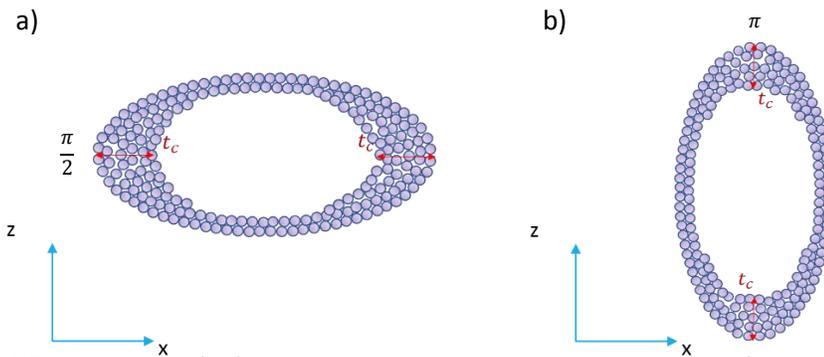


Figura 3.6 Corte transversal  $(x, z)$  del poro elipsoidal en el momento de la condensación capilar, observando en  $\frac{\pi}{2}$  el espesor crítico que define el momento exacto del llenado capilar para el oblato y en el prolato en  $\pi$ .

Tabla 3. Valores del espesor de capa adsorbida en diferentes ángulos dentro de un poro oblato ( $a$ : 16 nm y  $c$ : 8 nm) y prolato ( $a$ : 8 nm y  $c$ : 16 nm).

	OBLATO	PROLATO
$\theta$	t (nm)	t (nm)
$0, \pi$	1.04	1.75
$\frac{\pi}{32}, \frac{31\pi}{32}$	1.04	1.70
$\frac{\pi}{16}, \frac{15\pi}{16}$	1.04	1.35
$\frac{\pi}{8}, \frac{7\pi}{8}$	1.06	1.15
$\frac{3\pi}{16}, \frac{13\pi}{16}$	1.06	1.05
$\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}$	1.08	1.02
$\frac{5\pi}{16}, \frac{11\pi}{16}$	1.12	1.00
$\frac{3\pi}{8}, \frac{5\pi}{8}$	1.2	0.97
$\frac{13\pi}{32}, \frac{19\pi}{32}$	1.28	0.97
$\frac{7\pi}{16}, \frac{9\pi}{16}$	1.42	0.96
$\frac{15\pi}{32}, \frac{17\pi}{32}$	1.64	0.96
$\frac{\pi}{2}$	1.99	0.96

### 3.5 CONDENSACIÓN CAPILAR (Variación de la longitud de los semiejes $a$ y $c$ ).

A continuación, se presentan los resultados de la variación de las longitudes de los semiejes  $a$  y  $c$  del elipsoide tal como se menciona en la Tabla 2.

#### 3.5.1 CASO 1: $a > c > t \rightarrow a = c$

En la Figura 3.7 se muestran las primeras derivadas para determinar los puntos de condensación capilar para este caso. Se fijó la dimensión del semieje  $a$  en 12 nm y se varió  $c$  en un intervalo de 7 a 12 nm, en este último tenemos una esfera de radio 12 nm. Podemos notar que conforme el semieje  $c$  se aproxima a  $a$

el valor de  $t$  correspondiente a la intercepción de la curvatura con el potencial químico se vuelve mayor, hasta llegar al momento donde  $a$  y  $c$  son iguales (momento en que la curvatura ya no depende del ángulo  $\theta$ ) donde la condensación capilar ocurre en un valor de presión relativa mayor en comparación a los demás poros. De las isothermas de adsorción (Ver Figura 3.8) se observa que cuando  $a$ : 12 nm y  $c$ : 7 nm corresponde al poro más inestable, es decir, el punto del poro en donde inicia la condensación capilar.

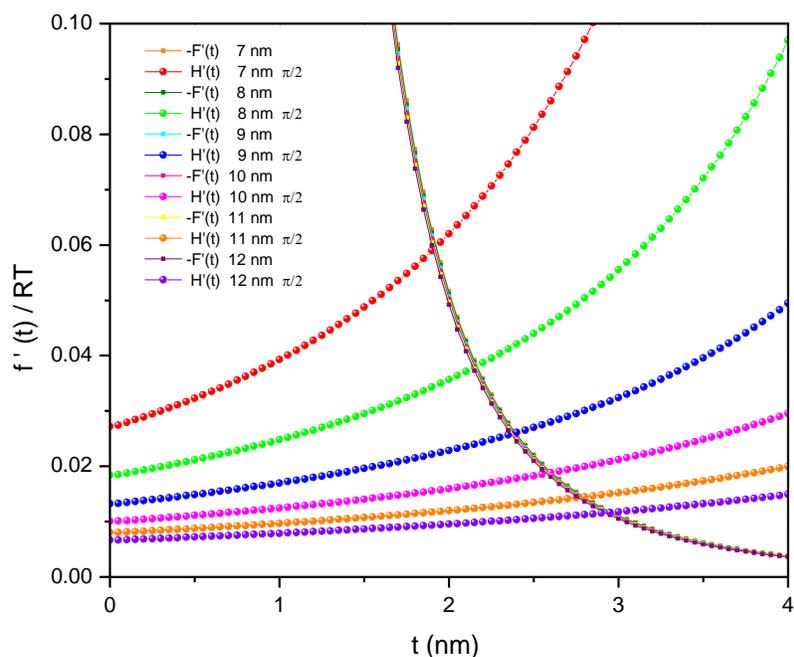


Figura 3.7 Puntos críticos de llenado capilar en un oblato con semieje  $a$  fijo en 12 nm y  $c$  variando en un intervalo de 7 a 12 nm. En todas las derivadas de la curvatura  $n H'(t)$  esta multiplicada por la constante  $2\sigma v^l$ .

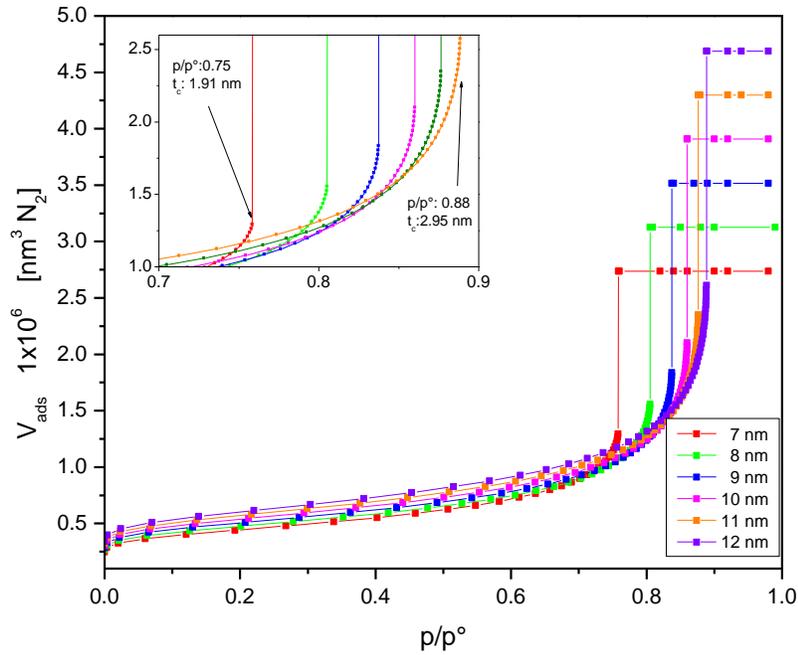


Figura 3.8 Isothermas de adsorción de un oblato con dimensiones  $a$ : 12 nm,  $c$ : 7-12 nm.

### 3.5.2 CASO 2: $c > a > t \rightarrow c = a$

En este segundo caso se fija el semieje  $a$  en 7 nm y variamos  $c$  en un intervalo de 7 hasta 12 nm, que corresponde al caso contrario de la sección anterior. Los resultados se presentan en las Figuras 3.9 y 3.10, podemos apreciar que la condensación capilar ocurre primeramente en el poro de dimensiones  $a$ : 7 nm y  $c$ : 12 nm, comparado con su oblato ( $a$ : 12 nm y  $c$ : 7 nm, caso anterior), sucede que el prolato condensará en las coordenadas  $p/p^o$ : 0.66 y  $t_c$ : 1.69 nm, mientras que el oblato a  $p/p^o$ : 0.75 y  $t_c$ : 1.91 nm.

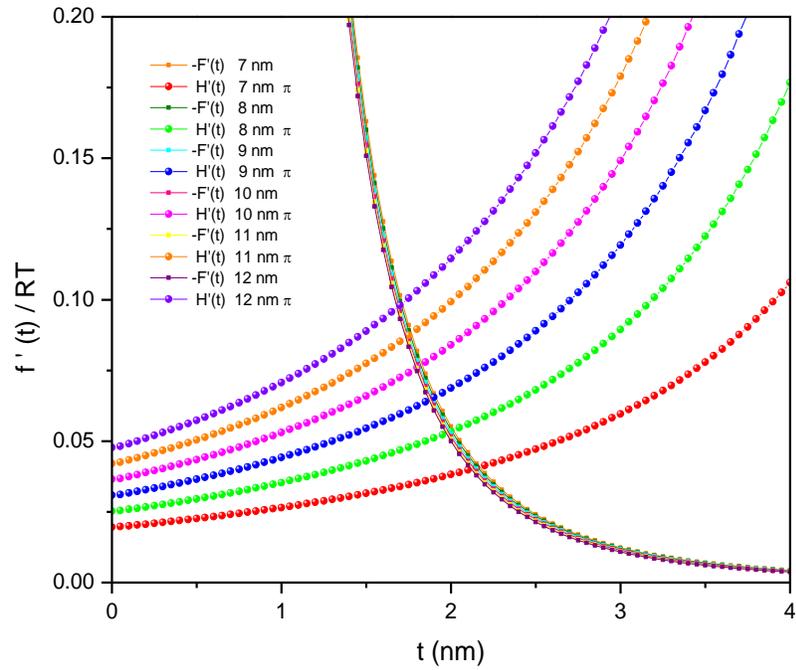


Figura 3.9 Condensado capilar de prolato con semieje a fijo en 7 nm y c: 7-12 nm. En todas las derivadas de la curvatura  $n H'(t)$  esta multiplicada por la constante  $2\sigma v^l$ .

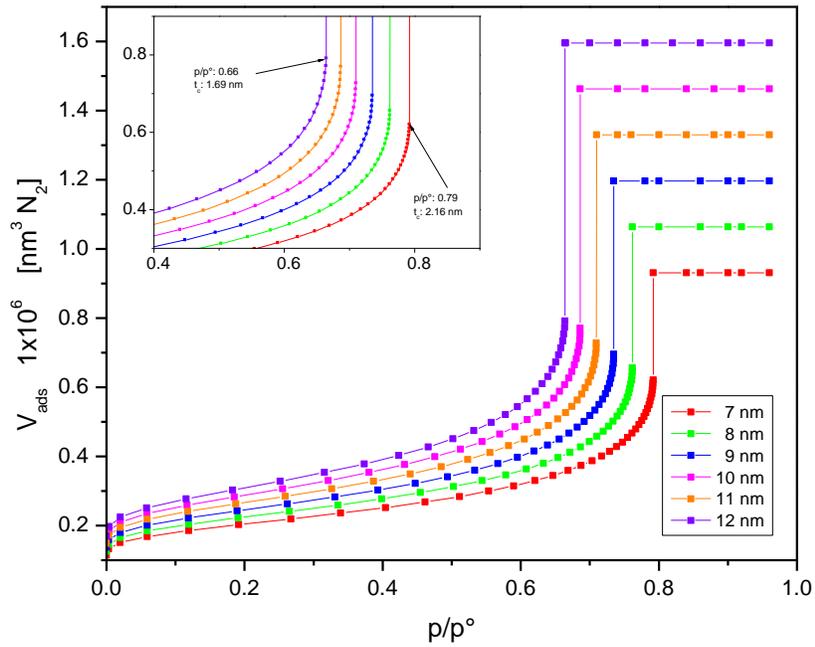


Figura 3.10 Isothermas de adsorción de un prolato a: 7 nm y c: 7-12 nm.

### 3.5.3 CASO 3: $a \gg c$

En el caso 3 se busca que el semieje  $a$  sea mucho mayor que  $c$ , es decir, al menos 3 veces mayor que  $c$ , sin exceder el máximo tamaño de un mesoporo (con diámetro 50 nm). Este caso corresponde a un oblato, donde fijamos la dimensión de  $c$ , en 7 nm y modificamos a  $a$  en un intervalo de 7 a 22 nm. Podemos notar que la curvatura intercepta a un valor menor de espesor de capa adsorbida conforme aumentamos la dimensión del semieje  $a$  (Ver Figura 3.11). De las isothermas de adsorción mostradas en la Figura 3.12 observamos que la curva de adsorción se desplaza a valores menores de presión conforme  $a \gg c$ .

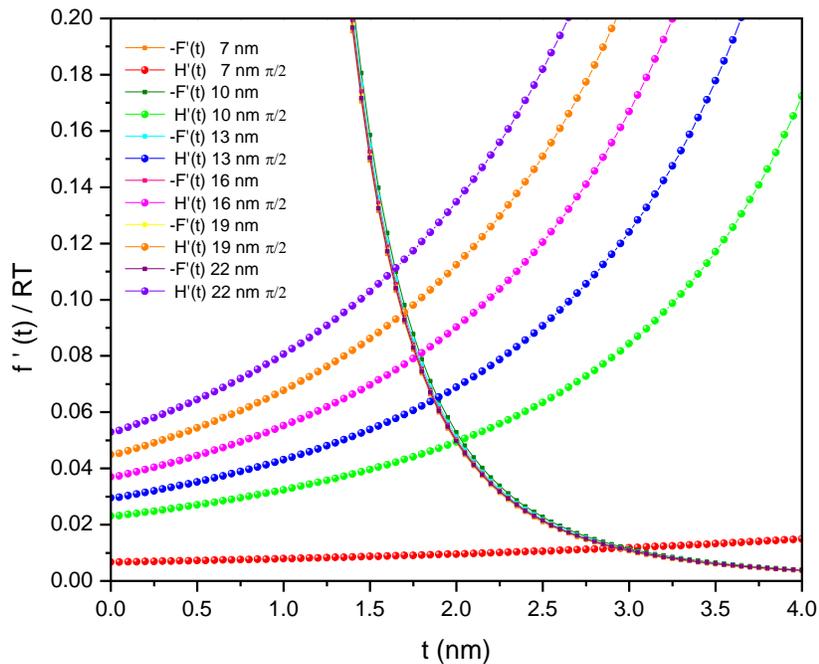


Figura 3.11 Puntos críticos para el condensado capilar del oblato con semieje  $a$ : 7- 22 nm y  $c$  fijo en 7 nm. En todas las derivadas de la curvatura  $n$   $H'(t)$  esta multiplicada por la constante  $2\sigma v^l$ .

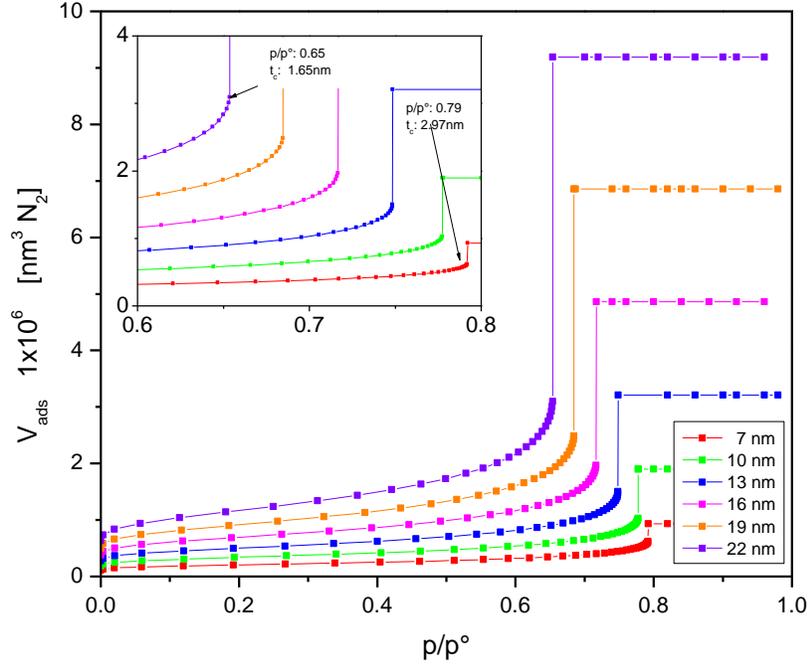


Figura 3.12 Isothermas de adsorción de un oblato con dimensiones  $a$ : 7-22 nm y  $c$ : 7 nm.

### 3.5.4 CASO 4: $c \gg a$

El caso 4 corresponde al estudio de prolatos donde  $c \gg a$ , de manera contraria a la sección 3.5.3, ahora se mantiene fijo  $a$  en 7 nm y  $c$  varía de 7 a 22 nm. En las Figuras 3.13 y 3.14 vemos los resultados del análisis de las primeras derivadas y las isothermas de adsorción. Conforme aumenta el valor de la presión el poro donde ocurre primero la condensación capilar corresponde al caso  $a$ : 7 nm y  $c$ : 22 nm, en las coordenadas  $t_c = 1.39$  nm,  $p/p^o = 0.48$ , en comparación con su oblato del caso anterior ( $a$ : 22 nm y  $c$ : 7 nm) ocurrirá en  $t_c = 1.63$  nm,  $p/p^o = 0.65$ .

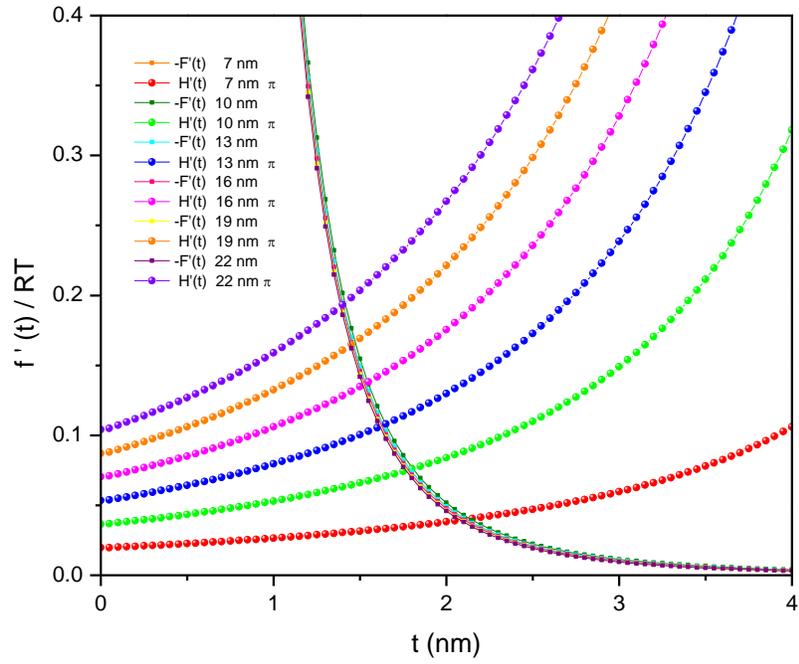


Figura 3.13 Puntos críticos para el condensado capilar del prolato con semieje  $a$ : 7 nm y  $c$  en un intervalo de 7-22 nm. En todas las derivadas de la curvatura  $n$   $H'(t)$  esta multiplicada por la constante  $2\sigma\upsilon^l$ .

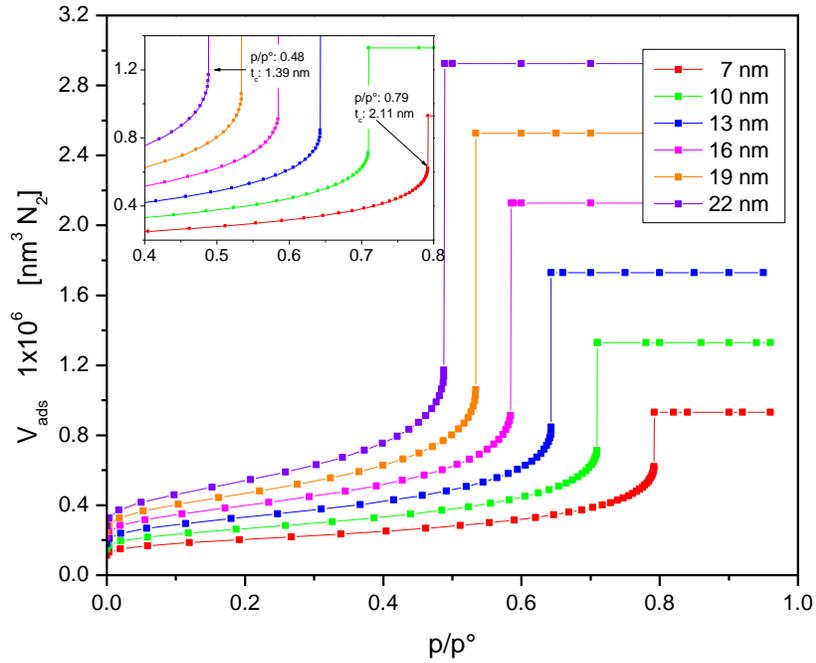


Figura 3.14 Isothermas de adsorción de un prolato con semieje  $a$  fijo en 7 nm y  $c$ : 7-22 nm.

---

De acuerdo con lo visto hasta este momento, los prolatos y oblatos no condensarán al mismo valor de presión ni en el mismo ángulo (oblato  $\theta = \pi/2$  y prolato  $\theta = \pi$ ), a pesar de que la relación entre sus dimensiones sea la misma. Con relación a los resultados es posible decir que los prolatos presentan menor estabilidad mecánica que los oblatos, y que para ambos casos una diferencia mayor entre sus dimensiones ocasionará mayor inestabilidad, es decir,  $a \gg c$  para oblatos y  $c \gg a$  para prolatos provocando que la condensación capilar ocurra a valores menores de presión. También es importante destacar que el volumen de adsorción no es uniforme a lo largo del poro, el adsorbente preferirá las zonas de menor estabilidad mecánica de acuerdo con la forma del poro.

---

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN PORO TIPO TINTERO

Del capítulo anterior se conoce la información de la condensación capilar verificada en la cavidad elipsoidal en sus formas oblato y prolato, con sus posibles variaciones en las dimensiones de sus semiejes. Ahora nos interesa conocer la evaporación capilar en este tipo de cavidad. Para esto es necesario considerar un sistema de poro tipo tintero con el propósito de estudiar el ciclo de adsorción formado por la de condensación y evaporación capilar. En este capítulo se muestran los resultados de 2 sistemas: i) poro tintero oblato y ii) poro tintero prolato, cada uno de ellos ilustrados con 3 ejemplos. Además, se comparan estos sistemas con un poro tintero de cavidad esférica para finalmente proponer algunas aplicaciones de las ecuaciones propuestas. A partir de los resultados obtenidos, se pueden catalogar 3 trayectorias de condensación capilar y 1 de evaporación capilar, detalladas más adelante. Para entender las figuras mostradas considérese la siguiente tabla de símbolos:

*Tabla 4. Simbología empleada para describir los fenómenos de adsorción en las isothermas presentadas.*

Símbolo	Descripción
$\alpha$	Adsorción multicapa
$\beta$	Condensación capilar
$\beta_i$	Condensación capilar del enlace
$\beta_{ii}$	Condensación capilar de la cavidad
$\beta_{i+ii}$	Condensación capilar del enlace y cavidad.
$\gamma$	Evaporación capilar

## 1.1 PORO TINTERO OBLATO

Los resultados presentados en esta sección se realizaron variando el radio del enlace (desde 2 nm hasta el valor del semieje  $a$  del elipsoide) y manteniendo las dimensiones de la cavidad constantes. En la Figura 4.1 observamos las isotermas de adsorción – desorción de un poro tintero oblato ( $a$ : 10 nm y  $c$ : 7 nm) y con radios de enlace en un intervalo de 2-6.8 nm.

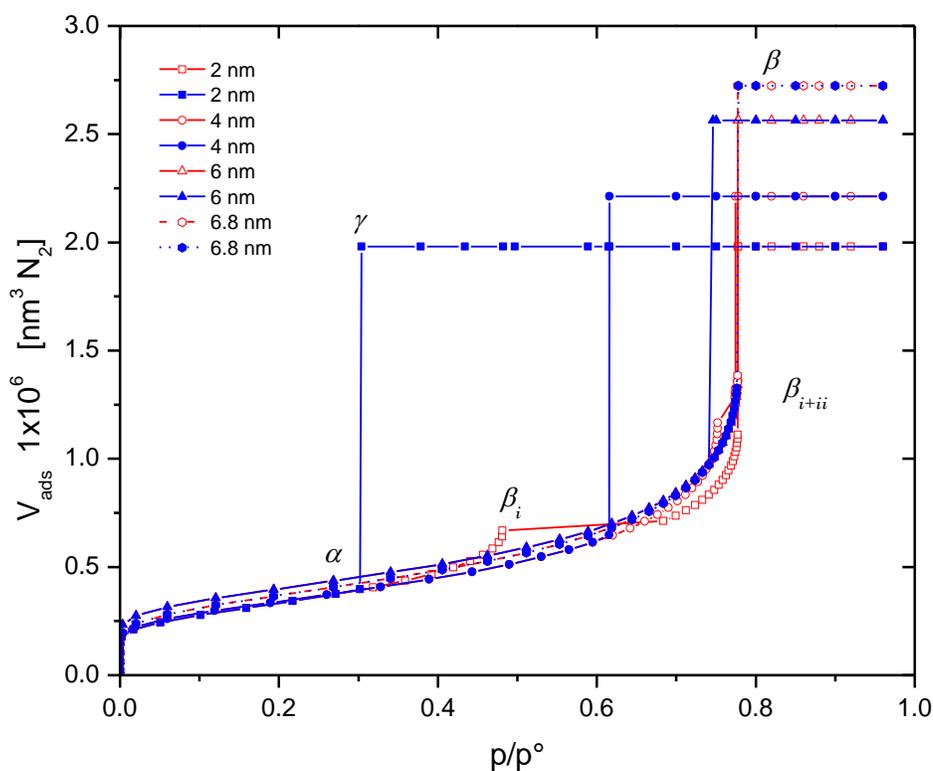


Figura 4.1 Isotermas adsorción-desorción poro tipo tintero oblato de dimensiones  $a$ : 10 nm,  $c$ : 7 nm, conectado a enlaces de radios de 2-6.8 nm. Las figuras huecas en color rojo indican adsorción y en azul con figuras llenas la desorción.

De la figura anterior, en relación con los tamaños de enlace se observan dos situaciones:

1. Ciclo de histéresis: cuando el tamaño de radio del enlace disminuye la diferencia de presiones relativas condensación y evaporación en estos poros aumenta, resultando un tipo de ciclo de histéresis H2(a). Al aumentar ese tamaño el ciclo de histéresis cambia paulatinamente a la

---

forma de un tipo de histéresis H1 (correspondiente a materiales más ordenados).

2. Condensación capilar: a medida que el tamaño del diámetro del enlace incrementa, la trayectoria de condensación capilar se modifica, encontrándose tres situaciones.

i) En enlaces pequeños cercanos a 2 nm la condensación ocurre primero en el enlace y posteriormente continúa el engrosamiento de la capa adsorbida al interior de la cavidad hasta que finalmente ésta se llena de condensado capilar.

Para radios menores a 6 nm la curva limite ascendente presenta un “escalón” relacionado a la condensación capilar verificada dentro del enlace y posteriormente se continúa llenando la cavidad hasta que ocurre la condensación capilar total del sistema.

ii) En la segunda trayectoria cuando aumenta el tamaño del enlace: aparece un estado donde la relación entre tamaños del enlace y cavidad permite que ambos poros llenen a la misma presión relativa. Situación que ocurre cuando el radio corresponde a 6.8 nm del sistema en cuestión.

iii) En la tercera trayectoria toma lugar la ocurrencia de la condensación capilar primero en la cavidad y posteriormente en el enlace. Esto ocurre en radios mayores de 6.8 nm hasta  $r = a = 10$  nm.

En cuanto a la evaporación capilar en todas las figuras mostradas a continuación se observa un bloqueo de poros, comenzando con el vaciado del enlace seguida de la cavidad.

En la Figura 4.2 se muestra una representación de los fenómenos de adsorción-desorción descritos en i) y ii), del lado derecho se observan diagramas del incremento y decremento de capa adsorbida que dan paso a la condensación y evaporación capilar. Únicamente se eligen los tamaños de enlace de radio 2 y

6.8 nm para ejemplificar la condensación (incisos i y ii, respectivamente). La condensación iii) se puede observar en la Figura 4.3.

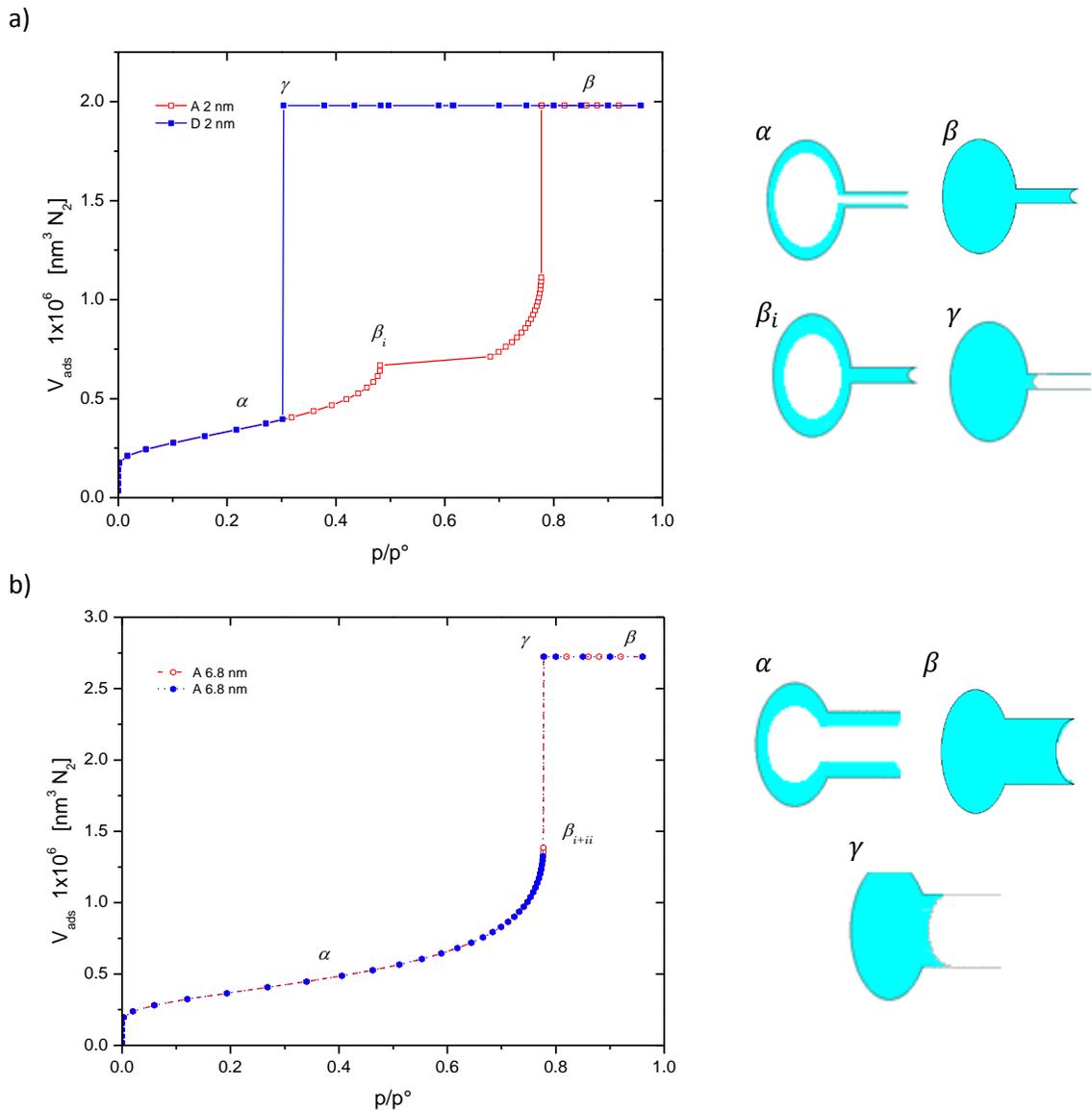


Figura 4.2 Isothermas adsorción-desorción poro tipo tintero oblato de dimensiones  $a: 10 \text{ nm}$ ,  $c: 7 \text{ nm}$ , conectado a enlaces con radios de 2 y 6.8 nm. Observar la relación de las isothermas con los diagramas de capa adsorbida en el poro a través de las letras griegas (ver Tabla 4). Las figuras huecas en color rojo indican adsorción y en azul con figuras llenas la desorción.

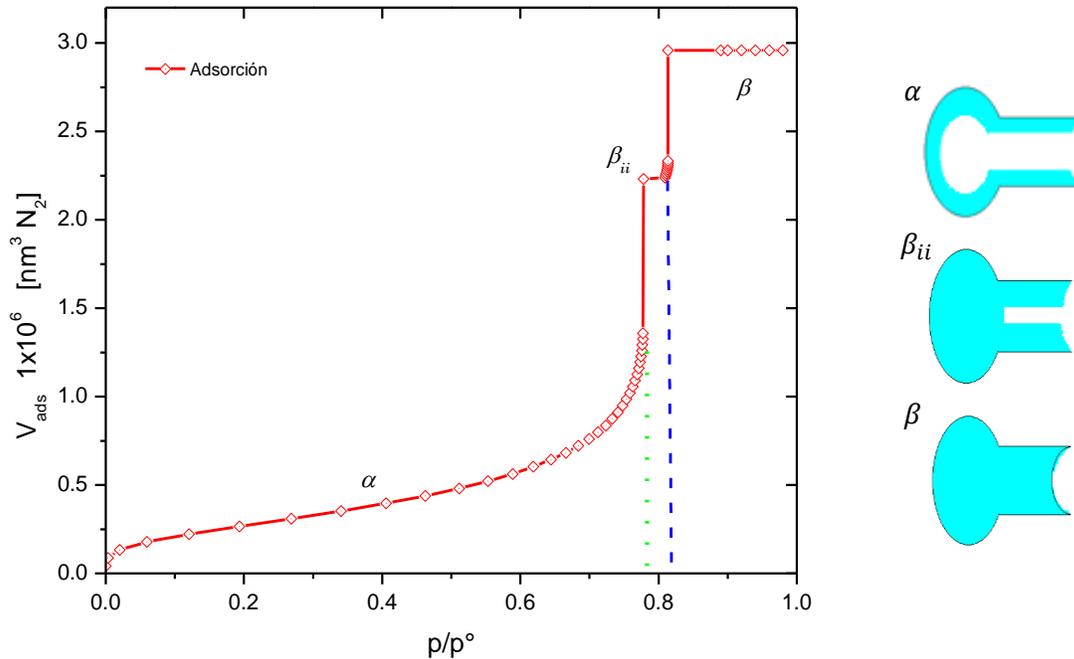


Figura 4.3 Isotherma de adsorción para un poro tintero oblatto de dimensiones  $a$ : 10 nm y  $c$ : 7 nm con cuello de  $r$ : 8 nm. La línea punteada verde indica la condensación capilar de la cavidad y la punteada azul la del enlace. Observar la relación de las isothermas con los diagramas de capa adsorbida en el poro a través de las letras griegas (ver Tabla 4).

La Figura 4.4, se presenta con la finalidad de observar que existe una dependencia del tamaño de la cavidad para definir el momento donde condensa todo el sistema a la misma presión relativa (cavidad y enlace). En la Figura 4.4a se observan isothermas con condensación capilar tipo i, en la parte b y c de la figura condensación tipo ii y iii, respectivamente. El conjunto de figuras mostradas contiene isothermas de oblatos con dimensiones: 1.  $a$ : 10 nm y  $c$ : 7 nm, 2.  $a$ : 16 nm y  $c$ : 8 nm, 3.  $a$ : 22 nm y  $c$ : 7 nm, (el caso 1 fue caracterizado en los párrafos anteriores).

En el segundo caso, cuando el tamaño del enlace se encuentra en un intervalo de 6 nm hasta 6.7 nm todo el sistema condensa a la misma presión relativa. A partir de 6.7 nm hasta igualar el radio con el tamaño del eje transversal  $a$  del elipsoide llenará primero la cavidad y posteriormente con un menisco hemisférico llenará de condensado capilar el enlace. Este fenómeno se debe a que conforme aumenta el tamaño de cuello la curvatura es menor y consecuentemente, la presión de condensación aumenta de valor. Dado que la cavidad posee un tamaño constante, aparece un punto donde el enlace tiene

curvatura menor que la de la cavidad (Ver Figura 4.4c). El tercer caso corresponde a la cavidad de un oblató de dimensiones  $a \gg c$  ( $a: 22$  y  $c: 7$  nm). Este caso corresponde a una cavidad con menor estabilidad mecánica (ver CAPÍTULO 3) que las presentadas anteriormente. Se alcanza la condición para que llene todo el sistema a la misma presión relativa cuando el tamaño de enlace corresponde a 4.4 nm en radio, un tamaño menor que los casos anteriores.

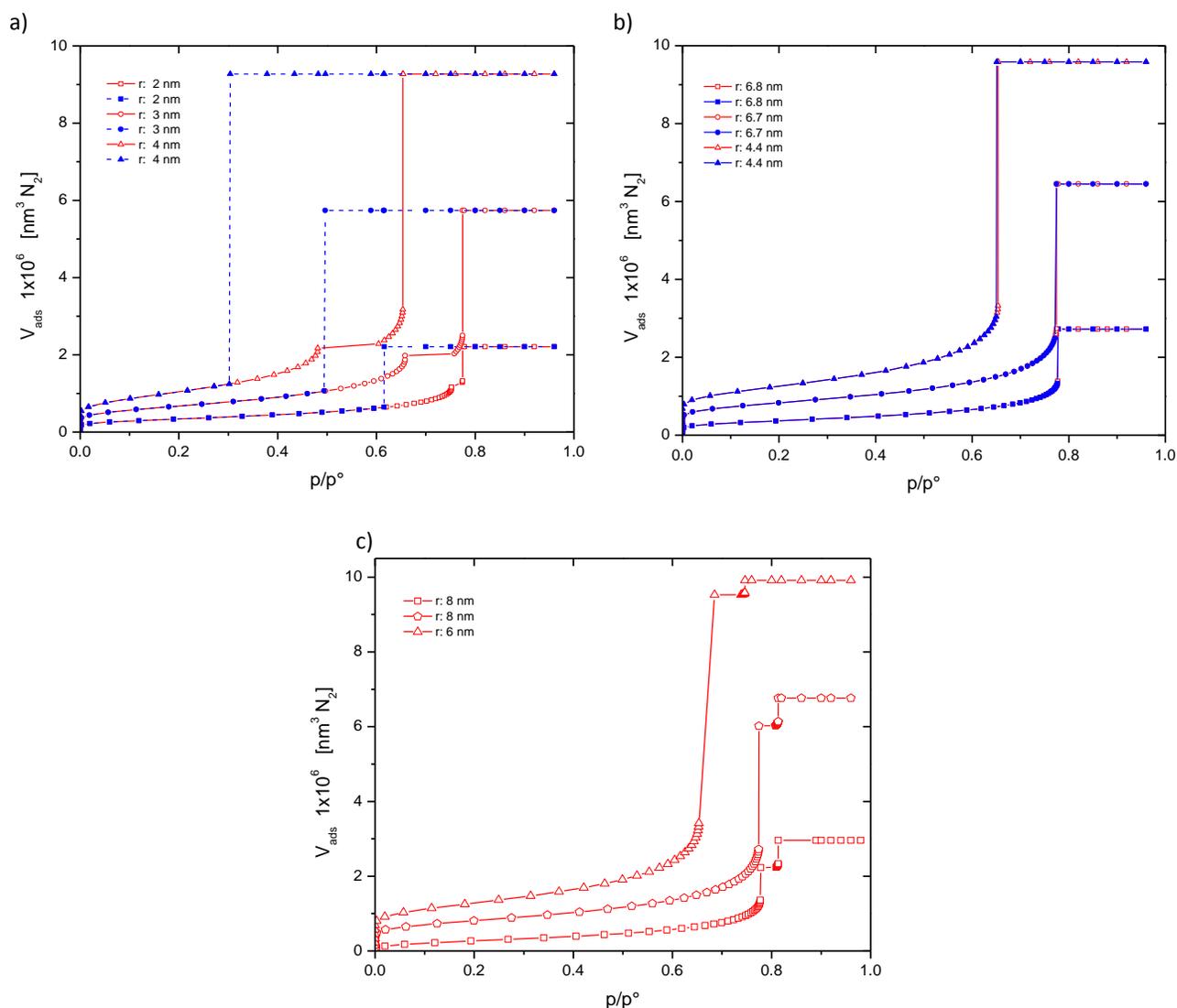


Figura 4.4 Isothermas adsorción-desorción poro tipo tintero oblató con distintas dimensiones de cavidad y tamaños de enlace, identificando en a) condensación capilar i, b) condensación capilar ii, c) condensación capilar iii. En rojo: adsorción, azul: desorción, cuadros:  $a: 10$  nm y  $c: 7$  nm, círculos:  $a: 16$  nm y  $c: 8$  nm, triángulos:  $a: 22$  nm y  $c: 7$  nm.

## 1.2 PORO TINTERO PROLATO

Los resultados mostrados a continuación se realizaron de manera similar a lo presentado en la sección anterior, considerando un sistema prolato con  $c > a$  conectado a enlaces cilíndricos de diferentes tamaños de radio. Recordando del capítulo anterior, esta cavidad se caracteriza por tener menor estabilidad mecánica en comparación al oblató, por lo que es de esperar que condense todo el sistema a la misma presión relativa cuando tengamos tamaños de enlace menores que los presentados en casos de oblatos. En la Figura 4.5 vemos el prolato con dimensiones  $a: 7 \text{ nm}$  y  $c: 10 \text{ nm}$ , variando el cuello desde  $2 \text{ nm}$  hasta  $5.25 \text{ nm}$ , este último valor presenta condensación y evaporación capilar a la misma presión relativa. En comparación con el oblató  $a: 10 \text{ nm}$  y  $c: 7 \text{ nm}$ , este fenómeno ocurre cuando el tamaño de enlace es aproximadamente  $3.10 \text{ nm}$  menor en diámetro.

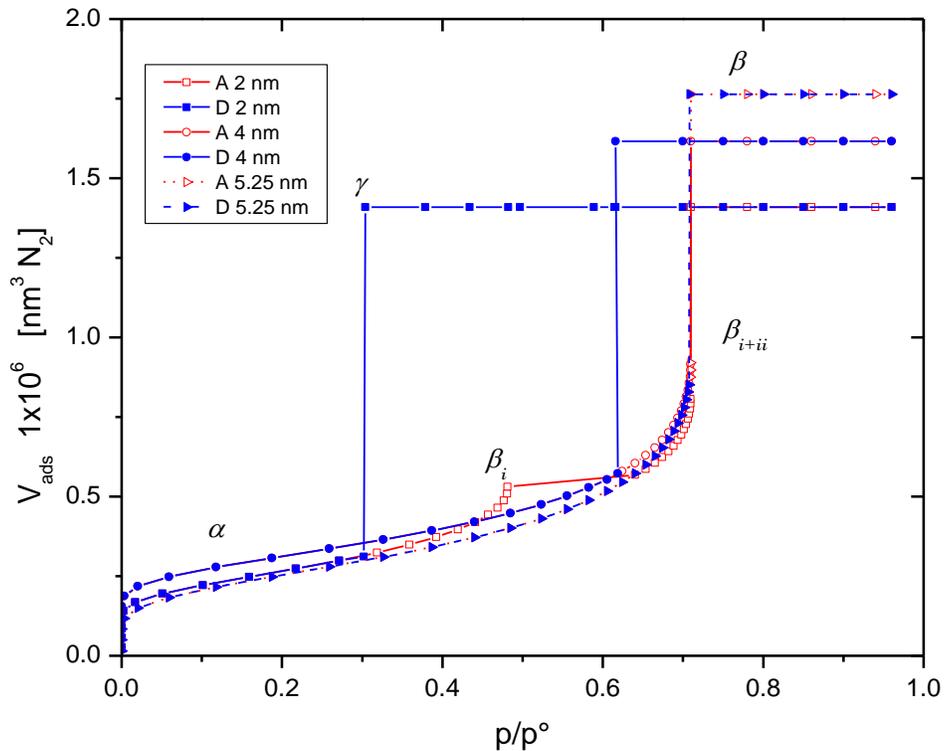


Figura 4.5 Isoterma adsorción-desorción poro tipo tintero prolato de dimensiones  $a: 7 \text{ nm}$  y  $c: 10 \text{ nm}$ , conectado a enlaces con radios de  $2\text{-}5.25 \text{ nm}$ . Las figuras huecas en color rojo indican adsorción y en azul con figuras llenas la desorción.

En la Figura 4.6 observamos las isothermas de un poro tintero prolato de dimensiones  $a:8$  nm y  $c:16$  nm, caracterizando con diagramas el proceso de adsorción y desorción (lado derecho de la figura). En a) cuando el enlace tiene un radio de 2 nm presenta primero el llenado del enlace y posteriormente la cavidad. En la parte b) cuando el enlace tiene un radio de 4.7 nm la condensación y evaporación capilar ocurren a la misma presión relativa, este valor es 4 nm menor en diámetro de enlace en comparación con su oblato.

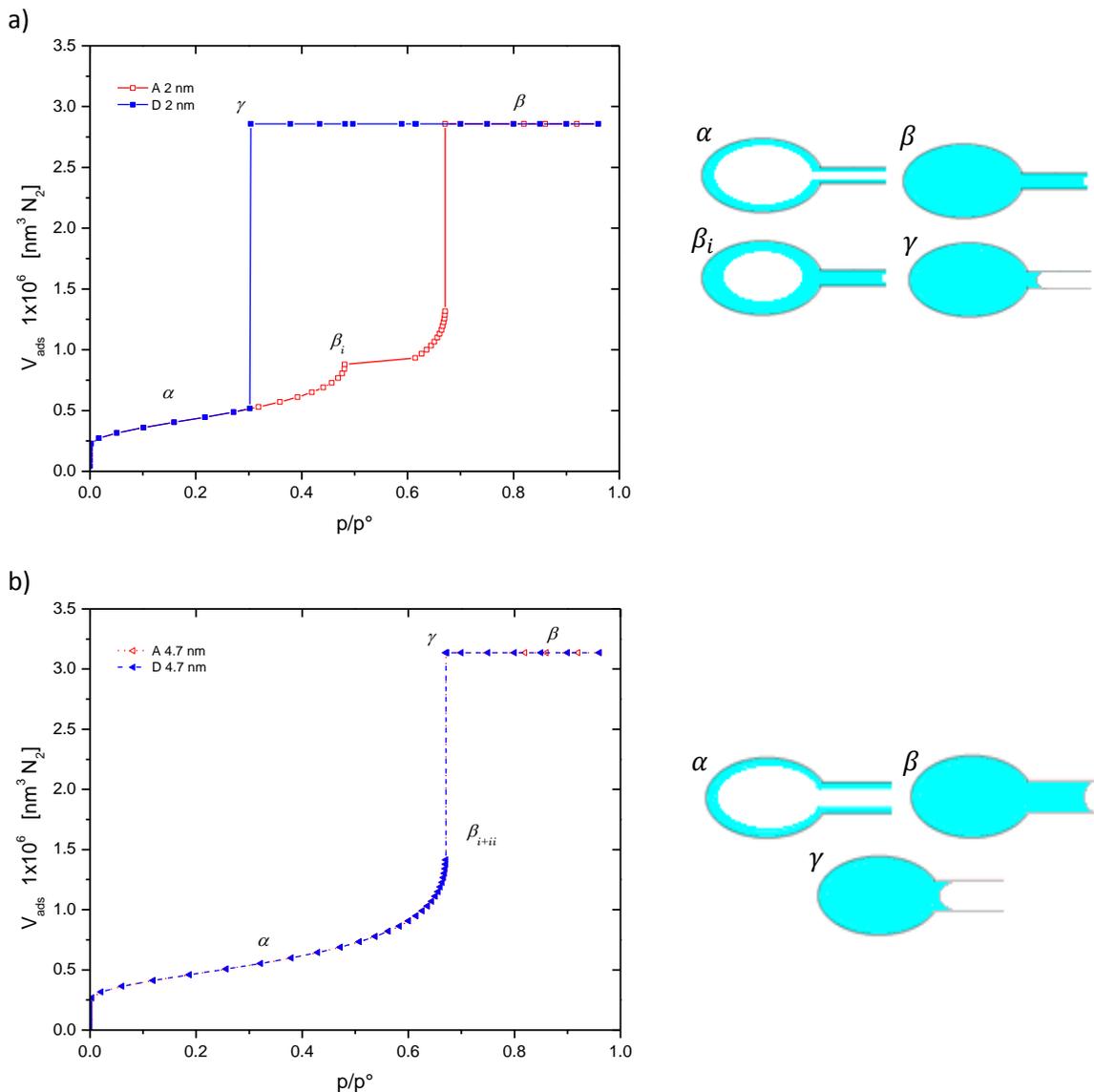


Figura 4.6 Isothermas adsorción-desorción poro tipo tintero prolato de dimensiones  $a:8$  nm y  $c:16$  nm, conectado a enlaces con radios de a) 2 y b) 4.7 nm. La relación de las isothermas con los diagramas de capa adsorbida en el poro es a través de las letras griegas (ver Tabla 4). Las figuras huecas en color rojo indican adsorción y en azul con figuras llenas la desorción.

En la Figura 4.7, se muestra otro sistema tipo prolato comparado con los dos anteriores, con diferente dimensión de cavidad. El prolato  $a$ : 7 nm y  $c$ : 22 nm en un intervalo de 2 hasta 2.94 nm en radio de enlace, ocurre el llenado capilar a la misma presión relativa en cavidad y enlace. En  $a$ : 8 nm y  $c$ : 16 nm, este proceso ocurre en radios mayores a 4 nm hasta 4.7 nm.

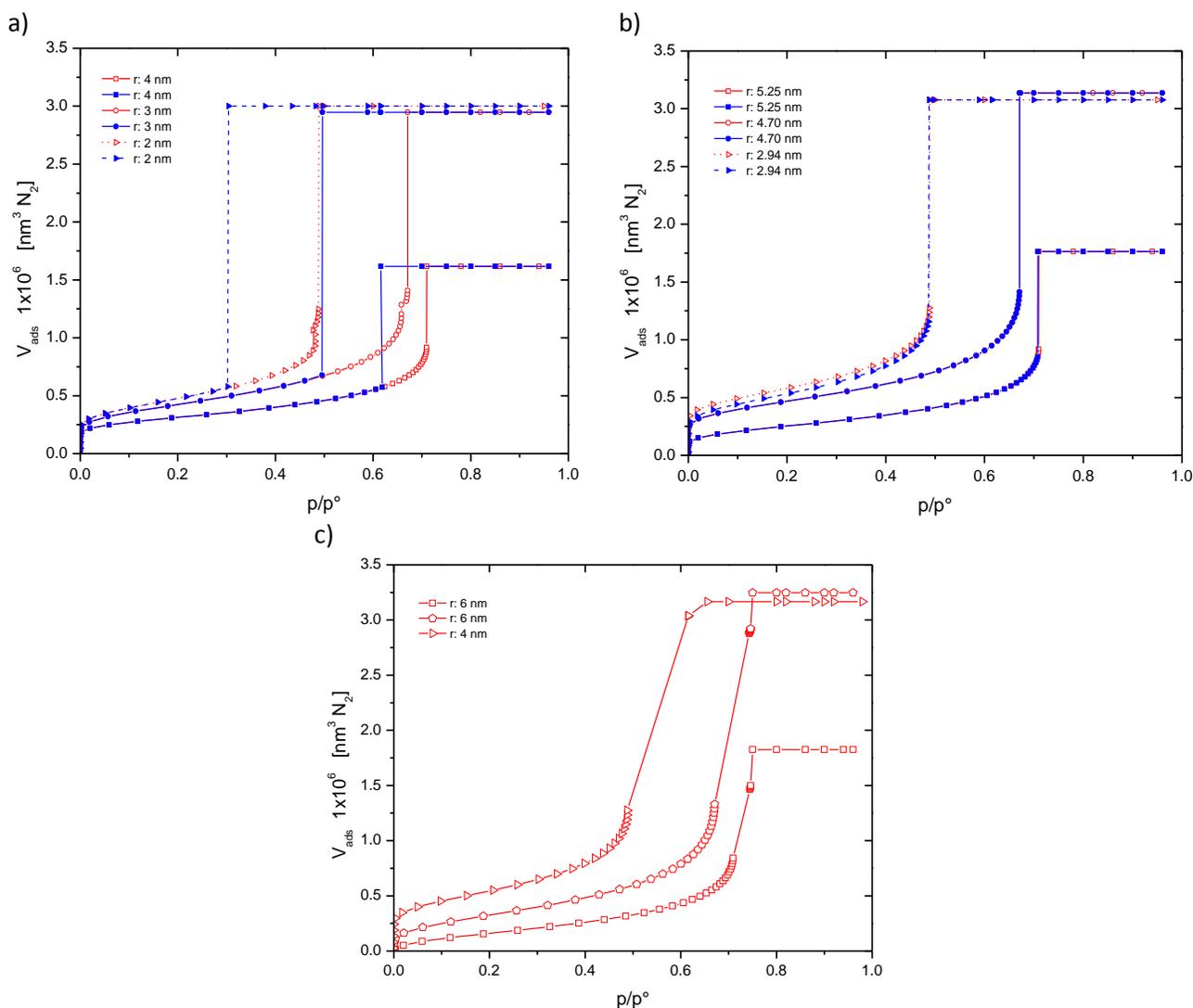


Figura 4.7 Isothermas adsorción-desorción de poros tintero prolato con distintas dimensiones de cavidad y tamaños de enlace, identificando en a) condensación capilar i, b) condensación capilar ii, c) condensación capilar iii. En rojo: adsorción, azul: desorción, cuadros:  $a$ : 10 nm y  $c$ : 7 nm, círculos:  $a$ : 16 nm y  $c$ : 8 nm, triángulos:  $a$ : 22 nm y  $c$ : 7 nm.

---

En radios mayores al valor mostrado en la Figura 4.7b (y Figura 4.4b) donde se llena a presión relativa menor la cavidad y posteriormente el enlace, debido a su menor curvatura, la evaporación capilar del cuello ocurre a la misma presión relativa que la condensación, considerando que se trata como un cilindro cerrado a un extremo y con menisco hemisférico, sin embargo, faltaría considerar la presión de evaporación capilar de la cavidad, por lo que solo se muestra la curva de adsorción en las figuras mencionadas.

### 1.3 COMPARACIÓN CON PORO TINTERO DE CAVIDAD ESFÉRICA

En las Figuras 4.8 y 4.9 se compara un poro tintero tipo oblato de dimensiones  $a$ :  $16\text{nm}$  y  $c$ :  $8\text{nm}$  con uno tipo esférico de  $r$ :  $16\text{ nm}$ . En la Figura 4.8 el radio del enlace es de  $2\text{ nm}$  y en la

Figura 4.9 es de  $6.7\text{ nm}$ , este último valor, en el poro tintero tipo oblato de las dimensiones mencionadas, corresponde al momento en que todo el sistema se llena de condensado capilar a la misma presión relativa que ocurre la evaporación. Podemos observar que esto no sucede en la esfera, en este caso aún se presenta un ciclo de histéresis y la cavidad llena a una presión relativa mayor que el enlace, la curvatura de la esfera es menor que la del elipsoide, motivo por el cual llena a una presión relativa mayor. En cuanto a la Figura 4.8, las diferencias son: i) la presión de condensación de la esfera es mayor a la cavidad elipsoidal, como ya se mencionó, y ii) el volumen de adsorción es mayor en la esfera debido a sus dimensiones. En el caso del poro tintero prolato (no ilustrado aquí) los resultados resultan ser similares, la diferencia se discutió en el CAPÍTULO 3, el ciclo de histéresis se verá recorrido hacia la izquierda, debido a que las presiones de condensación son menores en comparación al oblato.

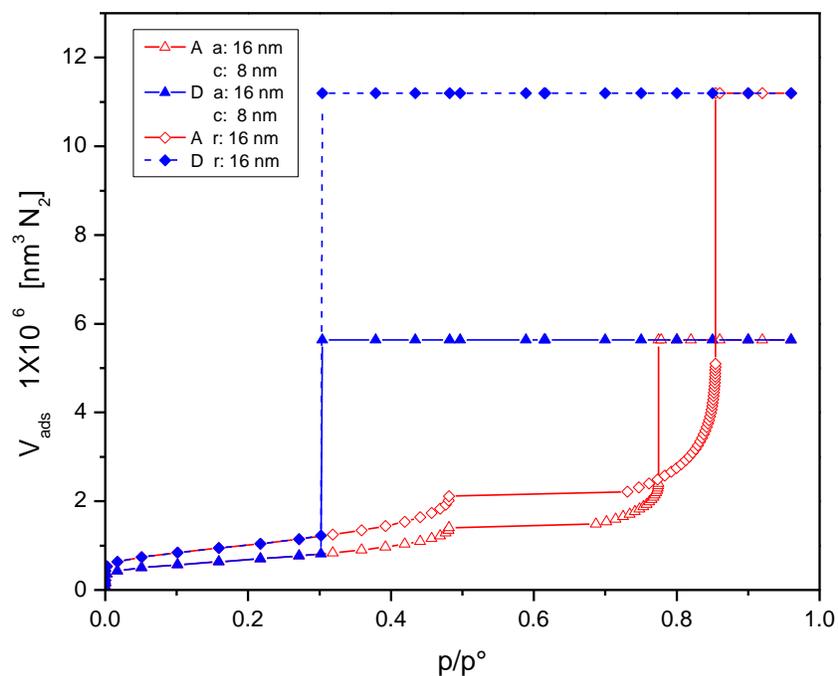


Figura 4.8 Comparación de isothermas ads-des de un poro tintero elipsoidal con dimensiones de cavidad a: 16 nm y c: 8 nm con uno esférico de r: 16 nm, ambos conectados a enlaces con radio de 2 nm. Las figuras huecas en color rojo indican adsorción y en azul con figuras llenas la desorción.

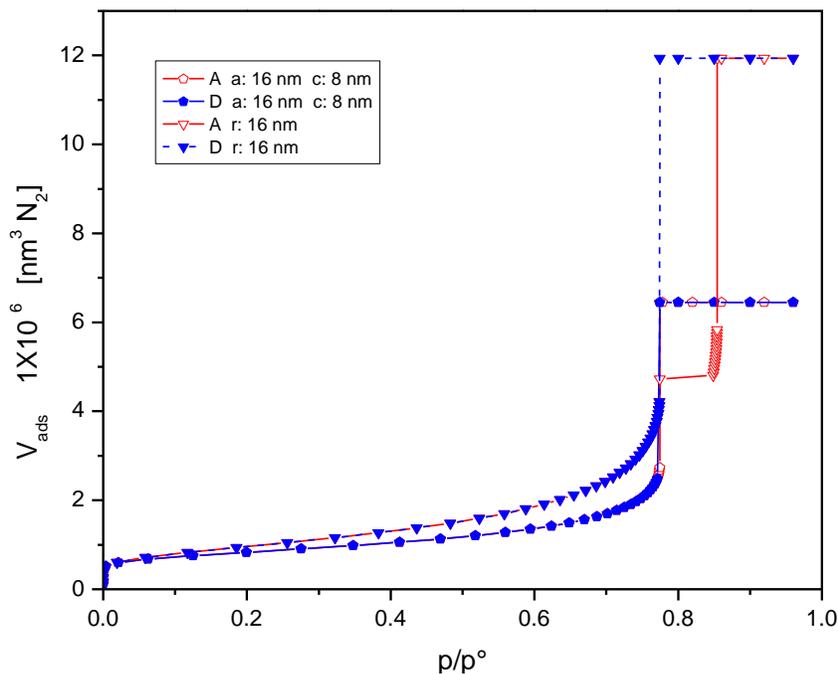


Figura 4.9 Comparación de isothermas ads-des de un poro tintero elipsoidal con dimensiones de cavidad a: 16 nm y c: 8 nm con uno esférico de r: 16 nm, ambos conectados a enlaces con radio de 6.7 nm. Las figuras huecas en color rojo indican adsorción y en azul con figuras llenas la desorción.

---

## 4.4 APLICACIONES

El principal objetivo de esta tesis es caracterizar una cavidad elipsoidal, suponiendo que es de un material de sílice y aplicando adsorción de N<sub>2</sub> a 77.4 K. En este apartado se busca demostrar que la ecuación propuesta no es únicamente aplicable para este adsorbato, utilizando Argón a 87.3 K, podemos generar isotermas de adsorción tal como se muestra en la Figura 4.10, en este caso los parámetros utilizados son los de la Tabla 5.

*Tabla 5. Parámetros para la ecuación de BdB de nitrógeno y argón para adsorción en poros cilíndricos en materiales de sílice. (Neimark & Ravikovitch, 2001)*

	$\sigma$ [mN/m]	$v^l$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$K$	m
N <sub>2</sub> a 77.4 K	8.88	34.66	44.54	2.241
Ar a 87.3 K	12.5	28.68	73.17	2.663

En la Figura 4.10 se observa una isoterma tipo IVa con ciclo de histéresis tipo H2(a) cuando se utiliza como adsorbato argón, resultado similar al caso de nitrógeno. Se observa que la diferencia entre presiones de condensación y evaporación es menor para el caso del argón, por lo que a un tamaño de enlace menor todo el sistema condensa a la misma presión relativa (cavidad y enlace) en comparación a la isoterma de N<sub>2</sub>. También se observa que al tener moléculas más pequeñas en tamaño (argón) el volumen de condensado es mayor.

Emplear otro tipo de adsorbato es significativo si el sistema de interés presenta tamaños de poro en las regiones microporosas, que genera un impacto en la distribución de tamaño de poro (Ravikovitch , Haller , & Neimark, 1998). Dentro de la región de mesoporos y al considerando un sistema de un solo poro, podemos observar que cualitativamente no existe una diferencia tan significativa entre las isotermas para Ar y las de N<sub>2</sub>. Los resultados son similares, cambian valor numérico ( $V_{ads}$  y  $p/p^\circ$ ), pero los fenómenos ocurren de manera equivalente. Las isotermas de argón pueden utilizarse para examinar la

cavitación, ya que los efectos de bloqueo de poros disminuyen en el Ar con respecto al N<sub>2</sub> (Zeng, Fan, Do, & Nicholson, 2014).

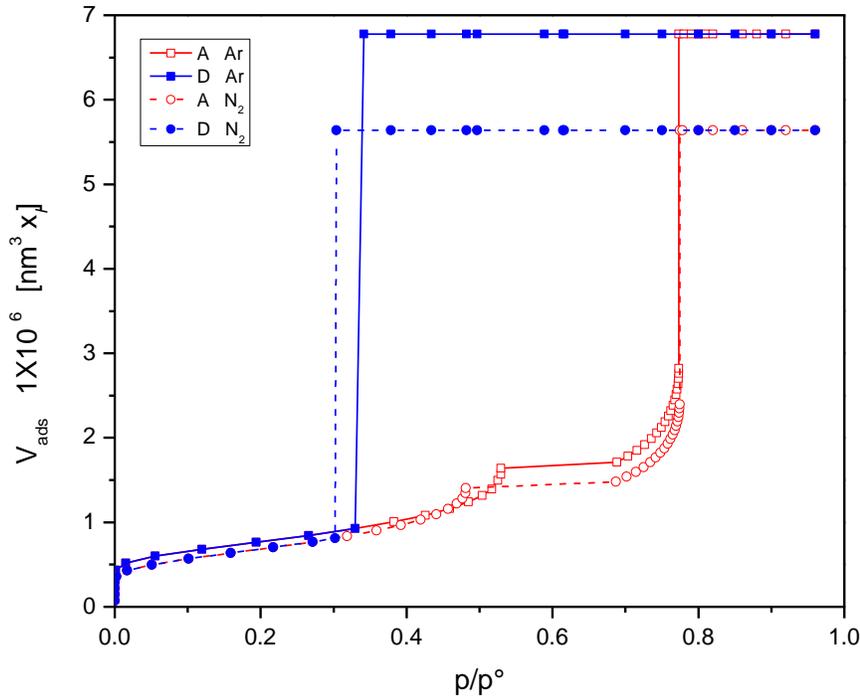


Figura 4.10 Isothermas ads-des de nitrógeno a 77.4 K y argón a 87.3 K en un poro tintero tipo oblato con dimensiones  $a$ : 16 nm y  $c$ : 8 nm conectado a enlaces con radio de 2 nm. ( $x_l$ : N<sub>2</sub> o Ar). Las figuras huecas en color rojo indican adsorción y en azul con figuras llenas la desorción.

## 4.5 EFECTO DE LA CURVATURA EN LA TENSIÓN SUPERFICIAL

Se sabe que la tensión superficial depende de la curvatura a través de la ecuación de Young-Laplace (ec. 20). El incremento de la curvatura  $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$  ocasiona un decremento en la tensión superficial ( $\sigma$ ). La curvatura es inversamente proporcional al tamaño del radio por lo que resulta interesante analizar la condensación y evaporación capilar en los enlaces cercanos a  $\sim 2$  nm. Para este análisis se propone reducir la magnitud de la tensión superficial aproximadamente un 30%, basando este valor en los resultados de la ecuación de Tolman (Tolman, 1949) presentados en la Tabla 6.

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + \frac{2\delta}{r}}$$

donde  $\sigma_0$  es la tensión superficial de una superficie plana de separación entre dos fases de un sistema fluido de un componente,  $\sigma$  es la tensión superficial a la misma temperatura para la superficie de una gota del fluido de radio  $r$ .  $\delta$  se refiere a la distancia a la que se mide la nueva superficie, este valor se considera constante en un intervalo de tamaños de gota. La separación entre dos superficies está estrechamente relacionada con las distancias intermoleculares del líquido.

Tabla 6. Influencia de la curvatura en la tensión superficial del nitrógeno a 77.4K.

$r$ (nm)	$\sigma/\sigma_0$
10	0.93
8	0.92
6	0.89
4	0.85
2	0.74

De las Figuras 4.11 y 4.12, oblato y prolato respectivamente, se observa la contribución de la tensión superficial en los fenómenos de sorción. Si la tensión superficial disminuye la condensación capilar se retrasa, hablando de presión relativa, es decir ocurre a una  $p/p^\circ$  mayor. También, al disminuir  $\sigma$  la desorción ocurre a una presión relativa mayor, este valor se próxima al reportado como punto de ebullición de  $N_2$  a 77.4K  $\sim 0.42$  en presión relativa, se explica que esta presión relativa es casi independiente de la naturaleza del adsorbente poroso, por lo que experimentalmente a 0.42 “casi” todo el nitrógeno desorbe (Thommes, y otros, 2015). El valor de  $p/p^\circ$  incrementa para la adsorción un 16% en comparación a la presión relativa al considerar la tensión superficial del líquido. En desorción un 30%, aproximadamente.

Para fines prácticos, no se evaluó este efecto en la cavidad, justificando el hecho en que la cavidad posee un tamaño mucho mayor al tamaño del enlace,

por lo que la tensión superficial influye con mayor impacto en el enlace. Sin embargo, se debe tener cuidado al interpretar los resultados de este capítulo, pues la cavidad propuesta en este trabajo posee una curvatura no constante, motivo por el cual se debe especular que la tensión superficial será variante a lo largo de la cavidad.

Cualitativamente, cuando la curvatura aumenta la tensión superficial disminuye, empleando los resultados del CAPÍTULO 3, podemos casi afirmar que en las zonas críticas del oblato ( $\theta = \pi/2$ ) y del prolato ( $\theta = \pi$ ), donde existe mayor curvatura, la tensión superficial será menor lo que conducirá a un retraso de la condensación capilar y aumento en la evaporación capilar, en términos de presión relativa.

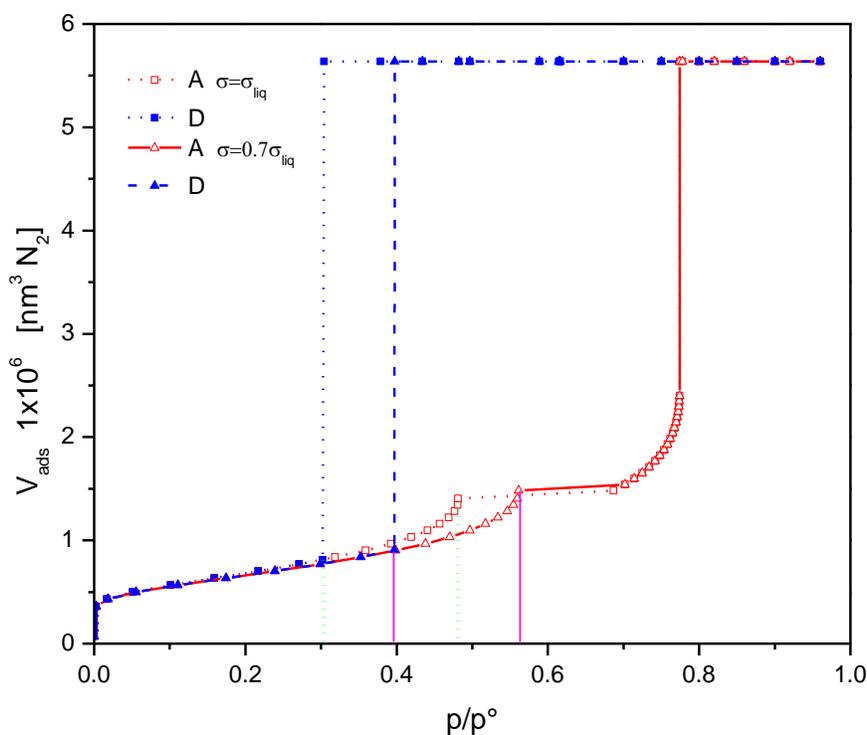


Figura 4.11 Cavidad oblato ( $a$ : 16 nm y  $c$ : 8 nm) conectada a un enlace de radio 2 nm, adsorción-desorción comparando el valor de tensión superficial utilizado. Los cuadros representan las curvas con tensión superficial del líquido y los triángulos utilizando solo el 70% de ese valor. La línea en rosa indica la presión de condensación y evaporación capilar cuando  $\sigma = \sigma_{liq}$  y en verde cuando  $\sigma = 0.7\sigma_{liq}$ .

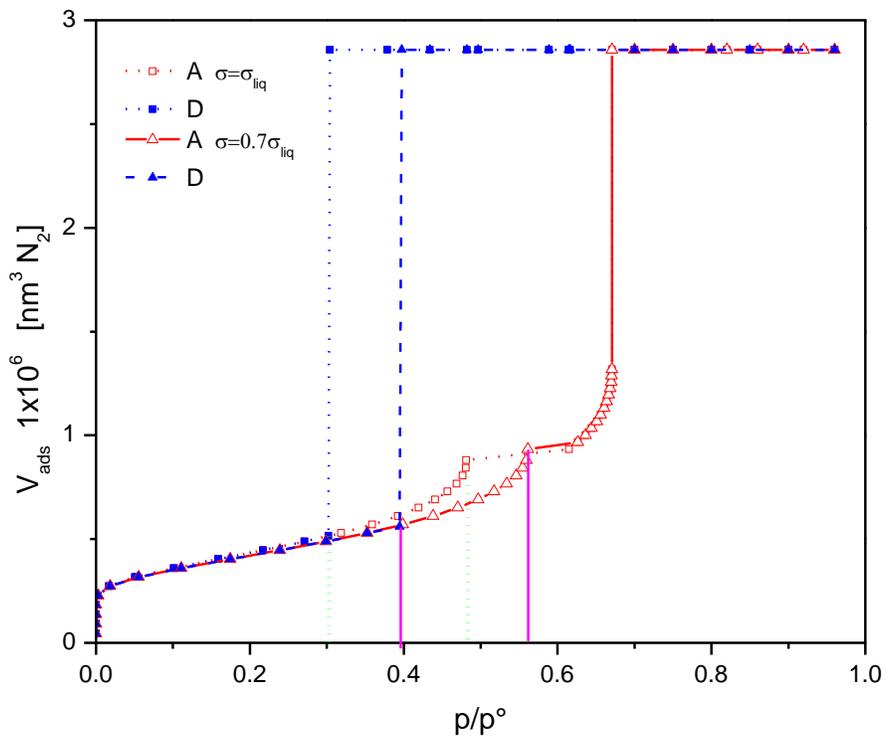


Figura 4.12 Cavity prolato ( $a:8 \text{ nm}$  y  $c: 16 \text{ nm}$ ) con enlace de tamaño de radio  $2 \text{ nm}$ . La línea en rosa indica la presión de condensación y evaporación capilar cuando  $\sigma = \sigma_{\text{liq}}$  y en verde cuando  $\sigma = 0.7\sigma_{\text{liq}}$ .

---

## CONCLUSIONES

### a) Condensación capilar

- Del análisis de las primeras derivadas del potencial de adsorción y la curvatura, se encontró que a espesores de capa adsorbida pequeños domina la contribución química del potencial, mientras que a espesores mayores domina la contribución mecánica del potencial.
- La adsorción en los poros elipsoidales toma lugar de manera diferente en cada región del poro: existen zonas más inestables mecánicamente, es decir, donde la curvatura sea mayor de acuerdo con el tipo de elipsoide. Esto se lista en el siguiente párrafo.
- De la evaluación de la curvatura como función de  $\theta$  y  $t$ , se halló que en los oblatos y prolatos la condensación capilar no inicia en las regiones del poro con el mismo ángulo  $\theta$ . En los oblatos este fenómeno ocurre cuando en los puntos sobre las paredes porosas se cumpla  $\theta = \pi/2$  y además se alcance el valor crítico del espesor de capa adsorbida ( $t$ ). En prolatos ocurre de manera similar, pero en  $\theta = \pi$ .
- De la comparación entre oblatos y prolatos, se concluye que los prolatos poseen mayor inestabilidad mecánica en el ángulo crítico, lo que provoca que la condensación capilar ocurra a presiones relativas menores, a pesar de tener la misma relación en dimensiones. Un efecto similar ocurre si existe una diferencia significativa entre las dimensiones de sus semiejes (es decir, cuando  $a \gg c$  para oblatos y  $c \gg a$  para prolatos); conforme alargamos uno de los semiejes del elipsoide ocurre un aumento en la inestabilidad mecánica (con relación a la curvatura), lo que conducirá a que el fenómeno de condensación se lleve a cabo a una presión relativa cada vez menor.

---

b) Poro tipo tintero

- El tamaño del enlace afecta el ciclo de histéresis y el tipo de condensación y evaporación capilar. Tamaños de cuellos pequeños dan como resultado bucles tipo H2(a) y condensación en el enlace antes que en la cavidad. Conforme incrementa el tamaño del enlace el tipo de bucle tiende a H1 y se llena espontáneamente de condensado capilar todo el sistema (cavidad y enlace a la misma presión relativa).
- La relación entre los tamaños cavidad – enlace y la condensación capilar, dependerá de la forma y dimensiones de la cavidad, entre mayor curvatura exista en la cavidad condensa espontáneamente todo el sistema a una presión relativa menor.
- Evaporación capilar, el fenómeno de bloqueo de poros puede representarse adecuadamente en un intervalo de tamaño de enlace mayor a 4 nm en diámetro, considerando que en radios cercanos a 2 nm la tensión superficial ocasionará un efecto significativo en los fenómenos de sorción.

---

## PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Con base en los resultados presentados en esta tesis se recomienda:

1. Plantear una ecuación para calcular la desorción en la cavidad elipsoidal, con la finalidad de descartar la suposición del proceso de bloqueo de poros en la evaporación capilar.
2. Interconectar un número de enlaces mayor a 1 a la cavidad elipsoidal, para comparar resultados con el poro tintero propuesto y evaluar el efecto de fenómenos cooperativos, tamaños y topología.
3. El efecto de la curvatura en la tensión superficial es indudable, un estudio que evalué el cambio de la tensión superficial en la cavidad de curvatura no constante (elipsoidal, en este caso) nos permitirá obtener resultados más aproximados a la realidad física.
4. Generar una distribución de tamaño de poro con las ecuaciones propuestas en este trabajo, para  $n$  poros en un medio poroso. Evaluar o comparar el modelo propuesto con una isoterma experimental, de ser posible.

---

## REFERENCIAS

- Balbuena, P., & Gubbins, k. (1994). The effect of pore geometry on adsorption behavior. *Elsevier*, 41-50.
- Bohlen, H., & Schoen, M. (2005). Effect of fluid-substrate attraction and pore geometry on fluid adsorption. *Journal of Chemical Physics*.
- Broekhoff, J., & Linsen, B. (1970). *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*. New York: Academic Press.
- Buchak, P., Crowdy, D. G., Stokes, Y. M., & Ebendorff-Heidepriem, H. (2015). Elliptical pore regularisation of the inverse problem for microstructured optical fibre fabrication. *J. Fluid Mech.*, 5-38.
- Carey, V. P. (1992). *Liquid-vapor phase-change phenomena*.
- Chew, T.-L., Ahmad, A., & Bhatia, S. (2010). Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). *ELSEVIER, Advances in Colloid and Interface Science*, 43-57.
- Coasne, B., Galarneau, A., Pellenq, R., & Di Renzo, F. (2013). Adsorption, intrusion and freezing in porous silica: the view from the nanoscale. *Chem. Soc. Rev.*, 4141-4171.
- Cohan, L. (1944). Hysteresis and the Capillary Theory of Adsorption of Vapors. *American Chemical Society*.
- Collins, F., & Sanjayan, J. (2010). Prediction of capillary transport of alkali activated slag cementitious binders under unsaturated conditions by elliptical pore shape modeling. *J Porous Mater*, 435-442.
- García Sánchez, M., de la Luz, V., Coahuila Hernández, M., Rojas Gonzáles, F., Tello Solís, S., & Campero, A. (2011). Effects of the structure of entrapped substituted porphyrins on the textural characteristics of silica networks. *Elsevier, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172-181.
- Gatica, S., Calbi, M., Diehl, R., & Cole, M. (2008). Review: Novel Physics of Gases Near Carbon Nanotubes and Buckyballs. *J Low Temp Phys*, 152: 89-107.
- Gor, G., & Neimark, A. (2010). Adsorption-Induced Deformation of Mesoporous Solids. *Langmuir, American Chemical Society*, 13021-13027.
- He, Y., & Seaton, N. (2005). Monte Carlo Simulation and Pore-Size Distribution Analysis of the Isothermic Heat of Adsorption of Methane in Activated Carbon. *Langmuir*, 8297-8301.
- Hye-Young, K., Gatica, S., Stan, G., & Cole, M. (2009). Effects of substrate relaxation on adsorption in pores. *J Low Temp Phys*, 156: 1-8.
- Kowalczyk, P., Jaroniec, M., Kaneko, K., Terzyk, A., & Gauden, P. (2005). Improvement of the Derjaguin-Broekhoff-de Boer Theory for the Capillary Condensation/Evaporation of Nitrogen in Spherical Cavities and Its Application for the Pore Size Analysis of Silicas with Ordered Cage-like Mesopores. *Langmuir*, 21,10530-10536.
- Lee, J., Kim, J., & Hyeon, T. (2006). Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. *Advanced Materials*, 2073-2094.

- 
- Liang, C., Li, Z., & Dai, S. (2008). Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification. *Nanostructured Carbon*, 3696-3717.
- Mayagoita, V., & Kornhauser, I. (1980). Potencial de adsorción y capilaridad. *VI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería*, (págs. 225-229).
- Monson, P. A., & Myers, A. L. (2002). Adsorption in porous materials at high pressure: Theory and Experiment. *Langmuir*, 10261-10273.
- Morishige, K., & Shikimi, M. (1998). Adsorption hysteresis and pore critical temperature in a single cylindrical pore. *Journal of Chemical Physics*, 7821-7824.
- Neimark, A., & Ravikovitch, P. (2001). Capillary condensation in MMS and pore structure characterization. *Elsevier*, 697-707.
- Neimark, A., & Ravikovitch, P. (2002). Experimental Confirmation of Different Mechanisms of Evaporation from Ink-Bottle Type Pores: Equilibrium, Pore Blocking, and Cavitation. *Langmuir*, 9830-9837.
- Peterca, M., Percec, V., Dulcey, A., Nummelin, S., Korey, S., Ilies, M., & Heiney, P. (2006). Self-Assembly, Structural, and Retrostructural Analysis of Dendritic Dipeptide Pores Undergoing Reversible Circular to Elliptical Shape Change. *American Chemical Society*, 6713-6720.
- Peterson, B., Gubbins, K., Heffelfinger, G., Marini, U., Marconi, B., & van Swol, F. (1988). Lennard-Jones fluids in cylindrical pores: Nonlocal theory and computer simulation. *American Institute of Physics*, 6487-6500.
- Ponce, M., Domínguez, A., Esparza, J., Kornhauser, I., & Rojas, F. (2011). Thermodynamic Study of Nucleation Effects on Vapor-Liquid Transitions Occurring in Porous Substrates. *Top Catal*, 114-120.
- Puibasset, J. (2006). Influence of surface chemical heterogeneities on adsorption/desorption hysteresis and coexistence diagram of metastable states within cylindrical pores. *Journal of Chemical Physics*, 125, 074707.
- Ravikovitch, P., Haller, G., & Neimark, A. (1998). Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 203-226.
- Ravikovitch, P., & Neimark, A. (2002). Density Functional Theory of Adsorption in Spherical Cavities and Pore Size Characterization of Templated Nanoporous Silicas with Cubic and Three-Dimensional Hexagonal Structures. *Langmuir*, 1550-1560.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). *Adsorption by powders and porous solids*. Academic Press.
- Samios, S., Stubos, A., & Kanellopoulos, N. (1997). Determination of Micropore Size Distribution from Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Experimental CO<sub>2</sub> Isotherm Data. *Langmuir*, 2795-2802.
- Sarkisov, L., & Monson, P. (2001). Modeling of Adsorption and Desorption in Pores of Simple Geometry Using Molecular Dynamics. *Langmuir*, 7600-7604.
- Stock, N., & Biswas, S. (2011). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*, 933-969.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of
-

- 
- surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*, 87(9-10), 1051-1069.
- Thommes, M., Morell, J., Cychosz, K., & Fröba, M. (2013). Combining Nitrogen, Argon, and Water Adsorption for Advanced Characterization of Ordered Mesoporous Carbons (CMKs) and Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs). *Langmuir*, 14893-14902.
- Tolman, R. C. (1949). The Effect of Droplet Size on Surface Tension. *Chemical Physics*, 333-337.
- Toso, J., Oliveira, J., Soares Maia, D., Cornete, V., López, R., Azevedo, D., & Zgrablich, G. (2013). Effect of the pore geometry in the characterization of the pore size distribution of activated carbons. *Springer Science: Adsorption*, 601-609.
- Ustinov, E. A. (2009). Modeling of N<sub>2</sub> Adsorption in MCM-41 Materials: Hexagonal Pores versus Cylindrical Pores. *Langmuir*, 7450-7456.
- Ustinov, E., Do, D., & Jaroniec, M. (2005). Equilibrium Adsorption in Cylindrical Mesopores: A Modified Broekhoff and de Boer Theory versus Density Functional Theory. *J. Phys. Chem.*, 109, 1947-1958.
- Vishnyakov, A., & Neimark, A. (2003). Monte Carlo Simulation Test of Pore Blocking Effects. *Langmuir*, 3240-3247.
- Vishnyakov, A., Ravikovitch, P., & Neimark, A. (1999). Molecular Level Models for CO<sub>2</sub> Sorption in Nanopores. *Langmuir*, 8736-8742.
- Winkler, A., Wilms, D., Virnau, P., & Binder, K. (2010). Capillary condensation in cylindrical pores: Monte Carlo study of the interplay of surface and finite size effects. *Journal of Chemical Physics*.
- Yang, C.-M., Lin, C.-Y., Sakamoto, Y., Huang, W.-C., & Chang, L.-L. (2008). 2D-Rectangular c2mm mesoporous silica nanoparticles with tunable elliptical channels and lattice dimensions. *The Royal Society of Chemistry*, 5969-5971.
- Zeng, Y., Fan, C., Do, D., & Nicholson, D. (2014). Evaporation from an Ink-Bottle Pore: Mechanisms of Adsorption and Desorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 15467-15474.

---

## ANEXO A

### POTENCIAL DE ADSORCIÓN CAVIDAD ELIPSOIDAL

Aquí se explica el desarrollo de la solución de las ecuaciones propuestas en la metodología de la sección 2.1, recordando la ecuación 48

$$F(t) = -\kappa \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\rho=\rho_{elip}}^{\infty} \frac{\rho^2 \sin \theta d\rho d\theta d\phi}{(\rho^2 + P^2 + 2\rho P \cos \theta)^3}$$

donde

$$P = \left[ ((a-t) \sin \theta)^2 + ((c-t) \cos \phi)^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$\rho_{elip} = [a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta]^{\frac{1}{2}}.$$

La integración de esta ecuación se resuelve analíticamente para las variables  $\rho$ ,  $\phi$ ; obteniendo una expresión para el potencial en función del espesor de la capa adsorbida ( $t$ ) y el ángulo colatitud ( $0 \leq \theta \leq \pi$ ) del elipsoide,

$$\begin{aligned} \frac{F(t,\theta)}{RT} = & -423.62nm^3 \left\{ \frac{\pi^2 \csc \theta^4 (2 + \cos 2\theta)}{2\sqrt{2} \omega^{3/2}} - \right. \\ & \frac{1}{4} \pi \csc \theta \left[ \frac{2\sqrt{2}(2 + \cos 2\theta) \csc \theta^3 \tan^{-1} \left[ \cot \theta + \frac{\sqrt{2}\rho_{elip} \csc \theta}{\omega^{\frac{1}{2}}} \right]}{\left( \omega + 2\sqrt{2}\omega^{\frac{1}{2}}\rho_{elip} \cos \theta + 2\rho_{elip}^2 \right)^2 \left( \omega^{3/2} + 4\sqrt{2}\omega^{\frac{1}{2}} \cos \theta + 8\rho_{elip} \cos 2\theta \right)} + \right. \\ & \left. \left. \left( \frac{2(2 + \cos 2\theta) \csc \theta^2 \left( \sqrt{2} \cos \theta \omega^{\frac{1}{2}} + 2\rho_{elip} \right)}{\omega \left( \omega + 2\sqrt{2}\omega^{\frac{1}{2}}\rho_{elip} \cos \theta + 2\rho_{elip}^2 \right)} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad A.1$$

donde

$$\omega = (2t^2 + a^2 + c^2 - 2t(a+c) + (2t-a-c)(a-c) \cos 2\theta).$$

Con la ecuación A.1 se calcularon los valores del potencial de adsorción a cada espesor de capa adsorbida dada, integrando numéricamente a  $F(t, \theta)$  en un

intervalo de  $\theta$  en  $[0, \pi]$ . Con estos valores se obtienen los resultados de la sección 3.1, después de calcular la primera derivada del potencial numéricamente. Consiguiendo resultados como los mostrados en la Tabla A.1.

*Tabla A.1 Resultados del potencial de adsorción y su primera derivada para el caso específico de un oblato de dimensiones a: 16 nm y c: 8 nm.*

$t$ (nm)	$F(t)/RT$	$F'(t)/RT$			
0.00	-5.5612E+44	1.11E+46	2.35	-0.0233	0.0268
0.05	-1790.7000	5.56E+45	2.40	-0.0220	0.0247
0.10	-225.7830	17232.4580	2.45	-0.0208	0.0228
0.15	-67.4542	1970.9890	2.50	-0.0197	0.0211
0.20	-28.6841	526.5490	2.55	-0.0187	0.0196
0.25	-14.7993	200.5586	2.60	-0.0177	0.0182
0.30	-8.6282	93.2638	2.65	-0.0169	0.0169
0.35	-5.4729	49.3587	3.15	-0.0107	0.0088
0.40	-3.6924	28.6170	3.35	-0.0092	0.0070
0.45	-2.6112	17.7586	3.40	-0.0088	0.0066
0.50	-1.9165	11.6170	3.45	-0.0085	0.0062
0.95	-0.2959	0.9060	3.50	-0.0082	0.0059
1.00	-0.2553	0.7404	3.55	-0.0079	0.0056
1.05	-0.2219	0.6112	3.60	-0.0076	0.0053
1.10	-0.1942	0.5092	3.65	-0.0074	0.0050
1.15	-0.1710	0.4277	3.70	-0.0071	0.0048
1.20	-0.1514	0.3620	3.75	-0.0069	0.0046
1.25	-0.1348	0.3086	3.80	-0.0067	0.0043
1.30	-0.1206	0.2647	3.85	-0.0065	0.0041
1.35	-0.1083	0.2284	4.00	-0.0059	0.0036
1.40	-0.0977	0.1982	4.50	-0.0045	0.0023
2.00	-0.0361	0.0497	4.55	-0.0043	0.0022
2.05	-0.0337	0.0452	4.60	-0.0042	0.0021
2.10	-0.0316	0.0412	4.65	-0.0041	0.0020
2.15	-0.0296	0.0376	4.70	-0.0040	0.0020
2.20	-0.0278	0.0345	4.75	-0.0039	0.0019
2.25	-0.0262	0.0316	4.80	-0.0038	0.0018
			4.85	-0.0038	0.0017

En los resultados de la Tabla A.1 se observa una disminución del cambio potencial de adsorción en función del incremento de espesor de capa adsorbida. Esto significa que una molécula en la interfase líquido – vapor experimenta mayor atracción hacia las paredes del poro cuando la capa adsorbida posee un espesor de valor mínimo y a medida que aumenta el espesor, la magnitud de las fuerzas atractivas disminuye.

---

## **ANEXO B**

### **CURVATURA DE LA INTERFASE LÍQUIDO-VAPOR EN UNA CAVIDAD ELIPSOIDAL**

La primera derivada de la curvatura de la interfase L – V y la del potencial de adsorción se requieren para obtener el punto de condensación capilar, como lo describe la ecuación 9:

$$-\frac{dF(t)}{dt} = 2\sigma v' \frac{dH(t)}{dt}$$

En el anexo A se explica la forma de calcular la derivada del potencial. En esta sección se expresa la forma analítica de la primera derivada de la curvatura, para poder obtener el espesor crítico ( $t_c$ ) de la condensación capilar y así calcular las coordenadas de presión relativa y volumen adsorbido, ( $p/p^\circ, V_{ads}$ ) del proceso de adsorción. Recordando la ecuación 51,

$$H(\theta, t) = \frac{(c-t)[3(a-t)^2 + (c-t)^2 + ((a-t)^2 - (c-t)^2) \cos 2\theta]}{\sqrt{2}(a-t)[(a-t)^2 + (c-t)^2 + ((a-t)^2 - (c-t)^2) \cos 2\theta]^{\frac{3}{2}}}$$

Derivando respecto a  $t$ , se obtiene una ecuación de la curvatura en función del ángulo  $\theta$  y del espesor de capa adsorbida  $t$ :

$$\begin{aligned} \frac{dH(\theta, t)}{dt} &= \frac{(c-t)(-2\xi)}{\sqrt{2}(a-t)[(a-t)^2 + (c-t)^2 + ((a-t)^2 - (c-t)^2) \cos 2\theta]^{\frac{3}{2}}} - \\ &\frac{3(c-t)(-2(a-t) - 2(c-t) + (-2(a-t) + 2(c-t)) \cos 2\theta)(\xi)}{2\sqrt{2}(a-t)[(a-t)^2 + (c-t)^2 + ((a-t)^2 - (c-t)^2) \cos 2\theta]^{\frac{5}{2}}} - \\ &\frac{\xi}{\sqrt{2}(a-t)[(a-t)^2 + (c-t)^2 + ((a-t)^2 - (c-t)^2) \cos 2\theta]^{\frac{3}{2}}} + \\ &\frac{(c-t)(\xi)}{\sqrt{2}(a-t)^2[(a-t)^2 + (c-t)^2 + ((a-t)^2 - (c-t)^2) \cos 2\theta]^{\frac{3}{2}}} \end{aligned} \quad \text{B.1}$$

donde  $\xi = 3(a-t)^2 + (c-t)^2 + ((a-t)^2 - (c-t)^2) \cos 2\theta$

Con la ecuación 51, se puede evaluar el comportamiento de la curvatura de la interfase a distintos ángulos en el intervalo de 0 a  $\pi$  con  $a, c$  y  $t$  constantes, mostrando los resultados en la Figura B.1.

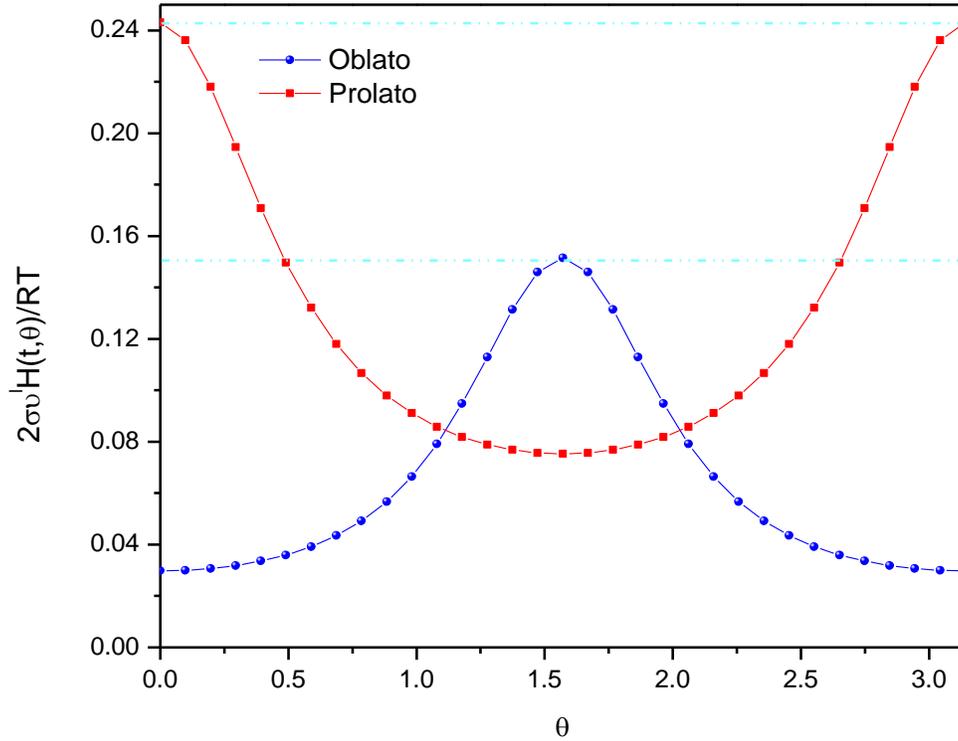


Figura B.1 Curvatura de la interfase líquido – vapor en una cavidad elipsoidal oblató ( $a: 16 \text{ nm}$  y  $c: 8 \text{ nm}$ ) y prolato ( $a: 8 \text{ nm}$  y  $c: 16 \text{ nm}$ ) a espesor de capa adsorbida constante.

La figura B.1 indica que en el oblató la curvatura alcanza un máximo en  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , en tanto que, en el prolato, en  $\theta = 0 = \pi$ . También es importante destacar que el valor numérico alcanzado en estos valores máximos es distinto para cada tipo de elipsoide. Por ejemplo, en la última figura se observa que el máximo de curvatura en el prolato es mayor al correspondiente al oblató.

Ahora, si consideramos que el espesor  $t$  no es constante, podemos dar un valor al ángulo entre 0 y  $\pi$ , y obtener una descripción de la curvatura como la mostrada en la Figura B.2,

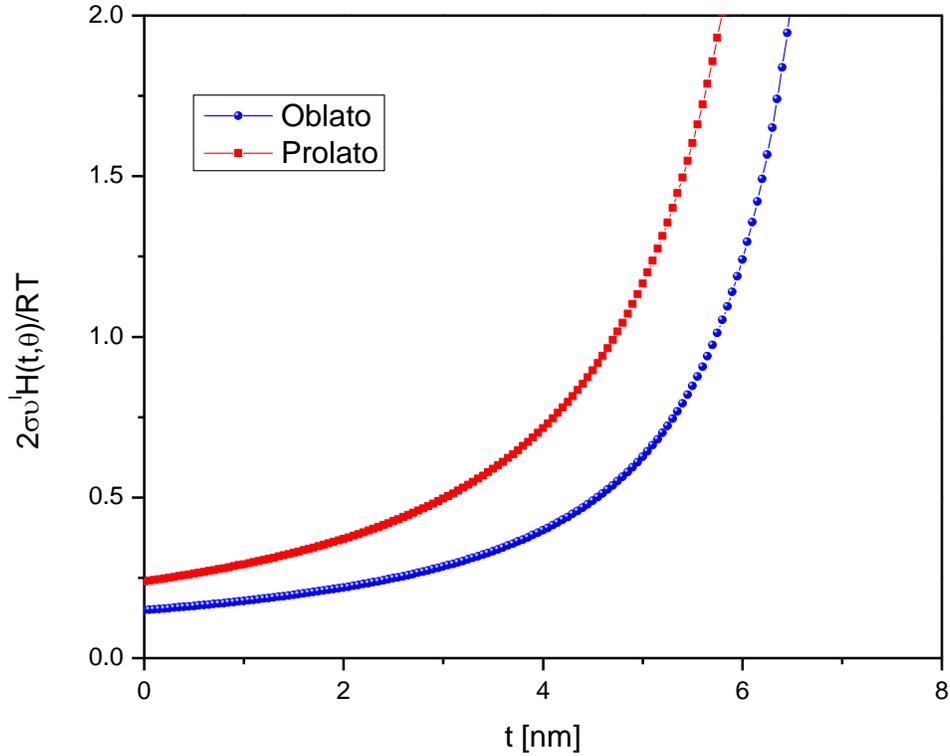


Figura B.2 Curvatura de la interfase líquido – vapor a ángulo  $\theta$  constante en una cavidad elipsoidal oblató ( $a: 16 \text{ nm}$ ,  $c: 8 \text{ nm}$  y  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ) y prolato ( $a: 8 \text{ nm}$ ,  $c: 16 \text{ nm}$  y  $\theta = 0 = \pi$ ).

De la figura anterior se observa que el valor de la curvatura crece a medida que el espesor de la capa adsorbida incrementa. De esta forma, empleando la ecuación B.1 se obtienen los resultados de la sección 3.1 – 3.2, variando el valor de capa adsorbida ( $t$ ) para cada ángulo  $\theta$ .

La condensación capilar se ejemplifica en la Figura B.3, descrita en la ecuación 9, “cuando el negativo de la derivada del potencial de adsorción es directamente proporcional al valor de la derivada de la curvatura, inicia la condensación capilar y el llenado del poro ocurre espontáneamente”. Es importante notar que las derivadas del prolato intersecan a un espesor menor que las del oblató, esto puede ser atribuido al valor mayor de curvatura que presenta el prolato.

Con las ecuaciones A.1 y B.1 se calculan los puntos de condensación capilar de la cavidad elipsoidal mostrados en los capítulos 3 y 4.

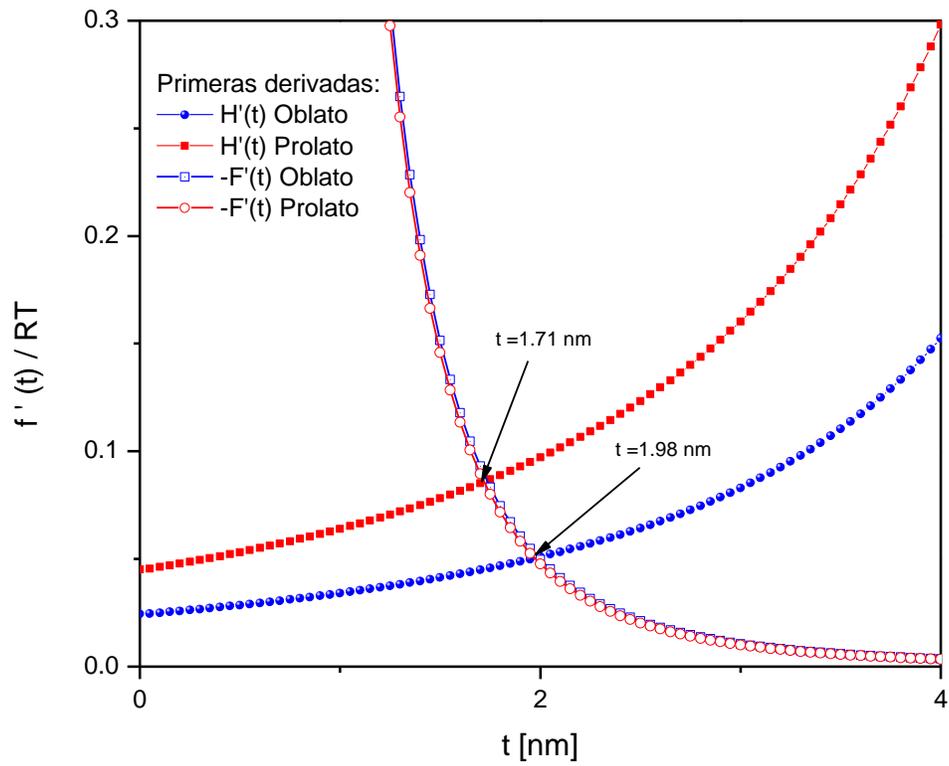


Figura B.3 Puntos de condensación capilar en la cavidad elipsoidal oblató ( $a: 16$  nm,  $c: 8$  nm y  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ) y prolato ( $a: 8$  nm,  $c: 16$  nm y  $\theta = 0 = \pi$ ), cuando el negativo de la primera derivada del potencial es directamente proporcional a la derivada de la curvatura.