



Universidad Nacional de San Luis
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales
Departamento de Física

Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte.

Tesis para optar al Grado de Doctor en Física

Aspirante: Lic. Raúl Horacio López.
Asesor Científico: Dr. Jorge Andrés Zgrablich.
Co-Asesor Científico: Dra. Ana María Vidales.

San Luis, Argentina.

2004

*Este trabajo, un humilde tributo a la imaginación,
está dedicado a:*

Papá, Estela y Malena

Negro y Norma

Y a la "Ani".

Agradecimientos:

- A mis compañeros y amigos desde que ingresamos a cursar la Licenciatura en Física en la UNSL allá por el año 1990, Roly y Andrea, con los que conté en todo momento, compartiendo y concretando sueños y objetivos en común.
- A un “Grupo” de Amigos que hacen del trabajo un lugar realmente placentero, en donde hemos compartido un sinnúmero de alegrías y en donde también hemos ahogado las penas, cosas para la que nada mejor que los amigos. Y estoy seguro que a pesar de TODO, nuestra pasión por el trabajo, por la docencia y la amistad nos mantendrá unidos para seguir creciendo y disfrutando la vida : Marcelo y Valeria, Fernando, Daniel, Víctor, Sergio, Félix, Charly, Pepe, Chelco, Valeria C., Karim y Mónica, José, Diego, Rodolfo y Cristina, Vitucho, Federico y Moira, y por supuesto a Ana V. De más está decir que este agradecimiento lo hago extensivo a sus respectivas familias, con los que hemos compartido tantos buenos momentos.
- A “Usted” Giorgio, que es el gran responsable de haber formado este excelente Grupo Humano, le agradezco el haberme dirigido en este trabajo, como así también su paciencia, permanente aliento, buenos consejos y apoyo.
- A los cuates de México, Fernando, Isaac, Mireya, Armando, Picón, Marcos, Mildred, Salomón, Jesús (Salomoncito) y Carlos por su inmensa hospitalidad y por haberme enseñado su impresionante país. Y por supuesto a sus respectivas familias.
- A los Profesores Nieves López y Esteban Zakowicz, con los que disfruté enormemente todos estos años de docencia.
- A mis Amigos, que me han acompañado en las buenas y malas desde que llegué a San Luis, hace ya más de veinticinco años.
- Al Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales de la Universidad Nacional de San Luis y al CONICET, instituciones que hicieron posible este trabajo.
- A toda mi Familia: Estela, Papá y Malena; Norma y Negro; Totó y Porota; Silvia, Pepe, Esteban, Gaba y Laura; Mariasu, Tachi, Juan Pablo, Santiago, Paula y Agustín; a quienes les debo lo que soy.

Índice

1 - Introducción	1
1.2 – Objetivos Principales.....	2
1.3 – Plan de Trabajo	4
2 - Morfología y formación de un Medio Poroso.....	6
2.1 – ¿Qué es un medio Poroso?.....	6
2.2 – Parámetros macroscópicos.....	6
2.2.1 – Porosidad.....	6
2.2.2 – Área Superficial Específica.....	7
2.2.3 – Tortuosidad.....	8
2.3 – Parámetros microscópicos.....	8
2.3.1 – Poros	9
2.3.2 – Topología de la Estructura Porosa	10
2.4 – Clasificación de los poros según su tamaño	11
2.5 – Distribución de tamaños de poros	12
2.6 – Síntesis y Formación de Medios Porosos.....	13
2.6.1 – Empaquetamiento de partículas	13
2.6.2 – Procesos Sol - Gel.....	13
2.6.3 – Procesos de Activación	14
2.6.4 – Procesos Diagenéticos	14
2.7 – Heterogeneidades y longitudes de escala.....	15
2.8 – Correlaciones y percolación	16
2.9 – Sumario	17
3 – Adsorción en sólidos Mesoporosos.....	19
3.1 – Introducción.....	19

3.2 – La isoterma de adsorción.....	19
3.3 – Tipos de Isotermas de Adsorción	22
3.4 – Caracterización de sólidos mesoporosos a través de la adsorción física de gases. Métodos Macroscópicos	23
3.4.1 – <i>Introducción</i>	23
3.4.2 – <i>Condensación Capilar</i>	24
3.4.3 – <i>Termodinámica de Interfases Curvas – La ecuación de Young- Laplace</i>	25
3.4.4 – <i>La ecuación de Kelvin</i>	26
3.4.5 – <i>Relación de r_m con el tamaño de poro</i>	28
3.4.6 – <i>Histéresis asociada con la forma del poro</i>	29
3.4.7 – <i>Clasificación de los ciclos de histéresis</i>	36
3.4.8 – <i>Uso de la ecuación de Kelvin para calcular la distribución de tamaños de poros</i>	37
3.4.9 – <i>Procedimiento computacional</i>	39
3.4.10 – <i>¿ Qué rama usar ?</i>	42
3.4.11 – <i>Limitaciones de la ecuación de Kelvin</i>	44
3.5 – Métodos Microscópicos para la caracterización de sólidos mesoporosos	46
3.5.1 – <i>Teoría de la Densidad Funcional</i>	47
3.5.2 – <i>Simulación de Monte Carlo en el Gran Canónico</i>	48
3.5.3 – <i>Análisis de tamaño de poro usando DFT y simulación de Monte Carlo en el Gran Canónico</i>	48

4 – Modelos.....52

4.1 – Introducción.....	52
4.2 – Modelos continuos versus discretos	53
4.2.1 – <i>Modelos Unidimensionales</i>	54
4.2.2 – <i>Modelos de red</i>	55
4.3 – Modelo Dual de Sitios y Enlaces (DSBM).....	56
4.3.1 – <i>Efectos de Tamaño Finito</i>	65
4.3.2 – <i>Simulación de redes tridimensionales</i>	68
4.4 – Sumario	71

5 – Simulación de Fenómenos de Transporte en Estructuras Porosas Generadas Mediante el Modelo Dual75

5.1 – Introducción.....	75
5.2 – Simulación de Fenómenos de Transporte en Estructuras Porosas.....	76
5.2.1 – <i>Simulación de las Isotermas de Adsorción-Desorción</i>	78
5.2.2 – <i>Resultados y Discusión</i>	82
5.3 – Percolación Invasiva sobre redes correlacionadas	89
5.3.1 – <i>Introducción</i>	89
5.3.2 – <i>Modelo</i>	95
5.3.3 – <i>Resultados y Discusión</i>	98

6 – Métodos de Caracterización 104

6.1 – Introducción.....	104
6.2 – La Teoría de la Percolación.....	106
6.2.1 – <i>Bases Históricas</i>	106
6.2.2 – <i>Definiciones y umbrales de percolación</i>	107
6.3 – Métodos de caracterización y la teoría de percolación.....	111
6.3.1 – <i>Descripción de la Adsorción</i>	111
6.3.2 – <i>Descripción de la Desorción</i>	112
6.3.3 – <i>Resultados de las Simulaciones</i>	118
6.4 – Método de caracterización p^*	121
6.5 – Resultados Experimentales.....	126
6.6 – Conclusiones y Perspectivas Futuras	131

1

Introducción

1.1 Introducción

Los medios porosos desordenados se encuentran presentes tanto en nuestra vida diaria como en las diferentes ramas de la ciencia y tecnología, su característica fundamental como materiales es su singular estructura, la cual consiste de poros o huecos generalmente interconectados a manera de red dentro de una matriz sólida. Se los encuentra en disciplinas tan variadas como: la agricultura, la química, la medicina, la ciencia de materiales, la ingeniería del petróleo, etc. Solo se extrae cerca del 50% del petróleo de un pozo típico empleando técnicas convencionales¹. Como recuperar esta gran cantidad del vital combustible que permanece sin poder ser extraído constituye una área de investigación de gran relevancia. Sin embargo, los trabajos relacionados con el proceso de recuperación de petróleo, son sólo una pequeña fracción de una enorme y en continuo crecimiento, literatura sobre medios porosos. Estrechamente ligada al problema del petróleo residual, está el estudio de los reservorios de agua y la purificación de los que han sido contaminados. Los medios porosos también están presentes en diversos procesos industriales como: adsorbentes, soportes para catalizadores, tamices moleculares, membranas de filtración, aerogeles, espumas, etc. También hay materiales porosos cuya morfología y propiedades son de interés fisiológico como lo son: la piel, el cabello, los pulmones, etc.

Es por ello, que la *caracterización* de la estructura de los sólidos porosos y de los procesos que en ellos ocurren despierta gran interés tanto científico como económico, practicándose desde hace décadas su estudio experimental y teórico^{2, 34}. En los últimos años se ha agregado una herramienta más para atacar el problema de la caracterización de sistemas porosos, que es la simulación por computadora, la que nos permite abordar problemas de una complejidad años atrás inimaginable.

El estudio de esta clase de sistemas es importante, no solo por la necesidad de desarrollar nuevos métodos teóricos para comprender su comportamiento, sino también por su potencialidad en la aplicación a procesos de interés práctico⁵. A pesar de la intensa actividad en este campo durante las últimas dos décadas, aún hay aspectos importantes que necesitan ser resueltos y/o investigados en mayor profundidad, en particular:

- La conexión entre el origen (su historial de constitución) del medio poroso y sus propiedades morfológicas y topológicas.
- La manera en que la estructura del medio, el cual presenta por ejemplo correlaciones espaciales, afecta a las propiedades percolativas del sistema y al comportamiento de los exponentes críticos.
- El desarrollo de una metodología para obtener las propiedades morfológicas y topológicas a partir de datos experimentales (el problema de la caracterización del medio poroso).
- La forma en que estas propiedades afectan el comportamiento de fluidos en el medio.

El presente trabajo es un esfuerzo para contribuir al entendimiento de dichos fenómenos y la discusión de aplicaciones prácticas.

Por otro lado, en los últimos 10 años se ha producido un desarrollo impresionante de nuevos materiales porosos, especialmente mesoporosos. Tal avance fue catalizado por la síntesis de la familia de materiales mesoporosos M41S⁶, de los cuales el MCM-41 es, quizás, el miembro más conocido. Esta revolución en la fabricación de nuevos materiales mesoporosos también ha puesto en evidencia la necesidad de contar con modelos eficientes de adsorción que cubran el rango de tamaño de poros correspondientes a los mesoporos.

Por lo tanto, la caracterización de materiales mesoporosos, especialmente la determinación de la distribución de tamaños de poros a partir de datos experimentales, es un tema de gran importancia práctica que involucra el desarrollo de métodos experimentales, teóricos y de simulación por computadora. Algunos de los métodos experimentales, como NMR⁷ (Nuclear Magnetic Resonance), SAXS (Small-Angle X-Ray Scattering) y SANS (Small-Angle Neutron Scattering), requiere equipamiento sofisticado y

costoso, mientras que otros como la porosimetría y la adsorción-desorción de gases involucran el uso de aparatos mucho más simples y disponibles en varios laboratorios nacionales. Debido a esto, es de gran interés contar con un marco teórico que nos permita obtener, a partir del análisis de los experimentos de adsorción-desorción, información sobre la estructura del sistema poroso. Este problema, a pesar de todos los avances logrados, permanece aún abierto, en especial en el caso de medios porosos desordenados (amorfos). De hecho, es conocido que la forma y la extensión de los lazos de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción de diversos gases en materiales mesoporosos es influenciada por las diversas características del espacio poroso: la forma y tamaño de los poros, su distribución de tamaños y la interconectividad de la red porosa son algunas de las que han sido intensamente estudiadas.

Los métodos de caracterización comúnmente usados para obtener la distribución de tamaños de poros en materiales mesoporosos los podemos dividir en dos:

- Los llamados macroscópicos, los cuales están basados en conceptos termodinámicos y en la suposición de un cierto mecanismo de llenado del poro. La totalidad de estos métodos utiliza la ecuación de Kelvin (es decir, el método BJH⁸) para describir el fenómeno de la condensación capilar que se produce en el llenado de esta clase de sólidos.
- En contraste con los macroscópicos, existen métodos tales como la Teoría de la Densidad Funcional (DFT), la simulación de Monte Carlo (MC) y la Dinámica Molecular (MD), todos ellos formulados desde un punto de vista microscópico y con una descripción más realista del fenómeno de adsorción. Estos modelos están basadas en primeros principios bien establecidos de la Mecánica Estadística. Su gran desventaja es que demandan mucho tiempo de cálculo computacional, lo que los hace poco prácticos para el uso rutinario. Los tiempos de cálculo se vuelven prohibitivos para sólidos mesoporosos desordenados interconectados.

A partir de lo expuesto anteriormente es que nos hemos propuesto los siguientes objetivos:

1.2 Objetivos Principales

El presente trabajo tiene dos objetivos principales:

- a) Estudiar procesos que son afectados por la topología del medio poroso, en particular la adsorción-desorción y la percolación invasiva.

- b) Desarrollar un método de caracterización basado en isotermas experimentales y en la simulación del proceso de adsorción, tendiente a obtener la distribución de tamaño de poro de dichos materiales

1.3 Plan de Trabajo

En el Capítulo 2 describiremos un medio poroso definiendo sus parámetros macroscópicos y microscópicos, lo que nos permitirá clasificar a los materiales porosos según el tamaño de sus poros. Presentaremos las técnicas utilizadas en la actualidad para su caracterización, orientadas específicamente a la obtención de la distribución de tamaño de poro. El Capítulo 3 trata sobre los modelos a utilizar para representar un sólido poroso, se introducen los diversos modelos propuestos históricamente para su caracterización, en particular se dan las bases teóricas del Modelo Dual de Sitios y Enlaces. El Capítulo 4 trata sobre algunos los procesos fisicoquímicos más relevantes que ocurren en un sólido poroso, como:

- a) La adsorción-desorción de gases en sólidos mesoporos y las diferentes técnicas experimentales y de simulación por computadora que se utilizan para su caracterización, discutiéndose sus pro y contras y planteando la necesidad de un modelo que sea capaz de brindarnos información sobre la estructura de una muestra mesoporosa a partir de su isoterma de adsorción.

- b) La percolación invasiva de un medio poroso, un tema de gran interés por sus aplicaciones a la recuperación del petróleo.

En el Capítulo 5 presentaremos el modelo principal de este trabajo, que conduce a un método alternativo para calcular la distribución de tamaño de poros de sólidos mesoporosos y en el capítulo siguiente expondremos dicho método y cotejaremos nuestro modelo con diversos datos experimentales. Por último daremos las conclusiones y perspectivas futuras.

Referencias:

-
- ¹ Sahimi M. *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock*. VCH. (1995).
 - ² Gregg S. J. and Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Second Edition, Academic Press (1982).
 - ³ Rouquerol F., Rouquerol J. and Sing K. *“Adsorption by Powders and Porous Solids”*. Academic Press (1999).
 - ⁴ Dusastre Vincent. *“Pore Characterization”*. Nature **408**, 417 (2000).
 - ⁵ Davis Mark E. *“Ordered porous materials for emerging applications”*. Nature **417**, 821 (2002)
 - ⁶ Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. Nature **539**, 710 (1992)
 - ⁷ Strange J. H. , Rahman N. and Smith E. G. Physical Review Letters. **71**, 21, 3589 (1993)
 - ⁸ E. P. Barret, L. G. Joyner and P. H. Halenda. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 373 (1951)

2

Morfología y formación de un Medio Poroso.

2.1 ¿Qué es un Medio Poroso?

Podríamos definir a un medio poroso como aquel material compuesto por dos fases: una *matriz sólida* y en su interior un *sistema de huecos (poros)* que pueden o no estar interconectados entre sí. Estos últimos pueden tener geometrías, tamaños y topologías variadas, dependiendo del origen de su formación.

La *geometría* de un sistema poroso describe las formas y tamaños de sus poros como así también la rugosidad de la superficie.

Mientras que la *topología* nos dice el modo en que dichos poros están conectados entre sí. Uno de los conceptos más útiles para caracterizar la topología de un medio es el número de coordinación ζ , al que definiremos más adelante.

A continuación definamos ciertas cantidades útiles para describir la morfología de los materiales porosos, a las que dividiremos en macroscópicas y microscópicas. Las propiedades macroscópicas más importantes son la porosidad, el área superficial específica y la permeabilidad, entre otras. Para una descripción más detallada el lector puede consultar la Ref. [1].

2.2 Parámetros macroscópicos.

2.2.1 Porosidad

Quizás la propiedad más simple de un sistema poroso sea su porosidad ϕ , la cual se define como la fracción de su volumen ocupada por los poros. Es importante distinguir

entre esta porosidad y la *porosidad accesible* ϕ_A , la cual es la fracción de ϕ , a la que puede llegarse desde la superficie externa del sistema. Dependiendo del tipo de medio poroso, la porosidad puede variar desde prácticamente cero para metales y ciertas rocas volcánicas, hasta cerca de uno para aerogeles.

La porosidad de un sistema puede ser medida por diversos métodos. El más simple es el método directo, en el cual el volumen total del sistema es medido y posteriormente la muestra es compactada para remover todo el espacio poroso. Luego la diferencia de estos volúmenes nos da la porosidad total del sistema. Para medir la porosidad accesible el método más ampliamente utilizado es el llamado expansión de gas¹.

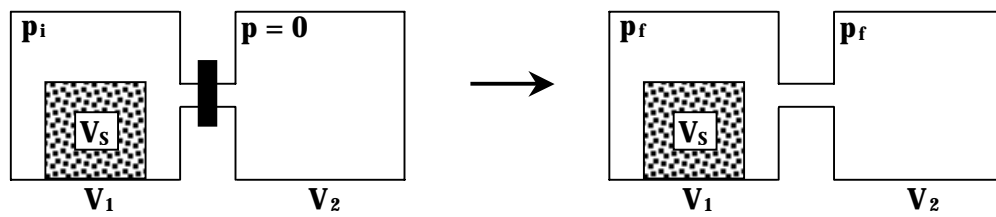


Figura 2-1: Esquema que muestra como se utiliza la expansión de un gas, para calcular ϕ_A .

En este método, la muestra porosa de volumen V_s , es encerrada en una cámara de volumen V_1 , con un gas a una dada presión p_i , como se observa en la Figura 2-1. Cuando se abre la válvula el gas se expande a la cámara vecina de volumen V_2 y la presión disminuye a p_f . Usando la ecuación de estado del gas ideal se llega a :

$$\phi_A = 1 - \frac{V_1}{V_s} - \frac{V_2}{V_s} \frac{p_f}{p_f - p_i} \quad (2.1)$$

Existen otros métodos experimentales para determinar la porosidad de un material que se pueden consultar en las referencias [2, 3].

2.2.2 Area Superficial Específica

El área superficial específica de un sólido, S_m es definida como el área intersticial de la superficie de los poros por unidad de masa[§] y es uno de los principales parámetros para evaluar la capacidad adsortiva de los sólidos. Varía desde unos pocos cm^2/gr para rocas, llega a valores de entre 600 y 1000 m^2/gr para aerogeles y alcanza valores de hasta 2000-3000 m^2/gr para carbones activados. Es difícil de imaginar, pero si pudiéramos dividir 7 gramos de aerogel de modo que su superficie interna quedara esparcida, esta ocuparía una

§ También se la define por unidad de peso o de volumen.

superficie equivalente a una cancha de fútbol reglamentaria**. Existen diversos métodos experimentales para determinar S_m los cuales pueden ser consultados en la Ref. [3].

2.2.3 Tortuosidad

La tercera característica importante de un medio poroso es la tortuosidad τ , la que es usualmente definida como la razón entre la longitud real que debe recorrer una partícula de fluido para unir dos puntos en el seno del medio poroso y la distancia en línea recta entre dichos puntos.

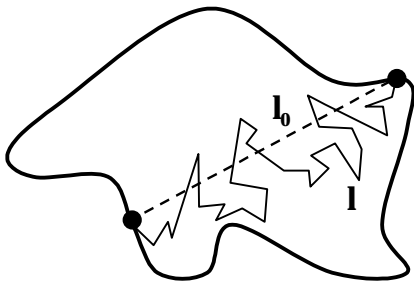


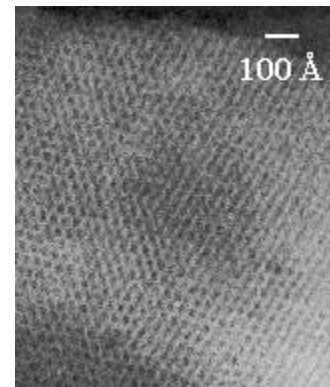
Figura 2-2: A partir de la figura, definimos la tortuosidad como: $\tau = l/l_0$. Como es de esperar, τ depende de ϕ . Si ϕ es muy baja, τ es muy grande. Generalmente τ no puede ser medido experimentalmente y en la mayoría de los modelos clásicos de flujo y transporte en medios porosos lo tratan como un parámetro ajustable.

2.3 Parámetros microscópicos.

La estructura microscópica de un medio poroso es un tema extremadamente difícil de tratar debido a las enormes irregularidades que se encuentran en la geometría de los poros y en la forma en que se conectan entre sí. Los trabajos recientes en este campo están ayudando a explicar y correlacionar varios fenómenos en medios porosos, aunque los mismos a veces resultan imperfectos y semi-cuantitativos.

Hablar del “diámetro” de un poro o de su “tamaño” es una simplificación que está muy lejos de la realidad, en donde los poros naturales de formas geométricas simples y regulares son la excepción. En años recientes, y en contraste a esto último, se han logrado sintetizar nuevos materiales porosos de geometrías muy simples*, en forma de cilindros, de esferas, etc.

* El ejemplo mas representativo es el MCM-41⁴, un material sintetizado en la década de los 90 que consiste de tubos de simetría hexagonal con tamaño de poros de entre 20 y 100 Å. A la derecha se observa una microfotografía de transmisión electrónica del MCM-41. Ref. [4].



** Medidas oficiales mínimas para partidos internacionales: Largo: 100m, ancho: 64m .

2.3.1 Poros

La prueba directa de la existencia de pequeños espacios vacíos en el interior de la materia es obtenida a partir de las fotografías tomadas a secciones del sólido con microscopios ópticos, electrónicos o de fuerza atómica, dependiendo del tamaño del poro. La Figura 2-3 muestra fotografías de diversos materiales en los que se puede apreciar su estructura porosa.

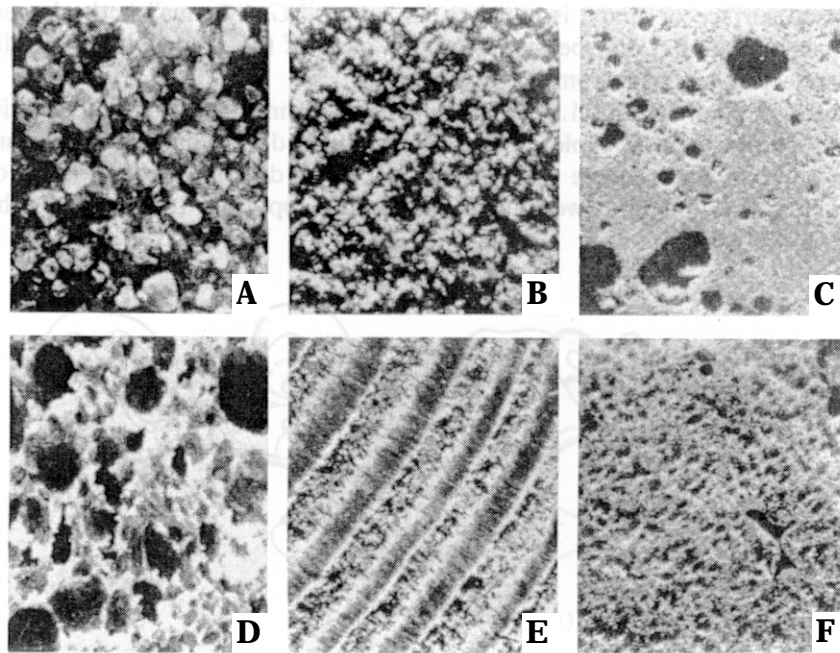


Figura 2-3: Ejemplos de materiales porosos naturales vistos con un microscopio electrónico (X10), (A) arena fina, (B) piedra arenisca, (C) piedra caliza, (D) pan de centeno, (E) madera, (F) sección de pulmón humano. Ref. 2.

Si se efectúa un examen cuidadoso de un medio poroso, es común encontrarse con dos tipos de entidades dentro de lo que usualmente denominamos poros. Ellas son las *cavidades*, donde reside la mayor parte de la porosidad del medio, y los *canales* o *gargantas*, que conectan a las cavidades entre sí. Para representar este intrincado espacio se asigna una dada geometría a las cavidades y otra a los canales. El esquema mas simple es suponer esferas para las cavidades y enlaces cilíndricos para los canales. En los modelos que se verán más adelante, las cavidades están representadas por los sitios o nodos de la red y las gargantas por los enlaces. En la Figura 2-4 se muestra un ejemplo de tal representación.

Todo el volumen de una cavidad porosa puede asignarse al nodo correspondiente o, alternativamente, puede repartirse entre sus enlaces. El primer modo de reparto es

comúnmente usado en el modelado de fenómenos de catálisis y sorción, mientras que la segunda opción es la más usada en los procesos de transporte de fluidos en medios porosos. Por supuesto, también existen modelos en los que tanto los sitios como los enlaces pueden tener un volumen asociado.

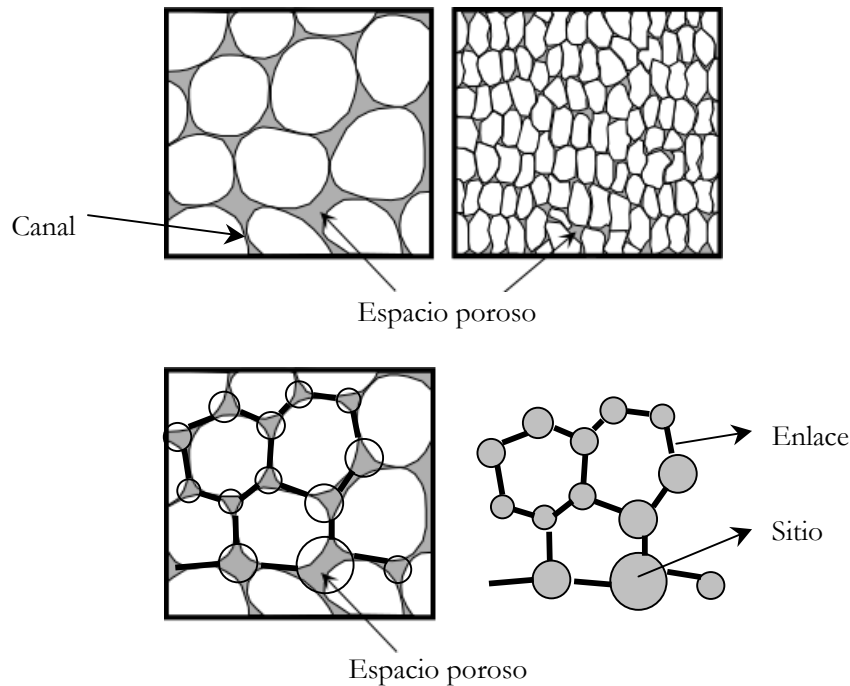


Figura 2-4: Representación esquemática del espacio poroso mediante sitios y enlaces. En la fila superior se observa una porción de un material poroso (derecha) y una ampliación de dicha estructura (izquierda). En la fila siguiente se muestra como se asocia el espacio poroso y los canales a los sitios y enlaces respectivamente.

2.3.2 Topología de la Estructura Porosa.

Como dijimos anteriormente, los poros se conectan entre sí formando redes, las que pueden llegar a ser de una complejidad asombrosa. Los parámetros que caracterizan la topología de estas redes son su dimensionalidad y su conectividad.

Podemos definir ahora la *conectividad* ξ como el número de canales que desembocan en una dada cavidad del medio. Para un espacio poroso regular como, por ejemplo, un arreglo cúbico de esferas, es fácil determinar ξ . Pero en una estructura irregular se debe definir un número de coordinación promedio, $\langle \xi \rangle$ que debe obtenerse sobre una muestra lo suficientemente grande. En el caso de medios microscópicamente desordenados pero macroscópicamente homogéneos, $\langle \xi \rangle$ será independiente del tamaño de la muestra. Además, las propiedades topológicas de los medios porosos son invariantes

bajo cualquier deformación del espacio poroso. A modo de ejemplo, la conectividad de las rocas sedimentarias puede variar desde 4 ó 5 hasta 15. Existen diversos métodos experimentales para medir la conectividad en un material poroso. Hoy en día, lo más popular es utilizar métodos indirectos, los que nos dan información estadística de la estructura del sistema. Mason⁵ y Seaton⁶ desarrollaron métodos para estimar $\langle \chi \rangle$ basados en experimentos de adsorción-desorción y modelos percolativos. Posteriormente Mason⁷ et al. extendieron el modelo para ser utilizado con datos de experimentos de intrusión de mercurio.

2.4 Clasificación de los poros según su tamaño : microporos, mesoporos y macroporos.

Como hemos visto anteriormente los sistemas porosos pueden ser de naturaleza muy diferente, lo que da lugar a que sus poros constituyentes presenten una variedad de formas y tamaños. De las diferentes dimensiones que caracterizan a un dado poro, es de especial interés su dimensión transversal w , es decir, el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre las placas en el caso de poros formados por planos paralelos. La importancia de conocer el tamaño de los poros radica en que las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro están fuertemente influenciadas por su tamaño. Una conveniente clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal w , fue propuesta originalmente por Dubinin⁸ y posteriormente adoptada oficialmente por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)⁹.

Tabla 2-1: Clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal w .

Dimensión transversal w	
Microporo	Menor a $\approx 20 \text{ \AA}$ §
Mesoporo	Entre $\approx 20 \text{ \AA}$ y $\approx 500 \text{ \AA}$
Macroporo	Mayores que $\approx 500 \text{ \AA}$

§ $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$

Esta clasificación se basa en las propiedades que presentan los diferentes poros de acuerdo a su dimensión w en los procesos de adsorción y que se manifiestan en las isothermas de adsorción, como será explicado en el próximo capítulo. Los límites de distinción entre los distintos tipos de poros son sólo aproximados ya que las propiedades

que presentan en el proceso de adsorción son dependientes de su geometría y de las características de la molécula que se adsorbe.

Si bien la mayoría de los materiales poseen las tres clases de poros en su red interna, es común referirse a materiales micro, meso o macroporosos. Con esta nomenclatura se da cuenta de que la porosidad de dicho material esta principalmente concentrada en una determinada zona del rango de poros. También es común en la literatura denominar sólido no poroso a aquel que no posee ni microporos ni mesoporos.

2.5 Distribución de tamaños de poros, PSD (Pore Size Distribution).

Dado que tanto las características que posee el fenómeno de adsorción como el de transporte de fluidos en el interior de un medio poroso están gobernadas por las dimensiones que tienen los poros que forman su estructura, es importante conocer la denominada “*función de distribución de tamaños de poros*” $f(w)$, la que nos brinda información sobre la abundancia de poros de un dado tamaño que existe en el material.

Actualmente, los métodos más utilizados para medir el tamaño de los poros son :

1. Experimentos de adsorción-desorción.
2. Porosimetría de Mercurio.
3. SAS (small-angle scattering).
4. NMR (nuclear magnetic resonance).

Cada uno de estos métodos posee su propio rango de aplicabilidad dado los límites que imponen los supuestos e hipótesis que adoptan. Más adelante examinaremos en detalle dichas limitaciones.

Los dos primeros han sido extensivamente probados y son técnicas experimentales de uso común en la mayoría de los laboratorios de caracterización, mientras que los dos últimos son técnicas más nuevas (y más costosas), que están demostrando ser muy útiles para caracterizar este tipo de materiales. Otra técnica que se ha empezado a utilizar es el STM-AFM¹⁰ (scanning tunneling and atomic force microscopies), que nos permite visualizar la sección del material poroso con una excelente definición, que llega a alcanzar en ciertos casos resolución atómica. Esta herramienta de caracterización adicional complementa la información obtenida a partir de las técnicas bien establecidas.

Debido a su bajo costo y accesibilidad, trabajaremos principalmente con las dos primeras técnicas, y como veremos en los capítulos siguientes, combinando estos datos experimentales junto con los que nos reporten nuestras simulaciones, servirán para diseñar un modelo híbrido de caracterización de materiales mesoporosos.

2.6 Síntesis y Formación de Medios Porosos.

Antes de continuar con la caracterización de los medios porosos es necesario, para un mayor entendimiento, conocer los procesos, tanto naturales como artificiales que llevan a su formación. Escapa a este trabajo dar una descripción detallada de los mecanismos involucrados en tales procesos por lo que solo nos limitaremos a nombrarlos y a describirlos brevemente. Entre los muchos que existen distinguiremos :

2.6.1 *Empaquetamiento de partículas*

Consiste en empaquetar partículas de diferentes formas y tamaños. Las fuerzas dispersivas y eléctricas son las que se encargan de mantener juntas a las partículas entre sí, dejando intersticios que constituyen el medio poroso. Son ejemplos de esta clase de materiales: el carbón globular, usado principalmente como filtro, unas arcillas especiales llamadas sepiolitas^{††} y bentonitas, las primeras son partículas en forma de aguja que son compactadas para ser usadas en la industria de los absorbentes y en la del petróleo y las últimas son partículas en forma de placas que se usan en el campo de los absorbentes domésticos.

2.6.2 *Procesos Sol - Gel*

En general, los procesos sol-gel involucran la transición de un sistema coloidal líquido (*sol*) a una fase sólida (*gel*). Aplicando esta técnica es factible construir cerámicas y vidrios de forma y tamaños variados como los óxidos derivados del proceso sol-gel, que son materiales con estructuras amorfas, no cristalinas, de tipo mesoporoso. Se componen de poros de diferentes formas y la amplitud de sus aplicaciones se extiende desde su uso como adsorbentes y catalizadores, hasta su utilización como fibras, películas y polvos monodispersos

^{††} Se las utiliza en la alimentación de animales de granja para mejorar la adsorción de nutrientes por parte del animal.

2.6.3 *Procesos de Activación*

Se los emplean principalmente en la fabricación de carbones activados (microporos). La activación es el proceso mediante el cual se logra desarrollar la extensa red de poros de un carbón activado, a partir de un material orgánico no poroso denominado precursor. Numerosos tipos de materiales son utilizados como precursores, siendo los más comunes: la madera, el carbón mineral, los carozos de frutos como las aceitunas, los duraznos, etc. La porosidad del material se obtiene al someter la muestra a un flujo de gas de elevada temperatura.

2.6.4 *Procesos Diagenéticos*

Los procesos naturales que durante millones de años han estado involucrados en la formación de por ejemplo, reservorios de agua, pozos de petróleos, etc., reciben el nombre de procesos diagenéticos. El modelado de procesos diagenéticos es actualmente un activo campo de investigación. El lector interesado puede consultar la Ref. [11]

También es habitual clasificar a los materiales porosos de acuerdo a su proceso de fabricación. En el campo de la síntesis y caracterización sobresalen 3 categorías de medios porosos: los tamices moleculares formados por óxidos, los carbones activados y los óxidos formados a partir del proceso sol-gel.

Dentro de los tamices encontramos tres clases principales: las zeolitas, los sólidos pilareados y los materiales M41S. Las zeolitas son materiales de tipo microporoso que consisten de un arreglo cristalino de aluminosilicatos con carga negativa. Estos óxidos pueden utilizarse como membranas que permiten la adsorción de moléculas de tamaño pequeño, como el agua y el metanol, y que excluyen otras de mayor tamaño como el benceno y el éter. Se caracterizan, además, por distribuciones de tamaño de poros angostas y por áreas superficiales y volúmenes de poros de magnitudes elevadas. Tienen un uso extendido en la industria petroquímica como catalizadores y adsorbentes. Los sólidos pilareados son materiales no cristalinos con poros de tipo micro y mesoporos y han probado su utilidad como adsorbentes y catalizadores. Se componen de capas formadas por óxidos, las cuales se encuentran separadas por medio de pilares de naturaleza inorgánica. El espaciamiento entre sus capas es variable y sus distribuciones son amplias y

abarcen una gran gama de tamaños, a diferencia de las zeolitas, que poseen distribuciones de tamaños estrechas.

Gracias a los avances tecnológicos es posible hoy en día fabricar un medio poroso prácticamente a la medida de la necesidad. Sin embargo, poco avance se ha logrado en el entendimiento de los mecanismos fisicoquímicos que ocurren en ellos en las diversas aplicaciones en las que son utilizados. Actualmente, un problema abierto es la adecuada caracterización y descripción de la estructura de estos materiales, lo que resulta un aspecto clave para entender y predecir las aplicaciones de los mismos.

2.7 Heterogeneidades y longitudes de escala.

El resultado de un dado fenómeno en un sistema poroso depende de las diversas longitudes de escala en donde el sistema es, o no, homogéneo. Por *homogéneo* nos referimos a un sistema en el que sus propiedades son independientes de su tamaño lineal. Cuando la inhomogeneidad persiste a diferentes longitudes de escala las propiedades del medio se vuelven fuertemente dependientes de la morfología del mismo. Como ejemplo consideremos un reservorio subterráneo de agua. En principio, la estructura del reservorio puede ser completamente determinada, es decir, podríamos llegar a medir sus características a diferentes longitudes de escala excavando alrededor de todo el reservorio. Obviamente esto en la práctica no es posible por lo que para describir los reservorios de agua o cualquier otro medio poroso es necesario combinar la información “determinística” que podemos llegar a obtener, junto con las inferencias indirectas, las que debido a la naturaleza del problema contienen elementos estocásticos y aleatorios.

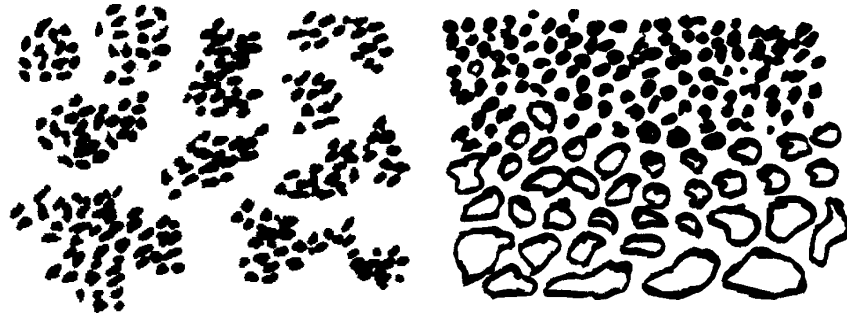
En las últimas dos décadas la física estadística de medios desordenados ha avanzado notablemente en el desarrollo de técnicas estocásticas para describir estructuras porosas. Dicho desarrollo se ha debido principalmente a que la información y los datos con respecto a la estructura de diversos medios porosos permanece aún incompleta.

En general, las heterogeneidades de una estructura porosa pueden ser descriptas a diferentes longitudes de escala:

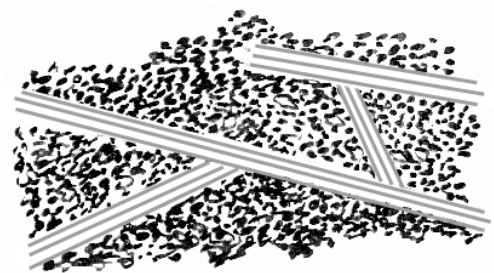
- i. Heterogeneidades *microscópicas*, se dan a nivel de los poros y son discernibles a través de experimentos de escátering o SEM (scanning electron microscopy). Para esto se debe seccionar la muestra en placas muy finas.



- ii. Heterogeneidades *macroscópicas*, ocurren a nivel de muchos poros. Ejemplo de estas puede ser un catalizador bimodal. Usualmente un reservorio de agua o petróleo presenta propiedades muy distintas dependiendo de la profundidad.



- iii. Heterogeneidades *megascópicas*, usualmente ocurren en reservorios subterráneos, son de un nivel comparable al tamaño total del reservorio y se presentan en la forma de grandes fracturas y fallas geológicas.



2.8 Correlaciones y percolación.

Los primeros trabajos sobre los fenómenos de transporte a través de medios porosos asumían que la heterogeneidad presente en determinada región del sistema poroso era totalmente azarosa y no correlacionada con otras en diferentes zonas, además de suponer que tales heterogeneidades ocurrían a una escala mucho más pequeña en comparación con el tamaño lineal del sistema. Tales suposiciones eran parcialmente debidas a las limitaciones computacionales de la época y a la falta de evidencia experimental. Por otro lado, los modelos conceptualmente simples ayudan a un mejor entendimiento del problema real. Sin embargo, muchos sólidos porosos, en especial las rocas naturales y diversos tipos de suelos no “cumplen” con estas suposiciones, y por el contrario exhiben diferentes tipos de *correlaciones*, y a diferentes longitudes de escala. Como un ejemplo muy simple y a la vez muy importante consideremos la *permeabilidad* de un medio poroso, la cual es una medida de cuan fácilmente un fluido puede fluir a través del medio. En un medio poroso natural, en donde las longitudes de escala son del orden del cientos de metros, la distribución de permeabilidad de las distintas regiones es ancha. Es decir, mientras una

parte del medio puede ser altamente permeable, otra puede ser prácticamente impermeable. Consideremos un reservorio natural, las zonas de baja permeabilidad pueden ser consideradas como zonas impermeables, ya que contribuyen muy poco o nada a la permeabilidad global, mientras que las zonas permeables constituyen caminos por los cuales el flujo puede desplazarse. O sea que las zonas impermeables dividen al reservorio en zonas de acuerdo a su grado de permeabilidad. Ahora bien, esto implica que las zonas permeables pueden, o no, estar conectadas unas a otras, con lo que habrá un desorden natural en la interconectividad de las distintas regiones del sólido. Resumiendo, si queremos desarrollar una descripción realista de la estructura porosa, debemos tener en cuenta la interconectividad de las distintas regiones

La herramienta que se debe utilizar para cuantificar la interconectividad del medio poroso es la *teoría de la percolación*. La percolación nos dice cómo la interconectividad de las diferentes regiones de un dado sistema poroso afectan sus propiedades globales. También nos informa cual es la fracción de volumen de zonas permeables por debajo de la cual la permeabilidad global se vuelve cero. En la percolación clásica se asumía que las diferentes regiones permeables del sistema estaban esparcidas al azar por todo el sistema e independientemente unas de otras. Actualmente se utilizan modelos percolativos más realistas y refinados que tienen en cuenta las correlaciones y otros factores que afectan el comportamiento global del sistema.

2.9 Sumario.

En este capítulo hemos presentado a los medios porosos, describimos brevemente las técnicas experimentales comúnmente usadas para caracterizar la morfología de estos sistemas, los clasificamos según su tamaño y discutimos los diferentes procesos que llevan a su formación. Advertimos de la presencia de correlaciones a diversas escalas y cuán complejas son las estructuras que forman estos materiales.

En el capítulo siguiente discutiremos en la detalle la adsorción de vapores en sólidos porosos. La obtención de la isoterma de adsorción-desorción de sólidos porosos es un técnica de uso corriente y económica en la mayoría de los laboratorio especializados en el tema.

Referencias:

-
- ¹ Dullien F. A. L. *Porous Media - Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press. 2 Ed. (1992).
 - ² Collins R. E. *Flow of Fluids through Porous Material*. Van Nostrand.-Reinhold. (1961).
 - ³ Scheidegger A. E. *The Physics of Flow through Porous Media*. Univ. of Toronto Press. (1974).
 - ⁴ Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **359**, 710-712 (1992)
 - ⁵ Mason G. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A415**, 453 (1988).
 - ⁶ Seaton, N. A. *Chem. Eng. Sci.* **46**, 1895 (1991).
 - ⁷ Murray, K. L., Seaton N. A. and Day M. A. *Use of Mercury Intrusion Data, Combined with Nitrogen Adsorption Measurements, as a Probe of Pore Network Connectivity*. *Langmuir* **15**, 8155 (1999).
 - ⁸ Dubinin M. M. *Zhur. Phys. Chem.* **34**, 959 (1960); *Chem. Rev.* **60**, 235 (1960)
 - ⁹ IUPAC Manual os Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.* **31**, 578 (1972).
 - ¹⁰ Paredes J.I., Martínez-Alonso A. and Tascón J.M.D. *Application of scanning tunneling and atomic force microscopies to the characterization of microporous and mesoporous materials*. *Microporous and Mesoporous Materials*. **65**, 93 (2003).
 - ¹¹ Sahimi M. *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock*. VCH. (1995).