

**IMPLEMENTACION DE UNA ESTRATEGIA PARA LA CARACTERIZACIÓN  
FÍSICA DE LOS MONOLITOS TIPO ESPUMA FUNCIONALIZADOS CON SILICE**

**JOSE LUIS GÓMEZ VERGEL  
DENYSE ELAINE QUINTO HERRERA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2008**

**IMPLEMENTACION DE UNA ESTRATEGIA PARA LA CARACTERIZACIÓN  
FÍSICA DE LOS MONOLITOS TIPO ESPUMA FUNCIONALIZADOS CON SILICE**

**JOSE LUIS GÓMEZ  
DENYSE ELAINE QUINTO HERRERA**

**Trabajo de grado presentado como requisito  
Parcial para optar al título de Ingeniero Químico**

**DIRECTOR: RAMIRO MARTÍNEZ Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2008**

## DEDICADO

A Dios, que con su infinita misericordia, me ha dado el valor, el empuje y la sabiduría para hacer de este sueño realidad, y me ha regalado la oportunidad de compartirlo con mis seres queridos.

A mis padres Issi y José Alberto por todo su apoyo.

A mi hermano quien creyó en mí, a mis hermanas por sus valiosos consejos y a mis sobrinos por su gran alegría.

A mis amigos y a todas aquellas personas que de alguno u otra manera me han guiado y servido de ejemplo para culminar con éxito este sueño.

*Denyse Elaine Quinto Herrera*

## **AGRADECIMIENTOS**

A nuestra Alma Mater, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.

Ramiro Martínez Rey, Ingeniero Química, Ph.D. Profesor de la Escuela de Ingeniería Química y Director del Proyecto de Investigación.

Iván Darío Ordóñez, Ingeniero Químico, Aspirante a doctora en Ingeniería Química.

A todos los profesores y técnicos de la Escuela de la Ingeniería Química.

A COLCIENCIAS y al proyecto “Modelamiento y bases tecnológicas para el escalado de la síntesis de cetenas sobre monolitos funcionalizados con sílice”.

Escuela de bacteriología

A la empresa Escanografía S.A. y Micro Photonics INC., USA

Centro de Investigación en Catálisis (CICAT)

Centro de Investigaciones en Simulación y Control (CISYC)

A nuestras familias y amigos.

A todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron con la realización de este trabajo.

**TITULO:** IMPLEMENTACION DE UNA ESTRATEGIA PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS MONOLITOS TIPO ESPUMA FUNCIONALIZADOS CON SILICE\*

**Autores:** JOSE LUIS GOMEZ VERGEL, DENYSE ELAINE QUINTO HERRERA\*\*

**Palabras Claves:** monolitos crudos y funcionalizados, poros, área BET, firma digital.

**RESUMEN:** El objetivo este trabajo fue implementar una estrategia de caracterización de monolitos tipo espuma crudos y funcionalizados con sílice. En esta investigación, se caracterizaron catalizadores monolíticos crudos y funcionalizados de 10, 30 y 45 PPI (poros por pulgada lineal) por técnicas tanto convencionales (BET, Porosimetría con helio) como no convencionales (Tomografía de rayos X, estereoscopia óptica, tratamiento digital de imágenes).

Se compararon los resultados de fracción de vacío, área superficial y densidad de poros obtenidos tanto por métodos experimentales como por algoritmos computacionales con tratamiento digital de imágenes. Estas propiedades calculadas por algoritmos computacionales ofrecen información detallada sobre la distribución espacial en 3D de éstas.

También se analizaron el diámetro y volumen promedio de poros y la distribución del componente catalíticamente activo. Por último se determinó la firma digital de las imágenes 2D de los monolitos como medio de identificación de características morfológicas aplicando el concepto de los funcionales de Minkowski.

Tanto la relación del área BET como el volumen total de poro con respecto a la densidad de poro (PPI), muestra una tendencia lineal tanto para los monolitos crudos (relación inversa) como para los funcionalizados (independiente); se estableció claramente que la fracción de vacío es directamente proporcional al PPI.

Se puede decir que efectivamente la técnica de la firma digital es única para cada imagen dado que permite distinguir o caracterizar la topología de imágenes 2D tanto del mismo monolito como de monolitos de diferentes PPI.

---

\* Proyecto de Grado. Modalidad: Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ramiro Martínez Ph.D.

**TITLE:** IMPLEMENTATION OF A STRATEGY TO MONOLITH CHARACTERIZATION TYPE FOAMS CRUDE AND FUNCTIONALIZED WITH SILICA\*

**AUTHORS:** JOSE LUIS GOMEZ VERGEL, DENYSE ELAINE QUINTO HERRERA\*\*

**KEY WORDS:** monolith crude and functionalized, pores, BET area, digital signature

**ABSTRACT:** The objective of this present work was the implementation of a strategy to monolith characterization type foams crude and functionalized with silica. It would allow the description of the superficial and the geometric properties of the monolith in a completely manner.

In this research, the crude and functionalized monolithic catalysts of 10 30 and 45 PPI (pores by linear inch) were characterized by conventional techniques (BET, helium porosimetry) and no conventional (rays-X tomography, optical stereoscope, digital treatment of images)

The results of the experimental methods and computational algorithms with digital treatment to the fraction of emptiness, superficial area and pores density were compared. These properties calculated by computational algorithms offer information detailed about the space distribution in 3D of them.

Also, the diameter, the volume average of pores and the distribution of the catalytically active component were analyzed. Finally, the digital signature of the 2D images at the monoliths was determined like an identification mode of the morphologic characteristics applying the concept of the functional of Minkowski.

As a result, the ratio of BET area as the total volume of pore with respect to the density of pore (PPI) show a linear tendency to crude monoliths (inverse relation) and also to the functionalized (independent). The fraction of emptiness is directly proportional to the plan position indicator. It was established clearly.

It is possible to say that the technique of the digital signature is unique for each image since it allows distinguishing or characterizing the topology of 2D images at the monolith and the monoliths from different plan position indicator.

---

\* Grade work. Modality: Investigation

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ramiro Martínez Ph.D.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. MARCO TEORICO	3
1.1. CATALIZADORES MONOLITICOS	3
1.2. FIRMA O HUELLA DIGITAL DE UNA IMAGEN 2D	5
2. METODOLOGIA	8
2.1. ADSORCION Y DESORCION DE NITROGENO	8
2.2. DISTRIBUCIÓN DEL COMPONENTE CATALÍTICO ACTIVO	9
2.3. DETERMINACION DE LA FRACCIÓN DE VACÍO	9
2.4. ALGORITMOS COMPUTACIONALES	10
2.4.1. Caracterización de las propiedades geométricas y superficiales	10
2.4.2. Determinación de la firma digital de imágenes 2D	11
3. RESULTADOS Y DISCUSION	12
3.1. ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO	12

3.2.	DISTRIBUCIÓN DEL COMPONENTE CATALÍTICO ACTIVO	15
3.3.	DETERMINACION DE LA FRACCIÓN DE VACÍO	18
3.4.	ALGORITMOS COMPUTACIONALES	19
3.4.1.	Caracterización de las propiedades geométricas y superficiales	19
3.4.2.	Determinación de la firma digital de imágenes 2D	22
4.	CONCLUSIONES	25
	BIBLIOGRAFIA	26
	ANEXOS	28

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades geométricas y superficiales caracterizadas	8
Tabla 2. Resumen de los datos del ensayo de adsorción/desorción de nitrógeno	14
Tabla 3. Características de los cristales a diferentes PPI	17
Tabla 4. Comparación entre los resultados de los métodos experimentales y digitales	20

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Proceso de funcionalización de un monolito de canales rectos y un estructura monolítica tipo espuma	4
Figura 2. Ejemplo de una imagen segmentada	7
Figura 3. Isoterma de adsorción-desorción de un monolito crudo de 45 PPI	12
Figura 4. Área superficial específica BET a diferentes PPI	13
Figura 5. Fotografía de los monolitos crudos 2 aumentos (2X)	14
Figura 6. Fotografías de un monolito funcionalizado de 10 PPI	15
Figura 7. Fotografías de un monolito funcionalizado de 30 PPI	15
Figura 8. Fotografías de un monolito funcionalizado de 45 PPI	16
Figura 9. Tendencia de los cristales a diferentes PPI	16
Figura 10. Variación de la masa depositada de silica según el PPI	17
Figura 11. Variación de la fracción de vacío según el PPI	18
Figura 12. Fotografía de los diferentes monolitos	18
Figura 13. Imágenes Tomográficas 2D	19
Figura 14. Variación de la fracción de vacío y el área superficial vs el número de imágenes para el monolito de 45 PPI	20
Figura 15. Distribución de la fracción de vacío a lo largo del monolito de 45 PPI	22
Figura 16. Funcionales de Minkowski y firma digital de una imagen 2D	22
Figura 17. Diagrama de cajas y bigotes de la sensibilidad de la firma digital	23
Figura 18. Firma digital para diferentes posiciones (L) dentro del monolito	24

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Tratamiento digital de imágenes	28
Anexo B. Proceso de funcionalización de los monolitos tipo espuma de sílice	31
Anexo C. Cálculo de las propiedades geométricas y superficiales por algoritmos computacionales	32
Anexo D. Gráficos del análisis de absorción / desorción de nitrógeno	36

## INTRODUCCION

La literatura destaca que el desarrollo de catalizadores y/o reactores monolíticos ha sido uno de los avances más importantes en el campo de la catálisis heterogénea y la ingeniería de las reacciones catalíticas [1]. De acuerdo con las expectativas, los monolitos tendrán aplicaciones crecientes en procesos químicos y bioquímicos, en la producción de productos químicos finos y especialmente en el área de tratamientos catalíticos y no catalíticos de combustibles, gas de chimenea y otros procesos de la industria química [2].

Este auge de los monolitos en la industria ha llevado al desarrollo de nuevos procesos para su elaboración y mejoramiento de propiedades tanto catalíticas como físicas. Usualmente los monolitos se caracterizan mediante propiedades típicas de catalizadores sólidos como área específica, diámetro y volumen de poros, (análisis BET) tamaño de capas depositadas (SEM) y fracción de vacío (porosimetría de helio). Actualmente están emergiendo otras técnicas como la tomografía de rayos X y la estereoscopia óptica cuya utilidad ha sido demostrada en la literatura en las áreas de descripción de la textura de la superficie y de la topología del monolito espuma [3].

La técnica de tomografía de rayos X sirve para medir las propiedades de la estructura [4] y potencialmente podría relacionar dichas propiedades con el funcionamiento del monolito como reactor químico e inclusive podría servir de ayuda para el escalado de los procesos sobre este tipo de catalizadores.

En el presente trabajo se trata de implementar una estrategia de caracterización de monolitos tipo espuma crudos y funcionalizados con sílice que permita describir sus propiedades tanto superficiales como geométricas.

Las propiedades evaluadas por técnicas experimentales convencionales y no convencionales fueron el área específica superficial, el tamaño y el volumen promedio de poro mediante el análisis BET, la distribución espacial del componente catalítico por medio de estereoscopia óptica y la fracción de vacío mediante porosimetría con helio.

Como se mencionó anteriormente la microscopia electrónica de barrido (SEM) es una técnica convencional que se utiliza para caracterizar catalizadores, pero para nuestro caso de estudio no es posible enfocarlos completamente debido a la orientación e irregularidad de la superficie de los cristales adheridos sobre la matriz. Una imagen obtenida por SEM enfocaría correctamente solo una pequeña parte cuasiplana de un solo cristal, lo cual dista del tipo de caracterización que busca este trabajo.

Adicionalmente se caracterizaron algunas propiedades tales como fracción de vacío, área superficial, densidad de poro (PPI) y firma digital de la estructura monolítica cruda basada en algoritmos computacionales geométricos construido a partir de imágenes tomográficas 2D y tratamiento digital de imágenes (TDI).

Además se realizó una comparación de los resultados de la fracción de vacío y el área superficial obtenidos por métodos experimentales convencionales con los efectuados por algoritmos computacionales a partir de tomografía de rayos X y TDI.

## 1. MARCO TEORICO

### 1.1. CATALIZADORES MONOLITICOS

El término monolito tiene sus orígenes en el lenguaje griego, en donde el prefijo “mono” significa “simple o único” y el sufijo “lito” significa “piedra”. La estructura monolítica se refiere algunas veces a la estructura panal de abeja, aunque en el contexto tecnológico monolito tiene muchos significados, pero generalmente se refiere a un bloque uniforme construido de un único material [5,6].

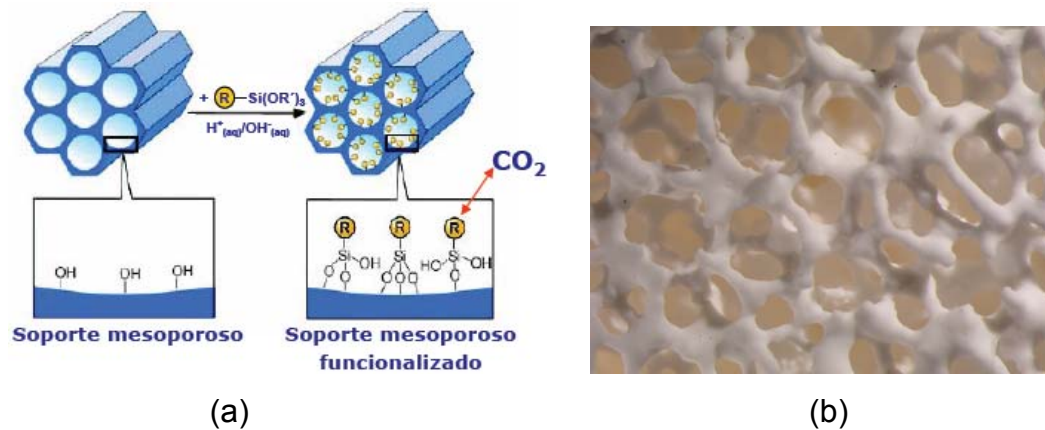
Esta nueva concepción en el diseño de catalizadores, constituye sin duda en el elemento innovador más importante en la catálisis moderna de contacto multifásico. Sin embargo, sus posibles aplicaciones industriales permanecen en parte inexploradas dada quizás en parte por el desconocimiento de todas las peculiares características de estos materiales.

Su primer uso como soporte catalítico fue realizado por Stopka (1950) y Johnson y col. (1961); sus aplicaciones y especificaciones más importantes desde el punto de vista comercial, fueron desarrolladas por Andersen y col. (1966) para decolorar los gases de salida de las plantas de ácido nítrico y por Keith y col. (1971) para controlar las emisiones de los automóviles.

El material de construcción de los monolitos puede ser cerámico o metálico, en catálisis heterogénea se utiliza el monolito principalmente como soporte donde se ubica el componente catalíticamente activo sobre su superficie usualmente por la técnica de sol-gel. El proceso de aplicación del catalizador sobre la matriz es conocido como funcionalización. En la figura 1(a) se muestra un soporte monolito de canales rectos funcionalizado con aminas para la absorción de CO<sub>2</sub>.

La geometría y propiedades físicas de los monolitos, tales como su forma, el tamaño de los canales, el espesor y la porosidad de las paredes, el espesor y la microestructura de la capa catalítica dependen de los requerimientos del proceso. La sección transversal de estas estructuras puede tener forma circular, hexagonal, rectangular, triangular, sinusoidal o tipo espuma, como la que se puede observar en la figura 1(b). La estructura monolíticas tipo espuma se caracterizan comercialmente según la densidad de poro, la cual se define como el número de poro por pulgada lineal (PPI).

Figura 1. (a) Proceso de funcionalización de un monolito de canales rectos, (b) Estructura monolítica tipo espuma de sílice cruda (45 PPI), 2 aumentos (2X)



Fuente: Primer Curso de Verano CENIT CO<sub>2</sub>. Captura de CO<sub>2</sub> mediante procesos de adsorción física en el CENIT-CO<sub>2</sub>. Universidad de Alicante, julio de 2007

Las diferencias fundamentales entre los catalizadores monolíticos y los catalizadores con formas convencionales, cilindro ó esferas, vienen dadas por las propiedades relativas a la caída de presión y la transferencia de materia y de energía. Por lo general, la caída de presión de las estructuras monolíticas es de dos o tres órdenes de magnitud inferior que en los lechos de partículas esféricas con diámetros del mismo orden de magnitud que la anchura del canal del monolito [7,8], característica que le confieren a los monolitos la ventaja más importante desde el punto de vista de diseño del reactor.

Entre los principales procesos donde se han aplicado las estructuras monolíticas pueden mencionarse los siguientes tipos de reacciones: metanación (Tucci y Thomson, 1979; Jarvi y col., 1980), hidrogenación y deshidrogenación en fase líquida (Hatziantonioun y Anderson, 1984) y en fase gas (Parmaliana y col., 1982), hidrotratamiento (Soni y Crynes, 1981), reacción bioquímicas (Ariga y col., 1986; Lydersen y col., 1985), reacciones electroquímicas (Vayenas y col., 1985), oxidación (Bernauer y col., 1982), combustión catalítica (Ablow y Wise, 1979), reducción catalítica selectiva de trazas de óxido de nitrógeno (Bosch y Janssen, 1988) y síntesis de cetenas (Martinez, Huff y Barteau, 2000).

Las aplicaciones potenciales de los monolitos van desde la mejora de los filtros catalíticos para la disminución de la contaminación atmosférica, pasando por las turbinas de gas con sistemas de cámara de combustión catalítica hasta la sustitución de reactores multifases; la sustitución de los reactores convencionales por reactores monolíticos ha sido un asunto estudiado durante los últimos 15 años; las actuales investigaciones están centradas especialmente en los procesos de hidrogenación en fase líquida, oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos en soluciones acuosas y procesos bioquímicos.

## **1.2. FIRMA O HUELLA DIGITAL DE UNA IMAGEN 2D**

La firma o huella digital de una imagen 2D al igual que una huella digital de un ser humano es un dibujo o impresión el cual contiene características individuales y únicas de cada imagen que se utiliza como medio de identificación; las características de una imagen están dadas por la morfología de esta en términos de sus descriptores geométricos y superficiales, como descriptores tenemos los funcionales de Minkowski, la transformada de Fourier, entre otros. La transformada de Fourier es un método simple y rápido para creación de firma digitales de imágenes compuestas por un solo objeto. Para este estudio el uso de la transformada de Fourier sería inviable dado que las imágenes 2D de monolitos espuma son conformadas por múltiples objetos.

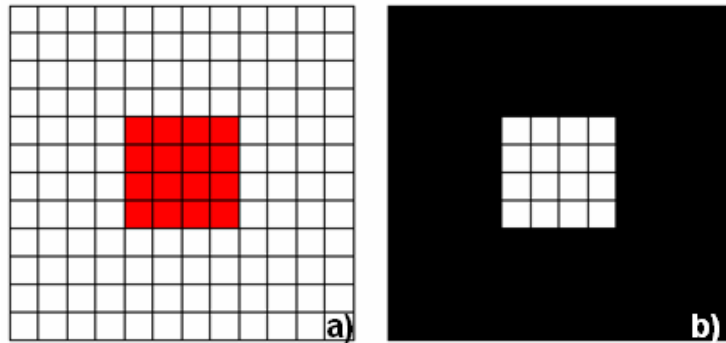
Para nuestro caso utilizaremos como descriptores los funcionales de Minkowski [9] en función de la fracción de vacío. Por lo tanto para estimar los funcionales de las imágenes se requiere que estas sean digitalizadas hacia forma binaria (0 es el color negro que representa los espacios vacíos y 1 color blanco el objeto sólido). La forma binaria de una imagen se conoce como la matriz característica y cada uno de los elementos de esta matriz se conoce como píxel.

La matriz característica de la imagen contiene información de las propiedades y las características de esta tales como la localización de objetos, la superficie, el perímetro, el tamaño, entre otras. El análisis morfológico de la imagen emplea la matriz característica para asignarle números a la forma y la conectividad de los números que conforman esta matriz. El número de funcionales requeridos para definir una imagen es igual a la dimensión de la imagen más uno. Para el caso de una imagen en 2D entonces se requieren tres funcionales, los cuales son: el área, el perímetro y el número de Euler.

- Área ( $A$ ): es un escalar que corresponde al número total de píxeles distintos de cero en la matriz característica, es decir, a la suma de todos los píxeles que conforman el sólido del objeto.
- Perímetro ( $P$ ): es un escalar que representan el número de píxeles que conforman los bordes de la imagen.
- Euler ( $\chi$ ): es un escalar que se define como el número total de objetos en una imagen menos el número total de huecos en los objetos de la imagen.

A modo de ejemplo se muestra un cuadrado rojo de 12x12 píxeles en la Figura 2a, la correspondiente imagen segmentada en la Figura 2b. Los correspondientes funcionales de Minkowski para esta imagen serían: área es 16, perímetro es 12 y el Euler es 1.

Figura 2. (a) Imagen Original (un solo objeto), (b) imagen segmentada



En este trabajo adaptamos la metodología propuesta por Arns[10] para el cálculo de los funcionales de Minkowski en función de la fracción de vacío mediante operaciones digitales sobre la imagen de erosión y dilatación (ver Anexo A).

## 2. METODOLOGIA

En este trabajo se caracterizó monolitos tipo espumas crudos y funcionalizados de sílice de 10, 30 y 45 PPI (número de poros por pulgada lineal), de dos diámetros diferentes: 21 y 68 mm; el proceso de funcionalización se describe en el Anexo B. Los monolitos fueron fabricados de sílice (99.6% SiO<sub>2</sub>) por Vesuvius Hi Tech Company (USA). Las caracterizaciones realizadas se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades geométricas y superficiales caracterizadas

Análisis y/o técnicas	Propiedad a evaluar	Número de monolito a evaluar				Total de pruebas
		Crudo	Funcionalizado	Duplicado	PPI	
Análisis BET	Área superficial, diámetro y volumen de poro promedio	3	6	SI	10 30 45	18
Estereoscopia	Distribución de los cristales en la matriz	N/A	6	SI	10 30 45	12
Porosimetría con Helio	Fracción de vacío	6	N/A	NO	10 30 45	6
Algoritmo computacional	Fracción de vacío, densidad de poro, área superficial y firma digital	2	N/A	NO	10 45	2

### 2.1. ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO

La adsorción y desorción de nitrógeno es una técnica muy extendida para caracterizar materiales porosos, principalmente para obtener el área superficial, volumen y la distribución de tamaños (diámetros) de poros entre 3 y 3000 Å. La determinación de la superficie específica o área BET se realizó siguiendo el Método de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) mientras que la distribución de tamaños de poros y el volumen de poro promedio se determinó con el modelo BJH

(Barrett et al, 1951). Las medidas de adsorción y desorción, se realizaron en un Quantachrome NOVA 1200 a una temperatura de 77.35K.

## **2.2. DISTRIBUCIÓN DEL COMPONENTE CATALÍTICO ACTIVO**

Para determinar la distribución del componente catalítico activo (cristales adheridos a la matriz monolítica) fue necesario indagar sobre distintas técnicas, algunas usadas por otros investigadores para caracterizar catalizadores (por ejemplo, SEM) y otras inexploradas como la interferometría óptica y estereoscopia óptica.

La estereoscopia es una técnica óptica que permite observar imágenes de objetos, pero no como representaciones planas, sino con apariencia sólida y profundidad. Las imágenes obtenidos por la técnica anterior fueron posteriormente analizados empleando toolbox especializados de MATLAB v.7.0 (The Mathworks, Inc.). Mediante algoritmos realizados por los autores de este trabajo se capturaron las imágenes donde se encontraba los cristales y se determinaron las características geométricas más relevantes (área y diámetro equivalente).

## **2.3. DETERMINACION DE LA FRACCIÓN DE VACÍO**

La fracción de vacío se determinó en un porosímetro Boyle (laboratorio de Análisis Petrofísicos del ICP, ECOPEtrol). Este equipo determina el volumen sólido ( $V_g$ ) de cada muestra utilizando helio como gas de penetración y aplicando la ley de Boyle. El volumen total ( $V_T$ ) de la muestra se determinó por el método de Arquímedes en una bomba de mercurio. Dado que la fracción de vacío ( $\Phi$ ) es la relación de espacio poroso que contiene una muestra con respecto a su volumen total, se calcula la fracción de vacío con la ecuación (1).

$$\Phi = \frac{V_T - V_g}{V_T} * 100 \quad (1)$$

## 2.4. ALGORITMOS COMPUTACIONALES

Los algoritmos computacionales son técnicas tratamiento digital de imágenes (TDI) diseñados en MATLAB v. 7.0. (The Mathworks) tanto para el cálculo de las propiedades geométricas y superficiales (ver Anexo C), como para la firma digital. Las imágenes tratadas por estos algoritmos fueron obtenidas por difracción de rayos X realizadas en un microtomógrafo SkyScan 1172 (Micro Photonics INC., USA) para un monolito de 45 PPI y para un monolito de 10 PPI en un tomógrafo helicoidal Toshiba Aquilion32 (Escanografía S.A., Floridablanca, Santander). Estos equipos escanean el cuerpo del monolito generando una serie de imágenes 2D que van rebanando el objeto en forma transversal a su eje axial y donde se visualiza la estructura interna del cuerpo monolítico.

A estas imágenes se les realizó un tratamiento digital de imagen (filtrado, segmentación o binarización), ver Anexo A, para poder extraerles la información requerida y posteriormente fueron tratadas por los algoritmos computacionales.

### 2.4.1. Caracterización de las propiedades geométricas y superficiales

- **Determinación del PPI.** La densidad de poro comercial se define como el número de poros (huecos) por pulgada lineal de longitud. Para calcular esta propiedad se realizó un algoritmo que determinar el número de los poros que son interceptados por un segmento de recta virtual que atraviesa una imagen 2D de monolito espuma.
- **Determinación de la fracción de vacío.** Esta propiedad se define como una relación entre el volumen vacío del objeto y el volumen geométrico que abarca el monolito sólido. El volumen vacío es la diferencia entre el volumen ocupado (suma de todos los píxeles de la imagen) y el volumen geométrico. El volumen geométrico del monolito se calcula sumando todos los píxeles que cubre geoméricamente el monolito sólido.

- **Determinación del área superficial.** El área superficial del monolito se calculó como la sumatoria del área superficial de cada una de las imágenes tomográficas 2D obtenidas a un mismo monolito.

**2.4.2. Determinación de la firma digital de imagen 2D.** Para determinar la firma digital de una imagen 2D (imágenes obtenidas por tomografía de rayos X) fue necesario calcular primero los funcionales de Minkowski (área  $F_A$ , perímetro  $F_P$  y Euler  $F_E$ ) en función de la fracción de vacío según algoritmos diseñados en MATLAB v. 7.0. (The Mathworks) para cada uno de ellos. Debido a que cada funcional posee un orden de magnitud diferente al de los otros, fue entonces necesario definir un funcional normalizado  $\bar{F}_i$  de acuerdo a la ecuación (2).

$$\bar{F}_i = \frac{F_{i(j)}}{\sum_j F_{i(j)}} \quad i = A, P, E \quad j = 0, \dots, 100 \quad (2)$$

Donde  $i$  representa el índice de los funcionales y  $j$  el índice de la fracción de vacío a la que fue calculado cada funcional.

Los tres funcionales normalizados fueron combinados en una función continua  $H$  utilizando el concepto de la distancia euclidiana de acuerdo a la ecuación (3). Esta función  $H$  es la que denominamos la firma digital o huella de la imagen.

$$H(j) = \sqrt{(F_{A(j)} - F_{A(j+1)})^2 + (F_{P(j)} - F_{P(j+1)})^2 + (F_{E(j)} - F_{E(j+1)})^2} \quad (3)$$

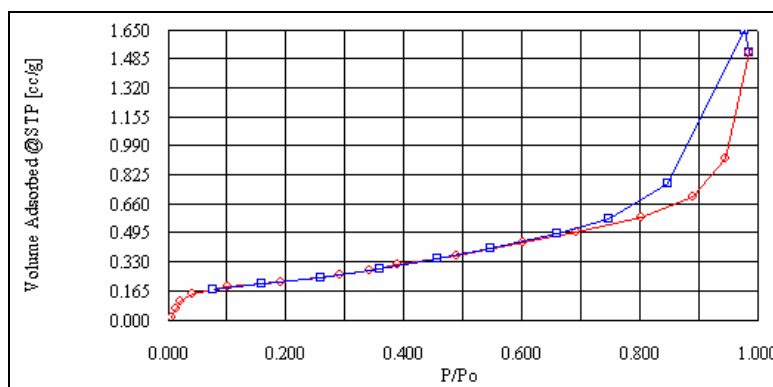
Se realizó un estudio para determinar la habilidad de la firma para distinguir una imagen de otra. Para ello se seleccionaron 90 imágenes al azar del monolito de 45 PPI y cada una de ellas se sometió a cuatro modificadas digitales (erosión, dilatación, filtrado y rotación); finalmente se procedió a comparar las firmas de las imágenes mediante el cálculo del error relativo promedio entre cada imagen y sus cuatro modificaciones digitales, entre cada imagen y la imagen vecina y otra lejana.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO

Esta prueba se le realizó tanto a monolitos crudos como a funcionalizados de todos los PPI estudiados en este trabajo (ver Tabla 1). Las isothermas obtenidas para todos los ensayos de adsorción y desorción de nitrógeno es del tipo IV según los tipos de isoterma de Langmuir establecidos por la IUPAC y según el ciclo de histéresis se clasifica como tipo C (ver Figura 3). El tamaño de poro promedio para los monolitos crudos y funcionalizados ratifica el hecho que es un sólido mesoporoso, ya que todos los tamaños de poro están entre 3.6 y 14.2 nm.

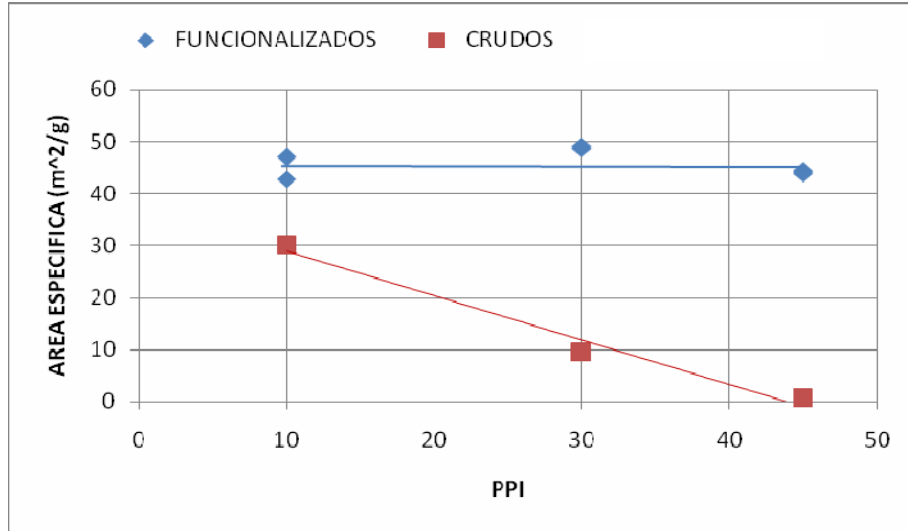
Figura 3. Isotherma de adsorción-desorción de un monolito crudo de 45 PPI



La Figura 4 relaciona el área BET con la densidad de poro (PPI), esta figura muestra una tendencia lineal tanto para los monolitos crudos como para los funcionalizados; para los monolitos crudos esta relación es inversa, es decir, a menor área BET los monolitos poseen mayor densidad de poro, en cambio para los monolitos funcionalizados el área BET es independiente del PPI. Lo anterior se explica dada la rugosidad inherente que presenta cada monolito, donde el más rugoso es el monolito de 10 PPI y la superficie más lisa se observa en el monolito de 45 PPI (ver Figura 5); en cambio en los monolitos funcionalizados, el área no depende el PPI debido a que el proceso de funcionalización de los monolitos es el

mismo y el mayor aporte del área lo hacen los cristales ubicados sobre la matriz monolítica cruda.

Figura 4. Área superficial específica BET a diferentes PPI



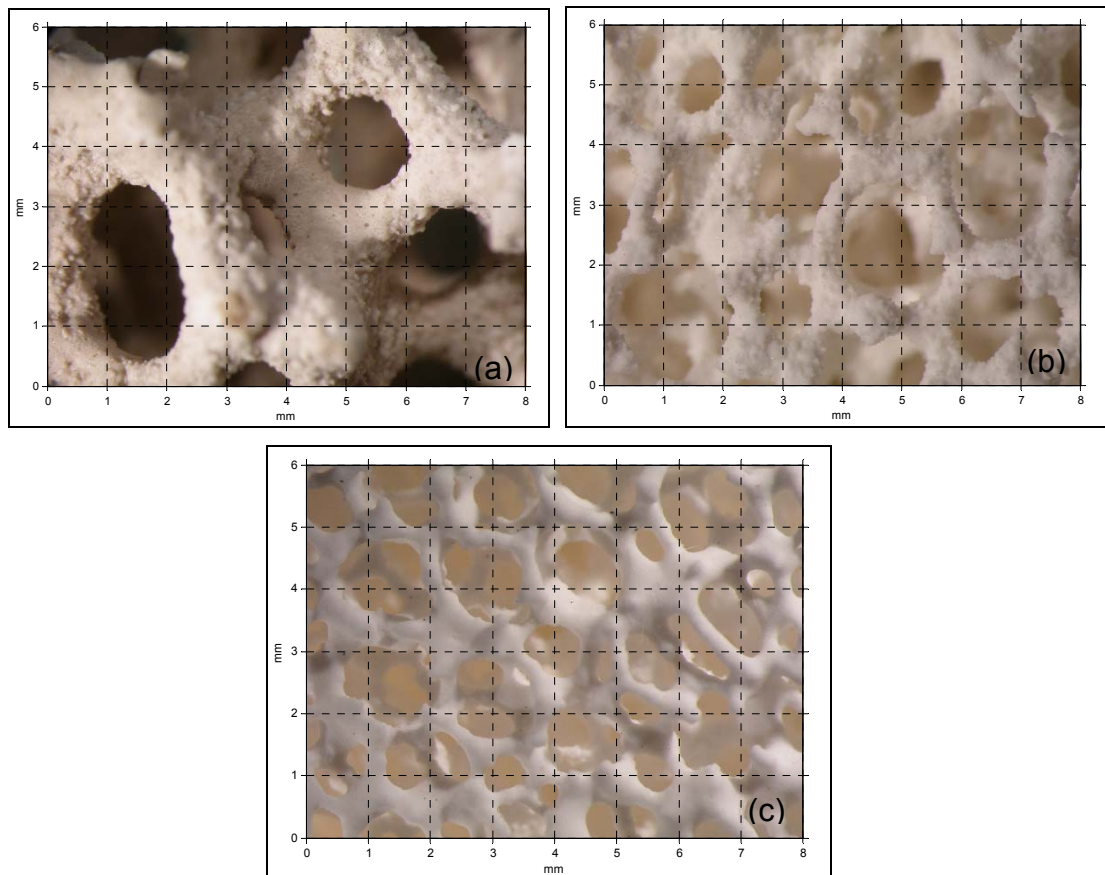
El resumen de los resultados obtenidos por este análisis se puede observar en la Tabla 2 y las figuras que relacionan el diámetro y el volumen de poro en el Anexo D. En esta tabla se muestra que el tamaño de poro promedio en los monolitos crudos es independiente del PPI debido a que el proceso de fabricación y el material de los monolitos es el mismo para todos las densidades de poro. En el caso de los monolitos funcionalizados el tamaño de poro es inversamente proporcional al PPI; es posible que lo anterior se deba a que los procesos de transferencia de calor durante la etapa de calcinación en el proceso de funcionalización sean muy diferentes para cada densidad de poro dada los distintos de espesores de zonas sólidas y vacías (ver Figura 5).

Tabla 2. Resumen de los datos del ensayo de adsorción/desorción de nitrógeno

<b>Característica</b>	<b>Monolitos crudos</b>	<b>Monolitos funcionalizados</b>
Área superficial específica	Inversamente proporcional al PPI	Independiente del PPI
Diámetro promedio de poro	Independiente del PPI	Inversamente proporcional al PPI de forma leve
Volumen total de poro	Inversamente proporcional al PPI	Independiente del PPI

La relación entre el volumen total de poro y el PPI posee el mismo comportamiento que el área específica superficial, debido a que los monolitos de menor densidad de poro poseen mayor volumen ya que presentan estructuras más rugosas con mayor profundidad de poro superficial (ver Figura 5).

Figura 5. Fotografía de los monolitos crudos 2X, (a) 10 PPI, (b) 30 PPI y (c) 45 PPI



### 3.2. DISTRIBUCIÓN DEL COMPONENTE CATALÍTICO ACTIVO

Los resultados obtenidos por la estereoscopia se muestran en las Figuras 6, 7 y 8. Como se aprecia, a medida que aumenta el PPI aumenta la posibilidad de observar los cristales a mayores aumentos. Por ejemplo, en el monolito de 10 PPI la imagen solo se puede apreciar hasta 2 aumentos (2X), para el caso de 30 PPI hasta 4 aumentos (4X) y para el 45 PPI hasta 5.6 aumentos (5.6X); 5.6X es el máximo aumento del estereoscopio; además la población y el tamaño de cristales aumenta con el PPI.

Figura 6. Fotografías de un monolito funcionalizado de 10 PPI

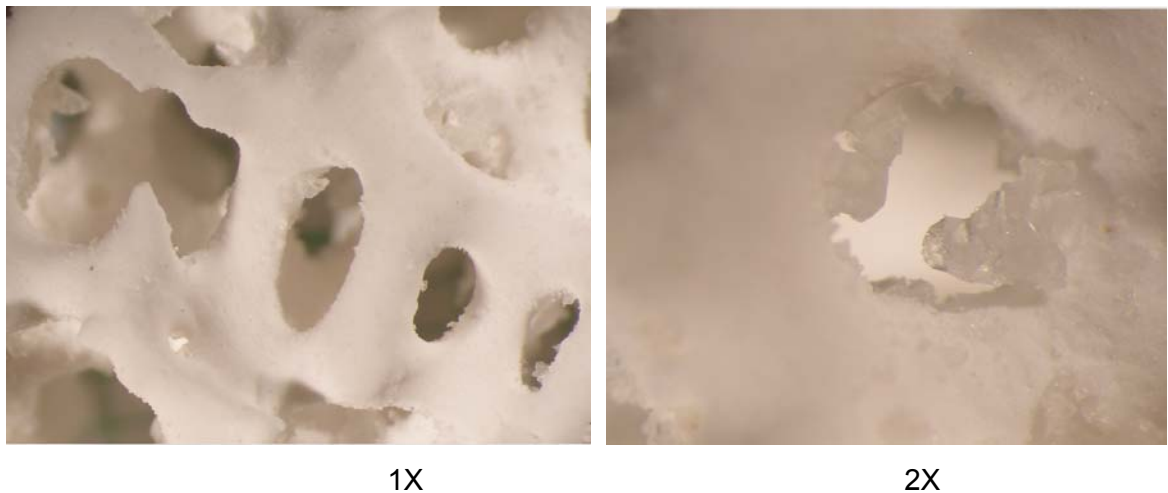


Figura 7. Fotografías de un monolito funcionalizado de 30 PPI

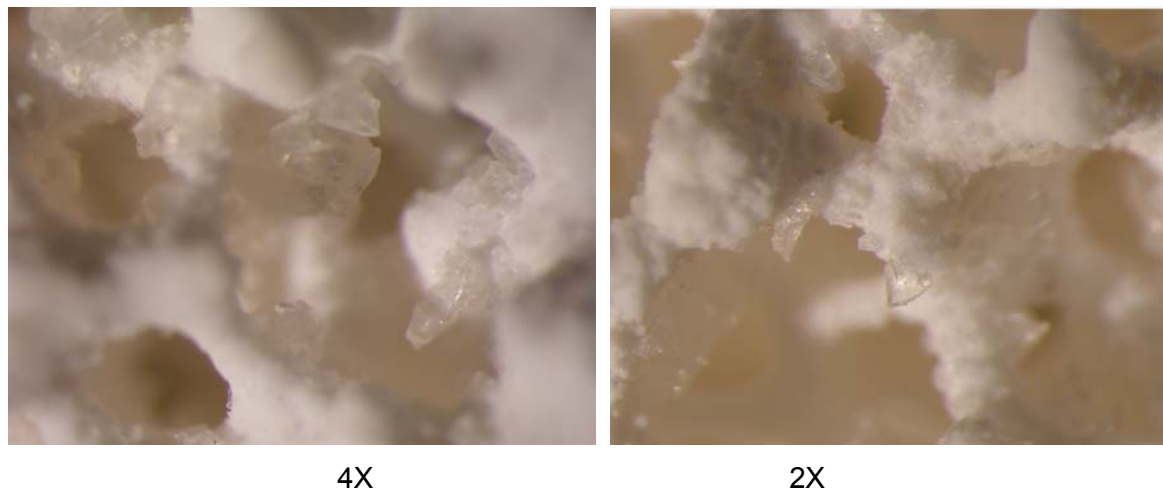
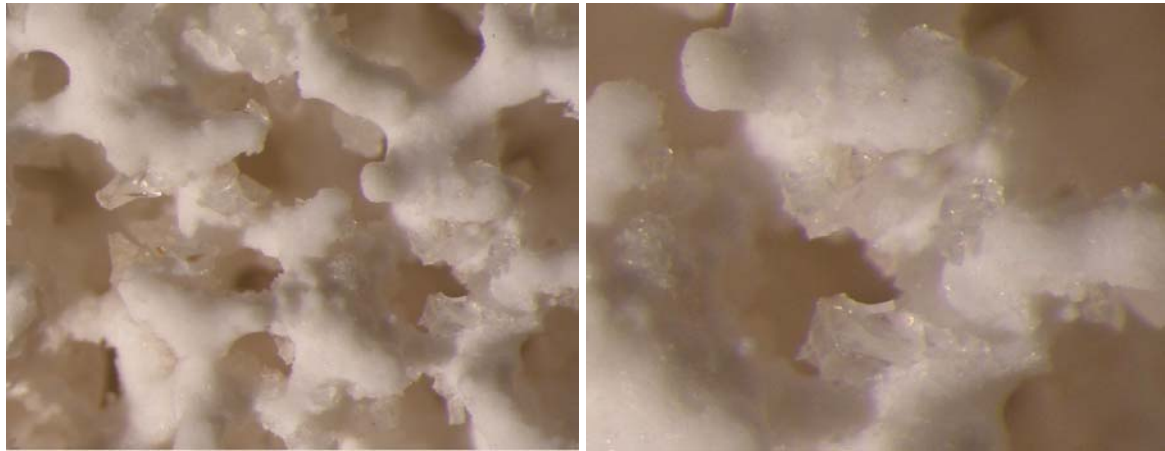


Figura 8. Fotografías de un monolito funcionalizado de 45 PPI

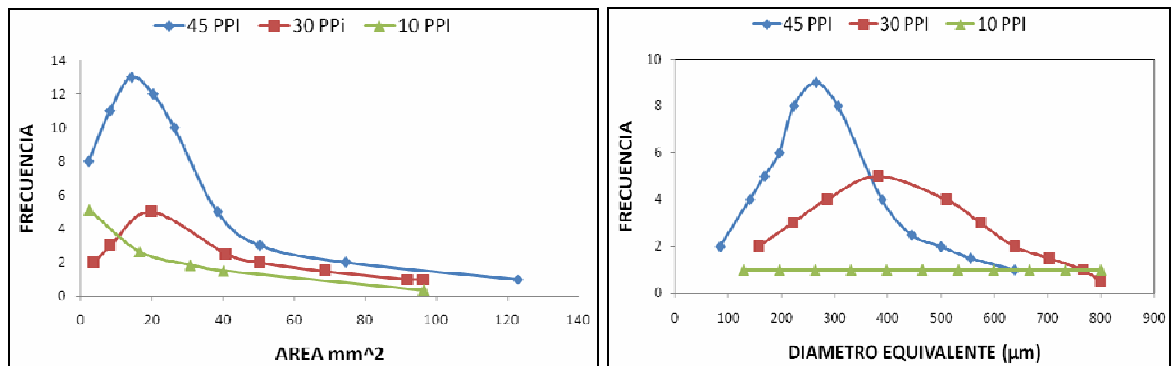


4X

5.6X

El análisis realizado para los diferentes monolitos mediante los algoritmos computacionales entregó los resultados que se muestran en la Figura 9, en donde se muestra la distribución del área y el diámetro equivalente de los cristales.

Figura 9. Tendencia de los cristales a diferentes PPI, (a) área y (b) diámetro equivalente



(a)

(b)

El área y el diámetro equivalente más frecuentes para cada uno de los monolitos esta consignada en la Tabla 3. En el monolito de 45 PPI la frecuencia máxima para el área de los cristales es 2.5 veces más alta que la de 30 y 10 PPI; es importante destacar que los cristales más abundantes tienden a ser siempre los más

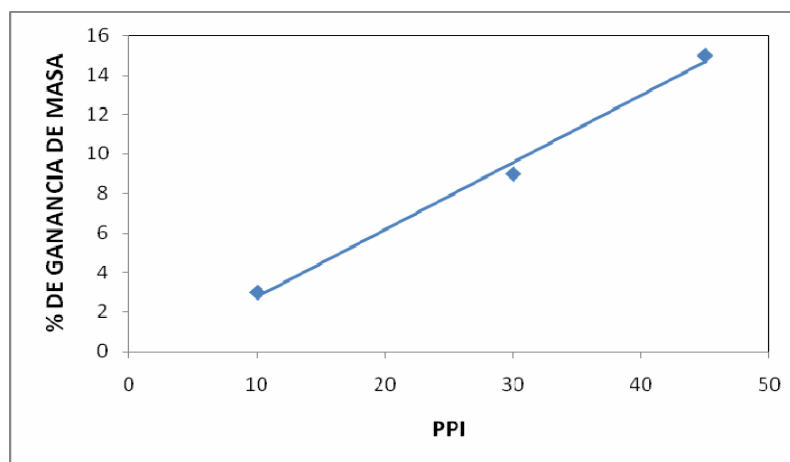
pequeños (área < 20 mm<sup>2</sup>). La frecuencia máxima para el diámetro equivalente de 45 PPI es 1.8 veces más que la de 30 PPI; lo anterior indica que la homogeneidad de los cristales sobre monolitos funcionalizados con sílice es mayor en los de 45 PPI, en segundo los de 30 PPI y por último los de 10 PPI.

Tabla 3. Características de los cristales a diferentes PPI

<b>Característica</b>	<b>45 PPI</b>	<b>30 PPI</b>	<b>10 PPI</b>
Área [mm <sup>2</sup> ]	14,273	19,957	2,52
Diámetro Equivalente [µm]	264,801	381,56	130-800

La Figura 10 muestra que la tendencia general es disminuir la cantidad de cristales a medida que disminuye el PPI en monolitos funcionalizados. Este comportamiento explica las tendencias de la distribución de los cristales (Figura 9), ya que los cristales de los monolitos de 45 PPI poseen un número superior de cristales (72 cristales) y su distribución de tamaños es más estrecha que las de las otras densidades de poro.

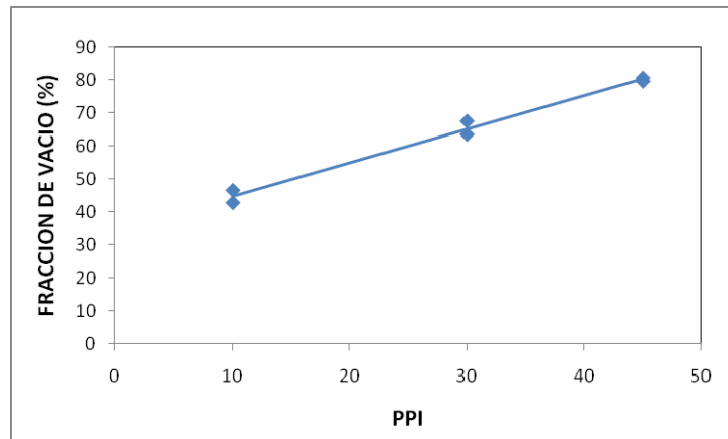
Figura 10. Variación de la masa depositada de sílica según el PPI



### 3.3. DETERMINACION DE LA FRACCION DE VACIO

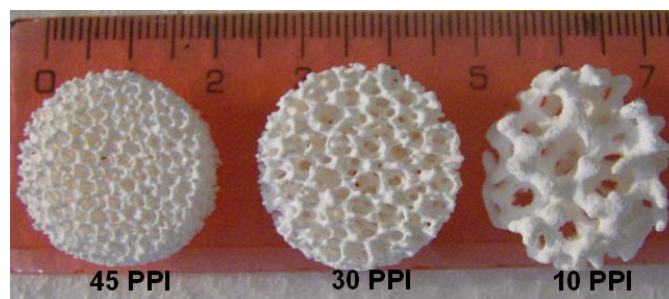
La Figura 11 muestra el resultado de la determinación de la fracción vacío de los monolitos según la porosimetría con helio, en donde se ve claramente que la fracción vacío es directamente proporcional al PPI.

Figura 11. Variación de la fracción de vacío según el PPI



A simple vista parecería que el monolito de 10 PPI tuviera mayores espacios vacíos que el monolito de 30 y 45 PPI (ver Figura 12). Sin embargo los resultados muestran una tendencia opuesta, posiblemente debido a dos razones: 1) el volumen que ocupa una arista de un monolito de 10 PPI es mucho mayor que la que ocupa otras densidades de poro y 2) las estructuras de los monolitos con menor densidad de poro no forman sólidos tan homogéneos.

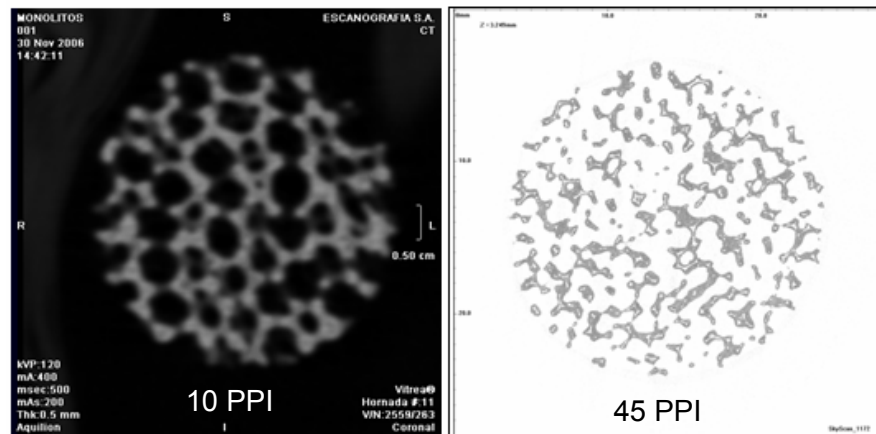
Figura 12. Fotografía de los diferentes monolitos



### 3.4. ALGORITMOS COMPUTACIONALES

Para la estructura monolítica de 45 PPI de 21 mm de diámetro se obtuvieron 778 imágenes con una resolución de 1536x1536 píxeles y un espacio entre una imagen y otra de 14  $\mu\text{m}$  respecto al eje axial del cuerpo monolítico. Para el caso del monolito de 10 PPI de 43 mm de diámetro se lograron un total de 20 imágenes con una resolución de 374x374 píxeles y un espacio entre imágenes de 0.5 mm respecto su eje axial del cuerpo y es (ver Figura 13); tomadas respectivamente por Micro Photonics INC. (USA) y Escanografía S.A. (Floridablanca, Santander).

Figura 13. Imágenes Tomográficas 2D



**3.4.1. Caracterización de las propiedades geométricas y superficiales.** El objetivo de este análisis era determinar algunas características geométricas y superficiales por métodos computacionales y compararlos con los métodos experimentales convencionales. Sin embargo, para determinar las propiedades geométricas del cuerpo monolítico se tuvieron en cuenta factores que pudieran afectar la determinación de los resultados de dichas propiedades. Es por ello que se analizó la influencia que la cantidad de imágenes tomográficas dada la diferencia en el número de imágenes entre ambos monolitos (ver Figura 14). En la Tabla 4 se encuentran consignadas las propiedades que se determinaron por algoritmos computacionales y por métodos experimentales convencionales para los diferentes monolitos.

Figura 14. Variación de la fracción de vacío y el área superficial vs el número de imágenes para el monolito de 45 PPI

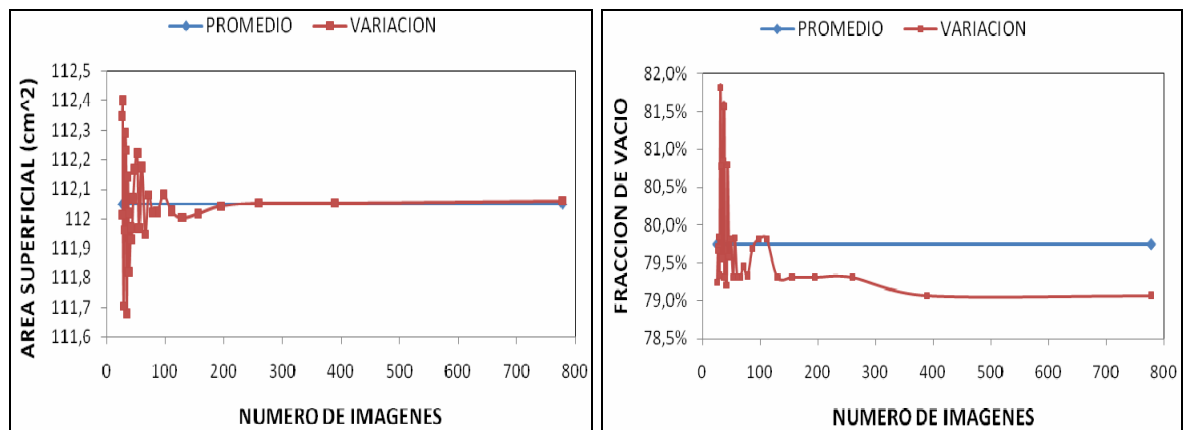


Tabla 4. Comparación entre los métodos experimentales y digitales

Características	Monolito 45 PPI		Monolito 10 PPI	
	Experimental	Computacional	Experimental	Computacional
Fracción de vacío (%)	80.1	79.74	44.6	64.12
PPI promedio	45*	21	10*	4
PPI máximo	N/A	36	N/A	8
Área superficial [m²]	0.60	0.0071	38.50	0.015

\* Referencia comercial

La fracción de vacío tanto computacional como experimental para el monolito de 45 PPI muestra un gran concordancia; en cambio para el monolito de 10 PPI el valor de esta propiedad es bastante diferente para cada método debido a que al disminuir la cantidad de imágenes analizadas se logra una menor precisión de los resultados. Lo anterior se corrobora con el comportamiento mostrado en la Figura 14, donde es necesario tener una cantidad mayor a 400 imágenes para obtener resultados precisos con una resolución mínima de 860x860 píxeles. Asimismo, se observa que se presenta una dispersión significativa en los datos para cuando la cantidad de imágenes analizadas es inferior a 100 imágenes, lo que explica los resultados de la fracción de vacío del monolito de 10 PPI.

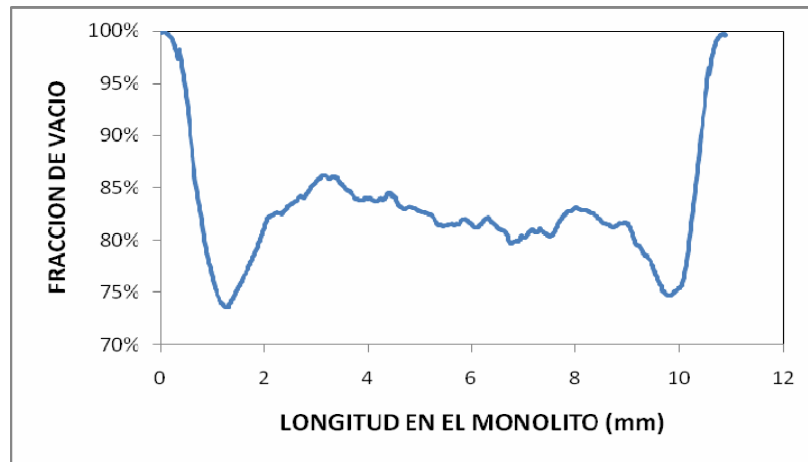
Los resultados de la densidad de poro (PPI) muestran que el 99% de los PPI calculados no sobrepasan los 30 PPI para el monolito de 45 PPI y 7 PPI para el de 10 PPI. Aunque se encontraron valores muy próximos a la referencia comercial de los monolitos, estos son muy escasos en cantidad. Si embargo, el PPI obtenido por el algoritmo computacional dio aproximadamente el 42% del valor de PPI comercial en todos los casos analizados.

En el área superficial era esperado que los resultados computacionales y experimentales no coincidieran entre sí debido a que la resolución en píxeles de una imagen tomográfica no se encuentra en escala 1:1 con respecto a las dimensiones reales de la superficie. Para un monolito de 45 PPI y resolución de 1536 x 1536 píxeles, un pixel representa tan solo 14 micras, mientras por análisis BET sabemos que los diámetros de microporo son del orden de 10 nm. Por este motivo, en las tomografías se observa una pequeña parte de los microporos que contienen la matriz porosa y en consecuencia el área digital y área BET son diferentes.

Sin embargo, cabe destacar que las tomografías ofrecen información detallada de la distribución espacial en 3D de las propiedades como la fracción de vacío, el área, la densidad de poro, etc. mientras que las técnicas experimentales solo calculan un gran promedio general y no dan información detallada de como se distribuyen espacialmente. Por ejemplo, la figura 15 muestra que la distribución de la fracción de vacío para el monolito de 45 PPI oscila entre 72 y 86% a lo largo del eje axial del monolito.

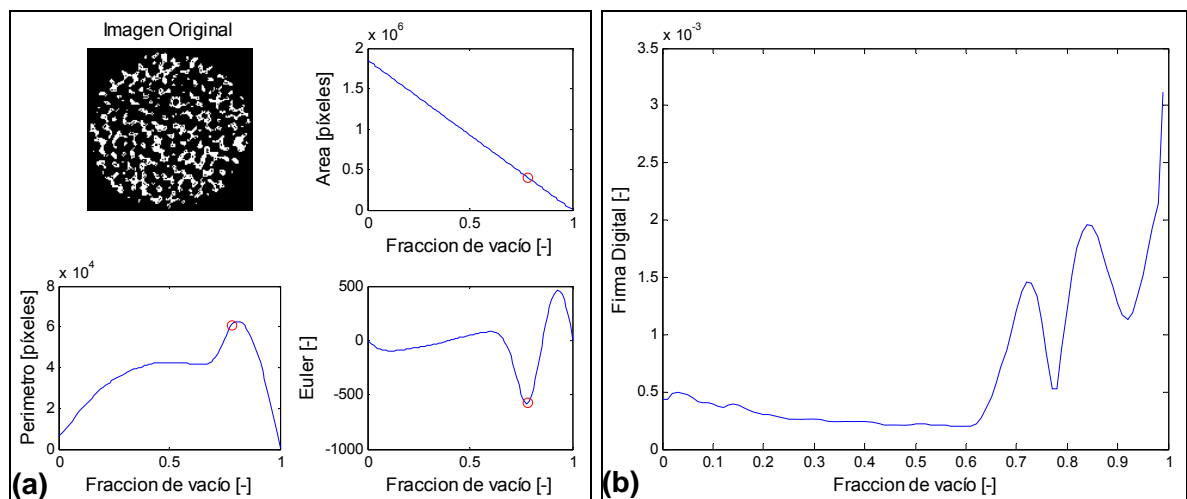
El conocimiento de la distribución espacial de estas propiedades, como la descrita en la Figura 15, pueden potencialmente ser de mucha utilidad para el diseño, modelamiento y simulación de los monolitos tipo espuma.

Figura 15. Distribución de la fracción de vacío a través a lo largo del monolito de 45 PPI



**3.4.2. Determinación de la firma digital en imágenes 2D.** En Figura 16 se observa la caracterización de una imagen del monolito de 45 PPI por medio de los funcionales de Minkowski; La Figura 16 (a) muestra primero la imagen pretratada y después la variación de los tres funcionales de Minkowski (área, perímetro y Euler) en función de la fracción de vacío. La Figura 16(b) muestra la **firma o huella digital** de esta imagen basada en las ecuaciones (2) y (3) de la sección 2.5.

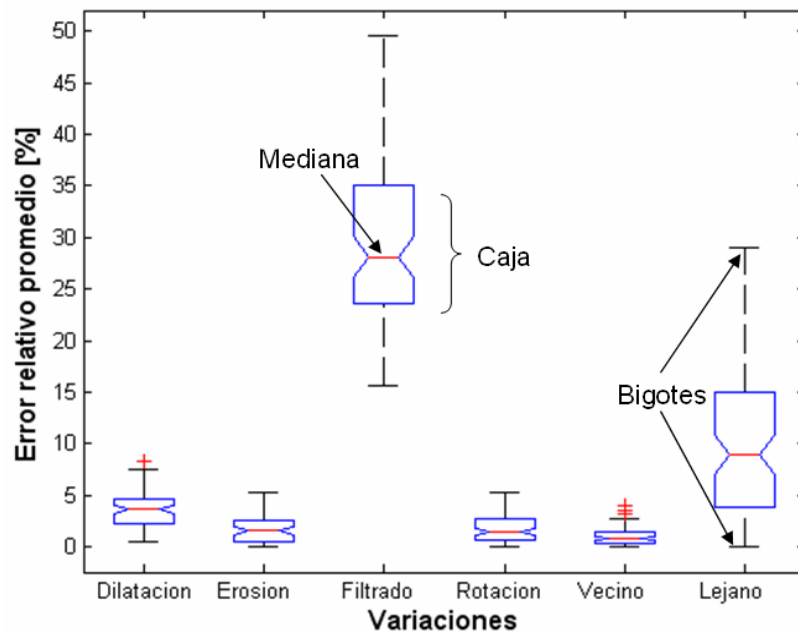
Figura 16. Funcionales Minkowski y Firma digital



La Figura 17 muestra un diagrama de cajas y bigotes, el cual se utilizó para evaluar la habilidad de la firma para distinguir entre diferentes imágenes 2D de monolito espuma. En dicho diagrama la caja (color azul) representa la dispersión del 50% de los datos analizados y la línea media de la caja (color rojo) es la mediana; los bigotes son las líneas extendidas sobre y por debajo de la caja, las cuales son la extensión del resto de los valores de la muestra que no se encuentran en la caja; y los signos más ("+" en color rojo) sobre la figura es una indicación de un dato por fuera del rango de la distribución normal de los datos.

La diferencia más pequeña entre las firmas se encuentra cuando se calcula este con respecto a la imagen de la tomografía vecina y tanto los errores como las dispersiones más grandes se obtuvieron al comparar con las firmas de las imágenes filtradas y lejanas.

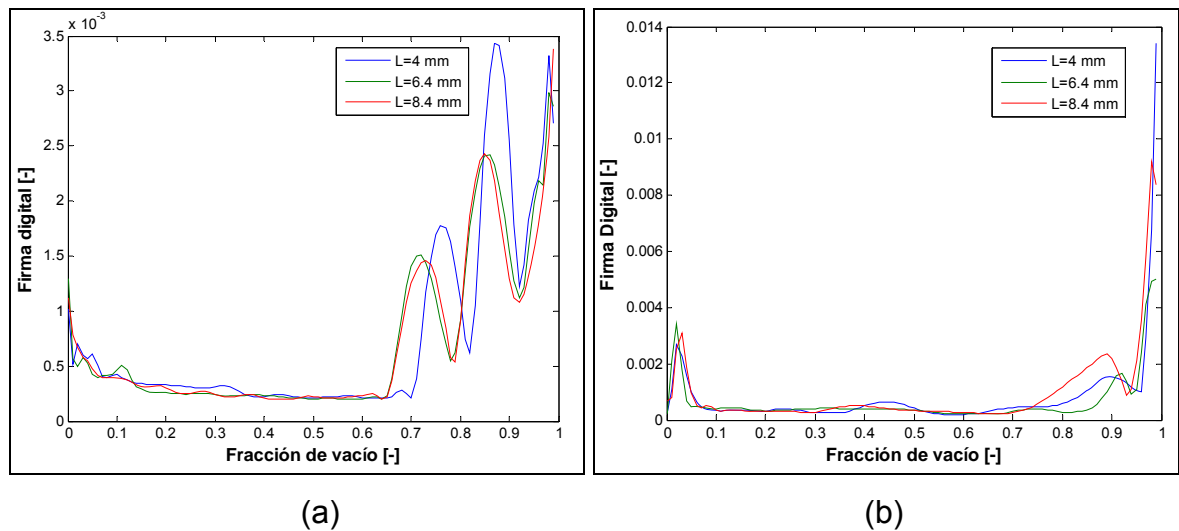
Figura 17. Diagrama de cajas y bigotes de la sensibilidad de la firma digital



Se observó que la técnica para la construcción de una firma digital desarrollada en este trabajo si es capaz de distinguir entre imágenes 2D de monolitos, inclusive

puede detectar sutiles diferencias entre imágenes iguales a simple vista como es el caso de las imágenes muy cercanas (vecinas), obteniendo en estos casos un error alrededor del 1%. En la Figura 18 se muestran distintas firmas de imágenes que se encuentran distribuidas en diferentes longitudes (L) a lo largo del eje axial del monolito. En dicha figura es claro que las firmas digitales entre imágenes de un mismo monolito tienen similitudes pero firmas digitales entre diferentes monolitos son muy diferentes.

Figura 18. Firma digital para diferentes posiciones (L) dentro del monolito, (a) 45 PPI y (b) 10 PPI



Teniendo en cuenta lo anterior se puede decir que efectivamente la técnica de la firma digital es única para cada imagen dado que permite distinguir o caracterizar la topología de imágenes 2D tanto del mismo monolito como de monolitos de diferentes PPI. Se revela con lo mostrado en la Figura 18 que potencialmente una combinación de firmas digitales 2D de un mismo monolito podrá potencialmente distinguir a éste monolito de otros. La técnica de combinar diferentes firmas digitales 2D de un mismo monolito será realizado en un estudio posterior que en este momento sale de los alcances planteados para este trabajo.

## CONCLUSIONES

- El área superficial específica BET es independiente de la densidad de poro (PPI) para los monolitos funcionalizados e inversamente proporcional para los monolitos crudos, debido a que la superficie cruda es más porosa a bajos PPI y cuando está funcionalizados el área depende de los cristales depositados y del método de funcionalización.
- Para monolitos de sílice la fracción de vacío es directamente proporcional a la densidad de poro. El éxito en el cálculo de propiedades como la fracción de vacío por algoritmos computacionales depende de la resolución de la imagen tomográfica 2D. En este trabajo se estableció que la resolución mínima es de 860x860 píxeles.
- Es posible obtener una firma digital única para cada imagen transversal 2D de un monolito tipo espuma, ya que puede distinguir imágenes tanto del mismo monolito como de monolitos de diferentes PPI. Esta firma es tan sensible que para imágenes muy parecidas (iguales a simple vista) las firmas serán disímiles y dicha sensibilidad se encuentra en el orden de 1%.
- Las propiedades calculadas por un modelo computacional ofrecen información detallada sobre la distribución espacial en 3D de estas propiedades, mientras que las técnicas experimentales solo calculan un gran promedio general y no reportan información de cómo se distribuyen; sin embargo la desventaja de los métodos computacionales es requieren imágenes topográficas de alta resolución.

## BIBLIOGRAFIA

1. TOMASIC, V. y JOVIC, F. State of the art in the monolithic catalysts/reactors. *Applied Catalysis A*, 2006, p. 112-121
2. WILLIAMS, J. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catalysis Today*, 2001, p. 3-9.
3. MONTMINY, M.D. y TANNENBAUM A.R. The 3D structure of real polymer foams. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. 280: p. 202–211.
4. MICHELSEN, K. y RAEDT H.D. Morphological image analysis. *Computer Physics Communications*, 2000. 132: p. 94–103.
5. <http://www.dct.tudelft.nl/monoliet/index2.html>.
6. WILLIAMS, J. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catalysis Today*, 2001, p. 3-9.
7. SHAH, R. K. y LONDON, A.L. Laminar flow forced convection heat transfer and flow friction in straight and curved ducts. Tech. Rep. No. 75, Rept. Mech. Eng., Stanford University, Stanford, CA., 1971.
8. IRANDOUST, S. y ANDERSSON, B. Monolithic catalysts for nonautomobile applications. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 30 (3), 1988. pp. 341–392.

9. MICHIELSEN, K. y DE RAEDT, H. Integral-geometry morphological image analysis. *Physics Report* 347 (2001) 461-538
10. ARNS, Knackstedt. Characterization of irregular spatial structures by parallel sets and integral geometric measures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects*, 2004. p. 351–372.
11. ABAECHERLI, C. y MILLER R.J.. *Encyclopedia of Chemical echnology*.1991, New York: John Wiley & Sons. 954-978.
12. RICHARDSON, J.T. y REMUE D.. Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer. *Applied Catalysis A: General*, 2003. 250: p. 319-329.
13. RICHARDSON, J.T. y GARRAIT, M. Carbon dioxide reforming with Rh and Pt–Re catalysts dispersed on ceramic foam supports. *Applied Catalysis A: General*, 2003. 255: p. 69–82.
14. VERGUNST, T. y KAPTEIJN, F. Optimization of Geometric Properties of a Monolithic Catalyst for the Selective Hydrogenation of Phenylacetylene. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2001. 40: p. 2801-2809.
15. HAAKANAA, T. y KOLEHMAINENA, E. The development of monolith reactors: general strategy with a case study. *Chemical Engineering Science*, 2004. 59: p. 5629–5635.
16. HAYES, R.E., KOLACZKOWSKI, S.T. Finite-Element model for a catalytic monolith reactor. *Computer & Chemical Engineering*, 1992. 16(7): p. 645-657.

## ANEXO A. TRATAMIENTO DIGITAL DE IMÁGENES

El tratamiento digital de imágenes es una técnica que surgió para depurar, mejorar, enfatizar y caracterizar objetos presentes en las imágenes 2D. Su desarrollo se ha dado en los campos de la robótica, la aeronáutica y la medicina.

Sin importar la aplicación específica del tratamiento digital de imágenes, existen algunas etapas preliminares para obtener la imagen adecuada para esta aplicación. Esto significa que de acuerdo con el problema tratado se implementan una serie de transformaciones, y dan como resultado una imagen para un problema concreto.

### A.1. FILTRADO

Es una técnica para modificar o enfatizar una imagen. Por ejemplo, se puede filtrar una imagen para enfatizar cierta figura o remover otra, ver Figura A.1.

Figura A.1. Imagen original e imagen filtrada

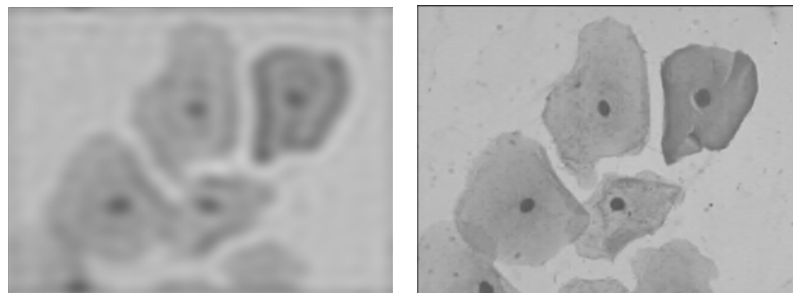


Imagen original

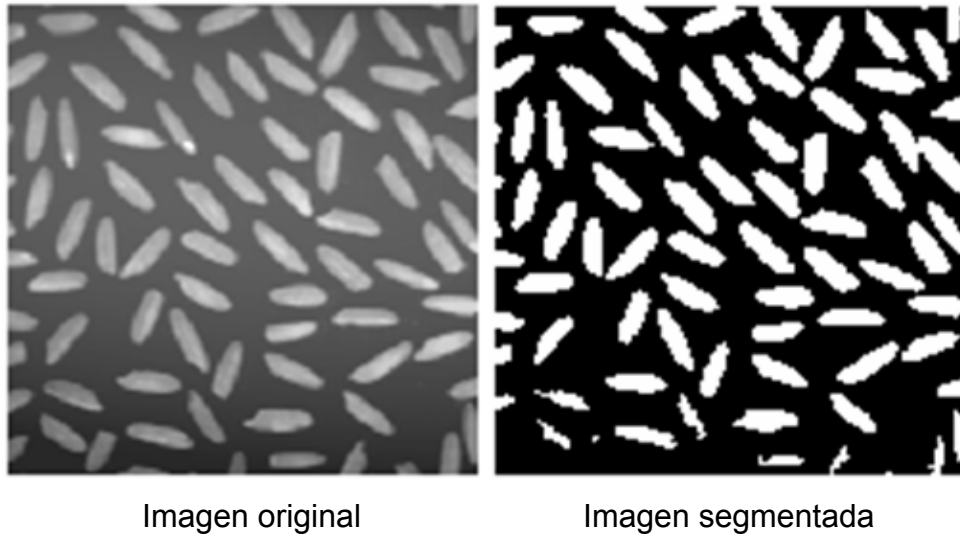
Imagen filtrada

### A.2. SEGMENTACIÓN O BINARIZACIÓN

Mediante la segmentación una imagen original en escala de grises (256 colores) se convierte a una imagen en blanco y negro (binaria). Para esta etapa es necesario definir un valor dentro del rango de colores (de 0 a 255) conocido como umbral.

Aquellos colores por encima del umbral son convertidos en color blanco (1) y los colores por debajo del umbral son convertidos al color negro (0).ver Figura A.2.

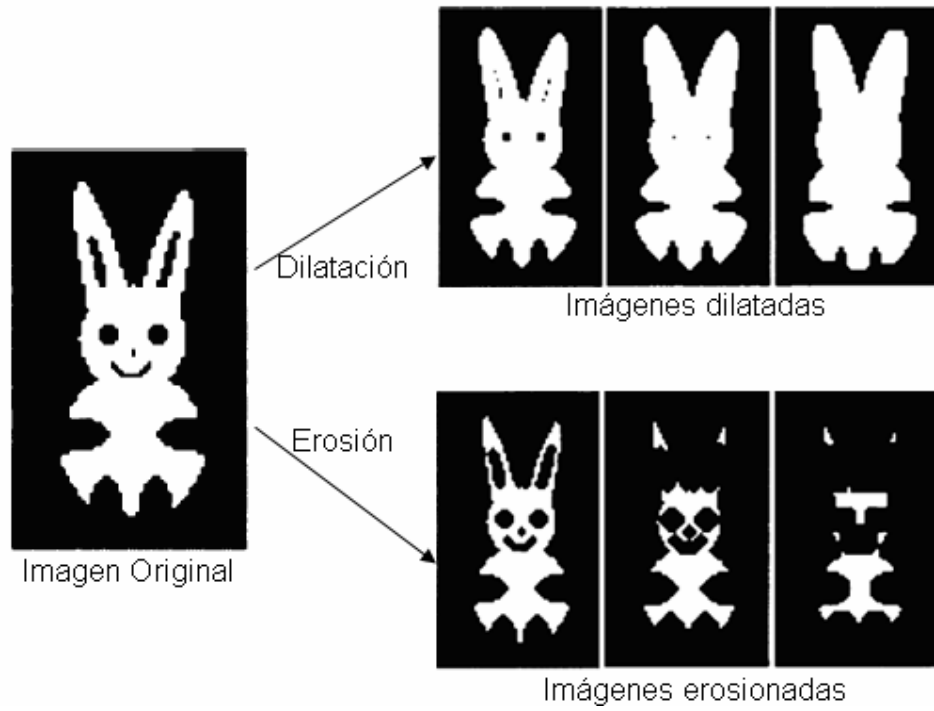
Figura A.2. Proceso de segmentación de una imagen



### **A.3. MORFOLOGÍA MATEMÁTICA**

Esta provee un enfoque para el tratamiento digital de imágenes el cual está basado en la forma. La morfología matemática sirve para simplificar los datos de una imagen, y eliminando irrelevancias sin perder sus características esenciales de forma. La dilatación y la erosión son los dos operadores morfológicos fundamentales. La dilatación adiciona píxeles en el borde de los objetos de una imagen mientras que la erosión los remueve. Tanto la dilación como erosión utilizando una pequeña estructura geométrica regular conocida como elemento estructurante, cuyo tamaño y forma define el numero de píxeles adicionadas o removidos de la imagen, ver Figura A.3.

Figura A.3. Operadores fundamentales morfológicos fundamentales



## **ANEXO B. PROCESO DE FUNCIONALIZACION DE LOS MONOLITOS TIPO ESPUMA DE SILICE**

La funcionalización es un proceso mediante el cual se deposita un componente catalítico activo sobre una matriz, inerte o activa; para este caso la matriz es un espuma monolítica reticular de sílice (99.6% SiO<sub>2</sub>) con poca área superficial y la cual es aumentada varias veces mediante un proceso de funcionalización basado en la técnica de sol-gel. Para incrementar la actividad sobre la superficie se depositó sílice en la matriz monolítica (monolito crudo) por descomposición de TEOS (Tetra etil ortho silicato) usando el siguiente procedimiento:

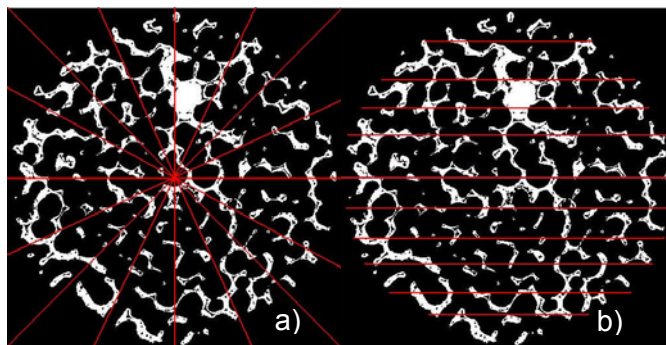
1. Lavado: los monolitos crudos fueron colocados en un balón con agua destilada y desionizada a la temperatura de ebullición del agua por 8 h.
2. Secado: los monolitos crudos fueron sometidos son secados en una estufa a 120 °C por 2 h.
3. Funcionalización: se vierten 6ml de TEOS en un vaso de precipitado de 40ml con agitación continua y se agregó 10ml de solución de HCl en agua (2:1) manteniendo la agitación. Inmediatamente después que la solución empezó a convertirse a gel, se introdujeron los monolitos crudos en el vaso de precipitado y la agitación fue suspendida. Los monolitos fueron dejados en el vaso por 2 h.
4. Segundo Secado: los monolitos funcionalizados fueron llevados a un horno o una estufa a 140°C por 15 h.
5. Calcinación: los monolitos funcionalizados se colocaron en un horno a 400°C por 1 h con flujo de nitrógeno (1000 SCCM, standard cubic centimeters per minute).

## ANEXO C. CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES GEOMÉTRICAS Y SUPERFICIALES POR ALGORITMOS COMPUTACIONALES

### C.1. DETERMINACIÓN DEL PPI

La densidad de poro comercial se define como el número de poros ("huecos") por pulgada lineal de longitud. Para calcular esta propiedad se realizó un algoritmo para determinar el número de los poros que intercepta un segmento de recta dado y se emplearon dos tipos de métodos para la creación de los segmentos de recta: (1) realizar trazos de segmentos radiales en diferentes ángulos de giros respecto al eje de referencia horizontal, y (2) realizar trazos de segmentos de cuerda horizontales a lo largo del eje vertical de la imagen y a través de todo el objeto de la imagen. En la Figura C.1 se muestra los dos métodos utilizados.

Figura C.1. Determinación del PPI (a) Método de segmentos radiales (MT1). (b) Método de segmentos de cuerda horizontales (MT2).



Con un algoritmo en Matlab se procedió a calcular la densidad de poro en cada uno de los dos métodos propuestos. Este algoritmo consistió en trazar segmentos de recta en la imagen escanográfica de tal forma como se describe en la Figura C.1. Luego se identifican píxeles de la imagen binaria por donde atraviesa dicho segmento de recta.

Una función programada en Matlab identifica un cambio en la secuencia de valores en los píxeles y cada cambio de secuencia representa el paso entre una zona vacía y una arista sólida de monolito.

Teniendo en cuenta lo anterior y conociendo la magnitud de la distancia que cubre el segmento de recta utilizado como referencia en cada uno de los métodos, podemos calcular el PPI de la superficie porosa de la imagen según la Ecuación (C.1).

$$PPI = \frac{\sum \overline{regiones_{AB}}}{\overline{AB}} \quad (C.1)$$

Donde  $\overline{AB}$  = Magnitud del segmento de recta tomado como referencia

## C.2. DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN DE VACÍO

Esta propiedad se define como una relación entre el volumen vacío por el objeto y el volumen geométrico que abarca el monolito sólido; como se muestra en las Ecuaciones (C.2), (C.3), (C.4) y (C.5).

$$FV = \frac{V_{vacío}}{V_{geométrica}} \quad (C.2) \quad \text{y tenemos que:} \quad V_{vacío} = V_{geométrica} - V_{objeto} \quad (C.3)$$

Donde:

$V_{vacío}$  = Volumen vacío del monolito

$V_{geométrico}$  = Volumen que cubre geoméricamente el monolito

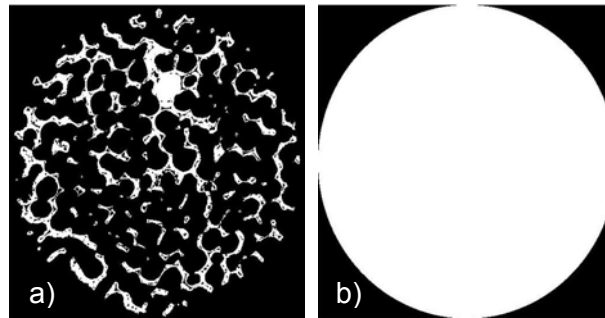
$V_{objeto}$  = Volumen ocupado por el monolito

$$FV = 1 - \frac{V_{objeto}}{V_{geométrica}} \quad (C.4) \quad \Longrightarrow \quad FV = 1 - \frac{\sum Pixeles_{objeto}}{\sum Pixeles_{geométrico}} \quad (C.5)$$

El volumen ocupado por el monolito se calcula como la suma de todos los píxeles que con valor de 1 de la imagen (Ver Figura C.2a). El volumen geométrico del monolito se calcula sumando todos los píxeles que cubre geoméricamente el

monolito sólido (Ver Figura C.2b). Por ultimo se aplica la ecuación para determinar la fracción de vacío del monolito.

Figura C.2. Determinación de la fracción de vacío (a) Imagen original, (b) Zona que cubre geoméricamente el objeto



### C.3. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL

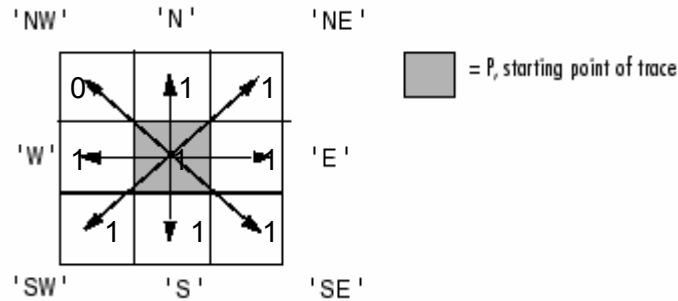
El área superficial del monolito se calculó como la sumatoria del área superficial de cada una de las imágenes tomográficas 2D obtenidas a un mismo monolito. El área superficial de una sola imagen 2D se obtuvo mediante la Ecuación (C.6).

$$Area_{superficial} = \sum_{i=imagen}^n Perimetro_i * Altura_{monolito} \quad (C.6)$$

Donde la longitud del monolito es la distancia que existe entre una imagen y la imagen siguiente, esta distancia es según la resolución del tomógrafo.

El perímetro de la imagen se calcula identificando los pixeles que conforman los bordes de cada parte del monolito. Para detectar los pixeles que hacen parte del perímetro se utiliza un algoritmo programado en Matlab, donde define que un píxel es parte del perímetro si cumple dos condiciones: 1) el valor del píxel sea uno y 2) que al menos uno de los pixeles ubicados a su alrededor sea de valor cero (Ver Figura C.3).

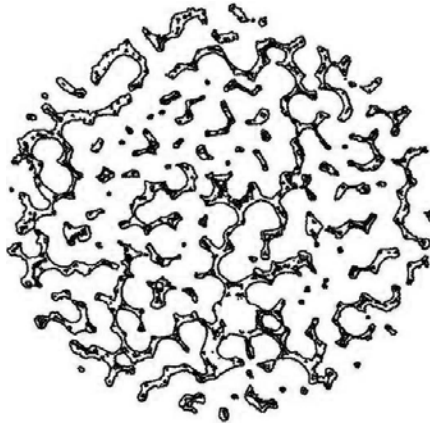
Figura C.3. Conectividad de píxeles de la imagen que hacen parte de un píxel de borde.



Una vez identificados los píxeles que hacen parte del borde del objeto se cuantifica este contorno como una sumatoria de píxeles. Luego se procede a calcular el factor de escalamiento de la imagen de tal forma que cada píxel corresponda a una cantidad en milímetros basados en las dimensiones de píxeles de la imagen tomográfica y las dimensiones reales del monolito y se calcula el perímetro según la Ecuación (C.7). En la Figura C.4 se muestra los bordes correspondientes al perímetro.

$$Perimetro = \sum pixels_{borde} * Factor_{escalamiento} \quad (C.7)$$

Figura C.4. Bordes correspondiente al perímetro de la imagen



## ANEXO D. GRAFICOS DEL ANALISIS DE ABSORCION / DESORCION DE NITROGENO

Figura D.1. Diámetro promedio de poro a diferentes PPI

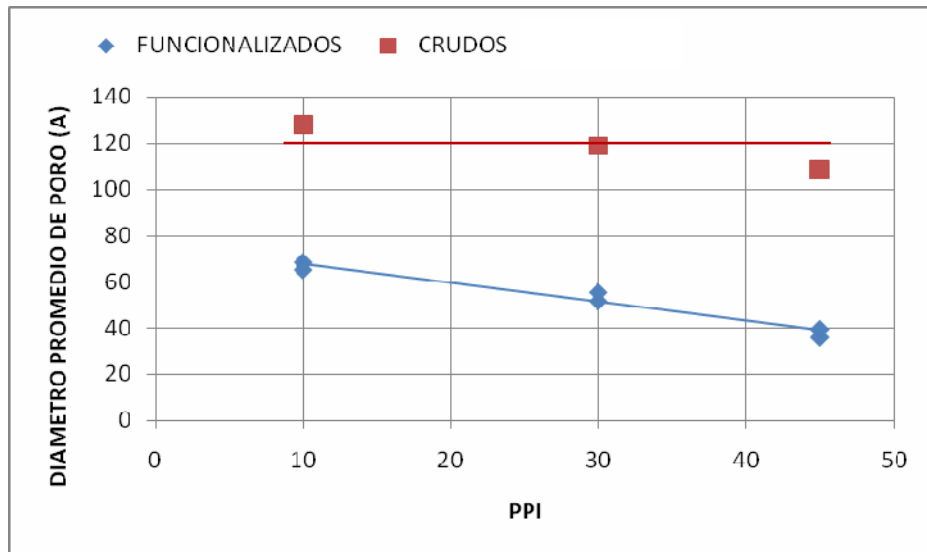


Figura D.2. Volumen total de poro a diferentes PPI

