

**MODELAMIENTO FRACTAL DE LA ESTRUCTURA POROSA
DE MATERIALES NANOPOROSOS**

VIVIANA NIÑO CELIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE MATEMÁTICAS
BUCARAMANGA**

2018

MODELAMIENTO FRACTAL DE LA ESTRUCTURA POROSA DE MATERIALES NANOPOROSOS

VIVIANA NIÑO CELIS

Trabajo de grado como requisito para optar al título de:

Matemática

Director:

RAFAEL FERNANDO ISAACS GIRALDO

Msc. en Matemáticas

Codirector:

VICTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO

Dr. en Ingeniería Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE MATEMÁTICAS

BUCARAMANGA

2018

Ubi dubium ibi libertas:

Donde hay duda,
hay libertad.

Proverbio latino

Agradecimientos

En primera instancia un agradecimiento muy especial a mi familia por su incesante apoyo. A mi madre, Jazmin Celis Vargas, mi abuela, Mary Vargas y abuelo, José Celis ya que son y han sido el soporte fundamental y acompañamiento constante para todos los proyectos emprendidos hasta ahora.

Quiero agradecerle al profesor Rafael Isaacs por su continuo apoyo a lo largo de la carrera y a cada uno de los profesores que me hicieron incursionar en este gran mundo de la ciencia. Un agradecimiento fundamental a la Universidad Industrial de Santander por enriquecerme intelectual y moralmente, además por medio de la misma pude conocer a personas realmente especiales que me brindaron apoyo en el transcurso de estos años.

Resumen

TÍTULO: MODELAMIENTO FRACTAL DE LA ESTRUCTURA POROSA DE MATERIALES NANOPOROSOS¹

AUTOR: Viviana Niño Celis²

PALABRAS CLAVE: DIMENSIÓN FRACTAL, MEDIO POROSO, GEOMETRÍA FRACTAL, MATERIALES NANOPOROSOS.

DESCRIPCIÓN: La teoría fractal es una herramienta aplicable para describir fenómenos irregulares ya que es posible caracterizar cuantitativamente los objetos a través de la dimensión fractal. En este trabajo de grado, se analiza la aplicación de la geometría fractal utilizando la dimensión fractal como característica principal para el estudio de la estructura de materiales nanoporosos. La dimensión fractal en materiales nanoporosos se utiliza como parámetro para describir el grado de la rugosidad de una superficie o pared de poro. En los materiales que consideraremos su dimensión fractal toma valores entre dos y tres. Si la dimensión de una superficie es cercana a dos, entonces dicha superficie es idealmente plana y lisa, por otro lado si la dimensión de la superficie es cercana a tres entonces se asemeja a una superficie rugosa con topografía irregular.

Este escrito consta de tres capítulos, el primero contiene definiciones y resultados de la geometría fractal, lo cual resulta ser beneficioso para la comprensión del contexto en general. En el segundo capítulo, se mostrarán los diferentes modelos y se contrastará sus ventajas y desventajas. Finalmente, en el tercero

¹Trabajo de grado

²Facultad de Ciencias, Escuela de Matemáticas.

Director: Rafael Isaacs Giraldo.

Codirector: Victor Gabriel Baldovino Medrano.

capítulo se calcula la dimensión fractal por medio de los métodos vistos en el Capítulo 2, eligiendo el más adecuado para caracterizar el medio poroso de los materiales. Luego, se analizará la relación que tiene la dimensión fractal con las características como área y el volumen total de un material nanoporoso.

ABSTRACT

TITLE: FRACTAL MODELING OF THE POROSA STRUCTURE OF NANOPOROUS MATERIALS ¹

AUTOR: Viviana Niño Celis³

KEYWORDS: FRACTAL DIMENSION, POROUS MEDIUM, FRACTAL GEOMETRY, NANOPOROUS MATERIALS.

DESCRIPTION: The fractal theory is an applicable tool to describe irregular phenomena and helps to characterize objects quantitatively through the fractal dimension. In this work, the application of fractal geometry is analyzed using the fractal dimension as the main characteristic for the study of the structure of nanoporous materials. The fractal dimension in nanoporous materials is used as a term to describe the degree of roughness of a surface or pore. In the materials that we will consider, the fractal dimension takes values between two and three. If the dimension of a surface is a number near to two, then that surface is ideally flat and smooth. On the other hand, if the dimension of the surface is a number near to three then it resembles a rough surface with irregular topography.

This work consists of three chapters. The first chapter contains the definitions and results of fractal geometry, which will help with the understanding of the context in general. In the second chapter the different models are shown and their advantages and disadvantages are contrasted. Finally, in the third chapter the fractal dimension is calculated by means of the methods seen in second chapter, se-

¹Grade work

³School of Mathematics. Faculty of Sciences.

Director: Rafael Isaacs Giraldo.

Codirector: Victor Gabriel Baldovino Medrano.

lecting the most suitable to characterize the porous medium of the materials. To finish, the relationship between the fractal dimension and the characteristics as an area and the total volume of a nanoporous material is be analyzed.

Contenido

	Pág
INTRODUCCIÓN	15
1 Fractales	1
1.1 Autosemejanza	2
1.2 Objetos fractales.	5
1.2.1 Función de Weierstrass.	5
1.2.2 El conjunto de Cantor.	6
1.2.3 Curva de Peano.	7
1.2.4 Curva de Hilbert.	8
1.2.5 La curva de Koch.	8
1.2.6 Triángulo de Sierpinski.	10
1.2.7 Conjuntos Julia y Mandelbrot.	11
1.2.8 Carpeta de Sierpinski.	12
1.2.9 Esponja de Menger.	12
1.3 Dimensión	13
1.3.1 Dimensión de Hausdorff.	14
1.3.2 Dimensión topológica.	17
1.3.3 Dimensión de homotecia.	18
1.3.4 Dimensión de cajas.	20
1.3.5 Definición alternativa de dimensión.	21
2 Aplicación de la dimensión fractal	22
2.1 Adsorción	23
2.2 Condensación capilar.	24
2.2.1 Tipos de isothermas.	25
2.2.2 Tipos de Histéresis.	27
2.2.3 Cálculo del área superficial específica.	27
2.3 Aplicación de la dimensión fractal en la ciencia de materiales	28

2.4	Métodos para el cálculo de la dimensión fractal	29
2.4.1	Método molecular tiling	29
2.4.2	Método Frenkel- Halsey-Hill (FHH)	30
2.4.3	Método termodinámico	32
3	Caracterización de las redes porosas mediante el cálculo de la dimensión fractal	37
3.0.1	Descripción de los materiales estudiados.	37
3.1	Resultados y discusión	38
3.1.1	Sensibilidad de la dimensión fractal frente al método Frenkel-Halsey-Hill.	39
3.1.2	Sensibilidad de la dimensión fractal frente al método Neimark.	41
3.1.3	Sensibilidad de la Dimensión fractal frente al método Wang y Li y la modificación de Trujillo.	42
3.1.4	Correlación entre el área superficial y la dimensión fractal.	44
3.1.5	Correlación entre el volumen total de poro y la dimensión fractal.	45
4	Conclusiones	46
	Bibliografía	47
	Glosario	50

Índice de figuras

1	Autosemenjanza en la naturaleza	4
2	Aproximación de la función de Weierstrass hecha por tres sumatorias	5
3	Tres pasos de la construcción del conjunto de Cantor	6
4	Construcción de la curva de Peano	8
5	Construcción de la curva de Hilber	8
6	Curva de Koch	9
7	Triángulo de Sierpinski	10
8	Conjuntos de Julia y Mandelbrot	12
9	Construcción de la carpeta de Sierpinski	12
10	Construcción de la esponja de Menger	13
11	Muestra que hay un valor crítico de s en el que $H^s(F)$ "salta", el cual representaría la dimensión de hausdorff.	16
12	Estimación de la dimensión de Hausdorff	17
13	Dimensión topológica	17
14	Recubrimiento del triángulo de Sierpinski	18
15	Dimensión por cajas	20
16	Representación de la adsorción física	23
17	Formas de poro	25
18	Representación esquemática de los tipos de Isotermas	26
19	Tipos de histéresis	27
20	Método FHH-P2	41
21	Método Neimark-P4	41
22	Método de Wang y Li - P2	42

23	Método de Wang y Li modificado- P2	42
24	ABET vs DimensiónFractal	44
25	Volumen total de poro vs DimensiónFractal	45

INTRODUCCIÓN

Las nubes no son esferas, las montañas no son conos, las costas no son circulares, la corteza de los árboles no es lisa y los relámpagos no viajan en línea recta.

Benoit B. Mandelbrot.

Cuando se quiere analizar la forma compleja de la naturaleza, las figuras comunes de la geometría euclidiana no son las más adecuadas ya que existen rugosidades, cambios de forma y sus contornos no son completamente lisos ni sus curvas perfectas. Una de las contribuciones de la geometría fractal ha sido su capacidad de estudiar y describir objetos naturales tales como plantas, nubes, montañas, entre otros; fue Mandelbrot quien permitió el desarrollo de esta nueva rama, y es considerado como el padre de la geometría fractal [4]. Sin embargo, se piensa que los fractales vienen de las matemáticas clásicas. De hecho, varios matemáticos del siglo pasado crearon figuras geométricas con reglas repetitivas que tienen formas irregulares, interrumpidas o fragmentadas. Así que existen dos características fundamentales que describen a los fractales. Una de ellas es la autosimilitud, implica que si se enfoca cualquier parte de un objeto fractal notaremos que tal sección resulta ser una réplica a menor escala de la figura principal. La otra característica es la dimensión fractal; un número que relaciona la autosimilitud frente a cambios de escala y permite describir características fundamentales de sistemas autosimilares [4].

Esta rama de las matemáticas cada día incrementa su campo de acción en áreas del conocimiento como la ciencia, medicina e ingeniería. Particularmente, en medicina los fractales se observan en las redes vasculares, neuronales, ramificaciones bronquiales, entre otras, para las cuales se pueden encontrar fenómenos

con propiedades de autosemenjanza.

En la Universidad Industrial de Santander se han realizado varios trabajos de grado sobre la geometría fractal. Uno de ellos hizo un estudio de "factibilidad sobre la aplicación de la geometría fractal en la caracterización de la porosidad de las rocas sedimentarias". El objetivo principal fue la caracterización de la porosidad mediante el cálculo de la dimensión fractal a partir de una imagen tomada con microscopía. Se buscó con lo anterior mejorar el cálculo del número de reserva de crudo en un yacimiento [6].

Otro trabajo de grado trató sobre "la implementación y verificación de un modelo fractal, para la predicción de la permeabilidad, aplicado a un yacimiento colombiano", implementando modelos para el cálculo de la dimensión fractal con el fin de caracterizar el medio poroso y luego integrar estos datos con la información existente de los parámetros petrofísicos brindando una predicción teórica más aproximada de la permeabilidad [8]. Además enuncian que se han realizado otras aplicaciones como la descripción del comportamiento de las fracturas en el proceso de fracturamiento hidráulico [26], descripciones generales del comportamiento de las estructuras y propiedades del material rocoso de los yacimiento [25] y el análisis de registros de pozos para realizar predicción de recobro mediante la inyección de fluidos [27], al igual que otros trabajos realizados en la Geología.

El análisis fractal se ha utilizado para la descripción de irregularidades en sólidos porosos con la noción de determinar la propiedad fractal a diferentes escalas siendo así posible calcular la dimensión fractal. En este trabajo de grado, se analiza la aplicación de la geometría fractal utilizando la dimensión fractal como característica principal para el estudio de la estructura de materiales nanoporosos. La dimensión fractal en materiales nanoporosos se utiliza como parámetro para describir el grado de la rugosidad de una superficie o pared de poro [14]. En los materiales que consideraremos su dimensión fractal toma valores entre dos y tres. Si la dimensión de una superficie es cercana a dos, entonces dicha superficie es idealmente plana y lisa, por otro lado si la dimensión de la superficie es cercana a tres entonces se asemeja a una superficie rugosa con topografía irregular.

Este escrito consta de tres capítulos, el primero contiene definiciones y resultados de la geometría fractal, lo cual resulta ser beneficioso para la comprensión del contexto en general. En el segundo capítulo, se mostrarán los diferentes modelos y se contrastará sus ventajas y desventajas. Finalmente, en el tercer capítulo se calcula la dimensión fractal por medio de los métodos vistos en el Capítulo 2, eligiendo el más adecuado para caracterizar el medio poroso de los materiales. Luego, se analizará la relación que tiene la dimensión fractal con las características como área y el volumen total de un material nanoporoso.

Capítulo

1

Fractales

De las leyes más simples nacen infinitas maravillas que se repiten indefinidamente.

Benoit B. Mandelbrot.

En el primer ensayo que Mandelbrot realizó sobre la teoría de los fractales, afirma que “la geometría fractal como tal data de 1975, pero muchos de sus útiles conceptos son anteriores, y aparecieron para satisfacer objetivos muy distintos de los míos” [1]. Tal como la conocemos, la palabra *fractal* fue acuñada por Mandelbrot (1975), eligiendo el término **fractal** que proviene del adjetivo latino *fractus*, el verbo es *frangere* que significa, romper en pedazos o irregular [10].

Cabe resaltar que aún no existe una definición formal de lo que es un fractal, existe una lista de neologismos de este concepto. A continuación algunas definiciones [4]

Fractal:

- Adj. Sentido intuitivo. Que tiene una forma, bien sea sumamente irregular, bien sumamente interrumpida o fragmentada, y sigue siendo así a cualquier escala que se produzca el examen. Que contiene elementos distintivos cuyas escalas son muy variadas y cubren una gama muy amplia.
- n.f. Configuración fractal; conjunto y objeto fractal.

Conjunto fractal: (Definición provisional) Conjunto cuya dimensión fractal es mayor o igual que su dimensión ordinaria (topológica).

A partir de la geometría fractal se asociaron conceptos como conjunto autosemejante, dimensión fractal y caos, estos conceptos caracterizaron a un objeto fractal. Se intenta explicar la noción de conjunto autosemejante por medio de objetos que jugaron un papel fundamental para el desarrollo de la geometría fractal; como el conjunto de Cantor, la curva de Peano que llena el espacio, curva de Hilbert, curva de Koch, el triángulo de Sierpinski y los conjuntos de Julia y Mandelbrot. A continuación se presentará la definición de autosemejanza.

1.1 Autosemejanza

Una de las características de los fractales es la autosemejanza, la cual hace referencia a que el objeto fractal tiene la misma apariencia a pesar del grado de escala que se tenga. Es decir, que puede ser descompuesto en partes, pero cada una de ellas será igual al conjunto total. Matemáticamente, diremos que un conjunto es autosemejanza (o autosimilar) si es el atractor de un SIF.

Para entender este concepto es necesario precisar la definición de una contracción, un atractor y un SIF, pero antes se darán algunas definiciones que son necesarias ya que aparecerán en estos conceptos.

Espacio métrico: Un espacio métrico es un conjunto no vacío X de objetos que llamaremos puntos, dotado de una función.

$$d : X \times X \rightarrow \mathbb{R}, \quad (1.1.1)$$

$$(x, y) \mapsto d(x, y). \quad (1.1.2)$$

Que satisface los dos siguientes axiomas

$$\forall x, y \in X, d(x, y) = 0 \Leftrightarrow x = y, \quad (1.1.3)$$

$$\forall x, y, z \in X, d(x, y) \leq d(x, z) + d(y, z). \quad (1.1.4)$$

Sucesión de Cauchy: Sea (X, d) un espacio métrico $(s_n)_n$ una sucesión en X . Diremos que $(s_n)_n$ ¹ es de Cauchy si: $\forall \varepsilon > 0, \exists N \in \mathbb{N}$ tal que $m, n \geq N$ implica $d(s_m, s_n) < \varepsilon$.

Espacio métrico completo: Un espacio métrico (X, d) es completo, si toda sucesión de Cauchy en X converge en X .

Conjunto compactos: Sean (X, d) un espacio métrico y $S \subseteq X$. Diremos que S es compacto, si toda sucesión en S admite una subsucesión convergente en S .

Conjunto $H(X)$: Se denota $H(X)$ la familia de todos los subconjuntos compactos no vacíos de X , es decir:

$$H(X) := \{K \subseteq X \mid K \text{ es compacto, } K \neq \emptyset\} \quad (1.1.5)$$

Contracción: Sean (X, d) un espacio métrico y $f : X \rightarrow X$. Diremos que f es una contracción si existe $r \in \mathbb{R}, 0 \leq r < 1$ tal que para cualesquiera $x, y \in X$ se tiene que

$$d(f(x), f(y)) \leq rd(x, y), \quad (1.1.6)$$

En tal caso, la constante r se llama factor de contracción de f .

Ahora si se podrá definir lo que es un SIF.

Un sistema iterado de funciones (SIF): Es una estructura de la forma $\{X; f_1, f_2, f_3, \dots, f_N\}$, donde X es un espacio métrico completo y cada $f_i : X \rightarrow X, i = 1, 2, \dots, N$ es una contracción en X .

Dado un SIF $\{X; f_1, f_2, f_3, \dots, f_N\}$ se define

¹ $(s_n)_n = s_1, s_2, s_3, \dots, s_n, \dots$

$$\begin{aligned}
 F : H(X) &\rightarrow H(X) \\
 K &\rightarrow F(K) =: \bigcup_{i=1}^N f_i(K)
 \end{aligned}
 \tag{1.1.7}$$

Entonces existe un único $A \in H(X)$ tal que $F(A) = A = \bigcup_{i=1}^N f_i(A)$.

Además, para cualquier $K \in H(X)$ se tiene que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} F^{\circ n}(K) = A
 \tag{1.1.8}$$

Donde $F^{\circ n}$ significa la composición de f consigo misma n veces. El conjunto A lo llamaremos el *atractor* del SIF.

En este sentido la figura 1 es un ejemplo de autosemejanza ya que es el atractor de un SIF, donde los árboles poseen la característica ya que sus ramas son una versión más pequeña del tronco principal con respectivas translaciones, rotaciones y contracciones.



Figura 1: Autosemejanza en la naturaleza

Fuente: Autor

1.2 Objetos fractales.

A continuación presentaremos en orden histórico los fractales más conocidos en la literatura, los cuales han sido pilares para la relación que existe entre los fractales y algunas otras áreas del conocimiento.

1.2.1. Función de Weierstrass. La función de Weierstrass está dada por: $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ donde

$$f(x) = \sum_{i=1}^{\infty} a^n \cos(b^n \pi x), \quad (1.2.1)$$

con $0 < a < 1$ y b entero impar y positivo que cumple

$$ab > 1 + \frac{3}{2}\pi. \quad (1.2.2)$$

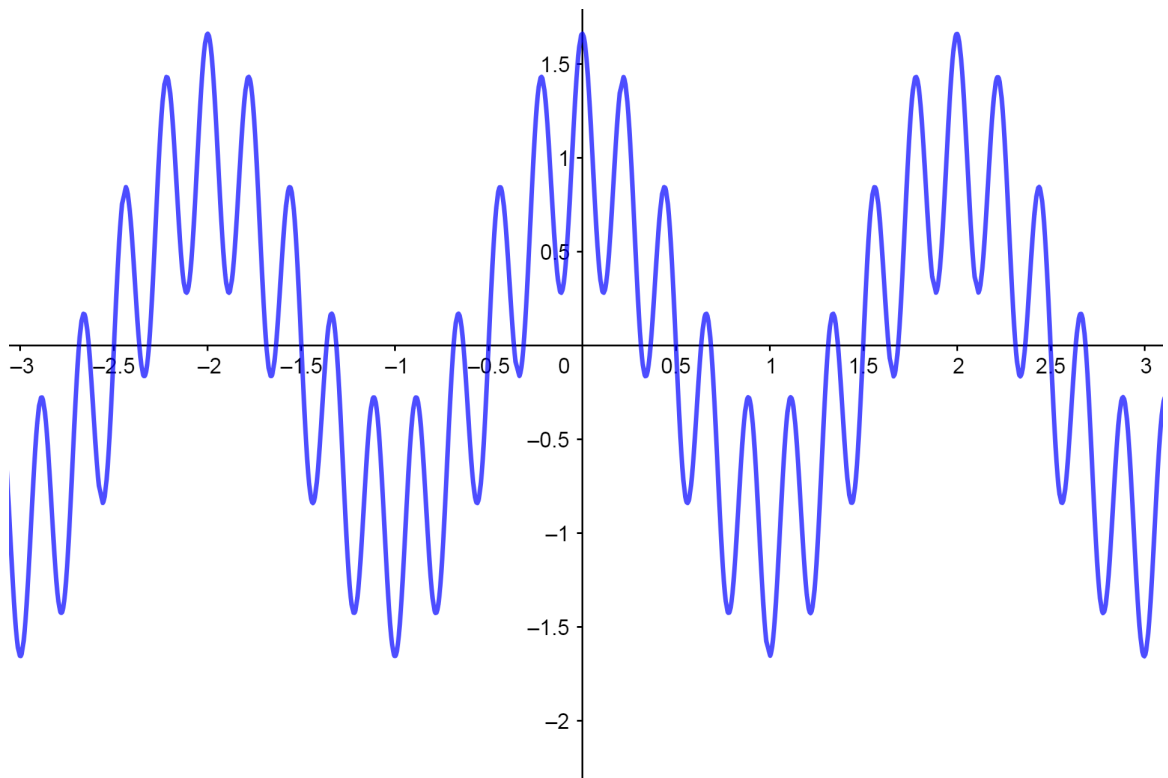


Figura 2: Aproximación de la función de Weierstrass hecha por tres sumatorias
Fuente: Geogebra

La función definida anteriormente se le atribuye al matemático Karl Weierstrass (Figura 2). En aquella época existía la hipótesis que toda función continua era

diferenciable. A partir de esta función, Weierstrass demostró que esta conjetura era falsa. Para demostrar lo anterior es fácil ver que la sumatoria converge uniformemente pero las sumas parciales de sus derivadas no convergen y por tanto su límite no tiene derivada.

Estos términos de curvas sin tangentes o funciones sin derivadas no son indiferentes a la naturaleza, por ejemplo en los copos blancos que se obtienen al salar el agua jabonosa, no se consigue determinar la tangente en un punto cualquiera [5], además la función de Weierstrass se encuentra relacionada con el análisis bursátil financiero.

1.2.2. El conjunto de Cantor. Cantor (1845-1918) fue uno de los matemáticos más influyentes por su trabajo en teoría de conjuntos. En 1883, presentó el hoy llamado Conjunto de Cantor, el cual es un conjunto infinito de puntos en el intervalo cerrado $[0, 1]$.

En la figura 3 se muestran los primeros pasos que van formando el conjunto de Cantor, su descripción comienza tomando el intervalo $[0, 1]$ que es el C_0 que aparece en la figura 3, luego lo divide en tres partes iguales y se elimina la parte central dejando dos intervalos $[0, \frac{1}{3}]$ y $[\frac{2}{3}, 1]$, cada uno tiene longitud $(\frac{1}{3})$, gráficamente C_1 . Se repite el proceso descrito anteriormente a los dos intervalos $[0, \frac{1}{3}]$ y $[\frac{2}{3}, 1]$, quedando $[0, \frac{1}{9}]$, $[\frac{2}{9}, \frac{1}{3}]$, $[\frac{2}{3}, \frac{7}{9}]$, y $[\frac{8}{9}, 1]$ cada uno de longitud $(\frac{1}{9})$, gráficamente C_2 . Éste proceso se realizará infinitamente dejando una sucesión de intervalos. De forma general, habrá $(2)^k$ intervalos de longitud $(\frac{1}{3})^k$.



Figura 3: Tres pasos de la construcción del conjunto de Cantor
Fuente: Autor

Al hacer infinitamente el proceso anterior, el conjunto de Cantor será:

$$C = \bigcap_{k=1}^{\infty} C_k, \tag{1.2.3}$$

así que el total de la longitud de C_k es la suma de las longitudes de los intervalos, es decir $(\frac{2}{3})^k$ [4]. Por lo tanto, el conjunto de Cantor es el límite del proceso y éste no contiene ningún intervalo.

Se mostrarán algunos ejemplos en donde el conjunto de Cantor es útil para representar algunos fenómenos físicos. En las líneas de transmisión de datos entre ordenadores aparecen ruidos con gran frecuencia. Estas transmiten señales cuyos valores son 1 ó 0, si el ruido es muy intenso puede ocurrir que el uno se convierta en cero, o viceversa. Ahora, si se piensa en el conjunto de errores como el resultado de quitar a la recta intermisiones cada vez más cortas se puede encontrar parecido con el conjunto de Cantor [5].

Además, el conjunto de Cantor también se puede encontrar en los anillos de Saturno. Antiguamente, se creía que Saturno poseía un único anillo, pero con el avance de la tecnología se fue descubriendo que tenía diferentes cortes produciendo distintos anillos, hasta que encontraron un número ilimitado de cortes muy finos, que dejan pasar gran parte de la luz solar[9].

1.2.3. Curva de Peano. En 1890, Giuseppe Peano construyó una sucesión de curvas que convergen a una curva continua que pasa por todos los puntos de un plano sin interceptarse y un año más tarde Hilbert construyó una del mismo tipo pero su construcción fue más sencilla. La curva de Peano es otro objeto fractal en donde se muestra la autosimilitud, en la figura 4, por ejemplo el paso 2 al paso 3 es esta misma pero a menor escala.

Una construcción de la curva de Peano se presenta en la figura 4. Se parte de un segmento de longitud unidad, luego se sustituye el segmento por una curva generadora conformada por nueve segmentos cada uno de longitud $(\frac{1}{3})$ como se muestra en la figura 4 ((a) paso 1). Ahora, repitiendo este proceso con cada uno de los nueve segmentos resultantes que obtendrán segmentos de longitud $(\frac{1}{9})$ como en la figura 4 ((b) paso 2) y continuando este desarrollo indefinidamente, en el paso n un segmento inicial tendrá longitud $(\frac{1}{3^n})$ [5].

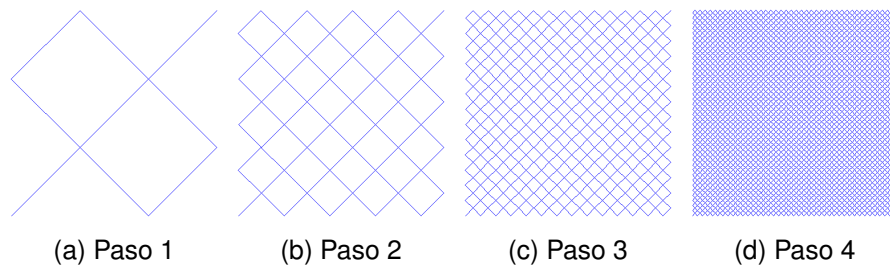


Figura 4: Construcción de la curva de Peano

Fuente: Xlogo

1.2.4. Curva de Hilbert. Dada en 1891 por Hilbert, la construcción de esta curva inicia con un cuadrado de lado L que se divide en cuatro partes iguales de lado $(\frac{L}{2})$ y se unen los centros de los cuatro cuadrados, como se muestra en la figura 5 ((a) paso 1). En el siguiente paso se divide cada cuadrado en cuatro cuadrados idénticos y se unen de nuevo los centros de todos los cuadrados mediante una sola curva en el que en cada uno se hace una transformación afín² conveniente reducida a un $(\frac{1}{2})$ de manera que la curva sea continua [12].

La curva de Hilbert tiene aplicación en el tratamiento de imágenes y en la informática, por ejemplo, en el rango de dirección IP el cual es el número que identifica de manera lógica la conexión de un dispositivo, puede ser representado gráficamente en una imagen utilizando la curva de Hilbert [9].

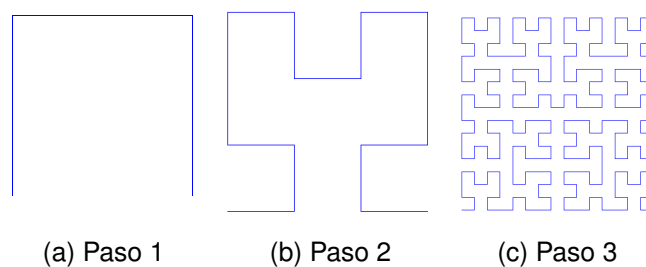


Figura 5: Construcción de la curva de Hilber

Fuente: Xlogo

1.2.5. La curva de Koch. Helge Von Koch fue un matemático que en 1904 dio a conocer la llamada curva de Koch.

²Una transformación afín en \mathbb{R} es una función $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ de la forma $f(x) = ax + b$, donde a y b son constantes reales.

Su construcción se inicia con un segmento de línea recta que se divide en tres partes iguales. Luego, se reemplaza el tercio medio por un triángulo equilátero quitando su base, se repite el mismo proceso pero con las líneas restantes del primer paso, como se muestra en la figura 6. La curva de Koch tiene un perímetro infinito pero el área bajo la curva es finita.

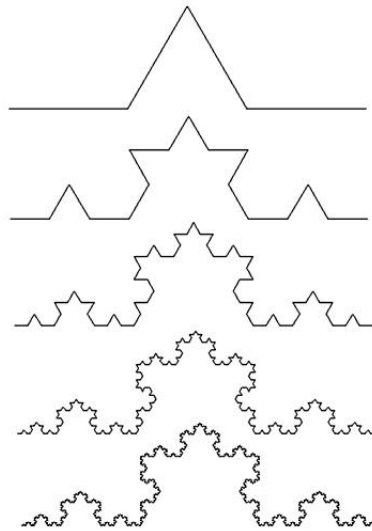


Figura 6: Curva de Koch

Fuente: Xlogo

Para comprobar que el perímetro de la curva de Koch es infinito, sea L_0 la longitud inicial del segmento, después del primer procedimiento se tendrá una curva de longitud $L_1 = \frac{4L_0}{3}$ ya que está formada por 4 segmentos, cada uno de ellos de longitud $(\frac{L_0}{3})$. En el segundo paso, se tendrá $(4)^2$ segmentos, cada uno con una longitud de $(\frac{L_0}{3^2})$. Por lo tanto, generalizando

$$L_n = 4^n \left(\frac{1}{3}\right)^n L_0, \quad (1.2.4)$$

a partir de ello, tomando el límite cuando n tiende a infinito se puede probar que el perímetro es infinito [13].

$$L_\infty = L_0 \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{4}{3}\right)^n = \infty. \quad (1.2.5)$$

El fenómeno de curva con longitud infinita se encuentra en la naturaleza, por ejemplo, Mandelbrot cita a Richardson, cuando de medir costas de la Gran Bretaña, se trata su longitud resulta ser infinita a medida que la longitud de la herra-

mienta de medida se hace menor [1].

1.2.6. Triángulo de Sierpinski. Presentado por el matemático polaco Waclaw Sierpinski en 1916, su construcción comienza por un triángulo en el plano de lado l y a partir de este se toman los puntos medios de sus tres lados, los cuales se conectan con segmentos quedando cuatro triángulos congruentes y se excluye su triángulo central, siendo lo anterior el paso básico como se observa en la figura 7. Se repite el mismo proceso con los tres triángulos restantes en los que tienen longitud la mitad del tamaño del triángulo original. Llevando este método infinitamente, se obtendrá $(3)^k$ triángulos con lados de longitud $(\frac{l}{2^k})$. El triángulo de Sierpinski está formado por la intersección de los triángulos que quedan al repetir el proceso infinitas veces [4], [7]. Siendo S_i la figura del i -ésimo paso, se tiene que

$$S = \bigcap_{i=1}^{\infty} S_i, \quad (1.2.6)$$

Además, el triángulo de Sierpinski tiene área nula pero su perímetro es infinito.

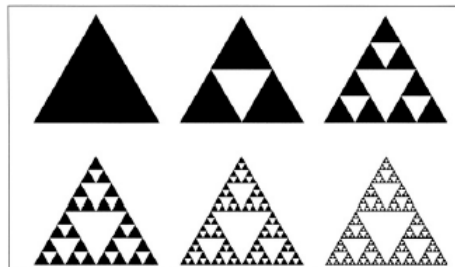


Figura 7: Triángulo de Sierpinski

Fuente: Xlogo

Para demostrar que su área es nula, sea A_0 el área del triángulo original, en la primera iteración se eliminó $(\frac{1}{4})$ del área, porque se excluye el triángulo central, quedando $A_1 = \frac{3A_0}{4}$. En la siguiente se excluyen tres triángulos, uno de cada uno de los triángulos subdivididos por el triángulo de la iteración anterior, es decir cada uno con un área igual a $(\frac{1}{4})$ del área del triángulo del que se toma, por lo que el área total que se eliminó de esa iteración es:

$$3 \left(\frac{1}{4} \right) \left(\frac{A_0}{4} \right) = \left(\frac{3A_0}{16} \right), \quad (1.2.7)$$

entonces el área total de este paso es:

$$A_2 = \frac{3A_0}{4} - \frac{3A_0}{16} = \left(\frac{3}{4}\right)^2 A_0, \quad (1.2.8)$$

en el tercer paso se tendrá un área de:

$$A_3 = \left(\frac{3}{4}\right)^3 A_0, \quad (1.2.9)$$

así que, en general:

$$A_n = \left(\frac{3}{4}\right)^n A_0, \quad (1.2.10)$$

cuando n tiende a infinito entonces, el área tenderá a cero

$$A_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{3}{4}\right)^n A_0 = 0. \quad (1.2.11)$$

[13]

1.2.7. Conjuntos Julia y Mandelbrot. Gaston Julia (1893-1978) y Pierre Fatou (1878-1929) fueron los primeros en considerar la familia de funciones $f(z) = z^2 + c$, donde c y z son números complejos. Para determinados valores de c , hay puntos de z cuyas órbitas³ divergen hacia infinito y otros puntos z cuya órbita es acotada. En medio de estos dos conjuntos de puntos queda una región infinitamente delgada que es la frontera, llamada conjunto de Julia.

El conjunto de Mandelbrot fue resultado de experimentar con los conjuntos de Julia, el que se originó a partir de fijar $z = 0$ y variar c , es decir, este conjunto se define como todos los puntos c del plano complejo para los cuales la órbita correspondiente al punto $0 + 0i$ por tal función $f(z) = z^2 + c$ no escapa al infinito sino que permanece acotada. En la figura 8 (c) se muestra que algunos puntos

³Órbita: es la sucesión de $\{f^{on}(x)\}_{n=0}^{\infty}$, f^{on} denota la composición de f consigo misma n veces

del conjunto de Mandelbrot le corresponde un conjunto de Julia conexo [5].

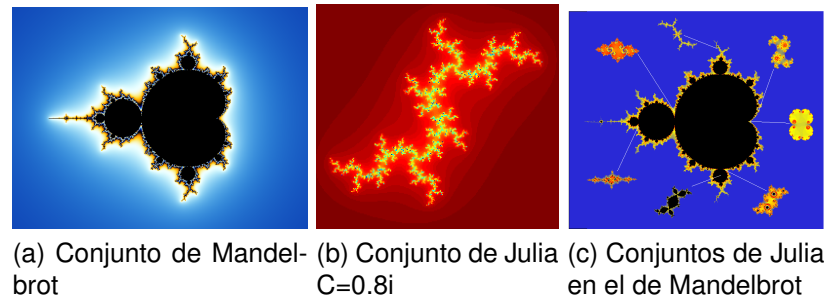


Figura 8: Conjuntos de Julia y Mandelbrot

Fuente: Ultra Fractal y Epsilones

1.2.8. Carpeta de Sierpinski. Presentada por Waclaw Sierpinski en 1916, su construcción inicia con un cuadrado y éste se divide en nueve cuadrados de lado $(\frac{1}{3})$ eliminando el cuadrado central, figura 9 ((a) paso 1), para hacer el mismo procedimiento con los cuadrados restantes. En este fractal el área es cero y el perímetro infinito [11].

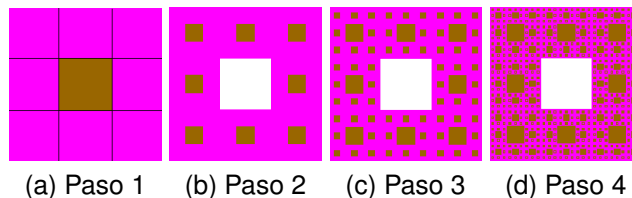


Figura 9: Construcción de la carpeta de Sierpinski

Fuente: Xlogo

En los objetos que se han mostrado se presenta la propiedad de autosimilitud. En este caso, la carpeta de Sierpinski es fácil ver que en el paso 2 de la figura 9 está el paso 1, ocho veces pero a una menor escala. Además, una aplicación de este objeto fractal se presenta en las antenas fractales de teléfonos móviles y WiFi se han producido en forma de pocas iteraciones de la alfombra de Sierpinski. Debido a su auto-similitud y la invarianza de escala, se adapta fácilmente a múltiples frecuencias [11].

1.2.9. Esponja de Menger. Corresponde a una generalización tridimensional de la carpeta de Sierpinski. Dada por Karl Menger en 1926, se comienza por

un cubo el cual se divide en 27 cubos más pequeños, se extrae el cubo central de cada cara y el cubo que esta exactamente en el centro, como se muestra en la figura 10. Por lo tanto, son en total 7 cubos que se eliminan y con los cubos restante se repite el proceso mencionado, indefinidamente. A medida que aumentan las iteraciones, la superficie aumenta hasta tender al infinito, al mismo tiempo que encierra un volumen que tiende a cero [9].

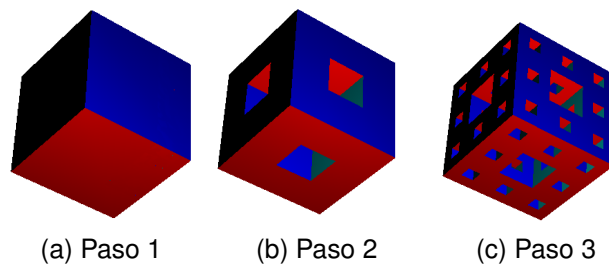


Figura 10: Construcción de la esponja de Menger
Fuente: Xlogo

La importante del estudio de esta estructura es que dicha representación puede ser utilizada para modelar un medio poroso, con una distribución fractal de la porosidad ya que como característica física pueden dividirse y fracturarse, presentando un comportamiento fractal.

1.3 Dimensión

La segunda característica que identifica a un objeto fractal es su dimensión fractal. A continuación, se dará una introducción sobre este concepto, sirviendo como base para entender el origen de los modelos implementados en esta monografía. La dimensión fractal, en sentido intuitivo, se entiende como el valor que sirve para cuantificar el grado de irregularidad y fragmentación de un conjunto geométrico o de un objeto natural [4]. Además, el concepto de dimensión no presenta grandes dificultades mientras se trata de figuras sencillas, tales como puntos, rectas, triángulos y poliedros. Un punto único o un conjunto finito de puntos tiene dimensión cero; un segmento es unidimensional y la superficie es bidimensional, pero cuando se trata de extender este concepto a conjuntos más amplios, surge la necesidad de dar una definición precisa como la dimensión de Hausdorff y Besicovitch D_H , siendo esta la definición principal. La dimensión topológica D_T

dada por Brouwer, Lebesgue, Menger y Urysohn, la dimensión de homotecia y la dimensión por recubrimiento de cajas sirven para casos especiales ya que coinciden con D_H y son más fáciles de calcular [10].

1.3.1. Dimensión de Hausdorff. Para definir la dimensión de Hausdorff, se necesita como primer paso saber cómo medir la curva y para esto se debe definir la medida de Hausdorff.

Sea $U \subseteq \mathbb{R}^n$, el diámetro de U está definido como

$$|U| = \sup \{|x - y| \mid x, y \in U\}. \quad (1.3.1)$$

Es decir, será la distancia más grande entre cualquier par de puntos de U . Ahora $\{U_i\}_{i \in I}$ es una colección numerable de conjuntos de diámetro máximo δ que cubre a F . Es decir, $F \subset \bigcup_{i=1}^{\infty} U_i$ con $0 \leq |U_i| \leq \delta$ para cada $i \in I$, decimos que $\{U_i\}_{i \in I}$ es un recubrimiento de F .

Continuando con la definición de Hausdorff, sea F un subconjunto de \mathbb{R}^n y s un número no negativo, para cualquier $\delta > 0$ se define

$$H_{\delta}^s(F) = \inf \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} |U_i|^s : \{U_i\}_{i \in I} \text{ es un } \delta \text{ recubrimientos de } F \right\}. \quad (1.3.2)$$

Su interpretación se basa en cubrir al conjunto F con infinitos conjuntos de diámetro pequeño. Si s es pequeño, dichas potencias tiende a uno, lo cual produce que la suma diverja. Si s es grande, las s -ésimas potencias tienden a cero y la suma tiende a anularse [2].

Ahora, si hacemos tender δ a cero, iremos apreciando irregularidades de tamaño cada vez menor. Además, si $\delta \rightarrow 0$, $H_{\delta}^s(F)$ aumenta, ya que es un ínfimo tomado cada vez sobre una clase más restringida de recubrimiento. Por lo tanto, existe el límite:

$$H^s(F) = \lim_{\delta \rightarrow 0} H_\delta^s(F) \quad (1.3.3)$$

Al número $H^s(F)$ se le llama medida s-dimensional de Hausdorff, y su rango está formado por tres valores, los cuales son: cero, número finito e infinito [2].

Así, para $H^s(F)$, existe un "valor único" $s_0 \in [0, \infty]$ tal que:

$$H^s(F) = \begin{cases} \infty & \text{si } 0 \leq s < s_0 \\ 0 & \text{si } s > s_0 \end{cases}, \quad (1.3.4)$$

llamando al valor s_0 dimensión de Hausdorff del conjunto F , es decir, $s_0 = \dim_H(F)$.

Es posible que $H^s(F) = 0$, para todo $s > 0$, en este caso la $\dim_H(F) = 0$. Del mismo modo, es posible que $H^s(F) = \infty$, para todo s , en este caso $\dim_H(F) = \infty$

Si $s = \dim_H(F)$, entonces $H^s(F)$ puede ser cero o infinito, o puede satisfacer la siguiente desigualdad.

$$0 < H^s(F) < \infty, \quad (1.3.5)$$

formalmente:

$$\dim_H(F) = \sup \{s : H^s(F) = \infty\} = \inf \{s : H^s(F) = 0\} \quad (1.3.6)$$

Una de sus propiedades es que mientras D_T es siempre un entero, D_H no tiene por qué serlo, por lo que se tendrá la siguiente propiedad.

$$D_H \geq D_T. \quad (1.3.7)$$

Precisamente, Mandelbrot da una definición más concreta de fractal a partir de ésta:

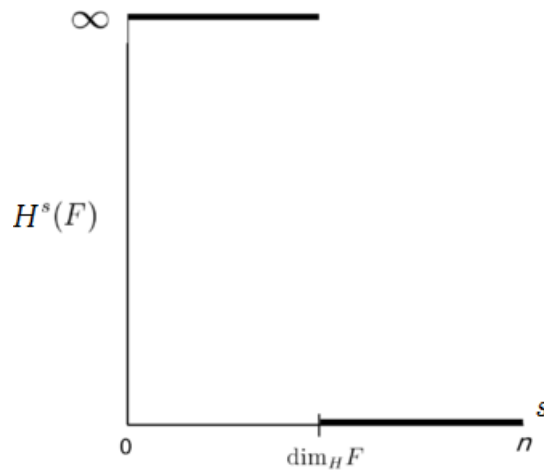


Figura 11: Muestra que hay un valor crítico de s en el que $H^s(F)$ "salta", el cual representaría la dimensión de Hausdorff.

Fuente: Wikipedia

Un fractal es un conjunto cuya dimensión de Hausdorff- Besicovitch es mayor que su dimensión topológica.

Otras de sus propiedades son [2]:

La monotonicidad: Si un conjunto E es subconjunto de F , entonces la dimensión de Hausdorff de E será menor o igual a la dimensión de Hausdorff de F .

Estabilidad: La dimensión de Hausdorff de la unión de dos conjuntos será igual al máximo de la dimensión de Hausdorff de E y la dimensión de Hausdorff de F .

Invarianza geométrica: Sea f una transformación del objeto fractal F hecha de translaciones, rotaciones, similitudes o afinidades. Entonces, la dimensión de Hausdorff del objeto transformado será igual a la dimensión de Hausdorff del objeto sin transformar.

Conjuntos contables: Si el objeto fractal F es finito o contable, entonces la dimensión de Hausdorff es cero.

Por último, estas definiciones se observan cuando se piensa en medir una costa figura 12 se comienza a hacer un recubrimiento sobre ésta con conjuntos de

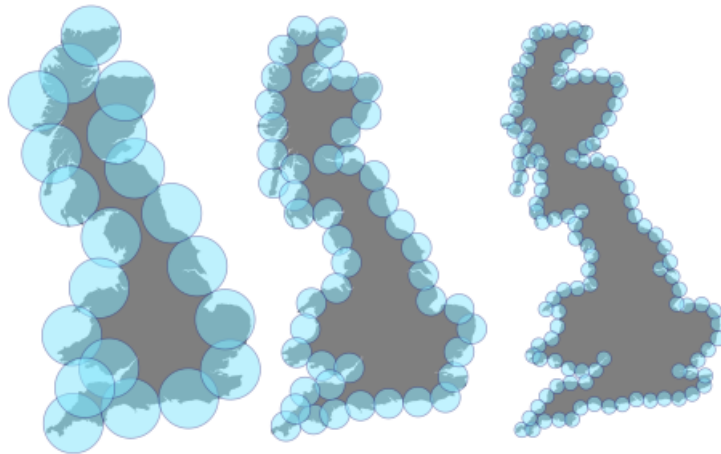


Figura 12: Estimación de la dimensión de Hausdorff
Fuente: Wikipedia

diámetro cada vez más pequeños para poder tener una aproximación sobre su dimensión.

1.3.2. Dimensión topológica. Naturalmente se considera que los puntos tienen dimensión cero, las líneas uno, las superficies dos y los volúmenes tres. Una línea tiene dimensión uno ya que en las líneas la frontera de sus abiertos está conformada por puntos, figura 13. Ahora, encontrando la dimensión por medio de $D_T = D + 1$ en donde D_T es la dimensión topológica del espacio y D es la dimensión de la frontera de los abiertos. Las superficies tienen dimensión dos, porque el borde de sus abiertos está dado por líneas las cuales tienen dimensión uno. Por lo tanto, $D_T = 1 + 1 = 2$ y los volúmenes tres, la frontera de sus abiertos son superficies o planos. Por ello, la curva de Koch tiene dimensión topológica igual a uno y el conjunto de Cantor dimensión topológica cero [3].

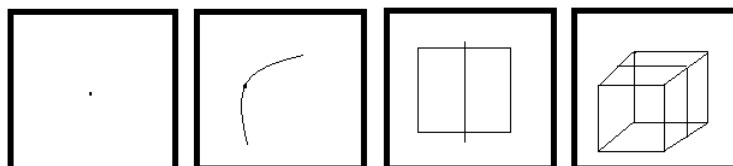


Figura 13: Dimensión topológica
Fuente: Autor

1.3.3. Dimensión de homotecia. En primer lugar, se tomará esta definición de manera intuitiva, por medio de un ejemplo llegando a la definición general.

Partimos del triángulo de Sierpinski, si en su primera iteración se quiere cubrir de bolas, se requieren 3 con radio de $\frac{1}{2}$ como mínimo, pero para la segunda iteración se necesitarán 9 bolas y cada una de un radio de $\frac{1}{4}$ figura (14).

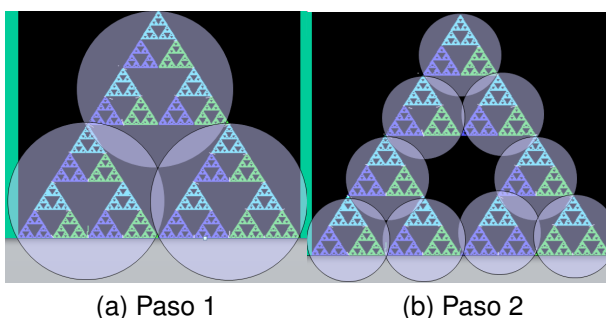


Figura 14: Recubrimiento del triángulo de Sierpinski

Fuente: Xlogo

r	N
$1/2$	3
$1/4$	9
$1/8$	27
$1/2^n$	3^n

Tabla 1: Tabla de escala y números de copia

Cubriendo el triángulo de Sierpinski cada vez con bolas de diámetro más pequeño, se toma r dado por $(\frac{1}{2})^n$ y N por 3^n , Tabla 1. Ahora, como se quiere ver la longitud, se elevan los radios a la potencia $D = 1$, así que la longitud es el límite de la sucesión de dichas potencias $\frac{3}{2}, \frac{9}{4}, \frac{3}{4}, \dots$ que tiende a infinito pues

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{3^n}{2^n} = \infty. \quad (1.3.8)$$

Y si se quiere medir el área, entonces se hace $D = 2$ elevando los radios a dicha potencia, ahora se tiene la sucesión $\frac{3}{4}, \frac{9}{16}, \dots$ que converge a cero, ya que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{3^n}{4^n} = 0 \quad (1.3.9)$$

Como se ha observado las sucesiones de las potencias x^n tiende a ∞ cuando $x > 1$ o a cero si $x < 1$, ecuación (1.3.10).

$$\lim_{n \rightarrow \infty} x^n = \begin{cases} \infty & \text{si } x > 1 \\ 0 & \text{si } x < 1 \end{cases}, \quad (1.3.10)$$

Para encontrar que sucede en el *salto* figura 11, no se quiere que la medida sea cero o infinito, por la ecuación (1.3.10) se igualará $x = 1$. En este caso el $x = \frac{3}{2^D}$

$$\frac{3}{2^D} = 1 \quad (1.3.11)$$

$$3 = 2^D$$

$$\ln(3) = D \ln(2)$$

$$D = \frac{\ln(3)}{\ln(2)} \approx 1,5849. \quad (1.3.12)$$

Generalizando esto para un objeto formado por N copias de si mismo reducidas a razón de $r \in \mathbb{R}^+$ la k -ésima iteración tendría una D -medida de $\left(\frac{N}{r^D}\right)^k$. Entonces nos interesa que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{N}{r^D}\right)^k \quad (1.3.13)$$

sea diferente de infinito y de cero. En el ejemplo anterior se igualaba $\left(\frac{3}{2^D}\right) = 1$, ahora se hará el mismo proceso pero para $\left(\frac{N}{r^D}\right)$.

$$\left(\frac{N}{r^D}\right) = 1 \quad (1.3.14)$$

$$D = \frac{\ln(N)}{\ln(r)} \quad (1.3.15)$$

Esta es la definición de *dimensión homotecia* que en ciertos casos, coincide con

la dimensión de Hausdorff.

1.3.4. Dimensión de cajas. Su definición formal está dada por:

Sea F un conjunto no vacío de \mathbb{R}^n y sea $N_r(F)$ el número más pequeño de cajas de lado $(\frac{1}{2})^n$ que puede cubrir a F [2].

$$D = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\log N_r(F)}{\log(2^n)}. \quad (1.3.16)$$

Como ejemplo, el triángulo de Sierpinski, figura 15.

La estructura debe estar en una rejilla con un tamaño de malla r y se cuenta el número de cajas que contienen parte de la estructura, esto da un número N . Por supuesto, este número dependerá del tamaño r .

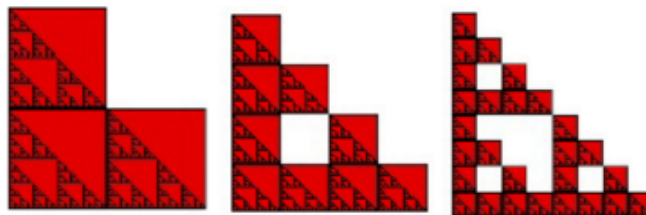


Figura 15: Dimensión por cajas
Fuente: Monografía Fractales matemáticas

Se necesitan 3^n cajas cerradas de lado $(\frac{1}{2})^n$ para cubrir el triángulo de Sierpinski.

$$D(F) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\log(3^n)}{\log(2^n)} \right\} = \frac{\log(3)}{\log(2)} = 1,584962... \quad (1.3.17)$$

Este proceso es posible utilizarlo como técnica experimental ya que $N_r(F)$ que es el número más pequeño de cajas de lado como máximo r se puede obtener al cambiar el tamaño de la malla y los resultados se representan en un gráfico $\log(N_r(F))$ en el eje vertical y $\log(\frac{1}{r})$ en el eje horizontal, la pendiente de la curva de regresión que mejor se adapte a los puntos será una aproximación de la dimensión fractal [10].

1.3.5. Definición alternativa de dimensión. La definición principal de dimensión está dada por la dimensión de Hausdorff, a partir de ella se dan definiciones alternativas las cuales se utilizarán en este trabajo como base para los modelos dados en el Capítulo 2. Fundamentalmente como se ha observado la mayoría de definiciones de dimensión la idea principal es la medición a escala. Para cada r , un conjunto se mide de una manera que ignora las irregularidades pero estas se perciben a medida que r es más pequeño. Por ejemplo, si F es una curva plana, entonces la medición $N_r(F)$, es el número de pasos requeridos por un par de divisores establecidos en la longitud r para atravesar F . Así que la dimensión de F se puede determinar por la ley de potencia dada por

$$N_r(F) \sim cr^{-D}, \quad (1.3.18)$$

donde, r es una longitud escogida a una unidad determinada para llenar el objeto fractal, $N(r)$ es el número de unidades requeridas para llenar el objeto fractal, D la llamada dimensión fractal y c se considera como la "longitud dimensional de D ". Ahora, aplicando logaritmos:

$$\log N_r(F) \simeq \log(c) - D \log(r). \quad (1.3.19)$$

Estas fórmulas son interesantes para fines experimentales, ya que D se puede estimar por medio de un gráfico $\log - \log$ en un rango adecuado r [2].

Capítulo

2

Aplicación de la dimensión fractal

La teoría fractal es una herramienta aplicable para describir fenómenos irregulares ya que es posible caracterizar cuantitativamente los objetos a través de la dimensión fractal. Aunque la estructura de materiales porosos no se puede caracterizar por la geometría euclidiana tradicional aún así la superficie de poros tienen autosimilitud en su estructura [14]. El modelamiento fractal se ha implementado para estimar la rugosidad de materiales y la permeabilidad a partir de la porosidad.

Otra investigación que se ha realizado es la aplicación de la dimensión fractal en la superficie de la bentonita, la bentonita es un material natural que contiene una alta proporción de arcilla, su superficie tiene heterogeneidades estructurales y energéticas complejas, cualitativamente se pueden describir mediante la geometría fractal evaluándose por medio de la dimensión fractal [24]. Además, la irregularidad de las estructuras de los materiales es visible en las superficies de fracturas. Las fracturas son rasgos que se pueden observar en todas las escalas, comportamiento que puede ser descrito por medio de una relación fractal. Incluso las técnicas de análisis fractal ayudan a entender las redes de fracturas de los macizos rocosos y la micro-estructuras de los minerales [6]. Así se ha encontrado correspondencia entre los mecanismos de fractura, la dimensión fractal, porosidad se han estudiado en términos de algunos modelos, caracterizando la superficie de la estructura.

Por lo tanto, se busca encontrar una relación entre la dimensión fractal, poro-

sidad, área para caracterizar la estructura porosa de los materiales a partir del estudio de modelos para calcular la dimensión fractal, los cuales se mostrarán en este capítulo. Antes de comenzar con el estudio de estos principales métodos se darán conceptos como adsorción, los tipos de isotermas, condensación capilar, área BET, ya que aparecerán en el transcurso del texto y serán útiles para entender la teoría sobre los modelos que fueron utilizados para hallar la dimensión fractal.

2.1 Adsorción

La adsorción es un proceso en el cual las moléculas de un soluto (sustancia que se disuelve) se concentran en una superficie sólida por la acción de fuerzas intermoleculares entre el soluto y el sólido (figura 16). Dependiendo de la fuerza de la interacción, los procesos de adsorción se pueden dividir en adsorción química y física. La adsorción física o fisisorción ocurre cuando las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión). La adsorción química o quimisorción ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas de fluido y la superficie adsorbente [17].

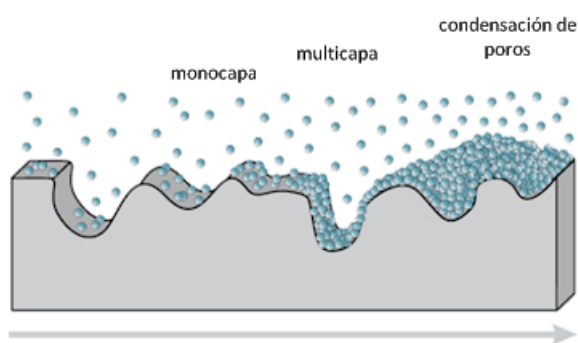


Figura 16: Representación de la adsorción física
Sitio web: Laboratorio de fisicoquímica

Las mediciones de adsorción y condensación capilar se usan ampliamente para la determinación de la dimensión fractal de materiales porosos y superficies rugosas. Además, la adsorción de nitrógeno N_2 a 77K se ha convertido en el método estándar y de uso general para el análisis de tamaño de poro en materiales mesoporosos (poros con diámetros entre 2 y 50 nanómetro (nm)) y considerado

como el mejor adsorbtivo [17].

2.2 Condensación capilar.

El modelamiento del fenómeno es la fase final del proceso de adsorción (figura 16) de un vapor en un sólido poroso y permite determinar la distribución de tamaños de poros en sólidos mesoporosos, esto es posible gracias al efecto que produce la curvatura de la interfase sobre la presión (figura 18 IV). Por lo tanto, el estudio de sólidos mesoporosos está estrechamente vinculado con este concepto. La condensación capilar se expresa en forma cuantitativa a través de la ecuación de Kelvin, definida a continuación [16]:

La ecuación de Kelvin está dada por:

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln(P_0/P)}, \quad (2.2.1)$$

V_m es el volumen molar del adsorbato (material adsorbido por el sólido) y γ es la tensión superficial (cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie), R es la constante de gas universal y T es la temperatura de adsorción.

En el proceso de condensación en medios porosos, el líquido condensado en los poros está limitado por meniscos de igual curvatura, observado en la figura 17. El radio de curvatura aumenta a medida que la presión relativa del adsorbato p/p_o incrementa, siendo p la presión actual del vapor y p_o es la presión de saturación.

El r_c se refiere al valor del radio de curvatura del menisco y no al radio del poro, es decir que cuando ocurre la condensación capilar en el interior de un poro, este ya tenía sus paredes cubiertas por una capa preadsorbida de espesor t (figura 17), por lo que la condensación capilar no ocurre directamente en el poro mismo, sino más bien en su núcleo interior [16].

Si el radio de un poro cilíndrico es r_p , ahora realizando una corrección a r_p agregando el espesor t de una capa ya adsorbida en las paredes de los poros, quedando:

$$r_p = r_c + t. \quad (2.2.2)$$

Para una ranura de lados paralelos, está dada por:

$$d_p = r_c + 2t \quad (2.2.3)$$

Los valores de t se derivan de los datos de adsorción. La validez de estos términos se aplica a tamaños de poro mayores a $2nm$. Por lo tanto, los métodos basados en la ecuación de Kelvin están restringidos al análisis a escala de mesoporos [17].

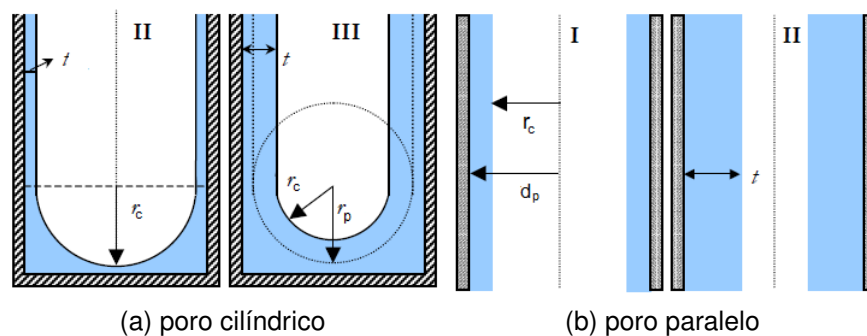


Figura 17: Formas de poro

Fuente: [16]

2.2.1. Tipos de isothermas. Existe una clasificación (figura 18), establecida por la IUPAC (unión internacional de química pura y aplicada), del tipo de isothermas que se puede obtener en función de los poros que presente el material. Además, observando la forma que tiene se puede determinar el tipo de material poroso.

Tipo I: A baja presión, las primeras moléculas de gas se adsorben sobre la superficie del material formando una monocapa. Para materiales microporosos (con diámetro de poro no superior a los 2nm) no será posible adsorber más moléculas

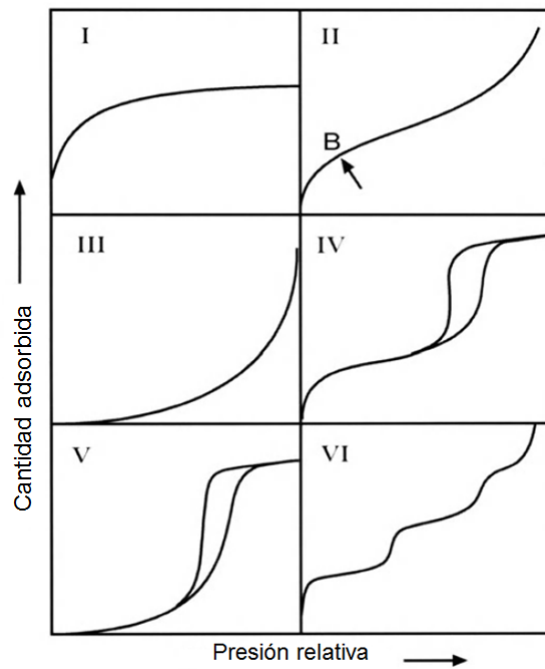


Figura 18: Representación esquemática de los tipos de Isotermas

Fuente: Libro characterization of porous solids and powders [17]

después de formarse la monocapa, quedando en la isoterma un comportamiento horizontal con respecto al eje de la presión [17].

Tipo II: Su gráfica se interpreta como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. El punto de inflexión *B* corresponde a la formación de una monocapa, y a partir de ahí se van formando sucesivas capas. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o macro-porosos [17].

Tipo III: Corresponde a sistemas macroporosos cuando la interacción adsorbente-adsorbato es débil [17].

Tipo IV: Es característica de sólidos mesoporosos (con diámetro de poro desde los 2nm a los 50nm). Este tipo de isotermas se observa en materiales porosos cuando la forma de los poros hace que las ramas de adsorción y desorción tengan camino diferentes, llamando a esta particularidad histéresis [17].

Tipo V: Se observa cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros [17].

Tipo VI: Es la menos común, presenta una adsorción en escalones que ocurre solo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme [17].

2.2.2. Tipos de Histéresis. Según la geometría del poro, puede ocurrir que la condensación capilar se produzca a una presión diferente a la que se produce la evaporación del poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción (figura 19) [16].

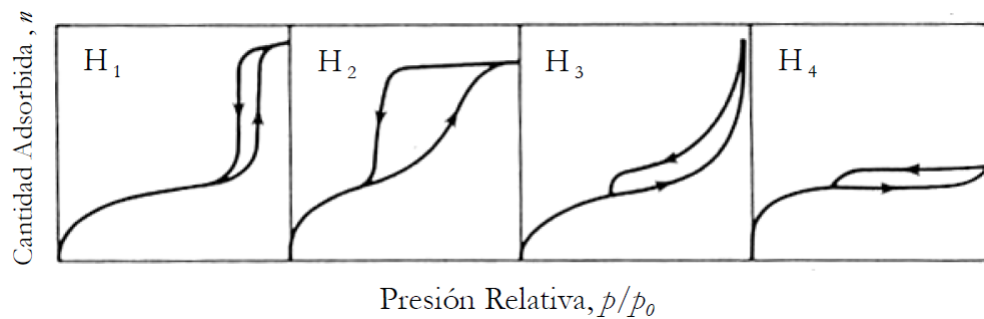


Figura 19: Tipos de histéresis
Fuente: [17]

Tipo H₁: Es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, por ejemplo, poros cilíndricos abiertos y cerrados o aglomerados de partículas esféricas.

Tipo H₂: Es para sólidos con meso-porosidad más compleja, la caída casi vertical de la isoterma de desorción indica que la mayoría de los mesoporos se vacía a una sola presión relativa, la producen la mayoría de los óxidos inorgánicos.

Tipo H₃ y H₄ : Se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas, como lo son las arcillas pilareadas.

2.2.3. Cálculo del área superficial específica. Existen varios modelos para el cálculo de la superficie específica, pero el método más común es el de BET (Brunauer-Emmett-Teller). Siendo este modelo el más utilizado para la adsorción de N₂ aún así siendo aplicable para otros gases [17].

$$\frac{1}{W(P_0 - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right), \quad (2.2.4)$$

donde W es la cantidad de gas adsorbido, P/P_0 presión relativa, W_m es la cantidad de gas adsorbido para formar una monocapa, C es la constante de BET, que toma en cuenta tanto el calor de adsorción (monocapa) como el de condensación (multicapa). A partir de un ajuste lineal de los datos experimentales es posible obtener la adsorción de una monocapa, lo que permite determinar el área superficial si se conoce la sección del adsorbato.

2.3 Aplicación de la dimensión fractal en la ciencia de materiales

El análisis fractal se ha utilizado en la descripción de las superficies con trabajos pioneros de Pfeifer y Avnir, y más tarde Neimark en los años 1980 y principios de 1990 [14]. Estos trabajos relatan que la teoría fractal caracteriza la forma del poro por medio de la dimensión fractal y puede describir la estructura irregular de sólidos porosos. Las irregularidades geométricas y la rugosidad de la superficie tienen una influencia en el valor de la dimensión fractal D_f . Para superficies sólidas el valor de la dimensión fractal puede variar de 2 a 3. Donde, para valores inferiores de 2 corresponde a una superficie perfectamente lisa regular, mientras que valores cercanos a 3 corresponden a superficies con mayor rugosidad.

La mayoría de las definiciones de dimensión tienen como idea principal la medición en escala [2]. Por lo que se asocia con los parámetros geométricos de los objetos irregulares ya que dependen de la técnica de resolución a una medida dada. Ahora, utilizando la definición alternativa de dimensión comentada en el Capítulo 1, se observa la ley de potencia con la siguiente definición empírica [14].

$$\text{Magnitud de la propiedad medida} \propto \text{escala de resolución}^{Dt - Df} \quad (2.3.1)$$

La magnitud de la propiedad medida está relacionada con el volumen de poro o capacidad de la monocapa la cual hace referencia a la cantidad de moléculas o átomos que puede contener el material y la escala de resolución se consigue cambiando el tamaño del adsorbato o el radio de los poros. D_f sería la dimensión fractal y D_t dimensión topológica.

2.4 Métodos para el cálculo de la dimensión fractal

En esta sección se analizan los diferentes modelos dados por Pfeifer, Neimark, Wang y Li, para determinar la dimensión fractal y se comentan las dificultades que se presentan al aplicarlos y cuáles de estos la literatura recomienda utilizar.

2.4.1. Método molecular tiling El concepto de área para objetos irregulares depende del tamaño de las moléculas y de las propiedades de la superficie. Es decir, el número de moles n de moléculas (por ejemplo, esféricas) forma una monocapa en la superficie sólida y está relacionada con el área de la superficie. Si el radio r de las moléculas esféricas que lo cubre varía, la dimensión de la superficie se puede tomar de una relación de potencia, como (Pfeifer y Avnir 1983, Anir 1989).

$$n \propto r^{(-D)}$$

Así que el método de mosaico molecular, introducido por Pfeifer y Avnir, es totalmente coherente con la definición de dimensión fractal. La base de este método, implica una comparación de las capacidades de monocapa de diferentes adsorbatos, las moléculas de diferentes tamaños se utilizan como medidores para determinar el área de superficie de un adsorbente, reescribiendo la relación anterior en estos términos [17],

$$N_m = K\sigma^{-D/2} \quad (2.4.1)$$

donde N_m es el número de moléculas necesarias para formar una cobertura de monocapa, K constante, σ es el área de la sección transversal de la molécula de

adsorción y D es la dimensión fractal de la superficie accesible para la adsorción.

Esta ecuación se puede interpretar como, si aproximamos una curva por una línea hecha de intervalos pares, el número de segmentos N es inversamente proporcional a la longitud del intervalo σ , elevado a la potencia que es la dimensión fractal, de modo que se cuenta el número mínimo de fichas necesarias para recubrir la superficie en la monocapa. Por lo tanto, para resolver la ecuación se deben realizar experimentos de adsorción que involucren diferentes adsorbentes, es decir, moléculas de gas de diferentes tamaños, lo cual conllevaría a una desventaja. Además se debe determinar la capacidad de la monocapa que se puede hallar aplicando la ecuación de BET a los datos de adsorción [18].

2.4.2. Método Frenkel- Halsey-Hill (FHH) Para generalizar la teoría de FHH a materiales fractales, Pfeifer consideró la cantidad absorbida sobre una superficie fractal. En ese caso, el volumen de una superficie adsorbida es igual al número n de bolas de radio z necesarias para cubrir la superficie con una monocapa, multiplicado por el volumen de la bola z^3 . Entonces, la dimensión fractal se puede definir como $N(z)$ proporcional z^{-D} . Luego, la cantidad adsorbida en función del espesor de z en una superficie fractal viene dada por

$$N\alpha (z)^{3-D} \quad (2.4.2)$$

El espesor de la superficie se aborda mediante:

$$z\alpha [-\ln(P_0/P)]^{1/s} \quad (2.4.3)$$

combinando la ecuación (2.4.2) y (2.4.3) se obtiene

$$N\alpha [\ln(P_0/P)]^{-1/m} \quad (2.4.4)$$

con $m = s/(3 - D)$; se debe tener en cuenta que esta ecuación se puede aplicar sólo en la etapa inicial de la formación de la multicapa, N es la cantidad adsorbida, P/P_0 presión relativa, donde P es la presión de equilibrio y P_0 la presión de saturación, s está relacionado con el adsorbato y adsorbente; en otras palabras,

s describe cuán rápido las interacciones disminuyen al aumentar la distancia de la superficie sólida [17].

Este exponente s los llevó a reexaminar la ecuación de dos formas. Cuando las fuerzas atractivas de Van der Waals entre el sólido y el material adsorbido, el valor D es obtenido como:

$$D = 3(1 + s) \quad (2.4.5)$$

Por el contrario, si la tensión superficial del líquido- gas (fuerza capilar) tiende a reducir el área de la interfaz, el D , es:

$$D = 3 + s \quad (2.4.6)$$

Dado que $2 \leq D < 3$, la ecuación (2.4.5) predice que $-1/3 \leq s < 0$ pero la ecuación (2.4.6) $-1 \leq s < 0$. Se ha argumentado que cuando $s = -1/3$ corresponde $D = 2$ para la ecuación (2.4.5) y $D = 2,67$ para la ecuación (2.4.6), el aumento de la adsorción resultante de la condensación capilar es exactamente compensado por la reducción del espacio de adsorción debido a la característica fractal de la superficie (Pfeifer y Cole 1990).

Como en la condensación de poro, predominan las fuerzas de tensión superficial de líquido- gas, así que la relación entre D y s está dada por la ecuación (2.4.6), quedando la ecuación (2.4.3) como:

$$z \propto [-\ln(P_0/P)]^{-1} \quad (2.4.7)$$

Usando la ecuación (2.4.7) y luego intersectando la ecuación (2.4.2) Se obtiene

$$\ln N = \text{const} + (D - 3)\ln(\ln(P_0/P)) \quad (2.4.8)$$

En el gráfico de $\ln N$ vs $\ln(\ln(P_0/P))$ la pendiente de dicha recta, será la dimen-

si3n fractal.

La ecuaci3n de tipo FHH podr3a ser sensible a la distribuci3n del tama3o de po-ro la cual puede contribuir significativamente a la dimensi3n fractal, produciendo una desventaja. Otra de sus desventajas es la derivaci3n del exponente s del valor te3rico de 3 no puede ser totalmente atribuida a la rugosidad o la naturaleza fractal de la superficie [20]. As3 que esta ecuaci3n solo se puede aplicar dentro de un rango de cobertura fraccional. Pfeifer y Cole sugirieron que el modelo fractal FHH era v3lido a altas presiones relativas cuando la condensaci3n capilar es el mecanismo dominante [21].

2.4.3. M3todo termodin3mico Neimark desarroll3 un an3lisis fractal de porosidad basada en consideraciones termodin3micas. Construy3 la relaci3n de escala entre la superficie inscrita a una presi3n relativa particular y su radio de curvatura r_c , donde cada punto de la isoterma refleja la variaci3n de la propiedad medida (superficie) con la escala de resoluci3n r_c [14].

Cuando el material analizado tiene mesoporos de tama3o definido, hay un paso caracter3stico en la isoterma relacionado con la condensaci3n capilar del gas, es decir a presiones cercanas a la saturaci3n, r_c es grande y la superficie de la interfaz es peque3a. La interfaz repite idealmente todas las irregularidades y tiene aproximadamente la misma 3rea que el adsorbente, esto sugiere que r_c funcione de una manera similar a la definici3n emp3rica de dimensi3n, siempre que el 3rea superficial de la interfaz, S , sea conocida en cada r_c . As3 que podemos observar una proporcionalidad con la siguiente ecuaci3n [14].

$$S(r_c) = kr_c^{2-D_f} \quad (2.4.9)$$

Donde D_f es la dimensi3n fractal de la superficie adsorbida y la dimensi3n topol3gica D_t es 2 (por estar hablando de una superficie).

Para mostrar esta relaci3n, supongamos que la superficie dada se puede descomponer en partes λ , siendo cada una similar al conjunto con la reducci3n de

escala igual a n . Los parámetros de fragmentación λ y n están conectados por medio de la ley de potencia [18].

$$\lambda = n^d \quad (2.4.10)$$

Ahora, planteando esto de manera que la superficie con un cierto radio de curvatura se puede descomponer en λ partes, siendo cada una similar a la superficie con el radio de curvatura n veces más que r_c . Por lo tanto [18]:

$$S(r_c) = \lambda S(nr_c) = \lambda S(nr_c)n^{-2} = S(nr_c)n^{-(2-d_f)} \quad (2.4.11)$$

En la ecuación anterior el área de la superficie es proporcional al radio de curvatura planteada con la potencia igual a $(2 - d_f)$. Esta proporcionalidad es completamente coherente con la proporcionalidad básica (ecuación 2.3.1).

Esta función potencia se puede calcular de acuerdo con la ecuación integral de Kiselev

$$S(P/P_0) = \frac{RT}{\sigma} \int_{N(P/P_0)}^{N_0} L_n(P/P_0) DN(P/P_0), \quad (2.4.12)$$

σ es la tensión superficial en la interfase gas-líquido, V_l es el volumen molar de líquido de la fase adsorbida, P/P_0 es la presión relativa del experimento y N_0 se refiere a la cantidad (moles) de gas adsorbido. Por lo tanto, S y r_c se pueden calcular a partir de la ecuación (2.4.12) y (2.2.1) y trazando estos datos en un plano log-log, dando idealmente una línea recta de pendiente $(2 - D_f)$, hallando el valor de D_f . Este es el **método termodinámico de Neimark** [17].

Antes de seguir se dará una pequeña pausa para explicar como se analizó la integral dada.

La siguiente integral llamada la integral de Riemann- Stieltjes esta dada por:

$$\int_b^a f(x) d\alpha(x) \quad (2.4.13)$$

entonces la suma de Riemann- Stieltjes es:

Sea $P = x_0, x_1, \dots, x_n$ en una partición de un intervalo $[a, b]$ con $a = x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n = b$

$$\sum_{k=1}^n f(t_k)(\alpha(x_k) - \alpha(x_{k-1})) \quad (2.4.14)$$

La sumatoria se simboliza $S(P, f, \alpha)$. Se dice que f es Riemann-Stieltjes integrable respecto a α en el intervalo $[a, b]$ si existe un número A tal que, para todo número real positivo ε existe una partición P_ε que cumple con que para toda partición P más fina P_ε y para cualquier elección de los t_k se tiene $|S(P, f, \alpha) - A| < \varepsilon$.

Ahora, comparando esta terminología con la integral mostrada en el método (ecuación 2.4.11), va a ser igual a:

$$\sum_{k=1}^n L n \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \left[N \left(\frac{p_i}{p_0} \right) - N \left(\frac{p_{i-1}}{p_0} \right) \right] \quad (2.4.15)$$

Por otro lado, el análisis dado por Neimark es limitado a una parte relativamente pequeña de la isoterma como se muestra más tarde por Wang y Li, la principal crítica a Neimark es que no considera que el exceso de superficie medido no puede cambiar sin introducir una variación proporcional en el volumen tridimensional que abarca la interfase fractal. Es decir, cuando la presión relativa varía no sólo el tamaño de referencia r_c también lo hace, sino también la cantidad de fase adsorbida cambia. Por lo que es necesario incluir otra corrección en la ecuación del radio de kelvin que explica la variación de volumen de la fase adsorbida. De acuerdo con Wang y Li, el volumen tridimensional V ocupado por una superficie fractal S satisface [14]:

$$(S)^{\frac{1}{D_f}} \propto (V)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.4.16)$$

sigue que

$$(S)^1 \propto (V)^{\frac{D_f}{3}}, \quad (2.4.17)$$

S es la diferencia entre una magnitud a la saturación de una presión relativa particular sobre la isoterma, el volumen que engloba la superficie fractal también varía desde el volumen adsorbido a la saturación al volumen adsorbido a dicha presión relativa. Wang y Li usaron $\Delta V \left(\frac{P}{P_0} \right)$, definido aquí como el cambio de volumen entre la saturación y la presión relativa de interés. Con esto, la ecuación del análisis fractal se convierte en [14]

$$S(r_c) = K r_c^{(2-D_f)} \left(\Delta \left(\frac{P}{P_0} \right) \right)^{\frac{D_f}{3}}, \quad (2.4.18)$$

donde K es una constante geométrica y la forma de determinar la dimensión fractal se acerca, después de dividir por r_c^2 la ecuación (2.4.17) quedando:

$$\frac{S(r_c)}{r_c^2} = k \left(\frac{\left(\Delta V \left(\frac{P}{P_0} \right) \right)^{\frac{1}{3}}}{r_c} \right)^{D_f} = k (X)^{D_f} \quad (2.4.19)$$

Y el lado izquierdo de la ecuación (2.5.18) se calcula por medio de

$$\frac{S(r_c)}{r_c^2} = \frac{RT}{\sigma} \frac{\int_{N\left(\frac{P}{P_0}\right)}^{N_0} \ln \frac{P}{P_0} dN \left(\frac{P}{P_0} \right)}{r_c^2} = \frac{RT}{\sigma} Y, \quad (2.4.20)$$

Se etiqueta X y Y para hacer más fácil la lectura. Ahora, haciendo un trazado en un plano de $\log Y$ frente a $\log X$ debe dar una recta de pendiente D_f , llamado **método de Wang y Li**.

El método de Wang y Li puede tener desventaja ya que la dimensión fractal en algunos materiales supera el valor de 3 no dando una descripción física del material, como se observará en el Capítulo 3. Por lo tanto, en el texto guía [14] se hace un refinamiento al radio de Kelvin. En esta nueva aproximación no solo toma en cuenta el radio de Kelvin si no también el espesor t , quedando r_c como

$$r_c = r_k + t = \frac{-2\sigma v_l}{RT \ln(P/P_0)} + \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)} \right]^{1/2} \quad (2.4.21)$$

Se debe señalar que este refinamiento es opcional, por lo tanto, en la ecuación (2.4.19) el r_c se realizará con la ecuación (2.2.1) y para la ecuación (2.4.20) se deberá realizar dicho refinamiento al r_c con la ecuación (2.4.21) [14] y de nuevo haciendo un trazado en un plano de $\log Y$ frente a $\log X$ debe dar una recta de pendiente D_f .

La validez de estos términos se aplica solo a tamaño de poros mayores a 2nm, para microporos el área BET y otras suposiciones relativas, como la tensión superficial del líquido y la densidad de la fase adsorbida, se vuelven bastante imprecisos.

Capítulo

3

Caracterización de las redes porosas mediante el cálculo de la dimensión fractal

El uso de materiales nanoporosos es amplio en diversas áreas del conocimiento y tiene aplicaciones tecnológicas ligadas al desarrollo de catalizadores y adsorbentes. Para poder medir las propiedades texturales de estos materiales se recurre a modelos matemáticos como los descritos en el Capítulo 2. En el caso de los modelos fractales, estos han probado su valía en cuanto a la determinación del grado de complejidad de las redes porosas a escala nanométrica [14], [17].

En este capítulo se aplicará el concepto de dimensión fractal para evaluar el grado de complejidad de la red porosa de un conjunto de materiales usados como catalizadores. En primer lugar, se calculó la dimensión fractal por medio de métodos como FHH, Neimark, Wang y Li y la modificación correspondiente de este último hecho por Trujillo [14] dadas en el Capítulo 2, con el fin de determinar el método más adecuado para el cálculo de la dimensión. Los datos a analizar son obtenidos en los trabajos de investigación de Angélica Coconubo y María Mercedes Duarte [22], [23]. Específicamente, usando los materiales seleccionados para el estudio correspondieron a las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

3.0.1. Descripción de los materiales estudiados. Los datos son aluminosilicatos amorfos (ASA) compuesto por Al_2O_3 y SiO_2 , son ampliamente estudiados ya que poseen poros entre 2 y 50 nm, llegando a ser usados como catalizado-

res. Los aluminosilicatos fueron preparados por dos métodos sol-gel. El método sol-gel, es un proceso homogéneo que genera un hidrogel. En el primer método sol-gel se empleó polietilenglicol (PEG) como plantilla; mientras que en el segundo se usó una solución de reforzamiento esquelético (SRE) compuesta tetraetilortosilicato (TEOS) y 2-propanol. Se analizaron materiales modificados por la adición de óxidos de *Ni* y *Mo* utilizados para el proceso de combustible [22], [23]. Las isothermas de estos materiales son de tipo IV (figura 2.3), característica de los materiales mesoporosos, observándose en ellos una histéresis dada por la condensación capilar.

En la tabla 2 los materiales llamados *P* son preparados con (PEG) y *R* a los soportes preparados con (SRE), *NMP* a los catalizadores que están procesados por el método Sol-gel usando PEG como plantilla y para los materiales *NMR* procesador con Sol gel reforzamiento esquelético (SGR).

3.1 Resultados y discusión

En la tabla 2 se observan los resultados dados por el cálculo de la dimensión fractal hecha por los métodos Frenkel- Halsey - Hill, Neimark, Wang y Li y la modificación dada por Trujillo. Su organización estará asignada por el material y luego estos mismos pero impregnados por *Ni Mo*, así con cada preparación.

Material	FHH	Neimark	WangL	Trujillo
P1	2.87	3.32	2.99	2.72
P2	2.74	3.68	3.06	2.78
P3	2.83	3.14	2.98	2.71
P4	2.67	3.37	3.08	2.82
P5	2.72	3.29	3.07	2.82
P6	2.74	3.53	3.07	2.82
P7	3.61	3.67	3.07	2.81
P8	2.75	3.80	3.12	2.86

Material	FHH	Neimark	WangL	Trujillo
NMP3	2.70	2.25	2.44	2.16
NMP4	2.60	2.96	2.84	2.53
NMP1	2.90	3.40	2.86	2.57
NMP2	2.70	3.29	2.99	2.70
NMP7	2.80	3.40	3.03	2.75
NMP5	2.70	3.15	3.06	2.79
NMP6	2.80	3.40	3.08	2.81
NMP8	2.60	3.02	3.01	2.74
R1	2.50	2.43	2.55	2.21
R2	2.50	2.63	2.53	2.18
R3	2.50	2.44	2.56	2.23
R4	2.50	2.60	2.57	2.23
R5	2.38	2.61	2.88	2.60
R6	2.61	2.60	2.88	2.60
R7	2.51	2.45	2.52	2.19
R8	2.50	2.46	2.21	2.16
R9	2.52	2.43	2.55	2.21
R10	2.50	2.47	2.81	2.50
R11	2.52	2.50	2.86	2.59
R12	2.50	2.48	2.78	2.45
R13	2.63	2.60	2.84	2.56
R14	2.52	2.48	2.58	2.53
NMR3	2.54	2.42	2.44	2.10
NMR11	2.57	2.45	2.60	2.27
NMR7	2.53	2.38	2.41	2.06
NMR12	2.52	2.38	2.43	2.09
NMR2	2.53	2.47	2.52	2.18
NMR9	2.51	2.40	2.48	2.14
NMR4	2.51	2.55	2.66	2.33
NMR1	2.54	2.42	2.53	2.20
NMR5	2.54	2.44	2.80	2.53
NMR6	2.56	2.56	2.83	2.56
NMR8	2.53	2.55	2.75	2.50
NMR14	2.50	2.43	2.78	2.49
NMR10	2.57	2.42	2.53	2.48
NMR13	2.51	2.56	2.81	2.52
ASA.C2	2.59	2.62	2.71	2.41
ASA.B1	2.70	2.72	2.76	2.45
ASA.C3	2.75	2.7	2.86	2.56
ASA.C1	2.51	2.56	2.81	2.51
ASA.A4	2.55	2.65	2.78	2.47

Material	FHH	Neimark	WangL	Trujillo
ASA.A3	2.55	2.55	2.69	2.38
ASA.A2	2.54	2.56	2.79	2.50
ASA.A1	2.50	2.76	2.96	2.69
ASA.C4	2.56	2.75	2.94	2.66
ASA.D2	2.51	2.51	2.87	2.56
ASA.D5	2.56	2.53	2.55	2.21
ASA.C5	2.53	2.86	3.04	2.80
NM.A5	2.60	2.46	2.52	2.21
NM.C2	2.50	2.36	2.58	2.28
NM.B3	2.57	2.48	2.64	2.33
NM.B4	2.55	2.46	2.62	2.31
NM.B1	2.55	2.60	2.74	2.47
NM.B2	2.54	2.47	2.66	2.35
NM.C3	2.55	2.42	2.67	2.37
NM.A1	2.60	2.49	3.0	2.74
NM.A4	2.54	2.39	2.63	2.36
NM.C1	2.52	2.48	2.73	2.43
NM.AA	2.58	2.39	2.59	2.25
NM.C4	2.50	2.46	2.79	2.50
NM.A2	2.40	2.48	2.72	2.42
NM.A3	2.56	2.39	2.60	2.33
NM.C5	2.65	2.76	2.69	2.35
NM.B5	2.75	2.88	2.94	2.66
NM.SS	2.57	2.43	2.83	2.57
NM.D5	2.48	2.43	2.72	2.46
NM.D3	2.51	2.45	2.70	2.41
NM.D2	2.60	2.71	2.73	2.41
NM.D4	2.58	2.47	2.69	2.38

Tabla 2: Tabla de dimensiones

3.1.1. Sensibilidad de la dimensión fractal frente al método Frenkel-Halsey-Hill. Analizando los resultados obtenidos en la tabla 2 se observa que en el método FHH los valores de la dimensión fractal no superan a 3, pero este método tiene sus desventajas cruciales como es la derivación del exponente s comentada en el Capítulo 2 ya que su valor se ve afectado por el intervalo de la presión relativa sobre la cual el método de FHH es aplicado, esto ocurre debido a que los datos obtenidos al gráficar $\ln N$ vs $\ln(\ln(P_0/P))$ no proporcionan linealidad (figura 20).

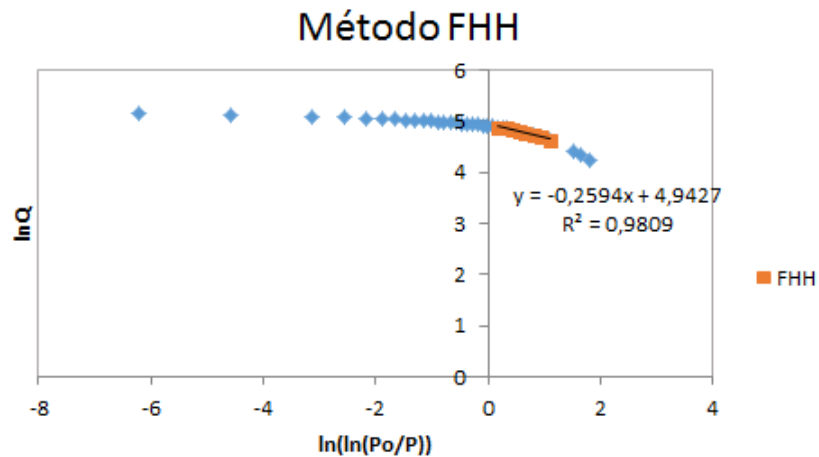


Figura 20: Método FHH-P2

3.1.2. Sensibilidad de la dimensión fractal frente al método Neimark. En el método de Neimark las dimensiones de los primeros materiales son superiores a tres, como pasa en los materiales P6 que su dimensión es 3.53, P8 su dimensión 3.80, entre otros. Por lo tanto, este método no es recomendable debido a que las dimensiones fractales no pueden superar este valor, en vista que no se puede dar un significado físico [14]. Además, este método se aplica para un intervalo limitado de la isoterma puesto que los resultados obtenidos no producen linealidad, ejemplo (figura 21) material P4. Según [14] la fuerte variación del volumen que se produce durante la adsorción capilar interrumpe la linealidad.

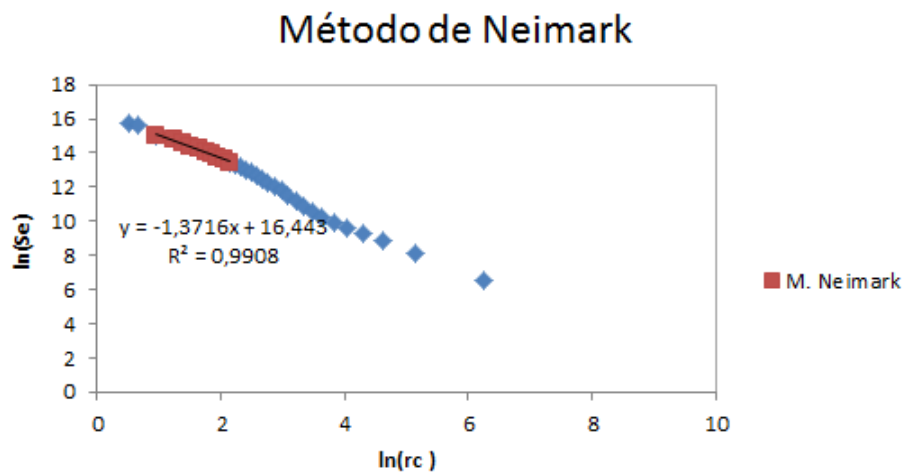


Figura 21: Método Neimark-P4

3.1.3. Sensibilidad de la Dimensión fractal frente al método Wang y Li y la modificación de Trujillo. En el método Wang y Li se produce linealidad en todo su intervalo (figura 22, material P2), produciendo una mejor aproximación en la dimensión fractal, pero en algunos materiales como el P5, P2, entre otros, su dimensión vuelve a sobreestimar el valor esperado, puesto que su dimensión se aproxima a 3.1 (figura 22). Ahora, con el refinamiento que se realiza se presenta una disminución en la dimensión fractal (figura 23 - ejemplo con el P2) pasando de 3.05 a 2.78, el cual puede dar una mejor descripción sobre la superficie del material [14]. Por lo descrito anteriormente, se selecciona el método Wang y Li con el refinamiento en el radio de Kelvin r_c [14], para analizar la estructura porosa de algunos materiales de la tabla 2.

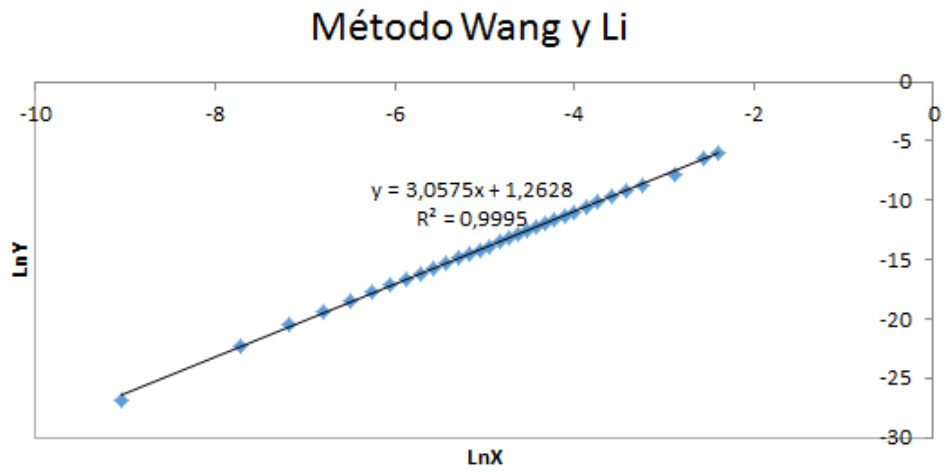


Figura 22: Método de Wang y Li - P2

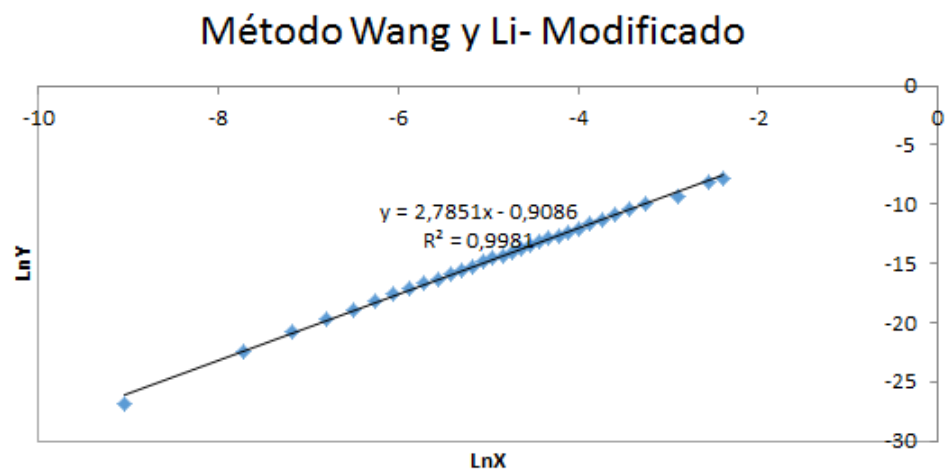


Figura 23: Método de Wang y Li modificado- P2

En el siguiente tabla 3 muestra la dimensión seleccionada en esta primera parte, el área superficial (A_{BET}) y el volumen total de poro (V_T), con los cuales se va analizar la relación entre el área superficial y la dimensión fractal y la relación entre el volumen total de poro y la dimensión, con la que se busca tener una caracterización de la estructura por medio de la dimensión. Note que estos datos están ordenados de menor a mayor área superficial.

Material	DimensiónF	$A_{BET}(m^2/g)$	$V_T (cm^3/g)$
NM.A5	2.21	18	0.009
NM.C2	2.28	48	0.02
NM.B3	2.33	51	0.02
NM.B4	2.31	58	0.02
NM.B1	2.47	64	0.02
NM.B2	2.35	68	0.02
NM.C3	2.37	69	0.02
NMP3	2.16	76	0.03
NM.A4	2.36	90	0.03
NM.C1	2.43	107	0.04
NM.C4	2.50	133	0.04
ASA.C2	2.41	133	0.04
NMP4	2.53	143	0.04
NM.A2	2.42	148	0.05
NM.C5	2.35	163	0.05
NMP1	2.57	164	0.05
NM.B5	2.66	172	0.06
NM.SS	2.57	196	0.06
NM.D5	2.46	212	0.07
NMP2	2.70	218	0.08
NM.D3	2.41	225	0.07
ASA.B1	2.45	228	0.08
ASA.C1	2.51	284	0.10
NM.D2	2.41	289	0.09
ASA.A4	2.47	306	0.10
NMR5	2.53	307	0.10
ASA.A3	2.38	313	0.10
NMR6	2.56	314	0.10
ASA.A2	2.50	315	0.10
NMR8	2.50	318	0.11
NMR14	2.49	319	0.11
NMR10	2.48	333	0.11
ASA.A1	2.69	342	0.11
NMR12	2.52	351	0.12
NMP5	2.79	387	0.13

Material	DimensiónF	$A_{BET}(m^2/g)$	$V_T (cm^3/g)$
R5	2.6	417	0.27
R6	2.6	431	0.29
P1	2.72	441	0.16
NMP6	2.81	450	0.16
P38	2.78	457	0.16
ASA.C4	2.66	477	0.17
P16	2.71	552	0.20
P48	2.82	563	0.21
ASA.65D2	2.56	584	0.22
R568	2.56	589	0.21
P28	2.82	625	0.23
P36	2.82	639	0.23
P26	2.81	648	0.23
P46	2.86	732	0.29
ASA.95C5	2.80	838	0.29

Tabla 3: Tabla de dimensión, área y volumen total de poro

3.1.4. Correlación entre el área superficial y la dimensión fractal. En la figura 24 muestra los valores calculados de la dimensión fractal a partir del modelo modificado por Trujillo de Wang y Li [14] en función del A_{BET} de los materiales (tabla 3). Se observa una correlación lineal entre ambas variables. En Particular, la dimensión fractal creció desde 2.21 cuyo área fue de 18 m^2/g hasta 2.80 para un material con A_{BET} de 838 m^2/g .

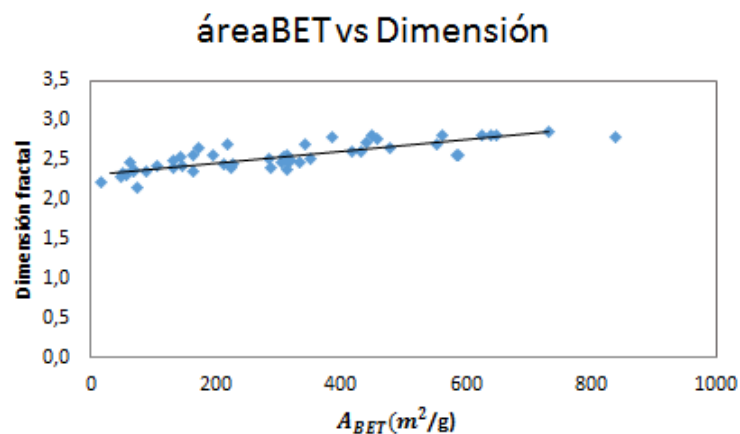


Figura 24: ABET vs DimensiónFractal

Por lo anteriormente dicho, se puede concluir que la dimensión fractal es menor

para los soportes que se impregnaron con NiMo ya que su área disminuyó. En la tabla 2 puede ver todas las dimensiones de los soportes y estos sintetizados. En la tabla 4 se mostrarán algunos soportes y su impregnación con el área de manera que pueda ser más visible el cambio ocurrido. Por ejemplo, para el soporte ASA.C5 su área BET es $838\text{m}^2/\text{g}$ y su dimensión es 2.80 al aplicarle la impregnación esta disminuye a $163\text{m}^2/\text{g}$ con una dimensión de 2.35.

Material	Dimensión	$A_{BET}(\text{m}^2/\text{g})$
P2	2.78	457
NMP2	2.70	218
P8	2.86	732
NMP8	2.74	673
R1	2.21	339
NMR1	2.20	278
R14	2.53	591
NMR14	2.49	319
ASA.C2	2.41	133
NM.C2	2.28	48
ASA.C5	2.80	838
NM.C5	2.35	163

Tabla 4: Tabla de dimensión, área de los soportes y soportes impregnados

3.1.5. Correlación entre el volumen total de poro y la dimensión fractal. La figura 25 muestra el volumen total de poro de cada material expuesto en el cuadro (3.2) en función de la dimensión fractal. Se observa correlación lineal entre ambas variables. En particular, NM.A5 su volumen fue $0.009\text{ (cm}^3/\text{g)}$ cuando su dimensión era 2.21 y para el material ASA.C5 obtuvo el mayor volumen de poro de $0.29\text{ (cm}^3/\text{g)}$ respecto a una de las mayores dimensiones 2.80.

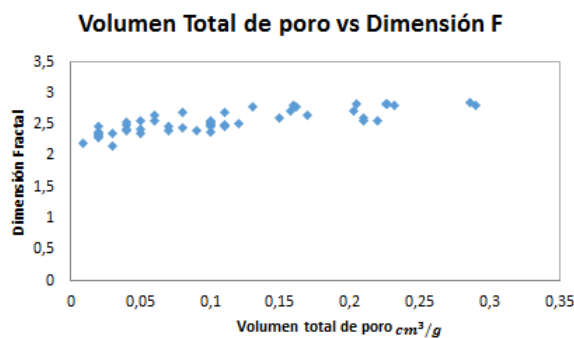


Figura 25: Volumen total de poro vs Dimensión Fractal

Capítulo

4

Conclusiones

- Se observó que es posible caracterizar la estructura porosa de un material nanoporoso mediante la dimensión fractal, debido a que para valores inferiores a dos correspondieron a una superficie lisa regular y valores cercanos a 3 a una superficie con mayor rugosidad.
- Se puede concluir que el método Wang y Li modificado por Trujillo es el más adecuado para calcular la dimensión fractal de los materiales analizados en este trabajo, debido a su ajuste lineal y además sus valores no supera el valor esperado de la dimensión fractal el cual debe estar entre 2 y 3.
- Se encontró que el parámetro de la dimensión fractal fue sensible a la introducción de modificaciones fisicoquímicas de los aluminosilicatos analizados.
- Fue posible observar una correlación entre el A_{BET} y la dimensión fractal ya que a mayor A_{BET} hay mayor dimensión fractal. Además, entre el volumen total de poro y la dimensión fractal también se observó una correlación debido a que a mayor volumen total de poro se percibe mayor dimensión fractal.

Bibliografía

- [1] Mandelbrot B. *The Fractal Geometry of Nature*, W.H, Freeman, New York, 1982.
- [2] Falconer K. *Fractal Geometry*, Wiley, 2003.
- [3] Gerald E. *Measure, Topology and Fractal Geometry*, Springer, 2000.
- [4] Sabogal S & Arenas G. *Una introducción a la geometría fractal*, Universidad Industrial de Santander, Ediciones Uis, 2011, 242.
- [5] Florez E. *Una reseña histórica de la geometría fractal*. Trabajo de grado, Lic. Matemáticas, Universidad Industrial de Santander, 1995.
- [6] Pinilla J. *Estudio de factibilidad sobre la aplicación de la geometría fractal en la caracterización de la porosidad de las rocas sedimentarias*. Trabajo de grado, Ing. Sistemas, Universidad Industrial de Santander, 2004.
- [7] Campo A. *Acerca de la construcción del triángulo de Sierpinski*. Trabajo de grado, Matemático, Universidad Industrial de Santander, 2015.
- [8] Argel O. *Implementación y verificación de un modelo fractal, para la predicción de permeabilidad, aplicado a un yacimiento colombiano*. Trabajo de grado, Ing. Petróleos, Universidad Industrial de Santander, 2005.
- [9] Valdés P. *Introducción a la geometría fractal*. Trabajo de grado, Enseñanza media en educación matemática, Universidad del Bío-Bío Chile, 2016.
- [10] Pérez A. J. *Codificación fractal de imágenes*. Tesis de grado, Ing en Informática, Universidad de Alicante, 1998.
- [11] Atencia Toro Vanessa. *Fractales matemáticos*. Trabajo de grado, Matemática aplicada, Universidad de Barcelona, 2014.

- [12] Rodriguez R. *La teoría de fractales: Aplicación experimental e implicaciones en la metodología de la ciencia*. Tesis pos-gradados, Universidad Autonoma De Nuevo León, 1995.
- [13] Monstesdeoca P. *Longitud y área de curvas fractales*. Trabajo de grado, 2005.
- [14] Sandoval L, Aragon J, Ruíz Y, Dominguez A- Trujillo C. *Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach.*, Microporous and Mesoporous Materials, 237(2017), 260-267.
- [15] Ferdi S., Kenneth S. y Jens W. *Fractal Analysis*, Handbook of Porous Solids, Wiley, 2008.
- [16] López R. *Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte*. Tesis pos-gradados, Ing. Químico Universidad Nacional de San Luis, 2004.
- [17] Lowell S., Shields J., Thomas M., Thommes M., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, New York, 2004.
- [18] Neimark A. *A new approach to the determination of the surface fractal dimension of porous solids*, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 191(1992), 258-262.
- [19] Fumin Wang and Shaofen Li, *Determination of the Surface Fractal Dimension for Porous Media by Capillary Condensation*, Industrial Engineering Chemistry Research, 36(1997), 1598-1602.
- [20] Philippos J. Pomonis, Eleni T. *Frenkel- Halsey- Hill Equation, Dimensionality of Adsorption, and Pore Anisotropy*, Langmuir, 25(2009), 9986–9994.
- [21] Li Bao, Jia Ma, Weimin Long, Prng He, Ting- an Zang and Anh V. Nguyen. *Fractal analysis in particle dissolution: a review*, Reviews in Chemical Engineering, 30(2014), 261-287.
- [22] Coconubo A.. *Efecto de la porosidad de sílice- alúminas amorfas en la actividad de catalizadores de hidrocrqueo*. Trabajo de investigación, Ing. Química, Universidad Industrial de Santander, 2017.

- [23] Duarte M. *Efectos de la relación Si/(Si+Al) en la acidez y comportamiento de catalizadores NiMo soportados en aluminosilicatos amorfos (NiMo/ASA), en el hidrocraqueo de gasóleo de vacío* Trabajo de investigación, Ing. Química, Universidad Industrial de Santander, 2107.
- [24] Xiang S, Jiang H, Xu Y. *Superface Fractal Dimension of Bentonite from Nitrogen Adsorption*, Surface Review and Letters, 21(2014), 286-292.
- [25] Villamizar B., Remolina B. *Relación sistematizada sobre la aplicación de los fractales a los yamicientes petrolíferos*, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 1993.
- [26] Suarez A., Villamizar G. *Aplicación del modelo fractal para la descripción del fracturamiento hidráulico de un yacimiento*. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 1998.
- [27] Restrepo R.. *Análisis de registros verticales de porosidad y su aplicación al modelamiento fractal de un yacimiento*. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia.

Glosario

rocas sedimentarias Se forman por la precipitación y acumulación de material mineral de una solución o por la compactación de restos vegetales o animales que se consolidan.

materiales nanoporosos Se pueden interpretar como esponjas pero con poros nanométricos $1 \times 10^{-9}m$, para estos materiales los poros ocupan gran fracción de su volumen total.

curva En el n -espacio euclidiano, es un conjunto $\zeta \subset \mathbb{R}^n$ que es la imagen de un intervalo bajo una aplicación continua $x : I \rightarrow \mathbb{R}^n$. Es decir:

$$\zeta = \{x(t) \in \mathbb{R}^n : t \in I\}$$

sucesión convergente Sea (X, d) un espacio métrico y $(s_n)_n$ una sucesión en X . Diremos que $(s_n)_n$ converge si y solo si existe $S \in X$ tal que para todo $\varepsilon > 0$, existen $N \in \mathbb{N}$ tal que $n \geq N$ implica $d(s_n, S) < \varepsilon$. S se le llama límite de la sucesión.

subsucesión convergente Sea $(x_n)_n$ una sucesión en X . Sea $k : \mathbb{N} \rightarrow \mathbb{N}$ una función creciente ($n_1 \leq n_2$ implica $k(n_1) \leq k(n_2)$). La función compuesta $x \circ k : \mathbb{N} \rightarrow X$ se llama subsucesión de $(x_n)_n$.

continuidad Una función f definida sobre un intervalo I es continua si la curva que la representa, es decir conjunto de los puntos $(x, f(x))$, con x en I , está constituida por un trazo continuo.

uniformemente convergente Una sucesión de funciones $\{f_n\}_{n=1}^{\infty}$ converge uniformemente en el conjunto A hacia la función f si y sólo si.

Para cada $\varepsilon > 0$, $\exists n_0 \in \mathbb{N}$ tal que si $n \geq n_0 \rightarrow |f_n(x) - f(x)| < \varepsilon, \forall x \in A$

mercado bursátil Es la integración de todas las instituciones, empresa o individuos que realizan transacciones de productos financieros, entre los que se encuentra la bolsa de valores, instituciones reguladoras de transacciones, entre otras.

bola Sean (X, d) un espacio métrico, $a \in X$ y $r \in \mathbb{R}^+$. Se define la bola de centro a y radio r , notada $B_d(a; r)$ por $B_d(a; r) := \{x \in X | d(x, a) < r\}$.

conjunto acotado Sean (X, d) un espacio métrico y $S \subseteq X$. Se dirá que S es acotado si existe, $a \in X$ y $r \in \mathbb{R}^+$ tales que $S \subseteq B_d(a; r)$.

bolas abiertas Sea $a \in E$. Se define la bola abierta de centro a y radio r como el conjunto $\{x \in E : d(a, x) < r\}$.

bolas cerradas Sea $a \in E$. Se define la bola cerrada de centro a y radio r como el conjunto $\{x \in E : d(a, x) \leq r\}$.

recubrimiento Es una colección de subconjuntos A de un conjunto X , los cuales deben cumplir que la unión de los elementos de la colección de A contenga a X .

colección de conjuntos Es un conjunto cuyos elementos son a su vez conjuntos.

conjunto numerable Es un conjunto con la misma cardinalidad (número de elementos) que un subconjunto del conjunto de los números naturales.

conjunto conexo Un conjunto conexo es un subconjunto de un espacio topológico (donde es la colección de conjuntos abiertos del espacio topológico) que puede ser expresado como unión disjunta de dos conjuntos abiertos no vacíos de la topología.

macizos rocosos Es el conjunto de los bloques de matriz rocosa y de discontinuidades.

materiales macro-porosos Material sólido y poroso, con carácter natural o sintético de tamaño medio de poro mayor de (50nm).

materiales micro-porosos Material sólido y poroso, con carácter natural o sintético de tamaño medio de poro menor de (2nm).

monocapa Es una sola capa de átomos o moléculas estrechamente empaquetados.

fisisorción Es un tipo especial de adsorción. En química se denomina adsorción al acumulo o depósito de material (adsorbato) en un plano o superficie.

capacidad de la monocapa Hace referencia a la cantidad de moléculas o átomos que puede contener el material.

tamaño del adsorbato Es el tamaño que tiene el material adsorbido por el sólido.

soluto Es la sustancia que se disuelve, es decir, que se reparte o se dispersa en otra sustancia.

fuerza intermolecular Se refiere a las interacciones que existen entre las moléculas conforme a su naturaleza.

adsorción de nitrógeno Las mediciones de adsorción de gas se usan ampliamente para la caracterización de una variedad de sólidos porosos y el nitrógeno a (77k) es el adsorbente recomendado para determinar la superficie de área.

isotermas Es una curva que describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie.

adsorbato Es el material realmente adsorbido por el sólido.

adsorbente Término que se le da al material en la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido.

absorción Se le denomina al fenómeno donde las moléculas de gas penetran dentro del sólido.

desorción Fenómeno por el cual un gas abandona un sólido cuando este alcanza cierta temperatura.

constante de gas universal Es una constante física que relaciona entre sí diversas funciones de estado termodinámicas, estableciendo esencialmente una relación entre energía, temperatura y cantidad de materia.