



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**"ESTUDIOS SIMULACIONALES DE LA  
DIFUSIÓN DE SISTEMAS DE FLUIDOS EN  
MATRICES POROSAS DESORDENADAS"**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A :**

**JOSÉ EDGAR ALARCÓN SALAZAR**



MEXICO, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2005

M351994



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**


### **PROFESORES**

Presidente      XOCHITL AREVALO MORA  
Vocal            FRANCISCO LOPEZ SERRANO RAMOS  
Secretario      HECTOR DOMINGUEZ CASTRO  
1er sup.        JOSE CHAVEZ RAMIREZ  
2do sup.        CARLOS OCTAVIO OLVERA BERMUDEZ


### **SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

Instituto de Investigación en Materiales

Asesor

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Héctor Domínguez castro

Sustentante

  
\_\_\_\_\_  
José Edgar Marcón Salazar

*Agradezco a Dios por la guía infinita...*

*A mi madre Carmen Salazar Vicencio,  
por la paciencia y la confianza...*

*A mis abuelos Luz Maria Salazar Vicencio Escalante  
y José Salazar García, por que su recuerdo es eterno...*

*A mi hermano el Chino Jilipon por tanta ayuda a mi familia...*

*Al Dr. Héctor Domínguez Castro  
por el apoyo para realizar esta tesis....*

*Y cada una de las personas que en verdad han sido sinceros conmigo...*

# INDICE

<b>1. RESUMEN</b> .....	1
<b>2. OBJETIVO</b> .....	2
<b>3. INTRODUCCIÓN</b> .....	3
3.1 Aspectos Generales.....	3
3.2 Potenciales de Interacción.....	7
3.3 Simulaciones por computadora.....	9
3.4 Dinámica Molecular.....	12
3.5 Condiciones Periódicas de Frontera.....	15
3.6 Radio de Corte.....	17
3.7 Unidades Reducidas.....	19
<b>4. METODOLOGÍA Y MODELO DE LA MATRIZ POROSA</b> .....	20
4.1 Inicialización del Sistema.....	20
4.2 Matrices con y sin sustrato.....	21
<b>5. ESTRUCTURA DE LA MATRIZ</b> .....	24
5.1 Distribución de Volúmenes en el Poro.....	26
5.2 Dependencia de las Estructuras con la Temperatura.....	31
5.3 Estudios de la Porosidad.....	36
<b>6. DIFUSIÓN</b> .....	39
6.1 El Coeficiente de Difusión en Matrices con y sin Sustrato.....	41
<b>7. CONCLUSIONES</b> .....	52

# CAPÍTULO 1

## RESUMEN.

Se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular para estudiar la formación y la estructura de las matrices porosas. Las matrices porosas fueron preparadas mediante dos métodos. El primer método consistió en simular partículas a una densidad fija donde su última configuración fue la estructura de la matriz.

El segundo método utilizó una mezcla binaria de partículas donde una especie se considero como las partículas de un sustrato y la otra especie como las partículas de la matriz. La configuración final de la matriz se obtuvo después de simular la mezcla del sistema y quitando las partículas del sustrato de la última configuración. Se investigó la distribución de volúmenes dentro de las matrices, la porosidad de las matrices y la difusión de fluidos inmersos en dichas matrices. Así entonces, fue posible estudiar el efecto de la estructura en la preparación de matrices porosas. Los resultados muestran que las matrices preparadas sin partículas de sustrato tienen mayores cavidades que aquellas matrices preparadas con sustrato.

Las comparaciones entre matrices con y sin sustrato muestran que la porosidad es mayor en matrices preparados sin sustrato. Finalmente, a altas y bajas temperaturas las porosidades son diferentes siendo las matrices de menor temperatura y preparadas con partículas sin sustrato las que tienen una mayor porosidad por lo que la difusión es mucho mayor en este tipo de matrices.

# CAPÍTULO 3

## INTRODUCCIÓN.

### 3.1 Aspectos Generales

El desarrollo de las computadoras digitales a partir de la década de los '50, y su aplicación a la resolución de problemas científicos, ha introducido lo que algunos han llamado "una tercera metodología" a la investigación científica: la simulación computacional. Este método, de carácter complementario y muchas veces alternativo a los modos convencionales de hacer ciencia, como el experimental y el teórico, ha ejercido un fuerte impacto en prácticamente todos los campos de la ciencia. El objetivo de la simulación computacional es resolver los modelos teóricos en su total complejidad, mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas, haciendo uso intensivo (y extensivo) de computadoras. En el área de la física, la simulación computacional fue introducida como una herramienta para tratar sistemas de muchos cuerpos a comienzo de la década de los '50 [1]. Más tarde, auspiciosos resultados iniciales obtenidos en mecánica estadística clásica, en particular en el estudio de líquidos, dieron credibilidad a la simulación computacional, extendiéndose rápidamente su uso a temas tan diversos como cromodinámica cuántica, física de fluidos, relatividad general, física del plasma, materia condensada, física nuclear y ciencia de materiales [2].

Actualmente, gracias al vertiginoso desarrollo de la tecnología de las computadoras, cuya velocidad crece aproximadamente un factor doble

cada dieciocho meses, la simulación computacional se ha constituido en una herramienta de cálculo esencial, tanto para experimentalistas como para teóricos. Mediante un buen modelo computacional no sólo se pueden reproducir experimentos de laboratorio, sino que además, gracias a que se pueden variar libremente los parámetros usados, permite probar modelos teóricos existentes en rangos de parámetros imposibles de alcanzar experimentalmente por ahora. Un papel fundamental también lo juega hoy en día la visualización de los resultados obtenidos. No solo obtenemos datos numéricos que pueden ser contrastados con los experimentos, sino también obtenemos una imagen gráfica del proceso en cuestión. Uno de los métodos de simulación computacional mas usados en física actualmente es el de Dinámica Molecular [3 - 6]. El método de la Dinámica Molecular ha sido empleado con éxito para simular gases, líquidos y sólidos [7], ampliándose tanto su uso como el desarrollo de técnicas específicas en forma paralela al avance tecnológico de las computadoras. Los sistemas estudiados van desde cientos a miles (con supercomputadoras) y últimamente incluso a decenas de millones de átomos [8]. Los aspectos dinámicos estudiados incluyen propiedades estructurales, termodinámicas, mecánicas y cinéticas.

El estudio de fluidos confinados en geometrías pequeñas ha sido de gran interés desde hace algún tiempo [9]. Estos estudios tienen gran importancia tanto desde el punto de vista científico como para aplicaciones en la industria del petróleo, catálisis, etc.

De particular interés es encontrar un método para controlar la



estructura de las matrices porosas para ser usadas en catálisis, síntesis o en algunas otras aplicaciones específicas. Un modelo muy común en las simulaciones que se usa para estudiar sistemas porosos desordenados consiste en el empleo de partículas en equilibrio que se congelan [10, 11] durante el proceso de simulación. Sin embargo, un nuevo método inspirado en las condiciones experimentales también ha sido utilizado recientemente. En este método se usa la presencia explícita de un sustrato [12]. Así entonces, desde el punto de vista simulacional, el modelo puede verse compuesto por una mezcla binaria de partículas donde uno de los componentes son las partículas del sustrato y el otro componente son las partículas de la matriz. Una vez equilibrado el sistema se congelan todas las partículas y se quitan las partículas del sustrato y la configuración final será nuestra matriz porosa.

Desde el punto de vista teórico se han realizado varios trabajos en el estudio de fluidos en equilibrio con materiales porosos [13]. Madden y Glant propusieron una extensión de las teorías de estado líquido para el estudio de fluidos adsorbidos en medios desordenados [14]. Otros autores han estudiado la absorción de fluidos en estos medios [15], etc. La importancia que tiene determinar la porosidad de un sistema poroso es en la actualidad muy extensa pues existen aplicaciones exitosas en las zeolitas para la purificación de aguas contaminadas. Pruebas experimentales reportadas muestran que la arena de cuarzo puede sustituirse por Clinoptilolita natural [16,17] superándola en muchos aspectos. Debido a la simplicidad y ausencia de dosificación de

reactivos químicos. los filtros rápidos de arena sílice (FRAS) son utilizados en la fase inicial del tratamiento de agua en plantas purificadoras. Remueven sólidos suspendidos en la cabeza de este tipo de filtros, encontrando sedimentos inorgánicos y orgánicos, microflora y microfauna, como también productos del metabolismo de estos últimos, también es muy importante en aplicaciones de catálisis heterogénea, recuperación de petróleo, procesos de separación de membranas, etc.

Otro interés en el estudio de estos sistemas porosos es ver el comportamiento de la difusión de fluidos inmersos materiales porosos desordenados [18]. Estos estudios han sido tanto experimentales [19] como computacionales [20]. Sin embargo a pesar de estos estudios no hay hasta el momento un estudio sistemático de como la difusión depende de la configuración de la matriz porosa, esto es de su porosidad del método de preparación.

## 3.2 Potenciales de Interacción

Dado un sistema de partículas estas pueden interactuar mediante diferentes tipos de potencial. Este potencial puede incluir una interacción atractiva y una repulsiva entre dos partículas distintas. Si solo se contemplan interacciones entre dos cuerpos la energía potencial total de un sistema de N-partículas se puede describir como:

$$(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{r_j}^N \varphi(|r_i - r_j|) \quad (1)$$

Desde el punto de vista teórico y computacional dos tipos de modelos han sido los mas usados. Posiblemente el modelo mas sencillo es el de esferas duras, donde la interacción entre dos partículas es puramente repulsivo [21].

$$\varphi_{HS}(r) = \begin{cases} r < d \\ r > d \end{cases} \quad (2)$$

donde "d" es el diámetro de la esfera.

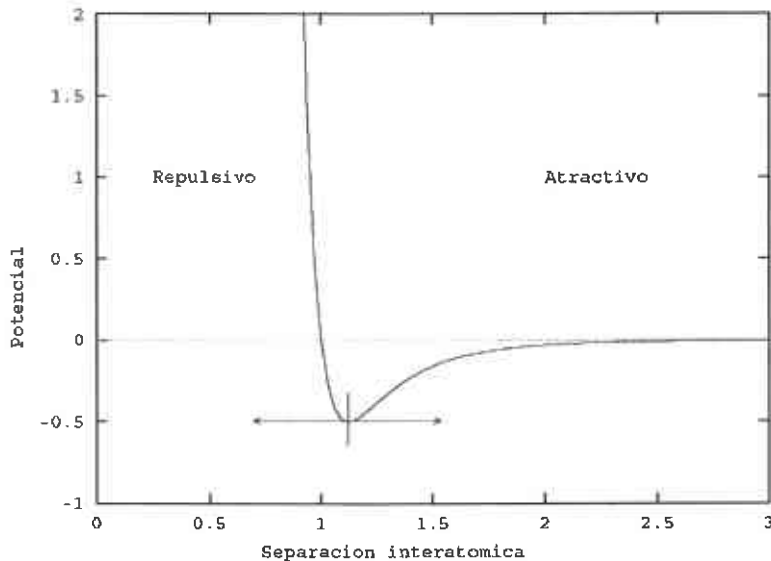
El otro modelo, un poco mas realista es el conocido potencial de Lennard-Jones (LJ) [22].

$$\varphi_{LJ}(r) = 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

Aquí  $\sigma$  es un parámetro que mide el diámetro de la partícula,  $\epsilon_{LJ}$  mide

la profundidad del pozo potencial (la atracción) y  $r$  es la distancia de separación entre dos partículas. La gráfica de este potencial se puede ver en la (Figura 1). Para gases nobles, como el Argón, Kryptón, etc. El potencial de LJ describe varias propiedades termodinámicas, dinámicas y estructurales razonablemente bien [23]. Este potencial también ha sido utilizado para estudiar el equilibrio vapor-líquido y líquido-vapor, el comportamiento de fluidos confinados en pequeños poros [24]. También se han propuesto ecuaciones de estado usando este modelo [25]. En los programas de Dinámica Molecular una cantidad que se necesita para resolver las ecuaciones de movimiento es la correspondiente al potencial de LJ esta dada por la expresión;

$$F_{LJ} = \frac{-d\phi}{dr} = \frac{24\epsilon_{LJ}}{r} \left[ 2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (4)$$



**Figura 1:** Potencial de Lennard-Jones para un par de partículas de diámetro  $\sigma=1$  en función de la distancia  $r$ .

### 3.3 Simulaciones por Computadora.

Tradicionalmente, el progreso de la ciencia se ha basado en dos enfoques clásicos: La elaboración de ensayos experimentales, los cuales nos permiten obtener mediciones de las propiedades de un determinado sistema, expresadas en forma numérica.

Y el desarrollo de modelos teóricos, usualmente bajo la forma de ecuaciones matemáticas, del sistema en estudio, y su éxito con el fin de validarlos o rechazarlos, utilizando como criterio su capacidad de entregar una simulación adecuada del comportamiento del sistema.

Una vez asumida su validez, la finalidad de un modelo es entregarnos predicciones de propiedades o simulación que aun no hemos observado experimentalmente.

Una de las limitaciones que han estorbado de alguna manera el perfeccionamiento de los modelos teóricos, es la incapacidad de someterlos a simulaciones mas allá de unos pocos casos, lo bastante simples como para permitir soluciones exactas.

La ciencia actual ha encontrado en las computadoras una herramienta poderosa para sobrellevar esta limitación, permitiendo la implementación de modelos mucho más complejos sobre los cuales realizar los cálculos necesarios.

El resultado de esta metodología es, gracias al acelerado incremento de la capacidad computacional en las últimas décadas. Podemos ver como la aparición de la simulación computacional ha influido en el desarrollo de las áreas tradicionales de la ciencia. Por ejemplo, como consecuencia

de las nuevas capacidades de cálculo disponibles, existe una demanda por modelos teóricos mucho más detallados, y a su vez la validación de estos modelos puede ser mucho más rigurosa. Por otro lado, la simulación computacional permite llegar a regiones de simulación aun no accesibles por las técnicas experimentales (temperaturas y presiones extremas, altas energías). Adicionalmente, la simulación computacional permite la simulación de "experimentos pensados", situaciones imposibles en la práctica que ayudan a entender el comportamiento de los sistemas en estudio.

Otro elemento clave en la simulación es la visualización de los resultados obtenidos, realizables directamente a partir de los resultados de la simulación, por medio de ella podemos observar el desarrollo de las simulaciones de interés.

Las técnicas de simulación computacional son aplicables a muchas ramas de la ciencia, sin embargo han cobrado importancia en las siguientes áreas:

**Física.** Aplicado con éxito en las áreas de la física estadística, medios continuos, materia condensada, física de partículas, teoría de campos, física del plasma y gravitación [26]. La técnica de Dinámica Molecular se ha utilizado con éxito en el estudio de los siguientes temas de interés, en el área de la física de la materia condensada:

- **Propiedades de Líquidos.** Es posible estudiar fenómenos de transporte tales como viscosidad, flujo del calor, densidad y difusión [27].
- **Propiedades Magnéticas.** En el estudio de modelos para las interacciones de spin que dan origen al magnetismo y las transiciones de fase de orden desorden.

**Química.** Se aplican técnicas de simulación, por ejemplo al estudio de soluciones iónicas, compuestos orgánicos, transporte a través de membranas, simulaciones en diagramas de fase y mezclas moleculares, entre otros [28].

**Biología.** Se aplican técnicas computacionales, por ejemplo en el estudio de macromoléculas tales como proteínas y ácidos nucleicos (ADN, ARN) [29].

### 3.4 Dinámica Molecular

Dentro de los métodos simulacionales una técnica que ha sido bastante usada para estudiar fluidos es el método de Dinámica Molecular, que es una técnica que nos permite calcular propiedades de equilibrio y de transporte de sistemas clásicos de muchos cuerpos. En este contexto la palabra clásico significa que el movimiento de las partículas que forman al sistema obedece las leyes de la mecánica clásica. Esto es, la aceleración o la fuerza que experimenta cada una de las partículas satisfacen las leyes de Newton.

El cálculo de la fuerza actuando sobre cada partícula es la parte que más tiempo consume dentro de una simulación. Una vez calculadas todas las fuerzas entre las partículas es posible la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton. Para la solución de estas ecuaciones muchos algoritmos han sido desarrollados, sin embargo, no es de nuestro interés una descripción detallada de los mismos y solo describiremos el usado en nuestro caso. En particular, dentro de la simulación realizada mediante dinámica molecular es común usar algoritmos tipo Verlet [30]. Donde las posiciones de las partículas están dadas por la expresión

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) + r_i(t - \Delta t) + \frac{f_i(t)}{m} \Delta t^2 \quad (5)$$

donde  $\mathbf{r}_i(\mathbf{t})$  es la posición de la partícula  $i$  al tiempo  $\mathbf{t}$ ,  $\mathbf{f}_i(\mathbf{t})$  es la fuerza sobre la partícula y  $m$  su masa. La estimación de la nueva posición mediante la ecuación (5) contiene un error del orden  $\Delta t^4$ , donde  $\Delta t$  es el



paso en el tiempo en la simulación. Dependiendo del número de ciclos de la simulación, es decir, de las veces que estos cálculos sean realizados para el sistema, eventualmente el sistema llega a una estabilidad en la energía.

## Método "Salto de Rana"

El método "Salto de Rana" [31] es una variación del método del Algoritmo de Verlet, el cual es probablemente el método más usado para resolver este tipo de ecuaciones. En nuestro caso las ecuaciones de movimiento se resolvieron usando este método. Igualmente las ecuaciones que determinan este método son:

Para la posición:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t v_i\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) \quad (6)$$

Para la velocidad:

$$v_i\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = v_i\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right) + \delta t a_i(t) \quad (7)$$

A partir de las posiciones  $\mathbf{r}(t)$  iniciales se evalúan las aceleraciones  $\mathbf{a}(t)$  provenientes del cálculo del potencial. La ecuación (7) de velocidad es efectuada utilizando la aceleración, entonces las velocidades son calculadas para el siguiente medio-paso y se obtienen los valores de  $v_i\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right)$ . Durante esta etapa, las velocidades pueden ser calculadas con la relación:

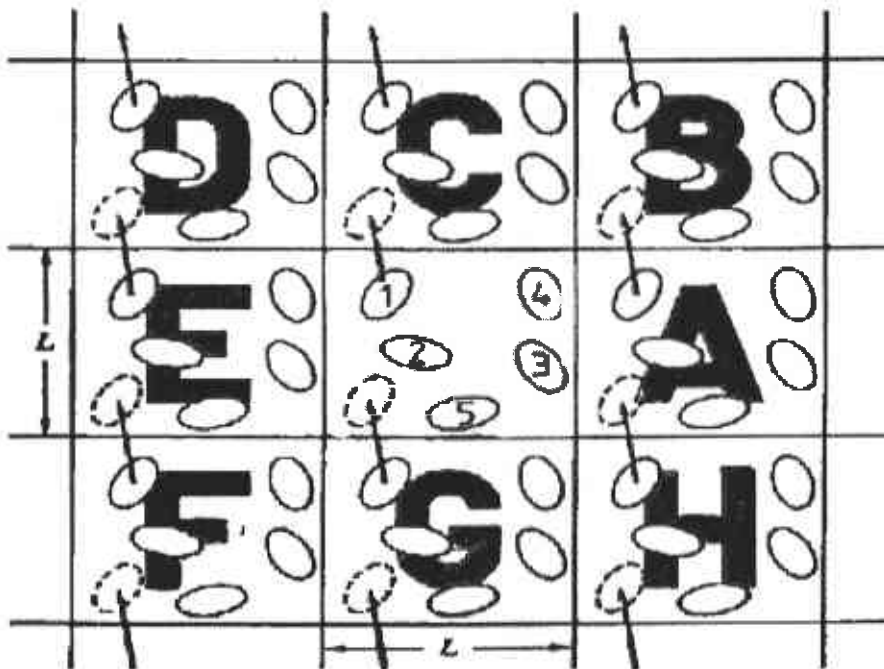
$$v_i(t) = \frac{1}{2} \left( v \left( t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + v \left( t - \frac{1}{2} \Delta t \right) \right) \quad (8)$$

La ecuación (6) es utilizada para calcular las posiciones nuevamente antes de las velocidades. Después de esto, las nuevas aceleraciones pueden ser evaluadas al calcular el nuevo potencial del sistema con las nuevas posiciones.

En nuestro caso las ecuaciones se resuelven conociendo las posiciones y velocidades iniciales de todas las partículas a un tiempo inicial. Con las posiciones se calcula la fuerza sobre cada una de las partículas y se resuelven las ecuaciones a tiempos posteriores [32].

### 3.5 Condiciones Periódicas de Frontera.

Una parte muy importante al realizar simulaciones por computadora es el tratamiento de los límites de nuestra caja de simulación para evitar los efectos de borde o de superficie y mantener la densidad constante. Una alternativa sencilla consiste en confinar al sistema en el interior de la caja, impidiendo a las partículas salir de esta, lo cual nos permite simular un sistema rodeado por límites. Sin embargo, este método no sería realista a menos que nuestro objetivo sea realmente simular un pequeño conjunto o cluster de átomos aislados.



**Figura 2:** Esquema en dos dimensiones de una caja de simulación con condiciones de borde periódicas.

En la mayoría de las situaciones nuestro objetivo será simular un sistema de extensión infinita, generalmente con el fin de obtener propiedades de bulto, estas son las propiedades del volumen interior del material.

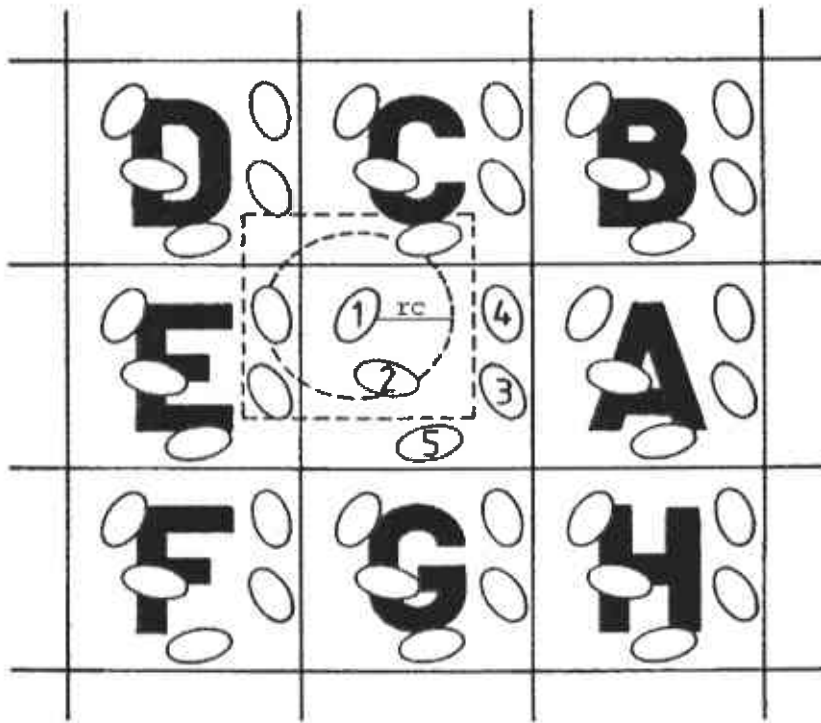
Para conseguir esto se utilizan las llamadas condiciones periódicas de frontera. Una representación esquemática en dos dimensiones se observa en la (Figura 2). La idea básica consta en repetir infinitamente copias virtuales de la caja de simulación en todas direcciones.

Cuando la partícula 1 se mueve a través de la frontera, sus imágenes, 1A, 1B, etc., se mueven a través de sus correspondientes fronteras. La densidad de la caja central se conserva constante. No es necesario almacenar las coordenadas de todas las imágenes en una simulación, sino únicamente las de la caja central.

A fin de hacer una correspondencia entre las propiedades de un pequeño sistema infinitamente periódico y un sistema macroscópico se deben considerar dos aspectos en la simulación. El primero es que ahora una partícula determinada interactúa no solo con las demás partículas de la caja, sino que además con todas aquellas en las cajas adyacentes. La segunda propiedad es que, si una partícula sale de la caja por una de las caras, debe entrar nuevamente por la cara opuesta. Así entonces si una partícula sale de la caja principal entra por el otro lado.

### 3.6 Radio de corte.

El radio de corte se refiere a un límite para calcular las interacciones de las partículas. De acuerdo con la forma del potencial, que decae asintóticamente con la distancia, la interacción que tenga cada partícula con sus vecinos más cercanos será mayor que la que tendrá con sus vecinos más lejanos. Así entonces, la mayor contribución a la energía potencial total proviene de las interacciones con las partículas más cercanas.



**Figura 3.:** Radio de Corte.

Como se menciono al principio, una parte que consume demasiado

tiempo de computadora es el cálculo de las fuerzas y de esta forma el radio de corte, es una distancia que marca un límite para calcular las interacciones de una partícula con aquellas que tienen una contribución importante al potencial. La representación esquemática del radio de corte se muestra en la (Figura 3).

Una partícula interactúa solamente con los vecinos que están dentro de una esfera de radio  $r_c$  centrado en la partícula 1. Afuera de esta esfera las interacciones son cero. A esta distancia de corte el potencial se trunca, es decir, el potencial a distancias mayores del radio de corte  $r_c$  se hace cero. Entonces se tiene lo que se conoce como un potencial truncado,

$$\varphi(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (9)$$

Es importante decir que al usar potenciales con un radio de corte, las propiedades termodinámicas pueden diferir de aquellas calculadas con el potencial completo. De hecho, se ha observado que el diagrama de fases de un fluido simple (Lennard-Jones) se ve modificado dependiendo del tamaño del corte que se usa para el potencial [33]. Es necesario entonces introducir las correcciones pertinentes a dichas propiedades. En nuestro caso el radio de corte que utilizamos es  $r_c = 4.5\sigma$  por lo que el error que se tiene es despreciable ya que el potencial a distancias mayores que este valor es muy pequeño.

### 3.7 Unidades Reducidas.

Para no manejar cantidades muy pequeñas (o muy grandes) es común que en las simulaciones por computadora se utilicen unidades reducidas para expresar las diferentes cantidades.

Para expresar la energía  $\varphi = \frac{\varphi}{\epsilon}$

Para expresar la distancia  $r^* = \frac{r}{\sigma}$

Para expresar la temperatura  $T^* = \frac{K_B T}{\epsilon_{LJ}}$

Para expresar la densidad  $\rho^* = \rho \sigma^3$

Para expresar la presión  $P^* = \frac{P \sigma^3}{\epsilon_{LJ}}$

Para expresar el volumen  $V^* = \frac{V}{\sigma^3}$

Para expresar la longitud  $L^* = \frac{L}{\sigma}$

# CAPÍTULO 2

## OBJETIVOS.

1. Analizar y manipular los programas de simulación que se van a utilizar realizados por el grupo de trabajo y el sistema operativo en el que se va a trabajar para realizar las simulaciones de Dinámica Molecular empleado en los estudios de sistemas microporosos.
2. Comparar las estructuras de las matrices porosas preparadas mediante dos distintos procedimientos con el uso y sin el uso de un substrato. Este estudio contendrá, tamaños en el poro, distribución de cavidades la matriz y porosidad.
3. Finalmente revisaremos la difusión de fluidos en este caso Argón (Ar), Kryptón (Kr), Nitrógeno (N<sub>2</sub>) y Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) dentro de nuestras diferentes matrices porosas. Se estudiará como la estructura de la matriz porosa afecta la difusión de dichos fluidos.



# CAPÍTULO 4

## METODOLOGÍA Y MODELO DE LA MATRIZ POROSA.

### 4.1 Inicialización del Sistema

Antes de realizar las simulaciones de interés en nuestra investigación, se hicieron pruebas para probar la confiabilidad de nuestro programa de simulación. Los programas que se utilizaron en las simulaciones, fueron probados llevando a cabo simulaciones basadas en datos y resultados previamente encontrados en la literatura [25].

En lo siguiente todo el trabajo reporta los resultados en unidades reducidas y se omitirá el asterisco en las variables reducidas (Capítulo 3).

El primer paso fue probar el sistema de partículas esféricas con interacciones puramente del tipo Lennard-Jones en un sistema de bulto [25]. Lo que se observa es que los resultados obtenidos son satisfactorios, ya que los porcentajes de error encontrados son mínimos. Esto da confiabilidad en que el programa reproduce correctamente los valores de la literatura de sistemas parecidos.

Por lo que, en este capítulo se describe el método de simulación a utilizar y los procedimientos realizados para preparar las matrices porosas. Para este estudio se construyeron matrices preparadas por dos distintos métodos.

## 4.2 Matrices con y sin substrato

### Método I.

#### Matrices preparadas sin substrato.

El sistema se construyo inicialmente colocando partículas esféricas distribuidas al azar en una caja cúbica de simulación de dimensiones  $X = Y = Z = 15.9285\sigma$ . El número de partículas que se usarán son tales que se tuvo una densidad de  $\rho_m = 0.3$  en la caja. Las partículas interaccionan con el potencial de Lennard-Jones usando un radio de corte de  $r_c = 4.5\sigma$ . Los parámetros de Lennard-Jones de sigma y epsilon que se utilizarán son de  $\sigma = 12\text{Å}$  y  $\epsilon = 62.84\text{K}$ , respectivamente los cuales corresponden a los valores de una zeolita [34]. Así entonces, el sistema se corrió primeramente para equilibrarlo por 50 000 pasos de simulación usando un tiempo de integración de  $\delta t = 0.005$ . Después se corrió nuevamente el sistema por 80 000 pasos más para calcular las propiedades del sistema. Estas simulaciones se realizaron a dos temperaturas reducidas distintas,  $T = 0.8$  y  $T = 1.5$  (60 °C y 400 °C). De esta forma se tienen dos matrices porosas. Con el fin de mantener estas temperaturas en la simulación se escalaron las velocidades en cada paso de tiempo para obtener la temperatura deseada. La temperatura esta relacionada con las velocidades de las moléculas por la relación

$$\bar{T} = \sum \frac{1}{2} (m_i v_i^2) \quad (10)$$

donde  $m_i$  y  $v_i$  son las masas y la velocidad de cada partícula respectivamente.

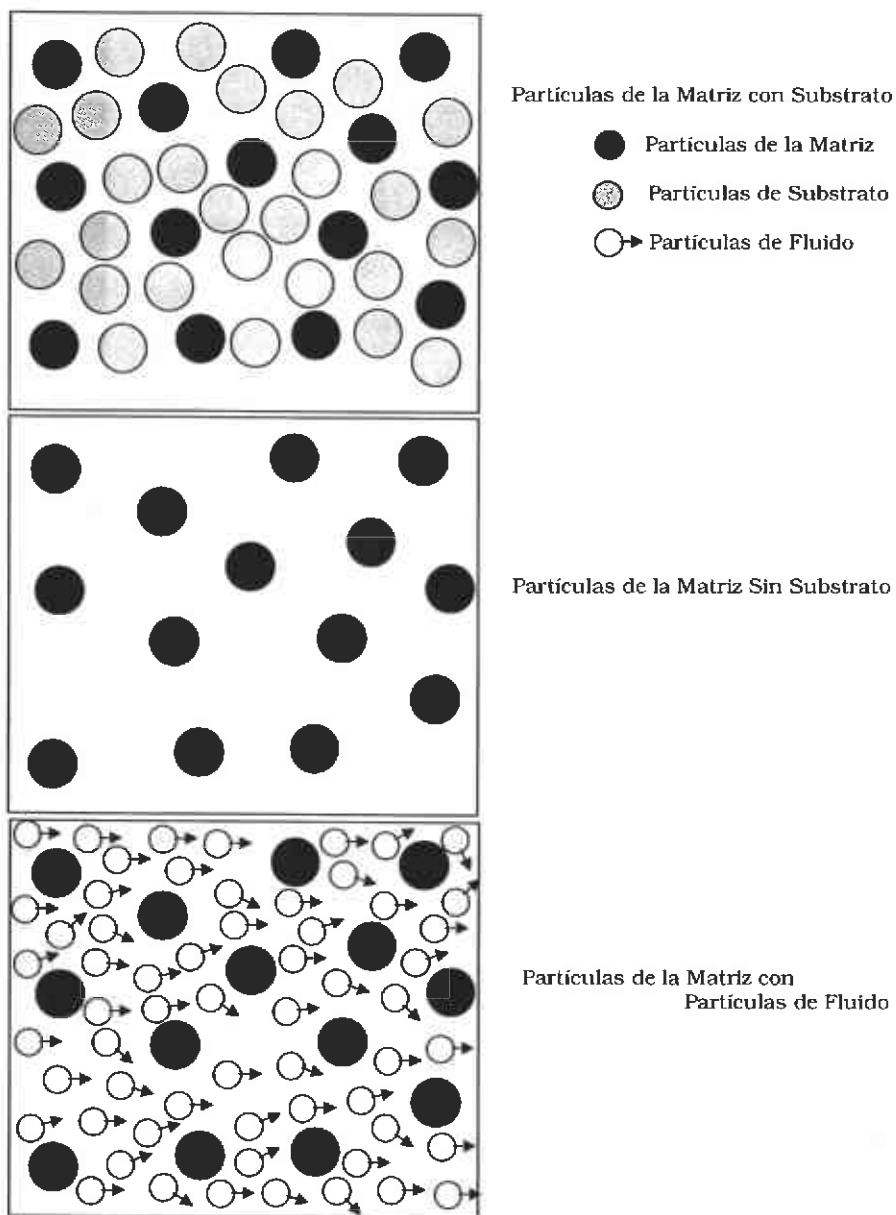
## Método II.

### Matrices con Substrato.

En este caso se intenta tener un modelo que asemeje las condiciones experimentales de preparar sistemas porosos con substrato. Obviamente es un modelo muy crudo y sencillo pero nos permitirá realizar estudios y comparaciones de diferentes matrices porosas cuando se preparan con y sin substrato. Inicialmente se construyó una mezcla binaria donde los dos componentes fueron exactamente los mismos pero cada una de las especies fue identificada, la especie 2 fueron las partículas de substrato mientras que las partículas de la especie 1 fueron las partículas de la matriz. El número de partículas que conformaban estas dos especies se escogió de tal forma, que tendríamos el mismo número de partículas para ambas especies (substrato y matriz), esto es a una densidad total de  $\rho = 0.6$  ( $\rho_m = \rho_s = 0.3$ ). El sistema se equilibro inicialmente con 50 000 pasos y después se corrió con 80000 pasos para análisis de los resultados. Al final de esta última simulación se congelaron todas las partículas y se quitaron las partículas del substrato. De esta forma solo quedo la configuración de las partículas de la matriz que fue nuestra matriz porosa. Este procedimiento se realizó también para dos distintas temperaturas  $T = 0.8$  y  $T = 1.5$ .

De esta forma se han preparado sistemas porosos con las mismas condiciones termodinámicas de temperatura y densidad pero por dos procedimientos, diferentes. Esperamos entonces obtener diferentes

estructuras en las cuatro distintas matrices porosas (Figura 4).



**Figura 4:** Esquema que muestra como se prepara una matriz usando el procedimiento de partículas con sustrato.

# CAPITULO 5

## ESTRUCTURA DE LA MATRIZ.

La estructura de la matriz se puede investigar de varias formas, en particular en este trabajo se caracterizará la matriz en términos de la porosidad en ellas y estudiando las cavidades que estas presentan, es decir los espacios vacíos que hay entre las partículas que forman la matriz.

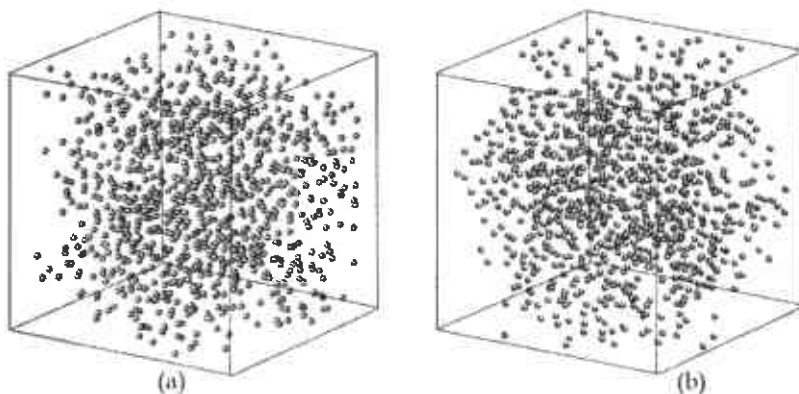
Los parámetros que definen la estructura porosa son: el área superficial específica, el volumen de poro total, y el diámetro promedio de poro. El área superficial externa corresponde al área geométrica de la partícula mientras que el área superficial interna corresponde al área de las paredes de los poros [35].

En nuestro caso la estructura del poro estará formada por áreas de esferas y la forma de los poros dependerá del tamaño de las partículas y de su modo de empaquetamiento.

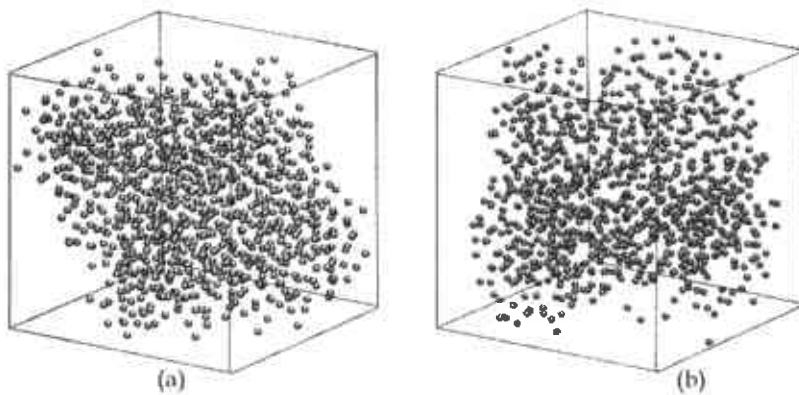
En las (Figuras 5 y 6) se muestran 2 imágenes características de nuestras matrices porosas. Estas matrices fueron preparadas con densidad de  $\rho_m=0.3$  sin sustrato (Figura 5a) y con sustrato (Figura 5b) a temperatura  $T=1.5$ , de la misma forma se prepararon matrices con densidad de  $\rho_m= 0.3$  sin sustrato (Figura 6a) y con sustrato (Figura 6b) a temperatura  $T=0.8$

Es posible observar que las dos matrices presentan espacios libres entre las partículas. Sin embargo, en la matriz sin sustrato podemos notar que las partículas están distribuidas más uniformemente en la caja de

simulación. En la matriz preparada con sustrato parece existir mayor número de espacios libres entre las partículas, esto es más cavidades.



**Figura 5:** Matrices porosas preparadas (a) sin sustrato (b) con sustrato a temperatura  $T=1.5$

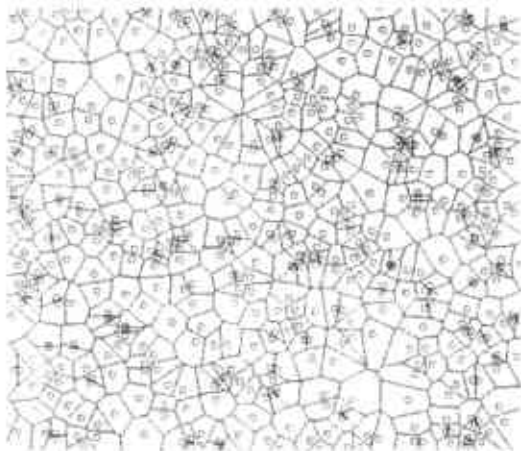


**Figura 6:** Matrices porosas preparadas (a) sin sustrato (b) con sustrato a temperatura  $T=0.8$

## 5.1 Distribución del Volumen del Poro.

Uno de los métodos usados para estudiar la estructura de la matriz, como se mencionó, fue estudiando la distribución de las "cavidades" existentes en ellas, es decir, los espacios vacíos entre las partículas que los conforman.

Para este análisis utilizamos el método llamado Voronoi-Delaunay [36]. Este es un método que anteriormente se ha utilizado para determinar los volúmenes libres de en un sistema de fluido de Lennard-Jones o de esferas duras [37 - 39]. El método de Voronoi-Delaunay consiste en construir un diagrama de Voronoi. Un diagrama de Voronoi se representa con un arreglo geométrico que nos da información acerca de cómo se distribuye espacialmente un conjunto de puntos u objetos. En la (Figura 7), podemos observar una representación bidimensional de un diagrama de Voronoi.

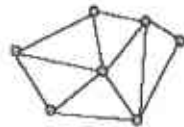


**Figura 7:** Diagrama de Voronoi en dos dimensiones.

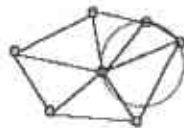
El diagrama se traza de la siguiente forma, con un sistema de partículas en diferentes posiciones como se muestra a continuación:



Se traza entre dos partículas una línea recta de una partícula al centro de otra partícula, con esto obtendremos triángulos entre los vértices con ciertas restricciones que ahora veremos.

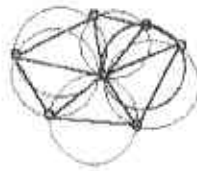


Debemos conseguir una triangulación de forma que **cualquier circunferencia trazada entre los 3 vértices de cada triángulo no tenga ningún otro punto dentro.**



Si hacemos lo mismo con el resto de triángulos vemos que hemos conseguido que no tengan otros vértices dentro, en este momento hemos conseguido la **Triangulación de Delaunay** a partir de los vértices centrales de distribución iniciales.





A continuación se calculan las regiones más cercanas a cada punto. A estas regiones las llamaremos **Regiones de Voronoi**, para ello nos apoyaremos en la Triangulación de Delaunay que ya hemos calculado. **Marcamos el punto central de cada circunferencia y trazamos perpendiculares a las aristas de los triángulos.**



Si seguimos aplicando el mismo método y eliminamos los círculos obteniendo lo siguiente:



Si además eliminamos la Triangulación de Delaunay, tendremos la imagen definitiva donde se definen los vértices quedando en esa parte el punto de voronoi.

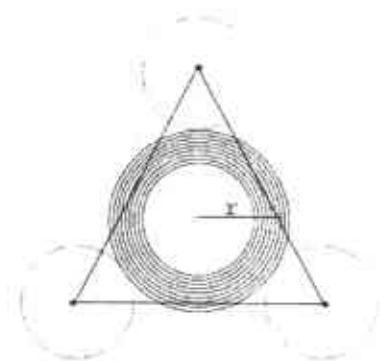


A la zona sombreada es la **Región de Voronoi** del punto A.



En nuestro estudio todas las partículas de la matriz fueron utilizadas para calcular los vértices y puntos de Voronoi.

Una vez que estos centros se determinaron se sitúa una esfera de prueba, con un diámetro dado, en cada una de ellos y se comenzó a incrementar su diámetro (Figura 8).



**Figura 8:** Cavidades en la matriz.

El aumento en el diámetro se detiene cuando la esfera toca a alguna partícula de la matriz (Figura 8). Este proceso se realiza con todos los centro de las cavidades. Y finalmente, el volumen de una cavidad ( $V_{ac}$ ) se representa por el volumen de esta esfera máxima. Es importante señalar que no es el volumen exacto de la cavidad, sin embargo, es una buena aproximación para determinar el tamaño de los espacio libres en nuestras matrices. Así entonces, con estos datos podemos caracterizar la distribución de las cavidades (espacios vacíos) en los poros la cual esta expresada por la ecuación siguiente;

$$P(V) = \frac{N_V}{N_T} \quad (11)$$

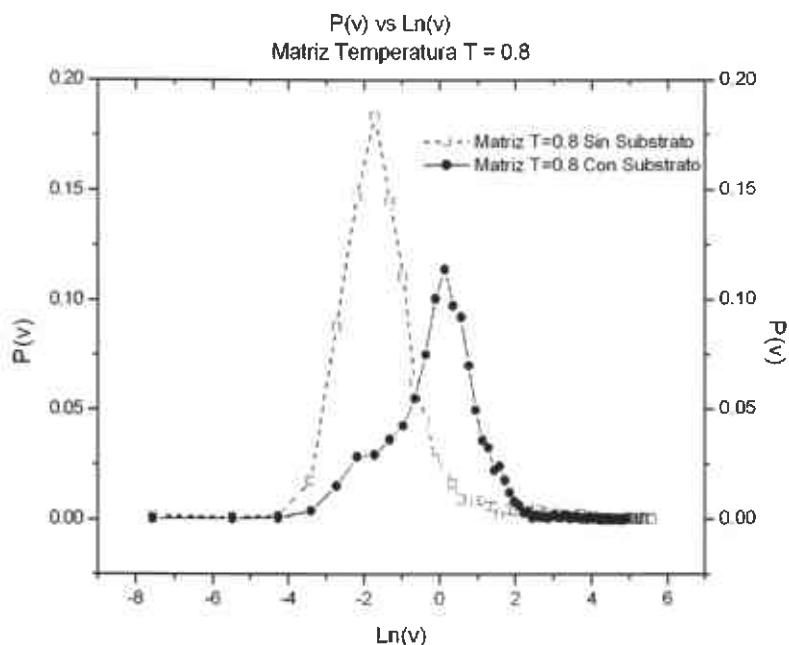
Donde  $N_V$  es el número de esferas de volumen  $V$  y  $N_T$  es el número total de esferas (centros de voronoi).

## 5.2 Dependencia en la distribución de cavidades con la Temperatura

En la sección anterior se mostró como calcular la distribución de volúmenes en el poro. Sin embargo, esta distribución puede presentar una forma diferente al variar la temperatura de preparación del poro. Igualmente, en este agregado presentaremos un análisis detallado de la dependencia de la estructura del poro en función de la temperatura reducida de preparación, esto es a  $T=1.5$  y  $T=0.8$ .

Los resultados se muestran en las (Figuras 9 y 10) además las graficas de la distribuciones  $(P(V))$  están expresadas en términos del logaritmo de los volúmenes  $(\ln(V))$  para mejor representación de estas. Es importante mencionar que en las distribuciones se observan volúmenes menores a  $V_{cav} = 0.14$ . Estos volúmenes son los que nosotros podemos denominar cuellos y que están definidos como aquellas cavidades que son menores al de una esfera. Los volúmenes mayores a ese valor son nuestras cavidades reales.

El volumen de una esfera de diámetro  $\sigma$  es  $V_{cav} \cong 0.14$  utilizando la ecuación  $V_{cm} = \frac{4}{3}\pi(\sigma_p)^3$  en unidades reducidas, donde  $\sigma_p$  es el promedio de los sigmas de los fluidos utilizados en unidades reducidas con valor de  $\sigma_p = 0.649167$ .



**Figura 9:** Cavidades en la matriz preparada a temperatura  $T=0.8$  con y sin substrato.

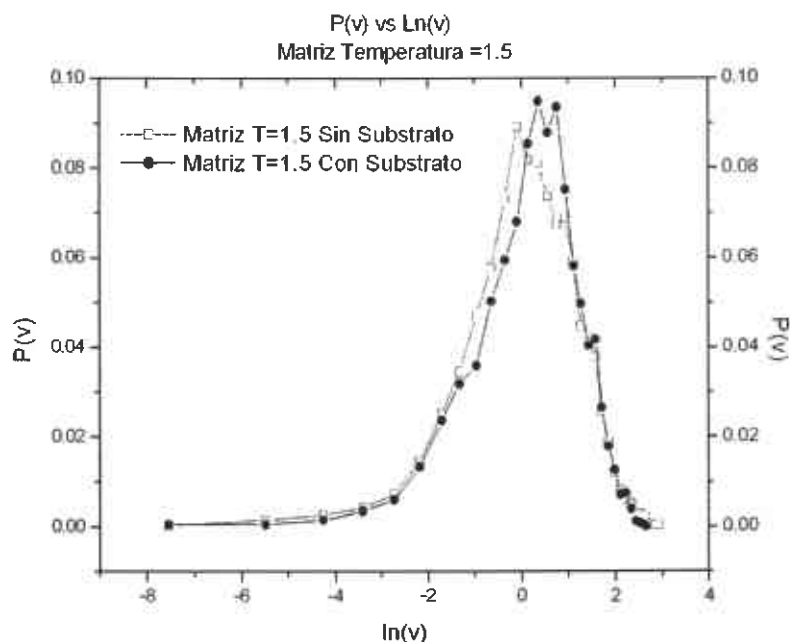
Inicialmente observamos las matrices preparadas con partículas de substrato y sin substrato (Figura 9) con temperatura  $T=0.8$ .

Matriz	Temperatura	Vol. Máximo
Sin Substrato	0.8	268.08
Con Substrato	0.8	137.26
Sin Substrato	1.5	18.82
Con Substrato	1.5	14.14

**Tabla 1:** Volúmenes máximos obtenidos para los sistemas preparados mediante dos distintos métodos, a diferentes temperaturas pero con la misma densidad.

La matriz preparada con substrato presenta un volumen máximo en unidades reducidas de  $V_{\max} = 137.26$  (Tabla 1), aunque esos volúmenes

son pocos en comparación con los demás volúmenes en la matriz. En la matriz preparada sin substrato una gran parte de la distribución se debe a los volúmenes menores al de una esfera (los volúmenes llamados cuellos) aunque por otro lado también es la distribución que presenta un volumen mayor de  $V_{\max} = 268.08$  a esta temperatura.

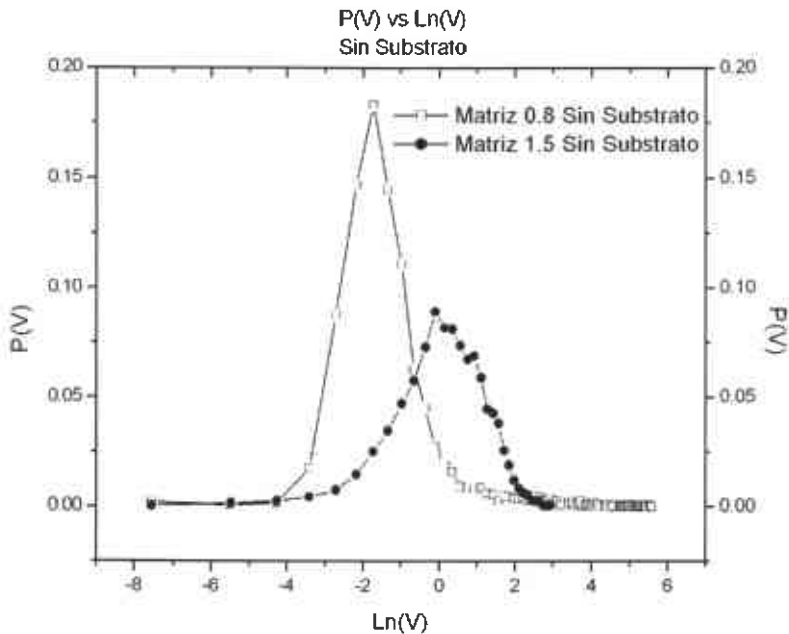


**Figura 10:** Cavidades en la matriz preparada a temperatura  $T=1.5$  con y sin substrato.

Cuando la temperatura de preparación aumenta se observan distribuciones ligeramente diferentes a las anteriores (Figura 10). Primeramente, ambas distribuciones son muy similares en forma y en el tamaño de los volúmenes de las cavidades. Sin embargo, la matriz preparada sin substrato ligeramente presenta un volumen máximo de cavidad con respecto a aquella preparada con substrato.  $V_{\max} = 18.82$

sin substrato y  $V_{\max} = 14.14$  con substrato, respectivamente.

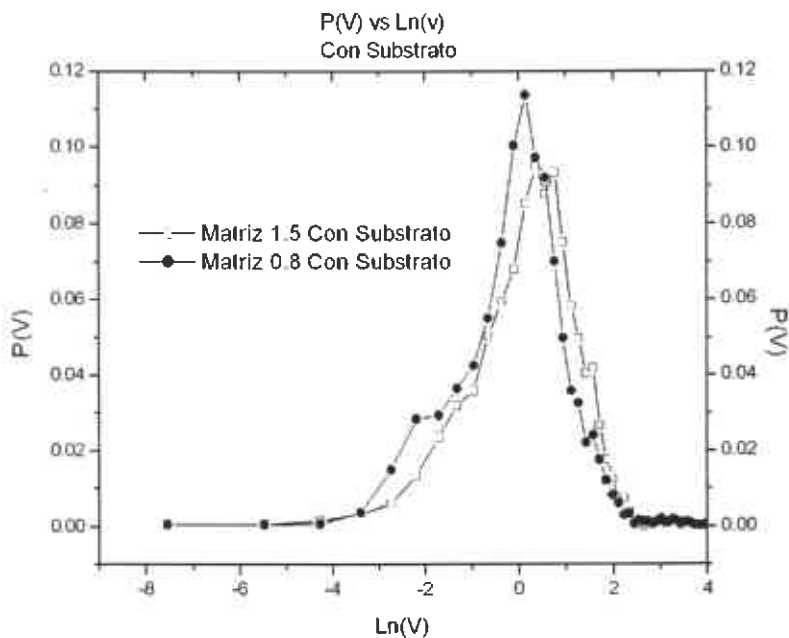
Si se comparan ahora las matrices a diferentes temperaturas pero usando el mismo método de preparación (con o sin substrato) se observa que las matrices preparadas con partículas sin substrato (Figura 11) a distintas temperaturas, la matriz preparada sin substrato con temperatura  $T = 0.8$  presenta un volumen máximo mucho mayor



**Figura 11:** Cavidades en la matriz preparada a temperatura  $T=1.5$  y  $T=0.8$  sin substrato.

del que presenta la matriz preparada sin substrato con temperatura de  $T = 1.5$  por lo que las cavidades son excesivamente grandes en la matriz sin substrato preparada a temperatura de  $T=0.8$  al compararlas entre sí. Cuando la preparación de la matriz es por el método en el cual utilizamos substrato se observan distribuciones ligeramente diferentes

a las anteriores (Figura 12). Inicialmente, ambas distribuciones son similares en el tamaño de los volúmenes de las cavidades. Sin embargo, la matriz preparada con substrato a temperatura de  $T=0.8$  presenta un volumen máximo de cavidad superior con respecto a aquella preparada con substrato a temperatura de  $T=1.5$  esto puede observarse con mayor referencia en los datos de la Tabla 1.



**Figura 12:** Cavidades en la matriz preparada a temperatura  $T=1.5$  y  $T=0.8$  con substrato.

La formación de cavidades es claramente mayor al ir disminuyendo la temperatura y el volumen máximo de las cavidades aumenta a bajas temperaturas. Parece ser que al disminuir la temperatura las partículas de la matriz van formando aglomeraciones de partículas cada vez más compactas formando cavidades y espacios vacíos cada vez más grandes.



### 5.3 Estudios de la Porosidad.

La segunda manera de caracterizar la estructura de nuestras matrices es estudiando la porosidad en ellas. La porosidad de un sistema es un factor muy importante que esta relacionado con la resistencia mecánica y la estabilidad térmica entre otras propiedades fundamentales [40]. En general, de manera experimental el análisis de la estructura porosa se realiza empleando métodos basados en la adsorción de gases o vapores y en la penetración controlada de fluidos. En las simulaciones la porosidad se mide por la facilidad de insertar partículas dentro de la configuración de la matriz. es decir dentro de las cavidades. Así entonces el calculo se realizo insertando partículas esféricas de prueba de diferente diámetro ( $\sigma_i$ ) al azar dentro de la matriz cuidando que no haya ningún traslape con las partículas de dicha matriz.

Con esto la porosidad se calcula por medio de la ecuación (12).

$$P = \frac{\Phi_u}{\Phi} \quad (12)$$

donde  $\Phi$  es el número total de intentos de inserciones y  $\Phi_0$  es el número de inserciones aceptadas. Esto es. inserciones que no se traslapaban. El cálculo se realizo por lo menos con 100000 intentos de inserción para tener un número confiable. observamos que para un mayor número de estos intentos el valor de porosidad variaba un 0.0001%.

De acuerdo con el método de preparación de la matriz se espera que la porosidad cambie. Además. es útil mencionar que dependiendo del diámetro de la partícula de prueba de inserción el valor de la porosidad se ve afectado.

Los diámetros de las esferas de prueba que se insertaron fueron de  $\sigma_t=3.405 \text{ \AA}$ ,  $3.613 \text{ \AA}$ ,  $3.636 \text{ \AA}$  y  $3.763 \text{ \AA}$  que corresponden a diámetros de Argón, Nitrógeno, Kriptón y Dióxido de Carbono, respectivamente [41]. Los resultados de la porosidad se muestran en la (Figura 13). Se observa que aunque los diámetros de las partículas de prueba no son muy distintos la porosidad tiende a disminuir conforme aumenta el diámetro ( $\sigma_t$ ) de la partícula. Cuando la matriz es preparada a una temperatura reducida alta de  $T = 1.5$  las porosidades tanto de la matriz con y sin substrato tienen porosidades muy parecidas ver la Tabla 2. Parece ser que el substrato no produce ningún efecto en la porosidad. Aunque estos resultados están de acuerdo con lo observado en los resultados de la sección anterior en donde la distribución de cavidades también era similar para las matrices a la misma temperatura preparadas con y sin substrato.

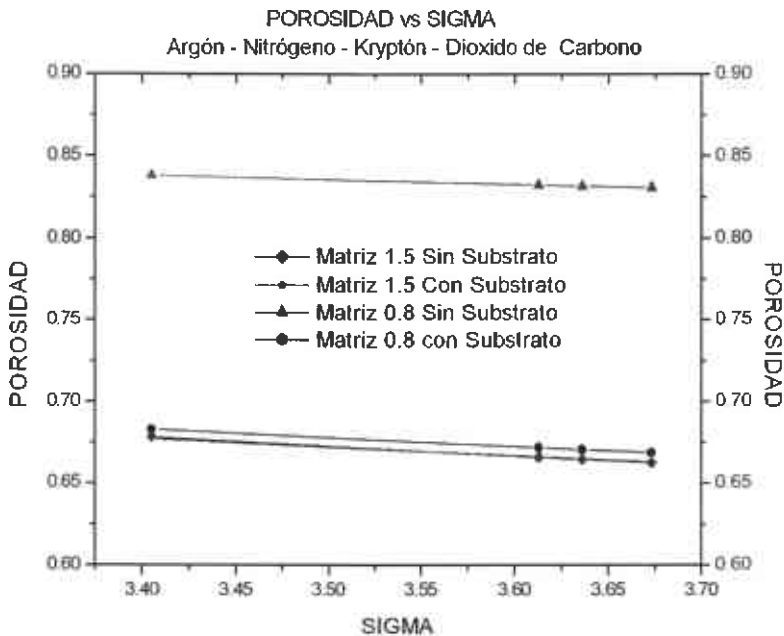
Matriz	T	$P(\sigma_t=3.405 \text{ \AA})$	$P(\sigma_t=3.613 \text{ \AA})$	$P(\sigma_t=3.636 \text{ \AA})$	$P(\sigma_t=3.763 \text{ \AA})$
Sin Substrato	0.8	0.83827	0.83252	0.83176	0.8307
Con Substrato	0.8	0.68307	0.67199	0.67081	0.66895
Sin Substrato	1.5	0.67833	0.66608	0.66476	0.66265
Con Substrato	1.5	0.67731	0.66629	0.66527	0.66308

**Tabla 2:** Porosidades obtenidas para los sistemas de matrices preparadas mediante los dos métodos a diferentes temperaturas con la misma densidad.

Cuando la temperatura se disminuye, a  $T = 0.8$ , se observa ahora una diferencia en la porosidad. La matriz preparada sin substrato presenta una porosidad considerablemente mayor a la que se tiene en la matriz

preparada con partículas de sustrato. Nuevamente estos resultados están en acuerdo con los obtenidos en la distribución de volúmenes accesibles en la matriz. Esperamos que si hay mayores cavidades la porosidad sea mayor también.

Igualmente se puede observar que en general al disminuir la temperatura la porosidad de las matrices aumenta sin importar si estas fueron preparadas con o sin un sustrato. Aunque, en la matriz preparada con partículas de sustrato a una temperatura de  $T = 0.8$  los valores de la porosidad son solo ligeramente mas altos que los de las matrices preparadas con y sin sustrato a  $T = 1.5$  ver Tabla 2. Esto parece mostrar que a temperaturas bajas la porosidad es mayor.



**Figura 13:** Comparación en los Estudios de Porosidad entre la matriz con y sin sustrato a temperatura  $T=1.5$  y la matriz con y sin sustrato a temperatura de  $T=0.8$ .

# CAPÍTULO 6

## DIFUSIÓN.

Existen varias técnicas experimentales y hay muchos trabajos computacionales, que han contribuido al estudio de este tema. Por ejemplo, algunos autores han estudiado el flujo a través de microporos. Otros autores han investigado la difusión de fluidos dentro del poro [42]. Así entonces, en esta etapa de los resultados de la tesis consiste en estudiar el coeficiente de difusión de diferentes fluidos, que en este caso utilizamos Argón, Kriptón, Nitrógeno y Dióxido de Carbono, en las matrices ya preparadas con los parámetros de la zeolita.

Con esto a las matrices porosas construidas con anterioridad se les introducen estos fluidos a diferentes densidades reducidas  $\rho^* = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y con esto se estudia la difusión de dichos fluidos. Con estos estudios se quiere investigar como la difusión de los fluidos se ve afectada por la matriz y su método de preparación así como por la temperatura.

Para estas simulaciones el potencial de interacción entre las partículas fluido-fluido esta dado por el potencial de Lennard-Jones (ecuación 3) y es el mismo potencial que usa para realizar las interacciones de las partículas fluido-partículas matriz. Sin embargo, en este caso no se considero interacción alguna entre las partículas matriz-matriz las cuales se mantuvieron congeladas para efectos de estas simulaciones. Los parámetros de Lennard-Jones que se necesitan en el potencial

fueron calculados por las reglas de Lorentz-Berthelot [43] a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2}[\sigma_f + \sigma_{zeo}] \quad (13)$$

y

$$\epsilon_{12} = [\epsilon_f \epsilon_{zeo}]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

## 6.1 El Coeficiente de Difusión en Matrices con y sin Substrato

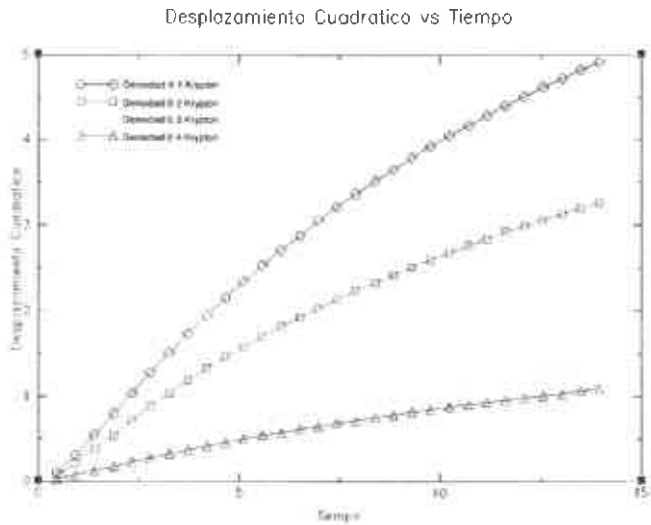
Se estudio la difusión en matrices porosas con densidad de  $p_m = 0.3$ , y con cuatro densidades reducidas de fluidos adsorbido en dichas matrices,  $p_f = 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  respectivamente. La temperatura reducida de simulación de los fluidos en este estudio fue de  $T=1.5$  y  $T=0.8$  para las cuatro diferentes matrices construidas con parámetros de zeolitas. Desde el punto de vista simulacional el coeficiente de difusión se cálculo mediante la evaluación de los desplazamientos cuadráticos medios (DCM) y utilizando la relación de Einstein [44] a partir de la siguiente ecuación,

$$2tD = \frac{1}{3} \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle \quad (15)$$

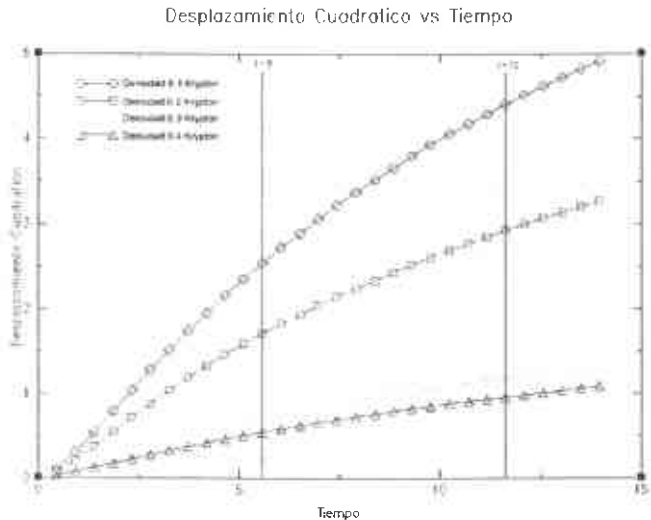
donde  $\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle$  es el desplazamiento cuadrático medio y  $D$  es el coeficiente de difusión. Si en la ecuación 15 el tiempo y el DCM describen una línea donde la pendiente es precisamente el coeficiente de difusión. En las simulaciones se calcularon los desplazamientos cuadráticos medios (DCM) de la misma forma descrita en la referencia [35]. La simulaciones para este análisis fue de tiempos muy largos, por lo menos de 130 000 ciclos.

Además el desplazamiento cuadrático medio se midió sobre un intervalo de tiempo suficientemente largo. En las (Figuras 14 y 15), se muestra una gráfica característica del desplazamiento cuadrático medio (DCM), para matrices preparadas con y sin substrato a distintas temperaturas con la misma densidad para el kryptón. En las graficas se cálculo el

DCM desde el tiempo  $t = 6$  a  $t = 12$  en unidades de tiempo reducido, donde se observó una línea recta con una pendiente constante.



**Figura 14:** Desplazamiento Cuadrático Medio del Kriptón.



**Figura 15:** Desplazamiento Cuadrático Medio del Kriptón calculado de  $t=6$  a  $t=12$ , el tiempo en unidades reducidas.

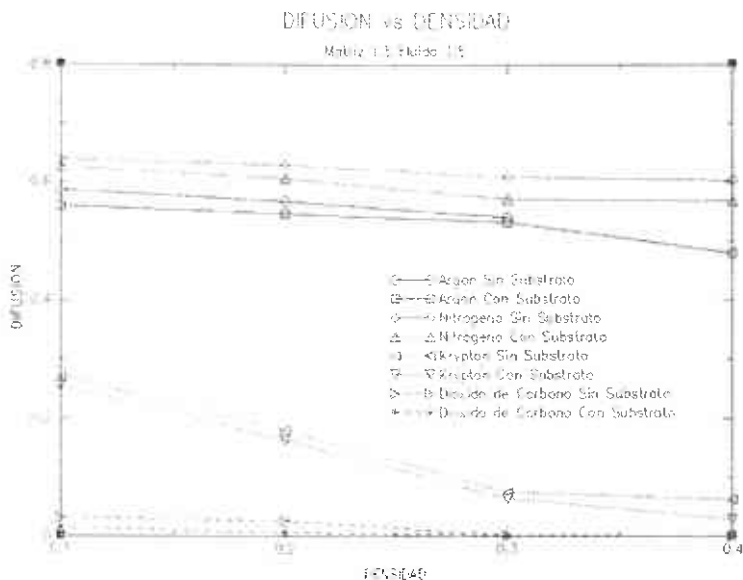
En la (Figura 15) se muestra el cálculo del coeficiente de difusión del

Argón, Kriptón. Nitrógeno y Dióxido de Carbono, todas estas a diferentes densidades en una matriz preparada con y sin substrato a temperatura  $T=1.5$  y el fluido a una temperatura de  $T=1.5$ . Aquí tanto el coeficiente de difusión como la densidad están expresados en unidades reducidas.

$$D = D^* = \frac{D}{\left( \frac{\epsilon_{LJ} \sigma^2}{m} \right)^{1/2}}$$

donde  $\epsilon_{LJ}$  y  $\sigma$  son los parámetros del potencial de Lennard-Jones mencionados anteriormente y  $m$  es la masa de las partículas.

De forma general se puede observar que el coeficiente de difusión disminuye conforme aumenta la densidad del fluido sin importar el método mediante el cual se haya preparado la matriz.



**Figura 16:** Difusión obtenida para diferentes densidades de fluidos inmersos en matrices preparadas con y sin substrato a una temperatura de  $T=1.5$ . La temperatura de simulación fue de  $T=1.5$ .

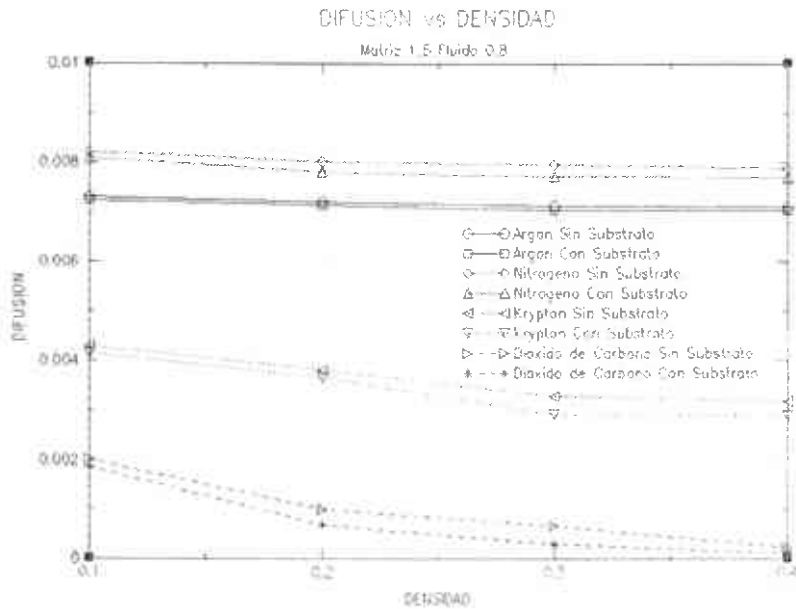


Como una tendencia general, en esta misma (Figura 16), puede verse que la difusión del fluido en una matriz sin sustrato es siempre mayor que la difusión del mismo fluido en una matriz preparada con partículas de sustrato. Si se ven nuevamente las distribuciones de los volúmenes de las cavidades en los poros (Figuras 9 y 10) se tiene que la matriz sin sustrato presenta cavidades ligeramente mayores que la matriz con sustrato. Es decir la matriz sin sustrato puede tener mayores espacios accesibles, por lo cual las partículas del fluido pueden tener un mayor desplazamiento y esta información se ve reflejada en el coeficiente de difusión obtenido. También se observa que parece ser que en general la difusión de los fluidos es mayor conforme el diámetro de las partículas del fluido disminuye. En el caso del Nitrógeno esta tendencia no se cumple y veremos mas adelante que puede estar sucediendo con este sistema.

Fluido	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k_B(K)$
CO <sub>2</sub>	3.673	241.7
Kr	3.636	166.4
N <sub>2</sub>	3.613	100.2
Ar	3.405	119.8

**Tabla 3:** Parámetros del potencial de Lennard-Jones para el Argón, Kriptón, Nitrógeno. Dióxido de Carbono.

Si ahora la temperatura de simulación se reduce a  $T = 0.8$  observamos diferentes valores de la difusión (Figura 17).



**Figura 17:** Difusión obtenida para diferentes densidades de fluidos inmersos en matrices preparadas con y sin substrato a una temperatura de  $T=1.5$ . La temperatura de simulación fue de  $T = 0.8$ .

Nuevamente se observa que la difusión de las partículas con diámetros mayores disminuye, con excepción del Nitrógeno. También se tiene que en todos los fluidos la difusión es siempre menor cuando estos están inmersos en las matrices preparadas con substrato que en matrices sin substrato. Sin embargo, tanto estos resultados como los de la (Figura 16) solo son ligeramente diferentes en matrices con y sin substrato sin importar la temperatura del fluido a la que se hagan las simulaciones.

Ar (SS)	Ar (CS)	N <sub>2</sub> (SS)	N <sub>2</sub> (CS)	Kr (SS)	Kr (CS)	CO <sub>2</sub> (SS)	CO <sub>2</sub> (CS)
0.58711	0.56004	0.63932	0.62788	0.27061	0.25449	0.03082	0.01569
0.56684	0.54545	0.62897	0.60650	0.17889	0.16178	0.02559	0.00618
0.54007	0.53281	0.60819	0.57129	0.07469	0.06397	0.00142	0.00128
	0.48060	0.60264	0.56903	0.06185	0.02783	0.00096	

**Tabla 4:** Valores del Coeficiente de Difusión en unidades reducidas de los fluidos a temperatura T=1.5 (SS) Sin Substrato, (CS) Con substrato en la matriz porosa preparada a temperatura de T=1.5.

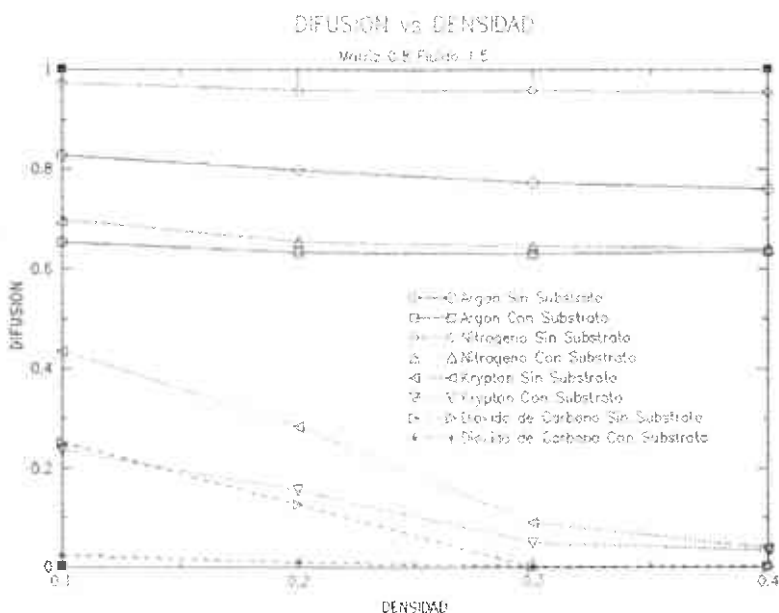
Ar (SS)	Ar (CS)	N <sub>2</sub> (SS)	N <sub>2</sub> (CS)	Kr (SS)	Kr (CS)	CO <sub>2</sub> (SS)	CO <sub>2</sub> (CS)
0.00731	0.00723	0.00821	0.00809	0.00430	0.00414	0.00201	0.00186
0.00720	0.00714	0.00800	0.00781	0.00381	0.00366	0.00101	0.00069
0.00713	0.00703	0.00796	0.00772	0.00330	0.00293	0.00067	0.00298
0.00711	0.00704	0.00790	0.00770	0.00319	0.00290	0.00024	0.00011

**Tabla 5:** Valores del Coeficiente de Difusión en unidades reducidas de los fluidos a temperatura T=0.8 (SS) Sin Substrato, (CS) Con substrato en la matriz porosa preparada a temperatura de T=1.5.

Sin embargo, se puede ver que el coeficiente de difusión en este caso (T = 0.8) presenta valores mucho mas pequeños que cuando los fluidos están a una temperatura de T = 1.5. En este caso (Figura 17), la temperatura del sistema en el fluido es mas baja que la del sistema mostrado en la (Figura 16) y por lo tanto la movilidad de las partículas es menor (la energía cinética es menor), esto puede deberse a que la variación del desplazamiento cuadrático medio es pequeño y el coeficiente de difusión no varía mucho con respecto a la densidad del fluido ( $\rho_f$ ). Si además consideramos que al ir aumentando la densidad del fluido los espacios accesibles de la matriz disminuyen, el coeficiente de difusión será aun menor, como se observa en la (Figura 17).

Los resultados mostrados en estas gráficas (Figuras 16 y 17) son consistentes con los datos de distribución del volumen poro. En estos resultados se determina que el volumen máximo de la cavidad, a la temperatura de  $T=1.5$ , se presenta en las matrices preparadas sin sustrato. Por otro lado en estas matrices las cavidades son tales que no permiten mucha movilidad a las partículas del fluido reduciendo así su coeficiente de difusión.

En la (Figura 18) se muestra el valor del coeficiente de difusión para un fluido absorbido en una matriz a temperatura  $T=0.8$ . Inicialmente analizamos el comportamiento del fluido a una temperatura de  $T = 1.5$ .



**Figura 18:** Difusión obtenida por diferentes densidades de fluidos inmersos en matrices preparadas con y sin sustrato a una temperatura de  $T=0.8$ . La temperatura de simulación es  $T = 1.5$ .

Recordemos que la temperatura de simulación es un factor importante en la determinación del coeficiente de difusión ya que esta relacionada

directamente con el movimiento de las partículas. En la (Figura 18), se puede ver nuevamente que la difusión decrece al aumentar la densidad del fluido. Este decaimiento en la difusión es más notorio cuando tenemos fluidos con diámetros de partículas más grandes (Kriptón y Dióxido de Carbono). Para el Argón y Nitrógeno la difusión decae lentamente con la densidad. Un resultado adicional que observamos en estas simulaciones es que la diferencia en los valores de la difusión de los fluidos inmersos en las diferentes matrices, con y sin substrato, son mas grandes comparadas con las observadas en la (Figuras 16 y 17). Más aún, la difusión es siempre mayor en las matrices preparadas sin substrato que en las preparadas con substrato.

Estos resultados nuevamente están de acuerdo con nuestros resultados de porosidad y de la distribución de cavidades encontrados en las secciones anteriores, esto es el valor de la difusión es mayor en la matriz preparada a una temperatura menor ( $T = 0.8$ ) ya que observamos que existen mayores espacios libres en la matriz como se puede observar en las (Figuras 5 y 6)

Ar (SS)	Ar (CS)	N <sub>2</sub> (SS)	N <sub>2</sub> (CS)	Kr (SS)	Kr (CS)	CO <sub>2</sub> (SS)	CO <sub>2</sub> (CS)
0.82733	0.65413	0.97232	0.69815	0.43446	0.23000	0.25114	0.02311
0.79893	0.63367	0.95954	0.65617	0.28459	0.15500	0.12784	0.00983
0.77473	0.63013	0.95863	0.64639	0.09076	0.05010	0.00090	0.00168
0.76035	0.63490	0.95378	0.64074	0.03902	0.03361	0.00075	0.00159

**Tabla 6:** Valores del Coeficiente de Difusión en unidades reducidas de los fluidos a temperatura  $T=1.5$  (SS) Sin Substrato, (CS) Con substrato en la matriz porosa preparada a temperatura de  $T=0.8$ .

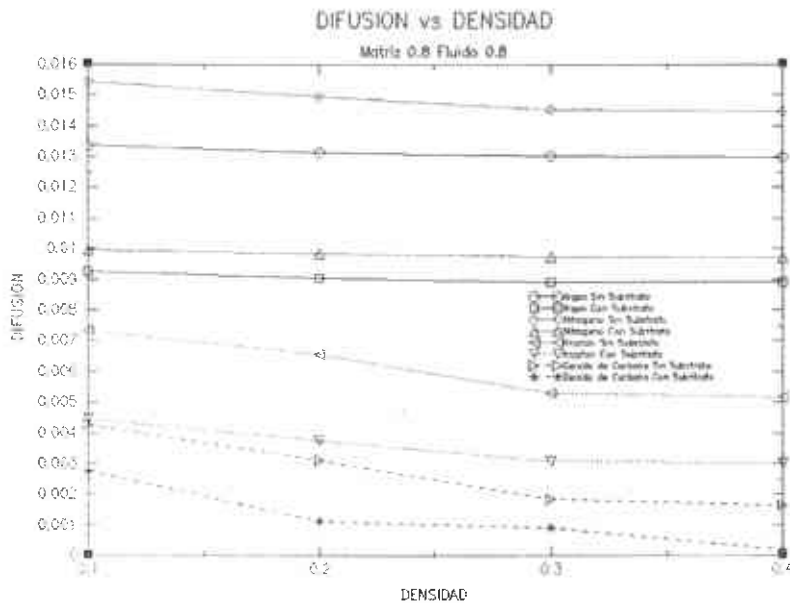
Ar (SS)	Ar (CS)	N <sub>2</sub> (SS)	N <sub>2</sub> (CS)	Kr (SS)	Kr (CS)	CO <sub>2</sub> (SS)	CO <sub>2</sub> (CS)
0.01338	0.00925	0.01543	0.00996	0.00734	0.00444	0.00425	0.00277
0.01314	0.00926	0.01495	0.00985	0.00655	0.00375	0.00310	0.00112
0.01303	0.00892	0.01453	0.00975	0.00531	0.00309	0.00185	0.00092
0.01297	0.00891	0.01446	0.00971	0.00518	0.00300	0.00164	0.00020

**Tabla 7:** Valores del Coeficiente de Difusión en unidades reducidas de los fluidos a temperatura T=0.8 (SS) Sin Substrato, (CS) Con substrato en la matriz porosa preparada a temperatura de T=0.8.

Como dato interesante nuevamente observamos que a pesar de que el Nitrógeno tiene un diámetro de molécula mayor que la del Argón su difusión es mayor que la del Argón precisamente. Este efecto se discutirá mas adelante.

En la (Figura 19) al igual que en las otras figuras mostramos el fluido a distintas densidades pero en este caso los fluidos están dentro de una matriz preparada a temperatura de T=0.8 con y sin substrato. Para observar la variación en el coeficiente de difusión en este caso la temperatura del fluido fue a una temperatura de T=0.8.

Como hemos observado el valor de la difusión es menor al disminuir la temperatura en el fluido. En la (Figura 17) se puede observar que cuando la temperatura es menor la movilidad de las partículas también disminuye, y esto se ve reflejado en la difusión.

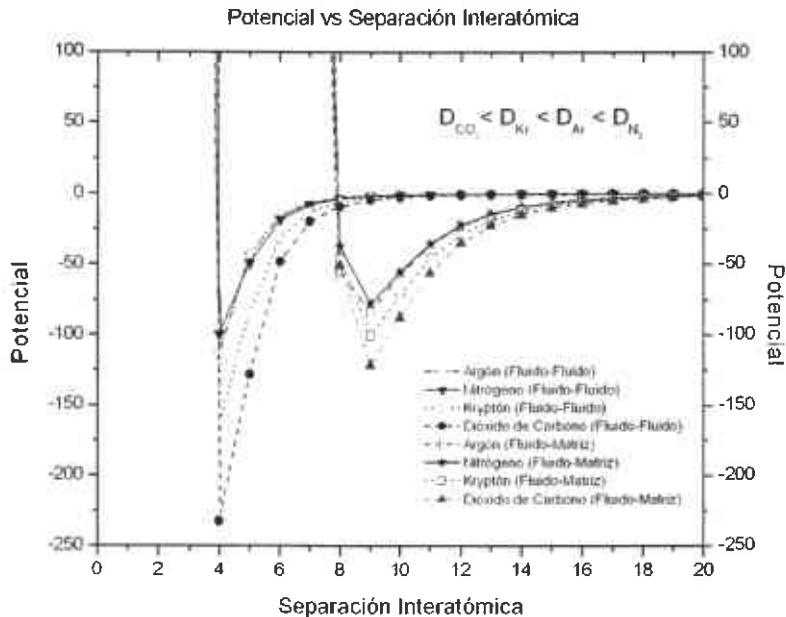


**Figura 19:** Difusión obtenida por diferentes densidades de fluidos inmersos en matrices preparadas con y sin substrato a una temperatura de  $T=0.8$  y con diferentes fluidos con densidad de  $\rho_f = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  a una temperatura de  $T=0.8$ .

Incluso la difusión cae dramáticamente al pasar de  $T=1.5$  a  $T=0.8$  en el fluido, pero siempre siendo mayor la difusión en la matriz preparada sin substrato que en aquella preparada con substrato. Hay que notar que en este caso el valor de la difusión decae significativamente con respecto a los resultados con temperatura de  $T = 1.5$ .

En el análisis de la difusión podemos observar que la tendencia es menor en matrices preparadas con substrato y a temperaturas de  $T = 1.5$ . Finalmente para concluir este análisis de la difusión estudiamos el efecto de la interacción del parámetro  $\epsilon$  del potencial de Lennard-Jones. En la (Figura 20) mostramos como es la forma del potencial en función de la distancia. Esta gráfica muestra la interacción fluido-matriz de los

diferentes fluidos con las partículas de la matriz con parámetros del tipo zeolita (lado derecho de la figura), también se muestra la interacción fluido-fluido de los diferentes fluidos con partículas de estos mismos (lado izquierdo).



**Figura 20:** Potencial de Lennard-Jones en función de la distancia.

Se puede observar que la interacción mas grande con las partículas de la matriz es la del Nitrógeno, después la del Argón, Kriptón y finalmente la del Dióxido de Carbono. Así entonces el valor de la difusión será una competencia entre la interacción del fluido con la matriz y del diámetro de las partículas del fluido. El valor final de la difusión será el balance entre estos dos efectos. Esta es la posible explicación del por que a pesar que el Nitrógeno tiene un diámetro de partícula más grande que el Argón la difusión es mayor en el Nitrógeno que en el Argón.



# CAPÍTULO 7

## CONCLUSIONES.

Preparamos sistemas de matrices porosas mediante dos métodos, con y sin partículas de substrato, a distintas temperaturas y con la misma densidad para observar el comportamiento de estas.

Investigamos las estructuras de las matrices porosas preparadas en términos de la estructura, la porosidad y la distribución de volúmenes en la matriz. Un aspecto importante en la formación de una estructura porosa es la temperatura de preparación. En esto se encontró que con respecto a la distribución de los tamaños del poro, la temperatura se vuelve un factor muy importante. Cuando la temperatura de preparación aumenta, el volumen máximo que presentan los sistemas porosos disminuyen. Esto significa, que a temperaturas altas el sistema tiende a ser más homogéneo y a temperaturas bajas el sistema tiende a presentar una gran diferencia en las cavidades. Esto sucede para ambos métodos de preparación con la misma densidad utilizada siendo más porosas aquellas matrices preparadas sin substrato.

Como se menciona la estructura de la matriz porosa depende de las condiciones de su preparación, por lo tanto, comparamos la estructura de las matrices cuando son preparadas con y sin partículas de substrato. Los resultados con respecto a la estructura final de la matriz muestran que, cuando utilizamos partículas de substrato en la preparación de los sistemas porosos, los volúmenes de las cavidades que presentan las matrices son menores que los que presentan aquellos

sistemas preparados sin dichas partículas. Sin embargo, a una temperatura de  $T = 1.5$  se encontró que los volúmenes de ambos sistemas son muy parecidos.

Al realizar un análisis a los sistemas por su porosidad hemos encontrado que cuando las matrices fueron preparadas a una temperatura de  $T=0.8$ , la porosidad que presentaron las matrices sin substrato fue considerablemente mayor a las que presentaron aquellas que fueron preparadas con substrato. Más aún a esta temperatura las porosidades fueron mayores que a la temperatura de  $T = 1.5$ . Sin embargo cuando las matrices fueron preparadas a una temperatura de  $T = 1.5$  las matrices preparadas sin substrato y con substrato presentaron una porosidad muy parecida. Inclusive mayor a la que mostraron aquellas preparadas con substrato.

Finalmente, llevamos a cabo simulaciones para determinar el coeficiente de difusión de distintos fluidos inmersos en nuestros sistemas porosos tipo zeolita en este caso Argón, Kriptón, Nitrógeno y Dióxido de Carbono.

Realizamos simulaciones a distintas densidades del fluido  $p_f$  en las distintas matrices porosas. Lo que encontramos es que el coeficiente de difusión para aquellos fluidos inmersos en matrices preparadas con partículas de substrato es menor que el obtenido para fluidos inmersos en matrices preparadas mediante el método simple esto es las matrices preparadas sin substrato. Cabe señalar, sin embargo, que las difusiones en matrices preparadas a temperatura  $T = 1.5$  (con o sin substrato) fueron muy parecidas.

Un factor determinante en la difusión es la temperatura con la que se realizan estas simulaciones del fluido en la matriz. Los resultados de estos estudios, muestran que cuando la temperatura del fluido aumenta la difusión también aumenta y esto puede deberse a la cinética de las partículas como se puede observar por ejemplo en la (Figura 18). La matriz preparada a una temperatura  $T=0.8$  sin sustrato por lo que al aumentar la energía cinética debido a al aumento de la temperatura hace que aumente la difusión.

Los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión como función de la densidad de fluido son los resultados que se esperaban, cuando la densidad del fluido aumenta el coeficiente de difusión disminuye.

## BIBLIOGRAFÍA

**[1]** William J. Kaufmann y Larry L. Smarr, *Supercomputing and the Transformation of Science*, Scientific American Library, New York, 1993.

**[2]** New dimensions in simulation, Special issue. en *Physics World* 9, No. 7, p.29-48 (1996).

**[3]** D. W. Heerman, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag, 1986.

**[4]** J. P. Hansen, An introduction to Molecular Dynamics with an application to glass transition, en *Computer Simulation in Materials Science*, Edited by M. Meyer and V. Pontikis, Kluwer Academic Publishers, 1991.

**[5]** J. H. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, J. Wiley, New York, 1992.

**[6]** D. E. Rappaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge Univ. Press, 1996.

**[7]** D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*, second edition. Academic Press, San Diego, 2002.

**[8]** W. J. Kaufmann and L. L. Smarr. *Supercomputing and the Transformation*

of Science. Scientific American Library, New York, 1993.

[9] N. E. Cusack. *The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction*. Adam Hilger, Bristol, 1988.

[10] Given, J. A., and Stell, G., 1993, *Condens. Matter. Theor.*, 8, pp395.

[11] Page, K. S., and Monson, P. A., 1996, *Phys. Rev. E*, 54, R29.

[12] Van Tassel, P. R., 1999, *Phys. Rev. E*, 60, R25.

[13] Zhang, L., and Van Tassel, P. R., 2000, *J. chem. Phys.*, 112, pp3006.

[14] Madden, W.G., and Glandt, E.D., 1988, *J. stat. Phys.*, 51, pp537

[15] Cheng, S., and Van Tassel, P. R., 2001, *J. chem. Phys.*, 114, pp4974.

[16] Kravchenco, V. A., Tarasevich, Y. I. Rudenko, G. G., *Treating potable water with Clinoptilolite filters: Khim. Tecknol. Vody* 10 (1988).

[17] Foreman, G.P., Sims, R. C., *Slow sand filtration with and without zeolite; a comparison of water treatment efficient and filtration economics: Abstr. Ann. Meeting, Intermtn. Sect. Amer. Water works. Assn., Jackson Hole Wyoming, (1984).*

[18] Yashonath, S y Santikary, P., 1993, *Molec. Phys.*, 90, pp889.

[19] Kärger, J., and Ruthven, D. M., 1992, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids* (New York: Wiley).

- [20]** Lee, S. H., Moon, G. K., Choi, S. G., and Kim, H. S., 1994, *J. phys. Chem.*, **98**, pp1561.
- [21]** Ciccotti G., Kalibaeva G., 2004, *Journal of Statistical Physics*, Volume 115, Numbers 1-2, pp 701-714(14)
- [22]** Allen, M. P., and Tildesley, D. J., 1993, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press), pp8-9.
- [23]** Putintsev, N. M.; Putintsev, D. N., *Doklady Physical Chemistry*, Volume 399, Numbers 1-3, November 2004, pp278-282(5)
- [24]** Dominguez H., Allen M.P., Evans R., 1999, *Molecular Phys.*, Vol.196 pp209-229.
- [25]** Johnson. J. K., Zollweg, J. A. y Gubbins, K. E., 1993, *Molec. Phys.*, 78,pp591.
- [26]** N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, 1976, *Solid State Physics*. W.B. Saunders Company, New York.
- [27]** *Simulation of Liquids and Solids*, edited by G. Cicotti, D. Frenkel, and I. R. Mc Donald, North-Holland, Amsterdam. 1987.
- [28]** Van Gunsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C., *Computer Simulation of molecular Dynamics: Methodology, applications, and perspectives in chemistry*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29,992-1023.
- [29]** Ravichandra S., Sen U., Chakrabarti C. and Dattagupta J.K., 1999, *Acta Cryst. D55*: pp1814-1821.
- [30]** Verlet, L., 1968, *Phys. Rev.*, 163, pp201.

- [31] Verlet, L., 1967, *Phys. Rev.*, 159, pp98-103.
- [32] Allen. M. P., and Tildesley, D. J., 1993, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press), pp78-81.
- [33] Allen. M. P., and Tildesley, D. J., 1993, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press), pp27-29.
- [34] Lee S. H., Choi S. G., 1999, *Bull. Korean Chem Soc.*, vol.20 No.3, p285-290.
- [35] Domínguez H., Rivera M., *Molecular Physics*, 2002, Vol. 100, No. 24, pp3829-3838
- [36] C.B. Barber, D.P. Dobkin, and H.T. Huhdanpaa, "the Quick-hull algorithm for convex hulls." *ACM Trans. On Mathematical Software*, Dec. 1996
- [37] Sastry, S., Corti, D. S., Debenedetti, P. G., and Stillinger, F. H., 1997, *Phys. Rev. E*, **56**, pp5524.
- [38] Corti, D. S., Debenedetti, P. G., Sastry, S., and Stillinger, F. H., 1997, *Phys. Rev. E*, **55**, pp5522.
- [39] Sastry, S., Truskett, T. M., Debenedetti, P. G., Torquato, S., and Stillinger, F. H., 1998, *Molec.Phys.*, **95**, pp289.
- [40] Rivera M., Domínguez H., 2003, *Molecular Physics*, Vol. 101, No. 19, pp2953-2962
- [41] O. Talu, A.L. Myers, 2001, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 187-188, pp83-93.

[42] Vishnyakov, A., Debenedetti, P.G. and Neimark, A.V., 2000, Phys. Rev. E, 62, 538.

[43] Allen, M. P. y Tildesley, D. J., 1993, Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press, Oxford., p.21.

[44] Allen, M. P. y Tildesley, D. J., 1993, Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press. Oxford., p.58-61.