

091353

TESIS QUE PRESENTA
✓MODESTO JAVIER CRUZ GOMEZ
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
✓DOCTOR EN CIENCIAS
ABRIL DE 1989 ✓

✓ESTUDIO DE LOS PROCESOS CAPILARES EN REDES
POROSAS CONSTRUIDOS POR METODOS DE MONTECARLO

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IXTAPALAPA
✓DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

U. A. M. IXTAPALAPA BIBLIOTECA

091353

D E D I C A T O R I A .

Con cariño para los míos:

Mi esposa Alicia,

mis hijos: Héctor Javier,

Itzia Zoraida y José Luis;

mis padres: Conrado y Vicenta

mis maestros y compañeros,

familiares y amigos.

ESTUDIO DE LOS PROCESOS CAPILARES EN REDES POROSAS
CONSTRUIDAS POR METODOS DE MONTECARLO

POR

MODESTO JAVIER CRUZ GOMEZ

Ingeniero Químico, Universidad de Guadalajara, Jalisco. México (1969).

Maestro en Ciencias, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Tams. Méx. (1979)

Master of Science, University of Massachusetts. Amherst, Ma. U.S.A. (1982)

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL AREA DE
FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES DEL DEPARTAMENTO
DE QUIMICA BAJO LA DIRECCION DEL DOCTOR
VICENTE MAYAGOITIA VAZQUEZ

EL EXAMEN DE GRADO SE LLEVO A CABO EL DÍA 25 DE
ABRIL DE 1989 A LAS 16:00 HORAS EN LA SALA CUICACALLI
DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA.

EL JURADO ESTUVO FORMADO POR LOS SIGUIENTES SINODALES:

DR. VICENTE MAYAGOITIA V.	PRESIDENTE
DR. CARLOS CRUICSHANK	SECRETARIO
DR. MARCO ANTONIO MURRAY LASSO	VOCAL
DR. JAIME CERVANTES DE GORTARI	VOCAL
DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ	VOCAL

I N D I C E

LISTA DE SIMBOLOS	VI
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1.MATERIALES POROSOS.	
1.1.Descripción.	4
1.2.Formación.	12
1.3.Caracterización.	16
1.4.Propiedades : procesos capilares.	19
CAPITULO 2.ESTADISTICA DE LOS PROCESOS CAPILARES.	
2.1.Peculiaridad de la red porosa.	22
2.2.Modelo de red porosa.	23
2.3.Condensación y evaporación capilares.	29
2.4.Penetración y retracción de mercurio.	36
CAPITULO 3.AVANCES EN LA DESCRIPCION PROBABILISTICA DE LOS MEDIOS POROSOS.	
3.1.Un método particular de establecer correla- ciones topologicas del tamaño de elementos.	41
3.2.Procedimientos alternativos de conexión de elementos.	45
3.3.Propiedades de la función	49
3.4.Formación de la red porosa.	51
CAPITULO 4.DESARROLLO DE METODOS DE MONTE CARLO PARA EL ESTUDIO DE LOS PROCESOS CAPILARES.	
4.1.Métodos ingenuos para la construcción de re- des porosas.	54
4.2.El método autoconsistente.	56

4.3.Confrontación de métodos para la construcción de redes porosas.	60
4.4.Métodos para el estudio de los procesos capilares.	64
4.5 Simulación de la evaporación capilar.	65
4.6.Discusión.	66
CONCLUSIONES	69
TABLAS	70
FIGURAS	72
BIBLIOGRAFIA	92
APENDICE: EXPLICACION Y EJEMPLIFICACION DE LOS CALCULOS NUMERICOS REALIZADOS PARA CONSTRUIR UNA RED POROSA	99

L I S T A D E S I M B O L O S

		Página en la que aparece por la. vez
A. LETRAS LATINAS		
ASB	Distribución alternada de sitios y enlaces (Alternating sites and bonds)	55
bb	El enlace mas grande en una red porosa (Biggest bond)	32
B(R)	Probabilidad de que el radio de un enlace (Bond) se encuentre en el intervalo [0,R]	25
bs	El sitio mas grande en una red porosa (Biggest site)	33
C	Conectividad media, o sea el número de enla- ces que se juntan en un sitio	26
$F_B(R)$	Función de distribución de tamaños de los enlaces	25
FRB	Distribución completamente al azar del tamaño de los enlaces (Fully random bonds)	55
$f(R_B, R_S)$	Función de gasto de enlaces de tamaño R_B	43
$F(R_B/R_S)$	Densidad de probabilidad condicional de encon- trar para un sitio de radio fijo R_S un enlace de tamaño R_B	43
FRS	Distribución completamente al azar del tamño de los sitios (Fully random sites)	55
$F(R_S \cap R_B)$	Densidad de probabilidad de encontrar para un sitio R_S un enlace de tamaño R_B o viceversa, un enlace R_B para un sitio de tamaño R_S	27
$F_S(R)$	Función de distribución de tamaños de los sitios	25
$I(R_S)$	Probabilidad de que un enlace unido a un sitio de tamaño R_S esté lleno de condensado	31

$J(R_B)$	Probabilidad de que un sitio unido a un enlace R_B este lleno con condensado	32
r	Radio de un poro	8
R	Radio de sitios y/o enlaces	7
R_1	Radio principal de curvatura de un poro	7
R_2	Radio perpendicular a R_1 de curvatura de un poro	7
R_B	Radio del cilindro hueco ideal que conecta a dos sitios	24
R_C	Radio medio de curvatura crítico, al cual se produce la condensación capilar	29
R_g	Constante del estado gaseoso	30
R_M	Radio medio de curvatura de un poro	7
R_S	Radio de la esfera ideal que tiene el mismo volumen que el sitio en estudio	24
sb	El enlace mas pequeño en una red porosa (Smallest bond)	33
SC	Método autoconsistente de construcción de redes porosas (Self consistent)	56
$S(R)$	Probabilidad de que el radio de un sitio se encuentre en el intervalo $[0, R]$	25
ss	El sitio mas pequeño de una red porosa (Smallest site)	32
T	Temperatura absoluta en grados Kelvin	30
$V_B(R)$	Función que correlaciona al volumen medio de los enlaces con el radio R	25
V_L	Volumen molar del adsorbato	30
$V_S(R)$	Función que correlaciona al volumen medio de los sitios con el radio R	25
B. LETRAS GRIEGAS		
α	Angulo de inclinación de una superficie que contiene mercurio	37

β	Angulo de contacto del mercurio con el sólido que lo contenga	36
γ	Tensión superficial de un fluido	30
δ	Constante de retraso en la asignación de enlaces a sitios	46
η	Coefficiente numérico cualquiera	65
$\theta_B(R)$	Fracción de enlaces llenos en una red porosa	25
$\theta_S(R)$	Fracción de sitios llenos en una red porosa	25
θ_V	Fracción de volumen lleno en una red porosa	25
ξ	Función moduladora	46
$\phi(R_S, R_B)$	Función de correlación entre sitios y enlaces	27
χ	Fase llena en una red porosa	25
ψ	Correlación de sitios y enlaces en los métodos FRS y FRB	55

I N T R O D U C C I O N

El estudio de materiales porosos y de los procesos capilares que toman lugar dentro de ellos, reviste una importancia fundamental, tanto básica como por sus aplicaciones. La inmensa variedad de tales medios (rocas, suelos, materiales de construcción, adsorbentes y catalizadores, etc...), así como la complejidad de sus canales internos de sección cambiante, que se intersectan de manera caprichosa, dificultan enormemente su descripción. Superimpuestas a esta red intrincada, se extienden otras estructuras de diversas fases que, sometidas a las leyes de la capilaridad, compiten entre sí para poseer el espacio poroso. Un avance singular en el estudio de estos procesos fué logrado por el Profesor D.H. Everett, en 1954 (Ref.1), con su "teoría de los dominios independientes". Los desarrollos que realiza actualmente el Area de Fisicoquímica de Superficies de la U.A.M.-Iztapalapa se han inspirado en estos trabajos precursores, y tienen como meta la proposición de una teoría de los dominios interdependientes: en efecto, los fenómenos cooperativos son primordiales en este terreno, y se manifiestan incluso antes de recurrir al comportamiento de los fluidos que invaden la red, ya que la estructura porosa en sí manifiesta una correlación topológica de tamaños de poros, que condiciona fuertemente la morfología del medio, lo cual ha constituido el interés central del presente trabajo.

Los métodos de Monte Carlo representan uno de los recursos más valiosos para comprender el desarrollo de los fenómenos capilares. Esta Tesis significa el primer estudio de tal naturaleza dentro del Area, y a diferencia de las técnicas propuestas por otros autores (que equivalen a un simple juego al azar), el método que aquí se ha desarrollado posee una sólida base teórica. Está dividida en cuatro capítulos. Los dos primeros integran la parte bibliográfica, mientras que los dos últimos constituyen la parte original.

En el capítulo 1 se resume panorámicamente el trabajo sobre las redes porosas de diversos autores, adoptándose un plan que fué el que integró el programa del congreso llevado a cabo en 1973 (Ref.2) mas importante que ha habido en los últimos tiempos, sobre el estudio de las redes porosas y de sus propiedades: Descripción, formación, caracterización y propiedades correlacionadas con los procesos capilares; puesto que, para proponer modelos matemáticos realistas acerca de las estructuras porosas y del comportamiento de los fluidos que se alojan en ellas, es necesario previamente tomar en cuenta la gran masa de información teórico-práctica y a veces puramente empírica que diversos grupos de investigadores han generado.

En el capítulo 2 se presenta el trabajo original del area de Fisicoquímica de Superficies, realizado durante los últimos 15 años y previo al desarrollo de la presente tesis. Aquí se pone de manifiesto que las redes porosas forman una clase muy especial dentro de las redes (eléctricas, magnéticas, etc.). El reconocimiento a sus peculiaridades permite establecer, un modelo adecuado y realista de las redes porosas de naturaleza probabilística. Dicho modelo se ha aplicado a los estudios desde el punto de vista analítico, de la condensación y evaporación capilar por una parte y de la retracción y penetración de mercurio por otra parte.

En el capítulo 3 se muestran los avances en la descripción analítica de tales medios, que se requirieron para poder trabajar posteriormente de una manera digital. Fué necesario juzgar muy detalladamente el trabajo previo en lo que se refiere a la manera de asignar los tamaños de los primeros vecinos, para constituir las unidades mínimas que representan la red y generalizar proponiendo procedimientos alternativos para la conexión de tales vecinos. Además, se exploraron las propiedades matemáticas de la función que expresa la correlación de tamaños vecinos, lo cual resultó de una utilidad invaluable en el desarrollo de los métodos de cálculo. Enseguida se abordó el problema de conexión de las entidades que conforman la red completa.

Finalmente, en el capítulo 4 se desarrollaron métodos de Monte Carlo para el estudio de los procesos capilares, se criticaron todos los métodos posibles que se sospecha que utilizan los diversos autores para modelar sus redes porosas, para después proponer un método autoconsistente de gran sencillez, que permite obtener redes dotadas de la máxima verosimilitud. Al confrontar todos estos métodos, se pudieron apreciar las ventajas de la descripción que permite el método autoconsistente y sobre todo, se pudo obtener una representación de la morfología que, la mayoría de los sólidos porosos deben exhibir en la realidad. Posteriormente, se visualizó la aplicación de tales construcciones de red al estudio de los procesos capilares y se realizó una simulación de la evaporación capilar en diversos tipos de estructuras, lo cual permitió obtener otro punto de vista, podría decirse dinámico y aplicado, sobre las redes porosas construidas de acuerdo a diferentes métodos de conformación.

En la parte numérica de la presente tesis se utilizó el lenguaje Basic, en una computadora Apple II plus con lector de discos, monitor monocromático e impresor MX-80. La optimización del tiempo de cálculo y de la memoria de la computadora, fué un objetivo extra del desarrollo analítico que se expone en el capítulo 4.

C A P I T U L O 1

M A T E R I A L E S P O R O S O S

1.1.- Descripción.

Un material poroso es una sustancia que posee poros o huecos embebidos en una matriz sólida o semisólida. A continuación se citan numerosos ejemplos y aplicaciones de estos medios.

Las rocas de origen volcánico son porosas, debido a los procesos de desgasificación que sufren al formarse. Con mayor razón lo son las rocas sedimentarias: después de pasar por ciclos de disgregación y reconstitución, la porosidad alcanza proporciones considerables. Los suelos son capaces de realizar su función de sostener la vida vegetal porque almacenan grandes cantidades de agua por capilaridad, y efectúan intercambios de nutrientes catiónicos y aniónicos dentro de su estructura porosa. Las plantas absorben el agua y los nutrientes por acción de sus propios capilares. Dichos suelos, que permiten el almacenamiento y flujo de grandes cantidades de fluidos, están relacionados además con una serie de tecnologías importantes: hidrología, tecnología del petróleo y del gas natural, geotermia. Sus propiedades mecánicas son primordiales para la industria de la construcción. Gran cantidad de estos materiales (ladrillo, cemento, concreto) son altamente porosos. De la porosidad dependen su resistencia y durabilidad. Los refractarios y en general los aislantes térmicos (y acústicos) poseen una porosidad acrecentada, pero una muy baja permeabilidad. El ser humano utiliza para sí mismo materiales que realizan la función de aislantes (textiles, cuero), con la peculiaridad de que éstos pueden transpirar.

En la industria química una enorme variedad de sustancias porosas (carbón activado, sílice, alúmina, silico-aluminatos ácidos, zeolitas, etc.) permiten la realización de un gran número de procesos

de separación, purificación, recuperación de solventes, etc., por filtrado, secado, adsorción, y de procesos catalíticos heterogéneos. En la ingeniería electroquímica, las sustancias porosas están presentes en electrodos porosos y diafragmas de celdas electrolíticas.

La protección del ambiente se realiza en gran medida con base en tales sustancias: prevención de contaminación del ambiente por polvos (filtrado) o solventes (adsorción) industriales, tratamiento de aguas, captura de residuos radioactivos.

Los medios porosos poseen componentes específicamente biológicas. Juegan un papel muy importante en la constitución de los seres vivos, animales y vegetales. En los animales, hasta el sistema óseo es altamente poroso. Las implicaciones de estos medios en la tecnología de alimentos son enormes. Infinidad de derivados de los vegetales son utilizados ampliamente, como la madera y el papel. En el caso concreto de este último, la propiedad más relevante es su capacidad de imbibición, una característica propia del medio poroso.

Aún donde su presencia no es deseada, el estudio de los poros es importante: productos cerámicos, esmaltes, recubrimientos plásticos y metálicos.

La descripción de los medios porosos es una labor muy compleja, si se tienen en cuenta su naturaleza intrincada y su variedad. En esta sección se mencionarán los esfuerzos de clasificación que han realizado los diversos autores, primeramente al nivel de poros aislados, posteriormente, de las redes porosas consideradas como un todo, y finalmente, se citarán algunas complicaciones de los medios porosos reales que han sido reconocidos en la literatura, y que pueden invalidar los modelos demasiado sencillos que se pudieran proponer.

El espacio poroso o espacio vacío en una estructura porosa puede ser dividido, de manera algo artificial y frecuentemente insatisfactoria, en "poros". Esta operación es sin embargo útil para comprender los procesos que ocurren en el medio poroso.

Diversas definiciones de "poro" son posibles. Sin embargo, se adoptará la siguiente: un poro es un volumen hueco que corresponde a

una forma geométrica "elemental" o sencilla. Karnaukhov (Ref.3) establece una clasificación de materiales porosos con base en la forma geométrica que exhiben sus poros:

FORMA DEL PORO	MATERIALES EN DONDE SE PRESENTA
GLOBULAR (ESPACIOS ENTRE GLOBULOS SOLIDOS)	Negro de humo, aerosil, aerogeles, diferentes xerogeles con partículas amorfas, bayerita y bayerita deshidratada (poros secundarios), arena, ladrillo...
RANURAS ENTRE PLACAS SOLIDAS	Caolinita, talco, micas, montmorillonita, poros interparticulares en negro de humo, microporos en carbón activado, η -alúmina (poros primarios)...
POROS ENTRE AGUJAS	Boehmita, γ -alúmina, α -óxido férrico (poros secundarios), geles de óxido de tungsteno, poros secundarios de paligorskita, sepiolita y crisotilo, papel, filtros, textiles...
CAPILARES CILINDRICOS	Endelita y halloysita, crisotilo (poros primarios), films anódicos de óxido de aluminio, capilares de organismos animales y vegetales...
POROS EN FORMA DE "TINTERO"	Vidrios porosos, carbón activado (poros secundarios y terciarios), óxido de hierro reducido...

Por su parte, Kiselev (Ref.4) presta mayor atención a la fase sólida. Clasifica las estructuras porosas en corpusculares y esponjosas. Son corpusculares cuando la matriz sólida está compuesta de elementos que se pueden distinguir perfectamente unos de otros, y que poseen una forma dada, aunque no necesariamente regular (como los glóbulos del negro de humo, o de los xerogeles, o las agujas de los materiales fibroso-tubulares). En estos sistemas los poros son los intersticios entre los corpúsculos sólidos. Son esponjosas cuando los poros están "embebidos" en una matriz unificada, imposible de dividir de manera natural en elementos (vidrios porosos, zeolitas, fierro esponja). Claramente la base de esta clasificación es también la forma.

Las estructuras no solamente se presentan puras (estructura exclusivamente corpuscular, o exclusivamente esponjosa) sino también mezcladas (por ejemplo, formadas de poros esponjosos localizados en el interior de partículas separadas, como en el caso de ciertos materiales preparados a base de polvos, o en el carbón activado; o bien vidrios porosos, con poros esponjosos conteniendo depósitos de sílice coloidal corpuscular).

Los poros se pueden clasificar también tomando en cuenta su "tamaño".

Un poro puede tener una forma irregular, y sería imposible describir con un solo parámetro su "tamaño". Aún en el caso de formas simples, que serán las únicas consideradas en adelante, por ejemplo de un poro cilíndrico de sección circular, el "tamaño" relativo al diámetro puede ser en varios órdenes de magnitud diferente al "tamaño" basado en su longitud. Al menos en geometrías muy sencillas (esfera, cilindro de sección circular), el tamaño se puede asociar al radio medio de curvatura, R_M , definido por:

$$1 / R_M = \frac{1}{2} (1 / R_1 + 1 / R_2) \quad (1)$$

en donde R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura, que se cortan a 90° , medidos en un punto dado. De hecho para el cilindro, la esfera y el plano R_M , es constante en toda la superficie. En los poros cuyas paredes no sean de radio medio de curvatura constante, sería necesario tal vez considerar un radio equivalente, lo cual puede ser sumamente difícil, así como la naturaleza del fenómeno a estudiar.

Un caso especial es el de los poros que consisten en espacios entre placas paralelas (carbón activado, arcillas bidimensionales): el radio medio de curvatura es infinito, y sin embargo es posible establecer un tamaño de poros finito, que puede corresponder al espaciamiento entre placas, siendo este parámetro determinante en procesos tales como adsorción, filtrado, etc.

Dubinín (Ref.5) estableció una clasificación con base en el tamaño de poros, o "radio efectivo", r . Los límites de dicha clasificación han

variado con el tiempo. La versión propuesta por la IUPAC (Ref.6) es la siguiente:

MACROPOROS	$r > 100 \text{ nm}$
MESOPOROS	$100 \text{ nm} > r > 2 \text{ nm}$
MICROPOROS	$2 \text{ nm} > r$

Esta clasificación está fuertemente relacionada a las modalidades del proceso de adsorción: los macroporos poseen un tamaño tal, que su superficie puede considerarse como plana desde el punto de vista de la adsorción. La adsorción puede ser mono o multimolecular; en los mesoporos, además, se presentan los fenómenos de condensación y evaporación capilar, a los cuales se hará referencia en el capítulo siguiente; en los microporos las interacciones entre moléculas específicas de adsorbente y adsorbato juegan un papel determinante en la estructuración de la fase "sorbida".

de Boer (Ref.7) considera además los supermicroporos o ultramicroporos, de tamaño menor a 0.7 nm, presentes por ejemplo en cierto tipo de carbón activado.

Una clasificación más general, y más extendida en cuanto al intervalo de tamaños de poros, podría basarse en la importancia comparativa de las diversas fuerzas que actúan sobre un líquido que satura parcialmente un poro; estas fuerzas son gravitatoria, capilar, adsortiva y sortiva (Ref.8), y condicionan la geometría que adopta dicho líquido dentro de éste (Figura 1).

A nivel de la estructura porosa considerada globalmente, se han propuesto numerosos modelos.

En un material poroso se pueden realizar una serie de procesos (saturación, flujo, conducción eléctrica, difusión...), y en relación a cada uno de ellos, las características del medio se pueden expresar por una "constante específica" (porosidad, permeabilidad, factor de formación, dispersividad...). Se han desarrollado modelos simples con respecto a cada uno de los fenómenos antes mencionados, que han per-

ido establecer relaciones de carácter aproximado (regla de Gursch (Ref.9), ley de Darcy (Ref.10), ecuación de Archie (Ref.11), ecuación diferencial de difusión (Ref.12,13),...). Sin embargo, es evidente la utilidad del desarrollo de modelos generales, que describan estructura porosa en sí, y que permitan relacionar los diversos comportamientos físico-químicos y referir sus "constantes específicas" a una raíz común, o sea una serie de parámetros que representen únicamente las propiedades estructurales del medio poroso (Ref.14).

Dicho medio podría ser descrito matemáticamente en forma compleja si se propusiese una expresión analítica para la superficie que separa al sólido del espacio vacío. Sin embargo, este procedimiento parece imposible, porque la geometría asociada al medio es demasiado compleja (Ref.12).

Todo modelo conveniente debe ser capaz de representar las características esenciales de la estructura con suficiente fidelidad, y al mismo tiempo debe permitir un tratamiento matemático no demasiado complicado. Con un número reducido de parámetros para describir al medio se debe poder predecir lo mejor posible el comportamiento de los fenómenos que ocurran en éste (Ref.14).

Es imprescindible, al intentar describir un material poroso concreto, determinar por métodos directos (ópticos) sus características cualitativas más importantes (forma de corpúsculos o poros, heterogeneidad, niveles estructurales, etc.). Con base en ello se establece un cierto número de parámetros que posibilitan la descripción cuantitativa. Generalmente éstos son:

porosidad, o fracción volumétrica de vacío de la estructura. Se deben distinguir los poros aislados de los poros conectados con el exterior. La porosidad está relacionada al volumen de poros por unidad de masa y a las densidades real y aparente del medio, superficie específica, que es el área de la interfase sólido-vacío por unidad de masa, y

distribución del tamaño de poros. Es preciso definir claramente en cada caso concreto la noción de tamaño, problema que se señaló con

anterioridad, y si la distribución se concibe con base en el número de elementos, a la superficie de éstos, o a su volumen, etc.

En ciertos casos simples, los momentos de la distribución del radio de poros están relacionados a ciertos parámetros (1^{er} momento, radio medio de poros; 2^o momento, superficie específica; 3^{er} momento, porosidad; 4^o momento, permeabilidad (Ref.15-17)).

Everett (Ref.18) critica una cierta relación entre el "radio medio", el volumen de poros y la superficie específica que se ha hecho muy popular.

La descripción del medio poroso debe tomar en cuenta la interconexión de poros para formar una red. Como lo señala Schopper (Ref. 14), la métrica y la topología de estos arreglos deben ser consistentes.

Existen modelos en los cuales los poros se consideran independientes unos de otros (por ejemplo, todos están expuestos directamente a la fase exterior, o todos atraviesan de parte a parte la matriz sólida, y son paralelos). Dichos modelos han sido usados en el cálculo de propiedades de equilibrio (desorción, (ref.19); penetración, (Ref. 20)), y de flujo (permeabilidad, (Ref.21)). Desde luego estos tratamientos son demasiado simples.

Los modelos de poros conectados en una dimensión (poros de sección cambiante a lo largo de su eje) ya explican un comportamiento importante que los modelos de poros en paralelo no pueden prever: la histéresis (de adsorción, de imbibición, de flujo...), fenómeno que se detallará en el próximo capítulo.

Los modelos de poros conectados en dos dimensiones ya se refieren a una red. Esta puede ser regular o irregular.

Los modelos de poros conectados en tres dimensiones son los más convenientes. En el caso de estar presentes dos fases en la red porosa (y si cada elemento de la red solo puede contener una fase), se hace evidente la diferencia que existe entre los modelos 2D y 3D: sólo en un arreglo 3D es posible que ambas fases sean continuas a la vez (la bicontinuidad no puede existir en dos dimensiones). Este hecho es muy

importante cuando se consideran los requerimientos físicos que demandan ciertos procesos capilares (Ref.22).

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, surgen nuevos parámetros que permiten la descripción cuantitativa de las redes:

- dimensionalidad (1,2,3D), y
- conectividad (número promedio de enlaces que se reúnen en un sitio). Esta cantidad puede ser fraccionaria, ya que en las redes irregulares cada sitio exhibe cierto valor de conectividad.

Uno de los modelos referentes a una estructura concreta (la estrutura corpuscular, correspondiente a esferas sólidas empacadas, o sea el modelo globular), ha sido uno de los que más atención han recibido (Ref.17), desde su proposición en 1897 por Slichter (Ref.23), quien lo denominó modelo de "suelo ideal". Diversos autores han estudiado los empaquetamientos regulares (Ref.24) e irregulares (Ref.25), desde el punto de vista teórico. Otros, incluso, han estudiado arreglos al azar con base en modelos físicos (Ref.26). Un parámetro esencial de estos arreglos es el número de coordinación, o número de contactos que una esfera establece con sus vecinas. En estas estructuras la superficie específica, y no la porosidad, depende del tamaño del glóbulo, para un arreglo dado. Al contrario, si se mantiene constante este último parámetro, la porosidad varía con el número de coordinación, pero la superficie específica permanece constante.

Finalmente, se mencionarán algunas complicaciones de los medios porosos reales, y que de no tomarse en cuenta, los modelos propuestos pueden carecer de toda validez.

Los poros pueden ser "abiertos" (que interaccionan neumática-mente con el exterior) o "cerrados". Además, si la presencia de los primeros condiciona la permeabilidad, se denominan "efectivos".

Ya que en gran cantidad de sustancias existen diversos "nive-les estructurales", profundamente relacionados con su forma de preparación (algunos materiales fibroso-tubulares, negro de humo, carbón activado...), los poros se pueden clasificar en primarios, secundarios, terciarios, etc. De acuerdo a su pertenencia a un nivel estructural

dado. Esto se ejemplificará en la siguiente sección para el concreto. Las propiedades de estos niveles (adsorción, permeabilidad...) y su respuesta a tratamientos térmicos, mecánicos, etc. es muy diferente.

La posibilidad de diversos niveles estructurales permite que las redes porosas puedan ser no solamente unimodales o unidispersivas, sino bi-, tri-, etc. modales o dispersivas. Es más, en muchas aplicaciones se encuentra que la estructura óptima es multidispersiva (los catalizadores multidispersivos están dotados de microporos que permiten una alta superficie de reacción, y de macroporos que permiten una gran difusividad).

Diversos grados de anisotropía y heterogeneidad son posibles, a diversas escalas de observación.

1.2.- Formación.

Sing (Ref.27) es el autor de una revisión muy completa acerca de la formación de diversos materiales porosos. Se mencionarán brevemente algunos tipos de productos que corresponden a procesos de formación específicos.

- Polvos compactados y sinterizados. Los polvos se considerarán como sistemas no porosos en sí. Pueden dar lugar a éstos por compactación (compresión) o sinterización (calentamiento). En los primeros estadios de la compactación, la superficie específica del medio no cambia apreciablemente, mientras que el volumen poroso decrece fuertemente con la presión. Este último está constituido por los intersticios dejados por las partículas. El tamaño medio de cada "poro" está fijado por el tamaño de partícula del sólido y por el número de coordinación. La compactación de los materiales laminares, al contrario, disminuye la superficie específica apreciablemente debido a la adhesión interlaminar. El número medio de coordinación depende del tipo de arreglo adoptado por las partículas, y tal vez de su esfericidad. No en todos los casos, a una presión de compactación dada, las partículas se deslizan a sus nuevas posiciones de equilibrio, sino que la

compactación puede ocurrir, como en el caso del cloruro de sodio, por deformación plástica de las partículas individuales, o aún como para la sacarosa y el carbón mineral, por fractura de las partículas sin deslizamiento.

La sinterización consiste en el descenso de porosidad y superficie específica por calentamiento, y consiste en tres etapas: pérdida de rugosidad de las partículas individuales, establecimiento de puentes de contacto entre dichas partículas, y finalmente engrosamiento de los puentes, con la consiguiente pérdida de individualidad de éstas. Dichas etapas se realizan con cierta simultaneidad. Cuando la sinterización está muy avanzada, los poros difunden a través de la masa. Se ha puesto de manifiesto que para partículas muy pequeñas (menos de 100 nm) de ciertos óxidos, la sinterización produce una cristalización, las partículas pasan de esféricas a polihédricas, y el descenso de la superficie ocurre por soldadura entre las caras planas de los polihedros.

- Geles porosos y precipitados. Cuando ciertos precipitados e hidrogeles permanecen en contacto con una fase homogénea o adsorbida acuosa, "envejecen". Este proceso comprende cambios estructurales y texturales irreversibles, y presenta tres modalidades: condensación polimérica, con el desarrollo de una textura muy fina, poros del orden molecular en tamaño, y alta superficie específica; agregación-cementación, produciendo poros de tamaño intermedio; recristalización, con la formación de un cristal no poroso de un hidróxido estable.

El secado del hidrogel provoca un xerogel, usualmente de textura menos fina: durante el proceso de secado se da un colapso parcial de la estructura. Un aerogel es una estructura de gran volumen poroso, muy inestable, en la cual los contactos entre partículas se reducen a un mínimo.

- Cristales porosos. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, de metales alcalinos o alcalinotérreos, normalmente. Estos cristales poseen poros regulares. La red sólida está formada por elementos tetrahédricos AlO_4 y SiO_4 alternados. Los cationes que neutralizan la red

están dotados de una cierta movilidad y pueden ser intercambiados por otros cationes. Este intercambio puede dar lugar a serios cambios estructurales.

Actualmente existen cerca de 34 especies de zeolitas minerales y 100 tipos de zeolitas sintéticas. Ciertas de entre ellas son inestables y colapsan por secado.

- Productos de calcinación. Si un sólido A produce por calcinación un sólido B y gas, y si el sólido B evoluciona muy lentamente hacia su forma estable no porosa, entonces en condiciones moderadas de calcinación y en un medio relativamente seco (aún trazas de humedad provocan un aumento considerable en la velocidad de formación de cristales no porosos), se forman medios porosos, incluso de superficie específica elevada. Es el caso de la descomposición térmica de hidróxidos, carbonatos, oxalatos. El mecanismo de transformación ha sido explicado por Gregg (Ref. 28).

- Sólidos activados. La combustión parcial de materiales orgánicos en una atmósfera controlada, con el concurso de aditivos que favorezcan la pirólisis, a temperaturas cercanas a 1000°C, provoca carbón activo, un material de altísima superficie específica. Este carbón activo se obtiene usualmente en atmósfera de vapor de agua o dióxido de carbono.

- Productos de lixiviación. Cuando inicialmente se tiene una mezcla sólida y se trata con un solvente que ataca a uno de los componentes, el otro se transforma en una matriz porosa. La montmorillonita cálcica es tratada con ácidos minerales de esta manera para obtener tierra Fuller. Los vidrios borosilicatados, cuando son tratados con ácido clorhídrico, producen vidrio Vycor, altamente poroso. El níquel Raney es producido lixivando una aleación de níquel-aluminio con sosa. El hierro poroso se obtiene reduciendo magnetita.

Estos son los principales procesos que conducen a la formación de una estructura porosa. Una gran cantidad de investigadores ha estudiado los aspectos detallados para un número considerable de casos concretos de formación de sustancias porosas:

- sílice,alúmina y otros óxidos,principalmente de cromo,fierro;zeolitas,arcillas,materiales carbonosos y cemento (Ref.27).
- sílice,alúmina,óxido de magnesio,hidróxidos del zirconio,uranio⁺⁶, carbones (Ref.29).
- carbón activado,carbón animal,tamices moleculares (zeolitas),vidrio poroso,silica gel,alúmina,arcillas,etc. (Ref.30).
- zeolitas (Ref.31-33).
- carbones (Ref.34)
- alúmina,sílice y otros óxidos,óxidos mixtos,arcillas,zeolitas,carbón (Ref.35).
- arcillas,zeolitas,negro de humo,aerosil,xerogeles (Ref.3).
- materiales geológicos,organismos vivientes,papel,textiles,cuero,concreto,cemento,yeso,carbón activado,sílice (Ref.36).
- materiales geológicos (Ref.37).
- carbón activado (Ref.38).

Desafortunadamente es imposible exponer las características particulares de cada uno de estos medios .Para mostrar la complejidad que ellos pueden adoptar,se citará el caso del concreto,que es una mezcla de granos de rocas y masa hidratada (hidrosilicato de calcio). Este último componente es atravesado por capilares que forman una red interconectada.Las propiedades texturales dependen de los aditivos, el tiempo de endurecimiento,la composición del cemento,la relación agua/cemento,etc.(Ref.39).Desde el punto de vista de la permeabilidad,hay cinco niveles estructurales (Ref.40):

Nº DEL NIVEL	SISTEMA	COMPONENTE IMPERMEABLE	C.PERMEABLE
I	CONCRETO	AGREGADO GRUESO	MORTERO
II	MORTERO	ARENA	CEMENTO
III	CEMENTO	GRANOS	MASA HIDRATADA
IV	MASA HIDRATADA	CARCASA CRISTALINA	ESPACIO POROSO
V	ESPACIO POROSO	POROS IMPERMEABLES	POROS PERMEABLES

Este es un ejemplo de materiales que presentan estructuras dentro de estructuras.

1.3.- Caracterización.

Numerosos métodos permiten la determinación de las características texturales de los materiales porosos. Debido a la complejidad tanto de las redes porosas como de los principios involucrados en cada método, no se obtienen resultados concordantes. Sin embargo, se deben considerar estas técnicas no como erróneas, sino como complementarias.

Las observaciones ópticas (métodos "directos") son imprescindibles, en primera instancia, para reconocer las características cualitativas de las estructuras, y posteriormente, permiten estimar muchas características cuantitativas, por medio de la estereología.

La estereología es el estudio de las propiedades estadísticas tridimensionales, a partir de estimaciones en secciones (proyecciones) de dos o menos dimensiones (Ref.41). Es una rama de la geometría estadística (Ref.42). Firschmeister (Ref.43) ofrece una revisión de este tema, con 87 referencias.

Las estimaciones deben realizarse sobre un gran número de planos, y con planos con una cantidad suficiente de elementos estructurales, y siempre y cuando estos se distribuyan totalmente al azar. Las pruebas de aleatoriedad se deben realizar rigurosamente (sin embargo Martin (Ref.44) opina que aún en planos fuertemente anisotrópicos, y cita sus determinaciones sobre huesos cancelosos y haversianos, son convenientemente representativos. En todo caso, para que ésto sea válido, el medio debe poseer una conectividad apreciable).

Los aparatos automáticos que realizan el análisis cuantitativo de las imágenes, lo hacen en tres etapas: barrido de la imagen, reconocimiento de las características y conteo de las características. Estos resultados son procesados con ayuda del teorema de Rosiwal-Delesse (Ref.45). La estereología ofrece una serie muy extensa de métodos para la caracterización de las estructuras porosas. Los siguientes métodos de muestreo son básicos para todas las operaciones estereo-

lógicas: conteo de puntos (sistemático: puntos uniformemente distribuidos, o aleatorio), análisis de área y análisis lineal. Por medio de ellos se pueden determinar la superficie específica, la porosidad, factores de forma y funciones de distribución de tamaño. La anisotropía se estima en base a la "rosa de intersecciones". Otras características accesibles de la estructura tridimensional son la conectividad (por medio del muestreo de planos paralelos cercanos), el recorrido libre medio (entre poros) a lo largo de la matriz, y la curvatura (que es un parámetro de forma significativo solo en el caso de estructuras sinclásticas, y un parámetro difícilmente relacionado con la forma, en el caso de las anticlásticas).

Todas estas medidas están sujetas a la obtención de un buen contraste entre sólido y vacío. Los errores de contraste pueden provocar desviaciones sistemáticas en las estimaciones (efecto Holmes).

La adsorción física de vapores, especialmente de nitrógeno a su temperatura normal de ebullición (76°K), se utiliza ampliamente para caracterizar las estructuras porosas, y aunque los métodos relacionados con esta técnica reposan en hipótesis más o menos dudosas, se reconoce en general que la adsorción ofrece resultados más representativos que los que pudiera brindar, por ejemplo, la estereología, en el sentido de que están basados en el comportamiento de un enorme número de moléculas interactuando con el sólido, a condición de contar con la información cualitativa necesaria.

Las medidas experimentales conducen al establecimiento de las isotermas de adsorción y desorción. Su interpretación permite la determinación de varias características estructurales.

El año de 1938 se puede considerar como el inicio de la caracterización de las estructuras porosas, gracias al trabajo de Brunauer, Emmett y Teller. La teoría B.E.T. (Ref. 46), sigue constituyendo la base para la determinación más satisfactoria de la superficie específica (a pesar de los postulados irreales en que se asienta: adsorción localizada, no-interacción lateral de moléculas adsorbidas, etc.). Por medio de una transformada lineal se calcula el volumen de la capa ad

sorbida correspondiente a un espesor monomolecular. Otro dato necesario para estimar la superficie es el área ocupada por molécula, proyectada sobre la superficie sólida, en la monocapa (Ref.47).

Los diferentes métodos para determinar la distribución del tamaño de poros por medio del análisis de las isothermas de adsorción o desorción, se basan en un balance de condensado capilar a lo largo de dichos procesos, originalmente propuesto por Wheeler (Ref.48). El método de Barrett, Joyner y Halenda (Ref.19) ofrece una resolución numérica para efectuar dicho balance y es el más significativo que se ha desarrollado. Todas las variantes posteriores se refieren a diversas geometrías de poros, refinamientos en el cálculo numérico, etc.

En 1921, Washburn (Ref.49) estableció las condiciones de penetración del mercurio en un poro de sección circular constante. La presión del mercurio requerida para la penetración es inversamente proporcional al radio del poro. Ritter y Drake (Ref.50) fueron los primeros en construir y operar un porosímetro de penetración de mercurio. Las versiones modernas no son muy distintas (Ref.51). De la curva de penetración, que muestra el volumen penetrado por unidad de masa de sólido en función de la presión de penetración, cuando ésta se hace aumentar continua y lentamente, se pueden obtener informaciones tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, sin olvidar que como un porosímetro es un picnómetro muy exacto, se pueden determinar también las densidades real y aparente (la densidad real se estima más apropiadamente por picnometría de helio).

Desde hace mucho tiempo se ha mostrado la concordancia general entre los resultados obtenidos por medio de la porosimetría de penetración del mercurio con los provenientes de la adsorción física (Ref.52). Sin embargo, hay algunas discrepancias, atribuibles a la naturaleza especial de ciertos sólidos (Ref.53). Haynes (Ref.54) señala algunos efectos relacionados con el colapso de las estructuras porosas a altas presiones, requeridas por las determinaciones porosi-

métricas. Finalmente, se mencionan dos revisiones extensas sobre los principios y las aplicaciones de la porosimetría de penetración de mercurio (Ref. 55, 56).

1.4.- Propiedades: procesos capilares.

El comportamiento de las estructuras porosas reviste un enorme interés tanto desde el punto de vista básico como aplicado. En esta sección se tratará solamente lo relacionado con los procesos capilares, que se pueden definir como aquéllos en los cuales dos o más fases o fluidos compiten por la posesión del espacio poroso, cuando las fuerzas capilares son dominantes. Toman lugar muy frecuentemente en la naturaleza y en la industria. En ellos se presentan tanto las interacciones sólido-fluido (adhesión: adsorción, mojado), como las interacciones de cada fluido o fase (cohesión: capilaridad), y en algunos casos aparecen interacciones fluido-fluido o fase-fase (aporte difusivo de masa). La matriz sólida se considerará indeformable, pero este no es el caso seguramente para muchas estructuras. Algunos ejemplos de procesos capilares se dan a continuación:

FASE 1	FASE 2	PROCESO	APLICACIONES
líquido	su propio vapor	condensación capilar (fase 1 aparece) evaporación capilar (fase 1 desaparece)	adsorción, secado, tubos de calor
líquido que moja al sólido	gas	imbibición (fase 1 avanza) drenaje (fase 1 retrocede)	1ª etapa del secado, mojado de suelos, electrodos porosos en pilas de combustible
líquido que no moja al sólido		penetración (fase 1 avanza) retracción (fase 1 retrocede)	determinación de la textura por porosimetría de penetración de mercurio
líquido inmiscible en la fase 2	líquido inmiscible en la fase 1	desplazamiento inmiscible	recuperación secundaria de petróleo, coalescedores

Si bien los procesos capilares comparten características comunes, es muy importante reconocer las restricciones físicas particulares a cada uno de ellos (Ref.57). Por ejemplo:

- para que la condensación capilar proceda dentro de una cavidad es necesario que casi todos los pasajes de acceso a dicha cavidad es tén ya ocupados por condensado, de manera a permitir el avance del menisco líquido-gas con una curvatura apropiada, y no solamente, como se afirma corrientemente, que dicha cavidad tenga un tamaño me nor al de un cierto tamaño crítico (Ref.58).
- para que la evaporación capilar pueda efectuarse dentro de una ca vidad, al menos una cavidad inmediatamente vecina debe estar ya in vadida por vapor, y el pasaje que comunica ambas cavidades debe ser mayor en tamaño a un cierto valor crítico. Esto se debe a la imposibilidad de nucleación de una burbuja dentro de entidades de reducidas dimensiones (Ref.59). Si el estado inicial del proceso corresponde a la estructura completamente saturada de líquido, debe existir una trayectoria continua de vapor entre el exterior y el menisco (localizado dentro de la cavidad de interés) cuyo desplaza miento provoca la evaporación. Las mismas consideraciones se pueden aplicar al drenaje.
- durante la penetración, así como en la imbibición, la baja volatilidad de los líquidos invasores exige que para que una entidad de la red porosa se inunde de líquido, debe haber una trayectoria continua de esta fase, desde el exterior hasta la entidad en cues tión: la invasión por evaporaciones y recondensaciones sucesivas sería sumamente lenta (Ref.57).
- la retracción es impedida o seriamente reducida debido a la formación de meniscos de curvatura adversa (Ref.60), así como al estrangulamiento de meniscos que provoca discontinuidad en el líqui do, que de esta manera queda atrapado en el interior de la red (Ref. 61).
- para que el desplazamiento inmiscible se realice dentro de una cavi dad, dos de sus pasajes deben permitir, respectivamente, la invasión y el escape.

Everett (Ref.62) ha propuesto una terminología muy conveniente para los procesos irreversibles asociados a la histéresis de adsorción (condensación y evaporación capilares), que se puede aplicar en general a los procesos capilares. En la Figura 2 se representan dichos tipos de procesos, sobre un diagrama que muestra esquemáticamente la fracción llena, en volumen, por la fase 1, en función de la presión de la fase 1:

- la "curva límite ascendente" corresponde al avance de la fase 1 (condensación capilar, imbibición...),
- la "curva límite descendente" se sigue cuando la fase 1 retrocede (evaporación capilar, drenaje...). Entre estas dos curvas hay una zona que se denomina "región de histéresis",
- la "curva de barrido primario descendente" parte de un "punto de inversión" localizado sobre la curva límite ascendente,
- la "curva de barrido primario ascendente" parte de un punto de inversión sobre la curva límite descendente.

En la Figura 2 se nota además un "ciclo subsidiario". La situación de los puntos de "inceptión" y "conclusión" puede variar drásticamente en función de la naturaleza de los procesos capilares, por lo cual la Figura 2 es simplemente demostrativa. El "ciclo de histéresis", formado por las curvas límites, puede no cerrar en muchos casos.

Para definir un estado preciso del sistema, no basta localizar un punto en un diagrama tal que el de la Figura 2: es necesario conocer la repartición microscópica de las diversas fases dentro de la red porosa. Aún cuando se conozca la fracción llena para las diversas fases y la presión de una de ellas, esto no basta para predecir el comportamiento futuro de dicho sistema. Es toda la historia pasada que interviene en las propiedades ulteriores (p.ej., la compresibilidad isotérmica). La "complexión de dominios", propuesta por Everett (Ref.1), que contiene la información acerca de la frecuencia de las entidades ocupadas por ambas fases, en función del tamaño de dichas entidades, corresponde a la representación más completa que hay hasta el momento de un estado del sistema.

C A P I T U L O 2

E S T A D I S T I C A D E L O S P R O C E S O S C A P I L A R E S

2.1.- Peculiaridad de la red porosa.

El estudio de la percolación en redes se inició formalmente con los trabajos de Broadbent y Hammersley (Ref.63), y ha merecido la atención de numerosos investigadores (Ref.64-67), que han desarrollado tanto los aspectos abstractos como las aplicaciones (conducción eléctrica, magnetismo...).

Diversos autores han aplicado indiscriminadamente los resultados de los trabajos anteriores a las redes porosas (Ref.68-70), sin tomar en cuenta la importante particularidad que caracteriza a éstas, y que será detallada a continuación.

En toda red porosa es posible reconocer, algunas veces inequívocamente, aunque en otras bastante arbitrariamente, dos clases de entidades alternadas que constituyen el espacio poroso: sitios (antros, cavidades) y enlaces (pasajes, capilares, ventanas). Esta nomenclatura (sites, bonds) es común en el estudio de redes.

La propia definición de "sitio" y "enlace" conduce al siguiente **PRINCIPIO DE CONSTRUCCION**: el tamaño* de un sitio es mayor o al menos igual al de cada uno de sus propios enlaces, o recíprocamente, todo enlace es menor o cuando mucho igual en tamaño que cualquiera de los dos sitios que delimita.

Esta condición característica de las redes porosas provoca un efecto topológico en la mayoría de los materiales porosos: los tamaños de los elementos de la red están correlacionados, apareciendo un efecto de segregación de tamaños que llega a ser determinante en relación con el curso de los procesos capilares que se efectúan en dichos medios.

* ver páginas 7 y 25 para mayor detalle.

Las correlaciones topológicas de tamaño de elementos en redes porosas fueron reconocidas cualitativamente por Barker en 1958 (Ref. 71), y no ha sido sino hasta muy recientemente que se ha emprendido su tratamiento cuantitativo y el análisis de su influencia sobre diversos procesos capilares.

Mayagoitia, Kornhauser y Rojas (Ref. 72-74) desarrollaron el modelo de red porosa 25 años después (una generación) de la idea precursora de Barker. Estos mismos autores utilizaron dicho modelo en el estudio de la condensación y evaporación capilares (Ref. 74-77). Posteriormente se aplicó éste mismo al análisis de las curvas de penetración del mercurio (61, 78, 79). En este capítulo se ofrece una reseña de los trabajos aquí mencionados, y en capítulos posteriores se consigna la parte original de la presente Tesis.

2.2.- Modelo de red porosa.

Todavía es corriente expresarse en términos de la "distribución del tamaño de poros". Sin embargo, estos medios pueden describirse convenientemente solo en términos de una doble distribución de tamaños de dos clases de entidades que alternan inevitablemente para formar la red porosa, y cuya noción se introdujo en la sección anterior: los sitios y los enlaces. Esta doble distribución parece haber sido sugerida por primera vez por Everett (Ref. 80), quien mencionó que el comportamiento de la condensación y evaporación capilares en redes "involucra, de hecho, dos funciones estadísticas más bien que una".

La doble distribución de tamaños no es meramente eso, sino que contiene una información muy valiosa, como se hará evidente ya en esta misma sección: la topología de la red, cuya consideración es de primera importancia en la predicción de los procesos capilares, y asombra que los diversos autores, aparte de los mencionados en esta hoja, no hayan ni siquiera sospechado que los tamaños de los elementos de la red pueden estar correlacionados topológicamente. Everett (Ref. 81) señaló que "...la secuencia topológica de tales cavidades y constric

nes controla, en mayor grado, las características de condensación y evaporación".

El desmembramiento de la red porosa en dos clases de entidades podría considerarse como arbitrario, cuenta tenida de que la complejidad de los medios porosos ha suscitado diferentes descripciones (f.82) que son obviamente incompletas, y cuya correspondencia es ya difícil de establecer. Sin embargo, teniendo como objetivo el estudio de los procesos capilares, que progresan en virtud de enfrentamientos sustentados por los diversos fluidos o fases participantes dentro de cada sitio y de cada enlace sucesivamente, parece adecuado considerar al medio poroso como una red conectada de estos elementos elementales.

Se supondrá que el tamaño de cada uno de estos elementos puede expresarse por una sola cantidad, R , aunque tales elementos pudieran tener una forma complicada, y en realidad fuesen necesarias, para evaluar su magnitud, varias medidas cuantitativas y consideraciones cualitativas extra. La necesidad de esta simplificación se apreciará a lo largo del tratamiento estadístico. A primera vista, R podría definirse convenientemente en términos de la geometría de los meniscos metaestables inmediatamente anteriores al inicio del desplazamiento irreversible de tales meniscos, porque después de todo lo más importante por considerar serían las condiciones de invasión del elemento. Por ejemplo, en el caso de la condensación y evaporación capilares, se podrían adoptar las siguientes definiciones:

El tamaño de un sitio, R_S , corresponde al radio medio de curvatura del último menisco estable antes de su llenado por condensado capilar, como si todos sus enlaces estuvieran previamente llenos por líquido, y

el tamaño de un enlace, R_B , es el radio medio de curvatura del último menisco estable antes de su permeación por vapor, como si los efectos de bloqueo durante la evaporación estuvieran ausentes, donde las condiciones que se han subrayado evitan que la noción de tamaño, R , dependa del mecanismo preciso de llenado o vaciado, por

condensado capilar, del elemento. Sin embargo, tales convenciones podrían no ser apropiadas para otros procesos capilares, y están en desacuerdo con el espíritu de desarrollar modelos generales, que describan la estructura porosa en sí, que permitan relacionar los diversos comportamientos físico-químicos y referir sus "constantes específicas" a una raíz común, o sea una serie de parámetros que representen únicamente las propiedades estructurales del medio poroso (Ref.14), como se mencionó en la sección 1.1.

Con base en lo anterior se preferirá definir a R como sigue: los sitios, idealizados como **esferas** huecas en virtud de su función de cavidades, poseen un tamaño equivalente al radio de la esfera mientras que los enlaces, idealizados como **cilindros** huecos en virtud de su función de pasajes, poseen un tamaño equivalente al radio del cilindro.

$F_S(R)$ y $F_B(R)$ son, respectivamente, las funciones de distribución del tamaño de sitios y enlaces, normalizadas y en base al número de elementos, de tal manera que las probabilidades de encontrar un sitio o un enlace de un tamaño particular R o menor, son:

$$S(R) = \int_0^R F_S(R) dR \quad ; \quad B(R) = \int_0^R F_B(R) dR \quad (2)$$

Nuevas dificultades aparecen cuando se pretende definir el volumen de los elementos. Este pudiera depender de la clase de proceso capilar que está tomando lugar y aún de las propiedades de los fluidos que atraviesan las entidades (e.g., el ángulo de contacto). Sin embargo, es razonable suponer que mientras más grande es la cavidad, más grande es su volumen. Se supondrá entonces que existe una función, $V_S(R)$ para los sitios y $V_B(R)$ para los enlaces, para el volumen medio de los elementos de tamaño R . De esta manera es posible expresar la fracción llena, en volumen, θ_V , de la red porosa por una cierta fase χ , en términos de las fracciones llenas, en número de elementos, $\theta_S(R)$ y $\theta_B(R)$, de sitios y enlaces de tamaño R por la fase χ :

$$\Theta_V = \frac{\int_0^{\infty} \Theta_S(R) V_S(R) F_S(R) dR + \frac{C}{2} \int_0^{\infty} \Theta_B(R) V_B(R) F_B(R) dR}{\int_0^{\infty} V_S(R) F_S(R) dR + \frac{C}{2} \int_0^{\infty} V_B(R) F_B(R) dR} \quad (3)$$

siendo C la **conectividad** de la red, o el número medio de enlaces que acceden a un sitio (en la mayoría de las estructuras porosas reales sería obvio esperar una conectividad diferente para cada sitio, pero por simplicidad se considerará solamente una conectividad promedio). En la ecuación anterior se consideran $C/2$ enlaces por sitio, relación que parece cumplirse para todo tipo de redes. No así para los llamados "árboles de Bethe" (Ref. 69, 70), para los cuales la relación se transforma en $C-1$. Esta importancia topológica limita la validez de dichos árboles como modelos apropiados de estructuras porosas*.

El **PRINCIPIO DE CONSTRUCCION**, introducido en la sección 2.1., conduce a dos **LEYES DE AUTOCONSISTENCIA** de manera automática. La primera ley recae sobre una relación global entre distribuciones del tamaño de sitios y enlaces. Se requiere disponer de una colección de enlaces de tamaño suficientemente pequeño como para poder unir convenientemente los sitios correspondientes a una cierta distribución de tamaños. La **PRIMERA LEY** se expresa como:

$$B(R) \geq S(R) \quad \text{para todo } R \quad (4)$$

lo cual significa que la distribución del tamaño de enlaces debe localizarse a la izquierda (en un diagrama $F(R)$ vs. R) de la correspondiente a los sitios, la expresión (4) indicando el aspecto cuanti

* la relación $C-1$ se obtiene cuando se considera que los árboles terminan en enlaces, lo que parece apropiado cuando se analiza la percolación en tales medios, cuyos efectos de frontera son muy importantes.

ivo de este requisito. El translape de ambas distribuciones es po
le, el translape total constituyéndose en la situación teórica lí
e.

El translape de distribuciones significa que se presentan en la
que son mayores en tamaño que ciertos sitios, pero de acuerdo con el
ncipio de construcción, dichos enlaces no pueden ser los primeros
inos de tales sitios. Se revela evidente entonces que en el caso
un translape considerable, los elementos no pueden distribuirse
almente al azar, por lo cual deben aparecer restricciones a la
alización libre de los tamaños de los elementos, en forma de co
laciones topológicas de tamaño. Estas correlaciones crecen en
ortancia con el grado de translape. La primera ley aparece como
condición necesaria, pero no suficiente, para la autoconsistencia
la red.

La densidad de probabilidad del evento conjunto de encontrar
sitio dado con un tamaño R_S , y para dicho sitio uno de sus enla-
, predeterminado de antemano, con un tamaño R_B , se expresa como:

$$F(R_S \cap R_B) = F_S(R_S) F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) \quad (5)$$

donde la función ϕ indica la no-independencia de tales eventos
juntos. $\phi = 1$ significaría total independencia de estos eventos,
cual ocurre, por ejemplo, solamente en el caso de un translape nu
pues allí no habría manera de violar el principio de construc-
n, y debido a ésto es posible (y muy factible) que las estructu
de translape cero posean sus elementos totalmente distribuidos
azar. Sin embargo, existen razones tanto teóricas (los valores re
ivos de las medias de las distribuciones, comparados con las dis
siones, en el caso de sólidos globulares (Ref.73)) como experimen
es (las características de los ciclos de histéresis de adsorción
infinitud de materiales, como se mencionará en la siguiente sec-
n) para sospechar que un grado considerable de translape debe ser
regla, más bién que la excepción, para los materiales porosos reales.

Los autores de esta teoría, al realizar un experimento imaginario en el cual se toman los sitios más pequeños y se les asignan enlaces menores a ellos, elegidos de manera totalmente aleatoria salvo por esta condición adoptada para respetar el principio de construcción, y posteriormente se toman familias de sitios de tamaño cada vez mayor, y a cada familia se asignan enlaces menores que la propia familia, elegidos totalmente al azar de entre los enlaces que aún quedan disponibles en cada caso, obtuvieron una estructura autoconsistente. Observaron también que un experimento en el sentido inverso (elegir primeramente los enlaces de mayor tamaño, asignar a éstos sitios mayores que estos, avanzar tomando enlaces cada vez menores, etc...) conduce a la formación de una estructura con las mismas propiedades de correlación de tamaños. La expresión resultante para ϕ es idéntica en ambos casos:

$$\phi = \frac{\exp \left\{ - \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S} \right\}}{B(R_S) - S(R_S)} = \frac{\exp \left\{ - \int_{B(R_B)}^{B(R_S)} \frac{dB}{B - S} \right\}}{B(R_B) - S(R_B)} \quad (6)$$

por lo cual concluyeron que la ecuación (6) es de naturaleza universal. En la parte original de esta Tesis se analizará detalladamente este punto.

El principio de construcción se puede presentar ahora en forma analítica por medio de las siguientes convoluciones:

$$F_S * \phi = F_B * \phi = \int_0^{\infty} F_S(R_S) \phi(R_S, R_B) dR_S = \int_0^{\infty} F_B(R_B) \phi(R_B, R_S) dR_B = 1 \quad (7)$$

dado que la probabilidad de encontrar, para un enlace de tamaño R_B , uno de los sitios que delimita de tamaño entre R_B e infinito, y aquella de encontrar, para un sitio de tamaño R_S , uno dado de sus enlaces con tamaño entre cero y R_S , son uno, es decir, hay una certeza total en dichos eventos. Si bien la densidad de probabilidad de encontrar para un elemento, sin ninguna especificación acerca de sus vecinos,

un tamaño entre R y $R + dR$ es $F(R)$, la función de distribución global para esa clase de elemento, ahora, especificando el tamaño de un primer vecino, R , la densidad de probabilidad se transforma (muy apreciablemente, cuando el traslape es considerable) en $F(R)\phi(R,R)$. Esta modificación trascendental provoca un **EFFECTO DE SEGREGACION** de tamaños de los elementos: sitios y enlaces de mayor tamaño se reúnen para formar regiones en donde los elementos pequeños son escasos, y viceversa. Dicho efecto aumenta su importancia a medida que el traslape crece, y en el límite de traslape total, la segregación es completa, formándose parches "homotáticos" de gran tamaño, dentro de los cuales sitios y enlaces poseen igual tamaño (ϕ se transforma en una δ de Dirac). Entre parche y parche no hay ningún tipo de interacción.

Se comprende inmediatamente la importancia que esta morfología de la red tiene sobre el desarrollo de los procesos capilares: mientras una red de traslape prácticamente nulo presenta propiedades usuales de acuerdo a los estudios clásicos de percolación (Ref. 63-70), las redes que se encuentran representadas con mayor frecuencia en la naturaleza y en la industria, es decir, las de traslape intermedio, ofrecen caminos preferenciales a la invasión de fluidos, y en el caso límite de traslape total, las entidades exhiben un comportamiento cuasi-independiente, puesto que los diversos dominios homotáticos no interactúan, a la vez que todos los elementos de un dominio dado son enteramente solidarios.

2.3.- Condensación y evaporación capilares.

El **radio** medio de curvatura **crítico***, R_c , de un elemento para que la condensación capilar se produzca dentro de él a una cierta presión relativa P_v/P_0 (siendo P_v la presión de equilibrio en la fase vapor y P_0 la presión de vapor saturado) está dado por la ecuación

* el radio crítico se toma como positivo si su centro de curvatura está del lado del vapor (Ref. 83). Se supone mojado perfecto (ángulo de contacto cero).

de Kelvin (Ref.84):

$$R_C = \frac{2 \gamma v_L}{R_g T \ln(P_0/P_V)} \quad (8)$$

en donde γ y v_L son, respectivamente, la tensión superficial y el volumen molar del adsorbato, R_g es la constante del edo. gaseoso y T la temperatura absoluta.

Los sitios, idealizados como esferas huecas, alojan eventualmente meniscos críticos de la misma geometría y con un radio medio correspondiente a su mismo tamaño, de manera que tales entidades teniendo un tamaño $R \leq R_C$ debieran en principio estar llenas de condensado capilar. Mientras que los enlaces, idealizados como cilindros, poseen meniscos críticos para la condensación asociados en principio con la geometría cilíndrica y teniendo entonces un radio medio de curvatura que es el doble de su propio radio. Por esto los enlaces con un tamaño $R \leq R_C/2$ están llenos de líquido.

Los efectos cooperativos durante la condensación capilar se explican a partir de la proposición de Everett (Ref.85) del llenado de una cavidad, asistido por una ventana adyacente. Morioka y Kobayashi (Ref.86) fueron los primeros en estudiar este efecto cuantitativamente por medio de métodos de Monte Carlo. Las ideas básicas concernientes a este mecanismo fueron desarrolladas analíticamente por Mayagoitia, Rojas y Kornhauser (Ref.58):

Los enlaces tienen la oportunidad de llenarse por dos mecanismos. Se pueden llenar gracias a ellos mismos por medio de un menisco cilíndrico, y comportándose como capilares cilíndricos abiertos a ambos lados (tamaños de enlace $R \leq R_C/2$), o en el caso de que al menos uno de los sitios que los delimita se llene, la presencia de un menisco hemisférico en la extremidad del sitio lleno permite una condensación asistida que corresponde a cilindros abiertos a un solo lado (tamaños de enlace $R \leq R_C$).

Los sitios que tienen aún varios enlaces vacíos sufren de un efecto retardador, porque aún poseyendo un tamaño $R \leq R_C$, la falta de continuidad del menisco crítico (debido a las oquedades dejadas por los enlaces vacíos) impide el franco avance del menisco dentro de la

cavidad. Entonces, los requisitos simultáneos para la condensación en un sitio son: $R \leq R_C$ y poseer al menos $C - 1$ enlaces previamente llenos de condensado (las expresiones "cilindro abierto en una extremidad" y "cilindro abierto en ambas extremidades", ampliamente usadas en la literatura, permiten que los términos correspondientes para describir el estado de los sitios: "esfera abierta en un polo" y "esfera abierta en varios polos" sean empleados también).

El tratamiento general para la condensación capilar permite apreciar la influencia de la función :

- **tratamiento de sitios.** Todos los sitios mayores a R_C están libres de condensado, mientras que la evaluación del grado de llenado, $\theta_S(R)$, en número de elementos, de los sitios de tamaño R , en el caso $R \leq R_C$ es compleja. La probabilidad de que un enlace unido a un sitio de tamaño R_S esté lleno con condensado capilar es:

$$I(R_S) = \int_0^{R_S} \theta_B(R_B) \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B \quad (9)$$

Entonces la probabilidad de tener un sitio con sus C enlaces llenos es I^C , mientras que la correspondiente a $C - 1$ enlaces llenos y el restante vacío es $C I^{(C-1)}(1 - I)$, puesto que al ser irrelevante la identidad del sitio vacío existen C configuraciones posibles. Consecuentemente:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} I^C + C I^{(C-1)}(1 - I) & R \leq R_C \\ 0 & R > R_C \end{cases} \quad \text{para} \quad (10)$$

- **tratamiento de enlaces.** Todos los enlaces de tamaño $R_C/2$ o menor se llenan independientemente; aquéllos mayores que R_C están llenos; los de tamaño intermedio pueden ser ayudados por sus vecinos para condensar. Considérese un sitio unido a un enlaces de tamaño R_B . Sin tomar en cuenta el estado de ese enlace especial, la probabilidad de que los restantes $C - 1$ enlaces estén llenos (el enlace especial siendo distinguible, hay una sola configuración posible) es I^{C-1} .

La probabilidad de llenado para este sitio (es decir, de tener un tamaño $R_S \leq R_C$ y esos $C-1$ enlaces llenos) es:

$$J(R_B) = \int_{R_B}^{R_C} I(R_S)^{(C-1)} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (11)$$

La probabilidad de que al menos uno de los dos sitios delimitantes del enlace en cuestión esté lleno es $1 - (1 - J)^2$. Entonces el grado de llenado de los enlaces de acuerdo a su tamaño es:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C/2 \\ 1 - (1 - J)^2 & R_C/2 < R \leq R_C \\ 0 & R > R_C \end{cases} \quad (12)$$

A partir de estas informaciones se construye el **diagrama de complexión de dominios** (ver sección 1.4). Algunos ejemplos de éste se muestran en la Figura 4 (Ref.76) para la condensación capilar. De allí, y por medio de la ecuación (3) se puede predecir la curva límite ascendente.

Al intentar simplificar las relaciones anteriores, se encontró que las estructuras porosas se pueden clasificar, al menos con respecto al proceso particular que se está tratando, en cinco tipos. Esta clasificación tiene su base en la posición relativa que guardan entre sí las funciones de distribución del tamaño de sitios y enlaces. En la Figura 3 se presenta esquemáticamente dicha clasificación (Ref.76). Muy brevemente se comentará el comportamiento de cada uno de los tipos durante la condensación capilar, pero los ejemplos concretos de materiales correspondientes a cada tipo se ejemplificarán más adelante, en esta misma sección.

El tipo I posee distribuciones muy alejadas: el sitio más pequeño (ss) es más de dos veces mayor que el enlace más grande (bb). El diagrama de complexión de dominios (Figura 4.(a).) muestra que primeramente se llenan todos los enlaces y solamente después se llenan todos los sitios, independientemente.

El tipo II corresponde a la situación general de translape ce ro. Las distribuciones no son tan lejanas, entonces aparecen los fenó menos cooperativos ya expuestos en esta sección (Figura 4.(b).).

El tipo III posee distribuciones estrechas y no translapadas, de tal manera que el sitio más grande (bs) es menos de dos veces más grande que el enlace más pequeño (sb). Las interacciones durante la condensación son muy intensas, debido a que cuando los primeros en laces comienzan a llenarse, todos los sitios ya se encuentran en un estado de sobresaturación (todos ellos tienen un tamaño menor al del radio crítico). Figura 4.(c).

El tipo IV corresponde a un estado intermedio de translape que provoca correlaciones de tamaño de los elementos. En virtud del efec to segregador de tamaños, las interacciones durante la condensación disminuyen en intensidad, al mismo tiempo que la relación de sitios llenos a enlaces llenos aumenta a lo largo del proceso, debido a que el tamaño de un sitio se va asemejando al de sus propios enlaces (Figura 4.(d).).

Finalmente, el tipo V corresponde al límite de translape total. El efecto de segregación de tamaños es completo, y cada dominio homo tático se llena independientemente de los demás, según el tamaño que le caracteriza (Figura 4.(e).).

El mecanismo de evaporación capilar a partir de una condición previa de saturación total fué explicado cualitativamente por Everett (Ref.18) y Barker (Ref.71) (ver sección 1.4.). Las conclusiones de su estudio cuantitativo cuando se toma en cuenta la topología de la red (Ref.77) son: la importancia del fenómeno de **bloqueo**, consistente en que los elementos de reducido tamaño bloquean el pasaje de los meniscos líquido-vapor durante la evaporación, disminuye a medida que el translape de distribuciones del tamaño de sitios y enlaces aumenta. Para translape cero este fenómeno es intenso, presentándose solo diferencias cuantitativas entre los tipos I, II y III (el ancho del ciclo de histéresis decrece del tipo I al III). En el caso de transla pe intermedio (tipo IV) las interacciones durante la evaporación son

menos importantes, ya que el vapor encuentra caminos preferenciales constituidos por sitios y enlaces de gran tamaño, reunidos debido al efecto de segregación de tamaños, que facilitan su invasión. Cuando el translape es completo (tipo V), los efectos de bloqueo desaparecen totalmente, y la curva límite descendente revela de manera directa la distribución del tamaño de poros del material. Consecuentemente, sería igualmente erróneo el ignorar los aspectos de bloqueo para ciclos de histéresis anchos, que incorporar indiscriminadamente el tratamiento de este fenómeno en el caso de ciclos de histéresis estrechos.

La Figura 5 presenta diagramas de complejión de dominios correspondientes a estados intermedios de la curva límite descendente, para los diversos tipos de estructuras porosas, mientras que la Figura 6 se refiere a un proceso de barrido primario descendente. El tratamiento analítico de las curvas límites y de barrido ha puesto de manifiesto la importancia de la función topológica (Ref.76,77).

Es importante mencionar ahora algunos materiales porosos concretos, para ejemplificar cada tipo de las estructuras que forman la clasificación antes señalada.

Las estructuras correspondientes al tipo I podrían resultar como consecuencia de una reacción topoquímica en sólidos bien consolidados: primero los productos gaseosos son atrapados y forman grandes huecos (los sitios). Solamente después de fallar la resistencia mecánica del sólido los gases pueden formar pasajes estrechos (los enlaces) para escapar. El producto de la deshidratación térmica de la Gibsita a 205°C (Ref.87,88) es un raro ejemplo de materiales del tipo I. Su ciclo de histéresis de adsorción de nitrógeno a 76°K es extremadamente ancho, y la curva límite ascendente sube apreciablemente solo a presiones relativas superiores a 0.95, mientras que la curva límite descendente es horizontal hasta una presión relativa de 0.8, en donde se inicia un descenso brusco. El volumen de los enlaces parece despreciable.

Las estructuras del tipo II son naturalmente menos inusuales que

las anteriores. Su ciclo de histéresis, todavía muy ancho, corresponde al tipo E en la clasificación de de Boer (Ref.89). Algunos ejemplos son los ciclos de nitrógeno sobre dos catalizadores vírgenes de silice-alúmina; glóbulos Socony para cracking catalítico térmico; y microesferas Aerocat, estudiados por Ries (Ref.90), los ciclos de xenon y kriptón en vidrios porosos, analizados en detalle por Brown (Ref.91), Blakeney-Edwards (Ref.92) y Everett (Ref.93), y el ciclo de nitrógeno en óxido de torio parcialmente sinterizado, presentado por Wall y Brown (Ref.94). Como los tamaños de los sitios son intermedios, la capa adsorbida contribuye marcadamente al carácter inclinado de la curva límite ascendente. La curva límite descendente exhibe una meseta antes de caer abruptamente a una presión relativa baja, indicando inequívocamente (aún considerando efectos de red (Ref.94), así como la falla mecánica del condensado capilar (Ref.95-97)), enlaces de pequeñas dimensiones.

Como ejemplo de una familia de estructuras que corresponden al tipo III se puede mencionar el empaquetamiento casi perfecto de esferas monodispersas. Everett y Rojas (Ref.98) prepararon y estudiaron por adsorción de benceno y microscopía de barrido, varios productos de la polimerización en dispersión del acrilonitrilo, seguida de secado a velocidad muy reducida y subsecuente quemado. El carbón globular así obtenido produce ciclos de histéresis estrechos, y ambas curvas límite son muy verticales. La curva límite descendente presenta una parte horizontal inicial debido al bloqueo durante la evaporación.

A diferencia de los tipos I, y sobre todo el III, los materiales que pertenecen al tipo IV no son preparados cuidadosamente en el laboratorio, en condiciones controladas. Son más bien materiales groseros, los más representados en la naturaleza y en la industria. Se pueden mencionar los materiales globulares de empaquetamientos desordenados: geles comerciales como sílice Aerogel S (Ref.90), alúmina activada Harshaw (Ref.90), y alúmina activada Rhone-Poulenc SCS-100 (Ref. 72). En ciertas circunstancias la sinterización parece acrecentar el translape: varios productos correspondientes originalmente al tipo II

se transforman en tipo IV después de un fuerte tratamiento, como los geles de sílice dopados con iones alcalinos o alcalinotérreos y calentados a 150°C a presión atmosférica para secar, presentados por Mouguey y colaboradores (Ref.99), microesferas de sílice-alúmina Aerocat, tratadas con vapor (Ref.90), y catalizador de cracking Diakel, de Davison, usado (Ref.90).

No es posible mencionar un caso de material que corresponda al tipo V, el cual tal vez deba ser considerado como un límite. Sin embargo recientemente, se ha observado que la forma de los ciclos de histéresis de nitrógeno sobre una sílice conteniendo una pequeña proporción de cromo, preparada por un procedimiento novedoso sol-gel, por Lomas y Campero (Ref.100) parecen presentar las propiedades correspondientes a un material del tipo V de esta clasificación. Allí parece haber solamente "histéresis de poro" (relacionada a las diferencias en las condiciones de transición vapor líquido en meniscos cilíndricos, y líquido-vapor en meniscos hemisféricos), y la "histéresis de red" (provocada por fenómenos cooperativos en la red) es nula.

2.4.- Penetración y retracción del mercurio.

El tratamiento de este proceso capilar se complica significativamente debido a que el ángulo de contacto del mercurio, β , exhibe un valor intermedio dado (cercano a 140°).

Si un menisco de mercurio de radio medio de curvatura R_M está en equilibrio mecánico con su vapor residual (de presión despreciable), adopta una presión de equilibrio, P , dada por la relación de Laplace (Ref.101):

$$P = 2 \gamma / R_M \quad (13)$$

Si dicho menisco está contenido dentro de un poro de simetría radial, cuenta tenida del ángulo de contacto que establece el mercurio con la pared, se tiene la siguiente relación geométrica:

$$R / R_M = - \cos (\beta - \alpha) \quad (14)$$

en donde R y α son, respectivamente, el radio local y el ángulo de inclinación local de la pared, considerados al nivel de la línea de tensión que separa las fases sólida-líquida-vapor residual. Esta relación es muy importante, porque los poros ciertamente exhiben variaciones de sección a lo largo de su profundidad. Abandonar la simetría radial haría al modelo de penetración intratable.

Combinando las dos expresiones anteriores, se obtiene el radio crítico de penetración, R_C , de tal manera que, en principio, las regiones de la estructura porosa correspondientes a un radio $R \geq R_C$ están penetradas a una presión P , mientras que aquéllas con un radio $R < R_C$ no pueden ser alcanzadas por el mercurio a dicha presión:

$$R_C = - 2 \gamma \cos (\beta - \alpha) / P \quad (15)$$

Laplace (Ref.102) fué el primero en considerar poros cónicos (en relación a la ascensión capilar). Broekhoff (Ref.103) analizó la influencia de γ para poros cónicos convergentes y divergentes alternados, ya para la penetración y retracción del mercurio. Cebeci (Ref. 104) estudió las geometrías cónica y esférica en relación a estos mismos fenómenos, mientras que Mayagoitia, Zgrablich y Reyes (Ref.60, 105) desarrollaron un modelo en el cual el radio varía a lo largo del poro según una función circular con atenuación. Este último modelo es mucho más general que los anteriores. La curva de penetración de uno de tales poros, es decir, la representación del volumen penetrado en función de P , exhibe ramas alternadas de pendientes positiva y negativa: las ramas de pendiente negativa están asociadas a una compresibilidad isotérmica negativa, y corresponden entonces a equilibrios inestables. Esto provoca que las curvas ascendentes y descendentes efectúen saltos a P constante para pasar de una rama estable a la siguiente, dándose así el fenómeno de histéresis. Dos resultados se pueden mencionar de este estudio: la presión umbral para penetrar

una estrechez puede exceder hasta en 45 % el valor calculado simplemente considerando el radio de la sección más estrecha y $\alpha = 0$, es decir, aplicando simplemente la relación de Washburn (Ref.49); y, en el momento de la retracción, se puede formar un menisco plano que frene el proceso, pues un desplazamiento ulterior de dicho menisco provocaría una curvatura negativa de éste, asociada a un estado de tensión del fluido. Ahora bien, en las condiciones de trabajo de un porosímetro normal, no hay manera de provocar dicho estado de tensión (o presión negativa) y por lo tanto cierta cantidad de mercurio permanece dentro del poro. El estado de presión negativa ha sido comprobado experimentalmente por Mayagoitia, Zgrablich y Reyes (Ref.60,105).

En un modelo de red porosa es ciertamente difícil y tal vez in necesario considerar la variación de sección que experimenta cada u no de los capilares: es más importante introducir la alternancia de sitios y enlaces formando una red dotada de cierta conectividad. Sin embargo, los efectos señalados anteriormente deberán reaparecer in dispensablemente en el nuevo modelo, aunados tal vez a nuevos efectos provocados por la red en sí.

En el perímetro que interconecta un cilindro (enlace) y una es fera (sitio) huecos, se producen dichos efectos, en virtud de la "canto taxis" (en este caso, variación de la curvatura del menisco mientras la línea de tensión que separa las tres fases sólido-mercurio-vapor residual permanece anclada sobre el perímetro, en virtud de la discon tinuidad de curvatura de la superficie en dicha región, y obedeciendo a la necesidad de ajustar el ángulo de contacto a la nueva superfi cie por la que se va a deslizar el mercurio):

- un menisco dentro de un enlace de tamaño R_B invade un sitio vacío solo después de adquirir su radio máximo de curvatura posible, que coincide con R_B , es decir que la presión de permeación del enlace debe excederse en $1/\cos \beta$, algo así como en un 30 %, y
- un menisco retrocediendo hacia un sitio lleno de mercurio no pue de acceder a éste si la presión del mercurio no adquiere valores ne gativos, es decir, si dicho menisco no invierte su curvatura.

Las intersecciones de elementos representan así zonas de alta variación de curvatura, tanto para la superficie sólida como para los meniscos, y es allí donde se reencuentran los efectos de "rugosidad".

Everett (Ref.106) señala que para abordar convenientemente el estudio de todo proceso capilar, se deben seguir dos niveles sucesivos: el estudio a nivel de un "poro", y el estudio a nivel de la red global. Al analizar en detalle lo que ocurre por ejemplo con un menisco de mercurio (otro ejemplo lo constituyen los requisitos para la condensación capilar dentro de un sitio, presentados en la sección anterior) se descubre un nivel intermedio, de una necesidad absoluta a considerar: el estudio a nivel de "multiplex" (esto es, un sitio y sus enlaces), que permite visualizar la interacción de meniscos (coalescencia, barreras adicionales para el desplazamiento dentro de un sitio debido a enlaces vacíos). (Ref.61,107).

Los requisitos de continuidad de la fase líquida durante la penetración han podido ser analizados satisfactoriamente (Ref.61,78,79). El mecanismo de la retracción es más complicado: en virtud de la disminución local de la presión del mercurio, se generan configuraciones unduloidales dentro de los enlaces que conducen eventualmente a una desconexión de la fase líquida, con aparición de gotas aisladas de mercurio que de ninguna manera pueden ya retraerse. Esto constituye una explicación complementaria del fenómeno de retención mencionado más arriba (Ref.61). Dicho rompimiento es similar al observado experimentalmente por Lenormand (Ref.108) en el caso del desplazamiento inmiscible.

Ancona (Ref.109,110) analizó la ecuación de movimiento de un menisco de mercurio en poros de sección cambiante. Dicho movimiento es sub-amortiguado, lo que permite que en ciertas condiciones el mercurio atravesase capilares que por su pequeñez y dada una cierta presión en la fuente externa de mercurio, no deberían ser penetrados. Lo que ocurre es que una gran parte de la energía cinética que el fluido gana al acelerarse durante el salto relativo a los equili-

brios inestables (las secciones de pendiente positiva en la curva de penetración) se transforma en energía de presión en la boca de un enlace, y la presión local de penetración en un cierto capilar es entonces mayor en ese instante que la presión de la fuente externa, pudiendo atravesar el líquido dicho enlace. Una vez franqueado este obstáculo el menisco se puede acelerar nuevamente en cavidades posteriores. Este "efecto túnel" muestra la importancia del comportamiento dinámico sobre este proceso capilar.

La porosimetría de penetración del mercurio se basa en efectos que no pueden explicarse solamente en base a modelos primitivos de la estructura porosa (Ref.111) o solamente gracias a la histéresis del ángulo de contacto (Ref.112). Es necesario analizar lo que los meniscos hacen en realidad dentro de la estructura. Las pretendidas coincidencias entre las curvas experimentales y ciertos cálculos sencillos, analíticos o digitales, deben revisarse cuidadosamente.

CAPITULO 3

A V A N C E S E N L A D E S C R I P C I O N
P R O B A B I L I S T I C A
D E L O S M E D I O S P O R O S O S

3.1.- Un método particular de establecer correlaciones topológicas del tamaño de elementos.

En los últimos cuatro años, después de la aparición de la teoría de elementos correlacionados topológicamente (Ref.73), se ha podido progresar substancialmente en la comprensión de la morfología que los materiales porosos pueden exhibir, así como en su descripción estadística en base a un modelo riguroso y claro. Esto se ha logrado en gran medida debido a una retroalimentación a partir de los resultados obtenidos con métodos de Monte Carlo. Pero también se constató, después de una gran cantidad de trabajo, que los métodos de Monte Carlo requieren, en este campo, de una base probabilística considerable. La teoría original se reveló insuficiente, y fué entonces como la interacción del trabajo analítico con el digital condujo naturalmente a un avance en la descripción probabilística, que es el que se presenta en este capítulo (Ref.113).

No es sino hasta hace poco que la **SEGUNDA LEY** de autoconsistencia ha sido enunciada de una manera satisfactoria (Ref.113):

$$\phi(R_S, R_B) < \begin{cases} \geq 0 \\ 0 \end{cases} \quad \text{para} \quad \begin{cases} R_S \geq R_B \\ R_S < R_B \end{cases} \quad (16)$$

habiéndose incurrido anteriormente en el error de imponer a ϕ una sola expresión posible, correspondiente a la ecuación (6). En efecto, una vez establecida la doble función de distribución del tamaño de sitios y enlaces - exhibiendo un cierto grado de traslape - en gene

ral es posible distribuir los tamaños de estos elementos en una in finidad de maneras, sin violar el Principio de Construcción (otras muchas maneras están prohibidas, al no acatar dicho principio). Por con siguiente ϕ puede adoptar una variedad de formas matemáticas. Este punto será tratado en la siguiente sección. Por el momento es necesario aclarar primero la naturaleza del método de asignación de elementos de una clase a aquéllos del otro tipo (enlaces a sitios o viceversa) que condujo a Mayagoitia y Kornhauser (Ref.72,73) a proponer la expresión (6). Esta deducción ha aparecido escasamente en la literatura, y se ha expuesto hasta ahora de manera obscura y ambigua.

Este método particular de conectar, a cada sitio, sus C medios enlaces, consiste en lo siguiente: se consideran primero los sitios de tamaño menor, y entonces se asigna a ellos un conjunto de medios enlaces, cada uno de ellos pudiendo adoptar un tamaño al azar, aunque restringido a la condición impuesta por el Principio de Construcción, y de acuerdo a la distribución disponible de enlaces. Si la Primera Ley ha sido obedecida, el procedimiento anterior siempre es posible, porque los enlaces más pequeños todavía no han sido asignados a ningún sitio. El procedimiento continúa de tal forma que se van gastando los sitios, de tamaño cada vez mayor.

Un estadio intermedio de tal proceso de conexión se representa esquemáticamente en la Figura 7. Los medios enlaces gastados (área a') han sido ya asignados a los sitios más pequeños (área a). Ciertos medios enlaces de tamaño menor que R_S (área b'), escogidos totalmente al azar de entre la fracción disponible (área c'), se asignan a los sitios de tamaño comprendido entre R_S y $R_S + dR_S$ (área b). Como las curvas de distribución del tamaño de los elementos están normalizadas, se dan las siguientes igualdades:

$$a = a' = S(R_S) \quad (17)$$

$$b = b' = F_S(R_S) dR_S = dS(R_S) \quad (18)$$

$$c = 1 - B(R_S) \quad (19)$$

y:

$$c' = B(R_S) - S(R_S) \quad (20)$$

La densidad de probabilidad condicional de encontrar, para un sitio de un tamaño previamente establecido R_S , uno de sus enlaces, cuya identidad ha sido de antemano fijada, el tamaño R_B , es, de acuerdo con (5):

$$F(R_B/R_S) = F(R_S \cap R_B)/F_S(R_S) = F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) \quad (21)$$

Los medios enlaces de un tamaño dado R_B se están progresivamente gastando (conectando a sitios) a medida que sitios cada vez más grandes (a partir de aquéllos de tamaño R_B) los están requiriendo. La "función de gasto de enlaces" de tamaño R_B que han conectado sitios de tamaño comprendido entre R_B y R_S , $\phi(R_B, R_S)$, crece diferencialmente a lo largo del proceso de conexión, de acuerdo a dos factores: (i) la fracción diferencial de nuevos sitios que se están conectando actualmente, $dS(R_S)$, y (ii) el requisito de que esos sitios posean en realidad medios enlaces de tamaño R_B :

$$d\phi(R_B, R_S) = F(R_B/R_S) dS(R_S) = F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) dS(R_S) \quad (22)$$

La fracción de medios enlaces gastados, de todos los tamaños permitidos, para sitios de tamaño comprendido entre R_S y $R_S + dR_S$ es una cantidad diferencial, que se obtiene realizando una integración de $d\phi$ a lo largo de R_B , a R_S constante. De (7) y (22) se llega a:

$$b' = \int_0^{R_S} d\phi dR_B = dS(R_S) \quad (23)$$

Durante un intervalo diferencial en el proceso de conexión, la relación entre la fracción de medios enlaces $d\phi$ (todos teniendo un tamaño específico R_B), y la fracción total de enlaces $dS(R_S)$ (que corresponde a todos los tamaños permitidos de enlace), ambos asignados a sitios de tamaño R_S , es idéntica a la relación entre la fracción de enla-

ces disponibles de tamaño R_B (aquellos que todavía no han sido asignados a ningún sitio), $F_B(R_B) - \phi(R_B, R_S)$, y la fracción de todos los enlaces disponibles de todos los tamaños permitidos (menores o iguales a R_S), $B(R_S) - S(R_S)$:

$$\frac{d\phi(R_B, R_S)}{dS(R_S)} = \frac{F_B(R_B) - \phi(R_B, R_S)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (24)$$

Esta expresión puede ser integrada, manteniendo R_B constante, entre los siguientes límites: al principio de la asignación de medios enlaces de tamaño R_B , los sitios que están siendo conectados tienen un tamaño R_B y en ese instante $\phi = 0$. El proceso continúa hasta cierto punto caracterizado por las condiciones $R_S \geq R_B$ y $0 < \phi < F_B(R_B)$. Como R_B se ha mantenido constante, $F_B(R_B)$ también está fijo. La integración conduce a:

$$\phi(R_B, R_S) = F_B(R_B) \left[1 - \exp - \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S} \right] \quad (25)$$

A partir de (22), (24) y (25) se puede obtener la expresión final para ϕ , que corresponde a (6).

Ahora se puede apreciar la característica esencial del procedimiento propuesto por Mayagoitia y Kornhauser (Ref.73), expresada en la ecuación (24): la elección de los tamaños de los medios enlaces, para un tamaño de sitio cualquiera, ha sido realizada con el máximo de aleatoriedad posible. Sin embargo, este es un máximo condicionado, aunque únicamente por el Principio de Construcción.

No parece existir otro procedimiento que introduzca más aleatoriedad que el anterior, pero es posible reducir, y en un grado muy apreciable, este carácter aleatorio. En la siguiente sección se proponen métodos que conducen a correlaciones topológicas más fuertes.

3.2.- Procedimientos alternativos de conexión de elementos.

Además del acatamiento del Principio de Construcción, dos requisitos se hacen evidentes a partir de las últimas relaciones obtenidas, para formar redes autoconsistentes. Primeramente:

$$d\delta \geq 0 \quad (26)$$

ya que en todo procedimiento de asignación de medios enlaces a sitios que cambian progresivamente de tamaño, y en donde los sitios de un tamaño dado son conectados y después ya no se les vuelve a considerar, dichos sitios no pueden ser ulteriormente desprovistos de sus medios enlaces, y

$$0 \leq \delta \leq F_B(R_B) \quad (27)$$

requisito que proviene de la conservación del número de elementos.

Es tomando en cuenta estas consideraciones, y a partir de modificaciones a la expresión (24), que se puede restringir convenientemente (con cierta simplicidad matemática) el grado de aleatoriedad. Dos procedimientos se proponen como ejemplo:

- introducir una función moduladora, ξ , que dé preferencia a ciertos tamaños de elementos durante la asignación (siempre respetando la disponibilidad de enlaces, es decir, obedeciendo (26) y (27), lo cual se logra al conservar el cociente en el segundo miembro):

$$\frac{d\delta}{dS} = \frac{F_B - \delta}{B - S} \cdot \xi(R_S, R_B) \quad (28)$$

La función moduladora debe satisfacer la igualdad contenida en (23):

$$\int_0^{R_S} \frac{F_B - \delta}{B(R_S) - S(R_S)} \xi dR_B = 1 \quad (29)$$

Esta expresión se puede poner como:

$$\int_0^1 \xi(x) dx = 1 \quad (30)$$

en donde x es entonces:

$$x = \frac{B(R_B) - \int_0^{R_B} \delta dR}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (31)$$

Se puede proponer una forma para ξ , que cumple la propiedad establecida en (30):

$$\xi(x) = 1 + A \cos(\pi x) \quad (32)$$

siendo $0 \leq A \leq 1$. Además de la anterior, otras muchas funciones son aceptables. Finalmente, la nueva expresión de ϕ resulta:

$$\phi_\xi = \frac{\xi \exp \left\{ - \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \xi \frac{dS}{B - S} \right\}}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (33)$$

- prohibir que los sitios de tamaño R_S o menores posean enlaces de tamaño $R_S - \delta$ o mayores, en donde δ es una constante positiva. Esto equivale a un retardo en la asignación de enlaces a los sitios. La ecuación (24) se modifica en:

$$\frac{d\delta}{dS} = \frac{F_B - \delta}{B(R_S - \delta) - S(R_S)} \quad (34)$$

Este procedimiento especial modifica también la restricción impuesta en (4):

$$B(R - \delta) \geq S(R) \quad \text{para todo } R \quad (35)$$

ϕ resulta ser para este caso:

$$\phi_{\delta} = \frac{\exp \left\{ - \int_{S(R_B - \delta)}^{S(R_S)} \frac{dS(R)}{B(R - \delta) - S(R)} \right\}}{B(R_S - \delta) - S(R_S)} \quad (36)$$

La posibilidad de establecer correlaciones de muy diversa naturaleza matemática conduce al problema de la **VEROSIMILITUD** de los diferentes modelos posibles de red, es decir, de la propiedad con la que una cierta expresión de ϕ representa las características morfológicas más reales de un sólido poroso real.

Aún con un traslape de distribuciones nulo, un cierto grado de relaciones entre el tamaño de elementos vecinos podría presentarse para un material particular, debido a los procesos especiales, de naturaleza fisico-química, que hubiesen conducido a su génesis y modificación. Algunos de estos procesos se han citado como ejemplos en la sección 1.2. Un análisis mecánico que tomase en cuenta las fuerzas y los efectos de diversa naturaleza (volumétricas, interfaciales, etc.) interviniendo en dichos procesos parece, por el momento, inaccesible.

En el caso de un grado de traslape considerable, un grado mínimo de correlaciones debe presentarse obligatoriamente para formar una red tococonsistente, y cuando el traslape llega a ser casi completo, emerge la correlación absoluta entre los tamaños de los elementos vecinos.

El tipo de correlaciones mínimas es el que se desarrolla en la presentación, y se supone que están presentes en toda clase de materiales porosos exhibiendo traslape de distribuciones solo que en esta sección se han presentado dos métodos por medio de los cuales se pueden introducir correlaciones extra. Surge naturalmente el problema de decidir (ante la imposibilidad de realizar un análisis mecánico de la génesis y modificación de un material real concreto) hasta qué punto las correlaciones extra deben ser tomadas en cuenta.

En un arreglo de elementos en donde las distribuciones de tamaño son mantenidas constantes, se pueden obtener infinitas configuraciones al permutar sitios y enlaces que poseen un tamaño dado. Esta operación imaginaria conduce de manera directa a plantear el problema en términos de un conjunto microcanónico, poseyendo los parámetros ambientales siguientes: número de elementos de cada clase; volumen de cada elemento y de la matriz sólida; y energía del sistema poroso, que exhiben los mismos valores para cada configuración imaginaria permitida. Estas configuraciones se pueden agrupar en diversos subconjuntos, cada uno de ellos correspondiendo a una naturaleza diferente para ϕ . Si se adopta la hipótesis de que cualquiera de las configuraciones permitidas es igualmente probable (segundo postulado de la mecánica estadística para el conjunto microcanónico), entonces el subconjunto que posea mayor número de representaciones diferentes (usualmente es desproporcionado en dichas representaciones frente a los demás conjuntos) reproduce con mucha fidelidad las propiedades del conjunto total.

El número de configuraciones posibles decrece al imponer restricciones topológicas como las desarrolladas en esta sección. La morfología más esperada, que corresponderá a una red **VEROSINIL**, es entonces aquella correspondiente a $\xi = 1$, o $\delta = 0$, por ejemplo, lo cual permite el mayor grado de aleatoriedad. Se concluye que la expresión original de ϕ , dada en la ecuación (6), es la que permite establecer un modelo de red porosa verosímil.

Para lograr la máxima aleatoriedad posible, este carácter aleatorio debe ser compartido equitativamente entre sitios y enlaces. La relación (6) permite apreciar dicha equidad. Cualquier desviación de esta situación conduce a una nueva restricción, y provoca un descenso de la aleatoriedad global.

Es por esta razón que es impropio concebir una red de traslape considerable en la cual los tamaños de los enlaces son escogidos totalmente al azar, como se hace por ejemplo en los modelos consistentes en cilindros huecos conectados al azar (Ref. 113). En ese caso los si-

tios, que en dichos modelos son ignorados, poseerían correlaciones extremas que ocasionan que las redes sean muy improbables de existir.

En conclusión, la expresión original de ϕ correspondiente a la ecuación (6) es:

- la más verosímil,
 - la que posee la expresión más sencilla, únicamente en función de las propiedades de la doble distribución, y
 - la que permite la transformación más sencilla posible entre $F(R_B/R_S)$ y $F(R_S/R_B)$,
- y será la que desde ahora se considerará exclusivamente.

3.3.- Propiedades de la función ϕ .

Como se señaló en la sección 2.2., en una red correlacionada, una vez que se ha identificado un sitio de tamaño R_S , la densidad de probabilidad del tamaño R_B para uno de sus enlaces, previamente seleccionado, ya no es más la densidad de probabilidad global $F_B(R_B)$, sino una densidad nueva $F_B(R_B)\phi(R_S, R_B)$. Consecuentemente, la probabilidad de encontrar, unido a un sitio de tamaño R_S , un enlace específico de tamaño comprendido entre 0 y $R \leq R_S$ es:

$$P(0 \leq R_B \leq R/R_S) = \int_0^R \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B \quad (37)$$

Para evaluar esta integral, se substituye ϕ por el último miembro de (6) y se considera:

$$d x = \frac{F_B(R_B) dR_B}{B(R_B) - S(R_B)} = \frac{dB(R_B)}{B(R_B) - S(R_B)} \quad (38)$$

la integral en términos de x permite finalmente encontrar:

$$\int_0^R \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B = \exp \left\{ - \int_{B(R)}^{B(R_S)} \frac{dB}{B - S} \right\} \quad (39)$$

Igualmente, la probabilidad $P(R \leq R_S \leq \infty / R_B)$ se evalúa por un procedimiento totalmente simétrico:

$$\int_R^\infty \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S = \exp \left\{ - \int_{S(R_B)}^{S(R)} \frac{dS}{B - S} \right\} \quad (40)$$

Si en (39) se hace $R = R_S$ y en (40) se toma $R = R_B$, se prueba la ecuación (7).

ϕ es de tal naturaleza que permite las siguientes transformaciones fácilmente comprobables, siempre y cuando se tome de (6) la expresión alternativa adecuada:

$$\phi(R_S, R_B') = \phi(R_S, R_B) \exp \left\{ - \int_{S(R_B')}^{S(R_B)} \frac{dS}{B - S} \right\} \quad (41)$$

y:

$$\phi(R_S', R_B) = \phi(R_S, R_B) \exp \left\{ - \int_{B(R_S)}^{B(R_S')} \frac{dB}{B - S} \right\} \quad (42)$$

Ya no es posible encontrar una solución analítica general para las integrales que aparecen en el segundo miembro de las ecuaciones anteriores, cuenta tenida de la enorme variedad de formas que la doble distribución del tamaño de elementos puede presentar. Sin embargo, los resultados contenidos en esta sección permiten, ya sea directamente o bien aplicados a otras expresiones relativas a elementos

múltiplemente conectados, una simplificación y un aumento de precisión considerables en los métodos de cálculo numérico.

3.4.- Formación de la red porosa.

Una vez que a todo sitio se han asignado C medios enlaces de acuerdo al procedimiento indicado en la sección 3.1., es posible ahora visualizar de qué manera dichos "bloques" pueden ser unidos para formar una red de conectividad C .

A primera vista la formación de una red correlacionada reviste una complejidad inmensa, si se consideran los siguientes puntos:

- los sitios son intercambiables en gran medida,
- cada sitio puede orientar sus C medios enlaces de un número de maneras que depende de C y de la simetría de las conexiones, pero que puede sobrepasar considerablemente la cantidad C ,
- se debe formar una infinidad de cadenas cerradas de elementos, y todas estas situaciones deben reflejar las propiedades estadísticas relativas a la correlación adecuada. Este problema recuerda al del "cubo mágico". Sin embargo, sólo se prestará atención a la siguiente restricción, que es la primera consideración que surge naturalmente cuando se intenta unir los bloques: todo par de sitios que se transforman en primeros vecinos debe estar unido a través de medios enlaces que posean el mismo tamaño de manera a formar un solo enlace, ya que se ha supuesto que todo enlace tiene un solo tamaño característico*. De acuerdo a esta condición la densidad de probabilidad de encontrar dos sitios de tamaño R_S y $R_{S'}$ unidos por un enlace de tamaño R_B es:

$$F(R_S \cap R_B \cap R_{S'}) = F_S(R_S) \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) \phi(R_{S'}, R_B) F_S(R_{S'}) \quad (43)$$

* aunque es posible concebir una estadística, más complicada, en donde los enlaces puedan ser conos, y no solamente cilindros. Esto constituiría una generalización del modelo aquí desarrollado.

Si el tamaño del enlace es indiferente, la densidad de probabilidad del evento conjunto de hallar un sitio de tamaño comprendido entre R_S y $R_S + dR_S$, y otro sitio inmediatamente contiguo de tamaño comprendido entre $R_{S'}$ y $R_{S'} + dR_{S'}$, unidos por un enlace de cualquier tamaño apropiado es:

$$F(R_S \cap R_{S'}) = F_S(R_S) F_S(R_{S'}) \phi(R_S, R_{S'}) \quad (44)$$

en donde:

$$\phi(R_S, R_{S'}) = \int_0^{\infty} \phi(R_S, R_B) \phi(R_{S'}, R_B) F_B(R_B) dR_B \quad (45)$$

de tal manera que un sitio de un tamaño dado R_S ejerce una influencia sobre el tamaño de su primer vecino por medio de la siguiente función de distribución:

$$F(R_{S'}/R_S) = F_S(R_{S'}) \phi(R_S, R_{S'}) \quad (46)$$

siempre y cuando los tamaños de los C-1 sitios restantes, adyacentes al segundo sitio, no sean tomados en cuenta. Más detalles acerca de la configuración de la red serán presentados en el siguiente capítulo.

C A P I T U L O 4

DESARROLLO DE METODOS DE MONTE CARLO PARA EL ESTUDIO DE PROCESOS CAPILARES

1.- Métodos ingenuos para la construcción de redes porosas.

Los métodos de Monte Carlo se han usado intensamente, a partir del trabajo pionero de Fatt (Ref.114) en 1956, para analizar el curso de muchos procesos capilares en medios porosos. Entre los aspectos estudiados, se pueden mencionar sucintamente la invasión controlada de una fase que no moja al sólido, como en el caso de la evaporación capilar y la intrusión de mercurio (Ref.94); la morfología de las fases durante el desplazamiento inmiscible (Ref.108); el comportamiento de las fases atrapadas (Ref.115), y el flujo simultáneo de fluidos inmiscibles (Ref.116).

Dichos estudios han sido realizados meramente por métodos computacionales o bien por medio de micromodelos, es decir, redes físicas de poros que poseen una geometría controlada (Ref.108). En ambos casos, los tamaños de los elementos de la red son asignados aleatoriamente de acuerdo con distribuciones de tamaño previamente impuestas para poros y enlaces (muchos de los autores consideran sólo una de las distribuciones). Los principales objetivos que estas técnicas permiten alcanzar son la visualización de la morfología de las fases participantes, así como la obtención de resultados cuantitativos acerca de los comportamientos estáticos y dinámicos. Los micromodelos, en particular, permiten un conocimiento valioso acerca de la evolución de los fenómenos que separan las diversas fases (estabilidad, coalescencia, efectos de mojabilidad comparada), que debe ser tomada en cuenta para entender el proceso capilar en la red global.

En estos trabajos previos, las estructuras porosas han sido concebidas de una manera rudimentaria. Se han visualizado tres situaciones:

- Se asignan tamaños totalmente al azar a sitios y enlaces, pero evitando el traslape de las distribuciones del tamaño de estas dos clases de elementos, lo cual significa que el sitio más pequeño es más grande que el mayor enlace. Los resultados que pueden ser obtenidos para estas estructuras de traslape cero son desde luego limitados a este tipo, más bien escaso, de sólidos (ver sección 2.3.), por ejemplo vidrio poroso vycor o empaquetamientos perfectos de glóbulos sólidos monodispersos.

- Se consideran conjuntos de canales de una cierta sección transversal que se intersectan para formar la red. Dichos elementos juegan el papel de enlaces y se permite elegir sus tamaños totalmente al azar, mientras que no se consideran en absoluto las características de los sitios, que son simplemente los lugares de reunión de los enlaces. Estos medios deberían corresponder a una situación de traslape intenso, pero el carácter totalmente aleatorio de los enlaces es discordante con el efecto de segregación que domina cuando el traslape es considerable. Estos modelos son, de hecho, muy lejanos a la realidad (ver sección 3.2).

- Cuando se quiere simular medios que corresponden a un grado de traslape intermedio, como el tamaño de todo sitio debe ser mayor o al menos igual al de cualquiera de sus propios enlaces, se toma cuidado de respetar este principio de construcción. No está bien claro cómo los diversos autores proceden en este sentido (Ref. 117), puesto que no explicitan en sus trabajos el procedimiento preciso que siguen. En la literatura se ha minimizado en general el interés por los modelos realistas, bien desarrollados y autoconsistentes, de red porosa, y en cambio se presta toda la atención al desarrollo de los procesos capilares en sí (en redes porosas inadecuadas).

Se pueden concebir muchos métodos que permitan respetar el principio de construcción, y posibiliten así construir redes con cualquier grado de traslape. Algunos de ellos, que probablemente están siendo usados ingenuamente por los diversos autores (realmente si se quiere proponer un método simple no hay mucha elección posible, y las tres siguientes soluciones son las más inmediatas), son:

- Asignación totalmente aleatoria de tamaños para los sitios, seguida de una asignación de tamaños para los enlaces, tan aleatoria como sea posible, pero respetando el principio de construcción. Este método será denominado "FRS",
- Un procedimiento similar, pero en el cual son los enlaces los prioritarios, y su tamaño es totalmente aleatorio, lo cual se denominará método "FRB", y
- Una asignación de tamaños de acuerdo a una secuencia alternada de sitios y enlaces. En este caso el tamaño del o de los elementos previos limita la elección del tamaño del elemento siguiente. Esto constituye el método "ASB".

En todos estos métodos la distribución original de tamaños de elementos de una cierta clase, $F(R)$, permanece invariante, excepto que los tamaños impropios para los elementos posteriores son descartados en función del tamaño de los elementos anteriores, conduciendo esto a nuevas distribuciones efectivas, $F(R)$. Por ejemplo, en el método FRS la elección de un tamaño de enlace se efectúa tomando en cuenta el tamaño del sitio delimitante más pequeño, R_S , y entonces Ψ resulta ser:

$$\Psi = \begin{cases} \frac{1}{B(R_S)} & \text{para } R \leq R_S \\ 0 & \text{para } R > R_S \end{cases} \quad (47)$$

mientras que en el método FRB, la función Ψ que corresponde a un sitio cuyo enlace mayor posee un tamaño R_B es:

$$\Psi = \begin{cases} \frac{1}{1 - S(R_B)} & \text{para } R \geq R_B \\ 0 & \text{para } R < R_B \end{cases} \quad (48)$$

combinándose los procedimientos anteriores en el método ASB.

Las observaciones anteriores corresponden a un reconocimiento primario de la existencia de correlaciones topológicas de tamaño. Pero es evidente aún desde este mismo momento que introducen una distor-

sión en las distribuciones de tamaño de los elementos sometidos a obedecer el principio de construcción:enlaces en el método FRS y sitios en el FRB.En el método ASB la distorsión de las distribuciones debe,de alguna manera,ser compartida entre sitios y enlaces.

Claramente se deduce que los métodos FRS y FRB deben conducir a la construcción de redes dotadas de una homogeneidad notable a nivel de unas pocas decenas de elementos,tal vez,ya que los miembros de una clase dada (sitios en el método FRS,enlaces en el método FRB), exhiben todos valores de tamaño totalmente aleatorios.En realidad, esta homogeneidad no corresponde a estructuras con un grado de translape considerable,que deben poseer dominios alternados de notable extensión,constituídas ya sea de elementos grandes o pequeños agrupados.Esta morfología tiene a su vez una enorme influencia sobre la morfología de las fases que se enfrentan durante el desarrollo de un proceso capilar.Este punto es de central importancia.

4.2.- El método autoconsistente.

Para formar adecuadamente una estructura porosa,es indispensable considerar el desarrollo probabilístico que se ha realizado en los capítulos anteriores.A partir de éste,es posible proponer un método simple de construcción de redes porosas por medio de técnicas de Monte Carlo,que se denominará autoconsistente ("SC").

El desarrollo del método autoconsistente representó mucho esfuerzo,principalmente en el sentido de despojarlo de reminiscencias impropias de los métodos FRS,FRB y ASB.

Primeramente se instrumentó un procedimiento ab initio que puede ser considerado como la contrapartida digital del método probabilístico detallado en la sección 3.1.Este procedimiento parece ser totalmente impracticable.Posteriormente se trató de dotar a la red de una cierta periodicidad en cuanto a los tamaños de los elementos a lo largo de ésta.Desde el momento en que la función periódica propuesta es totalmente artificial (p.ej.,senoidal) esta técnica para incorporar en

cierto modo el efecto de segregación de tamaños se revela completamente empírica y cae en el otro extremo.

Es siguiendo de muy cerca el desarrollo probabilístico (Ref.118) que finalmente se pudo concebir el método autoconsistente (Ref.119).

Antes de detallar cómo son asignados los tamaños a los diversos elementos, es importante considerar la manera precisa en la cual estos elementos están unidos para formar la red.

La conectividad, C , o número de enlaces que emergen de cada sitio ha sido tomada en cuenta por los diversos autores. Pero esta ha sido casi la única apreciación que los mismos han tenido acerca de la topología de las redes. Además hay que tener presente la secuencia precisa de conexión de los elementos. Con el objeto de explicar este punto se presenta en la Figura 8 una red bidimensional regular muy simple, correspondiente a $C = 4$, en donde solamente algunos sitios de interés están representados. Se les denomina $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$; los enlaces que los unen recibirán los nombres $\alpha\beta, \beta\gamma, \dots$.

La Figura 8 permite observar claramente que existen dos tipos diferentes de sitios γ : los sitios del tipo γ_1 poseen solamente un sitio vecino de primer orden del tipo β , mientras que los sitios del tipo γ_2 poseen dos de éstos. En consecuencia su situación de conexión es muy diferente, de tal manera que, una vez que un sitio dado ha sido distinguido de entre todos los sitios de la red y se le asigna el tipo α , los sitios de tipo γ_1 y γ_2 ya no son más equivalentes. Lo mismo ocurre con los sitios de tipo $\delta, \epsilon, \zeta, \dots$. A pesar de que esta observación es evidente, los diversos análisis de procesos capilares en redes porosas no la incorporan (p.ej. Ksenshek, (Ref.113)).

Las correlaciones topológicas se establecen de manera jerárquica (desde los elementos más cercanos hasta los más lejanos). Si se impone el tamaño de α , éste influye sobre los tamaños de los 4 enlaces $\alpha\beta$, enseguida éstos condicionan los tamaños de los 4 sitios β , después de lo cual la influencia se desparrama jerárquicamente siempre hacia los elementos $\beta\gamma, \gamma, \gamma\delta, \dots$. Sobre la Figura 8 se aprecian las trayectorias de influencia que el sitio α desparrama sobre sus vecinos. Estas se-

cuencias deben ser respetadas cuidadosamente cuando la asignación de tamaños es efectuada. Este es un proceso markoviano, puesto que el tamaño de un elemento dado está condicionado solamente por el de sus vecinos inmediatamente adyacentes que lo preceden.

Con el objeto de mostrar la secuencia ordenada de asignación de tamaños se presenta el ejemplo de una red tridimensional cúbica simple cuya conectividad es 6. El tamaño de α (localizado en el vértice del arreglo) se impone de alguna manera. Se asignan tamaños para los elementos $\alpha\beta, \beta, \beta\gamma, \dots$ localizados en una primera línea, después de lo cual se determinan las líneas paralelas subsecuentes para formar el primer plano. Los planos siguientes se construyen de manera similar, iniciándose a partir de líneas colocadas inmediatamente arriba de la primera línea.

Cada elemento fija su tamaño a partir de una función de distribución modificada que contiene la información acerca del número y tamaño (p.ej.: $R_{B1}, R_{B2}, \dots$ o R_{S1}) de los primeros vecinos anteriormente fijados. Esta función de distribución tiene la forma:

$$\left. \begin{array}{ll} F_S \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) \dots & \text{para sitios} \\ F_B \phi(R_{S1}, R_B) & \text{para enlaces} \end{array} \right\} (49)$$

Nótese que todo enlace tiene un solo sitio vecino que condiciona su tamaño, mientras que el caso de los sitios es mucho más complicado.

Se genera un número al azar, RND, a partir de una distribución normalizada uniforme. Dicho número se hace corresponder con la función de distribución modificada pertinente en (49) de la siguiente manera:

- para los sitios de la primera línea en el primer plano, su tamaño R es obtenido por la siguiente relación:

$$RND = \int_{R_{B1}}^R \phi(R_S, R_{B1}) F_S(R_S) dR_S \quad (50)$$

- para los sitios de las demás líneas situados en el primer plano, así como para aquéllos sobre la primera línea en planos superiores,

ya que en estos casos, cada sitio colinda con dos enlaces cuyos valores han sido ya establecidos, se usa la siguiente ecuación:

$$RND = \frac{\int_{R_{B1}}^R \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) F_S(R_S) dR_S}{\int_{R_{B1}}^{\infty} \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) F_S(R_S) dR_S} \quad (51)$$

- en cambio, para los sitios internos del arreglo:

$$RND = \frac{\int_{R_{B1}}^R \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) \phi(R_S, R_{B3}) F_S(R_S) dR_S}{\int_{R_{B1}}^{\infty} \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) \phi(R_S, R_{B3}) F_S(R_S) dR_S} \quad (52)$$

R_{B1} ha sido considerado en la ecuaciones anteriores como el enlace de mayor tamaño dentro de los enlaces cuyos valores han sido ya asignados. Para los enlaces mismos, que solo están condicionados por el tamaño de un solo sitio, su tamaño R es calculado de la siguiente manera:

$$RND = \frac{\int_R^{R_{S1}} \phi(R_{S1}, R_B) F_B(R_B) dR_B}{\int_R^{R_{S1}} \phi(R_{S1}, R_B) F_B(R_B) dR_B} \quad (53)$$

El número de elementos del arreglo debe ser suficientemente grande como para obtener una representación estadística satisfactoria. Como se mostrará más adelante, esto depende del grado de traslape.

3.- Confrontación de métodos para la construcción de redes porosas.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades estadísticas más relevantes de varias redes originadas a partir de diferentes dobles distribuciones gaussianas, asociadas a diversos grados de translape, y obtenidas por medio de los cuatro métodos desarrollados anteriormente: S, FRB, ASC y SC.

Aunque las distribuciones impuestas fueron de naturaleza gaussiana, es posible por supuesto analizar cualquier otro tipo de curvas. Se tomó especial cuidado en no asociar el desarrollo con una forma especial de función de distribución.

Las redes que se construyeron están dotadas de 8788 elementos. También se señala que se utilizó el método de Runge-Kutta para efectuar las integraciones numéricas indicadas en las ecs. (50) a (53), con el fin de obtener el máximo posible de exactitud.

Al observar la Tabla 1 se confirman las predicciones emitidas en la sección 4.1. acerca de la distorsión de las dobles distribuciones tenidas del análisis estadístico de los valores de tamaño de los elementos de la red con respecto a las dobles distribuciones propuestas a priori:

los sitios en el caso del método FRS, así como también los enlaces relativos al método FRB no tienen por qué sufrir ninguna distorsión, en tanto que para los otros elementos las desviaciones de la media, la desviación estándar, σ , y el sesgo (aunque en menor proporción) crecen con el translape.

en el método ASB la distorsión permanece alta todavía, pero está más menos balanceada entre las dos clases de entidades. Los sitios son más afectados que los enlaces porque cada uno de aquéllos elementos llega a tener hasta tres enlaces restrictores, mientras que cada uno de éstos solamente tiene un sitio que condiciona su tamaño.

las distribuciones de tamaño permanecen virtualmente invariantes cuando se utiliza el método SC, lo cual constituye una primera prueba de su idoneidad.

Con el objeto de apreciar la morfología de las redes así construídas, se realizó un análisis de tamaños a lo largo de una línea de elementos.

Primeramente, se investigó si sería correcto efectuar el análisis en base a una "cadena de Markov" en lugar de una "red de Markov". Para alcanzar este cometido, se construyó por el método SC un arreglo de $2 \times 2 \times 112$ sitios, utilizando un translape de distribuciones prefijadas de 0.597. En tal arreglo, los sitios de la primera línea en el primer plano obtienen sus tamaños por medio de un procedimiento relacionado con la ecuación (50). En cambio, aquéllos de la segunda línea en el primer plano, así como los de la primera línea en el segundo plano, requieren de la ecuación (51), mientras que los sitios de la segunda línea en el segundo plano poseen tres elementos restrictores y por lo tanto su asignación de tamaños se realiza de acuerdo a la expresión (52). En la Figura 9 se observan las secuencias de tamaño para estos tres tipos de cálculo. Estadísticamente no parecen existir diferencias, lo cual significaría que diversos análisis a lo largo de diferentes líneas en estos medios isotrópicos conducirían a idénticos resultados. Esto está de acuerdo con una cierta hipótesis de homogeneidad estadística del medio a muy largo rango, que no ha sido formulada pero que se puede aceptar intuitivamente.

Es muy interesante confrontar de nuevo los diferentes métodos de construcción de la red desde el punto de vista de la morfología que ellos permiten obtener. En la Figura 10 se aprecia lo siguiente:

- los métodos FRS y FRB, debido a su misma naturaleza, conducen siempre a morfologías que corresponden casi a un carácter totalmente aleatorio. Ellos predicen - incorrectamente - una homogeneidad asombrosa a nivel de muy pocos elementos para estos medios.

- con respecto al método ASB, comienzan a aparecer inhomogeneidades que surgen naturalmente a partir de una mejor estimación - aún impropia - de las correlaciones topológicas de tamaño.

- el método SC permite una representación correcta del efecto de segregación de tamaños, mencionado por primera vez en la sección 2.2., desde el momento en que las correlaciones topológicas de tamaño son

propiamente reconocidas y tratadas, y de esta manera se constituye como el único método capaz de permitir la construcción de redes **AUTO-CONSISTENTES** y **VEROSIMILES** por métodos de Monte Carlo, sobre las cuales se puede predecir correctamente el curso de diversos tipos de procesos capilares.

En la Figura 11 se muestra el efecto que ejerce el grado de translape sobre la morfología - representada como la variación del tamaño de sitios a lo largo de una línea - del medio, de acuerdo al método SC. A medida que el translape crece el efecto de segregación de tamaños llega a ser más y más importante. Aparecen regiones constituídas por sitios (y enlaces) grandes reunidos, así como regiones formadas por elementos pequeños. Estas regiones aparecen alternadas, formando ciclos.

La comprensión de las características de tales ciclos parece difícil, porque se ha observado que dichas regiones difieren en número y tamaño de sus miembros, así como en forma (el comportamiento en varias direcciones es complejo).

Sin embargo, con el objeto de cuantificar la magnitud del efecto de segregación de tamaños, tal vez sería apropiado (y es el único recurso disponible, a falta de implementar una técnica satisfactoria de filtrado de información tal como la mostrada en la Figura 11), el proponer una cantidad correspondiente al número medio de sitios localizados entre dos valores extremos (máximos o mínimos) de R_S . Esta cantidad será denominada longitud de onda, λ , de los ciclos. Este parámetro es mostrado en la Tabla 2 en función del grado de translape. Los valores extremos de λ parecen ser claros:

- para translape cero, se puede estimar un límite para λ por medio de un procedimiento analítico que corresponde a un carácter completamente aleatorio: si un sitio dado posee un tamaño R_X , y después de éste se localiza inmediatamente otro sitio de tamaño $R_Y \leq R_X$, y si aún se puede encontrar inmediatamente después un tercer sitio con un tamaño $R_Z \geq R_Y$, entonces el sitio intermedio posee la calidad de mínimo en tamaño. Ahora bien, la probabilidad de encontrar un sitio de tamaño menor a R_X es $S(R_X)$, mientras que aquélla de encontrar un sitio mayor en tamaño a R_Y es $1 - S(R_Y)$. Estas probabilidades se com-

binan, para todos los valores posibles de R_Y entre 0 y R_X , así como para R_X entre 0 e ∞ , para expresar la probabilidad de que un sitio (de tamaño cualquiera, que corresponde en esta deducción a R_X) esté localizado inmediatamente antes de un mínimo, probabilidad que es equivalente, en virtud de un desplazamiento del sitio X al sitio Y, que está totalmente justificado en este medio totalmente aleatorio, a la probabilidad de que un sitio sea él mismo un mínimo:

$$\int_0^{\infty} S(R_X) \left(\int_0^{R_X} (1-S(R_Y)) F_S(R_Y) dR_Y \right) F_S(R_X) dR_X = \frac{1}{3} - \frac{1}{8} \quad (54)$$

y por lo tanto se espera que λ sea el inverso de esta cantidad, es decir, 4.8.

- cuando el traslape $\rightarrow 1$, las restricciones topológicas son tan fuertes que aparecen regiones "homotáticas". Cada una de estas subestructuras posee tanto sitios como enlaces del mismo tamaño. En consecuencia $\lambda \rightarrow \infty$ para este caso.

Acerca del tamaño necesario del arreglo para que sus parámetros estadísticos representen convenientemente un medio cuasi-infinito, se puede concluir lo siguiente:

- para traslape cero o despreciable, el número de elementos es el factor a tomar en cuenta para decidir el tamaño representativo de la red.
 - cuando el traslape exhibe un valor intermedio, el número de **CICLOS** es mucho más importante que el número de elementos, por lo cual se prevee que una red apropiada en el caso de un traslape alto deberá poseer una dimensión inusitada.

- Finalmente, cuando el traslape se acerca a la unidad, parece no haber manera, ni interés, de utilizar correctamente métodos de Monte Carlo. Al efectuar un recorrido lineal a través de la red, aparecen enormes regiones homotáticas, unidas por regiones en donde el gradiente de tamaño es muy bajo. En un momento dado se accede a regiones de tamaño extremado, y en ese momento el método empieza a fallar. Es mejor concebir al medio como una colección de dominios homotáticos, totalmente independientes unos de otros. El tratamiento analítico correspondiente es muy simple.

4.4.- Métodos para el estudio de los procesos capilares.

Las redes que han permitido a los diversos autores simular procesos capilares no han sido bien definidas en general. Sin embargo, es posible que todas ellas pertenezcan a alguno de los siguientes casos:

- la red se concibe como un conjunto de sitios muy grandes unidos por enlaces muy pequeños. Este caso es infrecuente en los materiales porosos reales. Los tamaños de los elementos se distribuyen totalmente al azar. Los resultados obtenidos son válidos solo para un número reducido de substancias exhibiendo translape cero. Dentro de esta situación destaca el trabajo de Wall y Brown (Ref.94),

- la red se concibe como correspondiendo a una situación intermedia en cuanto al translape de distribuciones, lo que es más acorde con la realidad. Si alguna vez alguien construyó redes de esta naturaleza, debió utilizar, como parece natural, alguno de los métodos FRS, FRB o ASB. (Ref.117). Los resultados deberán ser cuidadosamente revisados de acuerdo a lo expresado en la sección 4.6.

- la red se concibe como un arreglo de enlaces, muy semejantes en tamaño a los sitios, dispuestos totalmente al azar. En este caso los resultados son totalmente inválidos (Ref.113,114).

Lo anterior permite apreciar la importancia de estudiar el curso de procesos capilares en redes autoconsistentes y comparar los resultados con los obtenidos por los métodos antes mencionados.

En cuanto a los procesos capilares en sí, una vez construída la red porosa, su simulación es de una simplicidad extrema. Cada proceso deberá atender a sus restricciones físicas propias. Varios ejemplos de tales restricciones fueron presentados en la sección 1.4.

Cuando la diferencia de mojabilidad del sólido por ambas fases es definitiva, es decir, el ángulo de contacto es cero, se tienen las situaciones más comunes que han sido tratadas por los diversos autores:

- durante el avance de la fase que moja, por ejemplo en la imbibición, se debe resolver el "problema de sitios": los sitios controlan, por su tamaño comparado al radio del menisco crítico, el pasaje del líquido.
- durante el proceso inverso, por ejemplo en el drenaje, se debe resol

ver el "problema de enlaces", ya que los enlaces controlan por su tamaño el pasaje de gas.

Dos avances importantes, relacionados a estos requisitos físicos, se han producido recientemente, y han demandado una resolución acoplada del problema de sitios y del problema de enlaces:

- el reconocimiento de las interacciones cooperativas durante la condensación capilar (Ref.58,86), y
- el estudio de la influencia del tamaño relativo de sitios y enlaces en la estabilidad y coalescencia de meniscos durante la intrusión de mercurio (Ref.61,78,79).

A continuación se describirá detalladamente el procedimiento que se siguió para simular lo que ocurre a lo largo de la "curva de desorción".

4.5.- Simulación de la evaporación capilar.

Se trabajó con las mismas redes generadas anteriormente por los métodos FRS, FRB, ASC y SC, y descritas en la sección 4.3.

Se partió de un medio totalmente saturado en líquido, y se hizo descender el radio de curvatura crítico, R_C , de tal manera que éste adoptó los valores:

$$R_C = \bar{R}_B + \eta \sigma_B \quad (55)$$

en donde η adoptó sucesivamente los valores de 2, 1.5, 1.0, 0.5, 0 y - 0.5, relacionados a los parámetros de la distribución prefijada del tamaño de enlaces.

Para cada uno de estos valores del radio crítico se analizó el estado: lleno de condensado capilar, o bien vacío (lleno de vapor), de cada elemento. Un sitio se vacía si alguno de sus propios enlaces es permeado por vapor. Un enlace se vacía si alguno de los dos sitios que lo delimitan está vacío, y además el enlace en cuestión posee un tamaño superior al de R_C . La penetración máxima de la red por vapor para cada radio crítico, que corresponde al estado metaestable, se alcanza después de efectuar unos cuantos recorridos a través de ésta,

analizando cada vez el estado de los elementos de acuerdo a los criterios anteriormente establecidos.

Cada estado metaestable se describió de una forma suficientemente detallada, por medio de un diagrama de complexión de dominios (ver sección 2.3.). En la Figura 12 se muestran 54 de tales diagramas. A medida que la evaporación capilar progresa, se desplazan, dentro de las curvas de distribución del tamaño de sitios y enlaces, hacia abajo y hacia la izquierda, unas líneas que delimitan los elementos llenos de condensado capilar (del lado inferior izquierdo) de los vacíos (del lado superior derecho), para sitios y enlaces, respectivamente. Para mayor claridad de la Figura, se evitó sombrear las áreas correspondientes a los elementos llenos de condensado capilar.

4.6.- Discusión.

En esta sección se requiere analizar no solamente lo que ocurre durante el proceso de evaporación capilar, sino hasta los mismos resultados que se obtienen al construir redes de distinto traslape de acuerdo a los diferentes métodos, pero ahora ésto realizado de una manera más fina: no únicamente a unos cuantos parámetros estadísticos, como se hizo en la Tabla 1, sino con base en la representación comparada de las distribuciones de tamaño y obtenidas por métodos de Monte Carlo.

Todos los diagramas iniciales en las páginas que corresponden a la Figura 12 (a.1, b.1., ...) permiten apreciar las curvas de distribución preestablecidas (línea de puntos) y aquéllas que resultaron de las diversas técnicas empleadas (línea continua).

Dado que las redes calculadas tienen un tamaño de 12^3 sitios, no se puede pretender que las distribuciones obtenidas permitan establecer un criterio absoluto sobre la validez de cierto método. Los resultados son más bien entonces de naturaleza cualitativa, y es mucho pedir, dada la cantidad de información que esto representa, que las dobles distribuciones coincidan rigurosamente.

Cuando el traslape es muy bajo, cualquier método de construcción parece aceptable. Si este parámetro alcanza un valor de 0.327, el método FRS se revela satisfactorio, mientras que el FRB, dada su naturaleza, provoca un corrimiento de los sitios hacia valores elevados de R . La explicación de este hecho, ya mencionada en la sección 4.3., consiste en que todo sitio se ve condicionado por tres enlaces restrictores, mientras que cada enlace obtiene su tamaño en función de un solo sitio restrictor. Es así como los sitios se ven más distorsionados en tamaño que los enlaces. En el método ASB se observa la misma situación, aunque la distorsión está aminorada. Si ahora el traslape se eleva a 0.597, se comprueban los mismos comportamientos, aunque ahora las distorsiones son más importantes.

Con el objeto de analizar el curso de la evaporación capilar, se empleó una red obtenida por el método SC, pero ahora con un tamaño similar al de las otras redes, de 12^3 sitios. En efecto, utilizar una red tan pequeña como 5^3 no permitiría ningún estudio válido acerca de la penetración de la fase vapor en el medio previamente saturado de líquido. Ahora bien, en ambos casos de traslape considerable (0.327 y 0.597) se observa una tremenda desviación de los sitios hacia valores muy elevados de tamaño, así como una desviación mucho menor de los enlaces en el mismo sentido. Aparentemente se trata de una zona en donde los sitios y enlaces de mayor tamaño se han unido, es decir, de una región de elementos grandes provocada por el efecto de segregación.

Si se toma como referencia solamente la configuración obtenida para la doble distribución, se podría pensar a primera vista que el método SC no es más adecuado que los anteriores, más bien es francamente inferior a ellos. Sin embargo, las redes generadas por tal método poseen una cualidad que en las demás está ausente (excepto, en una cierta medida, en el método ASB): la habilidad para reproducir la morfología del medio. Solamente que con redes de los tamaños utilizados en este trabajo, es imposible no solamente seguir el curso de un proceso capilar de manera cuantitativa, sino reproducir la forma de las

distribuciones prefijadas. El método SC, en especial, es muy sensible al tamaño adoptado para la red.

En lo referente al proceso capilar, cuando el translape es despreciable (Fig. 12(a)), se encuentran resultados muy similares a los obtenidos analíticamente (Ref. 77): los enlaces exhiben una pequeña área bloqueada, comparada al área considerable de los sitios bloqueados, siendo esta última simétrica a todo lo largo del proceso.

Cuando el translape sube a 0.327, la asimetría de sitios bloqueados en función de su tamaño se hace evidente. Como los elementos en los que ocurre la evaporación capilar son los que poseen los mayores tamaños, y se nota además una tendencia a una evaporación más avanzada para un radio crítico dado, con respecto al caso de translape cero, las estructuras de translape considerable deben poseer una curva límite descendente muy adelantada con respecto a la situación antes mencionada. Parecería que la evaporación es paulatina, más bien que abrupta, en una situación de translape. Esta condición se aprecia sobre todo en el caso del método SC. El translape muy elevado (0.597) no hace más que acentuar estos efectos.

Estos resultados parecen confirmar que en estructuras translapadas el vapor encuentra caminos preferenciales constituidos por sitios y enlaces segregados de gran tamaño, por lo cual la invasión de vapor es muy eficiente. El método SC es el que mejor permite apreciar este comportamiento.

Cuando la invasión se encuentra en un estado muy avanzado, se observa un efecto contrario: el translape, al provocar segregación de tamaños, crea regiones de sitios y enlaces muy pequeños reunidos, que resisten notablemente a la invasión, durante las etapas finales de la evaporación. Este efecto no hace más que realzar el carácter atenuado de la invasión para estructuras translapadas.

C O N C L U S I O N E S

Se desarrolló un método autoconsistente de simulación de redes porosas por métodos de Monte Carlo. Ello requirió de una profundización de la teoría de redes correlacionadas y de un tratamiento más avanzado de las ecuaciones probabilísticas.

Para obtener resultados cuantitativos se necesitan redes de tal vez 10^8 elementos. Sin embargo, con 10^4 elementos ya se pueden obtener conclusiones cualitativas muy interesantes.

El translope provoca un efecto de segregación del tamaño de elementos que fué puesto claramente de manifiesto. Esto ejerce una profunda influencia sobre las curvas de evaporación capilar. El proceso se adelanta y exhibe un carácter paulatino. Los diagramas de complejión de dominios se vuelven asimétricos en cuanto a los tamaños de los sitios bloqueados.

Las aplicaciones de los métodos de Monte Carlo, que con este trabajo se inician, prometen la resolución de problemas muy variados, que rebasan el campo de los procesos capilares, y aún el de las estructuras porosas. Recientemente, Zgrablich (Ref. 120) ha sugerido que la descripción de las superficies adsorptivas heterogéneas se debe realizar en base a este formalismo.

Tabla 1

DISTORSION DE LAS DISTRIBUCIONES :
DIVERSOS METODOS DE MONTE CARLO

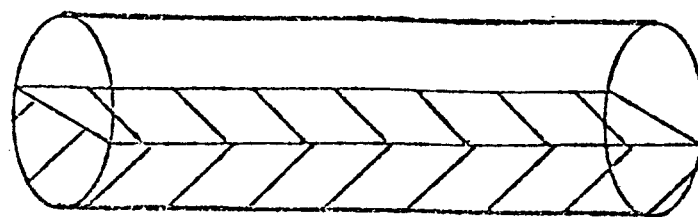
MÉTODO	SITIOS				ENLACES			
	$\bar{R}_S$	σ_S	SESGO	CURVATURA	$\bar{R}_B$	σ_B	SESGO	CURVATURA
)translape= 0.0008 ($\sigma/\bar{R} = 0.1$)								
ALOR USCADO	5000	500	0	3.0	2500	250	0	3.0
RS	5010.5	506.0	0.051	2.918	2492.0	249.5	-0.002	2.972
RB	5000.9	502.3	0.081	2.955	2493.8	250.2	-0.010	2.958
SB	4980.8	501.9	-0.015	3.037	2496.7	250.2	0.023	2.933
C	4989.4	486.2	-0.197	3.102	2479.2	249.2	-0.114	2.786
)translape= 0.327 ($\sigma/\bar{R} = 0.3$)								
ALOR USCADO	5000	1500	0	3.0	2800	840	0	3.0
RS	5004.3	1511.1	-0.005	3.071	2538.0	827.0	-0.087	2.973
RB	5597.9	1157.0	0.564	3.202	2787.7	843.1	0.024	2.905
SB	5434.0	1244.6	0.369	2.979	2733.1	811.4	-0.028	2.992
C	5035.2	1415.8	-0.112	2.940	2810.5	846.1	0.033	2.652
)translape= 0.597 ($\sigma/\bar{R} = 0.1$)								
ALOR USCADO	5000	500	0	3.0	4500	450	0	3.0
RS	5015.1	493.0	-0.033	3.000	4233.5	387.4	-0.126	2.873
RB	5463.5	365.9	0.337	2.995	4508.9	446.1	0.022	3.050
SB	5267.4	399.2	0.289	3.065	4417.6	405.8	-0.156	2.917
C*	5015.0	514.0	-0.146	3.127	4498.6	466.6	-0.023	3.012

valores estimados en una región preestablecida de $5 \times 5 \times 5$ sitios. Estos valores varían fuertemente a través de la red. Desde el momento en que la longitud de onda característica de la periodicidad de tamaños es mayor a la longitud de la red que se analiza, los resultados carecen de sentido.

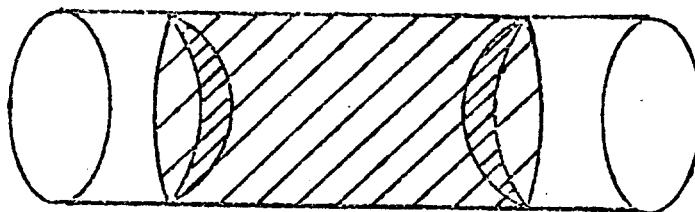
Tabla 2

LONGITUD DE ONDA EN
FUNCION DEL TRANSLAPE

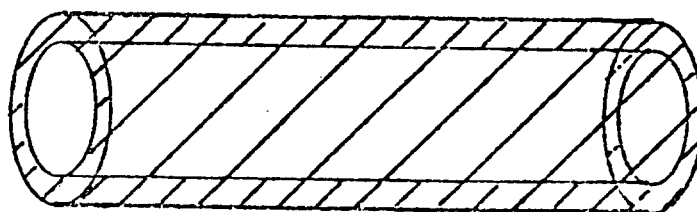
TRANSLAPE	λ
0.008	3.7
0.327	7
0.597	15
0.855	26
$\rightarrow 1$	$\rightarrow \infty$



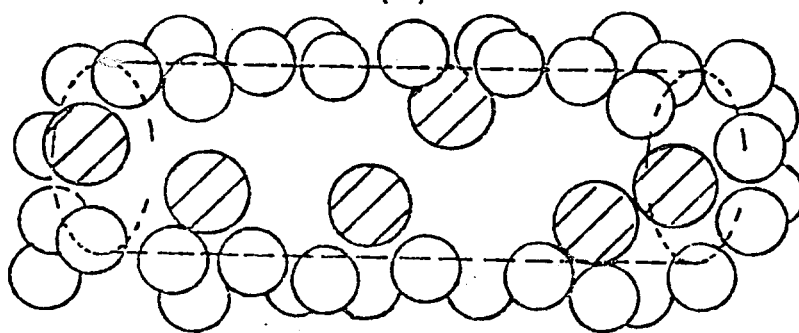
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.1. Estructura del condensado que satura parcialmente una cavidad porosa, de acuerdo a la fuerza dominante: (a), gravitación; (b), capilaridad; (c), adsorción, y (d), sorción.

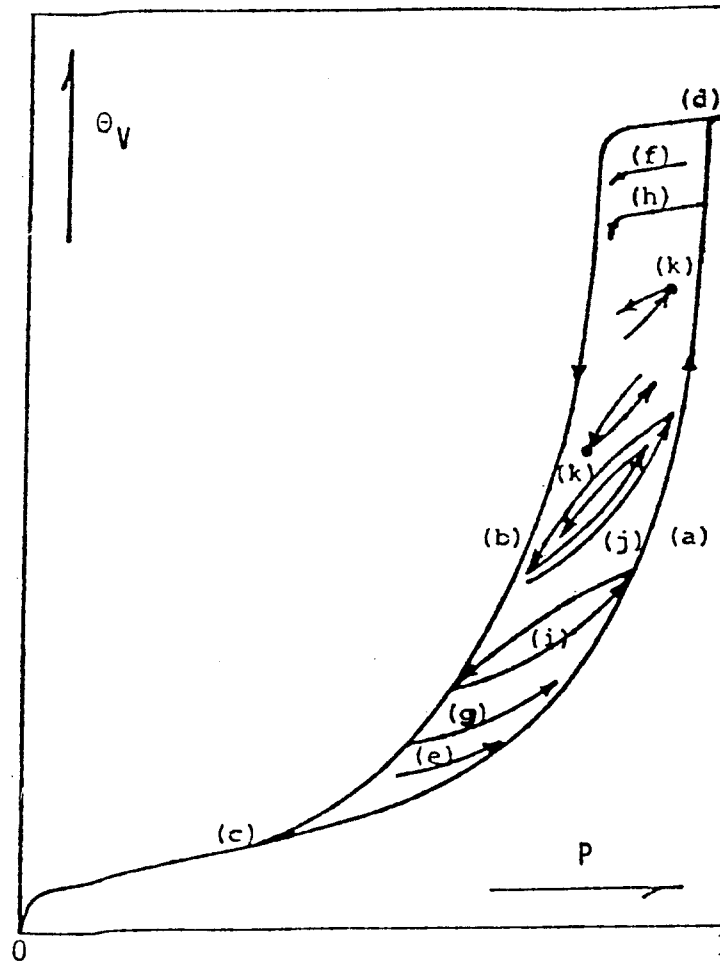


Fig.2. Nomenclatura de los procesos de histéresis: (a), curva límite ascendente; (b), curva límite descendente; (c), punto de inepción; (d), punto de conclusión; (e), curva de barrido ascendente; (f), curva de barrido descendente; (g), curva de barrido primario ascendente; (h), curva de barrido primario descendente; (i), ciclo subsidiario; (j), curva en espiral; (k), puntos de inversión.

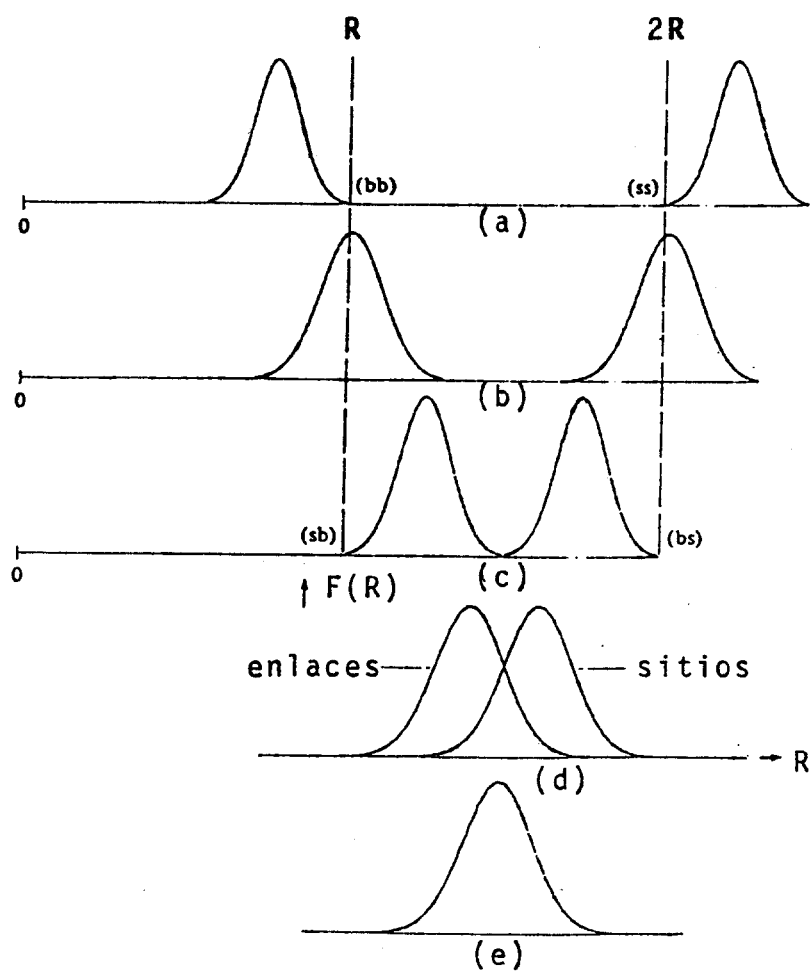


Fig.3. Diversas posiciones relativas de las distribuciones del tamaño de sitios y enlaces para estructuras porosas del tipo: (a), I; (b), II; (c), III; (d), IV y (e), V.

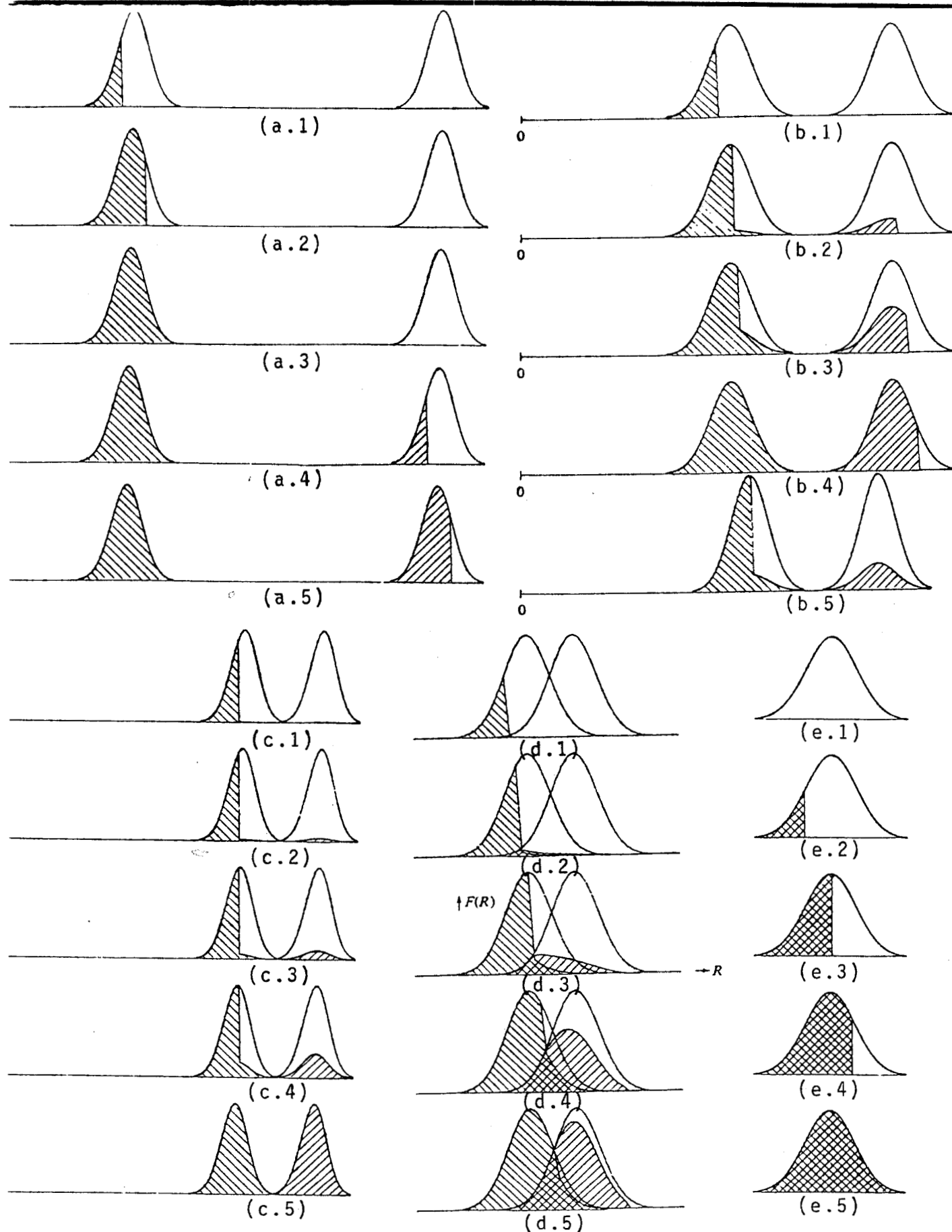


Fig.4. Evolución de los diagramas de compleción de dominios durante la condensación capilar, para estructuras de diverso tipo: (a), I; (b), II; (c), III; (d), IV; (e), V. El área sombreada denota las entidades llenas de condensado (ver texto).

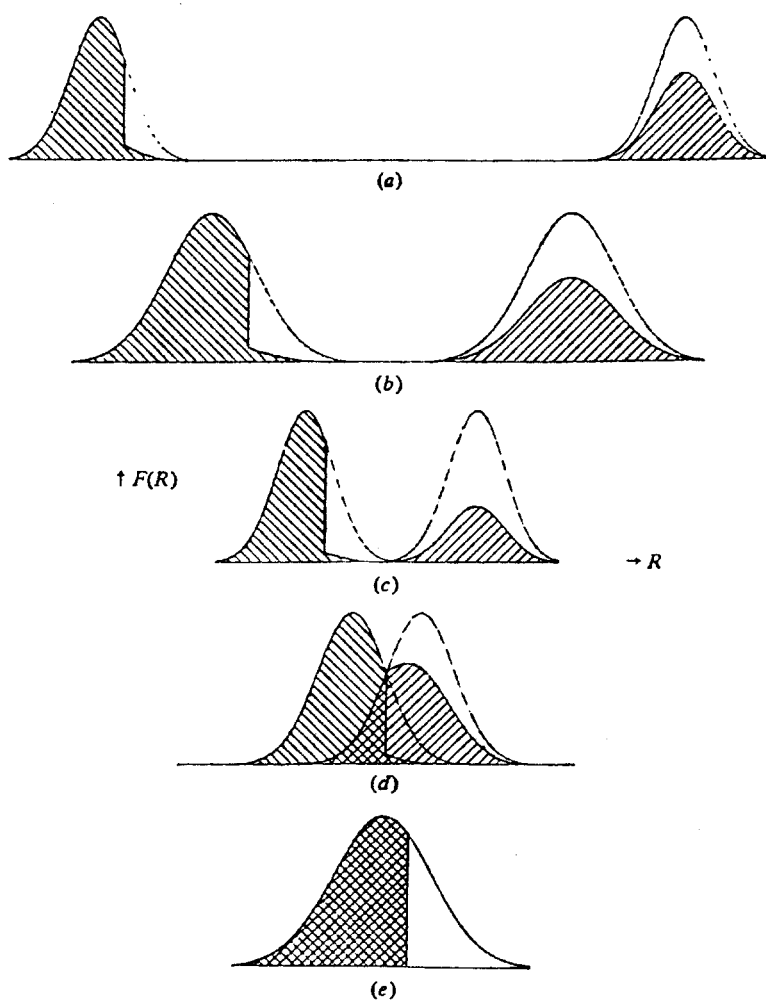


Fig.5. Diagramas de compleción de dominios correspondientes a la curva límite descendente de evaporación capilar, para estructuras de diverso tipo: (a), I; (b), II; (c), III; (d), IV y (e), V.

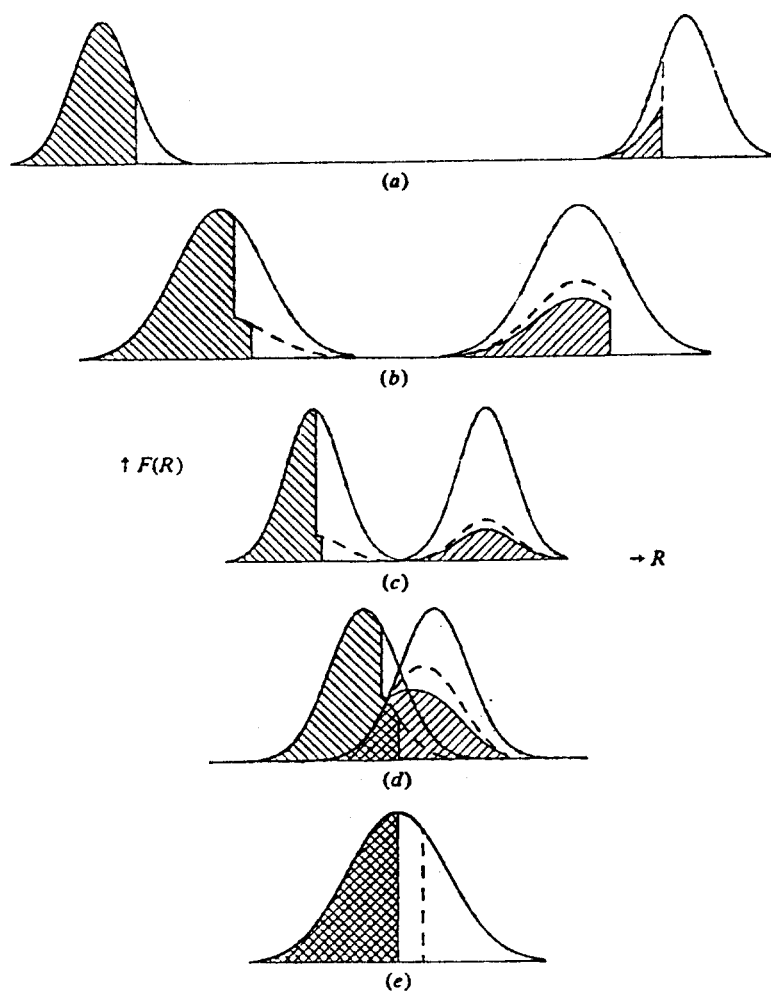


Fig.6. Diagramas de compleción de dominios para una curva primaria de barrido descendente, y estructuras de diverso tipo: (a), I; (b), II; (c), III; (d), IV; (e), V. La línea punteada corresponde al estado en el punto de inversión.

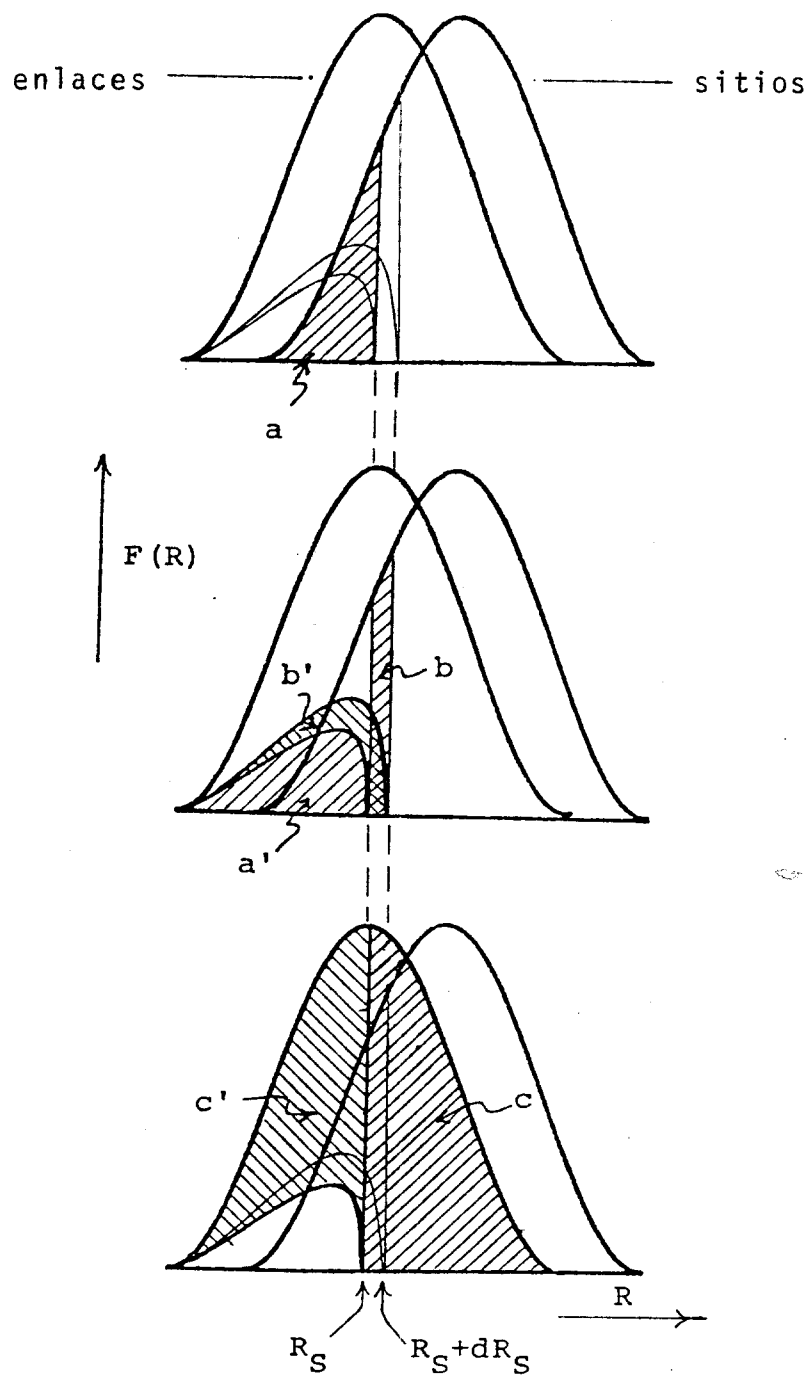


Fig.7. Significado de algunas cantidades que aparecen en las ecuaciones (17) a (20), y (23). Ver texto.

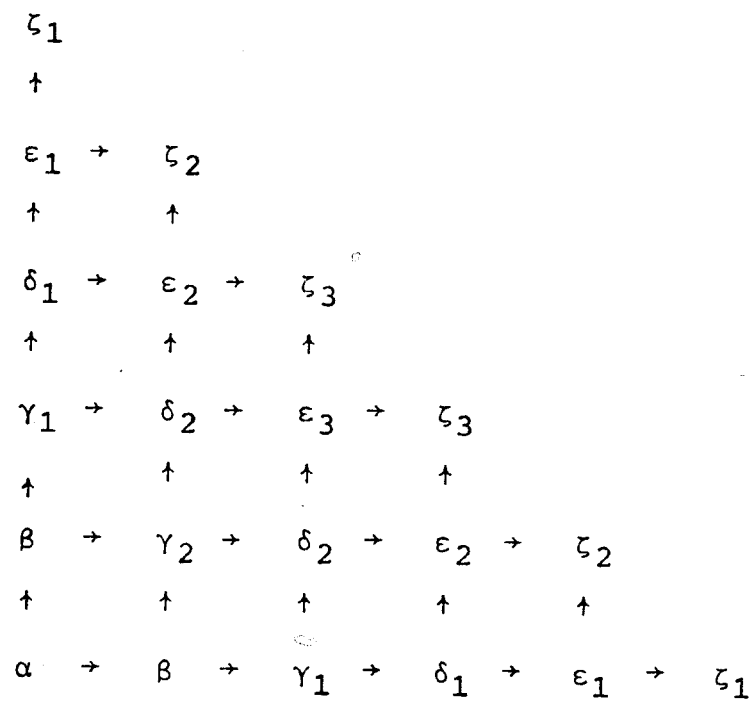


Fig.8.Red regular bidimensional con
C = 4 (ver texto).

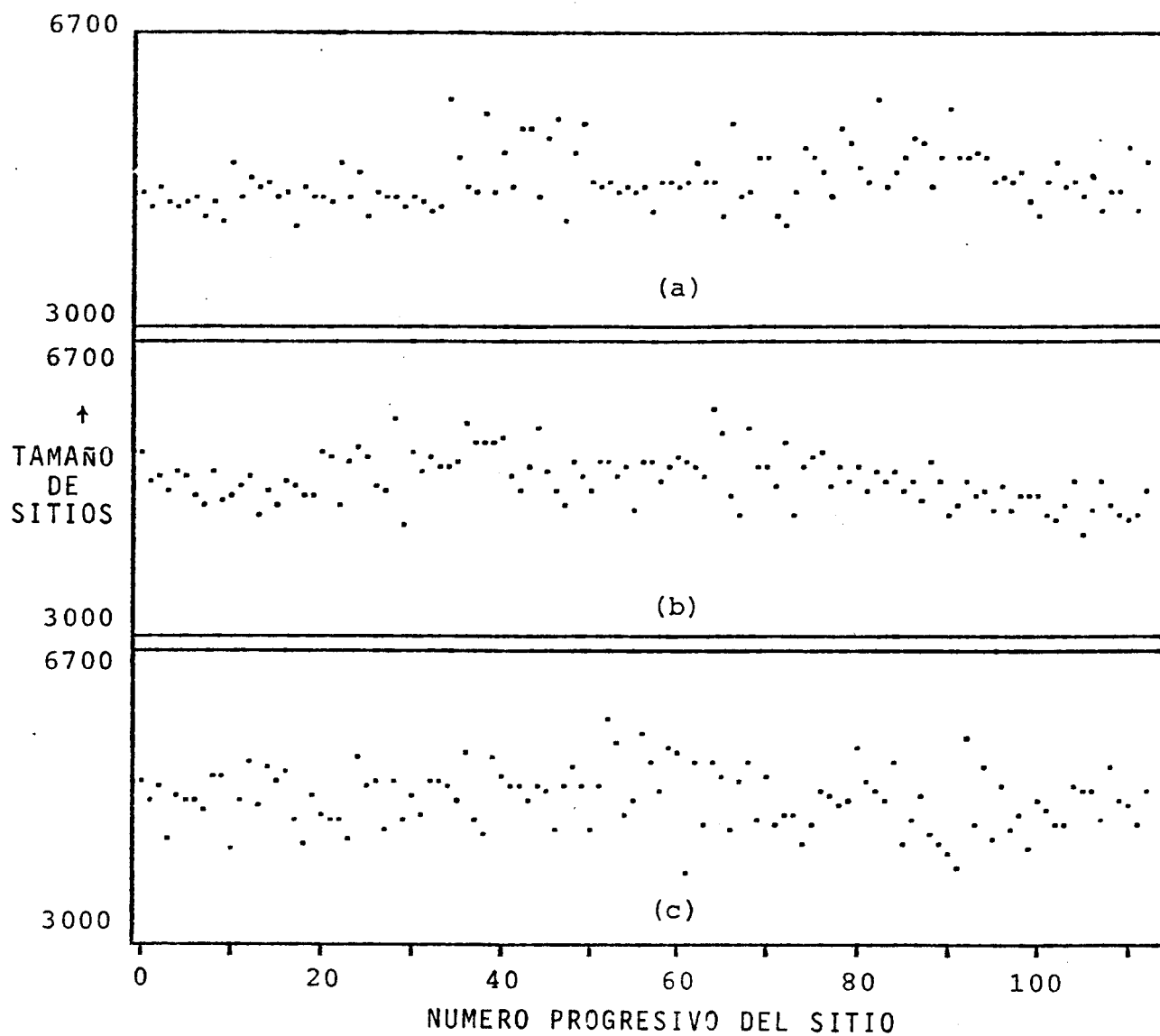


Fig.9. Variación del tamaño de sitios a lo largo de una trayectoria lineal: (a), sitios α ; (b), sitios β ; (c), sitios γ_2 . (método SC, translape = 0.597).

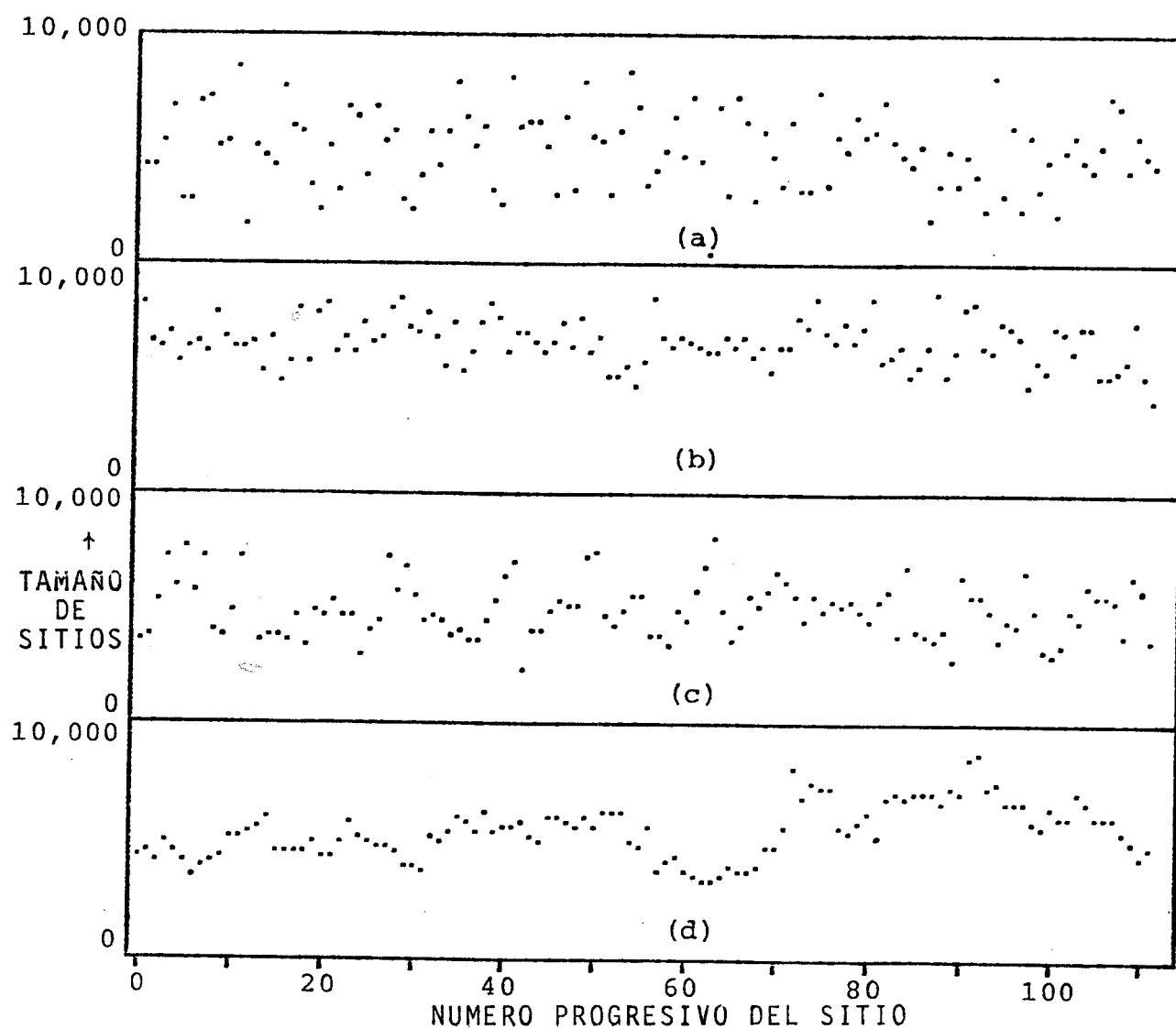


Fig.10. Variación del tamaño de sitios a lo largo de una trayectoria lineal: (a), método FRS; (b), método FRB; (c), método ASB, y (d), método SC ($\text{translape} = 0.855$, $\bar{R}_S = 5,000$, $\bar{R}_B = 4,500$, $\sigma_S = 1,500$, $\sigma_B = 1,350$).

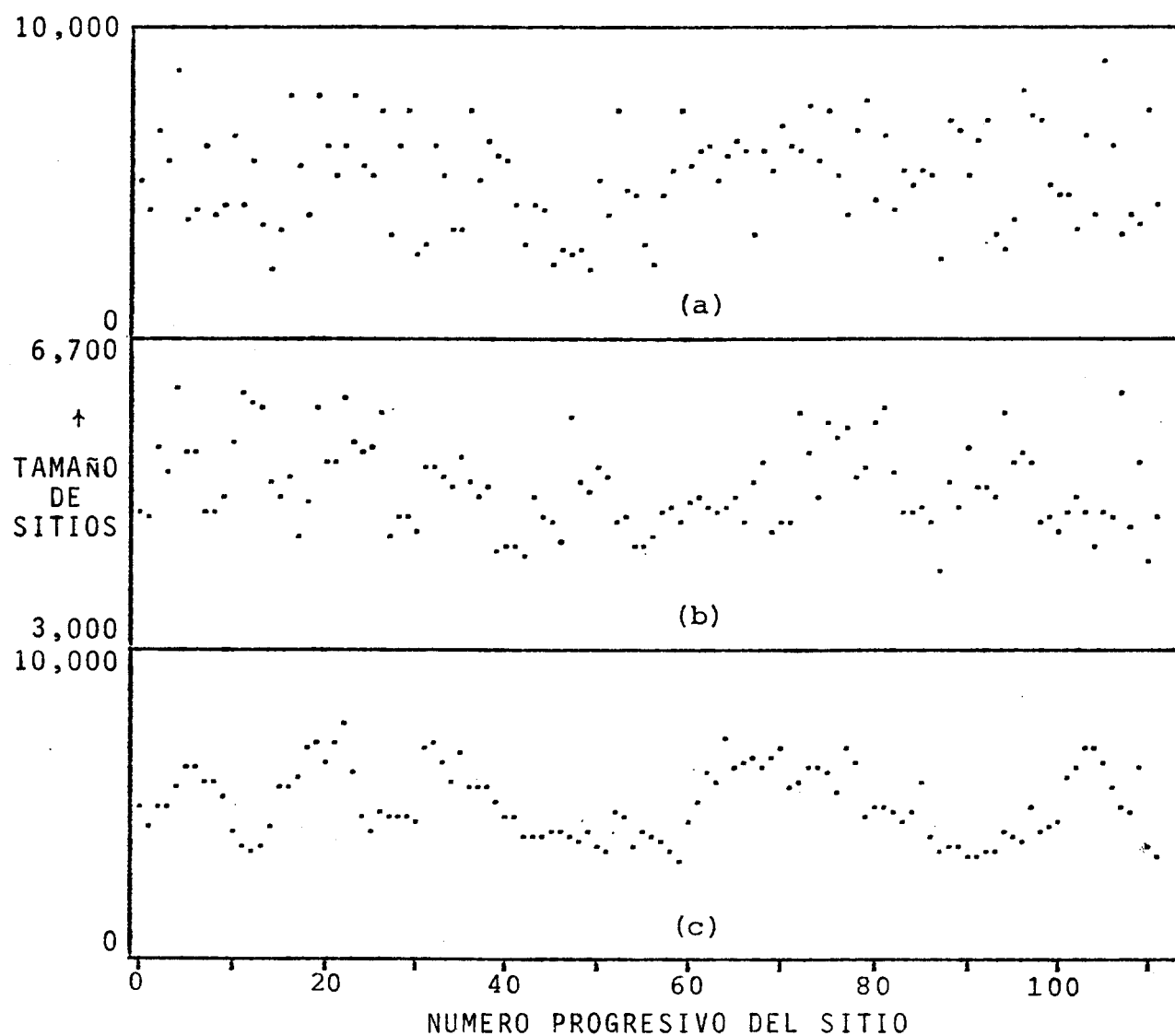
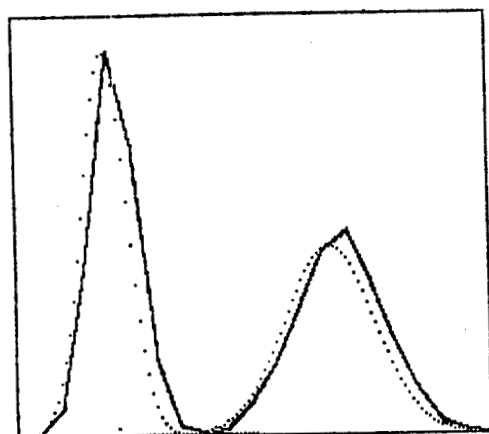
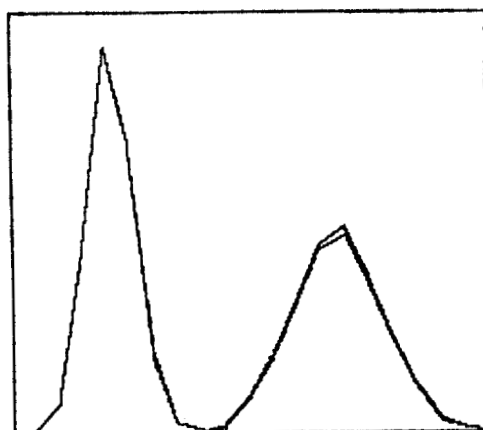


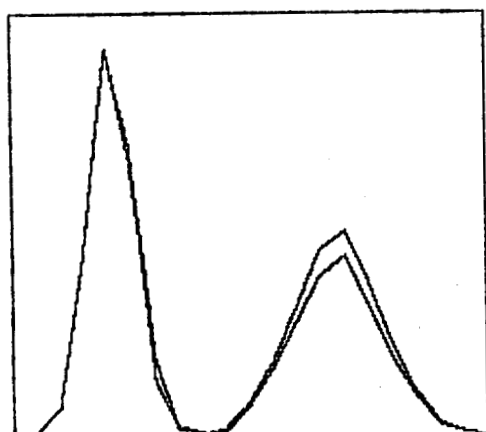
Fig.11. Variación del tamaño de sitios a lo largo de una trayectoria lineal. Método SC, con diversos traslapes: (a), 0.327; (b), 0.597; (c), 0.855.



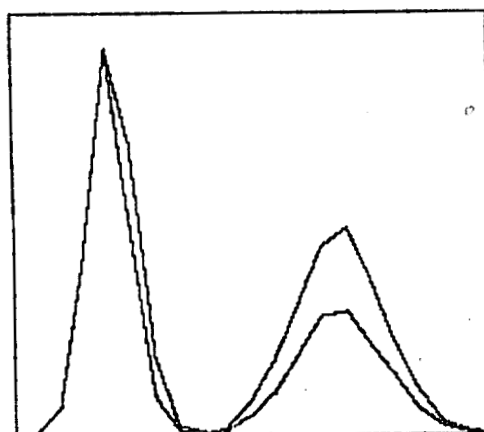
(a.1)



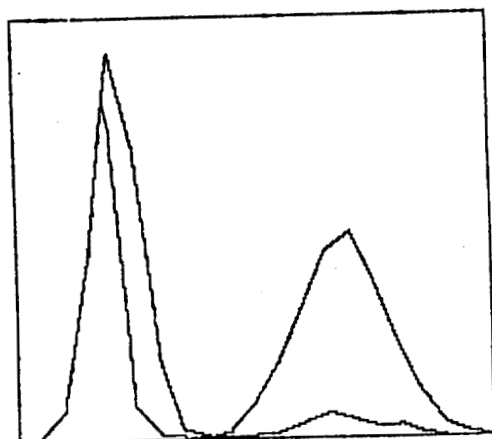
(a.2)



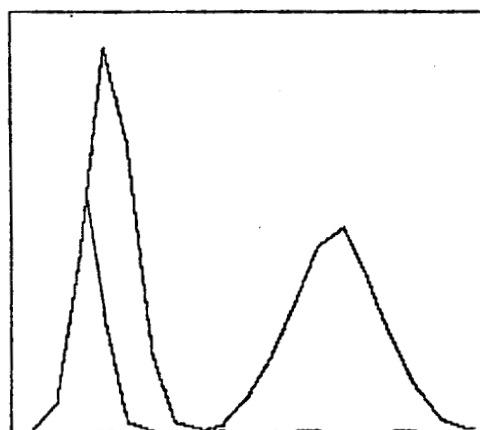
(a.3)



(a.4)

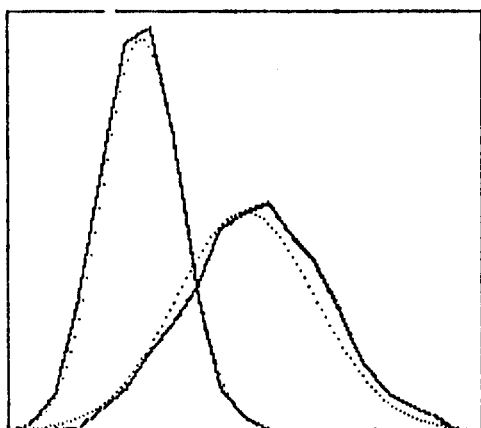


(a.5)

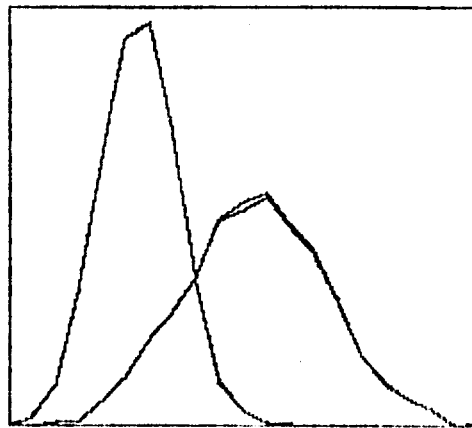


(a.6)

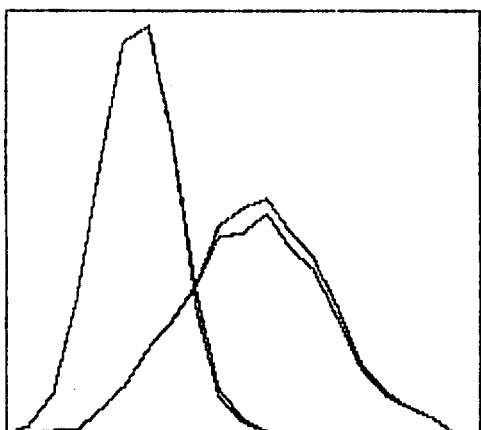
Fig.12(a).Evaluación del diagrama de complexión de dominios durante el proceso límite descendente de evaporación capilar. Red con translope= 0.0008. Método ASB.



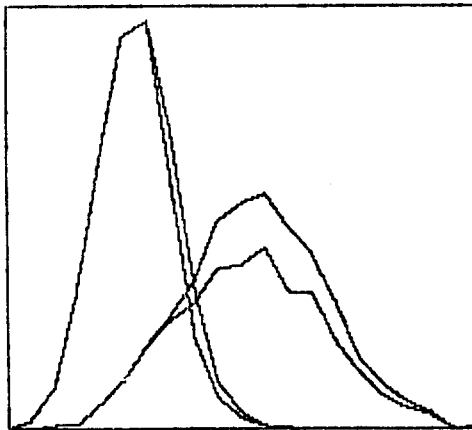
(b.1)



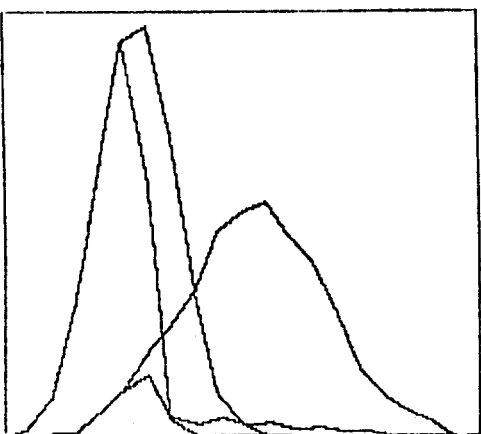
(b.2)



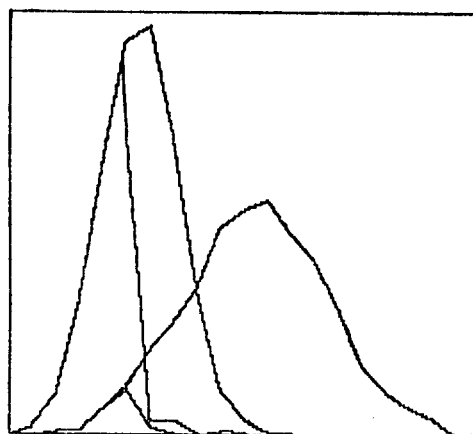
(b.3)



(b.4)

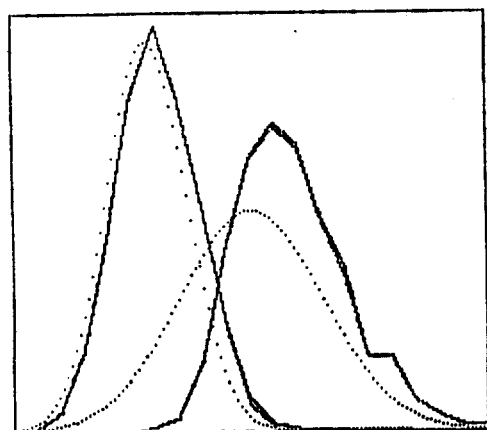


(b.5)

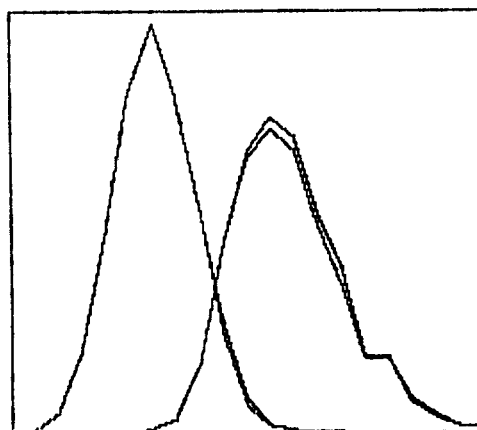


(b.6)

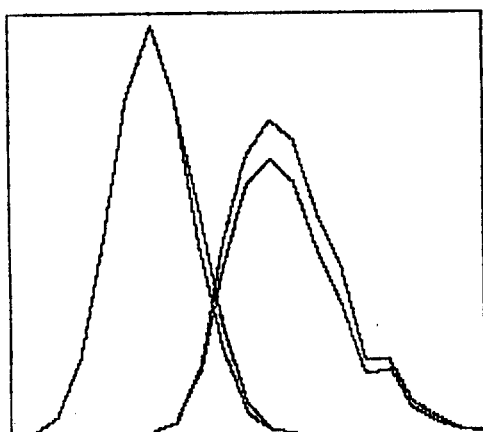
Fig.12(b).Evaluación del diagrama de compleción de dominios durante el proceso límite descendente de evaporación capilar. Red con translape= 0.327. Método FRS.



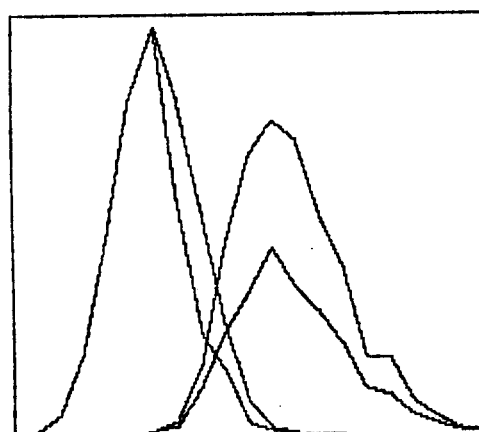
(c.1)



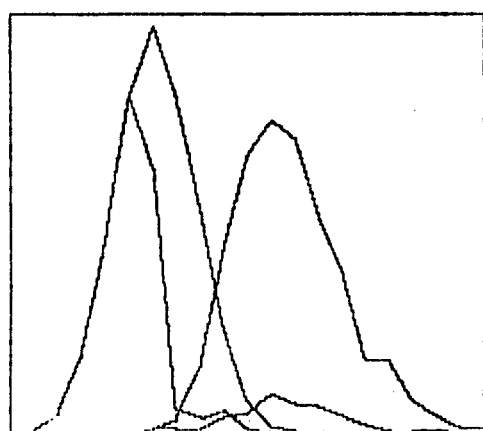
(c.2)



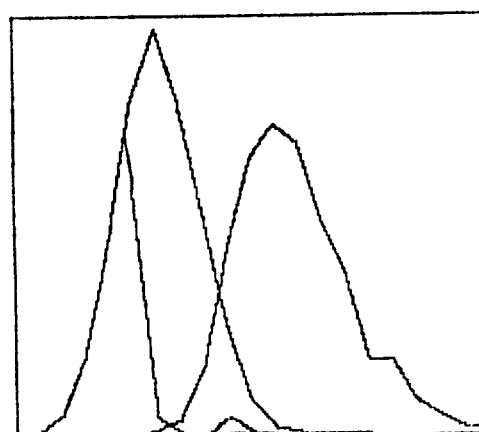
(c.3)



(c.4)

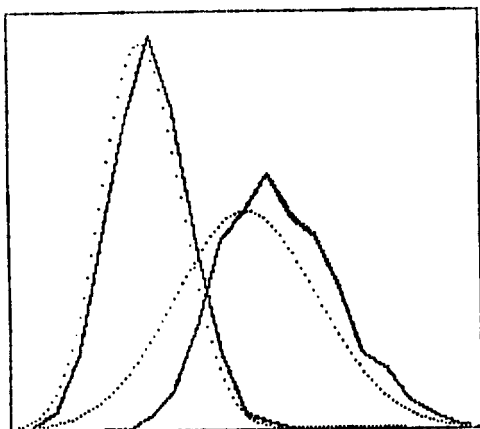


(c.5)

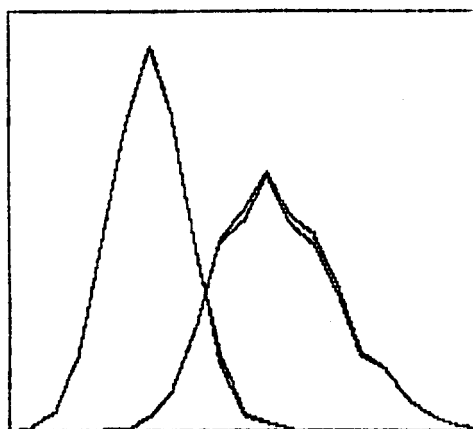


(c.6)

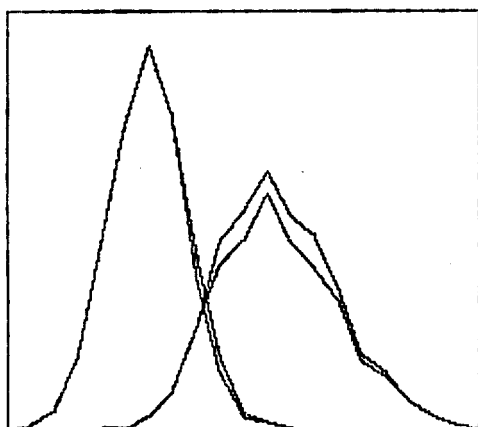
Fig.12(c).Evaluación del diagrama de complexión de dominios durante el proceso límite descendente de evaporación capilar. Red con translope= 0.327. Método FRB.



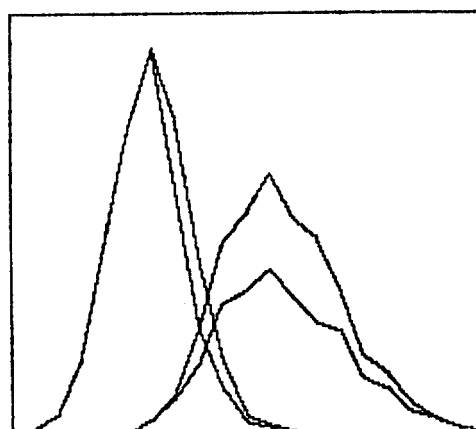
(d.1)



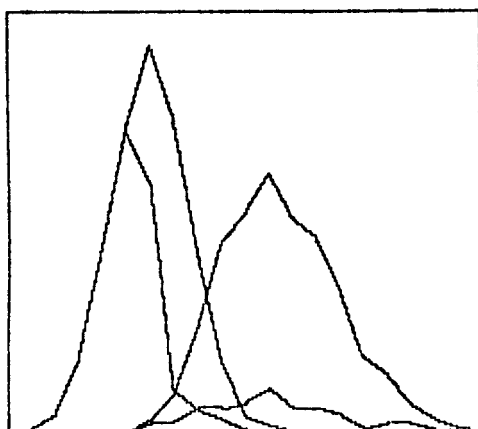
(d.2)



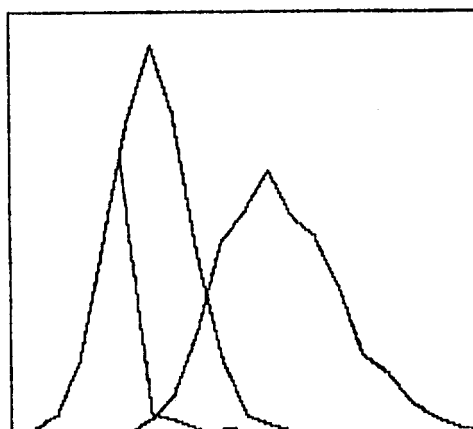
(d.3)



(d.4)

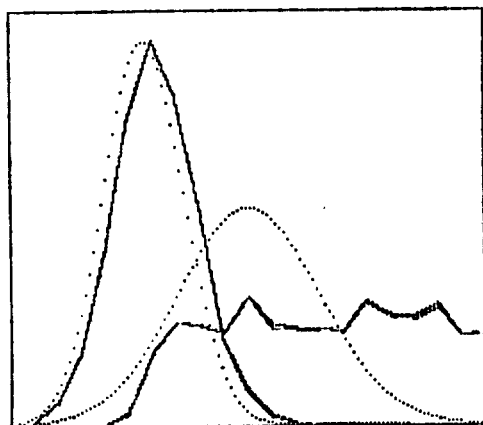


(d.5)



(d.6)

Fig.12(d).Evaluación del diagrama de complexión de dominios durante el proceso límite descendente de evaporación capilar. Red con translape= 0.327. Método ASB.



(e.1)



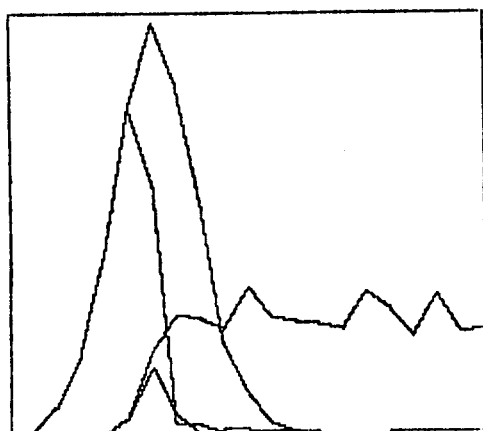
(e.2)



(e.3)



(e.4)

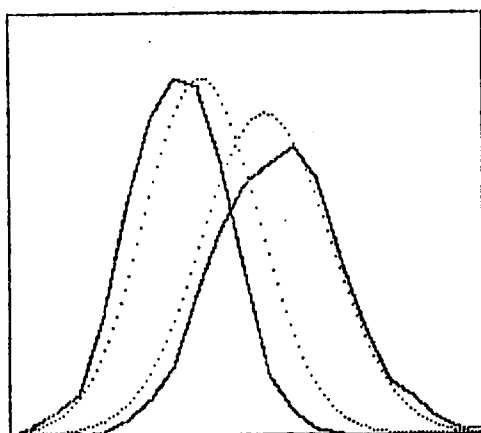


(e.5)

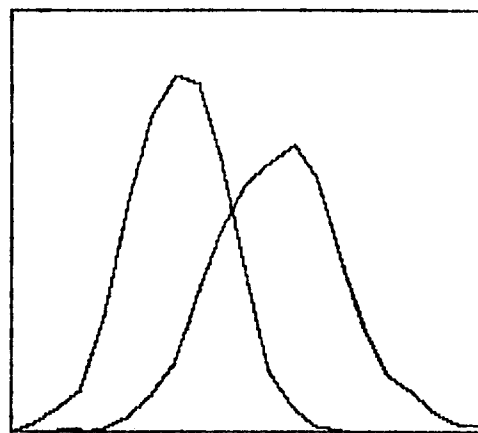


(e.6)

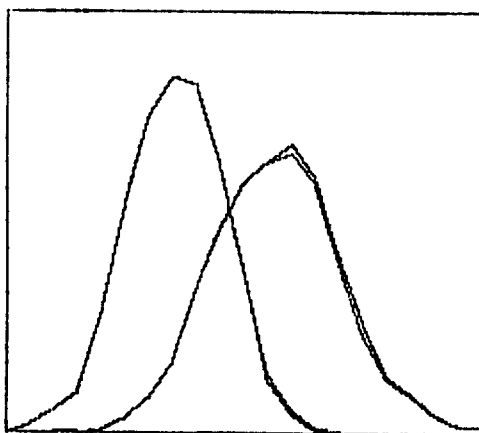
Fig.12(e). Evaluación del diagrama de compleción de dominios durante el proceso límite descendente de evaporación capilar. Red con translope= 0.327. Método SC.



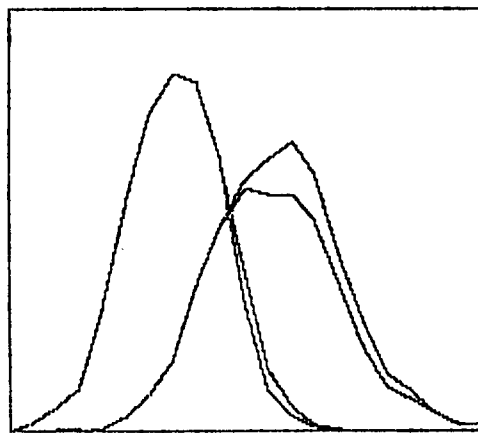
(f.1)



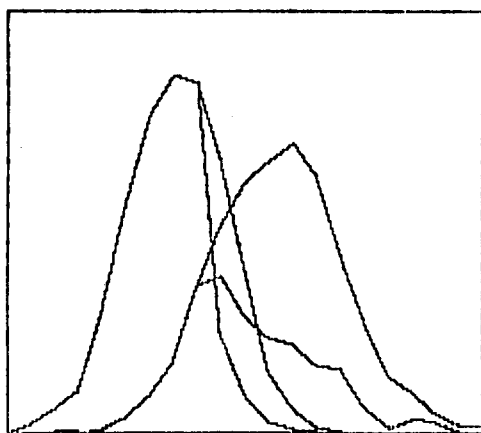
(f.2)



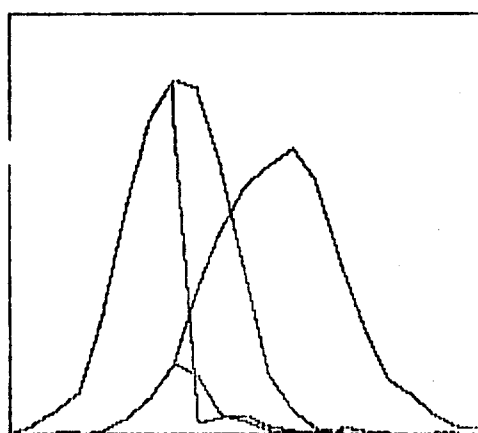
(f.3)



(f.4)

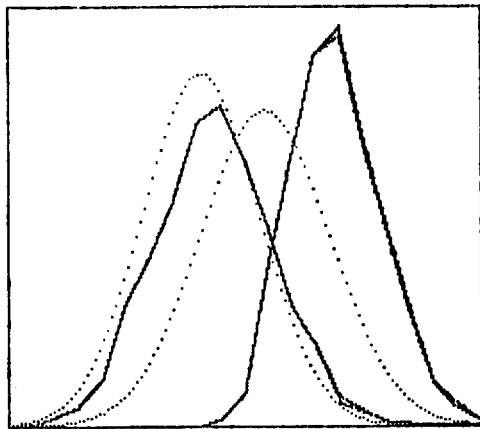


(f.5)



(f.6)

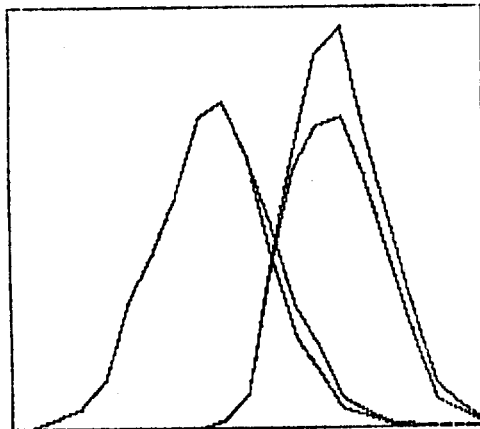
Fig.12(f). Evaluación del diagrama de compleción de dominios durante el proceso límite descendente de evaporación capilar. Red con translape= 0.597. Método FRS.



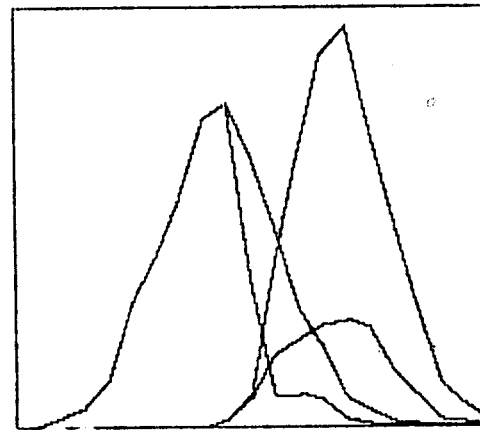
(g.1)



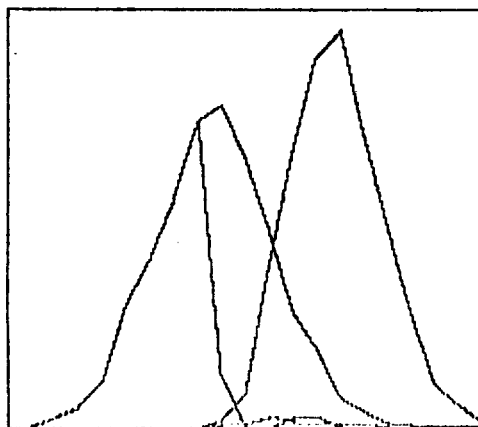
(g.2)



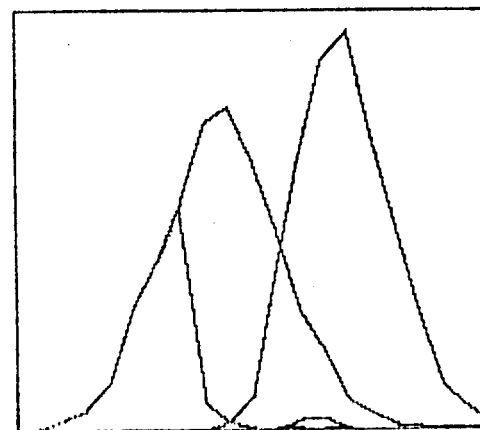
(g.3)



(g.4)

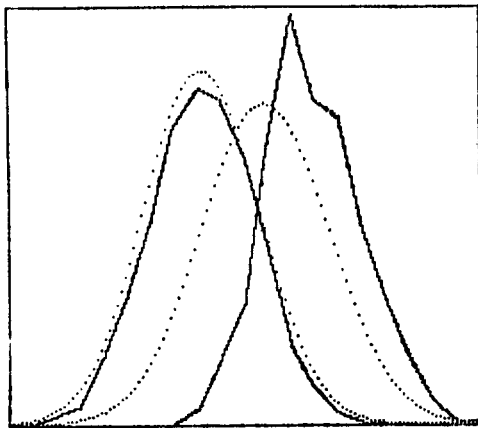


(g.5)

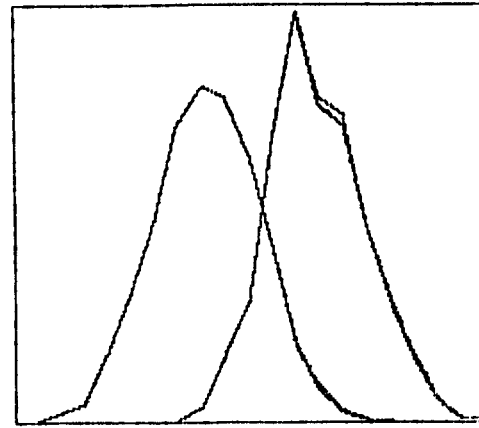


(g.6)

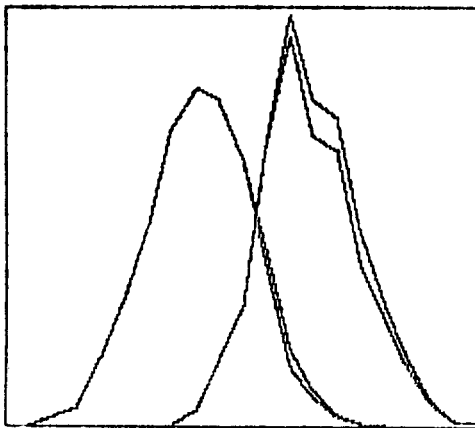
Fig.12(g). Evaluación del diagrama de compleción de dominios durante el proceso límite descendente de evaporación capilar. Red con translape= 0.597. Método FRB.



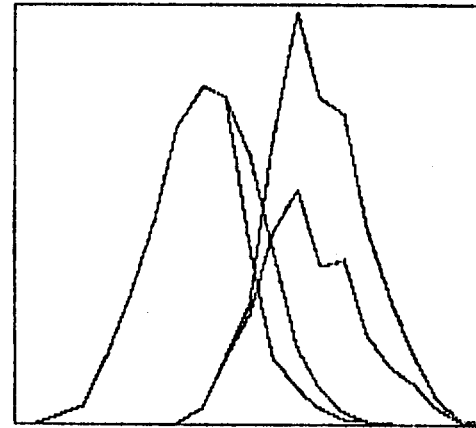
(h.1)



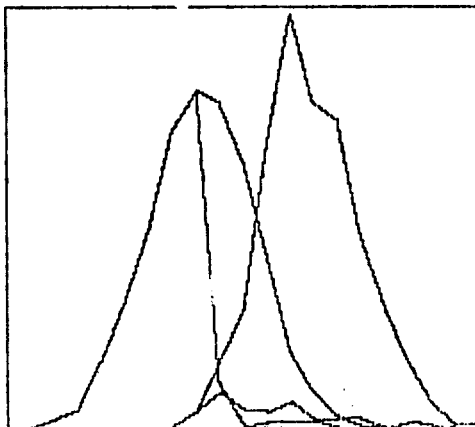
(h.2)



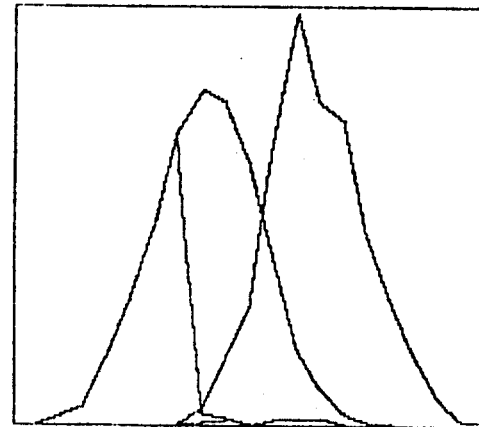
(h.3)



(h.4)

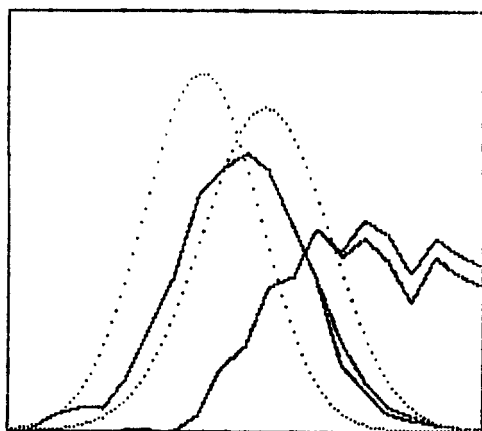


(h.5)

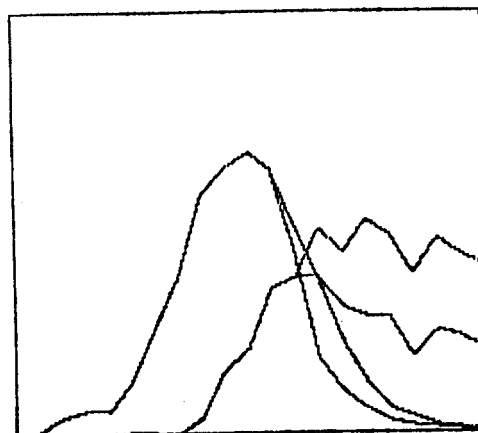


(h.6)

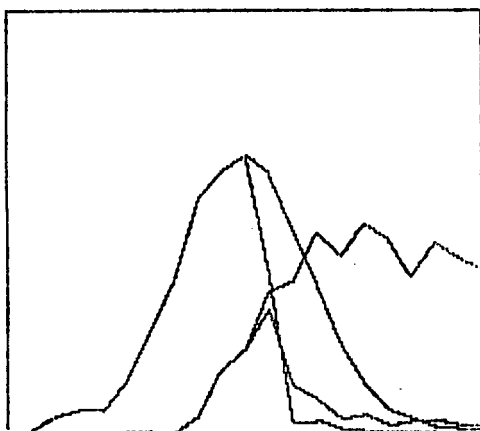
Fig.12(h).Evaluación del diagrama de complexión de dominios durante el proceso límite descendente de evaporación capilar. Red con traslape= 0.597. Método ASB.



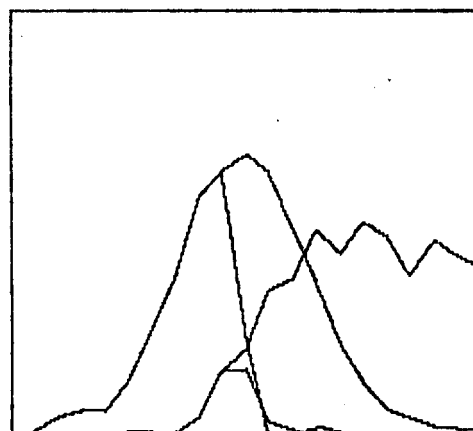
(i.1)



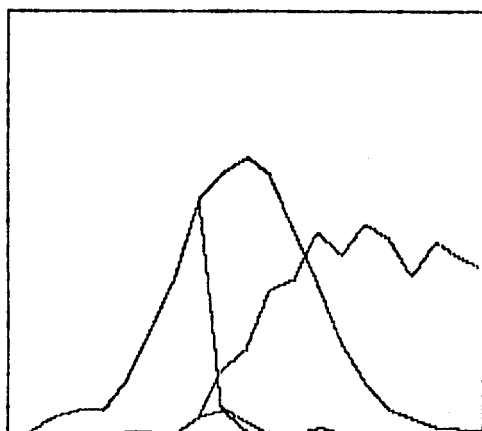
(i.2)



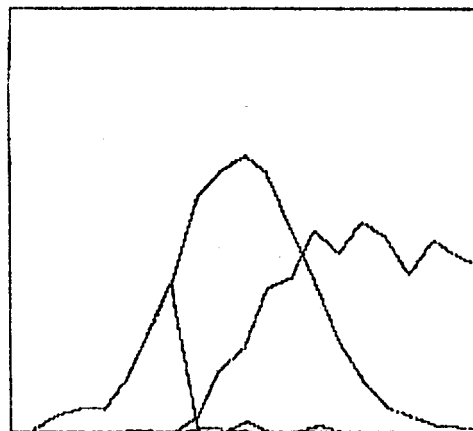
(i.3)



(i.4)



(i.5)



(i.6)

Fig.12(i).Evaluación del diagrama de compleción de dominios durante el proceso límite descendente de evaporación capilar. Red con translape= 0.597. Método SC.

B I B L I O G R A F I A

- "AS" Adsorption on Solids, B. Ponec, Z. Knor, S. Cerný (Butterworths, Londres, 1974).
- "ASAP" Adsorption, Surface Area and Porosity, S. J. Gregg, K. S. W. Sing (Academic Press, Nueva York, 1967).
- "PAPSC" Principles and Applications of Pore Structural Characterization, ed. J. M. Haynes y P. Rossi-Doria (J. W. Arrowsmith, Bristol, 1985).
- "PCAAC" Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, ed. B. G. Linsen (Academic Press, Nueva York, 1970).
- "PM" Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure, F. A. L. Dullien (Academic Press, Nueva York, 1979).
- "PMSM" Porous Media: Structures and Models. Specialist's Periodical Report on Colloid Science, J. M. Haynes (The Chemical Society, Londres, 1975).
- "PSPM" Porous Structure and Properties of Materials, ed. S. Modrý (Academia, Praga, 1973-4).
- "SAD" Surface Area Determination, ed. D. H. Everett y R. H. Ottewill (Butterworths, Londres, 1970).
- "SPPM" Structure and Properties of Porous Materials, ed. D. H. Everett y F. S. Stone (Butterworths, Londres, 1958) [Colston Papers, vol. X].
- "TSGI" The Solid-Gas Interface, ed. E. A. Flood (Marcel Dekker, Nueva York, 1967).

-
- 1 D. H. Everett, Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, 1077.
 - 2 "PSPM"
 - 3 A. P. Karnaukhov, en "PSPM", Reporte Preliminar, p. A-3.
 - 4 A. V. Kiselev, An. SSSR, 1958, M-47.
 - 5 M. M. Dubinin, Adv. Colloid Interface Sci., vol. 2, 1968, 217.

- 6 IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II: Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part 1., Pure and Appl. Chem., 1973, **31**, 579.
- 7 J.H. de Boer, B.G. Linsen, Th. van der Plas, G.J. van Zonder, J. Catal., 1965, **4**, 649.
- 8 V. Mayagoitia, Reporte Interno Instituto de Investigaciones Eléctricas: Medios Porosos, 1981.
- 9 "ASAP".
- 10 H. d'Arcy, Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon (Dalmont, Paris, 1856).
- 11 G.E. Archie, Trans. AIME, 1942, **146**, 54.
- 12 A.E. Scheidegger, en "PSPM", Reporte Final, p. A-1.
- 13 A.V. Luikov, en "PSPM", Reporte Final, p. E-1.
- 14 J.R. Schopper, en "PSPM", Reporte Preliminar, p. A-53.
- 15 J.A. Guin, Ind. Eng. Chem. (Fundam.), 1972, **11**, 282.
- 16 R.S. Schechter, J.L. Gidley, Am. Inst. Chem. Eng. J., 1969, **15**, 339.
- 17 "PMSM", p. 104.
- 18 D.H. Everett, en "SPPM", p. 97.
- 19 E. Barrett, J. Joyner, P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, 373.
- 20 C. Orr, Jr., Powder Technol., 1969/70, **3**, 117.
- 21 P.C. Carman, Flow of Gases Through Porous Media (Butterworths, Londres, 1956).
- 22 "PM", p. 45.
- 23 C.S. Slichter, U.S. Geological Survey, 19th Annual Report (Government Printing Dept., Washington, 1897-8), Part 2, p. 295.
- 24 R. Venable, W.H. Wade, J. Phys. Chem., 1965, **69**, 1395.
/W.H. Wade, J. Phys. Chem., 1965, **69**, 322.
/A.P. Karnaukhov, Kinetika i Kataliz, 1971, **12**, 1025; 1971, **12**, 1235;
1975, **16**, 1583.
/"PM", p. 131.
- 25 G. Mason, J. Colloid Interface Sci., 1971, **35**, 279.
- 26 G. Mason, W. Clark, Nature, 1965, **207**, 512.
- 27 K.S.W. Sing, en "PSPM", Reporte Final, p. B-5.

- 28 S.J.Gregg, The Surface Chemistry of Solids (Chapman and Hall,
Londres, 1961).
- 29 "PCAAC".
- 30 "AS", p. 577.
- 31 Molecular Sieve Zeolites, ed. R.F. Gould (Am. Chem. Soc., Washington,
1971).
- 32 Molecular Sieves, ed. W.M. Meier y J.B. Uytterhoeven (Am. Chem. Soc.,
Washington, 1973).
- 33 D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves (John Wiley & Sons, Nueva
York, 1974).
- 34 W.F.K. Wynne-Jones, en "SPPM", p. 35.
- 35 D.H. Everett, J.M. Haynes, Specialist's Periodical Report on Col
loid Sci. (The Chemical Society, Londres, 1973), p. 123.
- 36 "PM", p. 138.
- 37 Davis, S.N., en Flow Through Porous Media, ed. R.J.M. de Wiest
(Academic Press, Nueva York, 1969), p. 54.
- 38 J.R. Dacey, en "TSGI", vol. 2, p. 995.
- 39 R.F. Feldman, en "PSPM", Reporte Preliminar, p. 101.
- 40 A.M. Podvalny, M.P. Prozenko, en "PSPM", Reporte Final, p. A-13.
- 41 E.E. Underwood, Quantitative Stereology (Addison-Wesley, Reading,
Mass., 1970).
- 42 /4th Int. Congress on Stereology, ed. E.E. Underwood, R. de Wit, G.A.
Moore (Nat. Bureau of Standards Spec. Publ. 431, U.S. Government
Print Office, Washington).
- 43 /"PM", p. 113.
- 42 M.G. Kendall, P.A.P. Moran, Geometric Probability (Hafner, Nueva
York, 1963).
- 43 "PSPM", Reporte Final, p. C-1.
- 44 "PSPM", Reporte Preliminar, p. A-35.
- 45 M.A. Delesse, C.R. Acad. Sci. Paris, 1847, **25**, 544.
- 46 /A. Rosiwal, Verh. K.K. Geol. Reichsanstalt, 1898, **516**, 143.
- 46 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, **60**, 309.
- 47 A.L. McClellan, H.F. Harnsberger, J. Colloid Interface Sci., 1967,
23, 577.

- 48 A.Wheeler, en *Advances in Catalysis* (Academic Press, Nueva York), vol.3, p.314.
- 49 E.W.Washburn, *Phys.Rev.*, 1921, **17**, 273.
- 50 H.L.Ritter, L.C.Drake, *Ind.Eng.Chem.(Anal.)*, 1945, **17**, 782.
- 51 H.M.Rootare, C.F.Prenzlow, *J.Phys.Chem.*, 1967, **71**, 2734.
/H.M.Rootare, *Aminco Lab.News.*, 1968, **24**, 3, p.4A.
- 52 C.Orr, J.M.DallaValle, *Fine Particle Measurement* (McMillan, Nueva York, 1959).
- 53 S.Diamond, W.L.Dolch, *J.Colloid Interface Sci*, 1972, **38**, 234.
/J.J.F.Scholten, A.M.Beers, A.M.Kiel, *J.Catal.*, 1975, **36**, 23.
- 54 "PMSM", p.108.
- 55 S.Modrý, M.Svata, J.Jindra, *Bibliography on Mercury Porosimetry* (House of Technology, Praga, 1972).
- 56 J.van Brakel, S.Modrý, M.Svata, *Powder Technol.*, 1981, **29**, 1.
- 57 P.H.Doe, J.M.Haynes, en *Characterization of Porous Solids*, ed.S.J.Gregg, K.S.W.Sing y H.F.Stoeckli (Soc.Chem.Ind., Londres, 1979), p.253.
- 58 V.Mayagoitia, F.Rojas, I.Kornhauser, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1*, 1985, **81**, 2931.
- 59 D.H.Everett, en "TSGI", vol.2, p.1087.
- 60 V.Mayagoitia, G.Zgrablich, R.Reyes, *Fourth Int.Conf.on Surface and Colloid Sci. (IUPAC, Jerusalem, 1981)*, Abstract N° 279, p.8.
- 61 S.de Botton, *Tesis de M.en C. (Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, 1985)*.
- 62 D.H.Everett, en "TSGI", vol.2, p.1056.
- 63 S.R.Broadbent, J.M.Hammersley, *Proc.Camb.Phil.Soc.*, 1957, **53**, 629.
- 64 M.E.Fisher, J.W.Essam, *J.Math.Physics*, 1961, **2**, 609.
- 65 J.W.Essam, en *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed.C.Domb and M.S.Green (Academic Press, New York, 1973).
- 66 S.Kirkpatrick, *Rev.Modern Physics*, 1973, **45**, 574.
- 67 R.B.Stinchcombe, *J.Phys.C.:Solid State Physics*, 1973, **6**, L1.
- 68 R.G.Larson, L.E.Scriven, H.T.Davis, *Chem.Eng.Sci.*, 1981, **36**, 57.
- 69 G.Mason, *J.Colloid Interface Sci.*, 1983, **95**, 277.
- 70 M.Parlar, Y.C.Yortsos, *J.Colloid Interface Sci*, 1988, **124**, 162.

- 71 J.A.Barker, en "SPPM", p.127.
- 72 I.Kornhauser, Tesis de M.en C. (Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, 1983).
- 73 V.Mayagoitia, I.Kornhauser, en "PAPSC", p.15.
- 74 V.Mayagoitia, F.Rojas, en Fundamentals of Adsorption-II, ed.A.I.Liapis (The Engineering Foundation, Nueva York, 1987), p.391.
- 75 V.Mayagoitia, I.Kornhauser, en "PAPSC", p.27.
- 76 V.Mayagoitia, F.Rojas, I.Kornhauser, J.Chem.Soc., Faraday Trans.1, 1988, **84**, 785.
- 77 V.Mayagoitia, B.Gilot, F.Rojas, I.Kornhauser, J.Chem.Soc., Faraday Trans.1, 1988, **84**, 801.
- 78 V.Mayagoitia, Actas del XI Simp.Iberoam.Cat. (Guanajuato, México, 1988), p.145.
- 79 V.Mayagoitia, F.Rojas, Actas del XIV Cong.Acad.Nac.de Ingeniería (Guanajuato, México, 1988), p.16.
- 80 D.H.Everett, en "TSGI", vol.2, p.1083.
- 81 D.H.Everett, ibid.
- 82 A.QUIBIER, J.Colloid Interface Sci., 1984, **98**, 84.
- 83 D.H.Everett, en "TSGI", vol.2, p.1077.
- 84 W.Thompson, Philos.Mag., 1871, **42**, 448.
- 85 D.H.Everett, en "TSGI", vol.2, p.1083.
- 86 Y.Morioka, J.Kobayashi, J.Chem.Soc.Jpn., 1979, **2**, 157.
- 87 J.H.de Boer, A.van den Heuvel, B.G.Linsen, J.Catal., 1964, **3**, 268.
- 88 B.G.Linsen, A.van den Heuvel, en "TSGI", vol.2, p.1041.
- 89 J.H.de Boer, en "SPPM", p.68.
- 90 H.E.Ries, Adv.Catal., 1952, **4**, 87.
- 91 A.J.Brown, Ph.D.Thesis (University of Bristol, 1963).
- 92 N.J.Blakeney-Edwards, Ph.D.Thesis (University of Bristol, 1963).
- 93 D.H.Everett, en "TSGI", vol.2, p.1108.
- 94 G.C.Wall, J.C.Brown, J.Colloid Interface Sci., 1981, **82**, 141.
- 95 M.M.Dubinin, Pure Appl.Chem., 1965, **10**, 309.
- 96 C.G.V.Burgess, D.H.Everett, J.Colloid Interface Sci, 1970, **33**, 611.
- 97 J.C.P.Broekhoff, diversos artículos en el J.Colloid Interface Sci., 1979.

- 98 D.H.Everett,F.Rojas,J.Chem.Soc.,Faraday Trans.1,1988(Paper 7/695).
- 99 C.Mougey,J.Francois-Rossetti,B.Imelik,en "SPPM",p.266.
- 100 A.Campero.Comunicación personal a V.Mayagoitia (Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa,México,1987).
- 101 P.Laplace,Mécanique Céleste,Suppl.10^{eme}vol.,1806.
- 102 P.Laplace,citado por J.J.Bikerman,Physical Surfaces (Academic Press,Nueva York,1970),p.274.
- 103 J.C.P.Broekhoff,Klei en Keramiek,1978,DEC D436,p.124.
- 104 Ö.Z.Cebeci,J.Colloid Interface Sci,1980,**78**,383.
- 105 R.Reyes,Tesis de M.en C. (Instituto Tecnológico Regional de Ciudad Madero,Tamaulipas,México,1979).
- 106 D.H.Everett,Ber.der. Bunsen-Gesellschaft Phys.Chem.,1975,**79**,734.
- 107 V.Mayagoitia,F.Rojas,S.de Botton,60th Colloid Surface Sci. Symp. (Am.Chem.Soc.,Atlanta,Georgia,1986),Paper N° 240.
- 108 R.LeNormand,These Docteur-es-Sciences (Institut National Polytechnique,Toulouse,1981).
- 109 E.Ancona,Tesis de M.en C. (Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa,México,1984).
- 110 V.Mayagoitia,F.Rojas,E.Ancona,Actas del XIII Cong.Acad.Nac.Ingeniería (Guadalajara,Jalisco,México,1987),p.73.
- 111 W.C.Conner,Jr.,A.M.Lane,A.J.Hoffman,J.Colloid Interface Sci., 1984,**100**,185.
- 112 S.Lowell,J.E.Shields,J.Colloid Interface Sci.,1981,**83**,273.
- 113 O.S.Ksenshek,Russ.J.Phys.Chem.,1963,**37**,641.
/D.Nicholson,Trans.Faraday Soc.,1968,**64**,3416.
- 114 I.Fatt,Trans.AIME Petr.Div.,1956,**207**,144.
- 115 A.C.Payatakes,T.Chi,R.M.Turian,AICHE J.,1973,**19**,58.
- 116 M.M.Dias,A.C.Payatakes,J.Fluid Mech.,1986,**164**,305.
- 117 A.Payatakes.Comunicación personal a V.Mayagoitia (Institut du Génie Chimique,Toulouse,1986).
- 118 V.Mayagoitia,M.J.Cruz,F.Rojas,J.Chem.Soc.Faraday Trans.1,Paper N° 8/02865.en refereo.
- 119 M.J.Cruz,V.Mayagoitia,F.Rojas,J.Chem.Soc.Faraday Trans.1,Paper N° 8/02866.

- 120 V.Mayagoitia,F.Rojas,G.Zgrablich,V.Pereyra,sometido a
Surf.Sci.
/M.J.Cruz,V.Mayagoitia,G.Zgrablich,V.Pereyra,a someterse a
Surf.Sci.
- 121 Lindgren B.W. & G.W. Mc. Elrath. "Introduction to probability
and Statistics". New York, Macmillan, 1966.

A P E N D I C E

EXPLICACION Y EJEMPLIFICACION DE LOS CALCULOS NUMERICOS REALIZADOS PARA CONSTRUIR UNA RED POROSA

En la red porosa por construir se supone que tanto los radios de los sitios como los de los enlaces tienen una distribución gaussiana, por lo que la función que representa su frecuencia es:

$$F(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(R - \bar{R})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (A-1)$$

Cuando se desea representar la distribución de los sitios entonces $F(R) = F_S(R)$, $\sigma = \sigma_S$, $R = R_S$ y $\bar{R} = \bar{R}_S$ en cambio, cuando se desea representar a la distribución de los enlaces se tiene que $F(R) = F_B(R)$, $\sigma = \sigma_B$, $R = R_B$ y $\bar{R} = \bar{R}_B$.

Mediante la sustitución de la ecuación (A-1) en la ecuación (2), pag. 25 de la tesis, se obtiene el valor numérico de $S(R)$ y de $B(R)$, para cuando R adopta un valor mínimo de $R_B - 3\sigma_B$ hasta cuando se alcanza el valor máximo de $R = R_S + 3\sigma_S$. A este intervalo se le subdivide en 500 partes iguales y de esta manera, los valores de $S(R)$ y $B(R)$ se mantienen en la memoria de la computadora como una variable dimensionada.

Para los casos de construcción de redes con sitios y enlaces tomados al azar, bastan tan solo las 2 integrales anteriores para calcular todos los valores de los radios de sitios y de los enlaces, de que va a estar constituida la red, ya que por ejemplo para obtener el valor del radio de un sitio se genera un número al azar en el intervalo $[0-1]$ y después se busca el valor del radio del sitio que al ponerlo como límite superior en la integral 2, el valor de la integral se haga igual al valor del número al azar generado por la computadora.

En el caso de las redes autoconsistentes (SC) también se saca un número al azar por cada elemento de la red que se genera (radio de sitio o enlace), solo que para ver a que radio de sitio o enlace se corresponde dicho número al azar, se debe de tener en la memoria de la computadora la solución en forma de variable dimensionada de otras 4 integrales: La primera se equivale a la ecuación (50), la cual sirve para obtener el radio de un enlace cuando se conoce el radio de su sitio; la segunda integral equivale a la ecuación (53), la cual sirve para obtener el radio de un sitio para cuando se conoce uno solo de sus enlaces: la tercera integral equivale al numerador del término de la derecha de la ecuación (51), con la cual se determina el valor del radio de un sitio cuando se conocen los radios de dos de sus enlaces y por último, la cuarta integral equivale al numerador del término de la derecha de la ecuación (52), en la que se determina el valor del radio de un sitio cuando se conocen los radios de sus 3 enlaces. A continuación se da el detalle de la solución numérica de las anteriores 4 integrales:

Ecuación 50

En primer lugar se empieza por observar que el valor de la frecuencia de los radios $F_S(R_S)$ multiplicada por la diferencial de los radios de los sitios dR_S es igual a $dS(R_S)$, ecuación (2) y que simplemente se denota como dS . Al cambiar la variable de la integración también se cambian sus límites quedando así:

Cuando $R_S \rightarrow R_B$ entonces $S(R_S) \rightarrow S(R_B)$
y cuando $R_S \rightarrow R$ entonces $S(R_S) \rightarrow S(R)$

Después se substituye el valor de $\sigma(R_S, R_{B_1})$ de acuerdo a la expresión (6), con lo que ec.(50) se transforma a:

$$RND = \frac{\int_{S(R_{B_1})}^{S(R)} \exp\left[-\int_{S(R_{B_1})}^S \frac{dS}{B-S}\right] S(R_{B_1})}{B(R_S) - S(R_S)} dS \quad (A-2)$$

En la ec.(A-2) se puede observar, que si se define a una X como sigue:

$$X = \int \frac{dS}{B-S} \quad (A-3)$$

entonces

$$dX = \frac{dS}{B-S} \quad (A-4)$$

y como además se sabe que

$$-\int e^{-X} dX = e^{-X} \quad (A-5)$$

entonces resulta que la solución cuasi-analítica de la ec. (A-2) es:

$$RND = \exp\left[-\int_{S(R_{B_1})}^{S(R)} \frac{dS}{B-S}\right] = \exp\left\{-\left[\int_0^{S(R)} \frac{dS}{B-S} - \int_0^{S(R_{B_1})} \frac{dS}{B-S}\right]\right\} \quad (A-6)$$

En las ecuaciones de (A-6) se utilizan los valores de B y de S obtenidos de la memoria de la computadora para calcular numéricamente el valor de $1/(B-S)$ y el dS , en cada uno de los 500 intervalos en que se subdividió el intervalo de los radios. Debido al

hecho de que para obtener la solución de la ec. (A-6) se tiene que recurrir a una aproximación numérica, es que a la solución de la ec.(A-6) se le llama quasi-analítica. En forma previa a la construcción de la red se procede almacenar en la memoria de la computadora una variable dimensionada que expresa la solución de la ec.(A-6) para cada uno de los 500 radios en que se subdividió el intervalo de radios. Para el problema de determinar el radio del sitio que le corresponde a un enlace de radio R_B entonces se tiene como una constante al valor de $S(R_B)$ lo cual hace constante al segundo exponencial de la ec.(A-6) y con la computadora se va buscando el valor del radio del sitio R que al colocarlo como límite superior de la primera exponencial de la ec.(A-6), se obtenga un valor igual al del número al azar RND generado por la computadora.

Es de hacer notar que la transformación de la ec.(A-2), por otra cuya solución se puede efectuar mediante la búsqueda en una tabla de un valor ya calculado ec.(A-6), constituyó un verdadero adelanto en el proceso de construcción de redes ya que la solución de la ec.(50) = ec.(A-2) se realiza aproximadamente en 3 minutos mientras que el de la ec.(A-6) se realiza solo en 2 segundos. De no haber encontrado esa transformación y otras similares que se describen enseguida, no se hubiera podido intentar la construcción de redes, en la computadora utilizada en el presente trabajo, ya que el cálculo de una red con 8,000 elementos se hubiera llevado 16.7 días que difícilmente se hubieran podido completar en forma ininterrumpida y como después de alguna falla de energía eléctrica se debe de reiniciar el programa, el programa en si nunca se hubiera terminado.

Ecuación (53)

La ecuación (53) por razones de tiempo y capacidad de la computadora, no se resuelve directamente, sino que se transforma según lo que sigue:

$$F_B(R_B) dR_B = dB(R_B) = dB \quad (A-7)$$

Cuando $R_B \rightarrow R$ entonces $B(R_B) \rightarrow B(R)$ (A-8)

y cuando $R_B \rightarrow R_{S_1}$ entonces $B(R_B) \rightarrow B(R_{S_1})$ (A-9)

Al sustituir las ecs. (A-7), (A-8) y (A-9) y además introducir en la ec.(53) la definición de ϕ dada por la ec.(6), entonces se obtiene:

$$RND = \frac{\int_{B(R)}^{B(R_{S_1})} \exp\left[-\frac{B(R_{S_1})}{B - S} dB\right] B(R)}{B - S} dB \quad (A-10)$$

Si ahora se define a:

$$X = \int \frac{dB}{B - S} \quad \text{entonces} \quad dX = \frac{dB}{B - S} \quad (A-11)$$

Utilizando a (A-5) se transforma a (A-10) en:

$$RND = \exp\left[-\int_{B(R)}^{B(R_{S_1})} \frac{dB}{B - S}\right] = \exp\left\{-\left[\int_0^{B(R_{S_1})} \frac{dB}{B - S} - \int_0^{B(R)} \frac{dB}{B - S}\right]\right\} \quad (A-12)$$

De aquí que se utilice a otra variable dimensionada para almacenar en la memoria de la computadora la solución tabulada de la ec.(A-10), a esta variable se le denominó $IB(R)$ y se define como sigue:

$$IB(R) = \int_0^{B(R)} \frac{dB}{B - S} \quad (A-13)$$

Cuando se desea encontrar un radio de enlace se tiene como constante a $IB(R_S)$ y se localiza el valor de $IB(R)$, que satisface la ecuación (A-12).

Ecuación (51)

Con la solución de la ecuación (51) se determina el valor del radio del sitio R que colocado como límite superior de la integral del numerador hace que el término de la derecha de dicha ecuación sea igual a un número al azar previamente generado por la computadora. Como en la ec.(51) se determina el radio del sitio que une a dos enlaces, se encuentran dos coeficientes de correlación ϕ , uno para cada enlace. La transformación de la ec.(51) en algo fácilmente calculable se inicia mediante la sustitución en el numerador de:

$$F_S(R_S) dR = dS(R_S) = dS \quad (A-14)$$

Al sustituir las ecs. (A-14) y (6), hacer uso de las definiciones de (A-3) y (A-4) y hacer el cambio de límites en la integral del numerador de la ec.(51), entonces el numerador de la ec.(51) que se nombrara " I_N " queda transformado en:

$$I_N = \int_{S(R_{B_1})}^{S(R)} \frac{\exp[-\{X(R)-X(R_{B_1})\}] \cdot \exp[-\{X(R)-X(R_{B_2})\}]}{(B - S)^2} dS \quad (A-15)$$

$$= \exp[X(R_{B_1})] \exp[X(R_{B_2})] \cdot \int_{S(R_B)}^{S(R)} \frac{\exp[-X(R)]}{(B - S)^2} dS \quad (A-16)$$

Cuando se aplican al denominador de la ec.(51) las mismas transformaciones que se le hicieron al numerador, entonces se obtiene una expresión para la integral que se denominara " I_D " que es como sigue:

$$I_D = \exp[X(R_{B_1})] \exp[X(R_{B_2})] \cdot \int_{S(R)}^{S(R_\infty)} \left\{ \frac{\exp[-X(R)]}{B-S} \right\}^2 dS \quad (A-17)$$

Al sustituir los valores de I_N e I_D en la ecuación (51) se cancelan los primeros dos terminos exponenciales de una y otra expresión; por lo que la solución de la ec.(51) se puede obtener a partir de una expresión tabulada que represente la integral de ϕ^2 la cual se denominará " $I_{2S}(R)$ ", definida como sigue:

$$I_{2S}(R) = \frac{\int_0^{S(R)} \exp\left[-2 \int_0^{S(R)} \frac{dS}{B-S}\right] dS}{(B-S)^2} \quad (A-18)$$

El valor de esta integral (A-18) se calcula y almacena en la memoria de la computadora como variable dimensionada, con un dato para cada una de las 500 partes en que se dividió el intervalo de los radios de la red en estudio. Cuando se está calculando un radio de sitio que va a unir a dos enlaces se obtiene primeramente el valor de I_D el cual es una constante para el caso en cuestión y despues se localiza al valor del radio que satisface a la ec.(51) Este radio es precisamente el valor R del radio del sitio buscado el cual hace las veces del límite superior de la integral del denominador.

Ecuación (52)

La ecuación (52) sirve para determinar el radio de un sitio que une a 3 enlaces de radio conocido. Esta ecuación se resuelve fácilmente después de haberla transformado por pasos similares a los descritos para el caso de la ec.(51). A lo que finalmente se llega desde el punto de vista numérico, es que se debe de almacenar en la memoria de la máquina a la solución de la integral cúbica de ϕ la cual se denominará "I3S(R)", definida así:

$$I3S(R) = \int_0^{S(R)} \frac{\exp\left[-3 \int_0^{S(R)} \frac{dS}{B - S}\right]}{(B - S)^3} \quad (A-19)$$

Cuando se está calculando el valor del radio de un sitio se obtiene el valor del denominador de ec.(51) con ayuda de (A-19), este valor permanece constante en las demás iteraciones y sirve enseguida para encontrar el valor de R, que colocado como límite superior de la integral del numerador de ec.(52), haga que el término de la derecha se iguale al valor del número al azar, RND, que previamente se calcula. Este R así determinado es el radio del sitio ~~R~~ buscado.

Una vez que se terminó de explicar el sistema de cálculo de los radios de sitios y enlaces de la red y antes de proceder a explicar el sistema de ensamblaje de los elementos de la red, se desea observar que para cada radio de sitio o enlace que se calcula con el método (SC), se emplea a un número al azar, de aquí el nombre de la tesis "... por Métodos de Monte Carlo", el pueblo de juegos al azar de Mónaco. Al proceder de esta manera se está generando una muestra sintética (Una fracción de red porosa) en la que se pretende estudiar los fenómenos capilares. Esta generación está precedida por el dise-

ño del método aleatorio cuya parte medular consiste en el uso de los coeficientes de correlación ϕ y además se parte de la hipótesis de que el estudio de los fenómenos capilares modelados en una red sintética bien hecha, se va a corresponder a lo que ocurre en la naturaleza en una estructura porosa, la cual no es fácil de muestrear para obtener datos estadísticos experimentales.

El número al azar o RND utilizado en los cálculos es el que la computadora proporciona. Se le aplicó una prueba del tipo de Kolmogoroff-Smirnoff (Ref. 121) para ver que tan uniforme es la distribución de diferentes conjuntos de RND en el intervalo $[0,1]$. Para esto se subdividió al intervalo en cuestión en 20 subintervalos, se sacaron 3 series de RND con 100, 1000 y 10000 elementos y se procedió a calcular su frecuencia en cada subintervalo. Los resultados muestran que conforme se va aumentando el tamaño de la muestra todas y cada una de las fracciones tiende al valor que debe de tener en el límite o sea de 0.05 tal como se muestra en la tabla de la página siguiente.

Una vez que ya se tiene un método para sacar el radio de cada uno de los enlaces que se van a unir a un sitio y los radios de los sitios que van a unir a 1, 2 ó 3 enlaces, entonces se procede a configurar topologicamente a la red. Se utiliza un espacio X,Y,Z de ejes rectangulares, cada sitio tiene tres enlaces propios: $(X,Y,Z,0)$, $(X,Y,Z,1)$ y $(X,Y,Z,2)$ y además le llegan otros tres enlaces de los sitios vecinos: $(X-1,Y,Z,0)$, $(X,Y-1,Z,1)$ y $(X,Y,Z-1,2)$. Al sitio $(0,0,0)$ se le asigna el radio de $\bar{R}_S$ y se procede a ponerle sus 3 enlaces de acuerdo con la ec.(50), después se saca el radio del sitio siguiente a lo largo del eje de las "X" de acuerdo con la ec.(53), a este nuevo sitio se le sacan sus enlaces y se continua así hasta tener todos los elementos de la primer línea del plano. Enseguida se continua de la misma manera sacando mas líneas hasta completar el primer plano, solo que después del primer sitio de cada línea, el sitio debe unir a dos enlaces y se usa la ec.(51). Después se conti-

Fracción de números al azar que caen en un intervalo
en función del tamaño de la muestra.

Intervalo	Tamaño de la muestra		
	100	1000	10000
0.00-0.05	.05	.050	.0493
0.05-0.10	.08	.053	.0523
0.10-0.15	.05	.068	.0528
0.15-0.20	.05	.046	.0518
0.20-0.25	.05	.058	.0502
0.25-0.30	.02	.040	.0495
0.30-0.35	.05	.036	.0506
0.35-0.40	.04	.049	.0535
0.40-0.45	.03	.045	.0478
0.45-0.50	.07	.053	.0520
0.50-0.55	.08	.048	.0478
0.55-0.60	.04	.061	.0508
0.60-0.65	.06	.050	.0505
0.65-0.70	.03	.039	.0475
0.70-0.75	.06	.053	.0521
0.75-0.80	.04	.055	.0495
0.80-0.85	.06	.051	.0501
0.85-0.90	.06	.048	.0487
0.90-0.95	.03	.050	.0497
0.95-1.00	.05	.047	.0436

nua con los siguientes planos de la estructura. A partir del segundo sitio del segundo plano ya se debe de utilizar la ec.(52), para obtener el radio del sitio que va a unir a tres enlaces cuyo radio ya fué previamente determinado.

A grandes rasgos este es el procedimiento utilizado en la construcción de las redes tipo S C descritas en la presente tesis. Para las redes tipo FRS, FRB y ASB se utiliza el mismo procedimiento que para el S C en cuanto al ensamblaje de los elementos de la red, solo que en la determinación de los radios se utiliza directamente el método al azar haciendo uso del hecho de que la solución de las ecs. (47) y (48) se encuentra siempre en el mismo intervalo que el RND o sea $[0,1]$.