



Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

“Modelado de sólidos mesoporosos y de
fenómenos de sorción de nitrógeno”

Tesis para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Aspirante: Salomón Cordero Sánchez

*Asesores: Dr. Fernando Rojas González
Dr. José Luis Ricardo*

México, D.F. Julio de 2002.



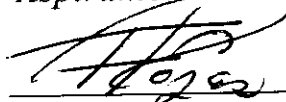
Iztapalapa

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**“Modelado de sólidos mesoporosos y de
fenómenos de sorción de nitrógeno”**

Tesis para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Aspirante: Salomón Cordero Sánchez



Asesores: Dr. Fernando Rojas González

Dr. José Luis Ricardo

México, D.F. Julio del 2002.

Tabla de Contenido

I	INTRODUCCION.....	4
I.1	Tipos de medios porosos	4
I.2	Caracterización de medios porosos	5
I.3	Modelización de medios porosos.....	5
I.3.1	Teoría de los dominios independientes	6
I.3.2	Modelos de red	6
I.4	Modelos reproductores del espacio poroso.....	8
I.5	Proposición de objetivos.....	9
I.5.1	Objetivos generales.....	10
I.5.2	Objetivos particulares	10
II	MODELO DUAL Y FENOMENOS CAPILARES	11
II.1	Modelo Dual	11
II.1.1	Conceptos básicos.....	11
II.1.2	Aproximación general del modelo dual.....	12
II.1.3	Incorporación de características reales de medios porosos al modelo dual.....	13
II.1.4	Modificación de leyes de autoconsistencia y función de correlación.....	16
II.1.5	Simulación de redes porosas.....	17
II.2	Sorción de N ₂ a 77 K en materiales mesoporosos	18
II.2.1	Procesos de llenado y vaciado de N ₂ a nivel de poro.....	20
II.2.2	Interacciones entre poros por efectos de red durante el llenado	21
II.2.3	Efectos sobre la isoterma por interacciones entre poros durante el llenado	23
II.2.4	Efectos de red durante el proceso de vaciado.....	24
II.2.5	Clasificación de estructuras porosas de acuerdo al modelo dual.....	25
II.2.6	Algoritmo de simulación de sorción de N ₂ a 77 K	26
III	RESULTADOS Y DISCUSION DE LA TOPOLOGIA DE REDES POROSAS	28
III.1	Resultados	28
III.1.1	Construcción de redes	28
III.1.2	Parámetros topológicos.....	29
III.1.3	Caracterización del tamaño de las zonas de coexistencia de elementos de tamaño similar	30
III.1.4	Caracterización de la distribución de tamaños y conectividades a través de las redes	31
III.1.5	Caracterización de los tamaños sitios y enlaces en redes con $\bar{C} = 6$	33
III.2	Discusión.....	33
III.2.1	Correlación entre tamaños de elementos	33
III.2.2	Distribución de tamaños y conectividades	39
III.2.3	Topologías típicas	42
III.3	Tablas de resultados.....	43
III.4	Figuras de resultados	62
III.5	Gráficos.....	64
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE SORCIÓN DE NITRÓGENO: PARTE 1: CURVAS LIMITES	93

IV.1	Estructuras derivadas de una red	93
IV.1.1	Elementos no interconectados	93
IV.1.2	Colección de multiplexes.....	93
IV.2	Parámetros estadísticos	94
IV.2.1	Parámetros puntuales	94
IV.2.2	Factor de llenado asistido	94
IV.2.3	Factor de bloqueo	95
IV.2.4	Parámetros globales	95
IV.3	Redes analizadas	96
IV.4	Discusión.....	96
IV.4.1	Condenación capilar	96
IV.4.2	Evaporación capilar	106
IV.4.3	Efecto de la conectividad y correlación sobre las isotermas	112
IV.4.4	Gráficos de resultados.....	113
V	RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE SORCIÓN DE NITRÓGENO: PARTE 2:	
BARRIDOS PRIMARIOS	131
V.1	Redes estudiadas	131
V.2	Ecuaciones para el factor de bloqueo en un barrido primario descendente.....	131
V.3	Ecuaciones para el factor de llenado asistido en un barrido primario ascendente...	132
V.4	Resultados	132
V.4.1	Barridos.....	132
V.4.2	Factores de bloqueo y de llenado asistido	132
V.5	Discusión.....	132
V.5.1	Barridos descendentes	132
V.5.2	Barridos ascendentes	133
V.5.3	Factores de llenado asisitido	134
V.5.4	Factores de bloqueo	134
V.6	Gráficos.....	135
VI	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.	140
VII	REFERENCIAS	141

I INTRODUCCION

Los medios porosos desempeñan un papel fundamental en diferentes aplicaciones tecnológicas: principalmente como adsorbentes, como catalizadores en la catálisis heterogénea y en procesos de separación de tipo químico, donde se utilizan como filtros o tamices. Su característica fundamental como materiales es su singular estructura, la cual consiste de poros o huecos generalmente interconectados a manera de red dentro de una matriz sólida. Grandes avances se han logrado en cuanto a la extensión de sus aplicaciones, puesto que día con día aparecen en medios de difusión científica nuevas aplicaciones tecnológicas de estos materiales; también grandes avances se han logrado en el campo del diseño de sus estructuras, puesto que actualmente existen técnicas científicas novedosas que permiten controlar sus porosidades, conectividades, áreas superficiales y tamaños de poros. Podría decirse que es posible sintetizar un medio poroso a la medida de las necesidades. Sin embargo, poco avance se ha logrado en el entendimiento de los mecanismos fisicoquímicos verificados en sus aplicaciones. Actualmente, un problema abierto resulta la adecuada caracterización y descripción de la estructura de estos materiales. Esto resulta un aspecto clave para entender y predecir las aplicaciones de estos materiales.

I.1 Tipos de medios porosos

Una de las clasificaciones más útiles es la propuesta por Dubinin, que se basa en el tamaño de poros [1-2]. De acuerdo a esta clasificación existen tres clases de medios porosos: los microporos, que consisten de poros de tamaños menores a 20 Å; los mesoporos que poseen poros de tamaños entre 20 y 500 Å; y los macroporos, que se encuentran formados por poros mayores a 500 Å.

En el campo de la síntesis y caracterización sobresalen 3 categorías de medios porosos: los Tamices moleculares formados por óxidos, los Carbones activados y los Oxidos formados a partir del proceso sol-gel.

Existen tres clases principales de tamices moleculares: las zeolitas, los sólidos pilareados y los materiales M41S. Las Zeolitas son materiales de tipo microporoso que consisten de un arreglo cristalino de aluminosilicatos con carga negativa [3]. Estos óxidos pueden utilizarse como membranas que permiten la adsorción de moléculas de tamaño pequeño, como el agua y el metanol, y que excluyen otras de mayor tamaño como el benceno y el eter. Se caracterizan además, por distribuciones de tamaños de poros angostas y por áreas superficiales y volúmenes de poros de magnitudes elevadas. Tienen un uso extendido en la industria petroquímica como catalizadores y adsorbentes [4].

Los sólidos pilareados son materiales no cristalinos con poros de tipo micro y mesoporos, han probado su utilidad como adsorbentes y catalizadores. Se componen de capas formadas por óxidos, las cuales se encuentran separadas por medio de pilares de naturaleza inorgánica [5]. El un espaciamiento entre sus capas es variable y sus distribuciones son amplias y abarcan una gran gama de tamaños [6-8], a diferencia de las zeolitas, que poseen distribuciones de tamaños estrechas.

Los sólidos M41S son tamices moléculares de naturaleza mesoporosa, uno de sus principales atributos es la naturaleza de sus distribuciones de tamaños de poros, las cuales son angostas. Estos sólidos fueron recientemente sintetizados mediante un método que involucra la calcinación de geles de aluminosilicatos en la presencia de surfactantes [9-10]. Sus

estructuras consisten de arreglos regulares formados por canales de tamaño uniforme y forma cilíndrica.

Los carbones activados son de tipo microporoso, poseen una gran capacidad de adsorción y han sido utilizados de manera extensiva como soportes catalíticos en diversas reacciones químicas [11-15]. Se componen de placas irregulares formadas por arreglos hexagonales de carbono intercaladas a manera de red [16]. Se sintetizan mediante los procesos de carbonización y activación [17] de una gran diversidad de materiales como la lignita, las antracitas, la madera, y ciertos precursores de tipo orgánico. Unas de las principales características de estos materiales son sus grandes valores de porosidad y de área superficial.

Los óxidos derivados del proceso sol-gel [18] son materiales con estructuras amorfas, no cristalinas de tipo mesoporoso. Se componen de poros de diferentes formas y la amplitud de sus aplicaciones se extiende desde su uso como adsorbentes y catalizadores, hasta su utilización como fibras, películas y polvos monodispersos [18].

I.2 Caracterización de medios porosos

El método de caracterización de mayor uso, actual e históricamente ha sido la adsorción de gases, particularmente el nitrógeno a 77K. A partir de esta técnica es posible determinar una gran cantidad de parámetros estructurales, por ejemplo, el volumen de poros, el área superficial y la distribución de tamaños de poros [19]. También, relacionando el valor de la densidad de la fase sólida, proporcionado con una técnica de picnometría, con el volumen de poros, es posible determinar el valor de la porosidad. Recientemente, han aparecido nuevas técnicas que permiten calcular además: el valor de la dimensión fractal [20-22] y el valor de la conectividad promedio de poros [23-25]. Existen también otras técnicas que permiten obtener información adicional o complementaria, además de la sorción de gases. Entre otras sobresalen: la porosimetría de mercurio, que permite el cálculo de la distribución de tamaños de poros y área superficial; la difracción de rayos X, que permite determinar el tamaño de poros y el espesor de paredes entre poros; y la microscopía electrónica, que proporciona fotografías de secciones transversales de los sólidos.

I.3 Modelización de medios porosos

Uno de los problemas abiertos más importantes en el estudio de los sólidos porosos es la falta de un modelo que describa a satisfacción la complicada estructura de estos materiales. Un modelo adecuado sería aquel que tomará en cuenta las características topológicas esenciales del material en cuestión, como pueden ser, el tamaño y forma geométrica de los poros, sus conectividades, la rugosidad, etc. Además, globalmente debe de poseer los mismos valores de porosidad, área superficial, dimensión fractal, conectividad promedio, etc. Con este modelo sería posible poder predecir y entender los diferentes fenómenos de tipo fisicoquímico en los cuales toman parte los medios porosos, objetivo crucial en la ciencia de estos materiales.

La falta de un modelo se hace patente al revisar en los estudios actuales la forma como se calcula la distribución de tamaños de poros. Para calcular ese parámetro es necesario hacer dos suposiciones. Primero, que todos los poros del sólido poseen una forma geométrica constante, generalmente cilíndrica, y segundo, que los poros poseen ninguna conexión, es decir, que se encuentran no interconectados entre sí. Lógicamente, la mayoría de los sólidos no cumplen con las dos suposiciones anteriores. Sin embargo, diversos investigadores han propuesto modelos para describir la estructura, como se verá en los siguientes párrafos.

I.3.1 Teoría de los dominios independientes

Everett fue uno de los pioneros en la proposición de un modelo general que pudiera describir la forma de la histeresis asociada en un proceso de sorción. El modelo quedó propuesto bajo el nombre de “Teoría de los dominios independientes” [26-31]. En esta teoría se asume que un medio poroso se encuentra formado por poros o dominios accesibles al vapor a través de constricciones de un menor o igual tamaño al de los poros. La estructura total se encontraría formada por una familia de dominios de diferentes tamaños. De esta forma, cada dominio existiría caracterizado por dos presiones (dependiendo del tamaño del dominio y su constricción): una presión a la cual llenaría de condensado y otra presión a la cual vaciaría, siendo la presión del llenado siempre mayor o igual a la presión del vaciado. Las ventajas de este modelo consistieron en que reconocía por primera vez el espacio poroso compuesto no por uno sino por dos clases de elementos: el dominio y su constricción o ventana. Por otra parte, de una manera sencilla y accesible podía explicar la forma de la histeresis y las curvas de barridos primarios ascendentes y descendentes, mediante la utilización de ecuaciones que relacionaban el volumen adsorbido con las presiones de llenado y vaciado de los dominios. Sin embargo, el modelo no estudió a profundidad el caso de la interdependencia de dominios, es decir, la posibilidad de que las condiciones de llenado de los poros pudieran depender de los poros a los cuales se encuentran conectados. Cabe señalar, no obstante, que Everett explicó la interdependencia proponiendo un factor de bloqueo de poros el cual se encontraba en función únicamente del volumen de condensado presente en la estructura.

I.3.2 Modelos de red

I.3.2.1 Redes no correlacionadas

Otra aportación importante fue el uso de los modelos de red. Con estos modelos se asume la interdependencia de los elementos que forman el espacio poroso. En particular sobresalen los trabajos en donde se utiliza la teoría de la percolación [32] para explicar la forma de la histeresis y para desarrollar ecuaciones con las que pueden calcularse parámetros de suma importancia como lo son la conectividad. Entre estos trabajos se encuentran las investigaciones realizadas por Mason [33-35], en donde con una red de Bethe formada por poros y gargantas se proponían ecuaciones que indicaban que la adsorción dependía fuertemente de la heterogeneidad de tamaños, en tanto que la desorción lo hacía fuertemente de la conectividad; también se inferían distribuciones de tamaños de poros a partir de las curvas ascendentes límites y primarias y se proponían ecuaciones que relacionaban la conectividad con la cantidad de vapor adsorbida en el umbral de percolación de una isoterma.

Los trabajos de Neimark [36-37] enriquecieron el estudio de la adsorción verificada en los barridos primarios ascendentes y por otra parte introdujeron una descripción mucho más completa al incorporar una interdependencia entre poros adyacentes, tanto en los procesos de adsorción como en los de desorción; algo de suma importancia tomando en cuenta que en todos los demás trabajos citados en esta sección se asume que existe una interdependencia de los poros únicamente durante los procesos de desorción.

Los trabajos de Parlar y Yortsos [38-39] presentaron un estudio muy completo que describía los procesos verificados en las curvas límites y en los barridos primarios, tanto ascendentes como descendentes, utilizando redes cuadradas de poros y gargantas y redes de Bethe con diferentes valores de Conectividad. Todo ese marco descriptivo permitió reproducir numéricamente las características esenciales de las curvas límites y los barridos encontrados en datos experimentales.

Finalmente, se tiene el caso de los estudios llevados a cabo por Seaton et. al. [23-25, 40-42] los cuales son bastante relevantes, pues en estos se propuso un método estandarizado, basado en la teoría de la percolación, para determinar la conectividad de una estructura porosa a partir del análisis de datos de sorción de nitrógeno. Este método delimita su aplicación a los tipos de histeresis H1 y H2 de la clasificación de la IUPAC [43] y efectúa tres suposiciones: que todos los poros poseen una forma geométrica constante, que durante el proceso de llenado no existe interdependencia entre los poros y que el medio poroso puede representarse por una red tridimensional con un valor promedio de conectividad. El método parte del cálculo de la distribución de tamaños de poros sobre la curva límite ascendente a partir de métodos basados en la ecuación de Kelvin [44-46]; con los datos anteriores se calculan dos variables sobre varios puntos de la curva límite descendente: la fracción de poros que han evaporado y de aquellos que hubieran evaporado si todos tuvieran acceso al vapor. Los datos anteriores son transformados a variables en términos de la teoría de la percolación para formar un sistema de ecuaciones con el que se resuelve finalmente el valor de la conectividad de la red.

I.3.2.2 Redes correlacionadas

En todos los trabajos citados con anterioridad no se tomó en cuenta la correlación que pudiese existir entre los distintos tamaños de los poros adyacentes. De hecho, su efecto es minimizado en la mayoría de esos estudios. Por otra parte, tampoco se considera la posible interdependencia que pudiese existir entre los poros vecinos durante los procesos de llenado, la única excepción es, como se señaló, los trabajos de Neimark. Por ello, resultan relevantes los trabajos desarrollados por Mayagoitia y Zgrablich [47] y Payatakes [48], en los cuales se introdujo de manera sistemática (Zgrablich y Mayagoitia) o empírica (Payatakes) la correlación entre tamaños de elementos en una red porosa. Con esos modelos se pudo demostrar que la correlación entre poros puede afectar sensiblemente las formas de los loops de histeresis en un experimento de sorción de nitrógeno [49-50] y de las curvas de porosimetría de mercurio [50-51].

Los trabajos de Payatakes, aunque enfocados a la descripción de yacimientos petroleros, son relevantes por el hecho de utilizar redes porosas muy completas desde el punto de vista topológico: en los estudios se simulan redes formadas por dos tipos de elementos, cavidades y gargantas; se controla la conectividad promedio de las redes por medio de la remoción aleatoria del número de gargantas en cada sitio; se fija la porosidad variando la longitud de las gargantas de cada sitio; y de forma empírica se introducen correlaciones entre tamaños de elementos asignando tamaños a los poros de acuerdo al tamaño de sus vecinos. Por otra parte, se relacionan las características topológicas de las redes con la forma de las curvas de porosimetría de mercurio y se comparan los resultados con experimentos de intrusión y retracción de mercurio en micromodelos [52]. Sin embargo, aunque éstos estudios destacan por lo completo de sus investigaciones también lo hacen por el hecho de la falta de un marco conceptual apropiado (como es el caso de los estudios de Everett) y por no relacionar los resultados con una teoría tan completa como lo es la de la percolación.

Los trabajos de Mayagoitia y Zgrablich destacan por el desarrollo de un modelo de medio poroso (modelo dual) basado en las características topológicas esenciales de una red porosa. Describe a una red formada por dos tipos de elementos: los sitios (cavidades) y los enlaces (gargantas). Estos dos elementos poseen características topológicas diferentes: los sitios tienen un tamaño mayor o cuando mucho igual al de cualquiera de los enlaces a los que se conecta. A partir de esa certidumbre se desarrolla una función que describe la correlación

entre los tamaños. El formalismo y la sencillez del modelo han permitido la incorporación de los conceptos de la teoría de la Percolación [53-56], así como la descripción de fenómenos tan diversos como lo son: la sorción de nitrógeno [49-50], la porosimetría de mercurio [50], el desplazamiento inmiscible entre dos fases [57] y la desactivación catalítica [58]. En particular, el modelo ha permitido explicar en términos de la correlación entre los poros, la forma general de diferentes tipos de curvas de sorción de nitrógeno y de porosimetría de mercurio observadas en diferentes muestras experimentales. Sin embargo, los estudios han dejado de lado un parámetro topológico crucial, la conectividad, pues en todos los trabajos con este modelo, citados anteriormente, este parámetro permanece constante y no se asume que pueda influir en el desarrollo de los fenómenos estudiados. Tal y como lo han demostrado Seaton, Payatakes, Parlar y Yortsos, la conectividad resulta determinante, sobre todo en los procesos de intrusión de mercurio y de evaporación de nitrógeno. Además, los estudios llevados a cabo con el modelo dual han carecido de una confrontación rigurosa con experimentos. Esto es, la comparación de los parámetros que describen la textura, propuestos en ecuaciones inferidas a través del modelo dual con aquellos encontrados directamente en muestras experimentales (esos parámetros serían la distribución de tamaños de poros, la conectividad promedio de poros, longitudes de correlación entre poros, etc.).

I.4 Modelos reproductores del espacio poroso

Aunque este trabajo se concentra en los modelos de redes, resulta importante señalar la aparición reciente de estudios en los cuales se describe el espacio poroso de un modo sustancialmente diferente a todos los trabajos anteriores. Los modelos de estos estudios pueden denominarse bajo el nombre de modelos reproductores del medio poroso, puesto que se basan en un modelo que reproduce o imita al máximo la forma del medio poroso en cuestión.

El primer antecedente son los trabajos desarrollados por Adler [59-60]. Su método de reconstrucción de medios porosos consiste en ajustar una función que describe todos los puntos del espacio poroso (esta función, llamada función de fase, puede tener dos valores: 1 si un punto del espacio pertenece al espacio poroso y cero para cualquier otra situación) a imágenes de un corte transversal arbitrario del medio poroso en cuestión. Este modelo supone que el espacio poroso es isotrópico y homogéneo. El método opera al ajustar numéricamente ecuaciones de la función de fase que describen la porosidad y correlación con los valores de esas variables encontradas directamente en la muestra, para posteriormente determinar todos los puntos del espacio poroso sobre el volumen de un cubo. Contribuciones importantes a este modelo han sido las investigaciones realizadas por Adrover y Giona, [61] quienes extendieron la aplicación del método a medios porosos no homogéneos, i.e., aquellos que presentan una distribución no uniforme de la fracción del espacio poroso. También los trabajos desarrollados por Roberts [62], en donde se caracteriza el espacio poroso utilizando estadísticos de tercer y cuarto orden. El método de reconstrucción de medio porosos ha probado su utilidad para describir propiedades asociadas al flujo, como la conductividad, difusividad, permeabilidad, etc. [63-65, 60]. Sin embargo, el modelo no ha podido hasta ahora ser aplicado a la descripción de fenómenos en donde las interacciones entre el sólido y la fase adsorbida son importantes, como es el caso de la adsorción de gases.

Gracias al acceso reciente a computadoras de gran poder y al avance logrado en los Métodos de Monte Carlo [66] y de simulación molecular [67-68] han podido desarrollarse estudios que describen el fenómeno de adsorción de un gas en un medio poroso a través de un modelo que describe de manera muy realista la estructura porosa y las interacciones

moleculares (sólido-gas y gas-gas). Pioneros en este campo de estudio son los estudios realizados por MacElroy y Raghavan [69] y Kaminski y Monson [70]. En estos estudios se modela la estructura de silicas gel por medio de un arreglo de esferas rígidas bajo cierta configuración. Con ellos, se ha podido entender la enorme influencia que pueden ejercer sobre las propiedades termodinámicas de la fase adsorbida los efectos concurrentes de confinamiento, mojado y desorden de la estructura sólida [71-72]. Todos esos efectos pueden también determinar en gran medida, en algunos casos, la forma de los loop de histeresis [73-74]. Por último, se encuentran los trabajos desarrollados por Gubbins, en los cuales se reproduce con gran exactitud el espacio poroso. Con estos, se ha podido simular la estructura de Vidrios porosos [75-76] y carbones activados [77] y se ha podido profundizar en el entendimiento de los procesos de adsorción en ese tipo de materiales. Sin embargo, todos estos modelos reproductores del sólido poroso presentan la desventaja de necesitar redefinirse y adecuarse a cada tipo de material en específico, puesto que se encuentran basados en función del proceso de síntesis del material en cuestión, y por otra parte, dada su naturaleza específica, no pueden proponer ecuaciones que calculen parámetros topológicos que puedan extenderse a diversas clases de sólidos, como lo pueden hacer los modelos de red.

I.5 Proposición de objetivos

La suma de todos los estudios citados en los párrafos anteriores, basados en modelos de redes (sección 1.3.2), logra realizar una investigación bastante relevante de la influencia de la topología en el desarrollo de fenómenos capilares en medios porosos. Por otra parte, han demostrado que es posible ajustar los estudios de tal forma que se aprovechen los conocimientos propuestos en una teoría tan poderosa como lo es la teoría de la Percolación. Sin embargo, hay algunos puntos de suma importancia que aun no se han abordado hasta la fecha en ningún trabajo y que han impedido una descripción completa del problema referente a la relación de la topología del sólido con los fenómenos capilares verificados en su interior (específicamente la adsorción de N_2 a 77 K). En particular, destacan dos hechos, el primero es de carácter topológico y el segundo de naturaleza capilar.

El primero, consiste en no relacionar la conectividad de los poros con la posible correlación que pudiese existir entre los poros adyacentes o vecinos. Esto se hace evidente al revisar los trabajos de Seaton [23] y Payatakes [48]. En un caso (Seaton), el modelo no contempla la posibilidad de la existencia de correlaciones entre tamaños de poros; y la conectividad de los poros queda ajustada de acuerdo al valor promedio deseado de la red, eliminando aleatoriamente el número de gargantas conectadas a cada nodo de la red; sin considerar, en consecuencia, que los tamaños de los sitios y sus gargantas pudieran relacionarse con el valor de la conectividad del sitio. En el otro caso (Payatakes), la correlación entre los poros se ajusta de forma empírica, manteniendo la conectividad de todos los poros a un valor constante; terminado el ajuste de la correlación la conectividad de cada poro se ajusta de acuerdo al valor deseado de la conectividad promedio de la red; al igual que el caso anterior, el ajuste de la conectividad se logra mediante la eliminación aleatoria del número de gargantas por cavidad. Es decir, no se relacionan el valor de la conectividad de una cavidad con la correlación existente entre sus vecinos y gargantas. Lo anterior plantea varias cuestiones: ¿De alguna forma se relaciona el valor de la conectividad de un poro con la posible correlación de tamaños que pudiera mantener con los poros vecinos?, ¿Para todo valor de conectividad promedio de una red puede desarrollarse cualquier grado de correlación entre poros?, ¿Son diferentes las topologías de una red correlacionada con una conectividad ajustada con el algoritmo de eliminación aleatoria de gargantas, con la de otra red correlacionada pero

con un valor de conectividad de las cavidades en función del grado de correlación entre poros?, y en consecuencia, ¿Son diferentes las formas de las curvas de sorción de nitrógeno de los dos tipos de redes anteriores?, etc.

El segundo hecho, se refiere a las interacciones que pudiesen existir entre los poros durante el proceso de llenado; es decir, a la posibilidad de que el llenado capilar de un poro pudiera depender del llenado de sus vecinos. Como se dijo anteriormente, solo en los trabajos de Neimark se ha estudiado apenas sucintamente esta cuestión y además para redes no correlacionadas [36-37]. Un marco de referencia para contemplar estas interacciones dentro del modelo dual lo constituyen los mecanismos de llenado de poros propuestos por Mayagoitia [78]; estos mecanismos predicen que en algunos casos las interacciones pueden afectar considerablemente la forma de los loops de histeresis en la adsorción de N_2 a 77 K. Sin embargo, esos estudios, hasta antes de iniciar este trabajo, quedaban restringidos al caso de redes con los mismos valores de conectividad y además con un valor de conectividad constante para todos los poros. Queda abierto el estudio, en consecuencia del efecto que pudieran desarrollar las interacciones durante el llenado para redes con diferentes valores de conectividad y además con diferentes grados de correlación.

De esta forma, quedan planteados a continuación los siguientes objetivos.

I.5.1 Objetivos generales

- Construir redes correlacionadas con valores de conectividad variable bajo el marco de la teoría dual
- Averiguar cuál es la relación que pudiese existir entre la topología de un sólido y los procesos de llenado y vaciado capilar de N_2 a 77 K utilizando la teoría dual para el caso de redes correlacionadas con valores diferentes de conectividad.

I.5.2 Objetivos particulares

- Averiguar si existe una relación matemática entre los valores de conectividad promedio de una red con el grado de correlación existente entre los poros
- Averiguar la forma en que se relacionan los tamaños de las cavidades con sus gargantas cuando se tienen diferentes valores de conectividad promedio de redes y grados de correlación
- Entender la forma en que los loops de histeresis cambian de apariencia cuando la correlación y la conectividad de las redes son variadas
- Averiguar de que forma las interacciones entre poros durante el llenado afectan la forma de las curvas límites ascendentes cuando se tienen redes con valores de conectividad y correlación diferentes
- Proponer un esquema general que pueda permitir la identificación de rasgos topológicos generales (correlación y conectividad) de un sólido con la forma de sus isotermas de adsorción de N_2 a 77K.

II MODELO DUAL Y FENOMENOS CAPILARES

II.1 Modelo Dual

II.1.1 Conceptos básicos

El modelo parte de la suposición de que dos tipos de entidades forman el espacio poroso: los sitios y los enlaces. Un sitio es una cavidad cuyo tamaño es mayor al de los pasajes o ventanas que lo comunican con otros sitios, en tanto que un enlace es un pasaje o ventana por el que se comunican dos sitios y cuyo tamaño es menor o cuando mucho igual al de los dos sitios que comunica. Para efectos de simplicidad, los sitios se representan por esferas y los cilindros, dada su función de pasajes, por medio de cilindros. Estas dos entidades se describen o caracterizan por medio de una única cantidad: R . Para los sitios R , denotado como R_S , es el radio de la esfera y para los enlaces R , denotado como R_B , es el radio del cilindro. De esta forma un medio poroso puede describirse como una red formada por esferas y cilindros conectados alternativamente entre sí a través del espacio (ver la figura 2.1); en esta red quedaría cumplido el siguiente principio de construcción: el tamaño de un sitio es siempre mayor o cuando mucho igual al de cualquiera de los enlaces a los cuales se encuentra conectado. Bajo el marco de esta teoría la distribución de tamaño de poros queda descrita por medio de dos funciones, una para los sitios: $F_S(R_S)$ y otra para los enlaces: $F_B(R_B)$. Dos cantidades se encuentran íntimamente relacionadas con estas dos funciones:

$$S(R_S) = \int_0^{R_S} F_S(R_S) dR_S \quad (1)$$

$$B(R_B) = \int_0^{R_B} F_B(R_B) dR_B \quad (2)$$

La primera cantidad, $S(R_S)$, se define como la probabilidad de encontrar un sitio cuyo tamaño se encuentre entre los límites 0 y R_S , en tanto que la segunda cantidad B , se define como la probabilidad de encontrar un enlace cuyo tamaño se encuentre entre los límites 0 a R_B . Para distribuciones de tamaño normalizadas $F_S(R_S)$ y $F_B(R_B)$ cumplen con la siguiente condición de normalización:

$$\int_0^{\infty} F_S(R_S) dR_S = 1 \quad (3)$$

$$\int_0^{\infty} F_B(R_B) dR_B = 1 \quad (4)$$

II.1.2 Aproximación general del modelo dual

A continuación se detalla la aproximación general del modelo dual. Esta aproximación fue establecida a principio de los 80's [47] y fue pensada para describir primeramente redes con conectividad constante, es decir aquellas redes donde el número de enlaces conectados a un sitio es igual para todos los sitios (véase la figura 2.1, donde todos los sitios interiores poseen una conectividad igual a 4).

A partir de naturaleza de sitios y enlaces puede establecerse el siguiente principio de construcción, **PC**: El tamaño de un sitio debe ser más grande o al menos igual al tamaño de cualquiera de sus enlaces o recíprocamente, un enlace debe de ser menor o cuando mucho igual al tamaño de cualquiera de los dos sitios que conecta. Dos leyes garantizan que se cumpla el PC. La primera de las leyes actúa de manera global en la red y establece restricciones sobre las características de $F_S(R_S)$ y $F_B(R_B)$ a fin de que se tenga un número suficiente de enlaces de tamaños adecuados que puedan ser conectados a todos los sitios de una distribución de tamaños dada. Matemáticamente queda expresada del modo siguiente:

$$\text{Primera ley} \quad \mathbf{B(R)} \geq \mathbf{S(R)} \quad \forall \mathbf{R} \quad (5)$$

Gráficamente la primera ley implica que la distribución de tamaños de enlaces siempre debe de ubicarse a la izquierda o cuando mucho totalmente traslapada con la distribución de sitios.

Aun cuando cumpliéndose la primera ley el PC puede ser violado se existe un traslape, Ω , entre $F_B(R_B)$ y $F_S(R_S)$, puesto que esa condición implica la existencia de un fracción de sitios con tamaño menor a determinada fracción de enlaces, los cuales no pueden encontrarse conectados entre sí. Un valor de $\Omega > 0$ implica la existencia, entonces, de correlaciones entre tamaños de elementos. Es decir, los eventos de encontrar un tamaño R_S para un sitios conectado a un enlace de tamaño R_B , no son independientes y mantienen una correlación. Entonces, la densidad de probabilidad de ocurrencia conjunta de los eventos anteriores es:

$$\mathbf{F(R_S \cap R_B)} = \mathbf{F_S(R_S)F_B(R_B)f(R_S, R_B)} \quad (6)$$

donde $f(R_S, R_B)$ es la función de correlación del evento conjunto $F_S(R_S) F_B(R_B)$. Si la función $f(R_S, R_B)$ fuera igual a uno para cualquier combinación de valores de R_S y R_B , entonces los eventos $F_S(R_S) F_B(R_B)$ serían independientes, que implicaría que la red porosa estaría construida aleatoriamente. Sin embargo, si $f(R_S, R_B) \neq 1$ los eventos $F_S(R_S) F_B(R_B)$ se encontrarían correlacionados. La existencia de correlación conduce al establecimiento de una segunda ley, que matemáticamente se expresa como:

$$\text{Segunda Ley} \quad \mathbf{f(R_S, R_B)} = 0 \quad \forall \quad \mathbf{R_S < R_B} \quad (6)$$

La forma de la función $f(R_S, R_B)$ debe ser tal, que cumpla con la siguiente expresión:

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

la cual expresa la certeza de encontrar: (i) para un sitio de tamaño R_S , un enlace de tamaño R_S o menor (lado izquierdo de la igualdad) y (ii) para un enlace de tamaño R_B , un sitio de tamaño

R_B o mayor (lado derecho de la igualdad). La forma más verosímil de $f(R_S, R_B)$ es la siguiente [79]:

$$f(R_S, R_B) = \frac{\exp\left(-\int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B-S}\right)}{B(R_S) - S(R_S)} = \frac{\exp\left(-\int_{B(R_B)}^{B(R_S)} \frac{dB}{B-S}\right)}{B(R_B) - S(R_B)} \quad (8)$$

La función de correlación $f(R_S, R_B)$ es una de las aportaciones más importantes del modelo dual. Una de sus implicaciones más importantes consiste en una estructuralización de redes porosas en función del grado de correlación. Consiste en un efecto de segregación de tamaños que cobra mayor fuerza a medida que el valor de W aumenta de magnitud. El efecto de segregación implica que en una red correlacionada los elementos conectados poseen un tamaño similar al de sus vecinos, es decir, sitios de tamaño grande prefieren conectarse a enlaces de tamaño grande, sitios de tamaño intermedio se conectan a enlaces de tamaño intermedio y sitios de tamaño chico se conectan a enlaces de tamaño chico. Como este efecto es proporcional al grado de correlación, en consecuencia se tendrán zonas de coexistencia de elementos de tamaño similar, cuyo tamaño será proporcional al valor de W : para $W=0$ el tamaño de esas zonas será igual a cero y para $W=1$ tendrán un tamaño infinito.

Una de las ventajas de esta aproximación general del modelo dual es su flexibilidad para adaptarse al estudio de fenómenos tan diferentes como lo son la descripción estadística de superficies heterogéneas adsorbentes [80], la estructura de agregados ramificados y densos resultantes de la transición sol-gel [81-82] y la morfología de polímeros [83]. Por otra parte, como se mencionó en el capítulo pasado, esta aproximación ha sido útil para relacionar la forma de las curvas de los loops de histéresis en la sorción de Nitrógeno y de porosimetría de mercurio con el grado de correlación existente en las redes porosas.

II.1.3 Incorporación de características reales de medios porosos al modelo dual

Durante la segunda mitad de la década de los 90's se incorporaron dos parámetros topológicos de suma importancia en medios porosos, la posibilidad de conectividad variable en los sitios y las restricciones de tipo geométrico entre sitios y enlaces conectados.

II.1.3.1 Conectividad variable

Un aspecto sumamente importante en la caracterización de un medio poroso es la conectividad (C), que como se vio en el capítulo pasado constituye un parámetro crucial. En el marco de la teoría dual este parámetro se define como el número de enlaces a los cuales se encuentra conectado un sitio, por ejemplo en la figura 2.1 la conectividad de todos los sitios es igual a 4. Puede definirse una conectividad promedio, \bar{C} , de todos los sitios que forman la red; para el caso de la figura 2.1 sería igual a 4. Sin embargo, puede encontrarse el caso de encontrar redes porosas donde los sitios poseen una conectividad variable, es decir donde la conectividad de dos sitios cualquiera pudiera ser diferente, tal es el caso de las redes utilizadas

por Seaton y Payatakes [23,48]. Para describir la situación anterior en el modelo dual, es necesario introducir los siguientes conceptos [84]:

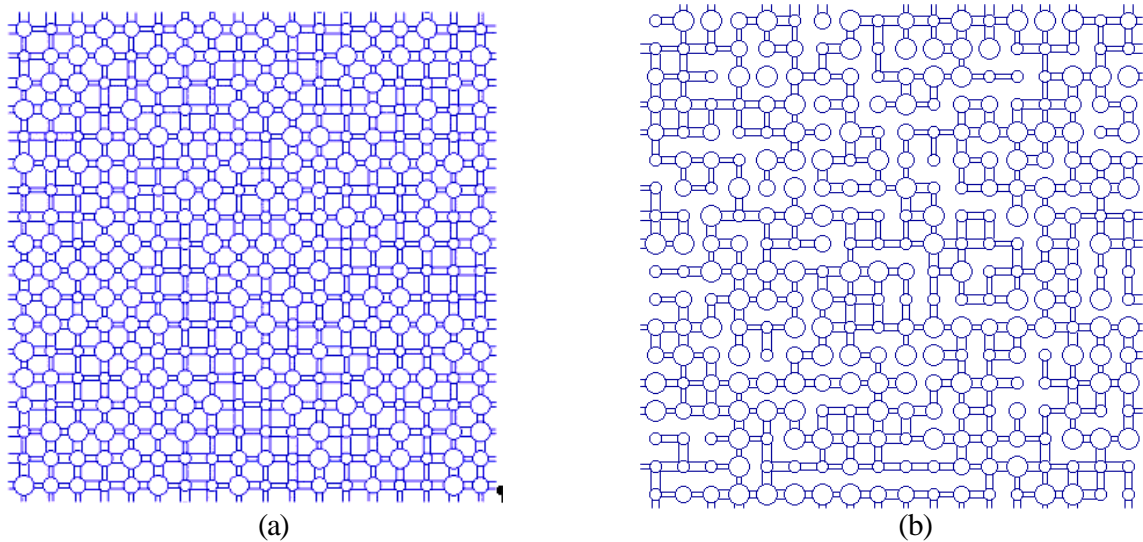


Figura 2.1. Representación de esferas y cilindros interconectados en una red porosa. (a) $\bar{C} = 4$. (b) $\bar{C} = 2$.

Todos los sitios de una red porosa poseen un valor de C constante (C_m), como la red constituida por los sitios de la figura 2.1a, sin embargo los enlaces a los que se encuentran conectados pertenecen a dos clases diferentes: enlaces abiertos y enlaces cerrados. Un enlace abierto, es aquel cuyo tamaño R_B es mayor a cero y forma parte del espacio hueco del sólido, en tanto que un enlace cerrado es aquel cuyo tamaño es igual a cero y forma parte de la fase sólida del material (véase la figura 2.2). De esta forma, todos los enlaces de la figura 2.1a son abiertos; sin embargo, si transformamos aleatoriamente a cerrados la mitad de los enlaces, se obtendría la figura 2.1b, la cuál tendría un valor de $\bar{C} = 2$.

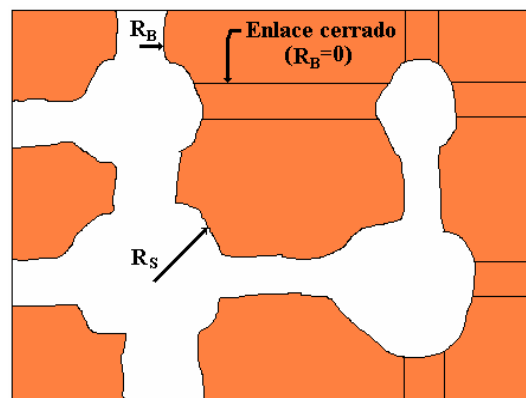


Figura 2.2. Representación de los sitios dentro del sólido, donde se observan los enlaces abiertos y cerrados

Para cualquier red, el valor de C para un sitio i sería:

$$C_i = C_m - C_{i,0} \quad (9)$$

La conectividad promedio quedaría definida como:

$$\langle C \rangle = C_m(1 - f_0) \quad (10)$$

donde f_0 es la fracción de enlaces dentro de la red con un tamaño igual a 0.

Pueden definirse, en consecuencia dos distribuciones de tamaño de enlaces, de acuerdo a la clasificación citada anteriormente:

$$F_B(R_B) = \begin{cases} f_0 \delta(R_B) & \text{para } R_B = 0 \\ F'_B(R_B) & \text{para } R_B > 0 \end{cases} \quad (11)$$

es decir, $F_B(R_B)$ se convierte en una función delta cuando $R_B=0$ y en una función que toma la forma $F'_B(R_B)$ cuando $R_B > 0$. La ecuación (4) queda entonces como:

$$\int_0^{\infty} F'_B(R_B) dR_B = 1 - f_0 \quad (12)$$

A partir de la ecuación anterior, dependiendo del valor de \bar{C} existe un máximo valor de W , puesto que el valor de \bar{C} define el valor de f_0 , véase la tabla 2.1.

\bar{C}	2	3	4	5	6
W_{max}	1/3	0.5	2/3	5/6	1

Tabla 2.1. Valores máximo de Ω para cada valor de \bar{C} .

II.1.3.2 Restricciones geométricas

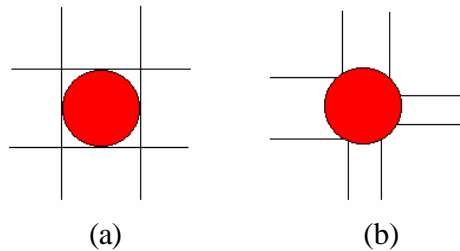


Figura 2.3. Representación de un sitio y sus C enlaces. (a) sin cumplimiento de restricciones geométricas. (b) con cumplimiento de restricciones geométricas.

Puede introducirse dentro del esquema de la teoría dual restricciones de tipo geométrico [85]. Estas consisten en el hecho de que el tamaño de un sitio debe de ser lo bastante grande para acomodar cualquiera de los C enlaces que lo conectan, a fin de evitar cualquier posible interferencia entre el tamaño de los enlaces; o también, el tamaño de los enlaces conectados a un sitio debe de ser de un tamaño tal que permita el acomodo apropiado del juego de C enlaces en cuestión. Dos dibujos representan dos situaciones: una no permitida, figura 2.3a, donde se violan las restricciones geométricas y otra permitida, figura 2.3b, donde se obedecen restricciones de tipo geométrico¹. Esta clase de restricciones ya habían sido tomadas en cuenta en los trabajos de Parlar y Yortsos y Payatakes, aunque de manera empírica [38, 48].

II.1.4 Modificación de leyes de autoconsistencia y función de correlación

El PC puede modificarse con el fin de incorporar las restricciones geométricas: “*El tamaño de un sitio debe ser mayor o cuando mucho igual al tamaño de cualquiera de los enlaces a los que se encuentra conectado y además el tamaño de los enlaces debe ser de un tamaño tal que permita el debido ensamble del total de C enlaces*”.

En consecuencia, la primera ley se modifica del modo siguiente:

$$B_C(R_S) \geq S(R_S) \quad (13)$$

$B_C(R_S)$ se denomina como el volumen incumbente y corresponde a la fracción de enlaces cuyas todas posibles combinaciones permiten la apropiada conexión de todos los sitios con un tamaño menor o igual a R_S . Esta variable se define matemáticamente como:

$$B_C(R_S) = \left\{ \int_0^{R_S} \dots \int_0^{R_S} F_B(R_{B_1}) \dots F_B(R_{B_C}) dR_{B_1} \dots dR_{B_C} \right\}^{1/C} \quad (14)$$

La segunda ley se modifica de tal modo que asegure la imposibilidad de encontrar un sitio unido a un conjunto de C enlaces cuyos tamaños interfieran unos con otros. El conjunto de eventos de encontrar un sitio de tamaño R_S conectado a enlaces de tamaños $R_{B_1} \dots R_{B_C}$ es entonces:

$$r(R_S \cap R_{B_1} \dots R_{B_C}) = F_S(R_S) F_B(R_{B_1}) \dots F_B(R_{B_C}) f(R_S, R_{B_1} \dots R_{B_C}) \quad (15)$$

En la ecuación anterior $r(R_S \cap R_{B_1} \dots R_{B_C})$ corresponde a la densidad de probabilidad de encontrar un sitio de tamaño R_S conectado C enlaces de tamaños $R_{B_1} \dots R_{B_C}$; y $f(R_S, R_{B_1} \dots R_{B_C})$ es la función que correlaciona los eventos anteriores. Esta función tiene la propiedad de tomar un valor igual a cero cuando se tenga un conjunto de un sitio con C enlaces donde los tamaños interfieran unos con otros:

$$f(R_S, R_{B_1} \dots R_{B_C}) = 0 \quad (16)$$

¹ Para efectos de simplicidad del se considera que los enlaces se conectan al sitio de forma axial.

La forma de la función $f(R_S, R_{B1}...R_{BC})$ es la siguiente [85]:

$$f(R_S, R_{B1}...R_{BC}) = \frac{\exp\left(-\int_{S(R_C)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B_C - S}\right)}{B_C(R_S) - S(R_S)} = \frac{\exp\left(-\int_{B(R_C)}^{B_C(R_S)} \frac{dB_C}{B_C - S}\right)}{B_C(R_C) - S(R_C)} \quad (17)$$

donde R_C es el tamaño de enlace más pequeño capaz de acomodar C enlaces de tamaños $R_{B1}...R_{BC}$. La función $f(R_S, R_{B1}...R_{BC})$ cuando es igual a 1 para cualquier combinación de valores de $R_S, R_{B1}...R_{BC}$ implica que los tamaños de los elementos de la red están distribuidos totalmente al azar a través del espacio poroso. Cuando $f(R_S, R_{B1}...R_{BC})$ es diferente de uno entonces se tiene una correlación entre los tamaños de elementos de la red.

II.1.5 Simulación de redes porosas

El método de simulación utilizado en este trabajo es el Método de Monte Carlo Puro (MCP) [86]. Este método fue desarrollado con el objeto de construir redes porosas con correlaciones espaciales entre tamaños de elementos de tipo isotrópico. Antes de la aparición del MCP tuvieron lugar varios métodos que tenían como rasgo común la utilización de cadenas de tipo markovianas para el proceso de asignación de tamaños a los elementos [87-89]. Sin embargo, las redes construidas con esos métodos tenían la limitación de generar estructuras con correlaciones de tamaño anisotrópicas.

El MCP parte de la premisa de la existencia un estado de equilibrio caracterizado por los valores de las funciones de correlación establecidas por el modelo dual y por ciertos valores típicos de los tamaños de las zonas de coexistencia de los elementos con tamaño similar [90]. En este estado de equilibrio la distribución espacial de tamaños de elementos alcanza el máximo de aleatoriedad permitido por el PC. La forma más factible de alcanzar ese estado de equilibrio es a partir de una red en la que los sitios y los enlaces se encuentren distribuidos completamente al azar. Mediante transiciones que modifiquen la distribución espacial de tamaños de elementos, a partir de ese estado inicial, puede alcanzarse el estado final en el que la aleatoriedad es la máxima permitida por el PC. Todas las configuraciones de la red, desde el estado inicial hasta el estado final, se encuentran asociadas a un estado con un probabilidad de existencia $P(x)$. Cualquier cambio de configuración o transición, desde el estado x hasta el estado x' , posee también una probabilidad de ocurrencia, $W(x \rightarrow x')$ [91]:

$$W(x \rightarrow x') = \min \left\{ 1, \frac{P(x')}{P(x)} \right\} \quad (18)$$

Si $P(x')$ es mayor a $P(x)$ entonces la transición $x \rightarrow x'$ cuenta con una probabilidad igual a 1: Si $P(x')$ es menor, entonces será igual al cociente $P(x')/P(x)$. El MCP propone transiciones $x \rightarrow x'$ a través del intercambio aleatorio de tamaños entre dos sitios. Para este caso, referido al intercambio de tamaños entre el sitio i -ésimo y j -ésimo, $P(x')/P(x)$ es:

$$\frac{P(x')}{P(x)} = \frac{f(R_{Sj}, R_{Bk}^i \dots R_{BC_m}^i) f(R_{Si}, R_{Bk}^j \dots R_{BC_m}^j)}{f(R_{Si}, R_{Bk}^i \dots R_{BC_m}^i) f(R_{Sj}, R_{Bk}^j \dots R_{BC_m}^j)} \quad (19)$$

el subíndice k y los superíndice i y j se refieren respectivamente al k -ésimo enlace conectado al sitio i -ésimo o j -ésimo.

O también mediante el intercambio aleatorio de tamaños de dos enlaces. Para este segundo caso, referido al intercambio de tamaños entre los enlaces l -ésimo y m -ésimo, el cociente $P(x')/P(x)$ queda como:

$$\frac{P(x')}{P(x)} = \prod_{k=1}^2 \frac{f(R_{Sk}^l, R_{Bm} \dots R_{BC_m}) f(R_{Sk}^m, R_{Bl} \dots R_{BC_m})}{f(R_{Sk}^l, R_{Bl} \dots R_{BC_m}) f(R_{Sk}^m, R_{Bm} \dots R_{BC_m})} \quad (20)$$

donde el subíndice k y los superíndices l y m se refieren respectivamente al k -ésimo sitio conectado al enlace l -ésimo o m -ésimo. Usando (19) o (20) y aplicando algunas de las propiedades de f [80] la ecuación (18) se transforma en:

$$W(x \rightarrow x') = \begin{cases} 1 & \text{si en el estado } x' \text{ se cumple el PC} \\ 0 & \text{caso contrario} \end{cases} \quad (21)$$

Es decir, un intercambio de tamaños entre dos sitios o dos enlaces en el que se respeta el PC, posee una probabilidad igual a uno, cualquier otro tipo de intercambio tiene una probabilidad igual a cero.

II.1.5.1 Formulación del Método

El MCP se establece del modo siguiente:

- 1 Se asignan aleatoriamente tamaños a los sitios y los enlaces, de acuerdo a los valores de F_S y F_B , de una red con el arreglo (cúbica, cuadrada, hexagonal, bethe, etc.) y el valor de C_m deseados.
- 2 Iniciar una serie de transiciones mediante el intercambio de tamaños entre dos sitios o dos enlaces escogidos aleatoriamente. Solo se aceptaran aquellas transiciones en donde se cumpla el PC en los elementos intercambiados.
- 3 Terminar las transiciones cuando se haya alcanzado el estado de equilibrio al analizar los valores de f y los tamaños de las zonas de coexistencia de elementos de tamaño similar.

II.2 Sorción de N_2 a 77 K en materiales mesoporosos

Por experiencia se sabe que los procesos de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K en un medio mesoporoso consisten de dos etapas fundamentales verificadas en cada poro. Para el caso de la adsorción se tiene primero el llenado de la capa adsorbida y posteriormente el llenado total del poro con la condensación capilar. Por su parte, en el vaciado se verifica primero la evaporación capilar y después el adelgazamiento de la capa adsorbida.

Los procesos de llenado o adelgazamiento de la capa adsorbida dependen fuertemente tanto del potencial del sólido como de la geometría del poro. Por su parte, la condensación y evaporación capilares dependen en gran medida de la forma y tamaño de cada poro en cuestión [19]. La evaporación y condensación capilares, hasta ahora, ha sido descritos generalmente mediante la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{2g^{lv}V^l}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (22)$$

donde p es la presión de vapor de equilibrio, p^0 la presión de saturación del vapor, g^{lv} y V^l son, respectivamente, la tensión superficial y el volumen molar del adsorbato, r_m es el radio medio de de curvatura de la interfase líquido-vapor, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. Esta ecuación relaciona la presión de equilibrio a la que evapora de condensado capilar un poro que mantiene una interfase líquido-vapor con radio medio de curvatura igual a r_m a la temperatura T .

Los mecanismos de llenado y vaciado en un sólido mesoporoso son diferentes. Esto puede advertirse al ver la forma de las curvas de sorción de Nitrógeno a 77 K, donde se forma un loop de histéresis, véase la figura 2.4.

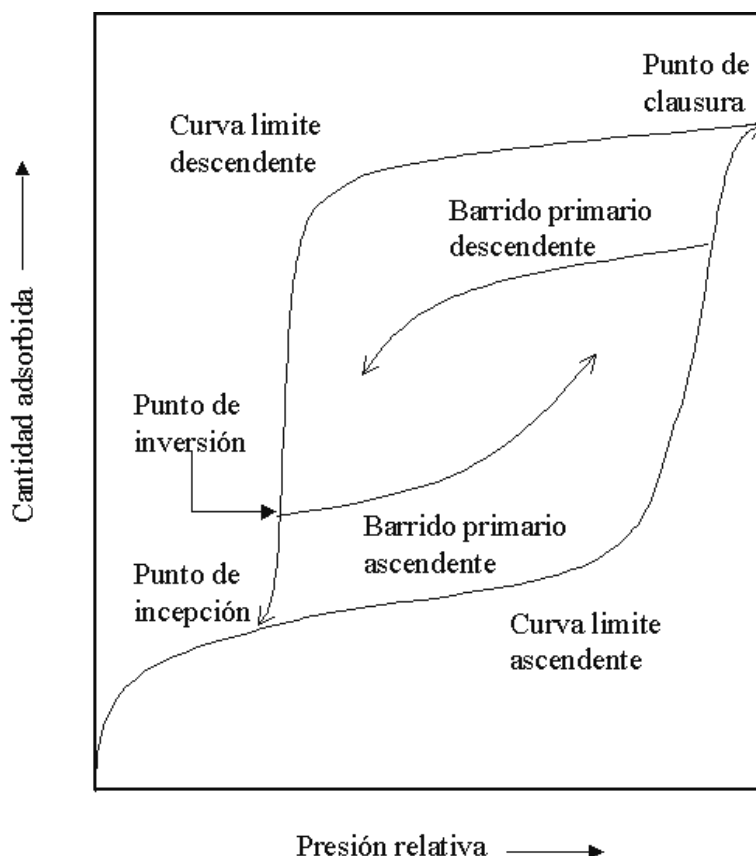


Figura 2.4. Isotherma de adsorción.

Se observa que para una misma cantidad adsorbida se tienen dos valores de presión, uno para el llenado y otro para el vaciado. El origen del loop de histéresis puede deberse a multitud de factores, como lo son: aparición de estados metaestables en la fase líquida², cambio de geometría de la interfase líquido-vapor a nivel de poro, efectos de bloqueo de poros durante la evaporación capilar, cambio en el ángulo de contacto de las interfases sólido-líquido-vapor, efecto ténsil, rugosidad, deformación del sólido, etc.. Tratar de describir la forma en que todos los posibles factores pueden influir puede ser una tarea imposible y en algunos casos poco útil, puesto que lo mejor es considerar las contribuciones más importantes.

II.2.1 Procesos de llenado y vaciado de N_2 a nivel de poro

A nivel de poro puede entenderse como son los mecanismos de llenado y vaciado. Everett & Haynes describieron tanto teórica como experimentalmente esos procesos dentro de un poro cilíndrico abierto a ambos extremos [93]. El proceso de llenado en un poro cilíndrico, de radio R_B , puede visualizarse con la figura 2.5. En (a), inicia el proceso de llenado, con la formación de la monocapa adsorbida. En (b) se ha alcanzado el valor de la presión de equilibrio, donde la capa adsorbida alcanza un espesor crítico y la interfase líquido-vapor posee una geometría cilíndrica con un radio de curvatura r_m acorde al valor de p en la ecuación (22). En (c), el poro se encuentra totalmente lleno de condensado capilar.

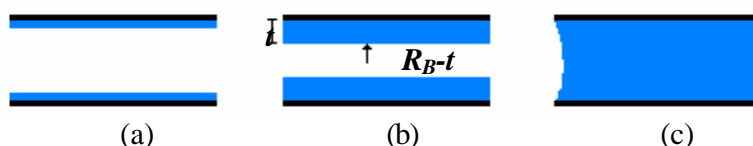


Figura 2.5. Proceso de llenado en un poro cilíndrico.

El proceso de vaciado en ese mismo poro puede visualizarse con ayuda de la figura 2.6. En (a) el poro se encuentra totalmente lleno de condensado. En (b) los valores de la presión y r_m corresponden a los valores correspondientes en la ecuación de Kelvin, para una interfase de geometría hemisférica. En (c) el poro ha evaporado de condensado quedando únicamente con una capa adsorbida de espesor t .

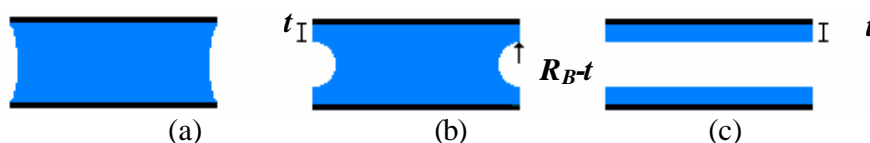


Figura 2.6. Proceso de vaciado en un poro cilíndrico.

Puede advertirse con las figuras anteriores que la condensación y la evaporación capilares poseen mecanismos diferentes. Durante la condensación la interfase posee una geometría cilíndrica, en tanto que durante la evaporación es hemisférica. Para un poro

² Aunque este trabajo estudia el llenado y vaciado desde el punto de vista tradicional (equilibrio capilar), vale la pena señalar que recientemente han aparecido estudios en donde se ha encontrado que para algunos casos puede existir histéresis sin la existencia de transiciones de fase (sin llenado o vaciado capilar) [71, 75, 92]. Para esos casos la histéresis se asocia más bien a la aparición de estados metaestables.

cilíndrico, con radio R_B , y una interfase de espesor t y geometría cilíndrica, la ecuación de Kelvin es:

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{g^{lv}V^l}{RT} \frac{1}{R_B - t} \quad (23)$$

Para un poro cilíndrico, con radio R_B , y una interfase de espesor t y geometría hemisférica, la ecuación de Kelvin es:

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{2g^{lv}V^l}{RT} \frac{1}{R_B - t} \quad (24)$$

De acuerdo a las dos ecuaciones anteriores puede inferirse que la presión de condensación es mayor a la de evaporación capilar en un poro cilíndrico. La diferencia de los mecanismos de condensación y evaporación es una de las explicaciones al fenómeno de la histéresis.

Por último, en un poro esférico los mecanismos de llenado y vaciado son equivalentes, puesto que en ambos casos (condensación y evaporación) la interfase líquido-vapor forma una geometría esférica o hemisférica, por lo que la evaporación y la condensación capilares ocurren a los mismos valores de presión. La ecuación de Kelvin en ambos procesos toma la forma siguiente:

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{2g^{lv}V^l}{RT} \frac{1}{R_S - t} \quad (25)$$

donde R_S es el radio del poro y t es el espesor crítico correspondiente a la presión p (véase la figura 2.7). En (a) comienza la formación de la capa adsorbida. En (b) la capa adsorbida ha alcanzado el espesor crítico t , de acuerdo al tamaño del sitio R_S y el valor de p . Y en (c) el poro ha llenado completamente de condensado capilar.

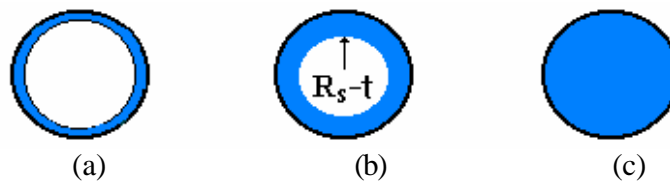


Figura 2.7. Llenado en un poro esférico.

II.2.2 Interacciones entre poros por efectos de red durante el llenado

Prácticamente en todos los trabajos con redes porosas se ha descrito y modelado el llenado a nivel de poro. Es decir, se asume que el mecanismo de llenado de un poro no se encuentra influenciado por los poros vecinos. Lo anterior dista de acercarse a la realidad. Monson [74] en sus trabajos demostró que, durante el llenado y vaciado, la fase condensada desarrolla estados termodinámicos metaestables, dependientes de todo el espacio poroso interconectado. Estos estados poco dependen de un solo poro, dependen de la red formada por

todos estos. Como se dijo en el capítulo pasado, sólo Neimark y Mayagoitia han considerado la interacción de los poros durante el llenado.

Una aproximación bastante autoconsistente y sencilla, de las interacciones entre poros durante el llenado en modelos de redes, es la propuesta por Mayagoitia [78]. Bajo esta aproximación se considera que las interacciones toman lugar en las intersecciones de los poros, es decir en las uniones de los sitios y los enlaces. Es en esas uniones en donde pueden verificarse fenómenos de coalescencia entre las interfases vecinas. Vale la pena señalar que esta clase de interacciones fueron por primera vez señaladas por Morioka & Kobayashi [94]. A continuación se describen las interacciones de acuerdo a Mayagoitia.

Tal y como lo establecen las ecuaciones (23) y (25) los sitios y los enlaces llenan de acuerdo a su tamaño. Todos los enlaces se encuentran abiertos en ambos extremos, por lo que pueden desarrollar un menisco o interfase líquido-vapor con geometría cilíndrica, en consecuencia, todos pueden llenar de manera independiente, sin intervención de los sitios adyacentes. Sin embargo, el llenado de los sitios, aparte de su tamaño, depende también de sus C -enlaces, puesto que para que se desarrolle un menisco esférico o hemisférico dentro del sitio, es necesario que cuando menos todos o casi todos sus C -enlaces se encuentran llenos de condensado, a fin de darle continuidad al menisco. Por ejemplo, supongamos que el tamaño de un sitio con $C=4$ es tal que satisface la ecuación (25), pero sólo uno o dos de sus enlaces se encuentran llenos de condensado, véase la figura 2.8.

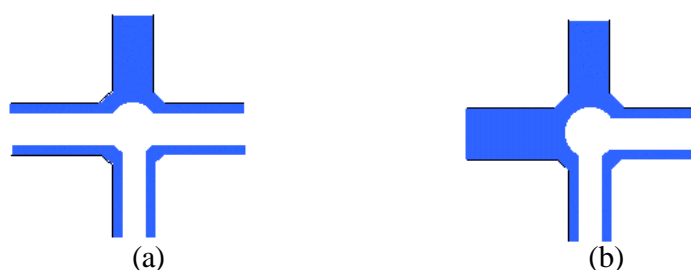


Figura 2.8. Meniscos en un sitio con $C=4$. (a) 1 enlace lleno. (b) 2 enlaces llenos.

Bajo esas condiciones, aunque la interfase poseería una interfase hemisférica, el sitio no podría llenar de condensado, debido a que para que coalescan los meniscos sería necesario que disminuyan su curvatura, algo termodinámicamente inestable durante el llenado. Sin embargo, si tenemos otro sitio que también satisface la ecuación (25) y además posee $C-1$ o C -enlaces llenos, entonces el sitio podría llenar, ya sea con un menisco hemisférico (figura 2.9a) o esférico (figura 2.9b). A diferencia de los dos casos anteriores, en estos la curvatura de la interfase aumenta irreversiblemente durante el llenado, algo termodinámicamente favorable. En la figura 2.9a2, puede observarse que cuando un sitio llena con $C-1$ enlaces, entonces se llena espontáneamente el enlace vacío, puesto que poseería en la unión con el sitio una interfase hemisférica con un radio de curvatura menor al estipulado en la ecuación (25), condición termodinámicamente inestable (hay que tomar en cuenta que la curvatura en la unión del sitio y ese enlace es mucho mayor a la que predice en esos momentos la ecuación de Kelvin, por lo que espontáneamente llena el enlace). En consecuencia, los enlaces, aunque no cumplan con la ecuación (23), pueden llenar también con un mecanismo de asistencia si es que se encuentran conectados a un sitio que llene con $C-1$ enlaces. El tamaño de esos enlaces sería

mayor al estipulado en la ecuación (23) (por lo que no llenarían de manera independiente), pero menor o igual al tamaño del sitio señalado en (25).

A partir de las consideraciones anteriores, se tiene lo siguiente: los sitios que pueden llenar, a un valor determinado de presión, son aquellos que satisfacen las dos condiciones siguientes: (i) que su tamaño sea menor o igual al señalado en la ecuación (25) y que además (ii) posean $C-1$ o C -enlaces llenos de condensado³. Por su parte los enlaces pueden llenar bajo las dos condiciones siguientes: (i) si su tamaño es menor o igual al señalado en la ecuación (23) o bien que (ii) posean un tamaño mayor al estipulado en la ecuación (23) y menor o igual al señalado en la ecuación (24) y que además se encuentren conectados a un sitio que haya llenado de condensado con $C-1$ enlaces.

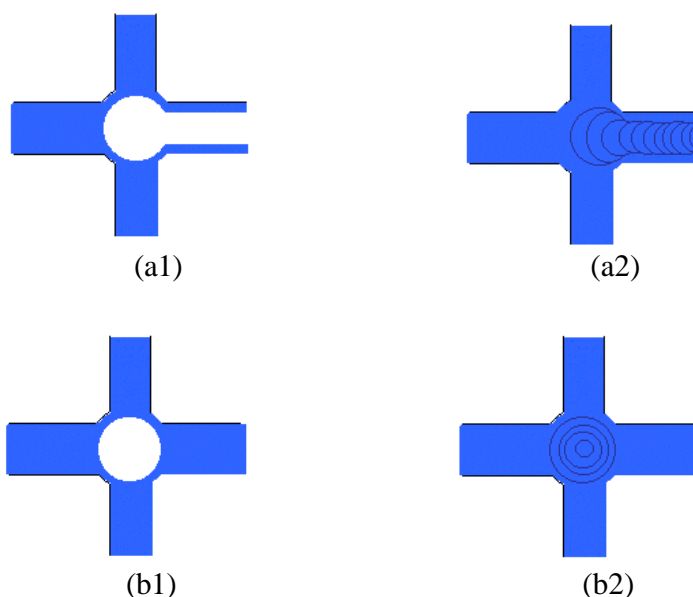


Figura 2.9. Configuraciones del menisco, en un sitio con $C=4$. (a1) $C-1$ enlaces llenos. (b1) C enlaces llenos. (a2) y (b2) configuraciones del menisco durante el llenado del sitio.

II.2.3 Efectos sobre la isoterma por interacciones entre poros durante el llenado

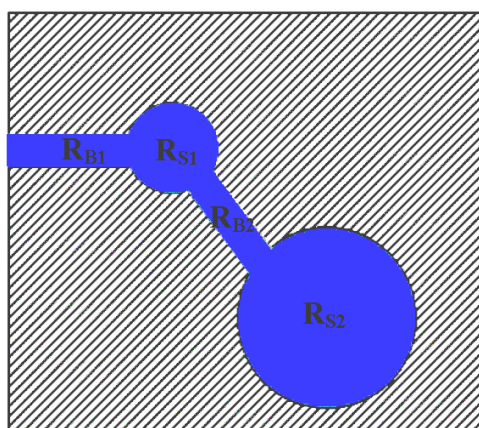
Dos efectos surgen cuando se tienen interacciones entre poros durante el llenado. En primer lugar, puede tenerse el efecto de llenado retrasado de sitios. Es decir, que exista una fracción de sitios que aunque su tamaño corresponda al indicado en la ecuación (25), no puedan llenar por no poseer C o $C-1$ enlaces llenos. En consecuencia, esos sitios llenarían a un valor de presión mayor al correspondiente a (25). El segundo efecto, es el llenado asistido de enlaces, es decir, que exista una fracción de enlaces que llenen a un valor de presión menor al indicado en (23), estos enlaces llenarían como consecuencia del llenado de sitios con $C-1$ enlaces. Estos dos efectos aparecen simultáneamente. Los volúmenes de los elementos con llenado retrasado y llenado asistido dependen de las características de F_B y F_S . Cuando el

³ La condición de $C-1$ enlaces es sólo una aproximación bajo el marco de la teoría dual. Dependiendo de la forma y número de los enlaces y de las características de los sitios, éstos podrían llenar con un número de enlaces menor a $C-1$. Para efectos de simplicidad se toma esta aproximación.

volumen de los elementos con llenado retrasado es mayor al de los llenados asistidamente, se tiene un desplazamiento de la isoterma a valores mayores de presión. Asimismo, cuando el volumen de los elementos llenados asistidamente es mayor al de los llenados con retraso, la isoterma se desplaza a valores menores de presión.

II.2.4 Efectos de red durante el proceso de vaciado

Tradicionalmente se ha considerado que durante el proceso de vaciado en una red se llevan a cabo efectos de bloqueo entre poros. Esto se debe a dos razones. En primer lugar, el hecho de que cuando se ha alcanzado el punto de clausura en una isoterma de adsorción (véase la figura 2.4) todos los poros accesibles a la fase vapor se encuentran llenos de condensado capilar; y en segundo lugar, debido a que la ecuación de Kelvin nos dice que los primeros elementos que poseen las condiciones para evaporar, son aquellos poros de mayor tamaño (véase la ecuación 22). Si todos los poros fueran entidades independientes, no conectados a otros, entonces vaciarían de acuerdo a su tamaño, hay que tomar en cuenta que tanto los sitios como los enlaces evaporan con un menisco de tipo hemisférico, como se vio anteriormente. Sin embargo, en una red los poros se encuentran interconectados, por lo que se verifican efectos de bloqueo, como se entenderá a partir del siguiente ejemplo. Supóngase una red formada por dos enlaces y dos sitios, con tamaños R_{B1} , R_{B2} , R_{S1} y R_{S2} , de tal modo que el único elemento que mantiene contacto con el exterior es R_{B1} , véase la figura 2.10. Los tamaños de los enlaces son tales que llenan de forma independiente, de tal forma que el orden de llenado es R_{B1} , R_{B2} , R_{S1} , R_{S2} . En el proceso de desorción, el orden en que la fase líquida se vuelve termodinámicamente inestable, con respecto a la fase vapor es R_{S2} , R_{S1} , R_{B2} , R_{B1} . Sin embargo, el nitrógeno en R_{S2} no se encuentra en contacto con la fase vapor, por lo que no posee la capacidad de vaporizar a la presión correspondiente a su tamaño⁴. Como consecuencia, la fase líquida en R_{S2} toma un estado metaestable que se mantiene por debajo de la presión de condensación hasta que el líquido en R_{B1} vaporiza, teniéndose vaciado inmediato de todos los elementos en el orden R_{B1} , R_{S1} , R_{B2} , R_{S2} . De esta forma, durante el proceso de evaporación se verifican efectos de bloqueo, los cuales dependen en gran medida de la correlación existente entre F_B y F_S , es decir de la relación entre tamaños de los sitios con respecto a los enlaces, y también depende del valor de \bar{C} , puesto que a mayor conectividad se tiene un mayor número de elementos conectados a la fase vapor.



⁴ Un cuerpo líquido sin contacto con la fase vapor no puede vaporizar, puesto que los líquidos son prácticamente incompresibles.

Figura 2.10. Ejemplificación del efecto de bloqueo.

El lenguaje natural para describir el desplazamiento de una fase por otra (en este caso el desplazamiento de la fase líquida por la fase vapor) en un medio aleatorio (en este caso la aleatoriedad de tamaños) y con un arreglo determinado (arreglo de la red y conectividad) es la precolación [32]. Con base en lo anterior es que el proceso de evaporación capilar en un medio poroso tradicionalmente se ha considerado un proceso de tipo percolativo en el que se observan dos posibles estados: (a) estado no percolativo, cuando la fase vapor es de tal tamaño que no atraviesa o recorre de un extremo a otro la red, gráficamente, en una isoterma este estado se ubica desde el punto de clausura hasta la rodilla, en a curva limite descendente (véase la figura 2.4). (b) estado percolativo cuando han evaporado una cantidad suficiente de elementos de tal modo que la fase vapor atraviesa toda la red, en una isoterma este estado se ubica desde la rodilla hasta el punto de inyección (véase la figura 2.4).

De acuerdo a las consideraciones anteriores, los elementos que pueden evaporar en una red a un valor determinado de presión son aquellos que cumplen con las dos condiciones siguientes: (i) aquellos elementos cuyo tamaño es menor o igual al estipulado en la ecuación de Kelvin, para los enlaces la ecuación (24) y para los sitios la ecuación (25); (ii) y que además posean un contacto con la fase vapor.

II.2.5 Clasificación de estructuras porosas de acuerdo al modelo dual

De acuerdo al modelo dual es posible proponer una clasificación de estructuras porosas [95]. Esta clasificación se basa en las características del llenado y el vaciado capilar dentro de las redes. Las diferencias en la forma de la ecuación de Kelvin para el llenado en un enlace con interfase cilíndrica y un sitio con interfase esférica proporciona el marco de referencia a partir del cual se define la clasificación. Si se desprecia el valor del espesor de la fase adsorbida entonces a un valor determinado de presión el tamaño de los sitios que pueden llenar de condensado capilar es igual a dos veces el tamaño de los enlaces que pueden llenar con una interfase cilíndrica (véanse las ecuaciones (23) y (25)). Es a partir del hecho anterior que se propone la clasificación.

La clasificación propone 5 tipos de estructuras porosas (véase la figura 2.11). Los tres primeros tipos corresponden a redes donde se tiene $W=0$. En el tipo I no existen interacciones entre los poros durante el llenado. Es decir tanto sitios como enlaces llenan de forma independiente, esto se cumple en una distribución de tamaños donde el tamaño del sitio más pequeño de F_S es por lo menos dos veces más grande que el enlace más grande de F_B . El tipo II corresponde a una situación intermedia entre el tipo I y el III, así las interacciones entre los sitios y los enlaces son moderadas. El tipo III corresponde a una situación limite donde las interacciones entre sitios y enlaces son máximas, esto sucede en una distribución de tamaños donde el tamaño del sitio más grande de F_S es por lo menos dos veces el tamaño del enlace más pequeño de F_B ; en consecuencia, cuando comienza el llenado independiente de los enlaces todos los sitios cumplen con la ecuación de Kelvin, por lo que se encuentran sobresaturados.

El tipo IV constituye el caso donde las correlaciones entre los tamaños de los elementos son intermedias. Esto corresponde a un valor intermedio de Ω . Finalmente, el tipo V corresponde a la máxima estructuralización de los poros de acuerdo a su tamaño, que es el

caso de un traslape de alto valor con las distribuciones de F_B y F_S casi sobrepuestas una con otra.

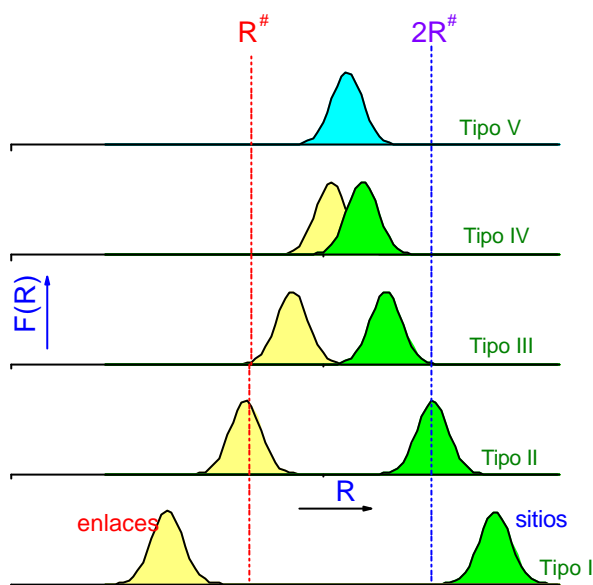


Figura 2.11. Los cinco tipos de estructuras porosas.

II.2.6 Algoritmo de simulación de sorción de N_2 a 77 K

A partir de las consideraciones anteriores es posible establecer un algoritmo para simular los procesos de llenado y vaciado en redes porosas. Es necesario incorporar una ecuación que describa el espesor de la capa adsorbida en términos de la presión. Esta ecuación proporcionaría el valor de t en las ecuaciones (23) a (25). Existen diferentes ecuaciones de tipo semiempírico que describen esa variable, como la ecuación de Harkins & Jura [96] o la ecuación de Halsey [97]. Recientemente, ha hecho su aparición la teoría de funcionales de la densidad [98-99], esta propone que existe una función que describe la densidad de la fase condensada sobre las paredes de los poros. Para efectos de simplicidad, en este trabajo se utiliza la ecuación de Halsey para nitrógeno a 77 K sobre una superficie plana:

$$t = 3.54 \left(-\frac{5}{\ln(p/p^0)} \right)^{1/3} \quad (26)$$

donde t se expresa en Å.

El algoritmo de llenado sería el siguiente:

1. Fijar un valor de presión.
2. Calcular el valor de t con la ecuación (26).
3. Llenar de condensado capilar aquellos sitios que cumplan con las condiciones siguientes: (i) que su tamaño sea menor o igual al señalado en la ecuación (25) y que además (ii) posean $C-I$ o C -enlaces llenos de condensado.

4. Llenar de condensado capilar los enlaces que cumplan con alguna de las dos condiciones siguientes: (i) si su tamaño es menor o igual al señalado en la ecuación (23) o bien que (ii) posean un tamaño mayor al estipulado en la ecuación (23) y menor o igual al señalado en la ecuación (24) y que además se encuentren conectados a un sitio que haya llenado de condensado con $C-1$ enlaces.
5. Los elementos que no hayan llenado de condensado y se encuentran vacíos poseen una capa adsorbida con el espesor encontrado en el paso 2.

El algoritmo de vaciado sería el siguiente:

1. Fijar un valor de presión.
2. Calcular el valor de t con la ecuación (26).
3. Vaciar de condensado capilar aquellos enlaces que se encuentren llenos y que además cumplan con las 2 condiciones siguientes: (i) que su tamaño sea menor al señalado en la ecuación (24); (ii) y que además se encuentren en contacto con la fase vapor.
4. Vaciar de condensado capilar aquellos sitios que se encuentren llenos y que además cumplan con las 2 condiciones siguientes: (i) que su tamaño sea menor al señalado en la ecuación (25); (ii) y que además se encuentren en contacto con la fase vapor.
5. Los elementos que se encuentren vacíos poseen una capa adsorbida con el valor del espesor calculado en el paso 2.

III RESULTADOS Y DISCUSION DE LA TOPOLOGIA DE REDES POROSAS

III.1 Resultados

III.1.1 Construcción de redes

Se construyeron redes porosas utilizando el método de simulación MCP (véase el capítulo pasado), utilizando condiciones periódicas de contorno.

Se manejaron redes con un arreglo cúbico (véase la figura 3.1), con un tamaño formado a partir de lados constituidos por 80 nodos ($L=80$). Como consecuencia del arreglo, cada nodo tuvo un número de coordinación 6 ($C_m=6$). En consecuencia todas las redes contenían un número de sitios, N , igual 512000 y un número de enlaces, M , igual a $3(1-f_0)(512000)^3$. Las redes construidas bajo las condiciones anteriores contienen un número tanto de sitios como de enlaces superior o aproximadamente igual a 2×10^5 elementos. Esta última cifra garantiza representatividad estadística [100].

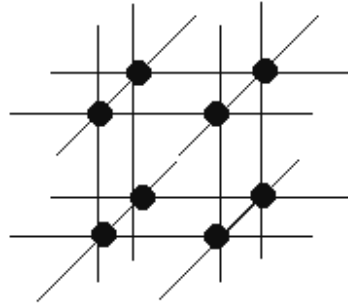


Figura 3.1. Arreglo cúbico de una red con $L=2$.

Se estableció una función de distribución de volumen de enlaces a partir de la siguiente condición. Esta consistió en que el volumen de los sitios y los enlaces debían ser iguales. Para cumplir con la condición anterior fue necesario fijar en cada red una distancia constante entre nodo y nodo, L_{nodo} , de tal modo que pudieran introducirse valores a las longitudes de los enlaces. Los valores de L_{nodo} en cada red, están dados con la siguiente expresión:

$$L_{nodo} = factor(2R_{S_2}) \quad (27)$$

donde se introduce un *factor* y donde R_{S_2} es el tamaño del sitio más grande de F_S . Con el valor de L_{nodo} puede asignarse un valor para la longitud de cada enlace k , mediante la expresión siguiente:

$$L_{Bk} = L_{nodo} - R_{S_i} - R_{S_j} \quad \forall R_{Bk} > 0 \quad (28)$$

Donde R_{S_i} y R_{S_j} son los sitios conectados por el enlace k . El valor del *factor* se busca por tanteo de tal modo que el volumen de los sitios sea igual al de los enlaces; es decir, se debe cumplir la siguiente condición:

$$\sum_{k=1}^M R_{Bk} L_{Bk} = \frac{4}{3} \sum_{i=1}^N R_{Si}^3 \quad (29)$$

III.1.2 Parámetros topológicos

Se estudiaron distribuciones de tamaño de tipo gaussiano, tanto para F_S como para F_B , puesto que esta clase de distribuciones, así como la del tipo gama y beta, son las más comunes en muestras reales. Tanto F_B como F_S se acotaron a un tamaño máximo igual a la media más tres veces el valor de σ y a un tamaño mínimo igual a la media menos tres veces el valor de σ . Las distribuciones de tamaños se fijaron de tal modo que todos los tamaños de los elementos de las redes quedarán en un intervalo de tamaños entre 20 y 150 Å, que corresponde a tamaños típicos de materiales mesoporosos.

Tres parámetros topológicos fueron estudiados en este trabajo: correlación entre tamaños de elementos, conectividad y heterogeneidad de tamaños. Son tres las variables que controlan los tres parámetros topológicos anteriores: los valores de σ_S (desviación estándar de F_S) y de σ_B (desviación estándar de F_B), determinan la heterogeneidad de tamaños; el valor de Ω determina el grado la correlación; y por último, el valor de \bar{C} , el de la conectividad.

Se manejaron 5 posibles valores para la conectividad promedio $\bar{C}=2,3,4,5$ y 6, a partir de los valores de f_0 , véase la tabla 3.1. Por otro lado, se fijaron tres posibles valores para σ^5 : 4,6,8 y 12. Con cada combinación de valores de \bar{C} y σ se obtuvo una familia de redes; para cada valor de σ se tiene una familia de 5 redes (véase la figura 3.2), es decir se tuvo un total de 20 familias.

\bar{C}	2	3	4	5	6
f_0	2/3	0.5	1/3	1/6	0

Tabla 3.1. Valores de f_0 a partir de diferentes valores de \bar{C} en una red con $Cm=6$.

$$\sigma_i \left\{ \begin{array}{l} \text{familia (i), } \bar{C}=2 \\ \text{familia (ii), } \bar{C}=3 \\ \text{familia (iii), } \bar{C}=4 \\ \text{familia (iv), } \bar{C}=5 \\ \text{familia (v), } \bar{C}=6 \end{array} \right.$$

Figura 3.2. Representación de familias de redes a partir de los valores de s , $i=2,3,4,5,6$.

Finalmente, para cada familia se obtuvo un conjunto de redes que representen los diversos grados de correlación posibles en cada familia⁶, tratando de construir redes con baja, mediana y alta correlación (cómo se verá en la siguiente sección, el parámetro que determino el grado de correlación fue la longitud de correlación. Para simplificar la descripción de las redes se mantuvieron fijos los valores de F_B en cada familia, moviendo los valores de F_S con objeto de obtener el valor de W deseado y por ende el grado de correlación. En las tablas 3.2 a 3.21 se

⁵ Se manejaron valores de s_S y s_B iguales.

⁶ Dependiendo del valor de \bar{C} se tiene un valor máximo de traslape. Véase la tabla 2.1, capítulo anterior.

muestran las redes construidas, junto con sus parámetros estadísticos, en total se tiene un número de 310 redes.

III.1.3 Caracterización del tamaño de las zonas de coexistencia de elementos de tamaño similar

El traslape es una variable íntimamente relacionada a la correlación, dependiendo de su valor se puede saber que grado de correlación existe, como se vio en el capítulo pasado. Sin embargo, Ω resulta una variable poco descriptiva del tamaño de las posibles zonas de coexistencia con elementos de tamaño similar.

Diferentes coeficientes o también funciones de correlación han sido propuestos en diferentes trabajos. Una forma sencilla de definir un coeficiente de correlación para los eventos de encontrar un sitio con un tamaño R_i y otro sitio con un tamaño R_j , separados por una distancia r es con la siguiente ecuación:

$$C^{ij}(r) = \frac{\langle (R_i - \bar{R}_i)(R_j - \bar{R}_j) \rangle}{\left[\langle (R_i - \bar{R}_i)^2 \rangle \langle (R_j - \bar{R}_j)^2 \rangle \right]^{1/2}} \quad (30)$$

donde los brackets $\langle \rangle$ indican el promedio estadístico sobre todos los sitios.

A partir de un coeficiente de correlación como el anterior, o con una función similar es posible determinar una longitud de correlación. La longitud de correlación (r_0) es una medida del radio medio de las zonas en donde los valores de C^{ij} obedecen una relación inversamente proporcional a un exponente elevado al valor de r_0 . La relación puede ser de tipo exponencial como lo han propuesto Ricardo [101] y Giona & Adrover [102].

$$C^{ij}(r) \propto \frac{1}{e^{r/r_0}} \quad (31)$$

Por su familiaridad con este trabajo se utilizó la ecuación propuesta por Riccardo para el cálculo de r_0 :

$$C^{ij}(r) = e^{-r/r_0} \quad (32)$$

La ecuación anterior tiene dos propiedades importantes que definen dos condiciones límite:

$$\text{Si } r_0=0 \Rightarrow C^{ij}(r) = 0 \quad (33)$$

$$\text{Si } r_0=+\infty \Rightarrow C^{ij}(r) = 1 \quad (34)$$

De este modo, r_0 puede tomar valores entre 0 y ∞ . Para redes poco correlacionadas $r_0 \cong 0$ y para redes altamente correlacionadas $r_0 \gg 1$. Así, r_0 resulta una variable sumamente descriptiva, tanto del grado de correlación como del tamaño de las zonas formadas por elementos correlacionados.

III.1.3.1 Cálculo de longitudes de correlación

Tres clases de coeficientes de correlación fueron definidos en este trabajo: $C^{BB}(r)$, $C^{SS}(r)$ y $C^{CC}(r)$. $C^{BB}(r)$, es igual al coeficiente de correlación existente entre los tamaños de dos enlaces separados por una distancia r , matemáticamente se expresa con la ecuación (35). $C^{SS}(r)$, es igual al coeficiente de correlación existente entre dos sitios separados por una distancia r ; se calcula con la ecuación (36). Por último, $C^{CC}(r)$, es igual al coeficiente de correlación existente entre las conectividades de dos sitios separados por una distancia r , como lo indica la ecuación (37). En este trabajo la distancia r se encuentra expresada en unidades de red: $r=1$, es igual a la distancia entre nodo y nodo de la red, es decir a la distancia existente entre los centros de dos sitios primeros vecinos sobre el mismo eje, o los centros de dos enlaces primeros vecinos sobre el mismo eje. Estos tres tipos de coeficientes de correlación fueron evaluados sobre los ejes x , y y z .

$$C^{BB}(r) = \frac{\langle (R_{Bi} - \bar{R}_{Bi})(R_{Bj} - \bar{R}_{Bj}) \rangle}{\left[\langle (R_{Bi} - \bar{R}_{Bi})^2 \rangle \langle (R_{Bj} - \bar{R}_{Bj})^2 \rangle \right]^{1/2}} \quad (35)$$

$$C^{SS}(r) = \frac{\langle (R_{Si} - \bar{R}_{Si})(R_{Sj} - \bar{R}_{Sj}) \rangle}{\left[\langle (R_{Si} - \bar{R}_{Si})^2 \rangle \langle (R_{Sj} - \bar{R}_{Sj})^2 \rangle \right]^{1/2}} \quad (36)$$

$$C^{CC}(r) = \frac{\langle (C_i - \bar{C}_i)(C_j - \bar{C}_j) \rangle}{\left[\langle (C_i - \bar{C}_i)^2 \rangle \langle (C_j - \bar{C}_j)^2 \rangle \right]^{1/2}} \quad (37)$$

Con las gráficas de los tres coeficientes anteriores vs. r , se ajusto una curva exponencial de primer orden con objeto de averiguar los valores de r_0 correspondientes (r_0^{BB} , r_0^{SS} , r_0^{CC}). Puesto que se tiene un total de 301 redes construidas y puesto que para cada red se calcularon tres clases de valores de r_0 , en consecuencia se tiene un total de 903 valores de r_0 y de 903 gráficas de $C(r)$. En las tablas 3.2 a 3.21 se presentan los valores de r_0 para todas las redes. Presentar cada uno de los gráficas de $C(r)$ implicaría una gran cantidad de hojas y por otra parte resultaría poco útil, puesto que en todos ellos se observa una buena coincidencia entre éstos y las curvas ajustadas. No obstante, en los gráficos 1 se presentan algunos ejemplos representativos de las funciones $C(r)$, junto con las respectivas curvas exponenciales ajustadas.

III.1.4 Caracterización de la distribución de tamaños y conectividades a través de las redes

Los momentos estadísticos que definen primordialmente la forma de las funciones de distribución de tamaños son dos: la media y la dispersión. Con las funciones se tiene una primera idea acerca de la distribución de los valores de los tamaños de los elementos a través de las redes. En particular, esos momentos estadísticos resultan bastante descriptivos de la distribución de los tamaños sobre la red cuando se tiene el caso de redes poco o nada correlacionadas. Sin embargo, esos parámetros resultan insuficientes para describir la

distribución de tamaños a través del espacio cuando se introducen parámetros tan importantes como la correlación y la conectividad.

Un primer paso para describir la estructuralización de las redes, por efecto de la conectividad y la correlación, es la definición de una función que describa la distribución de las conectividades en las redes. Esta función, $f(C_i)$, puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$f(C_i) = \frac{P(C_i)}{\sum_{C_k=1}^6 P(C_k)} \quad (38)$$

donde $P(C_i)$ es la probabilidad de encontrar un sitio con una conectividad igual a C_i . De esta forma, la ecuación anterior nos proporciona información sobre la forma en que se distribuyen los valores de la conectividad sobre las redes, es decir si existe alguna preferencia u ordenamiento de los valores de la conectividad en los sitios.

Otro aspecto importante en esa descripción es la distribución de los tamaños sobre los sitios de la red y su relación con los valores de la conectividad de los sitios. Una forma de investigar estos dos aspectos anteriores es mediante el calculo del tamaño medio de sitios en función de la conectividad, $\bar{R}_S(C_i)$. Esta variable describe entonces el tamaño medio de los sitios que poseen cada uno de los valores de la conectividad. Asimismo, pueden caracterizarse los enlaces con respecto a su tamaño y el valor de la conectividad de los dos sitios a los que conectan. Así se define el tamaño medio de los enlaces conectados por lo menos a un sitio con conectividad C_i , $\bar{R}_B(C_i)$.

Cada una de las tres variables anteriores fueron evaluadas en todas las redes. Los resultados se encuentran en las tablas **3.22** a **3.37**, en donde se presentan los valores correspondientes a tres redes de cada familia: aquellas con los valores más bajos, medianos y elevados de r_0^{BB} . Asimismo, se incluyen las figuras de sus gráficos correspondientes, ver los gráficos **2** a **13**. En estos últimos gráficos, con objeto de comparar los valores de todas las redes, se graficaron los valores de $\bar{R}_S(C_i)$ y $\bar{R}_B(C_i)$ tomando una escala relativa de valores de R definida del modo siguiente:

$$R_{Br} = \frac{R_B - R_{b1}}{R_{b2} - R_{b1}} \quad (39)$$

$$R_{Sr} = \frac{R_S - R_{s1}}{R_{s2} - R_{s1}} \quad (40)$$

donde R_{Br} y R_{Sr} son los tamaños en la escala relativa, R_{b2} y R_{b1} son los tamaños máximo y mínimo, respectivamente, de F_B , y R_{s2} y R_{s1} son los tamaños máximo y mínimo de F_S . Así, la escala de tamaños relativo alcanza un intervalo de valores entre 0 y 1, correspondiendo los valores de 0.5 a los valores de \bar{R}_B \bar{R}_S .

III.1.5 Caracterización de los tamaños sitios y enlaces en redes con $\bar{C}=6$

Los tamaños de los sitios y los enlaces conectados para $\bar{C}=6$ pueden caracterizarse con dos densidades de probabilidad condicional. La primera de estas, es la probabilidad de encontrar un enlace de tamaño R_B conectado a un sitio de tamaño fijo R_S , $r(R_B/R_S)$. La segunda, es la densidad de probabilidad de encontrar un sitio de tamaño R_S conectado a un enlace de tamaño fijo R_B , $r(R_S/R_B)$. Las dos funciones se definen con las siguientes expresiones:

$$r(R_B/R_S) = F_B(R_B) f \quad (41)$$

$$r(R_S/R_B) = F_S(R_S) f \quad (42)$$

Y numéricamente se calculan del modo siguiente:

$$r(R_{Bi}/R_S) = \frac{P(R_{Bi}/R_S)}{\sum_{RBk=b1}^{b2} P(R_{Bk}/R_S)} \quad (43)$$

$$r(R_{Si}/R_B) = \frac{P(R_{Si}/R_B)}{\sum_{RSk=s1}^{s2} P(R_{Sk}/R_B)} \quad (44)$$

donde $P(R_{Bi}/R_S)$ y $P(R_{Si}/R_B)$, son respectivamente, la probabilidad de encontrar un enlace o un sitio de tamaños R_{Bi} o R_{Si} conectados a un sitio o un enlace de tamaños constantes R_B o R_S . Desafortunadamente, $r(R_B/R_S)$ y $r(R_S/R_B)$ son difíciles de calcular de forma analítica debido a su complejidad, sin embargo, se sabe que existe una buena coincidencia entre los valores analíticos y numéricos para esta clase de probabilidades [102].

Con el calculo de las probabilidades condicionales se puede tener una idea acerca del tamaño de los elementos conectados entre sí, así como de la dependencia que tiene un elemento de tamaño dado sobre todos los posibles tamaños de elementos primeros vecinos a los que podría estar conectado.

Se calculo $r(R_B/R_S)$ para tres tamaños fijos de sitios: $\bar{R}_S - \sigma$, \bar{R}_S , $\bar{R}_S + \sigma$. En forma equivalente, $r(R_S/R_B)$ fue determinada para tres tamaños fijos de enlaces: $\bar{R}_B - \sigma$, \bar{R}_B , $\bar{R}_B + \sigma$. De esta forma se estudiaron tres clases de tamaños de elementos: chicos, medianos y grandes.

Estos cálculos se efectuaron para las redes con $\bar{C}=6$, para tres casos en cada familia: aquellas redes con los valores más bajos, con los valores intermedios y con valores máximos de r_0^{BB} . Véanse los gráficos 14 a 17.

III.2 Discusión

III.2.1 Correlación entre tamaños de elementos

Una consecuencia directa de la correlación entre tamaños de elementos, en una red porosa, es la formación de zonas de coexistencia de elementos de tamaño similar. Es decir, la existencia de regiones en donde se agrupan sitios y enlaces de tamaño grande, rodeadas de otras zonas formadas por elementos de tamaño mediano y de otras constituidas por elementos de tamaño chico. Esta situación, conocida como efecto de segregación de tamaños, no es algo novedoso, y ya ha sido reportado en trabajos previos a esta investigación [95, 103]. El efecto

puede apreciarse de manera visual en las figuras **3.3**. En ambas, se muestran cortes transversales en secciones medias de redes con $\bar{C}=4$ y diferentes grados de correlación (valores bajos y elevados de r_0^{BB}), mostrando con diferentes colores tres clases de tamaños de elementos: en color verde, elementos de tamaño chico; en color rojo, elementos de tamaño mediano; y en color amarillo, elementos de tamaño mediano. El criterio de clasificación de tamaños se baso en la división del área bajo las curvas de F_S y F_B en tres secciones con áreas iguales. En las figuras anteriores puede ser apreciado el efecto de segregación de tamaños, este efecto crece de magnitud a medida que lo hacen también los valores de r_0^{BB} y r_0^{SS} .

III.2.1.1 Variables que afectan la correlación

López, et al. [90] y Riccardo, et.al [101], han demostrado que la variable que afecta con mayor fuerza los valores de r_0 es W , puesto que los valores de r_0 aumentan de manera exponencial conforme aumentan los valores de W . Incluso, en los dos trabajos anteriores fueron propuestas ecuaciones empíricas para definir r_0 en función de W ⁷:

$$r_0^{SS} = \frac{\Omega}{1-\Omega} \quad (45)$$

$$r_0^{SS} = 2 \frac{\Omega^2}{(1-\Omega)^2} \quad (46)$$

Sin embargo, las ecuaciones anteriores fueron propuestas para describir redes con valores constantes de \bar{C} y s . No obstante, un punto importante en las ecuaciones anteriores es la elección de W como la variable que determina en mayor medida los valores de r_0 . ese efecto puede apreciarse también en los resultados de este trabajo; véanse los gráficos **22** a **24**, donde se representan valores de r_0 en función de W para curvas con diferentes valores de \bar{C} y s . El gráfico **22** corresponde a valores de r_0^{BB} , el **23** a valores de r_0^{SS} y el **24** a valores de r_0^{CC} . En estos tres últimos gráficos se observa una tendencia general, en donde los valores de r_0 aumentan de manera creciente a medida que lo hacen los valores de W .

Se observa también, que existe una relación entre los valores de r_0^{BB} y r_0^{SS} ; véase el gráfico **25**, donde se representan valores de r_0^{SS} vs. r_0^{BB} . La relación consiste en lo siguiente: cuando se tiene el caso de $\bar{C} \geq 4$, $r_0^{BB} \approx r_0^{SS}$ (gráficos **25(c-e)**), y cuando $\bar{C} < 4$, $r_0^{BB} \geq r_0^{SS}$ (gráficos **25(a-b)**). Las relaciones anteriores pueden explicarse en términos de las diferencias topológicas entre sitios y enlaces. Cuando se tienen valores bajos de \bar{C} la probabilidad de encontrar dos sitios ubicados sobre nodos vecinos conectados a través de un mismo enlace es menor, comparada con el caso de valores elevados de \bar{C} . De forma equivalente, la probabilidad de encontrar dos enlaces conectados a un mismo sitio siempre es igual a uno. Es por medio de la diferencia entre las dos probabilidades anteriores que puede explicarse valores mayores de r_0^{BB} con respecto a r_0^{SS} para el caso de redes con valores bajos de \bar{C} .

⁷ La ecuación (44) se propone en [101] y la ecuación (45) se propone en [90].

Volviendo nuevamente a las variables que determinan la correlación, W no es la única que influye sobre los valores de r_0 . Indudablemente que tanto \bar{C} como s influyen también sobre la correlación. Cuando se tienen valores bajos de s es mucho más probable encontrar poros de tamaño similar agrupados que cuando se tiene el caso de valores elevados de s . Por su parte, \bar{C} es una variable que condiciona la propagación de correlaciones entre los poros. Mayagoitia et al. [V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser & H. Pérez-Aguilar *Langmuir*, **1997**, *13*, 1327] demostró que las correlaciones entre tamaños de poros se propagan a través de una red mediante pequeños ciclos autoconsistentes de poros interconectados.

Los resultados, en este trabajo, parecen indicar que \bar{C} es la variable que incide con mayor fuerza sobre los valores de r_0 , después de Ω . Si se observan los gráficos **22**, **23** y **24** puede advertirse que conforme aumentan los valores de \bar{C} se obtienen valores cada vez elevados para r_0 . Por ejemplo, cuando $\bar{C}=6$ los máximos valores alcanzados por r_0^{BB} y r_0^{SS} son aproximadamente 13 y 14, respectivamente (gráficos **22(e)**, **23(e)**) y cuando $\bar{C}=5$, el máximo valor alcanzado por r_0^{CC} es 10, aproximadamente (gráficos **24(e)**). De manera contrastante, cuando se tiene $\bar{C}=2$ los máximos valores alcanzados por r_0^{BB} , r_0^{SS} y r_0^{CC} son aproximadamente 8, 2.5 y 2, respectivamente (gráficos **22(a)**, **23(a)** y **24(a)**). El hecho de que \bar{C} influya sobre la correlación, es una idea que concuerda con un hecho intuitivo: para que exista una correlación apreciable entre dos elementos separados por una distancia r , es condición necesaria una buena interconexión entre los elementos de la red (es decir, valores elevados de \bar{C}), con objeto de que puedan propagarse con facilidad las correlaciones.

Los valores de s influyen también sobre la correlación. Esto es particularmente válido para el caso de redes con $\bar{C} \geq 4$, en los valores de r_0^{BB} y r_0^{SS} (gráficos **22(c-e)** y **23(c-e)**). A medida que aumentan los valores de \bar{C} la influencia de s sobre la correlación aumenta también. Para $\bar{C}=6$ se tiene el caso extremo en el que s controla de manera determinante los valores de r_0 ; para este caso, se distinguen claramente 4 curvas de r_0 en función del valor de s (gráficos **22(e)** y **23(e)**). Cuando $\bar{C}=5$ la influencia de s sobre r_0 todavía es evidente, puesto que claramente se distinguen 4 curvas diferentes de r_0 para cada valor de s (gráficos **22(d)** y **23(d)**). Sin embargo, la influencia de s es menor en comparación con el caso de $\bar{C}=6$, puesto que las curvas de r_0 poseen valores con mayor semejanza que para el caso de $\bar{C}=6$. Finalmente, para $\bar{C}=4$, se tiene la influencia de s sobre los valores de r_0 es todavía menor; las curvas de r_0 toman valores bastante semejantes unas con otras y tienden a un colapso en una sola curva (gráficos **22(c)** y **23(c)**).

Los gráficos para $\bar{C}=2$ y $\bar{C}=3$ son particularmente interesantes (**22(a-b)** y **23(a-b)**). Se observa que los valores de r_0^{BB} y r_0^{SS} se convierten en funciones de una sola variable. Lo anterior se constata al observar el colapsamiento de todas las curvas de r_0 en función de W independientemente de los valores de s o \bar{C} (como es de suponer, el colapsamiento para $\bar{C}=2$ es mayor que para $\bar{C}=3$). Asimismo, para $W < 0.32$ tanto las curvas de $\bar{C}=2$ y $\bar{C}=3$, colapsan en una misma curva (gráficos **22(e)** y **23(e)**).

Los valores de r_0^{CC} siguen un comportamiento similar a los valores de r_0^{BB} y r_0^{SS} , con respecto a s . A valores bajos de \bar{C} , $\bar{C}=2$, las curvas se colapsan en una sola (gráfico **24(a)**). Pero a valores mayores de \bar{C} , $\bar{C} \geq 3$, la influencia de s cobra fuerza, diferenciando en 4 curvas distinguibles los valores de r_0^{CC} (gráficos **24(b-d)**)

III.2.1.2 Ecuaciones empíricas para los valores de r_0

Con objeto de entender las relaciones entre los valores de r_0 , W , \bar{C} y s , se ajustaron ecuaciones empíricas sobre las curvas de r_0 .

Para describir las curvas con $\bar{C}=2$ se encontraron las siguientes ecuaciones (véanse los gráficos **22(a)**, **23(a)** y **25(a)**, respectivamente):

$$r_0^{BB} = \frac{0.10}{\left(\frac{\bar{C}}{C_m} - \Omega\right)} \quad (47)$$

$$r_0^{SS} = \frac{0.020}{\left(\frac{\bar{C}}{C_m} - \Omega\right)} + 0.25 \quad (48)$$

$$r_0^{SS} = 0.20r_0^{BB} + 0.25 \quad (49)$$

Para las curvas con $\bar{C}=3$ se encontraron las siguientes ecuaciones (véanse los gráficos **22(b)**, **23(b)** y **25(b)**, respectivamente):

$$r_0^{BB} = \frac{1.75\Omega}{\left(\frac{\langle C \rangle}{C_m} - \Omega\right)} \quad (50)$$

$$r_0^{SS} = \frac{0.70\Omega}{\left(\frac{\bar{C}}{C_m} - \Omega\right)} + 0.10 \quad (51)$$

$$r_0^{SS} = 0.40r_0^{BB} + 0.10 \quad (52)$$

Para las curvas con $\bar{C}=4$ se encontraron las siguientes ecuaciones (véanse los gráficos **22(c)**, **23(c)** y **25(c)**, respectivamente):

$$r_0^{BB} = \frac{8\Omega^2}{\left(\frac{\bar{C}}{C_m} - \Omega\right)^2} \quad (53)$$

$$r_0^{SS} = \frac{6\Omega^2}{\left(\frac{\bar{C}}{C_m} - \Omega\right)^2} \quad (54)$$

$$r_0^{SS} = 0.75r_0^{BB} \quad (55)$$

Para las curvas con $\bar{C}=5$ se encontraron las siguientes ecuaciones (véanse los gráficos **22(d)**, **23(d)** y **25(d)**, respectivamente):

$$r_0^{BB} = \frac{920\Omega^3}{s\left(\frac{\bar{C}}{C_m} - \Omega\right)^3} \quad (56)$$

$$r_0^{SS} = \frac{1196\Omega^3}{s\left(\frac{\bar{C}}{C_m} - \Omega\right)^3} \quad (57)$$

$$r_0^{SS} = 1.30r_0^{BB} \quad (58)$$

Finalmente, para las curvas con $\bar{C}=6$ se encontraron las siguientes ecuaciones (véanse los gráficos **22(e)**, **23(e)** y **25(e)**, respectivamente):

$$r_0^{BB} = \frac{6 \times 10^6 \Omega^5}{s^3\left(\frac{\bar{C}}{C_m} - \Omega\right)^5} \quad (59)$$

$$r_0^{SS} = \frac{8.5 \times 10^6 \Omega^5}{s^3\left(\frac{\bar{C}}{C_m} - \Omega\right)^5} \quad (60)$$

$$r_0^{SS} = 1.42r_0^{BB} \quad (61)$$

III.2.1.3 Análisis de las ecuaciones empíricas

Las ecuaciones anteriores revelan aspectos muy interesantes. En primer lugar, todas, exceptuando (49), (52), (55), (58), y (61) poseen un término común en el denominador: $(\bar{C}/C_m - \Omega)$; este término cumple con la siguiente condición límite:

$$\text{si } W=W_{max} \Rightarrow \left(\frac{\bar{C}}{C_m} - W \right) = 0 \quad (62)$$

bajo la condición anterior, tanto r_0^{BB} como r_0^{SS} tienden a un valor igual a $+\infty$, cuando el denominador tiende a cumplir con la ecuación anterior. Asimismo, exceptuando las ecuaciones para $\bar{C}=2$ ((47)-(48)), existe también un termino común en el numerador: W .

Por otra parte, el grado de las ecuaciones aumenta a medida que el valor de \bar{C} lo hace; por ejemplo, en las ecuaciones (47)-(48) ($\bar{C}=2$) los términos comunes de las ecuaciones se encuentran elevados al exponente igual a uno y en las ecuaciones (59)-(60) ($\bar{C}=6$), los términos comunes se encuentran elevados al exponente igual a cinco. Otro aspecto importante consiste en los términos para s . Como se había señalado con anterioridad, s no resulta ser una variable que afecte significativamente los valores de las longitudes de correlación cuando se tienen redes con $\bar{C} < 5$, lo cual se constata con las ecuaciones (47) a (55), donde no existe s como variable; sin embargo, para $\bar{C} > 4$, s toma parte importante como una variable que influye sobre los valores de r_0 (ecuaciones (56) a (61)). Finalmente, otro aspecto importante a señalar consiste en la relación que mantienen los valores de r_0^{BB} y r_0^{SS} la cual es de tipo lineal, de acuerdo a las ecuaciones (49), (52), (55), (58) y (61). Es interesante ver (gráficos 25), que el ajuste de estas últimas ecuaciones es bastante bueno para los casos con $\bar{C}=5$. Sin embargo, para valores menores de \bar{C} , el acuerdo no es tan bueno, especialmente para $\bar{C}=4$.

\bar{C}	2	3	4	5	6
W_{max}	1/3	0.5	2/3	5/6	1

Tabla 3.38. Valores de W_{max} a partir de diferentes valores de \bar{C} en una red con $C_m=6$. W_{max} es el valor máximo que puede ser alcanzado por W .

Con las ecuaciones (47) a (61) es posible explicar por que no fue posible en este trabajo construir redes con valores de W cercanos a los valores limite (véase la tabla 3.38). En la tabla 3.39 se presentan diferentes valores para r_0 obtenidos con las ecuaciones empíricas; estos valores son evaluados haciendo $W \gg W_{max}$.

\bar{C}	2	3	4	5	6
r_0^{BB}	7.8	65.6	2×10^4	2×10^7	8.8×10^{12}
r_0^{SS}	1.8	26.3	1.5×10^4	2.5×10^7	1.2×10^{13}

Tabla 3.39. Valores de r_0 a partir de $W=W_{max}-0.013$ y diferentes valores de \bar{C} . Estos valores se obtienen a partir de las ecuaciones (46) a (60), según sea el caso, usando $s=12$ para $\bar{C}=5$ y 6.

En esta última tabla para $\bar{C}=6$, se tiene $r_0^{SS}=1.2 \times 10^{13}$. El valor anterior resulta ser sumamente elevado, y es imposible obtener una red con esas características, tomando en cuenta que construyeron redes con un tamaño por cada lado de $r=80$. Sin embargo, a medida que

disminuyen los valores de \bar{C} , y con ello el orden de las ecuaciones, los valores de r_0 disminuyen sustancialmente. Por ejemplo para $\bar{C}=2$, en la misma tabla, entonces $r_0^{BB}=7.8$. Estos últimos resultados predicen la factibilidad de construir redes con las condiciones anteriores, lo cual ha sido constatado con los resultados del trabajo.

III.2.1.4 Análisis final sobre la correlación

Los resultados anteriores sugieren lo siguiente. Cuando se tienen valores elevados de \bar{C} ($\bar{C} \geq 4$) y de W el espacio poroso posee una continuidad tal, que permite una estructuralización en zonas de coexistencia de elementos con tamaño similar y con valores elevados de r_0 , de tal modo que la influencia de s sobre la correlación entre elementos cobra fuerza. Pero cuando se tienen valores bajos de \bar{C} ($\bar{C} \leq 4$) y valores elevados de W , las redes cuentan con una discontinuidad del espacio poroso tal, que no permite una estructuralización en zonas de coexistencia de elementos con tamaño similar y valores elevados de r_0 , de tal modo que la correlación entre tamaños de elementos se vuelve una variable independiente de s . Indudablemente que el contraste de las dos situaciones anteriores sugiere que s , para influir sobre los valores de r_0 , necesita que estos sean elevados.

A manera de corolario: primero, la variable con mayor influencia sobre la correlación es W ; en todas las redes se observa un incremento de r_0 conforme aumentan los valores de W . Segundo, s afecta los valores de r_0^{BB} y r_0^{SS} cuando los poros de tamaño similar se agrupan en zonas con una conectividad promedio mayor o igual a 4, o mayor o igual a 3, para el caso de r_0^{CC} . Cuando se tienen valores de conectividad promedio menores a 4, s afecta de manera prácticamente nula los valores de r_0^{BB} y r_0^{SS} . Tercero, \bar{C} es una variable mucho más importante que s sobre los valores de r_0 . Estos resultados son de particular importancia puesto que ponen de manifiesto el hecho de que se requiere un número menor de variables para caracterizar la correlación a medida que se tienen medios porosos con valores bajos de conectividad.

III.2.2 Distribución de tamaños y conectividades

III.2.2.1 Distribución de conectividades

Otra característica importante de la topología son los valores de $f(C)$. En ausencia de correlación, cuando $W \rightarrow 0$, $f(C)$ toma valores en concordancia a una función de tipo binomial con máximos en $C=\bar{C}$, es decir se tiene una distribución de conectividades de tipo aleatoria, basada únicamente en los valores de \bar{C} ; véanse los gráficos **2(a, d, g y j)** correspondientes a $W=0$. Sin embargo, a medida que los valores de W crecen los valores de $f(C)$ cambian a una configuración donde la se toman valores máximos preferentemente en dos puntos: $f(C=2)$ y $f(C=6)$; véanse los gráficos **2(c, f, i y l)**, correspondientes a valores de W elevados. El gráfico **2(c)**, con $\bar{C}=2$ y $\Omega = 0.33$, es un tanto diferente a los gráficos **2(f, i y l)**, ahí, se observan los valores máximos de $f(C)$ en $C=2$ y $C=1$, sin embargo, en esa misma figura puede apenas apreciarse la preferencia por $C=6$, puesto que $f(C=6)$ es mayor a $f(C=5)$, $f(C=4)$ y $f(C=3)$. Las demás gráficas restantes sobre la misma columna **2(f, i y l)**, claramente muestran los valores máximos en $f(C=2)$ y $f(C=6)$. La relación que mantienen los valores de $f(C=2)$ con respecto a

$f(C=6)$, en estos tres últimos gráficos, depende de los valores de \bar{C} ; si $\bar{C}=5$, entonces $f(C=6) > f(C=2)$; si $\bar{C}=4$, entonces $f(C=6) \approx f(C=2)$; y finalmente, si $\bar{C}=3$, entonces $f(C=6) < f(C=2)$. En los resultados anteriores resulta interesante la preferencia de $f(C)$ por los valores $C=2$ y $C=6$, conforme W aumenta. Esta dependencia de los valores de $f(C)$ en función de W puede apreciarse visualmente en la figura 3.4, donde se presenta una secuencia de cortes transversales de redes con diferentes valores de \bar{C} y $s=6$, desde $W=0$ (sin correlación) hasta $W \gg 0$ (altamente correlacionado); se representan con diferentes colores sitios con valores diferentes de C ; en blanco los sitios con $C=0$, en naranja los sitios con $C=1,2$, en azul los sitios con $C=3,4$ y en gris los sitios con $C=5,6$. En los dibujos anteriores puede apreciarse un cambio sensible en la distribución de conectividades a medida que aumenta la correlación, desde el caso con $W=0$, donde los valores de C se distribuyen aleatoriamente sobre los sitios, hasta el caso extremo de $W \gg 0$ en el que todos los sitios toman prácticamente dos valores de C : $C=2$ o $C=6$.

La distribución de conectividades en función de la correlación, citada anteriormente cobra relevancia cuando se compara con los resultados encontrados en trabajos anteriores [104]. En este último, Ramírez-Cuesta et.al. demostró que $f(C)$ no era una función cuyos valores cambiaran sensiblemente en función de W . Sin embargo, en esos estudios no era tomado en cuenta un aspecto topológico muy importante: las restricciones de tipo geométrico entre los tamaños de los sitios y enlaces conectados. Esto último, y su relación con los valores de $f(C)$ encontrados en este estudio, se discutirá en las siguientes secciones.

III.2.2.2 Relación entre tamaños de sitios y enlaces conectados

Los tamaños de los sitios y enlaces conectados se pueden analizar mediante los valores de $\bar{R}_S(C)$ y $\bar{R}_B(C)$, gráficos 6 a 13. En los gráficos anteriores puede observarse que cuando la correlación es mínima los valores de $\bar{R}_S(C)$ y $\bar{R}_B(C)$ toman un valor casi constante y aproximadamente igual a \bar{R}_S y \bar{R}_B , respectivamente; gráficos 6 a 13 en (a, d, g, y j). Asimismo, a medida que aumenta la correlación los valores toman otra configuración. Resulta un poco difícil ver con claridad alguna tendencia, no obstante, puede apreciarse que los valores máximos de $\bar{R}_B(C)$, se encuentran en $C=2$, cuando la correlación es máxima; gráficos 6 a 9 en (c, f, i y l). Por su parte, en los valores de $\bar{R}_S(C)$ puede apreciarse con más claridad una tendencia común, a medida que aumenta la correlación; esta consiste en un aumento en la magnitud de sus valores a medida que aumentan los valores de C . Es decir, independientemente del valor de \bar{C} , los valores de $\bar{R}_S(C)$ aumentan proporcionalmente con el valor de C , teniéndose siempre el mínimo en $\bar{R}_S(C=0)$ y el máximo en $\bar{R}_S(C=6)$; gráficos 10 a 13 en (c, f, i y l).

Dada la importancia de los valores de estas funciones, cuando $C=2$ y $C=6$, ver la sección y el párrafo anterior, se analizarán de manera particular estos dos casos. En los gráficos 26 a 29 se presentan los valores de $\bar{R}_S(C)$ y $\bar{R}_B(C)$, para $C=2$ y 6. Dos tendencias generales se observan a medida que aumenta la correlación. La primera consiste en que los valores de $\bar{R}_S(C=2)$ toman valores menores con respecto a los de $\bar{R}_S(C=6)$, es decir:

$$\bar{R}_S(C=2) < \bar{R}_S(C=6) \quad \text{si } W > 0 \quad (63)$$

La segunda consiste en que los valores de $\bar{R}_B(C=2)$ toman valores mayores a los de $\bar{R}_B(C=6)$, es decir:

$$\bar{R}_B(C=2) > \bar{R}_B(C=6) \quad \text{si } W > 0 \quad (64)$$

Las dos tendencias anteriores alcanzan su punto limite en los máximos valores de r_0 (gráficos 26 a 29 en (c, f, i y l)). Otra característica importante consiste en la relación que mantienen los valores de $\bar{R}_S(C)$ con respecto a $\bar{R}_B(C)$, conforme W aumenta. Se observa que los valores de $\bar{R}_S(C=2)$ y $\bar{R}_B(C=2)$ son cada vez más similares, en tanto que los valores de $\bar{R}_S(C=6)$ y $\bar{R}_B(C=6)$ son bastante diferentes, cumpliéndose lo siguiente, (véanse también, nuevamente los gráficos 26 a 29 en (c, f, i y l)):

$$\bar{R}_S(C=6) \gg \bar{R}_B(C=6) \quad \text{si } W \gg 0 \quad (65)$$

$$\bar{R}_S(C=2) \gg \bar{R}_B(C=2) \quad \text{si } \Omega \gg 0 \quad (66)$$

Esto último permiten sugerir lo siguiente. Conforme aumenta la correlación los sitios y los enlaces que poseen un tamaño similar, se agruparan en regiones con una conectividad baja ($C=2$), y los sitios cuyo tamaño sea mucho mayor al de sus enlaces, se agruparan en regiones con conectividad elevada ($C=6$).

III.2.2.3 Restricciones de tipo geométrico y conectividad

Los resultados anteriores permiten sugerir lo siguiente: el valor de W condiciona el tamaño de los elementos dependiendo del valor de la conectividad local que poseen. Esto se ejemplifica con el caso de las redes no correlacionadas. Para ese tipo de estructuras el valor de la conectividad local no influye sobre el tamaño de los elementos. Es decir, cualquier tamaño de sitio puede conectarse a cualquier juego de C -enlaces, puesto que siempre es cumplido el PC, independientemente del valor de C del sitio. En ese caso, el espacio incumbente correspondiente, ecuación (14), toma un valor prácticamente igual a 1 bajo cualquier condición. Sin embargo, conforme aumenta el valor de W las restricciones de tipo geométrico entre los tamaños de los elementos conectados influyen sobre el valor de la conectividad local de los elementos. A medida que aumenta la correlación, los sitios de tamaño pequeño y los enlaces de tamaño grande resultan ser los elementos con mayores restricciones para conectarse. Un sitio de tamaño pequeño resulta poco factible de conectarse a 6 enlaces, puesto que el tamaño de sus enlaces requiere que sean de un tamaño mucho más pequeño que el del sitio en cuestión, algo poco factible en una estructura correlacionada, puesto que a medida que aumenta W , el tamaño de los enlaces se hace cada vez más similar al de los sitios. Sin embargo, los sitios de tamaño pequeño pueden conectarse a enlaces de tamaño similar cuando el valor de la conectividad de estos sitios es igual a uno o dos. Los enlaces de tamaño grande también encuentran dificultades para conectarse en una red correlacionada. Dada sus características resulta poco probable que se conecten a sitios de tamaño más grande al de ellos, puesto que en una red correlacionada el tamaño de los sitios y los enlaces es cada vez más

similar. Sin embargo, esta última clase de enlaces puede conectarse con sitios de tamaño similar bajo un valor de conectividad local igual a dos, obedeciendo de esta forma el PC.

Las observaciones anteriores permiten entender por qué a medida que aumenta el valor del traslape las redes se segregan en tamaños y conectividades. Cuando se tiene un valor de W intermedio los enlaces y los sitios con tamaño similar son precisamente los que se sitúan en la región del traslape; el tamaño de esos enlaces es grande en F_B y el de los sitios es chico en F_S . Estos elementos necesariamente se conectan entre sí bajo una conectividad local igual a dos o uno. Pero, como consecuencia del valor de \bar{C} correspondiente, es necesario, en algunos casos ($\bar{C} > 2$), aumentar el valor de las conectividades locales de los elementos restantes (aquellos fuera de W), por lo que se explica la creciente presencia de elementos con conectividad local mayor a 2.

También se explica el comportamiento para los casos de extrema correlación. En estos casos, las redes han llegado a una configuración en la que prácticamente todos los sitios poseen conectividad local igual a dos o seis; encontrándose los enlaces de mayor tamaño unidos a sitios de tamaño similar con conectividad dos, los sitios de menor tamaño con conectividad uno unidos a enlaces de tamaño similar y los enlaces de mayor tamaño unidos a sitios de tamaño mucho mayor con valores de conectividad igual a seis. La existencia de elementos con los valores de conectividad restantes ($C=3,4$ y 5) es mínima y constituyen aproximadamente del 3 al 13% del total.

III.2.2.4 Análisis del tamaño de elementos en redes con $\bar{C}=6$

El caso de las redes con $\bar{C}=6$ constituye un caso especial, puesto que todos los sitios poseen un valor de conectividad igual a seis. Para este caso no existe la posibilidad de que los elementos con mayores restricciones para conectarse, aquellos situados en W posean un valor de conectividad baja (sitios de tamaño pequeño y enlaces de tamaño grande). Para este caso, se tiene un efecto de segregación de tamaños que cobra mayor fuerza a medida que el valor de Ω crece. Es decir, como se había señalado con anterioridad, el tamaño de los sitios y enlaces conectados es cada vez más similar. Esto se encuentra en concordancia con los resultados mostrados en las gráficas 14 a 21, donde se presentan graficados valores de $r(R_B/R_S)$ y de $r(R_S/R_B)$ para redes con $W=0$ hasta redes con $W \gg 0$. Puede observarse, en las figuras anteriores como a medida que el valor de W crece el tamaño de los enlaces en cada vez más similar al de los sitios a los que se une; tomando una distribución de tamaños con decaimiento exponencial con un máximo en la vecindad del sitio o del enlace de tamaño fijo.

III.2.3 Topologías típicas

Los resultados anteriores permiten tener una idea sobre la topología de diferentes tipos de redes. Cuando se tienen estructuras con baja correlación los tamaños de los elementos (sitios y enlaces) se encuentran distribuidos de manera aleatoria a través del espacio, y la conectividad local de cada sitio estará dada por una función de tipo binomial en concordancia con el valor de \bar{C} y con independencia del tamaño del sitio en cuestión. Cuando se tengan estructuras medianamente correlacionadas los tamaños de los sitios y de los enlaces se encuentran segregados en zonas con un tamaño promedio de 3 o 4 elementos de longitud (dependiendo del valor de r_0) y aquellos sitios y enlaces cuyos tamaños sean similares se encuentran formando zonas con los valores más bajos de conectividad ($C=1$ o $C=2$); estas

zonas de baja conectividad se encontraran alternadas por regiones formadas por elementos con conectividades locales intermedias o elevadas, dependiendo del valor de \bar{C} , y en donde serán claramente distinguibles dos clases de elementos: sitios y enlaces, siendo el tamaño de esos sitios mucho mayor al de esos enlaces. Finalmente, cuando se tenga el caso de sólidos altamente correlacionados, los elementos se encontrarán segregados en dos zonas de gran tamaño: en una zona de alta conectividad y en otra zona de baja conectividad, manteniendo ambas una relación de proporcionalidad cuya magnitud dependerá de los valores de \bar{C} (para $\bar{C} > 2$). Las zonas de baja conectividad ($C=1$ o $C=2$) consistirán de un conglomerado de tubos no intersectantes, de tamaños similares; estos conglomerados se comunicarán con zonas de alta conectividad a través de una superficie o especie de envolvente formada por sitios con conectividades locales intermedias; es en esa envolvente en donde se encontrarán los pasajes o gargantas de menor tamaño. Las zonas de alta conectividad estarán formadas por sitios y enlaces con tamaños claramente distinguibles, siendo esas regiones de gran extensión y en donde se encontrarán los poros de mayor tamaño (sitios). Por último, el caso de una estructura altamente correlacionada con $\bar{C}=2$, constituye un caso especial en donde la estructura se forma básicamente por un conglomerado de tubos no intersectantes agrupados en regiones de tamaño similares y delimitadas por superficies formadas por gargantas y cavidades con conectividades locales mayores a dos.

III.3 Tablas de resultados

$\bar{C}=2 \quad s=4$				
$\bar{R}_s (\text{Å})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
46	0	0.1875	0.1390	0.5421
38	0.0138	0.2401	0.1835	0.5384
34	0.0465	0.3544	0.2432	0.5406
32	0.0764	0.4440	0.2821	0.5435
30	0.1182	0.5636	0.3290	0.5618
28	0.1718	0.7729	0.3726	0.5877
27	0.2019	0.9380	0.4003	0.5877
26	0.2340	1.1988	0.4303	0.6300
25	0.2672	1.6323	0.4859	0.6677
24	0.2978	2.1635	0.5810	0.7469
23	0.3205	2.5861	0.7775	1.0206
22	0.3314	3.7510	1.2260	1.4678
21	0.3331	7.8142	2.5811	1.8810

Tabla 3.2. Familia de redes para $s=4$. En todas las redes $\bar{R}_B=20 \text{ Å}$ y $\bar{C}=2$.

$\bar{C}=3 \quad s=4$				
$\bar{R}_s (\text{\AA})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
44	0	0.0066	0.1114	0.5420
39	0.0127	0.2301	0.1967	0.5431
34	0.0587	0.4291	0.3224	0.5644
32	0.0939	0.5934	0.3949	0.5999
30	0.1487	0.8960	0.4765	0.6894
28	0.2212	1.5415	0.6114	1.0204
27	0.2628	2.1261	0.7906	1.6303
26	0.3068	2.9751	1.1819	2.6815
25	0.3580	4.2559	1.7146	3.6279

Tabla 3.3. Familia de redes para $s=4$. En todas las redes $\bar{R}_B=20 \text{\AA}$ y $\bar{C}=3$.

$\bar{C}=4 \quad s=4$				
$\bar{R}_s (\text{\AA})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
44	0	0.1624	0.1083	0.5417
42	0.0052	0.1927	0.1712	0.5399
40	0.0110	0.2317	0.1869	0.5440
38	0.0197	0.2945	0.2449	0.5468
36	0.0390	0.3772	0.3196	0.5593
34	0.0684	0.5293	0.4226	0.5936
32	0.1136	0.8479	0.5648	0.6900
31	0.1406	1.1399	0.6425	0.8064
30	0.1749	1.7523	0.8130	1.4977
29	0.2155	2.9363	1.3834	3.8851
28	0.2622	4.2704	2.4624	5.4339
27	0.3125	5.9520	3.8425	6.1145

Tabla 3.4. Familia de redes para $s=4$. En todas las redes $\bar{R}_B=20 \text{\AA}$ y $\bar{C}=4$.

$\bar{C}=5 \quad s=4$				
$\bar{R}_s (\text{Å})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
46	0	0.1533	0.1367	0.5409
40	0.0120	0.2411	0.2114	0.5449
36	0.0437	0.4279	0.3834	0.5652
34	0.0763	0.6602	0.5705	0.6205
33	0.0989	0.8982	0.7559	0.6967
32	0.1265	1.5687	1.5232	0.8990
31	0.1595	4.0430	5.5463	4.5052
30	0.1987	6.5823	8.3445	7.3184
29	0.2387	8.6014	9.9949	8.0425

Tabla 3.5. Familia de redes para $s=4$. En todas las redes $\bar{R}_B=20 \text{ Å}$ y $\bar{C}=5$.

$\bar{C}=6 \quad s=4$				
$\bar{R}_s (\text{Å})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
44	0	0.1497	0.0139	-
42	0.0063	0.1906	0.1702	-
40	0.0131	0.2495	0.2303	-
38	0.0256	0.3390	0.3119	-
37	0.0364	0.4012	0.3704	-
36	0.0472	0.4918	0.4475	-
35	0.0648	0.6216	0.5761	-
34	0.0825	0.8614	0.8557	-
33	0.1096	1.6919	2.4558	-
32	0.1366	7.2385	12.7413	-

Tabla 3.6. Familia de redes para $s=4$. En todas las redes $\bar{R}_B=20 \text{ Å}$ y $\bar{C}=6$.

$\bar{C}=2 \quad s=6$				
$\bar{R}_s (\text{\AA})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
62	0	0.1920	0.0369	0.5409
58	0.0039	0.1990	0.1479	0.5422
56	0.0066	0.1920	0.1415	0.5417
54	0.0108	0.2066	0.1721	0.5384
50	0.0254	0.2464	0.1822	0.5396
48	0.0377	0.2863	0.2201	0.5396
46	0.0530	0.3396	0.2428	0.5391
44	0.0743	0.3980	0.2720	0.5420
42	0.1008	0.4631	0.3004	0.5478
40	0.1315	0.5680	0.3379	0.5534
38	0.1704	0.7118	0.3759	0.5711
37	0.1904	0.8231	0.3968	0.5822
36	0.2114	0.9665	0.4186	0.5928
35	0.2332	1.1712	0.4426	0.6068
34	0.2553	1.4467	0.4771	0.6261
33	0.2770	1.8778	0.5244	0.6562
32	0.2966	2.5421	0.5985	0.7006
31	0.3133	3.1317	0.7184	0.7794
30	0.3251	3.7403	0.9231	0.9285
29	0.3313	4.6562	1.3020	1.2258
28	0.3328	6.3313	2.0475	1.5457

Tabla 3.7. Familia de redes para $s=6$. En todas las redes $\bar{R}_B=26 \text{\AA}$ y $\bar{C}=2$.

$\bar{C}=3 \quad s=6$				
$\bar{R}_s (\text{\AA})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
62	0	0.1716	0.0238	0.5444
58	0.0051	0.1793	0.1502	0.5447
56	0.0087	0.2089	0.1753	0.5424
54	0.0134	0.2293	0.1745	0.5431
50	0.0319	0.2892	0.2295	0.5456
48	0.0470	0.3450	0.2643	0.5522
46	0.0675	0.4147	0.3134	0.5578
44	0.0938	0.4997	0.3654	0.5763
42	0.1282	0.6398	0.4283	0.6051
40	0.1694	0.8841	0.4927	0.6591
38	0.2184	1.3247	0.5661	0.7612
37	0.2468	1.7398	0.6313	0.8887
36	0.2765	2.3679	0.7521	1.2043
35	0.3075	3.1392	1.0031	1.9490
34	0.3392	3.8904	1.4584	3.0470
33	0.3722	4.7562	1.9685	3.7369
32	0.4052	6.2042	2.6093	4.3801

Tabla 3.8. Familia de redes para $s=6$. En todas las redes $\bar{R}_B=26 \text{\AA}$ y $\bar{C}=3$.

$\bar{C}=4 \quad s=6$				
$\bar{R}_s (\text{\AA})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
62	0	0.0337	0.1528	0.5426
59	0.0046	0.0628	0.1295	0.5427
56	0.0103	0.2095	0.1629	0.5406
53	0.0200	0.2472	0.2091	0.5439
50	0.0382	0.3219	0.2796	0.5521
47	0.0661	0.4337	0.3655	0.5733
46	0.0789	0.4943	0.4059	0.4851
45	0.0936	0.5647	0.4518	0.6041
44	0.1103	0.4943	0.4060	0.5851
43	0.1284	0.7798	0.5624	0.6615
42	0.1484	0.9558	0.6300	0.7125
41	0.1733	1.2095	0.7087	0.7878
40	0.1982	1.6238	0.8189	0.9420
39	0.2285	2.3625	1.1420	1.5602
38	0.2582	3.4635	2.0028	3.1328
37	0.2923	4.6953	3.2882	4.8239
36	0.3280	5.9031	4.2460	5.7585
35	0.3656	7.5798	5.4978	6.5163

Tabla 3.9. Familia de redes para $s=6$. En todas las redes $\bar{R}_B=26 \text{\AA}$ y $\bar{C}=4$.

$\bar{C}=5 \quad s=6$				
$\bar{R}_s (\text{\AA})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
62	0	0.0369	0.0222	0.5430
58	0.0071	0.1810	0.1453	0.5415
56	0.0116	0.2179	0.1871	0.5422
54	0.0184	0.2486	0.2202	0.5467
50	0.0426	0.3536	0.3163	0.5525
48	0.0624	0.4477	0.4008	0.5634
46	0.0885	0.5947	0.5221	0.5961
44	0.1235	0.8893	0.7718	0.6834
43	0.1434	1.2476	1.2183	0.7969
42	0.1684	2.5882	3.4629	1.0618
41	0.1935	5.5373	7.7407	2.4360
40	0.2244	8.1167	11.3449	6.5884
39	0.2553	9.7016	13.3470	8.3357
38	0.2922	10.6857	13.9353	8.9149
37	0.3292	12.0399	14.3781	9.5687

Tabla 3.10. Familia de redes para $s=6$. En todas las redes $\bar{R}_B=26 \text{ \AA}$ y $\bar{C}=5$.

$\bar{C}=6 \quad s=6$				
$\bar{R}_s (\text{\AA})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
62	0	0.1581	0.0545	-
56	0.0127	0.2183	0.1988	-
58	0.0079	0.1833	0.1484	-
54	0.0200	0.2676	0.2359	-
50	0.0462	0.3960	0.3636	-
48	0.0677	0.0677	0.5151	-
46	0.0967	0.7375	0.7020	-
44	0.1350	1.5732	2.2734	-
43	0.1595	3.9603	5.7524	-
42	0.1839	7.9558	9.5520	-

Tabla 3.11. Familia de redes para $s=6$. En todas las redes $\bar{R}_B=26 \text{ \AA}$ y $\bar{C}=6$.

$\bar{C}=2$ $s=8$				
\bar{R}_s (Å)	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
82	0	0.0285	0.0106	0.5439
64	0.0252	0.2452	0.1779	0.5378
59	0.0507	0.3161	0.2324	0.5357
54	0.0928	0.4230	0.2870	0.5438
49	0.1546	0.6183	0.3635	0.5607
47	0.1847	0.7592	0.3974	0.5730
45	0.2164	0.9739	0.4334	0.5911
43	0.2495	1.3247	0.4740	0.6114
41	0.2817	1.9795	0.5430	0.6489
39	0.3093	2.9335	0.6731	0.7308
38	0.3197	3.6249	0.7957	0.8119
37	0.3272	4.1625	0.9860	0.9366
36	0.3312	4.7502	1.2682	1.1076
35	0.3325	6.020.	1.7423	1.3731
34	0.3330	8.2710	2.5334	1.6319

Tabla 3.12. Familia de redes para $s=8$. En todas las redes $\bar{R}_B=32$ Å y $\bar{C}=2$.

$\bar{C}=3$ $s=8$				
\bar{R}_s (Å)	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
82	0	0.1348	0.1126	0.5456
72	0.0083	0.1729	0.1548	0.5433
67	0.0199	0.2276	0.1910	0.5430
62	0.0426	0.0426	0.3074	0.5467
57	0.0826	0.4295	0.3281	0.5640
52	0.1465	0.6844	0.4481	0.6128
49	0.1982	1.0183	0.5295	0.6773
47	0.2387	1.4654	0.6028	0.7579
45	0.2824	2.2384	0.7189	0.9559
43	0.3309	3.2216	1.0071	1.6182
42	0.3554	3.8905	1.3526	2.3554
41	0.3802	4.5616	1.8158	3.1451
40	0.4050	5.5300	2.2789	3.7191
39	0.4283	7.0460	2.9581	4.3173

Tabla 3.13. Familia de redes para $s=8$. En todas las redes $\bar{R}_B=32$ Å y $\bar{C}=3$.

$\bar{C}=4$ $s=8$				
\bar{R}_s (Å)	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
80	0	0.1416	0.1464	0.5401
60	0.0651	0.3992	0.3361	0.5636
58	0.0848	0.4753	0.3943	0.5802
56	0.1089	0.5780	0.4630	0.6057
54	0.1378	0.7404	0.5559	0.6493
52	0.1722	1.0198	0.6742	0.7266
51	0.1903	1.2437	0.7434	0.7770
50	0.2118	1.5571	0.8460	0.8751
49	0.2333	1.9608	0.9879	1.0454
48	0.2569	2.8146	1.6446	1.7635
47	0.2821	3.8276	2.8828	3.1233
46	0.3076	4.9161	4.2806	4.4993
45	0.3363	6.1067	5.7721	5.9581
44	0.3649	7.1337	6.7419	6.6892
43	0.3945	8.3892	7.6665	7.0479

Tabla 3.14. Familia de redes para $s=8$. En todas las redes $\bar{R}_B=32$ Å y $\bar{C}=4$.

$\bar{C}=5$ $s=8$				
\bar{R}_s (Å)	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
80	0	0.1500	0.1514	0.5419
70	0.0162	0.2228	0.1965	0.5429
60	0.0738	0.4553	0.4088	0.5698
55	0.1378	0.8690	0.7656	0.6838
54	0.1556	1.1131	1.0603	0.7580
53	0.1734	1.7848	2.1794	0.9046
52	0.1943	3.2892	4.4787	1.1502
51	0.2153	5.5236	7.1720	1.9388
50	0.2384	7.0479	9.2826	4.6988

Tabla 3.15. Familia de redes para $s=8$. En todas las redes $\bar{R}_B=32$ Å y $\bar{C}=5$.

$\bar{C}=6 \quad s=8$				
$\bar{R}_s (\text{Å})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
80	0	0.1403	0.0342	-
76	0.0060	0.1785	0.1527	-
72	0.0126	0.2042	0.1761	-
68	0.0247	0.2635	0.2357	-
66	0.0339	0.3078	0.2779	-
64	0.0459	0.3579	0.3265	-
62	0.0613	0.4282	0.3970	-
60	0.0807	0.5274	0.4889	-
58	0.1048	0.6841	0.6454	-
56	0.1343	1.0427	1.2282	-
55	0.1522	1.6335	2.6388	-
54	0.1700	3.4460	5.5715	-
53	0.1911	7.3093	9.6143	-
52	0.2122	10.7482	12.5813	-

Tabla 3.16. Familia de redes para $s=8$. En todas las redes $\bar{R}_B=32 \text{ Å}$ y $\bar{C}=6$.

$\bar{C}=2 \quad s=12$				
$\bar{R}_s (\text{Å})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
116	0	0.0203	0.0183	0.5419
106	0.0048	0.1411	0.1307	0.5425
96	0.0163	0.1986	0.1415	0.5414
86	0.0441	0.2847	0.2052	0.5409
76	0.0993	0.4096	0.2880	0.5435
68	0.1690	0.6494	0.3777	0.5622
66	0.1894	0.7431	0.4028	0.5692
64	0.2107	0.8900	0.4307	0.5793
62	0.2330	1.0806	0.4600	0.5971
60	0.2548	1.3810	0.4918	0.6105
58	0.2764	1.7964	0.5367	0.6365
57	0.2865	2.0756	0.5612	0.6477
56	0.2961	2.4221	0.5994	0.6699
55	0.3048	2.8346	0.6425	0.6937
54	0.3127	3.2226	0.7018	0.7316
53	0.3195	3.6350	0.7697	0.7666
52	0.3249	4.1178	0.8730	0.8184
51	0.3288	4.6544	1.0356	0.9121
50	0.3312	5.3900	1.2776	1.0675
49	0.3323	6.2968	1.5946	1.2556
48	0.3326	7.3123	2.0787	1.4801

Tabla 3.17. Familia de redes para $s=12$. En todas las redes $\bar{R}_B=44 \text{ Å}$ y $\bar{C}=2$.

$\bar{C}=3 \quad s=12$				
$\bar{R}_s (\text{Å})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
116	0	0.0991	0.0037	0.5408
108	0.0049	0.1686	0.1521	0.5422
98	0.0167	0.2091	0.1503	0.5422
88	0.0258	0.3002	0.2413	0.5473
78	0.1082	0.4750	0.3597	0.5686
74	0.0850	0.6252	0.4308	0.5962
70	0.1911	0.8634	0.5140	0.6450
68	0.2172	1.0795	0.5593	0.6773
67	0.2306	1.2099	0.5833	0.6987
66	0.2453	1.3981	0.6112	0.7229
65	0.2597	1.6156	0.6374	0.7229
64	0.2745	1.8549	0.6760	0.7944
63	0.2902	2.1483	0.7164	0.8495
62	0.3061	2.5234	0.7718	0.9349
61	0.3220	2.9341	0.8495	1.0663
60	0.3383	3.3392	0.9672	1.2740
59	0.3548	3.7169	1.1332	1.5816
58	0.3714	4.0775	1.3354	1.9464
57	0.3879	4.5916	1.6039	2.3747
56	0.4043	5.0664	1.8771	2.7500
55	0.4206	5.8937	2.2292	3.2175
54	0.4359	7.0283	2.7053	3.8009

Tabla 3.18. Familia de redes para $s=12$. En todas las redes $\bar{R}_B=44 \text{ Å}$ y $\bar{C}=3$.

$\bar{C}=4 \quad s=12$				
$\bar{R}_s (\text{\AA})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
116	0	0.0206	0.1668	0.5419
106	0.0076	0.1792	0.1535	0.5454
96	0.0244	0.2405	0.1943	0.5457
91	0.0407	0.2891	0.2509	0.5495
86	0.0650	0.3697	0.3135	0.5565
81	0.0999	0.4853	0.4048	0.5799
76	0.1476	0.7073	0.5449	0.6366
74	0.1710	0.8694	0.6256	0.6779
72	0.1970	1.1188	0.7269	0.7414
71	0.2109	1.3042	0.8086	0.7851
70	0.2255	1.5544	0.9380	0.8593
69	0.2402	2.0445	1.2608	0.5724
68	0.2565	2.7178	2.0068	1.3160
67	0.2727	3.5813	3.1396	1.9219
66	0.2894	4.5469	4.5001	3.0038
65	0.3078	5.3739	5.8377	4.3127
64	0.3257	6.1789	6.8286	5.4274
63	0.3451	6.8462	7.7254	6.1997
62	0.3644	7.3895	8.2718	6.5778
61	0.3841	8.0251	8.7325	7.0851
60	0.4048	8.7897	9.1619	7.4689
59	0.4258	9.5461	9.5119	7.6259

Tabla 3.19. Familia de redes para $s=12$. En todas las redes $\bar{R}_B=44 \text{\AA}$ y $\bar{C}=4$.

$\bar{C}=5 \quad s=12$				
$\bar{R}_s (\text{\AA})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
116	0	0.0899	0.0128	0.5411
110	0.0053	0.1513	0.1269	0.5425
105	0.0099	0.1807	0.1285	0.5436
100	0.0179	0.2223	0.1900	0.5436
95	0.0306	0.2616	0.2374	0.5443
90	0.0507	0.3323	0.2998	0.5508
85	0.0801	0.4390	0.3971	0.5628
82	0.1034	0.5379	0.4816	0.5854
78	0.1431	0.7693	0.6753	0.6417
76	0.1662	0.9978	0.9323	0.7214
74	0.1926	1.6113	1.8458	0.8928
73	0.2072	2.6400	3.6291	1.0341
72	0.2218	4.0864	5.5810	1.2539
71	0.2380	5.8900	7.5456	1.7389
70	0.2511	7.3414	8.9428	3.2009
69	0.2717	8.3878	10.1342	5.3719
68	0.2894	9.3422	10.9154	7.1257

Tabla 3.20. Familia de redes para $s=12$. En todas las redes $\bar{R}_B=44 \text{\AA}$ y $\bar{C}=5$.

$\bar{C}=6 \quad s=12$				
$\bar{R}_s (\text{\AA})$	W	r_0^{BB}	r_0^{SS}	r_0^{CC}
116	0	0.1502	0.1483	-
110	0.0060	0.1578	0.1553	-
106	0.0098	0.1884	0.1497	-
102	0.0157	0.2059	0.1929	-
98	0.0246	0.2501	0.2245	-
94	0.0374	0.2931	0.2736	-
92	0.0456	0.3271	0.2985	-
90	0.0555	0.3620	0.3376	-
88	0.0670	0.4106	0.3802	-
87	0.0737	0.4360	0.4089	-
86	0.0803	0.4676	0.4344	-
85	0.0881	0.5039	0.4650	-
84	0.1016	0.5407	0.5048	-
83	0.1045	0.5881	0.5482	-
82	0.1136	0.6419	0.6043	-
81	0.1238	0.7127	0.6806	-
80	0.1339	0.7954	0.7853	-
79	0.1454	0.9162	0.9791	-
78	0.1569	1.1186	1.3896	-
77	0.1699	1.4932	2.2834	-
76	0.1828	2.3755	4.1170	-
75	0.1972	4.7350	7.2642	-
74	0.2117	7.4964	10.0168	-
73	0.2277	9.8664	12.0514	-
72	0.2437	11.3121	13.2708	-
71	0.2614	12.1300	13.4364	-
70	0.2791	13.1017	14.1143	-

Tabla 3.21. Familia de redes para $s=12$. En todas las redes $\bar{R}_B=44 \text{\AA}$ y $\bar{C}=6$.

$\bar{C}=2 \quad s=4$									
C_i	$r_0^{BB}=0.1875$			$r_0^{BB}=2.1635$			$r_0^{BB}=7.8142$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.0869	--	45.98	0.0282	--	17.65	0.0071	--	11.56
1	0.2643	20.01	45.98	0.2255	18.91	21.16	0.0930	15.32	15.98
2	0.3296	20.00	45.99	0.5916	20.68	24.24	0.8651	20.17	21.40
3	0.2193	20.01	46.02	0.0725	17.94	27.11	0.0046	14.82	21.51
4	0.0820	20.00	46.03	0.0462	18.16	28.76	0.0049	16.24	24.58
5	0.0164	19.95	46.07	0.0269	18.66	30.05	0.0085	17.47	26.52
6	0.0014	20.01	46.13	0.0090	19.16	31.12	0.0168	18.59	28.20

Tabla 3.22. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=20$.

$\bar{C}=3 \quad s=4$									
C_i	$r_0^{BB}=0.0066$			$r_0^{BB}=2.1261$			$r_0^{BB}=4.2559$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.0156	--	43.91	0.0045	--	19.49	0.0015	--	15.78
1	0.0938	20.00	43.94	0.0971	20.32	22.67	0.0679	18.81	19.98
2	0.2336	20.01	43.96	0.4619	21.75	25.39	0.6061	21.88	23.90
3	0.3140	20.00	44.00	0.0952	18.14	27.45	0.0274	16.26	23.96
4	0.2337	20.00	44.03	0.1121	18.39	29.03	0.0374	16.66	25.78
5	0.0934	19.99	44.06	0.1295	19.02	30.46	0.0701	17.73	27.64
6	0.0158	20.00	44.13	0.0995	19.66	31.77	0.1896	18.93	29.41

Tabla 3.23. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=20$.

$\bar{C}=4 \quad s=4$									
C_i	$r_0^{BB}=0.1624$			$r_0^{BB}=2.9363$			$r_0^{BB}=5.9520$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.0014	--	43.82	0.0008	--	20.70	0.0002	--	16.90
1	0.0164	19.99	43.92	0.0314	20.98	23.27	0.0282	20.28	21.14
2	0.0826	20.02	43.90	0.3115	22.99	26.19	0.4214	23.48	25.13
3	0.2186	20.01	43.96	0.0632	17.98	27.20	0.0152	15.74	23.20
4	0.3299	20.00	44.00	0.1031	18.08	28.69	0.0286	15.87	24.55
5	0.2633	20.00	44.06	0.1962	18.90	30.30	0.0693	17.03	26.42
6	0.0877	19.99	44.03	0.2937	19.95	32.23	0.4371	19.36	29.57

Tabla 3.24. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=20$.

$\bar{C}=5 \quad s=4$									
C_i	$r_0^{BB}=0.1533$			$r_0^{BB}=4.0430$			$r_0^{BB}=8.6014$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	2E-5	--	44.90	0.0001	--	22.08	2E-5	--	18.00
1	0.0006	20.21	46.31	0.0072	21.17	23.87	0.0059	21.48	22.35
2	0.0079	19.98	45.92	0.1025	23.60	27.34	0.2082	25.41	26.96
3	0.0535	20.02	45.98	0.0396	17.56	26.96	0.0092	16.01	23.76
4	0.2013	20.00	45.97	0.0965	17.79	28.43	0.0211	15.15	23.83
5	0.4019	20.00	46.00	0.2419	18.77	30.25	0.0677	16.07	25.28
6	0.3347	20.00	46.02	0.5123	20.23	32.98	0.6878	19.65	30.27

Tabla 3.25. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=20$.

$\bar{C}=2 \quad s=6$									
C_i	$r_0^{BB}=0.1920$			$r_0^{BB}=3.1317$			$r_0^{BB}=6.3313$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.0875	--	61.94	0.0372	--	21.20	0.0183	--	15.46
1	0.2629	26.02	62.00	0.2271	23.6388	26.55	0.1192	19.88	21.30
2	0.3302	26.00	62.01	0.5753	27.0434	31.72	0.8037	26.44	28.82
3	0.2198	25.99	61.97	0.0737	23.0306	34.75	0.0162	20.03	29.03
4	0.0818	26.00	62.06	0.0448	23.4840	37.45	0.0092	20.86	32.28
5	0.0163	26.01	62.11	0.0294	24.4990	39.72	0.0123	22.93	35.65
6	0.0014	26.01	61.91	0.0125	25.6424	41.82	0.02109	24.77	38.51

Tabla 3.26. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=26$.

$\bar{C}=3 \quad s=6$									
C_i	$r_0^{BB}=0.1716$			$r_0^{BB}=3.1392$			$r_0^{BB}=6.2042$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.0155	--	61.93	0.0064	--	23.34	0.0020	--	17.53
1	0.0940	26.06	61.97	0.0939	24.85	28.04	0.0588	22.34	23.75
2	0.2344	26.00	61.95	0.4683	28.36	33.15	0.6276	28.60	30.96
3	0.3123	26.01	62.01	0.0991	23.04	34.87	0.0247	19.54	28.62
4	0.2342	25.98	62.04	0.1016	23.30	37.19	0.0281	19.76	30.67
5	0.0940	26.00	62.00	0.1180	24.52	39.69	0.0534	21.72	33.74
6	0.0155	25.99	62.05	0.1126	26.04	42.39	0.2054	24.64	37.80

Tabla 3.27. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=26$.

$\bar{C}=4 \quad s=6$									
C_i	$r_0^{BB}=0.0337$			$r_0^{BB}=3.4635$			$r_0^{BB}=7.5798$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.0013	--	61.86	0.0014	--	25.51	0.0004	--	19.48
1	0.0164	26.08	61.96	0.0357	25.84	29.23	0.0300	25.09	26.24
2	0.0822	26.01	61.98	0.2850	29.77	34.51	0.4178	30.93	33.13
3	0.2196	26.00	61.97	0.0834	22.90	34.89	0.0189	19.78	29.06
4	0.3298	26.00	61.98	0.1176	22.91	36.82	0.0277	19.22	30.06
5	0.2629	26.00	62.04	0.1875	24.26	39.34	0.0644	20.96	32.73
6	0.0877	25.99	62.03	0.2893	26.47	43.08	0.4408	25.15	38.28

Tabla 3.28. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=26$.

$\bar{C}=5 \quad s=6$									
C_i	$r_0^{BB}=0.0369$			$r_0^{BB}=5.5373$			$r_0^{BB}=12.0399$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	3E-5	--	61.00	2E-4	--	27.13	2E-6	--	19.00
1	0.0007	26.01	61.28	0.0081	25.55	29.82	0.0074	29.77	30.24
2	0.0080	26.02	61.79	0.0638	28.55	34.88	0.2166	34.82	36.24
3	0.0530	26.01	61.93	0.0592	22.62	35.33	0.0071	20.56	29.83
4	0.2016	25.99	61.99	0.1305	23.06	37.51	0.0158	17.39	27.65
5	0.4023	26.00	62.00	0.2641	24.37	39.99	0.0433	18.45	29.19
6	0.3344	26.00	62.02	0.4740	26.76	44.25	0.7097	25.39	38.06

Tabla 3.29. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=26$.

$\bar{C}=2 \quad s=8$									
C_i	$r_0^{BB}=0.0285$			$r_0^{BB}=4.1625$			$r_0^{BB}=8.2710$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.0878	--	81.98	0.0397	-	23.23	0.0184	--	16.84
1	0.2632	32.01	82.01	0.2006	27.25	30.40	0.1149	23.38	24.88
2	0.3291	32.00	81.99	0.6213	33.27	38.34	0.8112	32.54	35.18
3	0.2199	32.01	82.01	0.0602	27.42	40.85	0.0146	23.41	33.68
4	0.0822	31.98	82.00	0.0331	27.90	44.35	0.0075	24.37	37.69
5	0.0164	31.97	81.99	0.0262	29.85	48.00	0.0110	27.78	42.76
6	0.0013	31.89	82.57	0.0187	32.04	51.64	0.0223	30.56	46.89

Tabla 3.30. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=32$.

$\bar{C}=3 \quad s=8$									
C_i	$r_0^{BB}=0.1348$			$r_0^{BB}=3.2216$			$r_0^{BB}=7.0460$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.0158	--	82.01	0.0087	--	27.40	0.0021	--	19.20
1	0.0940	31.99	81.99	0.0995	29.85	33.78	0.0681	27.20	28.50
2	0.2335	31.98	81.96	0.4558	34.95	40.89	0.6197	35.48	38.13
3	0.3132	32.01	82.01	0.1048	28.08	42.41	0.0223	22.96	33.51
4	0.2336	32.01	82.01	0.0993	28.40	45.44	0.0253	23.21	35.93
5	0.0940	31.98	82.04	0.1145	30.23	48.96	0.0504	26.41	40.56
6	0.0158	32.01	81.89	0.1174	32.55	52.81	0.2120	30.30	45.69

Tabla 3.31. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=32$.

$\bar{C}=4 \quad s=8$									
C_i	$r_0^{BB}=0.1416$			$r_0^{BB}=3.8276$			$r_0^{BB}=8.3892$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.0013	--	79.96	0.0019	-	30.21	0.0004	--	22.46
1	0.0164	32.01	79.96	0.0394	30.95	35.46	0.0286	29.85	31.32
2	0.0826	31.99	79.95	0.2648	36.35	42.82	0.4161	38.25	41.08
3	0.2198	32.02	79.97	0.0988	27.94	42.84	0.0234	23.64	34.78
4	0.3287	31.99	79.99	0.1262	27.89	45.15	0.0292	22.44	35.48
5	0.2627	32.00	80.01	0.1832	29.64	48.44	0.0617	24.85	39.06
6	0.0884	31.99	80.12	0.2856	33.00	53.92	0.4407	30.96	47.08

Tabla 3.32. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=32$.

$\bar{C}=5 \quad s=8$									
C_i	$r_0^{BB}=0.1500$			$r_0^{BB}=3.2892$			$r_0^{BB}=7.0479$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	2E-5	--	83.18	0.0002	--	33.67	0.0003	--	31.62
1	0.0007	31.04	80.14	0.0069	30.57	36.89	0.0094	30.15	35.38
2	0.0078	31.97	80.06	0.0406	31.78	41.06	0.0764	36.40	44.12
3	0.0534	32.01	79.98	0.0653	27.73	44.36	0.0595	27.17	42.48
4	0.2014	32.00	79.99	0.1524	28.88	47.85	0.1176	27.32	44.73
5	0.4023	32.01	79.99	0.3010	30.63	51.38	0.2318	29.05	47.90
6	0.3344	31.99	80.02	0.4335	33.15	56.31	0.5050	32.98	54.25

Tabla 3.33. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=32$.

$\bar{C}=2 \quad s=12$									
C_i	$r_0^{BB}=0.0203$			$r_0^{BB}=3.6350$			$r_0^{BB}=7.3123$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.08746	--	115.98	0.0546	-	34.08	0.0340	--	24.90
1	0.26309	44.03	116.01	0.2455	39.10	44.62	0.1414	32.70	35.81
2	0.3299	43.99	115.99	0.5103	46.22	55.13	0.7366	45.30	50.27
3	0.21999	44.00	115.99	0.0900	38.92	59.02	0.0338	34.14	49.48
4	0.08198	44.00	116.05	0.0501	39.94	64.25	0.0135	34.07	53.75
5	0.01626	44.02	116.01	0.0328	42.74	69.60	0.0144	38.74	60.88
6	0.00132	44.16	115.52	0.0165	45.56	74.43	0.0264	43.42	67.77

Tabla 3.34. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=44$.

$\bar{C}=3 \quad s=12$									
C_i	$r_0^{BB}=0.0991$			$r_0^{BB}=3.3392$			$r_0^{BB}=7.0283$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.0154	-	115.80	0.0115	-	37.04	0.0038	-	25.19
1	0.0938	44.00	115.93	0.1102	40.38	46.45	0.0772	36.99	39.05
2	0.2341	44.00	116.01	0.4139	48.02	57.08	0.5956	49.04	53.18
3	0.3141	44.00	115.96	0.1269	39.00	59.25	0.0325	31.86	46.42
4	0.2334	44.01	116.04	0.1130	39.40	63.60	0.0284	31.46	49.17
5	0.0936	44.00	116.09	0.1174	42.18	68.87	0.0547	36.61	56.41
6	0.0157	44.02	116.12	0.1070	45.92	75.06	0.2078	42.16	63.63

Tabla 3.35. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=44$.

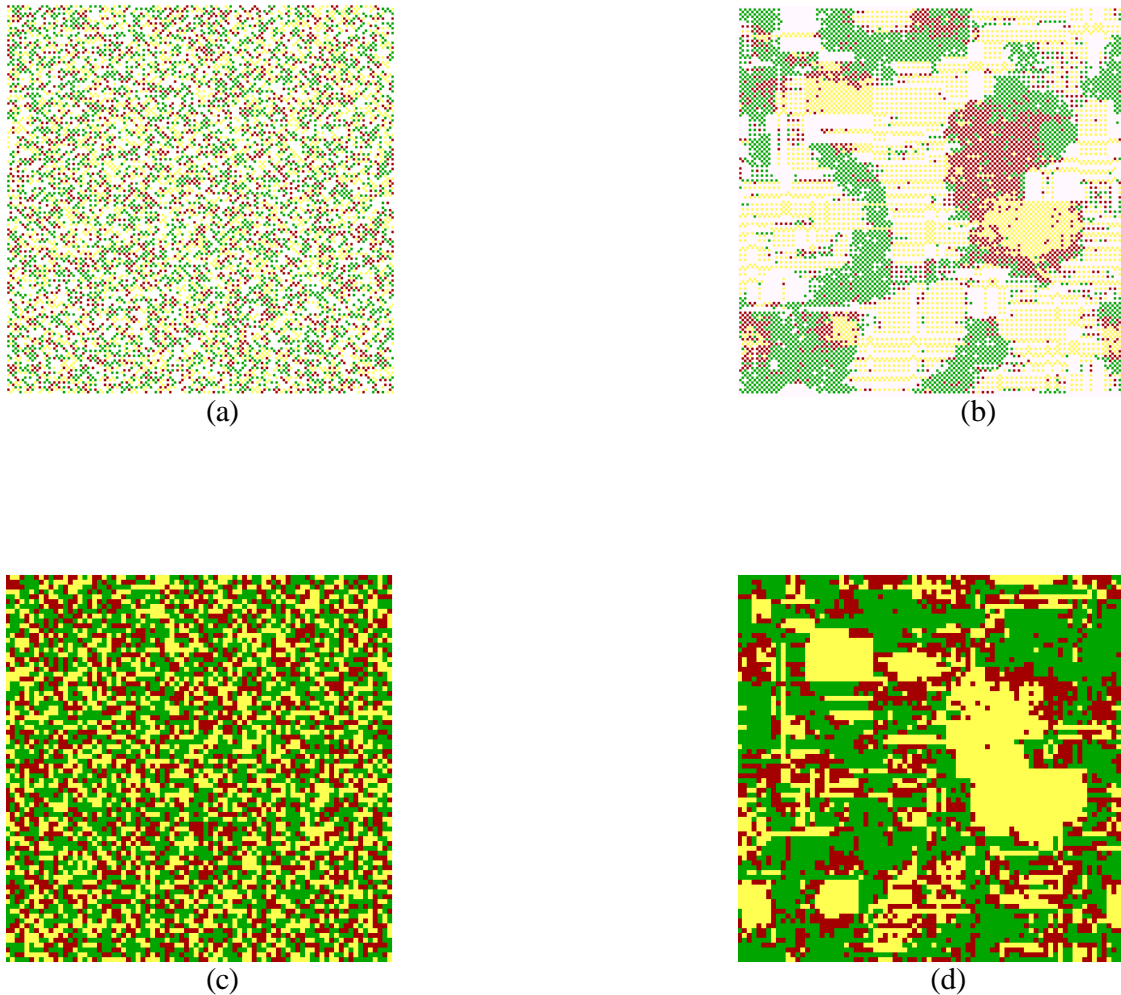
$\bar{C}=4 \quad s=12$									
C_i	$r_0^{BB}=0.0206$			$r_0^{BB}=4.5469$			$r_0^{BB}=9.5461$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	0.0013	--	116.09	9E-5	--	33.16	0.0006	--	28.65
1	0.0163	44.10	115.94	0.0337	50.14	50.66	0.0254	39.08	41.33
2	0.0824	44.02	115.96	0.4228	55.97	59.77	0.4157	53.08	57.10
3	0.2202	43.96	115.92	0.0042	24.09	48.57	0.0292	31.89	46.67
4	0.32824	44.00	115.97	0.0272	31.63	59.80	0.0307	28.59	45.87
5	0.26379	44.02	116.05	0.0729	36.40	67.10	0.0576	31.89	50.71
6	0.08771	44.00	116.20	0.4391	41.43	73.55	0.4408	42.49	64.66

Tabla 3.36. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=44$.

$\bar{C}=5 \quad S=12$									
C_i	$r_0^{BB}=0.0899$			$r_0^{BB}=4.0864$			$r_0^{BB}=9.3422$		
	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$	$f(C_i)$	$\bar{R}_B(C_i)$	$\bar{R}_S(C_i)$
0	3E-5	--	110.14	0.0002	-	44.57	0.0004	--	40.25
1	0.0007	43.67	116.07	0.0072	40.11	49.32	0.0092	39.34	46.35
2	0.0080	43.89	115.67	0.0386	42.17	55.77	0.0957	53.06	63.02
3	0.0533	44.01	115.94	0.0673	37.43	60.57	0.05748	36.70	57.12
4	0.2005	44.01	116.00	0.1539	39.12	65.68	0.1002	35.52	58.80
5	0.4035	44.00	116.01	0.2979	41.72	70.86	0.1964	38.01	63.06
6	0.3340	43.99	116.01	0.4347	45.85	78.62	0.5407	45.20	73.92

Tabla 3.37. Parámetros estadísticos en función de C . Para todas las redes $\bar{R}_B=44$.

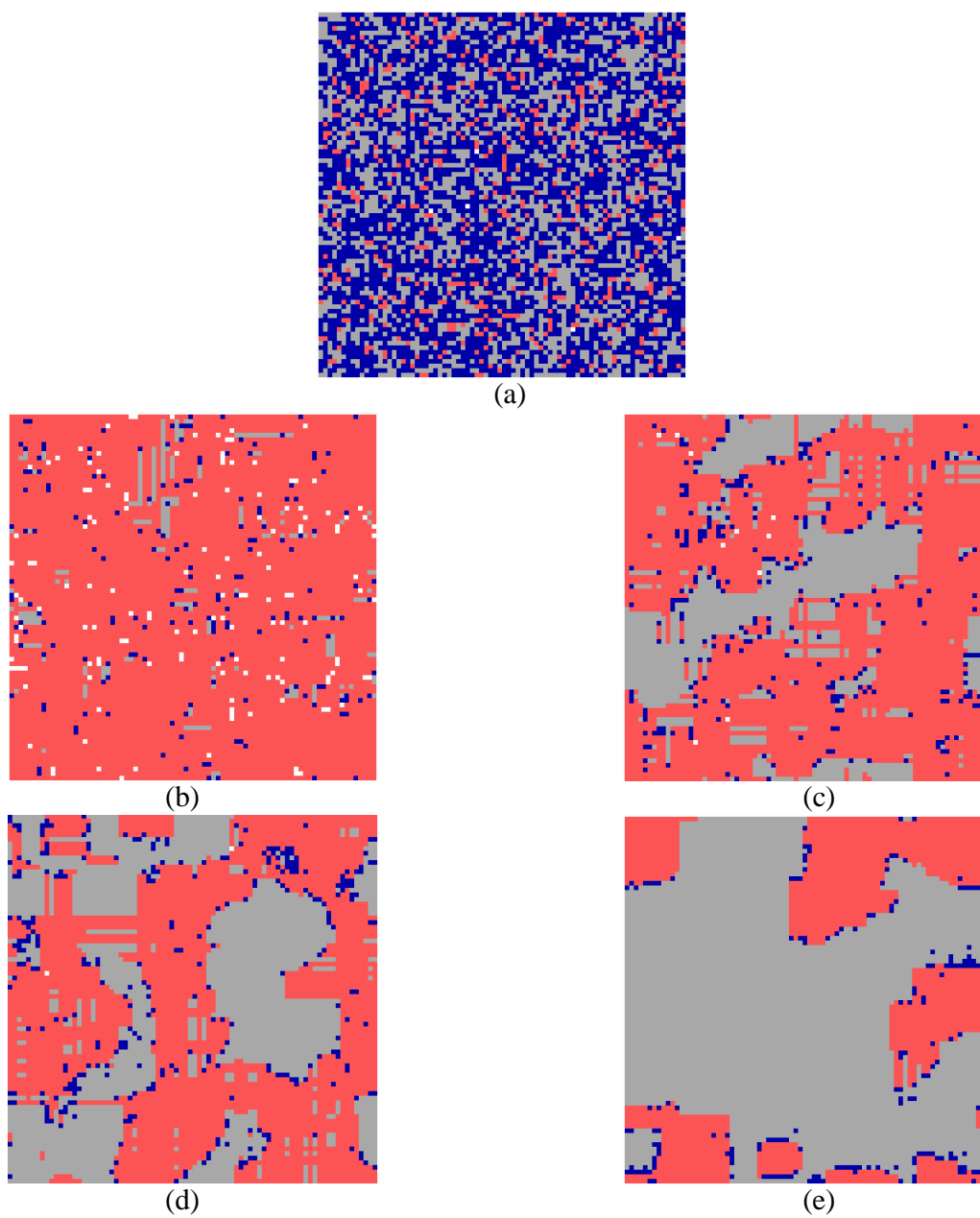
III.4 Figuras de resultados



Figuras 3.3. Representación gráfica del efecto de segregación de tamaños en planos sobre el eje y de redes porosas con $\bar{C}=4$ y $s=6$. (a) y (b) representan enlaces y (c) y (d) sitios. En color verde se representan los elementos de tamaño pequeño, en rojo, los medianos y en amarillo los de tamaño grande⁸. (a) y (c) $W=0$. (b) y (d) $W=0.3656$ ⁹

⁸ Los elementos chicos son aquellos cuyo tamaño es menor o igual a $\bar{R}-0.43s$. Son medianos, si su tamaño es mayor a $\bar{R}-0.43s$ y menores o iguales a $\bar{R}+0.43s$. Grandes si su tamaño es mayor a $\bar{R}+0.43s$.

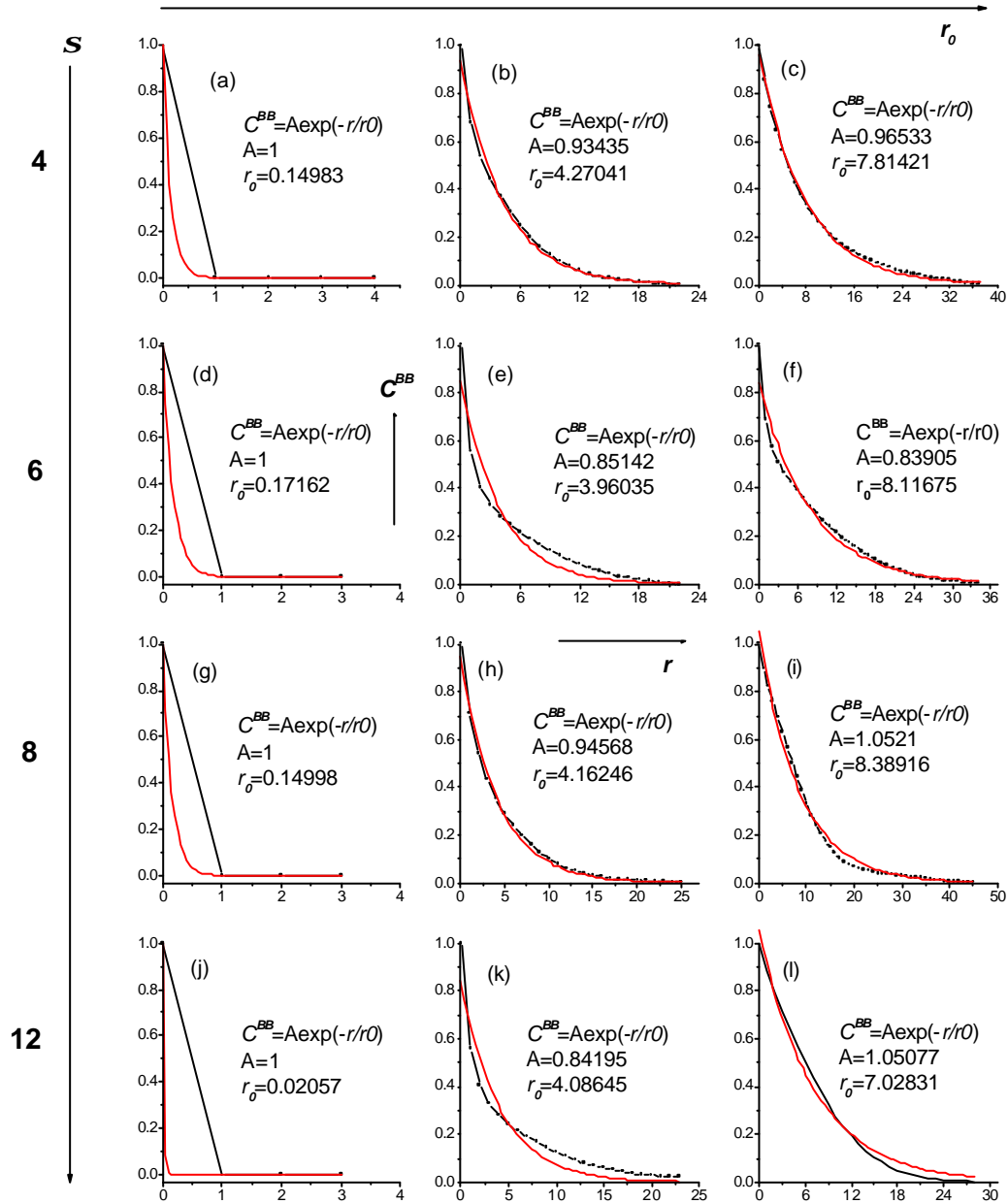
⁹ En la tabla 3.9 se encuentran los parámetros estadísticos de las redes.



Figuras 3.4. Representación gráfica de la distribución de conectividades de los sitios situados en planos sobre el eje y de redes porosas con $s=6$. En color naranja se representan los sitios con $C=1,2$; en azul, los sitios con $C=3,4$, en gris los sitios con $C=5,6$ y en blanco los sitios con $C=0$. (a) $\bar{C} = 4$, $\Omega = 0$. (b) $\bar{C} = 2$, $\Omega = 0.3328$. (c) $\bar{C} = 3$, $\Omega = 0.4052$. (d) $\bar{C} = 4$, $\Omega = 0.3656$. (e) $\bar{C} = 5$, $\Omega = 0.3292$.¹⁰

¹⁰ En la tablas 3.7 a 3.10 se encuentran los parámetros estadísticos de las redes.

III.5 Gráficos



Gráficos 1. Representación de los valores de C^{BB} vs r . Los cuadros unidos por líneas representan los valores evaluados con la ecuación (35) y las líneas rojas, el ajuste a la ecuación (32). Se presentan los parámetros de ésta última ecuación, incluyendo r_0^{11} . (a) $\bar{C}=6$, (b) $\bar{C}=4$, (c) $\bar{C}=2$, (d) $\bar{C}=3$, (e) $\bar{C}=6$, (f) $\bar{C}=5$, (g) $\bar{C}=5$, (h) $\bar{C}=2$, (i) $\bar{C}=4$, (j) $\bar{C}=4$, (k) $\bar{C}=5$ y (l) $\bar{C}=3$.

¹¹ En este gráfico y en todos los restantes, los valores de r_0 se refieren a r_0^{BB} .

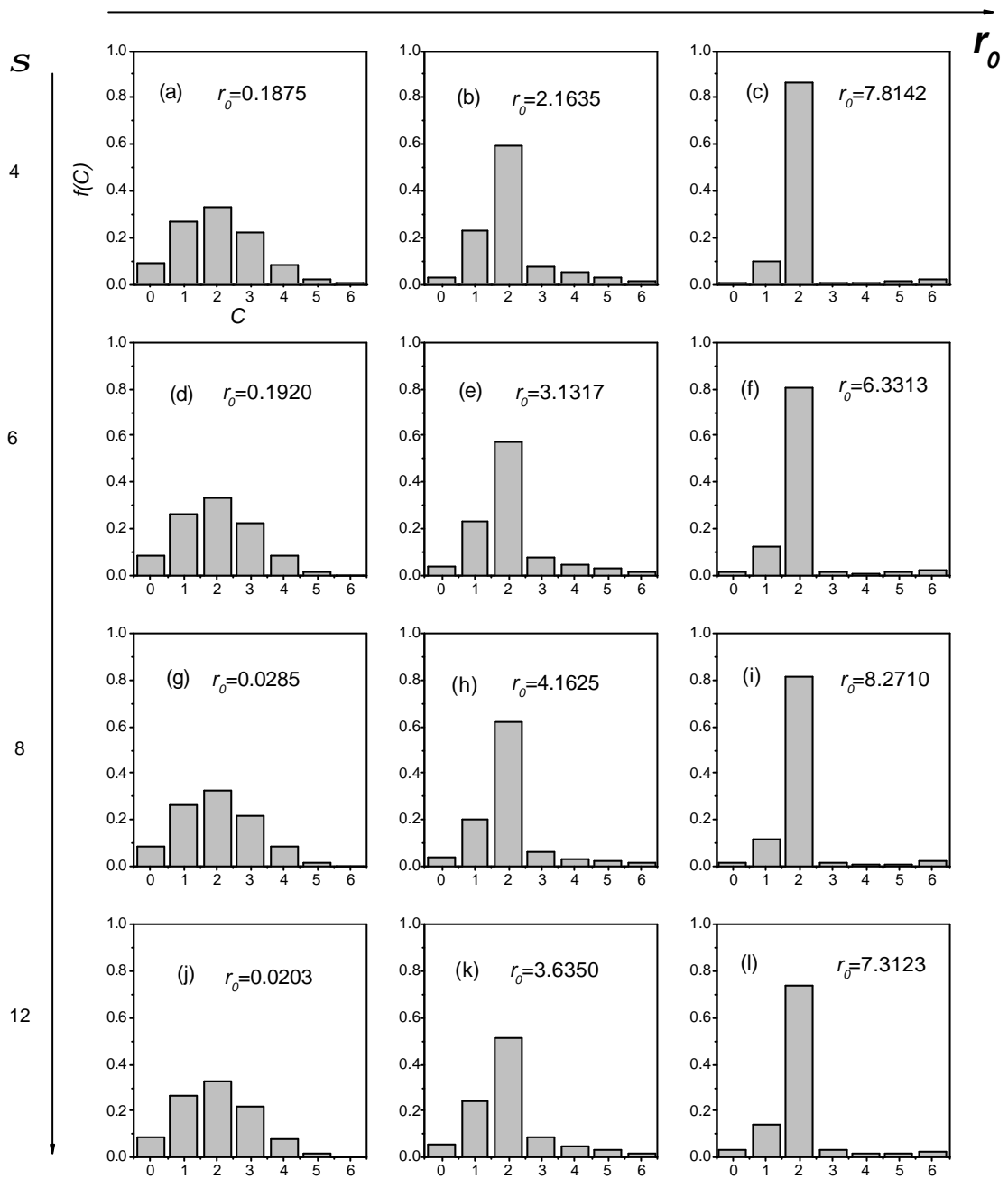


Gráfico 2. Representación de los valores de $f(C)$ para las redes con $\bar{C}=2$.

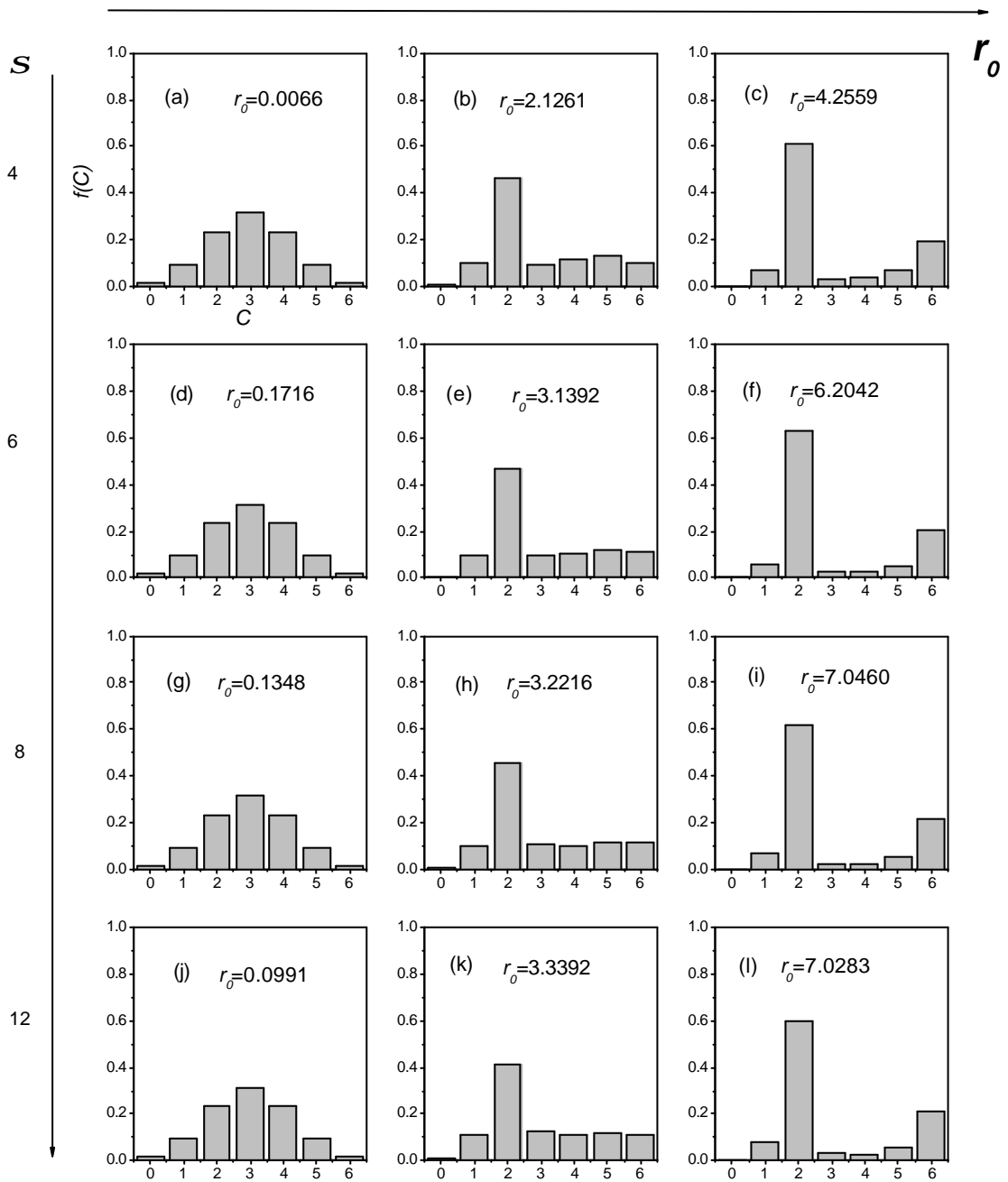


Gráfico 3. Representación de los valores de $f(C)$ para las redes con $\bar{C}=3$.

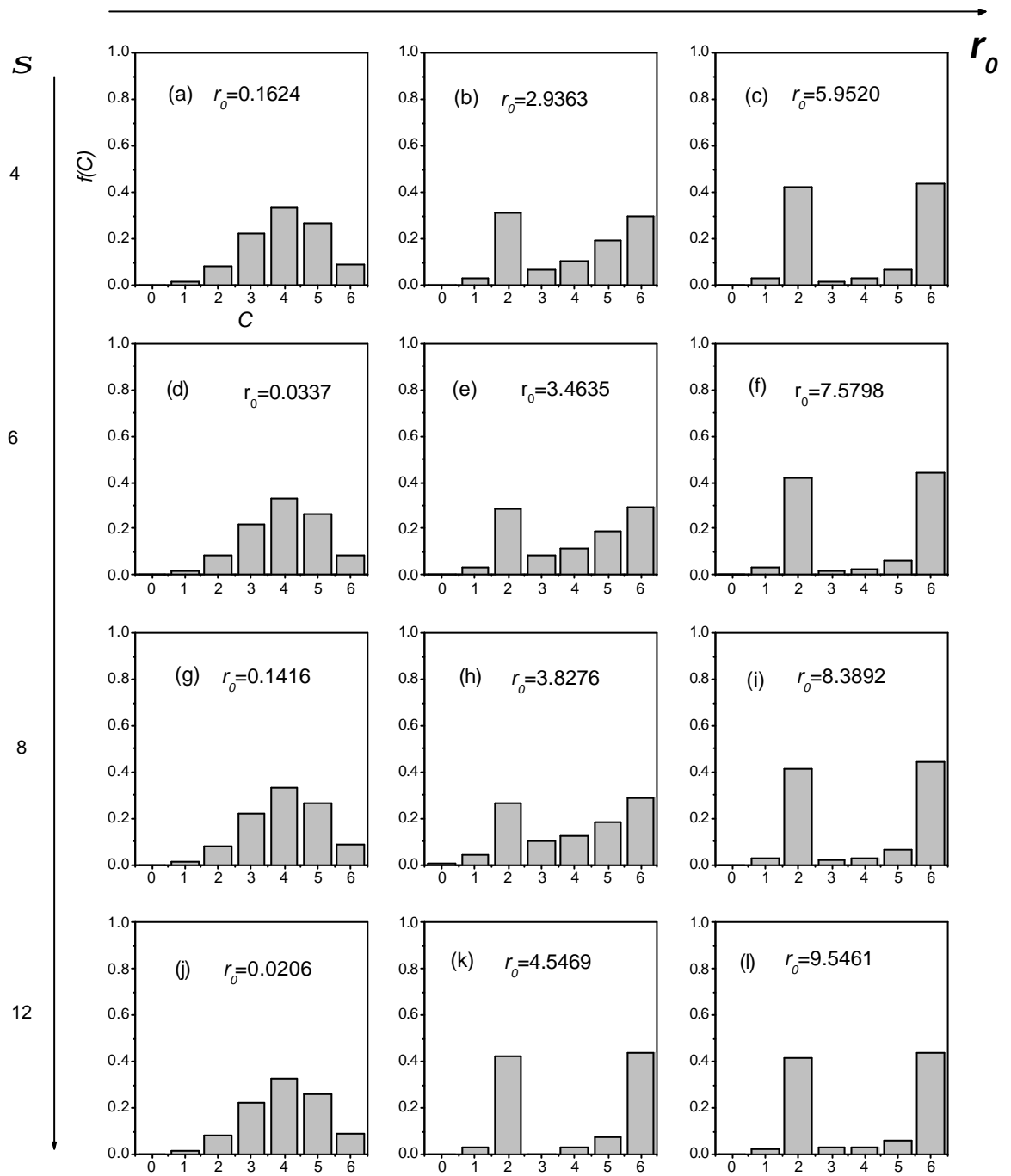


Gráfico 4. Representación de los valores de $f(C)$ para las redes con $\bar{C}=4$.

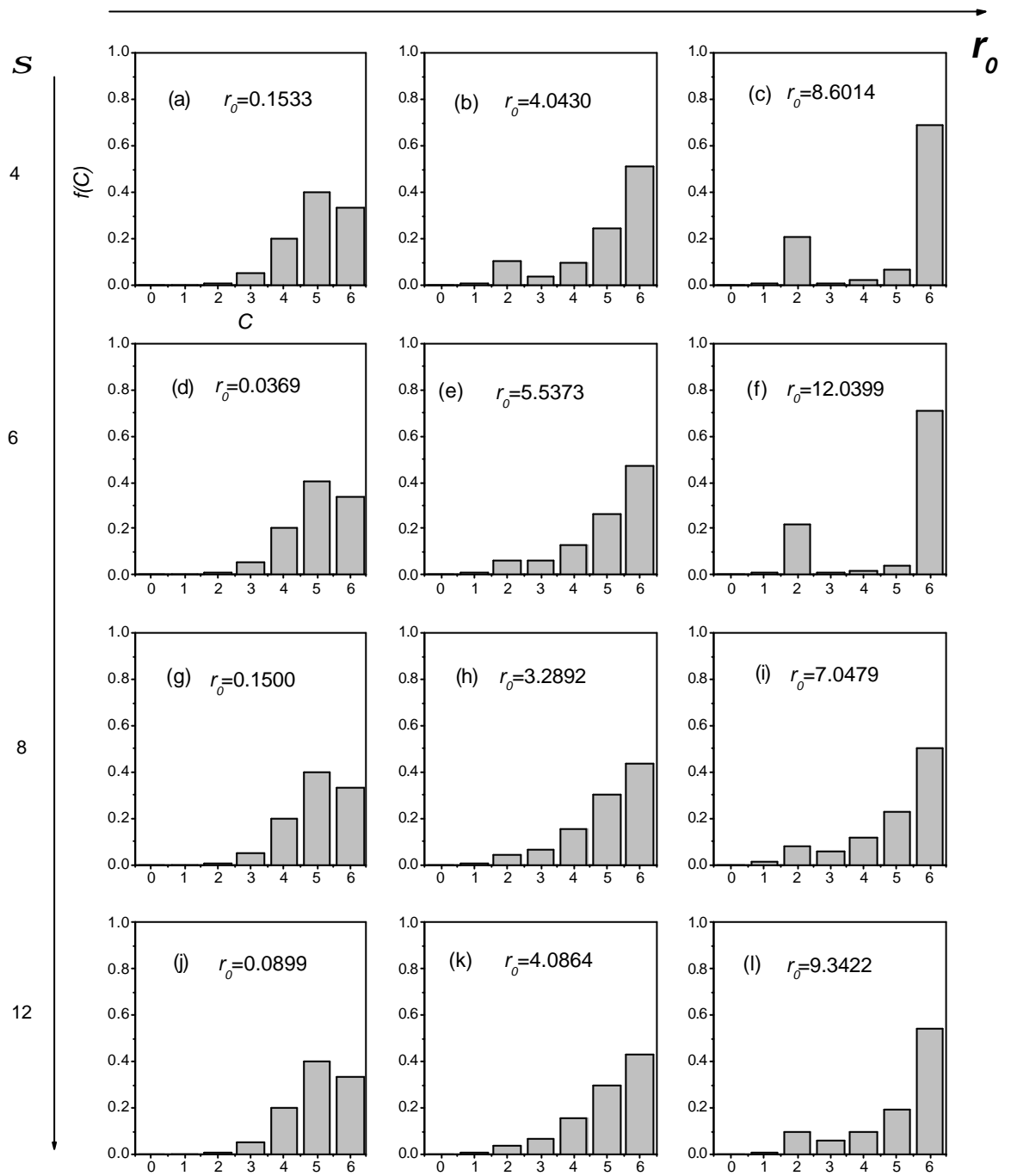


Gráfico 5. Representación de los valores de $f(C)$ para las redes con $\bar{C}=5$.

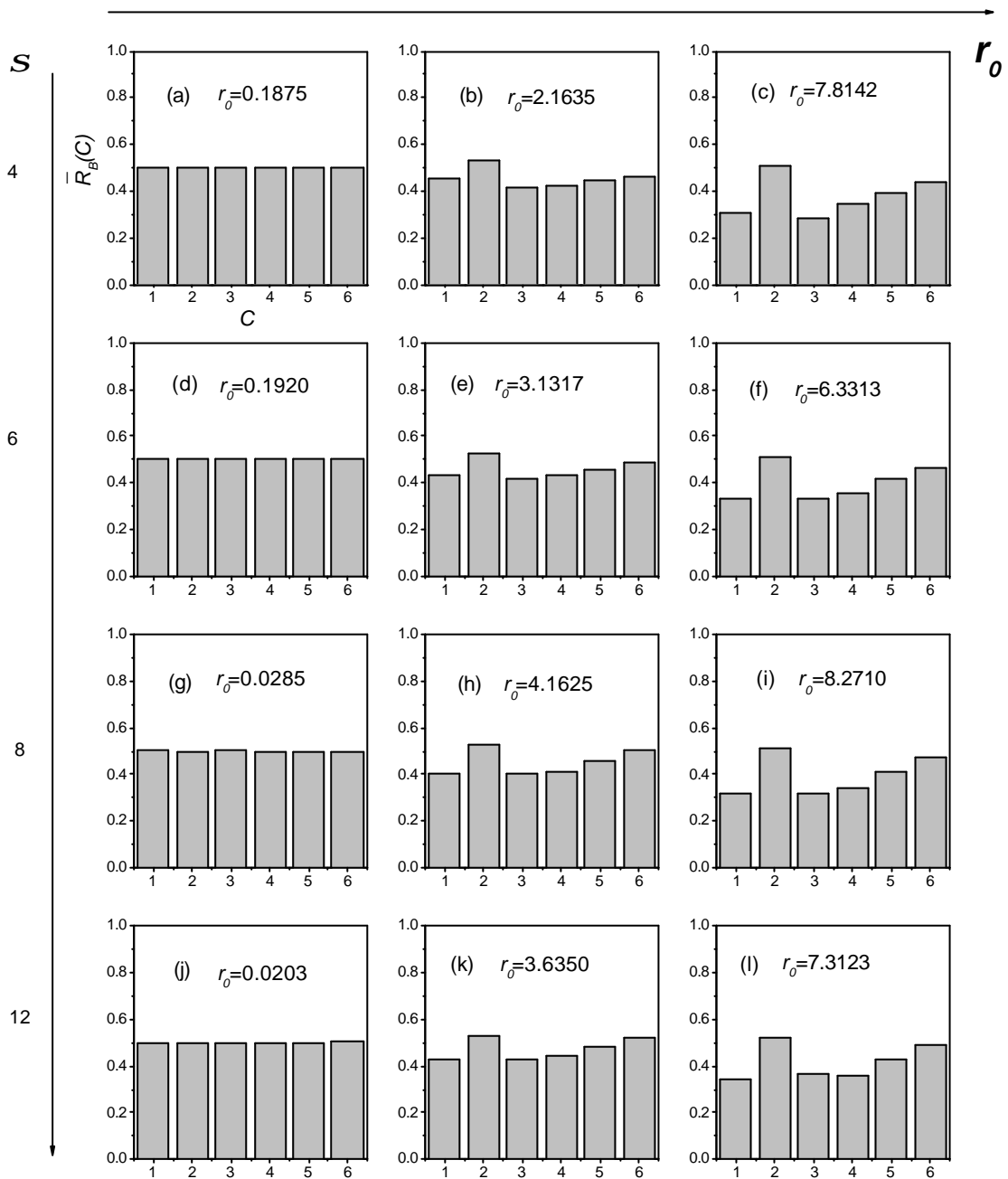


Gráfico 6. Representación de los valores de $\bar{R}_B(C_i)$ para las redes con $\bar{C}=2$.

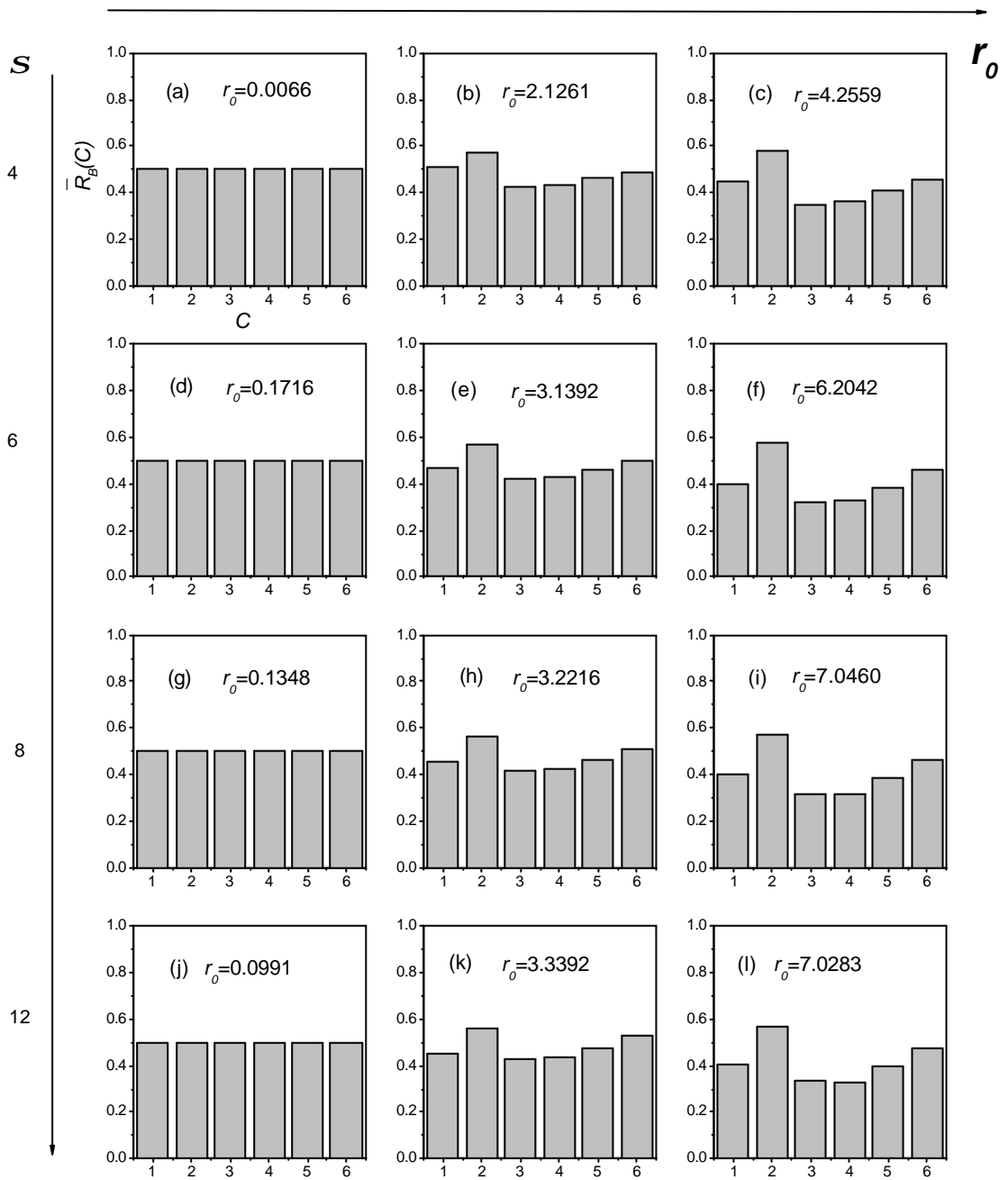


Gráfico 7. Representación de los valores de $\bar{R}_B(C_i)$ para las redes con $\bar{C}=3$.

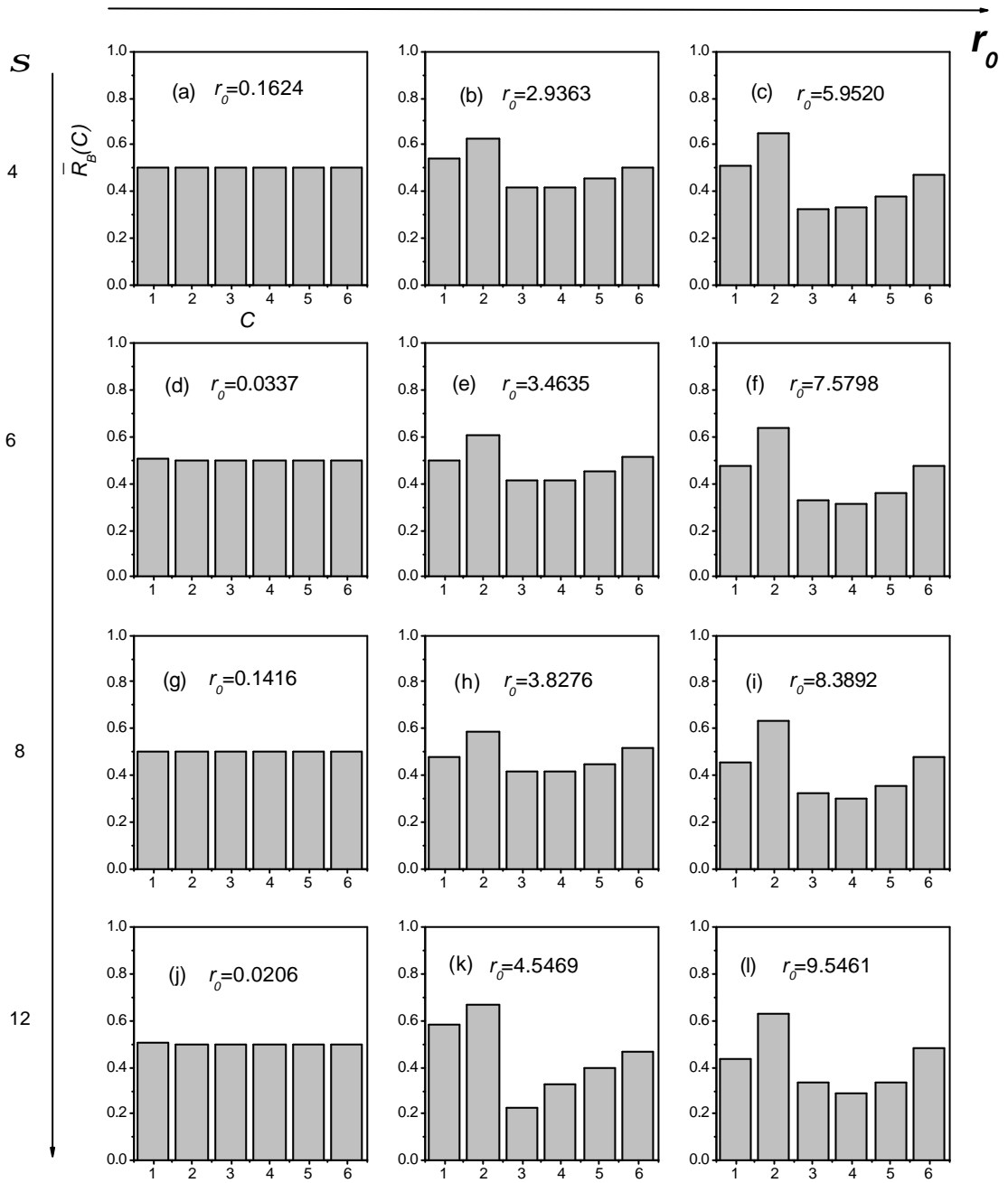


Gráfico 8. Representación de los valores de $\bar{R}_B(C_i)$ para las redes con $\bar{C}=4$.

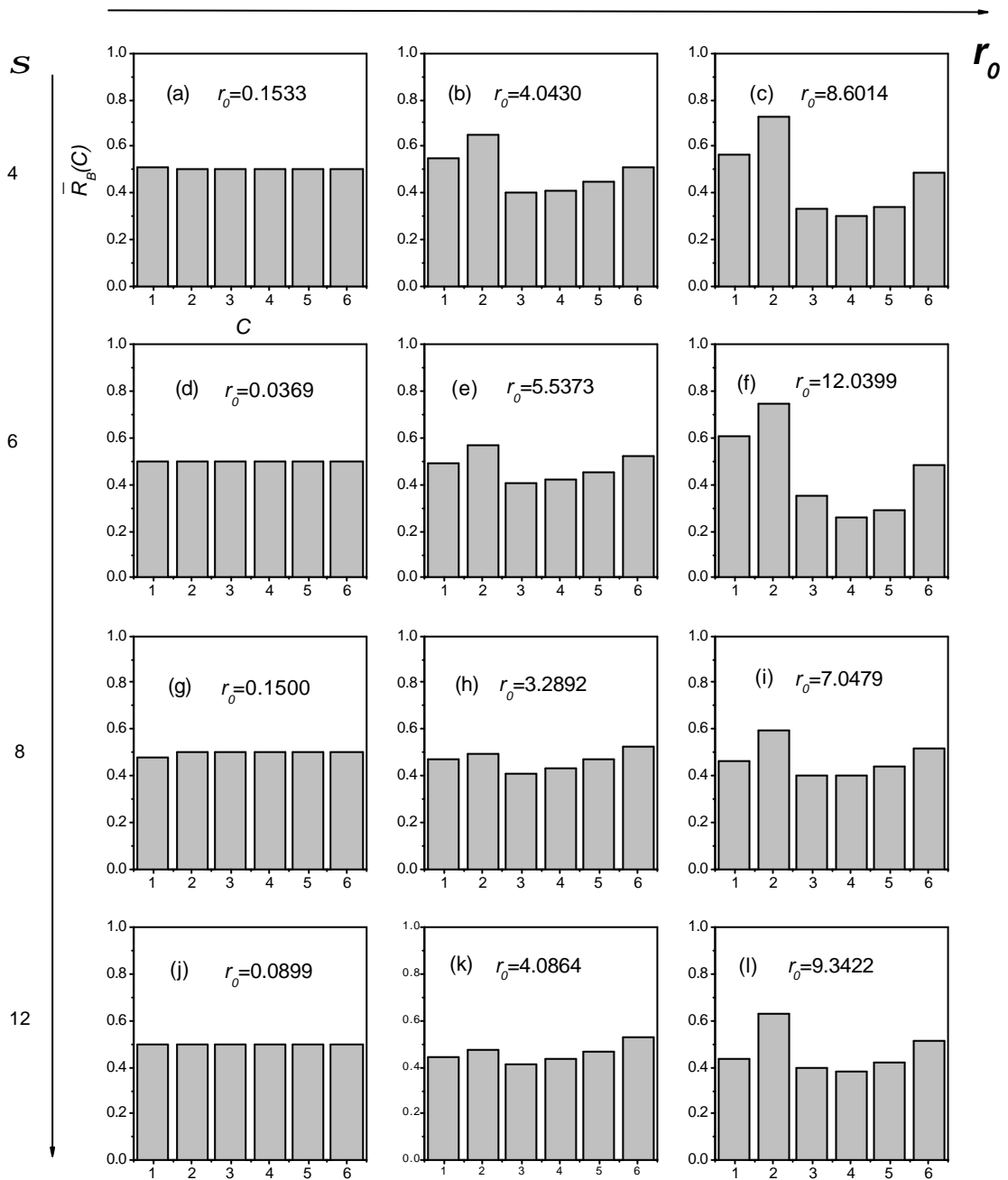


Gráfico 9. Representación de los valores de $\bar{R}_B(C_i)$ para las redes con $\bar{C}=5$.

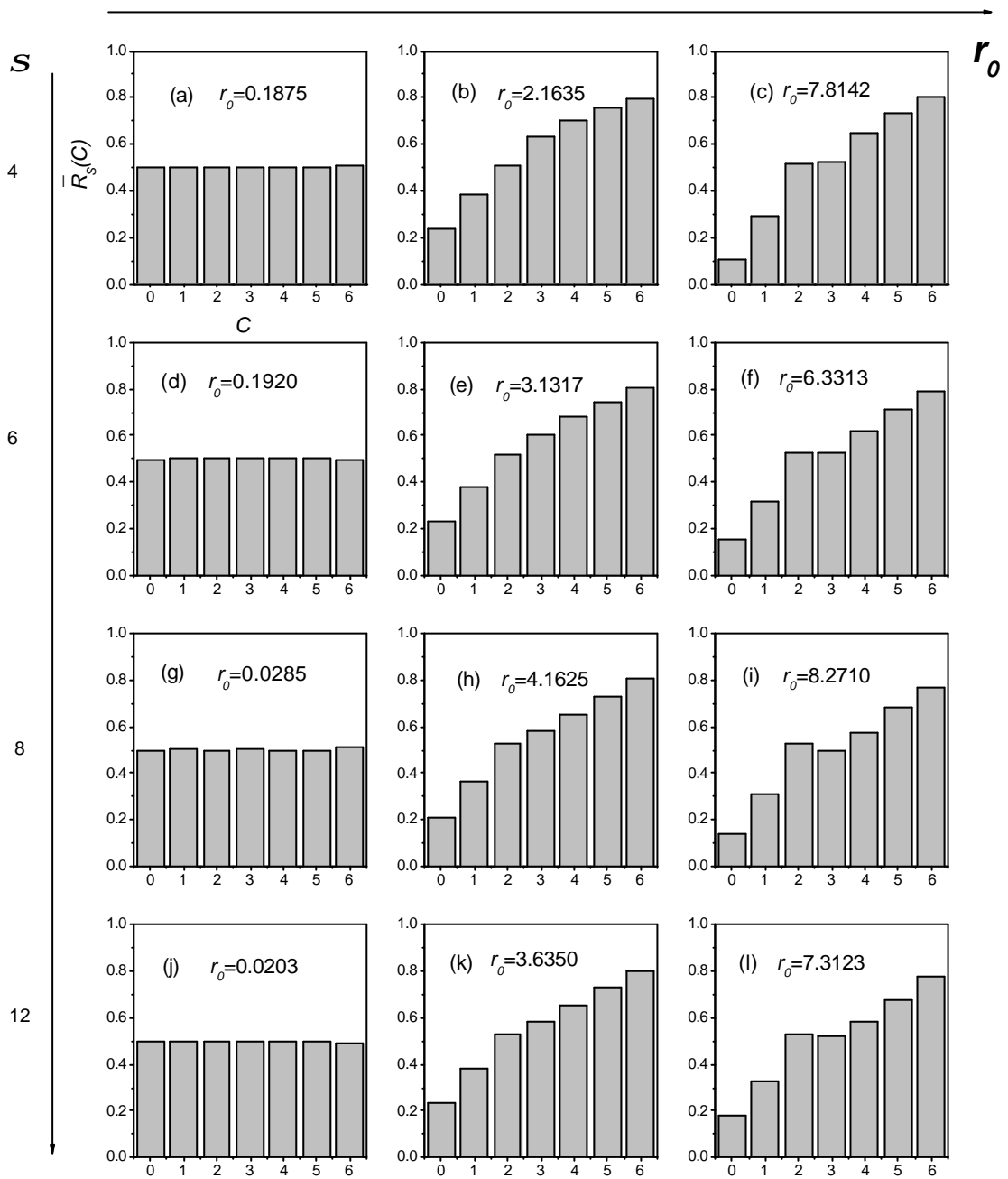


Gráfico 10. Representación de los valores de $\bar{R}_s(C_i)$ para las redes con $\bar{C}=2$.

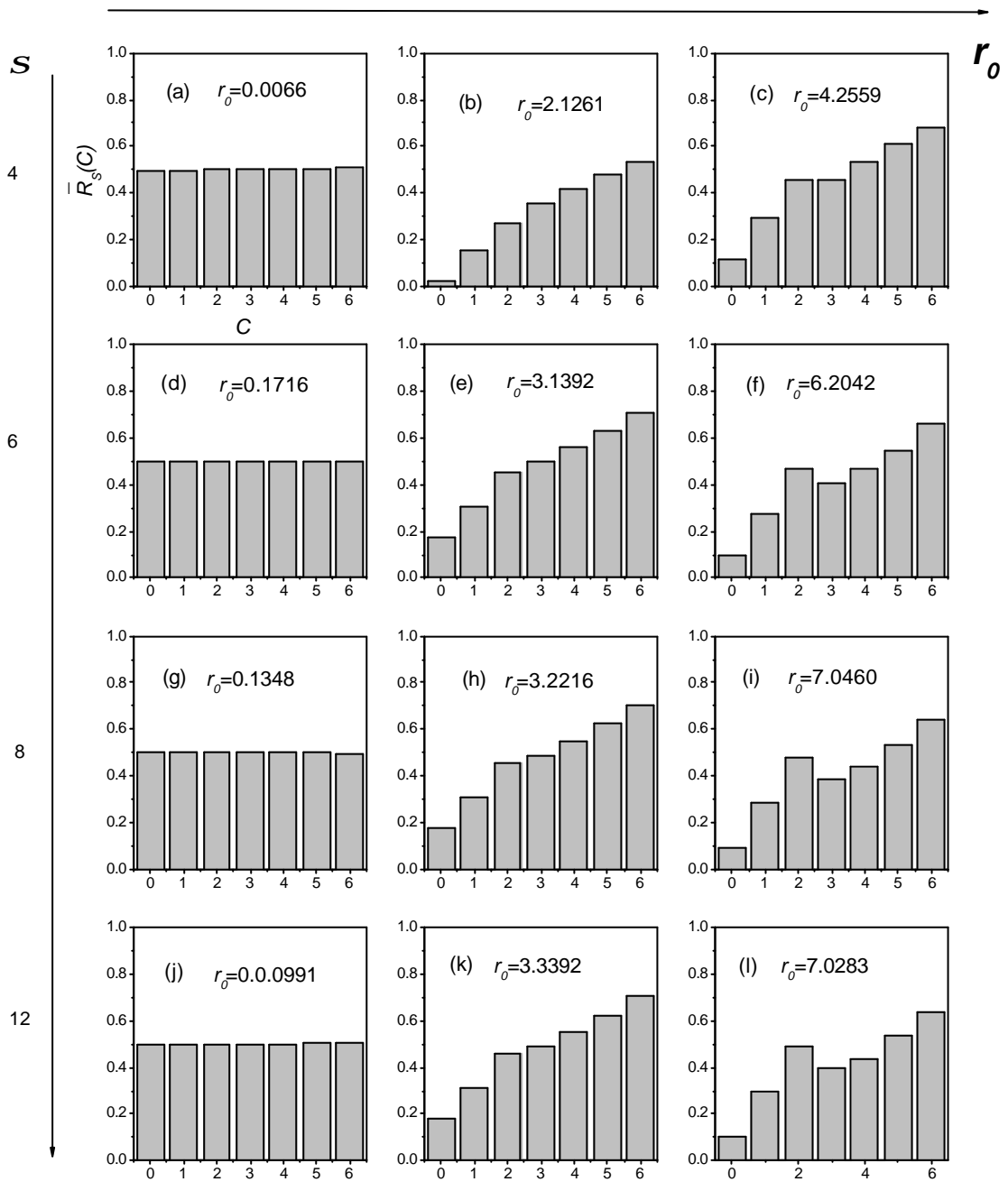


Gráfico 11. Representación de los valores de $\bar{R}_s(C_i)$ para las redes con $\bar{C}=3$.

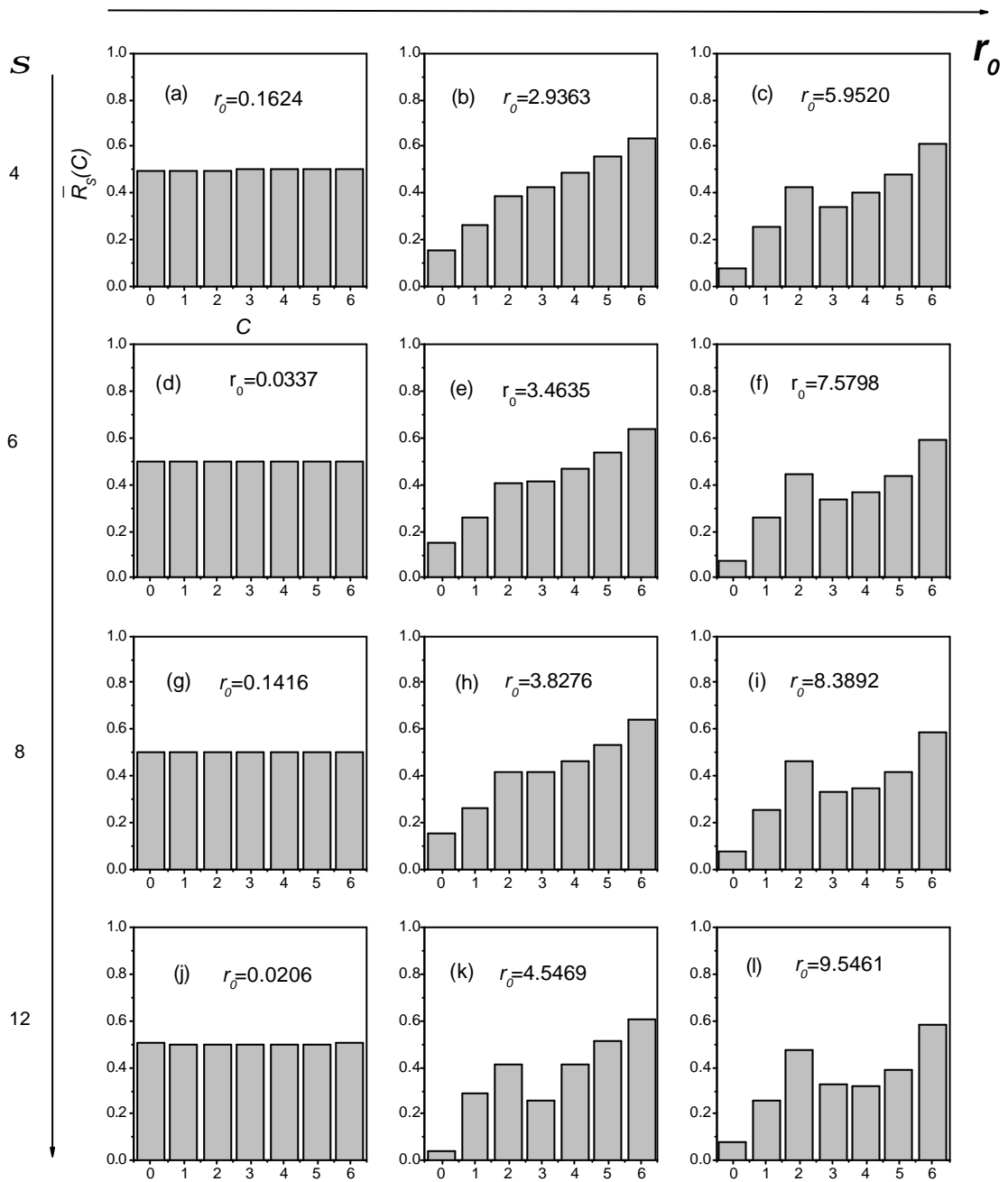


Gráfico 12. Representación de los valores de $\bar{R}_s(C_i)$ para las redes con $\bar{C} = 4$.

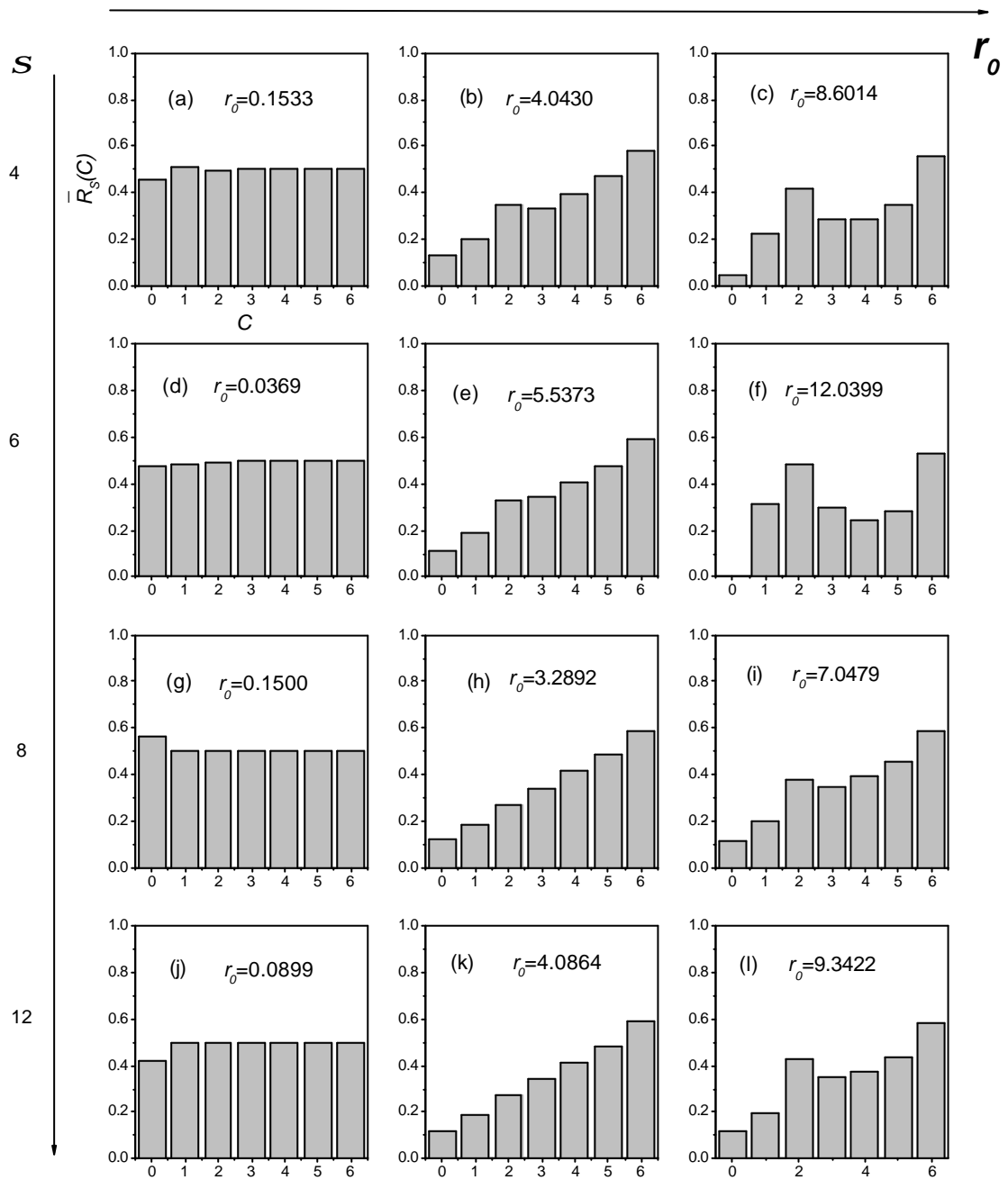


Gráfico 13. Representación de los valores de $\bar{R}_s(C_i)$ para las redes con $\bar{C} = 5$.

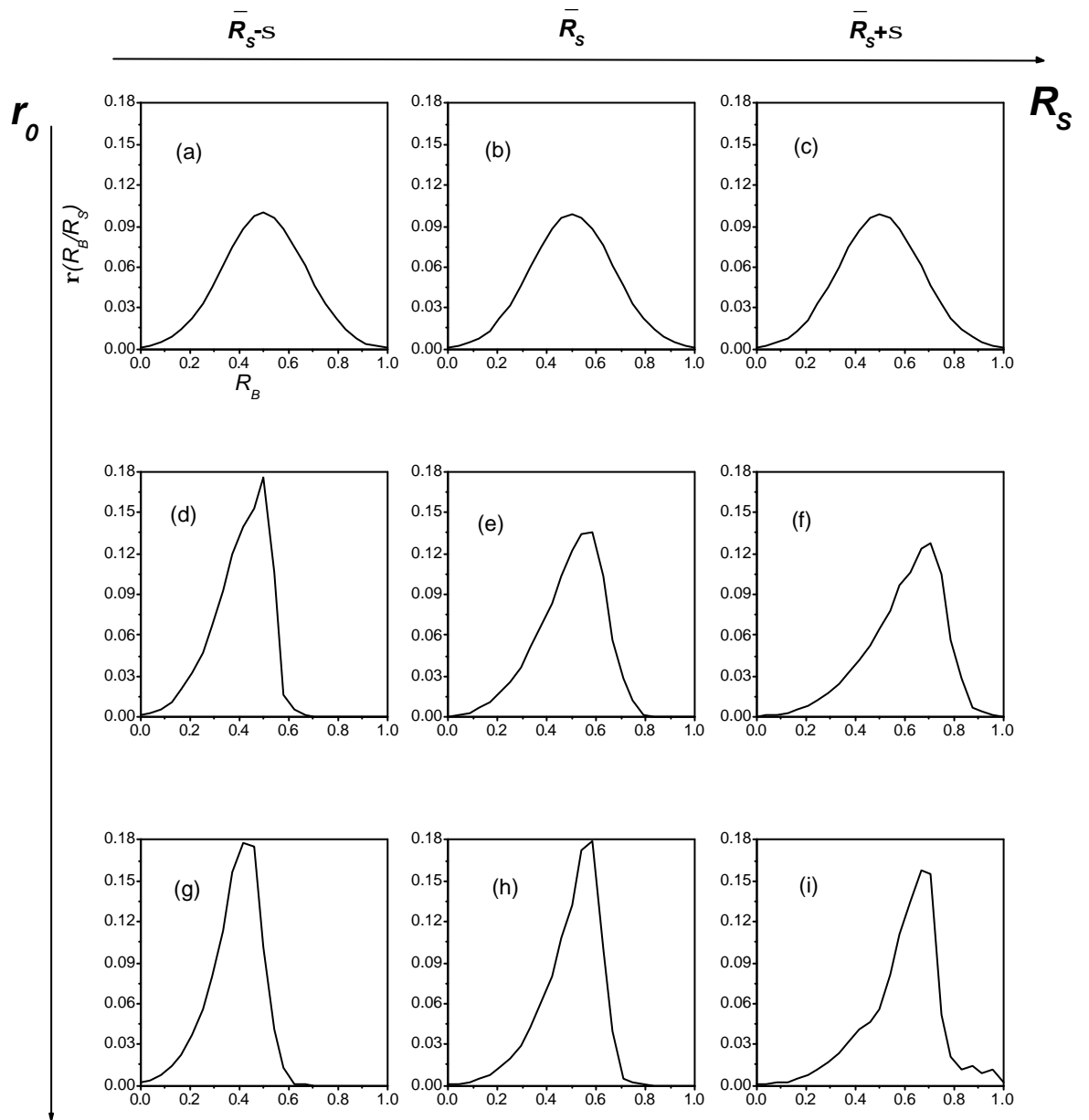


Gráfico 14. Representación de los valores de $r(R_B/R_S)$ vs. R para las redes con $\bar{C}=6$ y $s=4$. (a), (b) y (c) $r_0=0.1497$. (d), (e) y (f) $r_0=1.6919$. (g), (h) y (i) $r_0=7.2385$.

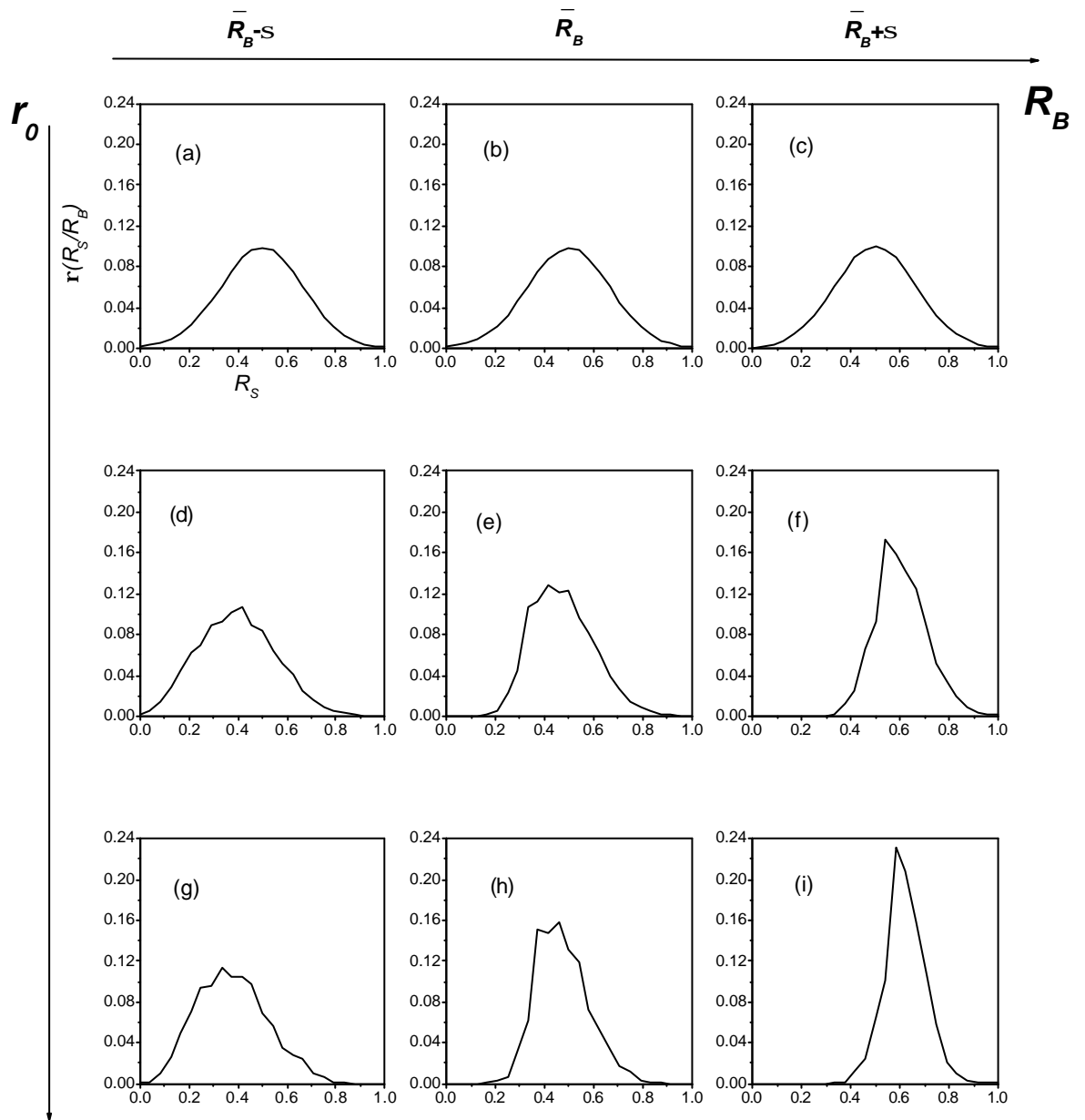


Gráfico 15. Representación de los valores de $r(R_S/R_B)$ vs. R para las redes con $\bar{C} = 6$ y $s = 4$. (a), (b) y (c) $r_0 = 0.1497$. (d), (e) y (f) $r_0 = 1.6919$. (g), (h) y (i) $r_0 = 7.2385$.

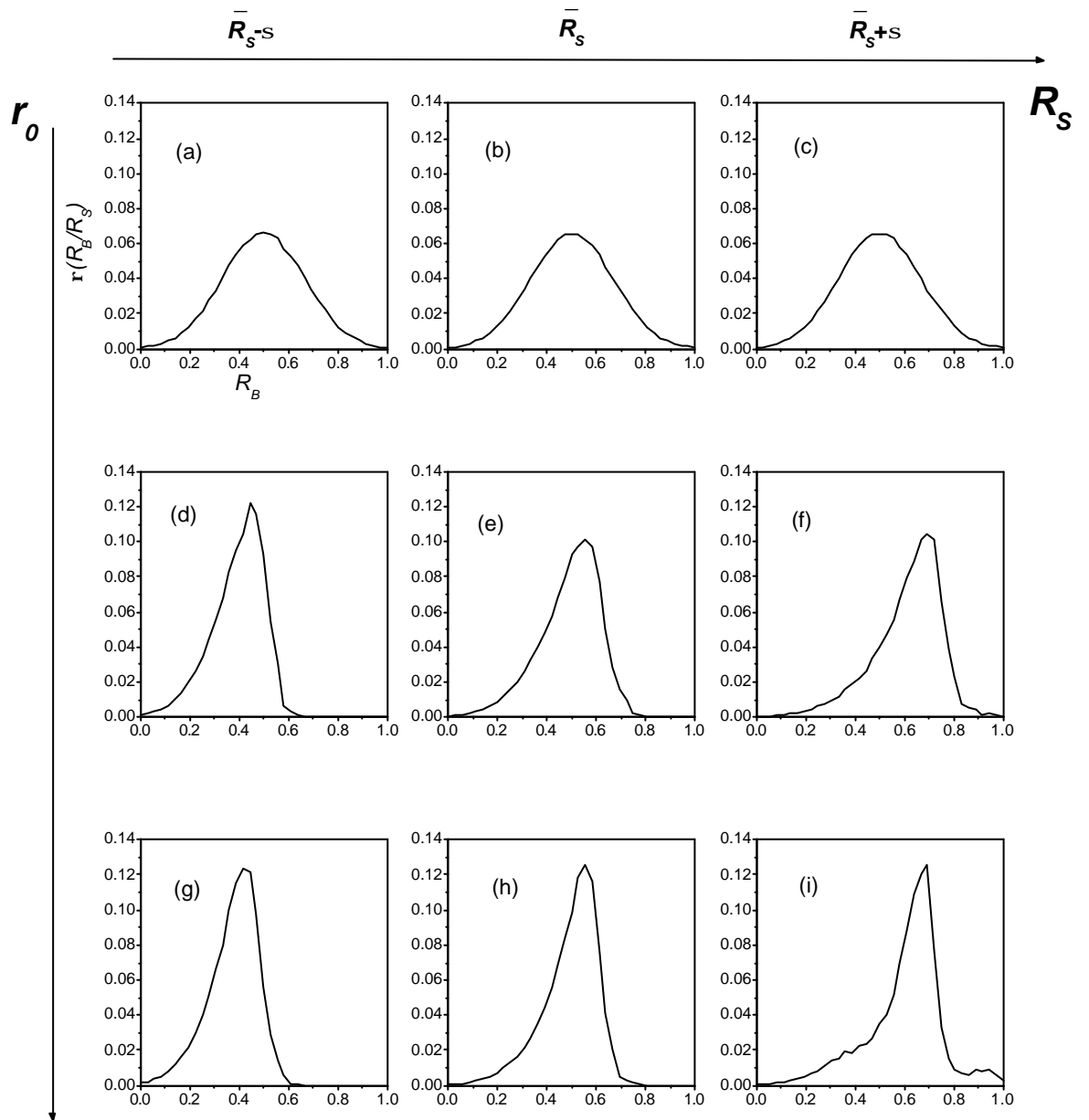


Gráfico 16. Representación de los valores de $r(R_B/R_S)$ vs. R para las redes con $\bar{C}=6$ y $s=6$. (a), (b) y (c) $r_0=0.1581$. (d), (e) y (f) $r_0=3.9603$. (g), (h) y (i) $r_0=7.9558$.

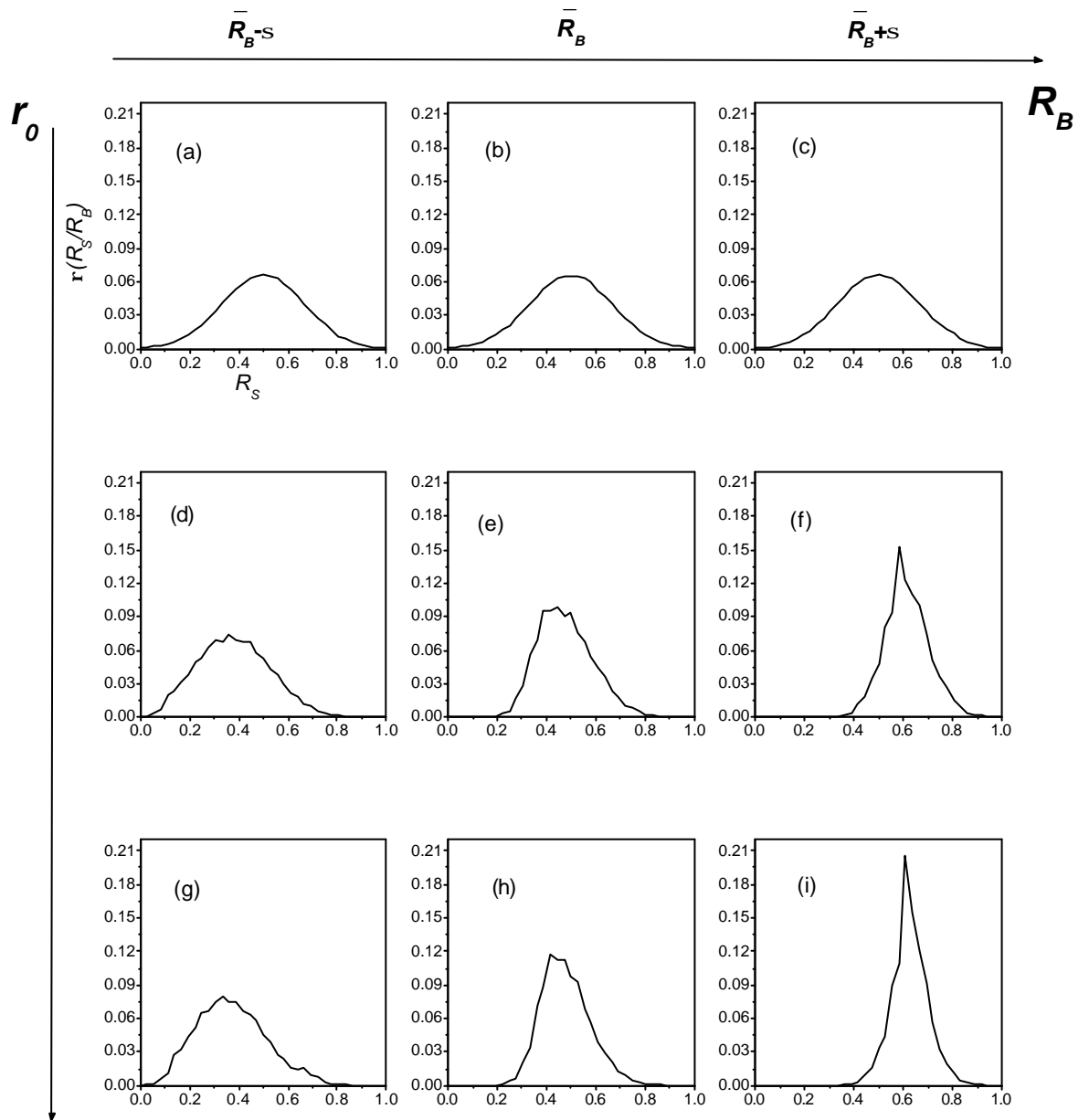


Gráfico 17. Representación de los valores de $r(R_S/R_B)$ vs. R para las redes con $\bar{C}=6$ y $s=6$. (a), (b) y (c) $r_0=0.1581$. (d), (e) y (f) $r_0=3.9603$. (g), (h) y (i) $r_0=7.9558$.

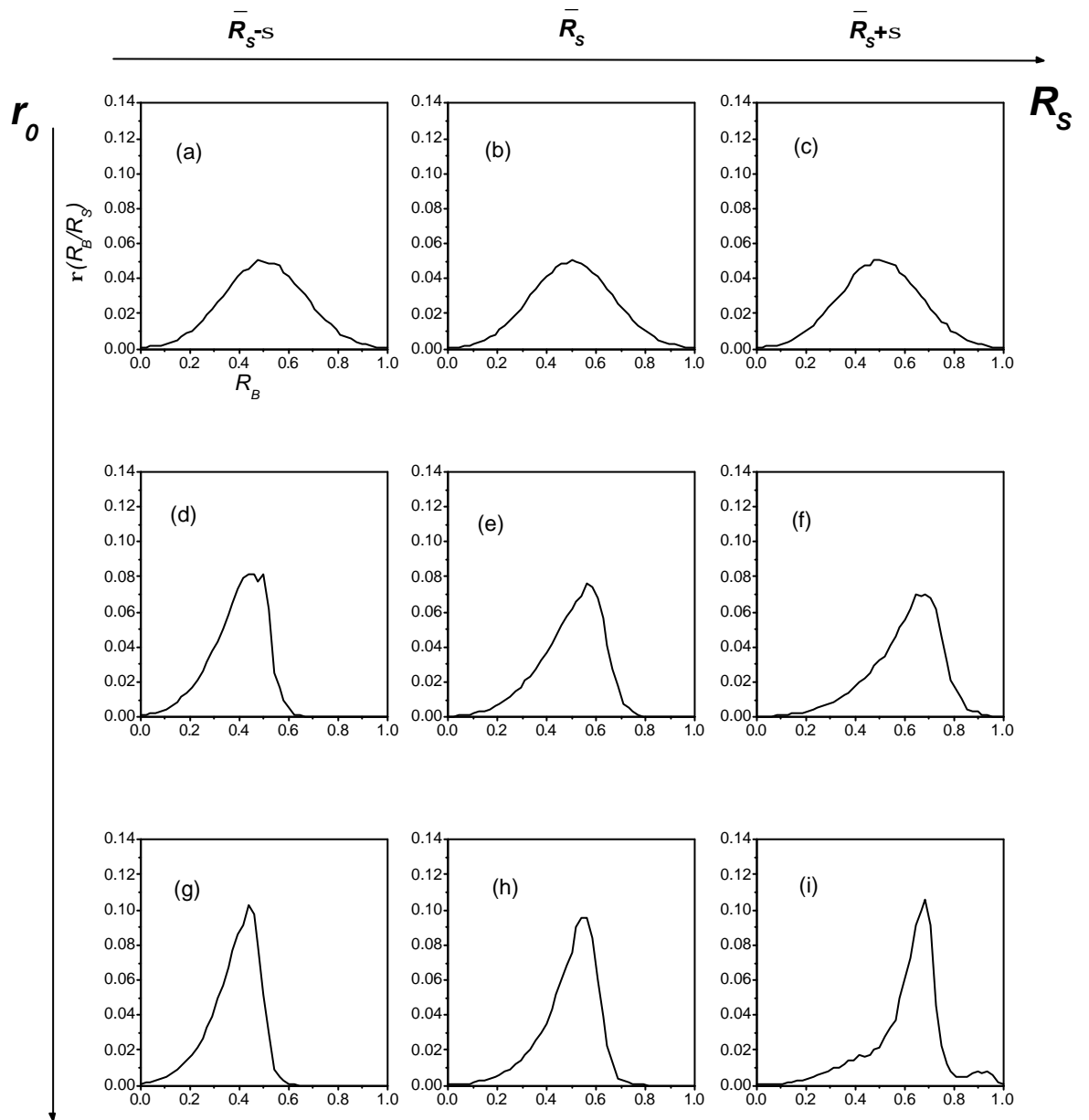


Gráfico 18. Representación de los valores de $r(R_B/R_S)$ vs. R para las redes con $\bar{C}=6$ y $s=8$. (a), (b) y (c) $r_0=0.1403$. (d), (e) y (f) $r_0=3.4460$. (g), (h) y (i) $r_0=10.7482$.

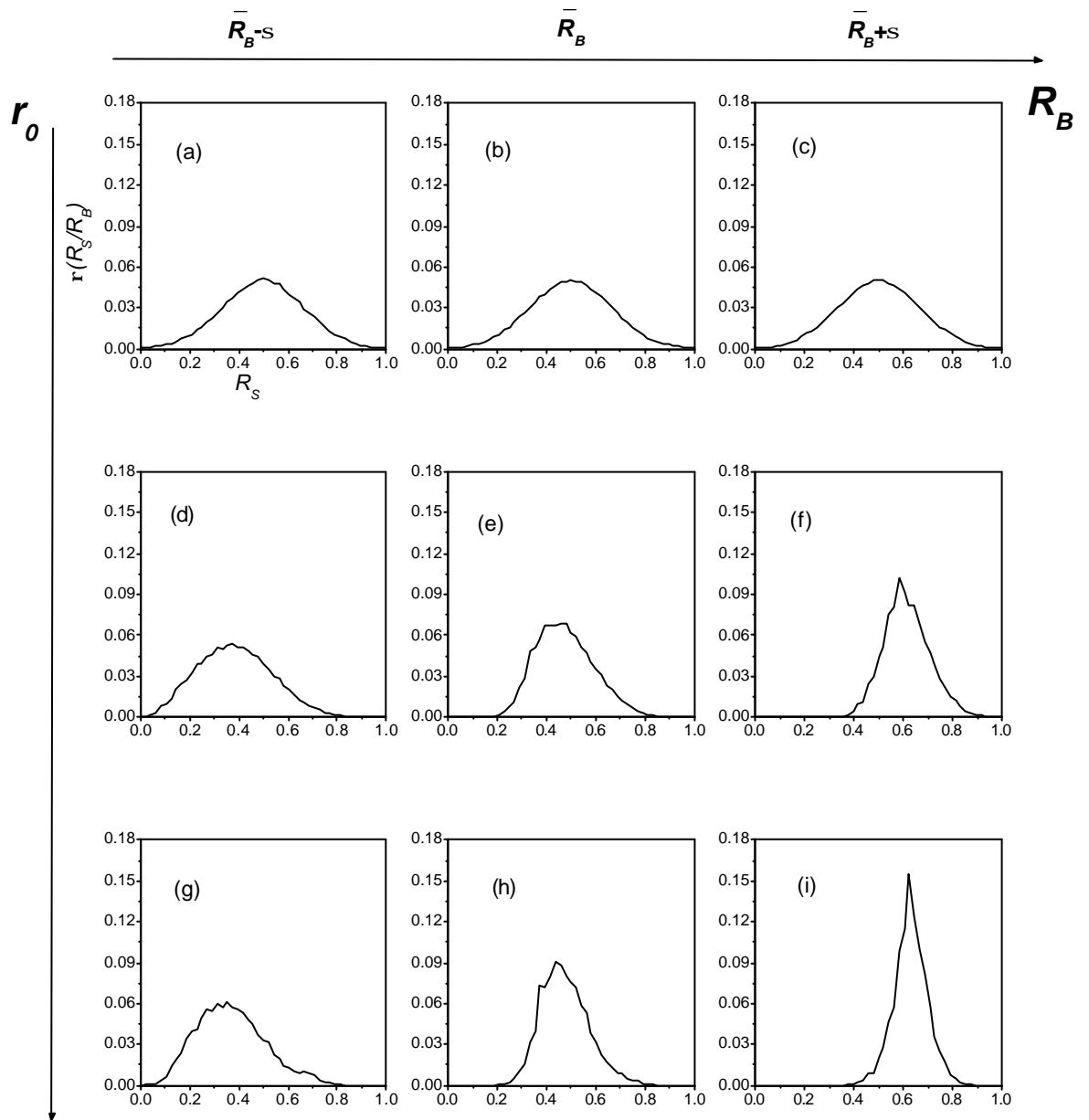


Gráfico 19. Representación de los valores de $r(R_S/R_B)$ vs. R para las redes con $\bar{C}=6$ y $s=8$. (a), (b) y (c) $r_0=0.1403$. (d), (e) y (f) $r_0=3.4460$. (g), (h) y (i) $r_0=10.7482$.

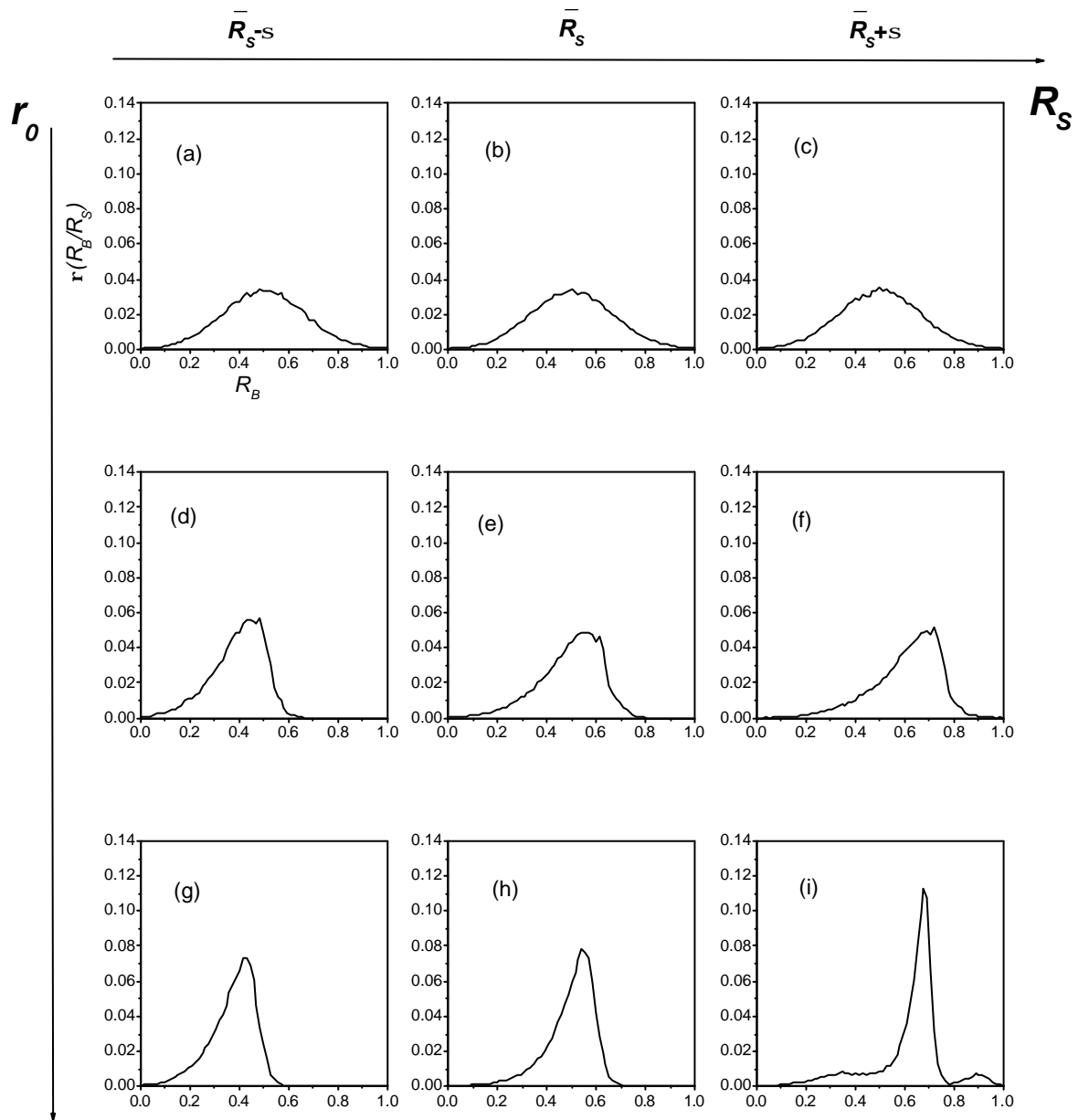


Gráfico 20. Representación de los valores de $r(R_B/R_S)$ vs. R para las redes con $\bar{C}=6$ y $s=12$.(a), (b) y (c) $r_0=0.1502$. (d), (e) y (f) $r_0=4.7350$. (g), (h) y (i) $r_0=12.1300$.

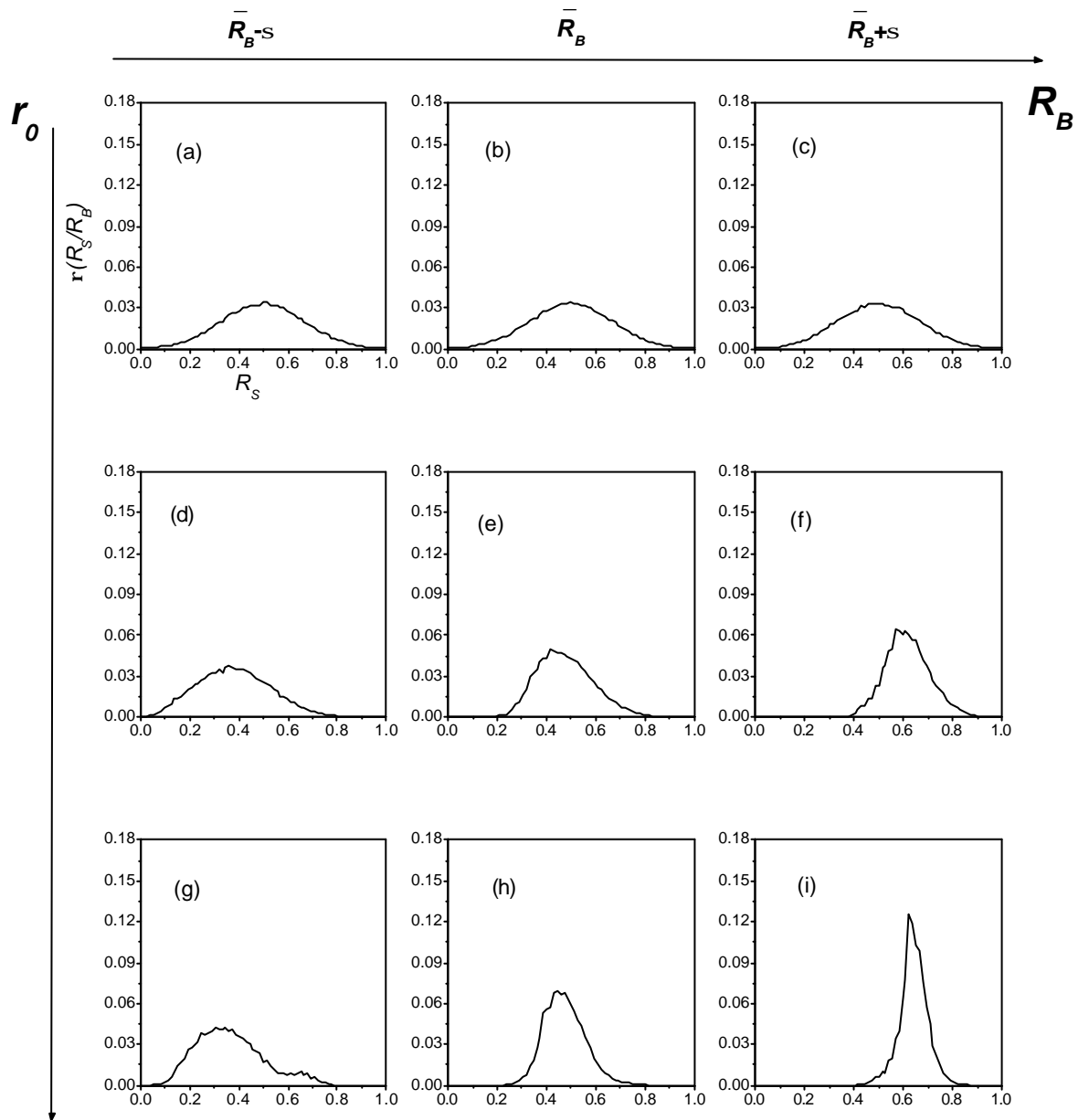


Gráfico 21. Representación de los valores de $r(R_S/R_B)$ vs. R para las redes con $\bar{C}=6$ y $s=12$. (a), (b) y (c) $r_0=0.1502$. (d), (e) y (f) $r_0=4.7350$. (g), (h) y (i) $r_0=12.1300$.

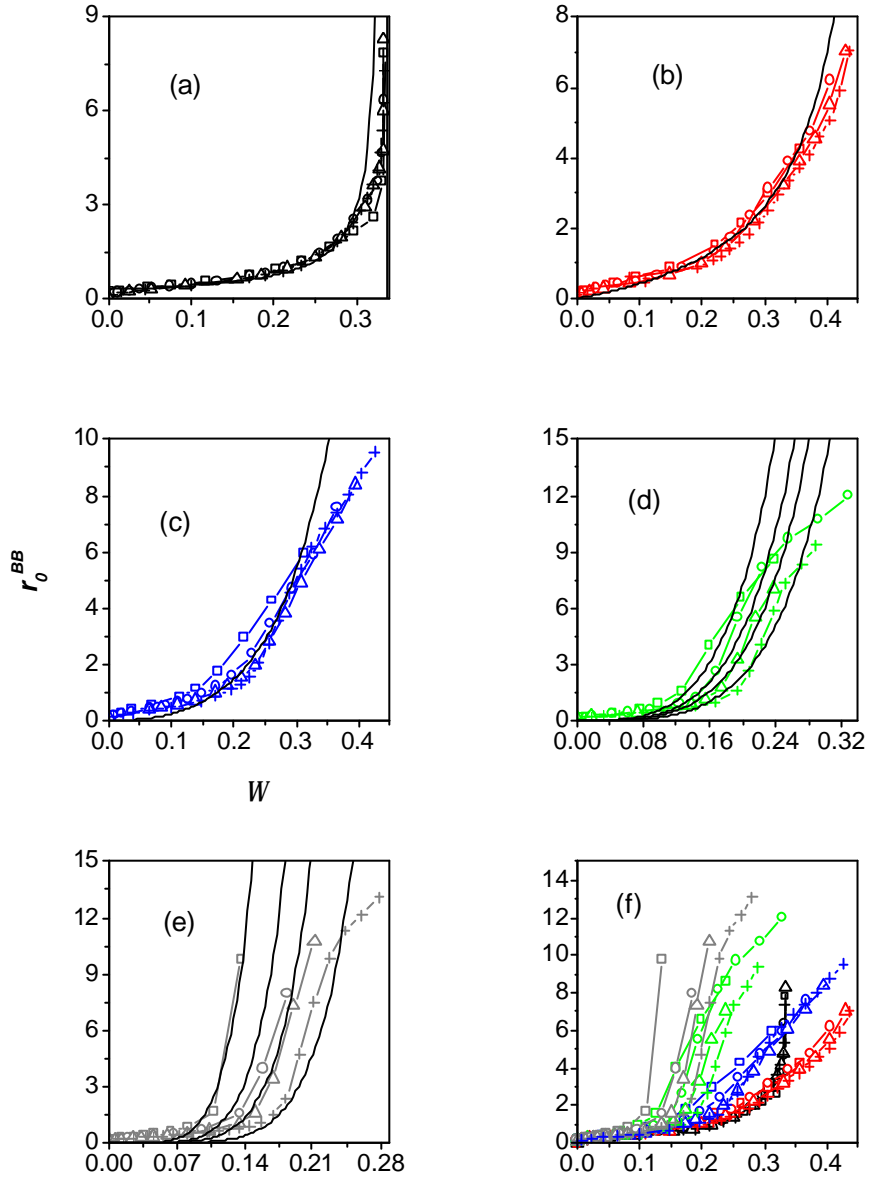


Gráfico 22. Representación de r_0^{BB} vs. W para todas las redes. Los cuadros unidos por líneas corresponden a $s=4$, los círculos a $s=6$, los triángulos a $s=8$, las cruces a $s=12$ y las líneas rectas a las ecuaciones (47), (50), (53), (56) y (59), según sea el caso. (a) $\bar{C}=2$, (b) $\bar{C}=3$, (c) $\bar{C}=4$, (d) $\bar{C}=5$, (e) $\bar{C}=6$ y (f) todas.

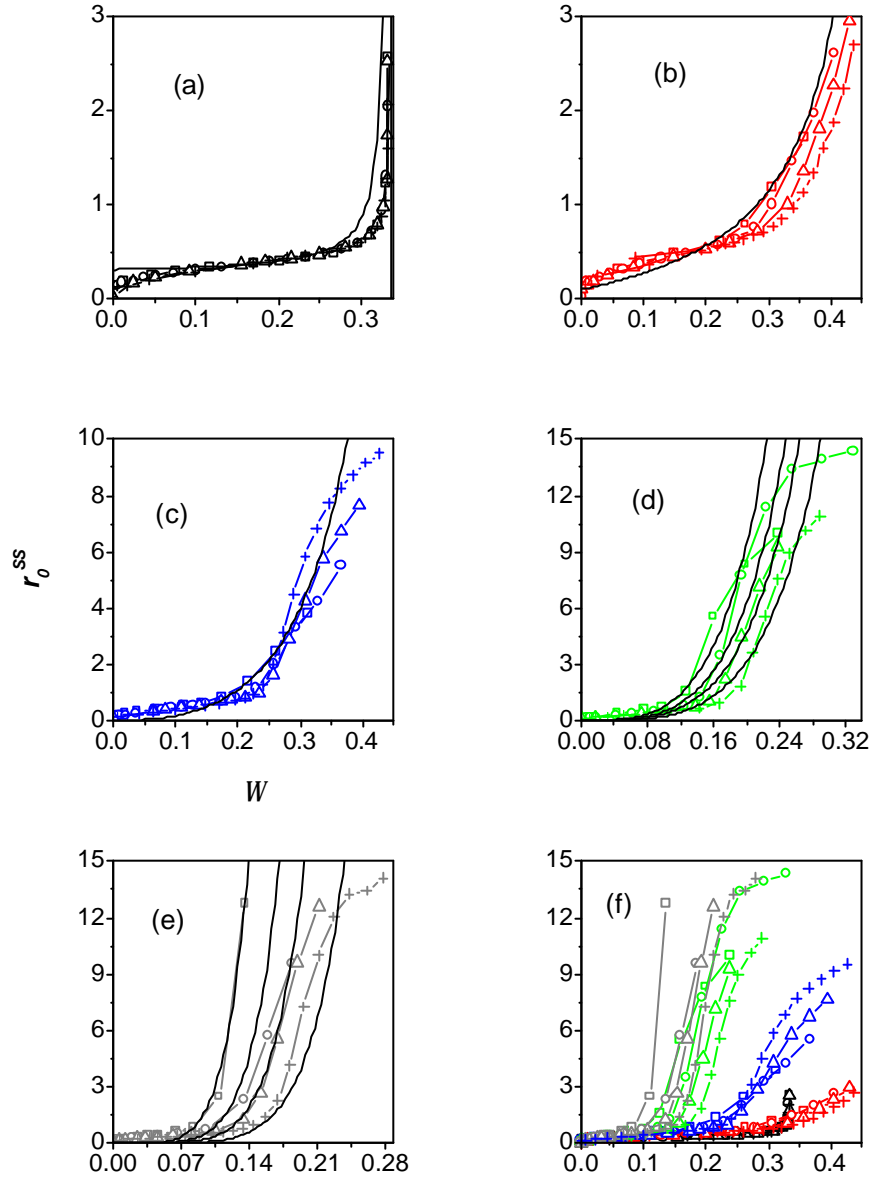


Gráfico 23. Representación de r_0^{ss} vs. W para todas las redes. Los cuadros unidos por líneas corresponden a $s=4$, los círculos a $s=6$, los triángulos a $s=8$, las cruces a $s=12$ y las líneas rectas a las ecuaciones (48), (51), (54), (57) y (60), según sea el caso. (a) $\bar{C}=2$, (b) $\bar{C}=3$, (c) $\bar{C}=4$, (d) $\bar{C}=5$, (e) $\bar{C}=6$ y (f) todas.

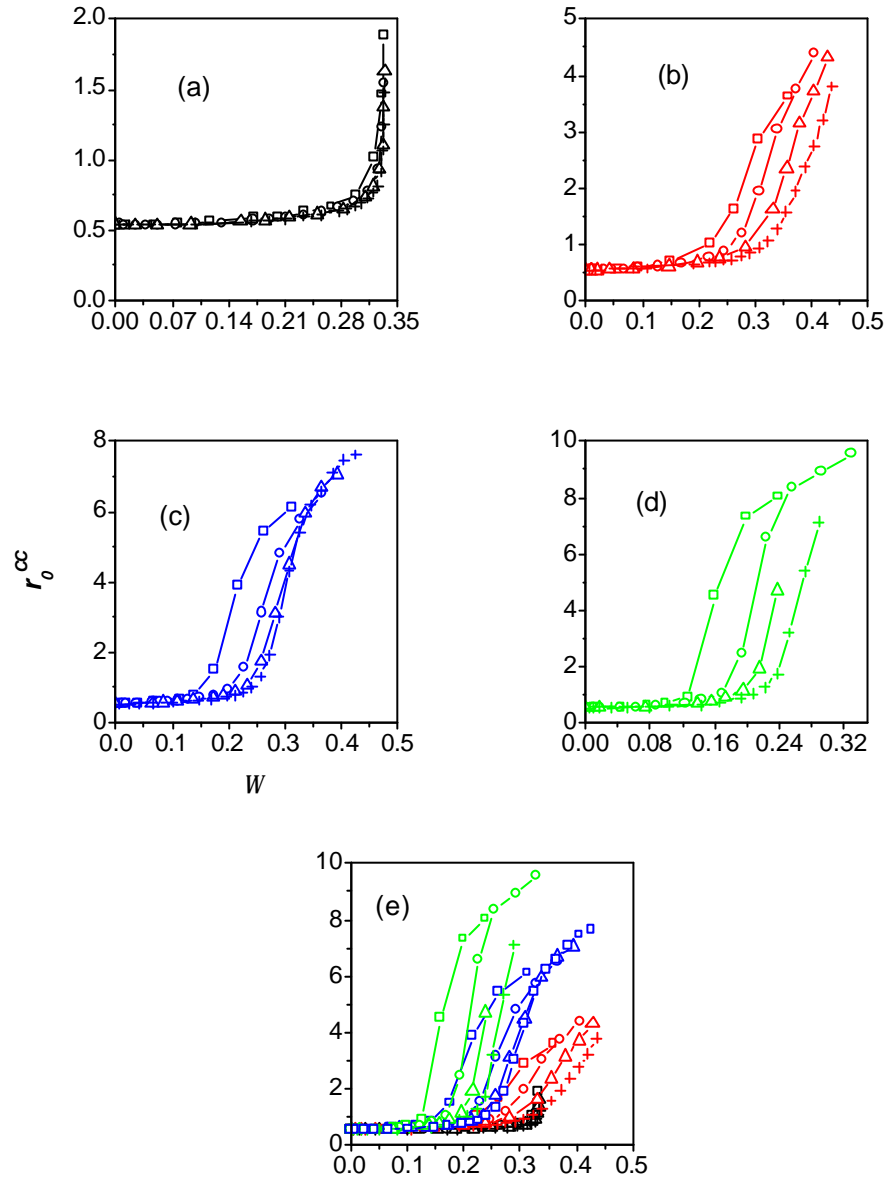


Gráfico 24. Representación de r_0^{CC} vs. W para todas las redes. Los cuadros unidos por líneas corresponden a $s=4$, los círculos a $s=6$, los triángulos a $s=8$ y las cruces a $s=12$. (a) $\bar{C}=2$, (b) $\bar{C}=3$, (c) $\bar{C}=4$, (d) $\bar{C}=5$, (e) todas.

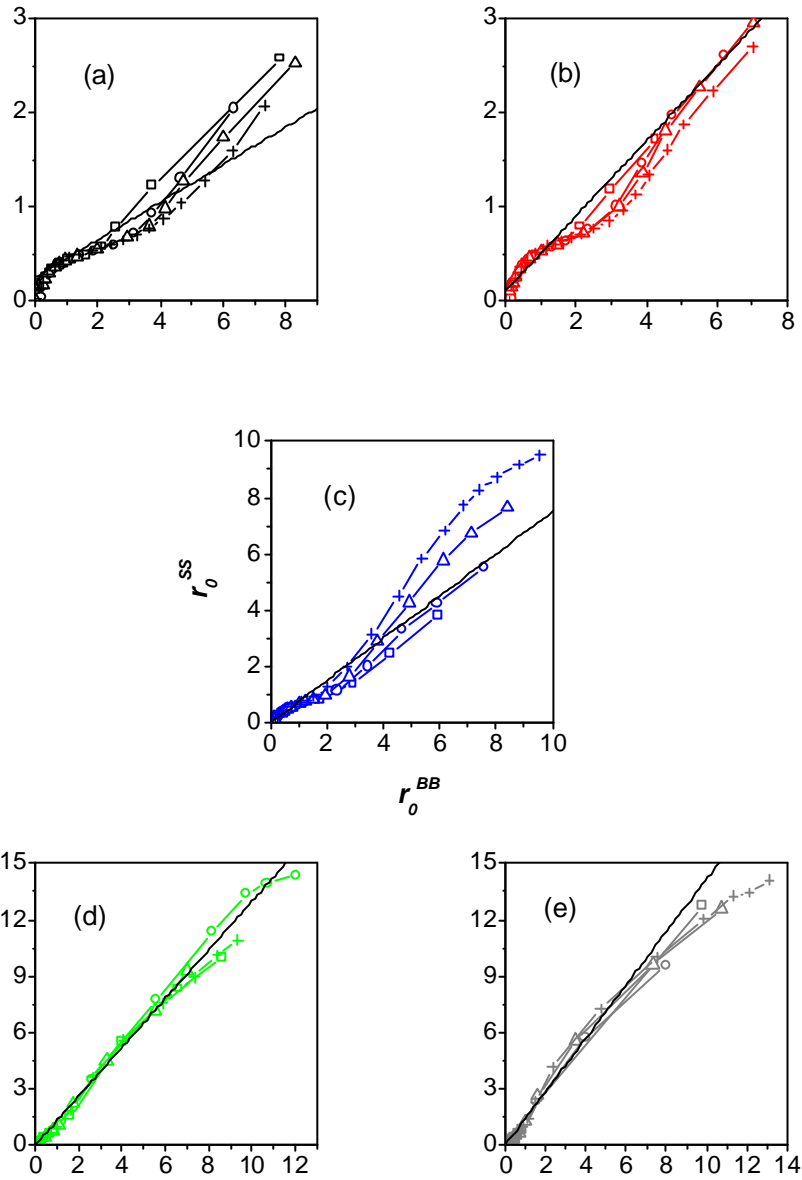


Gráfico 25. Representación de r_0^{SS} vs. r_0^{BB} para todas las redes. Los cuadros unidos por líneas corresponden a $s=4$, los círculos a $s=6$, los triángulos a $s=8$, las cruces a $s=12$ y las líneas rectas a las ecuaciones (49), (52), (55), (58) y (61), según sea el caso. (a) $\bar{C}=2$, (b) $\bar{C}=3$, (c) $\bar{C}=4$, (d) $\bar{C}=5$ y (e) $\bar{C}=6$.

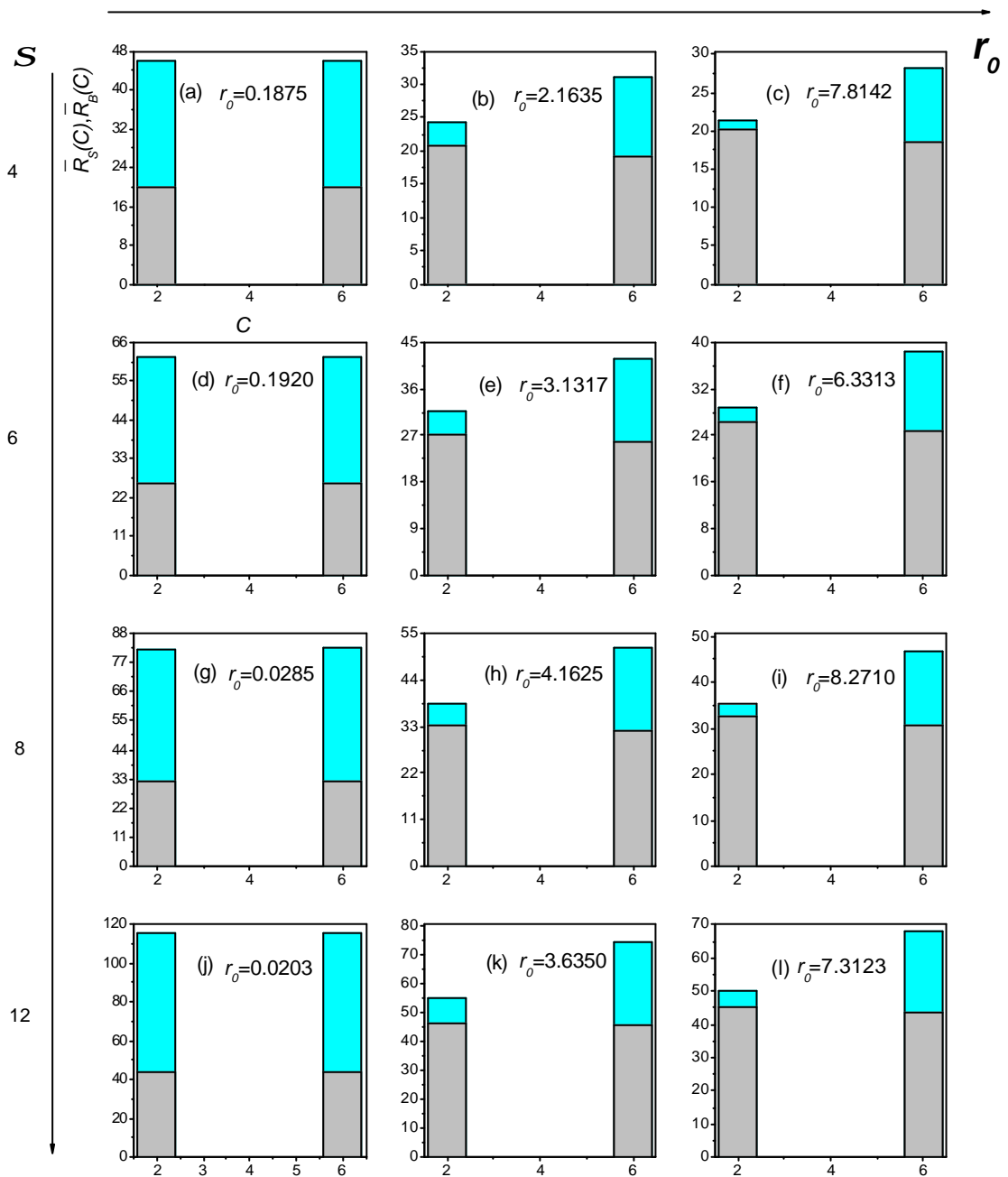


Gráfico 26. Representación de los valores de $\bar{R}_s(C=2,6)$ y $\bar{R}_B(C=2,6)$ para las redes con $\bar{C}=2$.

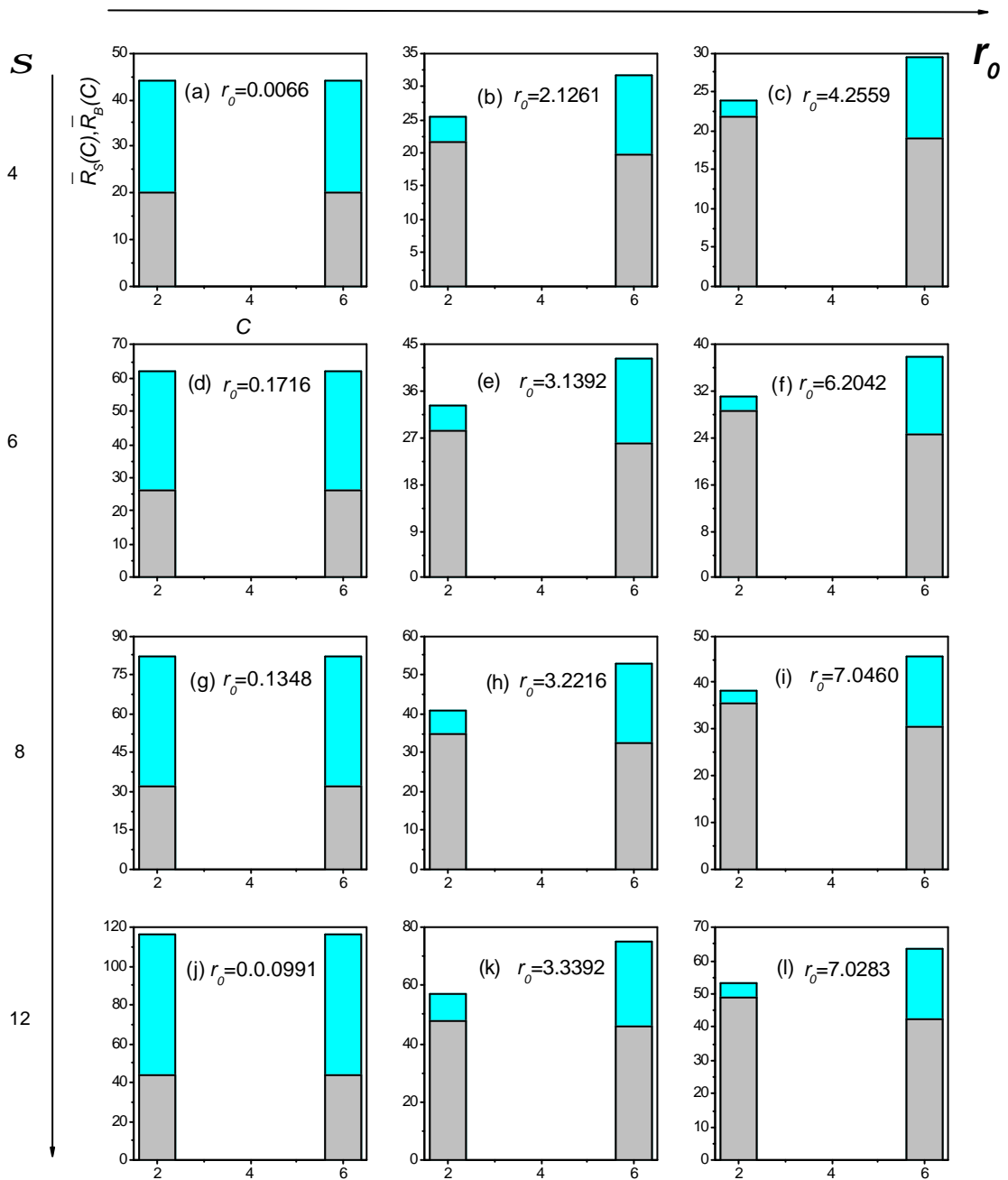


Gráfico 27. Representación de los valores de $\bar{R}_S(C=2,6)$ y $\bar{R}_B(C=2,6)$ para las redes con $\bar{C}=3$.

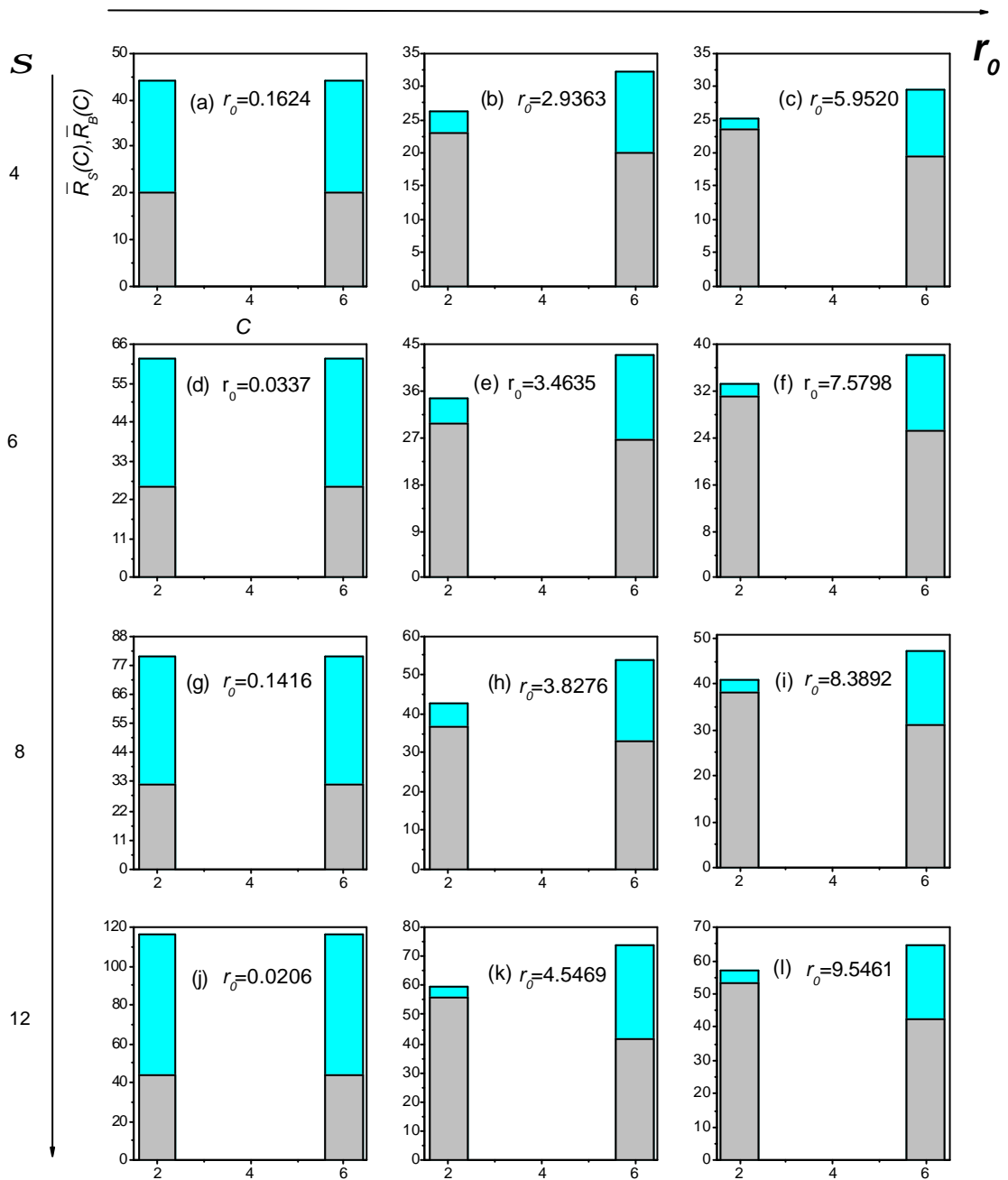


Gráfico 28. Representación de los valores de $\bar{R}_S(C=2,6)$ y $\bar{R}_B(C=2,6)$ para las redes con $\bar{C}=4$.

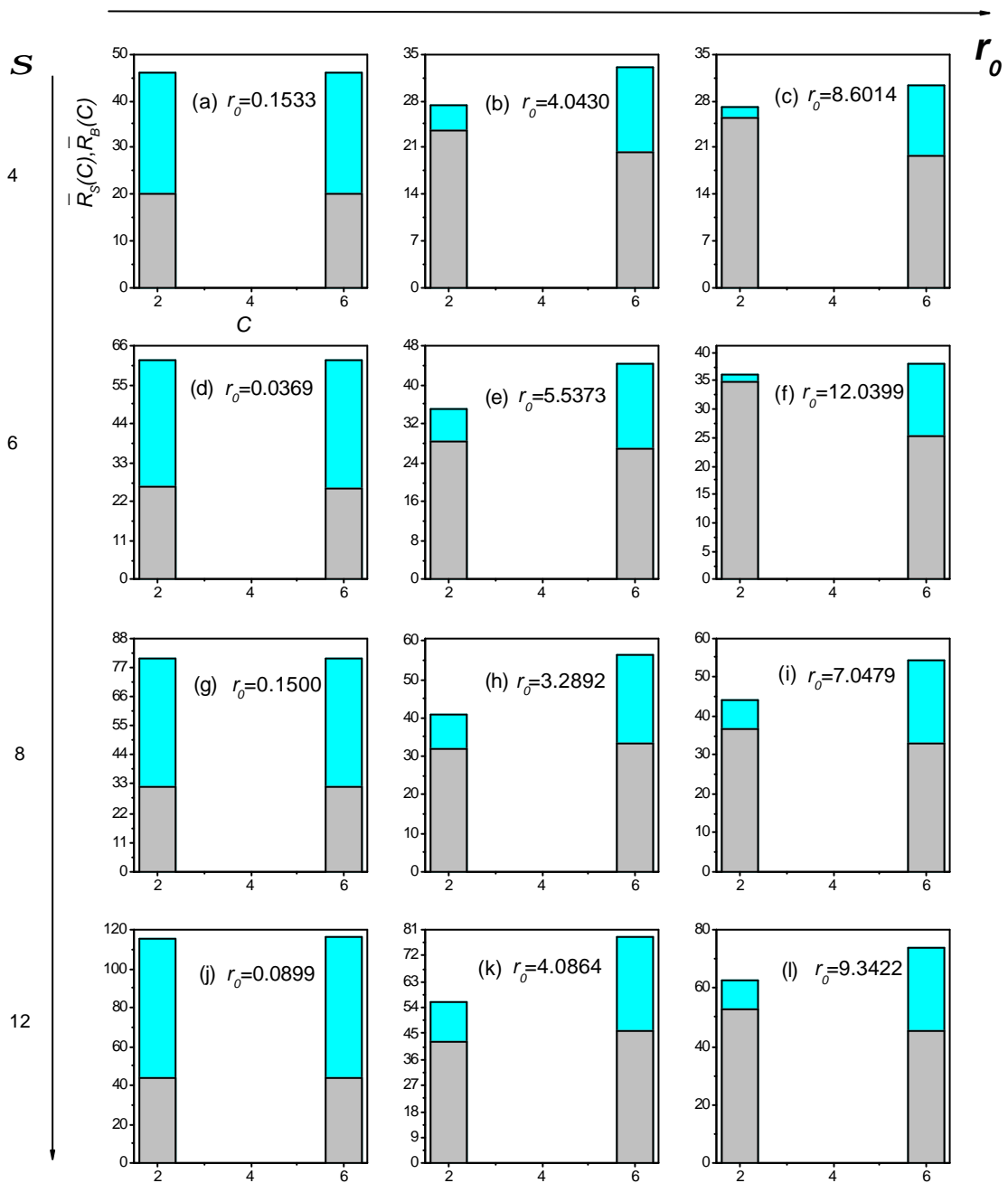


Gráfico 29. Representación de los valores de $\bar{R}_S(C=2,6)$ y $\bar{R}_B(C=2,6)$ para las redes con $\bar{C}=5$.

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE SORCIÓN DE NITRÓGENO: PARTE 1: CURVAS LIMITES

Caracterizar las características de los elementos de una red involucrados en los fenómenos de sorción no es tarea sencilla. Para llevar a cabo esta tarea, se definieron parámetros estadísticos que facilitarían el entendimiento. Por otra parte, debido a las interacciones durante el llenado y los efectos de bloqueo durante el vaciado (ver los conceptos teóricos), resulta complicado separar las contribuciones de estos fenómenos, por ellos se estudiaron dos estructuras derivadas de cada red, que permitieran la separación de estos dos fenómenos anteriores. A continuación se definen cada uno de esos puntos.

IV.1 Estructuras derivadas de una red

IV.1.1 Elementos no interconectados

Consiste del conjunto de sitios y enlaces de la red pero separados unos de otros, se abrevia como *ENI*. Es decir, a partir de una red se forma un grupo de N sitios y M de enlaces no conectados; véase la figura 4.1. A través de los *ENI* es posible suprimir dos características topológicas: la conectividad y la correlación entre tamaños de elementos. En consecuencia, desaparecen también las interacciones en el llenado y los efectos de bloqueo en el vaciado.

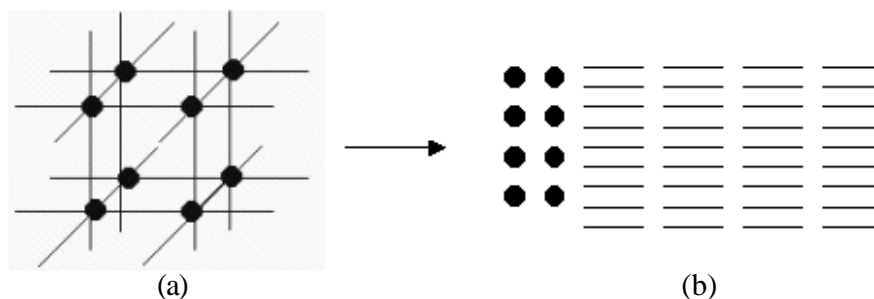


Figura 4.1. (a) red. (b) *ENI*.

IV.1.2 Colección de multiplexes

Cuando se efectúa un análisis de BJH sobre los datos de adsorción de un medio poroso, los multiplexes resultan ser el grupo de poros que llenan de condensado capilar a un valor determinado de presión (todos esos poros poseerían el mismo tamaño de poro). En el BJH se efectúan dos suposiciones: primero, que a los poros se les puede asociar una forma geométrica definida y, segundo, que además no se encontrarán interconectados entre si. Bajo el marco de la teoría dual un múltiplex es un sitio unido a sus $C/2$ enlaces, el cual no se encuentra interconectado a otro sitio (véase la figura 4.2). De esta forma puede derivarse una familia de multiplexes de cada red, la cual se denota por el símbolo *CM*; esa familia estaría constituida por N sitios unidos a sus respectivos $C/2$ enlaces, y cada múltiplex constituiría un dominio independiente (véase la introducción). Los *CM* permiten dividir en unidades mínimas y equivalentes cada red. Un análisis de los datos de sorción de los *CM* representa un caso intermedio entre el análisis de los *ENI* y los de la red; puesto que con los multiplexes es tomada en cuenta la interacción existente entre los sitios y sus C -enlaces. Por medio de una comparación de los datos de los *CM* con los de los *ENI*, puede cuantificarse una medida del retraso en el llenado de los sitios, por efecto de sus C enlaces; del llenado asistido de enlaces, por efecto del sitio al que se conectan; y del bloqueo de sitios, por efecto de sus C -enlaces. También, comparando datos de adsorción de los *CM* con los de la red, pueden analizarse la

influencia que mantienen entre sí los multiplexes que forman la red porosa en el llenado y en el vaciado.

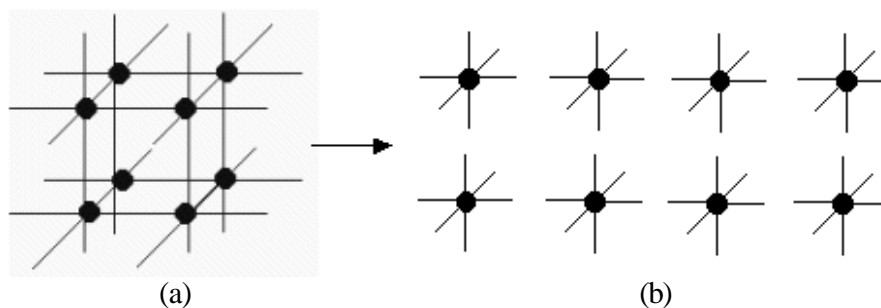


Figura 4.2. (a) red. (b) *CM*.

IV.2 Parámetros estadísticos

IV.2.1 Parámetros puntuales

Con objeto de describir las características de los elementos llenos y vacíos de condensado capilar, se definieron seis tipos de funciones, para los elementos llenos, y seis funciones, para los elementos vacíos. Estas funciones de las características de los elementos en cuestión describen sobre cada punto experimental obtenido en las isothermas de N_2 . Las funciones para los elementos llenos son:

1. El tamaño promedio de los sitios llenos, $R(S_{LL})$
2. El tamaño promedio de los enlaces llenos, $R(B_{LL})$
3. El volumen de los sitios llenos, $V(S_{LL})$
4. El volumen de los enlaces llenos, $V(B_{LL})$
5. La conectividad promedio de los sitios llenos, $C(S_{LL})$

Las funciones para los elementos vacíos son equivalentes a las anteriores:

1. El tamaño promedio de los sitios vacíos, $R(S_V)$
2. El tamaño promedio de los enlaces vacíos, $R(B_V)$
3. El volumen de los sitios vacíos, $V(S_V)$
4. El volumen de los enlaces vacíos, $V(B_V)$
5. La conectividad promedio de los sitios vacíos, $C(S_V)$

Por otra parte, también se definieron 2 factores que relacionan el llenado y la evaporación entre la red y los *CM* respectivos.

IV.2.2 Factor de llenado asistido

El proceso del llenado en una red puede caracterizarse tomando como referencia el volumen adsorbido en los *CM*.

El factor de llenado se define como el cociente entre dos cantidades adsorbidas dentro de dos estructuras diferentes: la red y los *CM*. Se denota por el símbolo Q , y puede evaluarse para cualquier proceso de llenado capilar. Numéricamente, para el caso particular de la curva límite ascendente, se define del modo siguiente:

$$Q_{LA}(0, x, V) = \frac{V_{LA}^R(0, x)}{V_{LA}^M(0, x)} \quad (67)$$

donde el subíndice LA se refiere al proceso verificado en una curva limite ascendente y los superíndices R y M se refieren respectivamente a la red y los CM . Q es una función que depende del valor de la presión x y del volumen de condensado; $V_{LA}^R(0, x)$ corresponde al volumen de condensado en la red; $V_{LA}^M(0, x)$ corresponde al volumen de condensado en los CM . Los dos volúmenes anteriores son evaluados después de que un proceso de adsorción es llevado a cabo desde el volumen cero hasta el volumen asociado a la presión x . Q puede tomar valores mayores a 1, puesto que el volumen adsorbido en la red puede ser mayor al adsorbido en los CM , dado que en la red existe interdependencia entre los sitios.

IV.2.3 Factor de bloqueo

La idea de un factor de bloqueo fue propuesta por Everett [105], haciendo la suposición de que esa variable sería una función únicamente dependiente del volumen de condensado en el medio poroso. Es decir, el factor de bloqueo no dependería de la configuración que pudiera tener la distribución del volumen dentro de la red.

El factor de bloqueo se define como el cociente del volumen desorbido en la red entre el correspondiente en los CM ; los volúmenes son evaluados entre los mismos límites de presiones. El factor de bloqueo se denota por el símbolo P y numéricamente es:

$$P_{LD}(1, x, V) = 1 - \frac{V_{LA}^R(0, 1) - V_{LD}^R(0, 1, x)}{V_{LD}^M(x, 1)} \quad (68)$$

Donde $V_{LA}^R(0, 1)$ es el volumen de condensado en la red cuando alcanza la saturación y $V_{LD}^R(0, 1, x)$ es el volumen de condensado en la red después de una evaporación desde la saturación, hasta la presión x . De esta forma, el numerador es igual al volumen evaporado en la red; y finalmente, $V_{LD}^M(x, 1)$ es igual al volumen de condensado que evapora, en los CM , desde el punto de saturación hasta la presión x . Un valor elevado de P indica efectos de bloqueo mínimos y un valor bajo de P , elevados efectos de bloqueo. Además P únicamente puede tomar valores entre 0 y 1.

IV.2.4 Parámetros globales

Durante el llenado pueden existir interacciones entre los poros (véase conceptos teóricos). Como consecuencia, los enlaces pueden llenar de condensado de manera asistida y los sitios pueden llenar con un mecanismo de C o $C-1$ enlaces llenos. Por su parte, durante la evaporación existen efectos de bloqueo entre los multiplexes que forman la red. A partir de las consideraciones anteriores se definieron tres funciones de tipo global en el llenado (evaluadas al final del proceso de llenado) y una para el vaciado (evaluadas cuando han vaciado de condensado todos los elementos):

1. Fracción en número de enlaces llenos asistidamente, \bar{B}_A
2. Fracción en número de sitios llenos con $C-1$ enlaces llenos, \bar{S}_{C-1}
3. Fracción en número de sitios con llenado retrasado, \bar{S}_{RT}
4. Fracción en número de multiplexes con evaporación retrasado, \bar{M}_{RT}

donde \overline{S}_{RT} consiste de la fracción en número de los sitios que llenan a una presión mayor a la fijada en la ecuación (25); y \overline{M}_{RT} consiste de la fracción de multiplexes dentro de la red que comienzan la evaporación a una presión menor a la fijada en la ecuación (24) por el enlace más pequeño del multiplex.

IV.3 Redes analizadas

En vista de la gran cantidad de redes estudiadas en este trabajo se presentan los resultados correspondientes únicamente a la familia de $s=6$; esto puede realizarse debido a que las redes restantes presentaron un comportamiento semejante. Las redes estudiadas se presentan en la tabla 4.1, ordenada en función de \overline{C} y la correlación. \overline{C} aumenta de arriba hacia abajo y la correlación de derecha a izquierda. El grado de correlación puede apreciarse en la tabla 4.2, donde se presentan los valores de r_0^{BB} correspondientes. En cada una de estas redes se realizaron simulaciones de llenado y vaciado de N_2 a 77 K de acuerdo al algoritmo señalado en la sección II.2.6 con el fin de calcular las curvas límites ascendentes y descendentes correspondientes. Durante los procesos de llenado y vaciado se calcularon además los parámetros puntuales y globales, los cuales se presentan y discuten en las secciones siguientes.

$\overline{C} \setminus \overline{R}_s$	28	32	35	37	40	42	44	46	50	56	62
2	2-k	2-j	2-i	2-h	2-g	2-f	2-e	2-d	2-c	2-b	2-a
3	-	3-j	3-i	3-h	3-g	3-f	3-e	3-d	3-c	3-b	3-a
4	-	-	4-i	4-h	4-g	4-f	4-e	4-d	4-c	4-b	4-a
5	-	-	-	5-h	5-g	5-f	5-e	5-d	5-c	5-b	5-a
6	-	-	-	-	-	6-f	6-e	6-d	6-c	6-b	6-a

Tabla 4.1. Simbología de las redes estudiadas durante la adsorción.

	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>f</i>	<i>e</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>
2	6.33	2.54	1.17	0.82	0.57	0.46	0.40	0.34	0.25	0.19	0.19
3	-	6.20	3.13	1.73	0.88	0.64	0.50	0.41	0.29	0.21	0.17
4	-	-	7.58	4.69	1.62	0.95	0.65	0.49	0.32	0.21	0.03
5	-	-	-	12.03	8.12	2.59	0.89	0.59	0.35	0.22	0.04
6	-	-	-	-	-	7.95	1.57	0.73	0.39	0.22	0.16

Tabla 4.2. Valores para r_0^{BB} en la tabla 4.1.

IV.4 Discusión

IV.4.1 Condenación capilar

IV.4.1.1 Parámetros globales

IV.4.1.1.1 Fracción de enlaces llenos asistidamente

Los valores obtenidos para \bar{B}_A se presentan en la tabla 4.3. Dos tendencias se observan con claridad. La primera consiste en que los valores de \bar{B}_A aumentan de derecha hacia izquierda sobre un mismo renglón, es decir, aumentan a medida que lo hace la correlación y se tiene el mismo valor de \bar{C} . La segunda consiste en que sobre una misma columna \bar{B}_A disminuye de valor de arriba hacia abajo, es decir, a medida que aumenta \bar{C} \bar{B}_A disminuye de valor. Las dos tendencias anteriores se analizarán con detenimiento a continuación.

	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>f</i>	<i>e</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>
2	0.89	0.77	0.69	0.63	0.55	0.50	0.44	0.38	0.28	0.15	0.07
3	-	0.56	0.57	0.55	0.50	0.46	0.41	0.36	0.26	0.14	0.06
4	-	-	0.37	0.41	0.42	0.40	0.36	0.32	0.24	0.13	0.06
5	-	-	-	0.24	0.31	0.32	0.32	0.29	0.22	0.13	0.06
6	-	-	-	-	-	0.24	0.26	0.25	0.20	0.12	0.06

Tabla 4.3. Valores para \bar{B}_A en las redes de la tabla 4.1. Las celdas en color gris corresponden a redes de correlación baja y las azules a redes de mediana a elevada correlación.

IV.4.1.1.1 Influencia de la correlación sobre \bar{B}_A

La correlación entre tamaños de elementos resulta un elemento crucial en el desarrollo del llenado asistido de enlaces, como se puede apreciar en la tabla 4.3. Por ejemplo, para la primera fila, $\bar{C}=2$, el valor de $\bar{B}_A=0.07$ corresponde a $r_0^{BB}=0.19$ (tabla 4.2), el cual representa el caso de menor correlación; y el valor de $\bar{B}_A=0.89$ corresponde a $r_0^{BB}=6.33$, caso de mayor correlación. La influencia de la correlación puede explicarse en términos de una propagación del llenado a través de la red. La propagación, sin duda alguna, es facilitada en gran medida por una similitud entre los tamaños de los sitios y enlaces. Lo anterior queda ilustrado con el siguiente ejemplo. Es este, se tienen 4 sitios con $C=2$ de tamaños similares y unidos por medio de 5 enlaces, los cuales poseen tamaños similares al de los sitios que conectan; véase la figura 4.1.

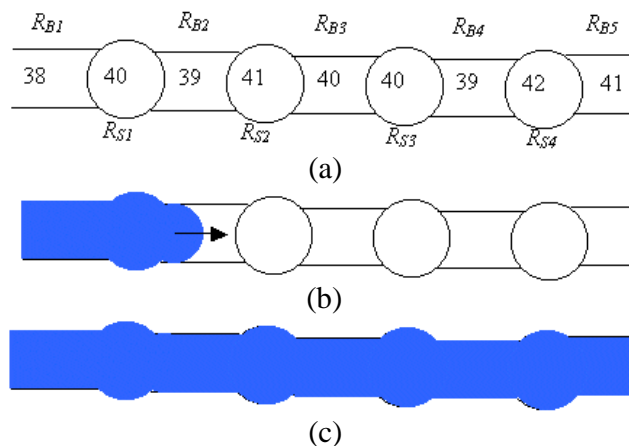


Figura 4.1. Llenado en elementos con tamaños similares y $C=2$. (a) Tamaños. (b) Avance del menisco a partir del llenado de R_{B1} y R_{S1} . (c) elementos llenos.

Si se desarrolla un proceso de llenado a una presión p , este comenzará cuando el valor de R_B en la ecuación (23) alcance un valor igual a 38, no obstante que para entonces R_S en (25) es igual a 65, por lo que todos los sitios se encuentran sobresaturados. Siendo así el primer elemento en llenar es R_{B1} , llenando enseguida R_{S1} , que cumple con (25) y tiene $C-1$ enlaces llenos, R_{S1} llena asistidamente a R_{B2} , que cumple con (24) (figura 4.1b); avanzando el menisco hasta llenar finalmente R_{B5} (figura 4.1c). El ejemplo anterior pone en evidencia dos cosas: que los tamaños similares de elementos y los valores de $C=2$ facilitan el avance del menisco en una red.

IV.4.1.1.2 Influencia de la conectividad sobre \bar{B}_A

La influencia de \bar{C} puede apreciarse al comparar los máximos valores alcanzados por \bar{B}_A en $\bar{C}=2$ y $\bar{C}=6$, estos son respectivamente, $\bar{B}_A=0.89$ y $\bar{B}_A=0.24$. Estos últimos resultados señalan que a medida que aumentan los valores de \bar{C} , \bar{B}_A alcanza valores menores. Lo anterior se relaciona con dos aspectos: las restricciones existentes en una red con alto valor de \bar{C} para facilitar el avance del menisco y la relación entre los tamaños de los sitios y enlaces conectados.

El avance del menisco a través de elementos vecinos en una red con alta conectividad, como $\bar{C}=6$, es muy diferente al verificado en una red con $\bar{C}=2$. Para alta conectividad, el avance del menisco se encuentra limitado por los sitios que no cumplen con el número adecuado de enlaces llenos (C o $C-1$). Aunque la red posea una alta correlación, las pequeñas diferencias que puedan existir entre los tamaños de los enlaces vecinos limitan la propagación, puesto que los sitios requieren para el llenado un número elevado de enlaces. Esto se hace evidente al analizar el ejemplo siguiente. En este, se tiene el caso de la sección de una red con alta correlación y $\bar{C}=4$; véase la figura 4.2a.

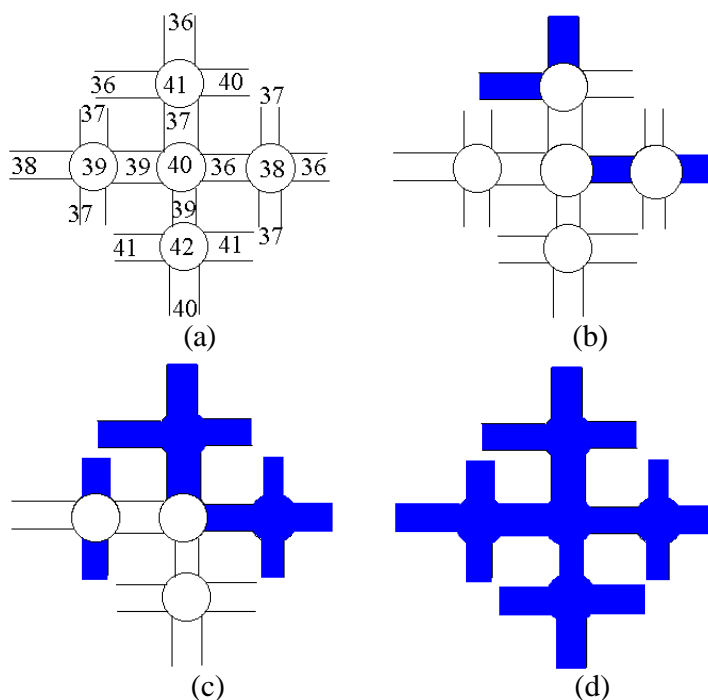


Figura 4.2. Llenado en la sección de una red con $\bar{C}=4$. (a) Tamaños. (b) Elementos llenos cuando $R_B=36$ en la ecuación (23). (c) Elementos llenos cuando $R_B=37$ en la ecuación (23). (d) Elementos llenos cuando $R_B=41$ en la ecuación (23).

En una primera etapa, el proceso de llenado comenzará cuando $R_B=23$ en (23) y $R_S=61$ en (25). Bajo las condiciones anteriores llenarán únicamente 4 enlaces (aquellos que poseen un tamaño igual a 36, véase la 4.2b), no obstante que todos los sitios podrían llenar si tuvieran el suficiente número de enlaces llenos. Cuando $R_B=37$ en (23), se llenarán 6 enlaces y dos sitios; (4.2c). Toda la figura llenaría cuando $R_B=41$ en (23). El ejemplo anterior ilustra las restricciones para llenar una red con valor intermedio de \bar{C} , las cuales se relacionan directamente con las pequeñas diferencias de tamaño existentes entre los enlaces vecinos. Esas pequeñas diferencias no afectan sensiblemente el avance del menisco en una red con $\bar{C}=2$, como se vio en ejemplo de la figura 4.1, pero sí en una red con alta conectividad como $\bar{C}=6$.

IV.4.1.1.2 Fracción de sitios llenos con C-1 enlaces llenos

Los valores de \bar{S}_{C-1} se presentan en la tabla 4.4. A diferencia del caso para \bar{B}_A , no se observan tendencias tan claras en los valores de \bar{S}_{C-1} . En general, se observa que a mayores valores de correlación, sobre una misma fila, y mayores valores de \bar{C} , en una misma columna, se tienen mayores valores de \bar{S}_{C-1} . Sin embargo, la tendencia anterior no se obedece en todos los casos. En ocasiones, sobre un mismo renglón el máximo valor de \bar{S}_{C-1} no se encuentra en las redes con mayor correlación, sino más bien en otra; por ejemplo en la fila con $\bar{C}=5$ el máximo valor corresponde a 5-f ($\bar{S}_{C-1}=0.81$). También se observa, que sobre un a misma columna, en ocasiones el máximo no corresponde a la red con mayor valor de \bar{C} ; por ejemplo, para la columna h, el máximo corresponde a 3-h ($\bar{S}_{C-1}=0.86$). Con objeto de comprender los valores de \bar{S}_{C-1} , es necesario examinar los valores de r_0 .

	k	j	i	h	g	f	e	d	c	b	a
2	0.95	0.86	0.78	0.72	0.63	0.57	0.50	0.44	0.32	0.17	0.08
3	-	0.87	0.89	0.86	0.77	0.70	0.63	0.55	0.40	0.22	0.10
4	-	-	0.76	0.84	0.86	0.81	0.74	0.66	0.49	0.27	0.12
5	-	-	-	0.61	0.78	0.81	0.81	0.74	0.56	0.32	0.15
6	-	-	-	-	-	0.74	0.81	0.77	0.62	0.36	0.17

Tabla 4.4. Valores de \bar{S}_{C-1} en las redes de la tabla 4.1. Las celdas en color gris corresponden a redes de correlación baja y las azules a redes de mediana a elevada correlación.

IV.4.1.1.2.1 Correlación baja

Cuando los valores de r_0^{BB} son menores a la unidad (celdas color gris de la tabla 4.4), la tendencia general, del párrafo anterior, es cumplida: Los valores de \bar{S}_{C-1} aumentan con la correlación y con los valores de \bar{C} . Sin embargo, los valores de r_0^{BB} correspondientes, no cambian sensiblemente y son mínimos (todos se sitúan entre 0.2 y 0.7, aproximadamente, ver la tabla 4.2), por lo que el aumento en los valores de \bar{S}_{C-1} sobre una misma fila no puede atribuirse con certeza al aumento de la correlación. En esas redes la posición que mantienen

las distribuciones F_B y F_S (y consecuentemente, la relación entre tamaños de sitios y enlaces) juega un papel bastante relevante. Es decir, mientras menor sea la relación de tamaños de los sitios sobre los enlaces, mayor será la interdependencia en el llenado de los sitios y los enlaces; y cuanto mayor sea esa relación, menor será la interdependencia. Entonces, es comprensible que \bar{S}_{C-1} aumente de derecha a izquierda, sobre un mismo renglón, puesto que en esa posición se encontrará la red con mayor número de sitios sobresaturados cuando inicie el llenado de sus enlaces. Por su parte el efecto de la conectividad puede entenderse si se considera la relación existente entre N y M , relación directamente proporcional al valor de \bar{C} :

$$M = N \frac{\bar{C}}{2} \quad (69)$$

Entonces, \bar{S}_{C-1} es directamente proporcional a \bar{B}_A :

$$\bar{B}_A = \bar{S}_{C-1} \frac{2}{\bar{C}} \quad (70)$$

En consecuencia, a mayor valor de \bar{C} mayores valores de \bar{S}_{C-1} , manteniendo fijo el valor de \bar{B}_A .

IV.4.1.1.2.2 Mediana y alta correlación

Los valores de \bar{S}_{C-1} en la sección de alta correlación (celdas color azul de la tabla 4.4) pueden entenderse tomando en cuenta la estructuralización de las redes.

El caso de $\bar{C}=2$ y alta correlación tiene una lógica evidente. Aumentando la correlación aumenta el avance del menisco y consecuentemente \bar{S}_{C-1} . De este modo, el máximo valor para \bar{S}_{C-1} se encuentra en el extremo izquierdo de ese renglón ($2-k$, $\bar{S}_{C-1}=0.95$). Pero para los valores restantes de \bar{C} , el máximo de \bar{S}_{C-1} , no se ubica en extremo izquierdo del renglón, más bien en otras celdas. Para entender esta situación hay que tomar en cuenta la estructuralización de las redes con la correlación. A medida que aumentan los valores de r_0 los tamaños de los sitios y los enlaces son cada vez más semejantes. Para el caso particular de $\bar{C}=6$ y máxima correlación el tamaño del sitio será mayor al de sus enlaces, pero el tamaño de los enlaces conectados a un mismo sitio será prácticamente el mismo. Como consecuencia de lo anterior en un intervalo corto de valores de R_B en (23), un número considerable de enlaces conectados a un mismo sitio llenaran de manera independiente, disminuyendo en consecuencia los valores de \bar{B}_A y \bar{S}_{C-1} . Entonces, en las redes de extrema correlación y alta conectividad \bar{S}_{C-1} será un tanto menor al de otras redes con el mismo valor de \bar{C} pero con mediana correlación. En las redes con mediana correlación y valores elevados de \bar{C} , la mayor heterogeneidad de tamaños de enlaces conectados a un mismo sitio, aumentará los valores de \bar{B}_A y consecuentemente los de \bar{S}_{C-1} . Entonces en una red con conectividad elevada los máximos de \bar{S}_{C-1} se encontrarán en situaciones de correlación mediana y no extrema.

Lo anterior no sólo puede explicar los valores de \bar{S}_{C-1} para el caso de $\bar{C}=6$, también lo puede hacer con los casos de $\bar{C}=3,4$ y 5 . Sólo que hay que tomar en cuenta que en esas redes a medida que aumenta r_0 dos valores de conectividades se encuentran distribuidos en casi todos

los sitios: $C=2$ y 6 . En consecuencia, las regiones donde se agrupan sitios con $C=1$ y 2 contribuirán en mayor medida a los valores de \bar{S}_{C-1} con respecto a las zonas formadas por sitios con $C>2$. En las tablas 4.5 y 4.6 se presentan los valores de \bar{S}_{C-1} evaluados en dos grupos de sitios: $C=1,2$ y $C>2$, los valores de \bar{S}_{C-1} se encuentran normalizados sobre el grupo de sitios correspondientes.

	k	j	i	h	g	f	e
2	0.97	0.91	0.84	0.78	0.67	0.59	0.51
3	-	0.95	0.94	0.92	0.84	0.76	0.65
4	-	-	0.93	0.94	0.92	0.88	0.80
5	-	-	-	0.98	0.95	0.91	0.88
6	-	-	-	-	-	0	0

Tabla 4.5. Valores de \bar{S}_{C-1} para los sitios con $C=1$ y 2 en las redes de mediana y alta correlación. Los Valores se encuentran normalizados con el número total de sitios con $C=1$ y 2

	k	j	i	h	g	f	e
2	0.77	0.69	0.63	0.60	0.56	0.54	0.50
3	-	0.70	0.81	0.80	0.73	0.68	0.61
4	-	-	0.62	0.77	0.83	0.80	0.73
5	-	-	-	0.51	0.76	0.81	0.80
6	-	-	-	-	-	0.74	0.79

Tabla 4.6. Valores de \bar{S}_{C-1} para los sitios con $C>2$ en las redes de mediana y alta correlación. Los Valores se encuentran normalizados con el número total de sitios con $C>2$

Se observa lo siguiente. En la tabla 4.5 los valores de \bar{S}_{C-1} disminuyen de valor conforme disminuye la correlación en todas las filas. En la tabla 4.6 los valores de \bar{S}_{C-1} aumentan de valor conforme disminuye la correlación de derecha a izquierda, hasta alcanzar un máximo, punto donde comienzan a disminuir de valor. El efecto neto de estos dos comportamientos opuestos, en de una misma red, dependerá del valor de \bar{C} : cuando se tengan valores elevados de \bar{C} , dominará la tendencia observada en 4.6; y cuando se tengan valores bajos de \bar{C} , dominará la tendencia de 4.5.

IV.4.1.1.3 Llenado retrasado de sitios

Los valores de \bar{S}_{RT} se encuentran en la tabla 4.7. Los valores de \bar{B}_A y \bar{S}_{C-1} pueden explicar los valores de \bar{S}_{RT} .

	k	j	i	h	g	f	e	d	c	b	a
2	0.55	0.35	0.23	0.18	0.14	0.11	0.10	0.08	0.05	0.02	0.01
3	-	0.72	0.58	0.46	0.31	0.24	0.20	0.16	0.10	0.04	0.01
4	-	-	0.82	0.75	0.59	0.46	0.35	0.28	0.16	0.06	0.02
5	-	-	-	0.86	0.77	0.68	0.55	0.42	0.24	0.09	0.03
6	-	-	-	-	-	0.84	0.74	0.59	0.33	0.13	0.04

Tabla 4.7. Valores de \bar{S}_{RT} en las redes de la tabla 4.1. Las celdas en color gris corresponden a redes de correlación baja y las azules a redes de mediana a elevada correlación.

De la tabla anterior puede extraerse lo siguiente: los valores de \bar{S}_{RT} aumentan con la correlación y \bar{C} . Las posiciones de F_B y F_S resultan un factor fundamental en los valores de \bar{S}_{RT} . Conforme aumenta W el número de sitios sobresaturados de vapor aumentará, dada la similitud de tamaños entre los valores de R_S y R_B . A un mismo valor de \bar{C} los valores de \bar{S}_{RT} aumentan con los valores de W . Por otra parte mayores valores de C en los sitios aumentan sin duda los valores de \bar{S}_{RT} , puesto que requieren una mayor cantidad de enlaces llenos para que los meniscos coalescan. Valores elevados de \bar{C} resultan ser un parámetro determinante; por ejemplo en las redes con $\bar{C}=5,6$ y máxima correlación se encuentran los máximos valores: 0.8566 y 0.8442, respectivamente.

IV.4.1.2 Parámetros puntuales

IV.4.1.2.1 Redes no correlacionadas

Se calcularon las funciones puntuales de los elementos llenos y vacíos de cada una de las redes no correlacionadas: 2-a, 3-a, 4-a, 5-a y 6-a. Todas las redes poseen los mismos valores de F_B y F_S , a fin de comparación. En los gráficos 30 se presentan los parámetros puntuales relacionados al volumen, en los gráficos 31 los relacionados al tamaño y en los 32 los de la conectividad; los parámetros anteriores se graficaron en función de la presión, representado con colores diferentes los valores de cada red. Los tamaños promedios se calcularon usando la escala de tamaños relativos (véanse la ecuaciones (40) y (41)), y los volúmenes fueron normalizados.

IV.4.1.2.1.1 Volúmenes

Los gráficos 30, correspondientes a los valores de $V(S_{LL})$, $V(B_{LL})$, $V(S_V)$ y $V(B_V)$, permiten ver que todos los valores de las redes coinciden en una sola curva, pareciera por esta razón que únicamente se encuentran los valores de una red. Estos resultados permiten señalar que el valor de \bar{C} no influye sobre las cantidades adsorbidas. Un hecho fundamenta el comportamiento anterior: los bajos valores de \bar{B}_A , \bar{S}_{C-1} y \bar{S}_{RT} , que indican la ausencia de interacciones entre poros durante el llenado, por eso mismo cuando comienza el llenado de los sitios, se ha llenado aproximadamente el 70% en volumen de los enlaces y cuando llenan completamente los enlaces sólo ha llenado el 20% en volumen de los sitios. Es decir, sitios y enlaces llenan casi de forma independiente, por lo que las cantidades adsorbidas dependen casi únicamente de los valores de F_B y F_S .

IV.4.1.2.1.2 Tamaños

Los gráficos 31, correspondiente a los valores de $R(S_{LL})$, $R(B_{LL})$, $R(S_V)$ y $R(B_V)$ en función de la presión, nuevamente indican que todos los valores coinciden. Como es de esperar, los elementos llenan desde los más pequeños hasta los más grandes. Nuevamente estos resultados apoyan el hecho de que los elementos de la red se llenan prácticamente en función de su tamaño y con independencia de las condiciones de los elementos vecinos.

IV.4.1.2.1.3 Conectividades

Los gráficos 32, que corresponde a los valores de $C(S_{LL})$ y $C(S_V)$ en función de la presión, indican que los elementos llenos y vacíos alcanzan un valor prácticamente igual al valor de \bar{C} en cuestión, de esta forma se observan 6 líneas correspondientes a cada red. Los resultados anteriores indican que los sitios que van llenando no mantienen algún tipo de correlación con su valor de C , puesto que en cada momento mantienen un valor promedio igual a \bar{C} . A valores bajos de p los valores de $C(S_{LL})$ son ligeramente menores a \bar{C} , es decir primero llenan los sitios con menores valores de C , pero el efecto es mínimo, puesto que en esas condiciones los valores de $V(S_{LL})$ son mínimos, ver los gráficos 30.

Con el fin de complementar la información anterior, se presentan en los gráficos 33 a 35 los valores de la red 4-a junto a sus CM y ENI , de los parámetros puntuales de volumen, tamaño y conectividad. Los resultados indican, como es de esperar, que los valores de la red CM y ENI , coinciden a cualquier valor de p . Este comportamiento se debe de cumplir para las demás redes no correlacionadas con diferentes valores de \bar{C} , puesto que poseen los mismos valores de F_B y F_S .

IV.4.1.2.1.4 Análisis del factor de llenado asistido

En el gráfico 34 se encuentran los valores de Q_{LA} para las redes no correlacionadas. Los valores se graficaron en función del volumen de condensado, se representan con diferentes colores los valores de cada una de las redes. Los resultados revelan que los valores de Q_{LA} alcanzan valores semejantes en cada una de las redes sobre cada valor del volumen, es decir, no existe alguna correlación de los valores con la conectividad de las redes. Por otra parte, los valores de Q_{LA} prácticamente son iguales a uno en todo momento; se observa un máximo para cada red, pero el valor de ese máximo corresponde a $Q_{LA} \approx 1.011$, que para efectos prácticos resulta poco significativo. Los resultados anteriores son un indicativo de la ausencia de efectos de llenado asistido de enlaces por efecto de los sitios a los que se encuentran unidos y también de la casi nula interdependencia entre los multiplexes que forman la red porosa, nuevamente estos resultados apoyan los valores bajos de \bar{B}_A , \bar{S}_{C-1} y \bar{S}_{RT} en las redes con baja correlación.

IV.4.1.2.2 Redes correlacionadas

Con objeto de estudiar el caso de la influencia de la correlación, durante los procesos de evaporación y condensación capilares, se estudiaron las redes con alta correlación. Comparar los resultados con diferentes valores de \bar{C} resulta complicado para las redes con extrema correlación, puesto que los valores de F_S varían en cada caso. Para sistematizar los resultados se tomaron tres grupos de redes con los mismos valores de F_B y F_S . El primer grupo compara todos los valores de \bar{C} en redes con $F_S=42\text{Å}$ (tipo f , en tabla 4.1); el segundo, todos los valores de \bar{C} , menos 6, en redes con $F_S=37\text{Å}$ (tipo h , en tabla 4.1); y el último, los valores de $\bar{C}=2,3,4$, con $F_S=35\text{Å}$ (tipo i , en tabla 4.1).

IV.4.1.2.2.1 Volúmenes

En los gráficos 35 a 37 se presentan los parámetros puntuales relacionados al volumen en función de p ; el gráfico 35 corresponde a las redes tipo f , el 36 a las tipo h y el 37 a las tipo i .

Los resultados anteriores son sumamente interesantes. Revelan una ordenación clara de los valores de los volúmenes con respecto al valor correspondiente de \bar{C} . Consiste en que los volúmenes de los elementos llenos: $V(B_{LL})$ y $V(S_{LL})$, aumentan de valor a un mismo valor de p a medida que disminuyen los valores de \bar{C} . Este comportamiento abarca los tres grupos de redes, encontrándose que los volúmenes con $\bar{C}=2$ alcanzan los máximos valores en un amplio intervalo de valores de p , en tanto que los volúmenes para el valor de \bar{C} máximo que corresponda, alcanzan los valores mínimos, en los mismos intervalos de p . Por su parte, los valores de $V(S_V)$ y $V(B_V)$, complementan la información, teniéndose que los valores aumentan de valor a medida que aumentan los valores de \bar{C} .

El comportamiento anterior, puede entenderse mejor, tomando en cuenta las interacciones entre los elementos vecinos durante el llenado. Recuérdese que los valores de \bar{B}_A disminuyen de valor a medida que aumenta \bar{C} , y que los valores de \bar{S}_{RT} aumentan de valor a medida que aumenta \bar{C} . De esta forma, $V(B_{LL})$ es igual a:

$$V(B_{LL})_{RED} = V(B_{LL})_{ENI} \bar{B}_{VA}(p) \quad (71)$$

donde $\bar{B}_{VA}(p)$ es la fracción en volumen de enlaces llenos asistidamente a un valor determinado de presión relativa, p ; $V(B_{LL})_{RED}$, es el volumen de los enlaces llenos evaluados en la red a la presión p ; y $V(B_{LL})_{ENI}$, es el volumen de los enlaces llenos evaluados en los *ENI*.

Por su parte, $V(S_{LL})$ es igual a:

$$V(S_{LL})_{RED} = V(S_{LL})_{ENI} (1 - \bar{S}_{VRT}(p)) \quad (72)$$

donde $\bar{S}_{VRT}(p)$ es la fracción en volumen de los sitios con llenado retrasado a un valor determinado de presión relativa, p ; $V(S_{LL})_{RED}$, es el volumen de los sitios llenos evaluados en la red a la presión p ; y $V(S_{LL})_{ENI}$, es el volumen de los sitios llenos evaluados en los *ENI*.

Las dos ecuaciones anteriores proporcionan una base sólida para entender el efecto de la correlación y \bar{C} sobre los volúmenes adsorbidos en los sitios y en los enlaces. Cuando existe una correlación intermedia o elevada, los valores de \bar{B}_A disminuyen de valor a medida que aumentan los valores de \bar{C} ; de acuerdo a la ecuación (71), los valores de $V(B_{LL})_{RED}$ son directamente proporcionales al valor de $\bar{B}_{VA}(p)$, por lo que aumentarán a mayor \bar{B}_A (menor \bar{C}) y disminuirán a menor \bar{B}_A (mayor \bar{C}). Por otro lado, la ecuación (72) indica que los valores de $V(S_{LL})_{RED}$ son inversamente proporcionales a los valores de $\bar{S}_{VRT}(p)$, por lo que aumentarán de valor a menor \bar{S}_{RT} (menor \bar{C}) y disminuirán a mayor \bar{S}_{RT} (mayor \bar{C}).

Una medida de las consecuencias de los efectos anteriores puede advertirse al comparar los valores de los volúmenes de las redes, los *CM* y los *ENI*. En los gráficos 38 se presentan los valores correspondientes a las redes del grupo *f* con valores de $\bar{C}=2,4,6$, incluyendo además los valores de los *CM* y los *ENI*, respectivos. Es interesante advertir como en la red con menor valor de \bar{C} los valores de $V(B_{LL})$, en un amplio intervalo de valores de p , son bastantes superiores a los valores de los *CM* y estos a su vez a los de los *ENI*, algo en concordancia con los elevados valores de \bar{B}_A ; en tanto que la red con mayor valor de \bar{C} sus valores de $V(B_{LL})$ son bastante semejantes a los valores de los *CM* y los *ENI*, algo en concordancia con los bajos valores de \bar{B}_A . Asimismo, los valores de $V(S_{LL})$ en la red con menor valor de \bar{C} son bastante semejantes a los valores de los *CM* y los *ENI*, algo en

concordancia con los bajos valores de \bar{S}_{RT} ; en tanto que los valores de $V(S_{LL})$ en la red con mayor valor de \bar{C} son bastante menores, en un amplio intervalo de valores de p , a los de *ENI* y estos a su vez mayores a los de *CM*, algo en concordancia con valores elevados de \bar{S}_{RT} (Tómese en cuenta también que los valores de la red deben de ser siempre mayores a los de los *CM*, debido al avance del menisco entre vecinos, permitido en la red).

IV.4.1.2.2.2 Tamaños

En los gráficos 39 a 41 se presentan los resultados correspondientes a los valores de $R(S_{LL})$, $R(B_{LL})$, $R(S_V)$ y $R(B_V)$ en función de la presión. Los gráficos 39 corresponden a las redes tipo *f*, los a gráficos 40 a las tipo *h* y los gráficos 41 a las redes tipo *i*. Los valores en los tres grupos de redes presentan una tendencia equivalente a los resultados observados en los volúmenes puntuales. Es decir a menor valor de \bar{C} se tienen mayores valores de $R(B_{LL})$ y $R(S_{LL})$ y a menor valor de \bar{C} , menores valores de $R(B_{LL})$ y $R(S_{LL})$. Nuevamente aquí se reflejan el efecto de los valores de \bar{B}_A y \bar{S}_{RT} . A mayores valores de \bar{B}_A mayores valores de $R(B_{LL})$ (puesto que se tiene un mayor número de enlaces llenos con geometría hemisférica); y a mayores valores de \bar{S}_{RT} menores valores para $R(S_{LL})$, puesto que se tiene un mayor número de sitios llenos cuyo tamaño es mayor al correspondiente en la ecuación (25).

En el gráfico 42 se presentan los valores correspondientes a las redes del grupo *f* con valores de $\bar{C}=2,4,6$ incluyendo los valores de los *CM* y *ENI* respectivos. Cuando $\bar{C}=2$ los valores de $R(B_{LL})$, en un amplio intervalo de valores de p , de la red son mayores a los de los *CM*, siendo estos últimos a su vez mayores a los de los *ENI*; en tanto que para $\bar{C}=6$ los valores de la red, los *CM* y los *ENI* prácticamente coinciden en casi todos los valores. Asimismo, para $\bar{C}=2$ los valores de $R(S_{LL})$ en la red, los *CM* y los *ENI* coinciden, en casi todos los valores de p ; en tanto que cuando $\bar{C}=6$ los valores de la red son menores a los de los *ENI* y similares a los de los *CM*, en un amplio intervalo de valores de p .

IV.4.1.2.2.3 Conectividades

En los gráficos 43 a 45 se presentan los resultados correspondientes a los valores de $C(S_{LL})$ y $C(S_V)$ en función de la presión relativa. El gráfico 43 corresponde a las redes del grupo *f*, el 44 al grupo *h* y el 45 al grupo *i*. En estos gráficos puede observarse el efecto de la correlación (estructuralización de las redes). Como se había visto en el capítulo pasado el tamaño promedio de los sitios con valor de C dado era proporcional al valor de C . Entonces, si llenan los sitios del más chico al más grande, a medida que aumentan los valores de p , entonces los valores de $C(S_{LL})$ irán desde $C(S_{LL})=1$, a valores bajos de p , hasta alcanzar un valor de $C(S_{LL})=\bar{C}$ cuando hallan llenado todos los sitios. Por su parte los valores de $C(S_V)$ tendrán un valor igual a \bar{C} al inicio del proceso de llenado, y tendrán un cercano a 6, al final del proceso. Excepción a lo anterior son los valores para $\bar{C}=6$, puesto que todos los sitios poseen un valor de $C=6$.

IV.4.1.2.2.4 Factor de llenado asistido

En el gráfico 46 se presentan los valores de Q_{LA} , para cada una de las redes con máxima correlación, en función del volumen de condensado. En estos gráficos se observa que los valores de Q_{LA} son directamente proporcionales al valor de \bar{C} . Conforme aumenta el valor de \bar{C} aumentan los valores de Q_{LA} . De este modo el máximo valor alcanzado por Q_{LA}

corresponde al punto $Q_{LA} = 1.343$ y $V = 0.937$ para $\bar{C} = 2$ en tanto que el valor máximo alcanzado por la curva de $\bar{C} = 6$ corresponde al punto $Q_{LA} = 1.045$ y $V = 0.851$. Nuevamente, el comportamiento de los valores de Q_{LA} se encuentra directamente relacionado con los valores de \bar{B}_A que como se ha visto disminuye cuando lo hace el valor de \bar{C} . A diferencia del caso de las redes no correlacionadas en esta ocasión, el efecto de la correlación en las redes afecta sensiblemente la interacción entre elementos vecinos durante el llenado.

IV.4.2 Evaporación capilar

IV.4.2.1 Redes no correlacionadas

IV.4.2.1.1 parámetros puntuales

IV.4.2.1.1.1 Volúmenes

En los gráficos 47 se presentan los valores de $V(S_{LL})$, $V(B_{LL})$, $V(S_V)$ y $V(B_V)$ en función de la presión relativa p . Los valores revelan que los procesos de vaciado en las redes no correlacionadas se encuentran altamente relacionados con valor de la conectividad de la red. Durante el proceso de vaciado se tiene la ocurrencia de un proceso percolativo. Como lo demostró Neimark [37] el umbral de percolación se asocia con la posición de la rodilla de la curva limite descendente. A valores elevados de \bar{C} , la rodilla se desplazará hacia valores mayores de presión y a valores bajos de \bar{C} la rodilla se desplazará hacia valores menores de presión. Lo anterior se observa en los valores de $V(S_{LL})$ y $V(B_{LL})$. Por ejemplo, el umbral de percolación para $\bar{C} = 2$ se ubica aproximadamente en $p \approx 0.60$ y el umbral de percolación para $\bar{C} = 6$ se ubica en $p \approx 0.67$. En consecuencia, el ancho del loop de histeresis varía en función de la conectividad.

Los resultados encontrados pueden interpretarse por medio de la teoría de precolación [32]. Un diagrama de fases en una transición percolativa mixta (grafico de P_S vs. P_B ; donde P_S es el umbral de percolación de sitios y P_B es el umbral de percolación de enlaces; véase la figura 4.3) no correlacionada, indica que a mayores valores de P_B corresponden menores valores para P_S y viceversa a mayores valores de P_S corresponden menores valores para P_B [53]. Sabiendo además que conforme aumentan los valores de \bar{C} aumentan los valores de P_B , como se señalo con anterioridad, entonces, se puede predecir que las redes que posean los valores más bajos de conectividad tengan los valores más elevados de P_B y a su vez los valores más bajos de P_S , y que las redes con los valores más elevados de \bar{C} posean los valores más bajos de P_B y los valores más elevados de P_S . Como es de esperar, los valores de $V(B_V)$ y $V(S_V)$ son proporcionales a los valores de P_B y P_S , respectivamente. De este modo, durante todo el proceso de vaciado, las redes con menores valores de \bar{C} poseen los valores más elevados de $V(B_V)$ y también los menores valores de $V(S_V)$ y viceversa, las redes con mayores valores de \bar{C} poseen los valores menores de $V(B_V)$ y los mayores valores de $V(S_V)$. Esta situación se ejemplifica con los gráficos 48, en donde se presentan los valores de $V(B_V)$ en función de $V(S_V)$ y los valores de $V(S_{LL})$ en función de $V(B_{LL})$. Se observa que a un mismo valor de $V(B_V)$ a medida que aumenta \bar{C} los valores de $V(S_V)$ aumentan también; es decir con un mismo volumen de enlaces vacíos se tiene mayor cantidad de sitios vacíos en las redes con mayores valores de \bar{C} y menor cantidad en las redes con valores de \bar{C} bajos. La información se

complementa al observar que a un mismo valor de $V(B_{LL})$ los valores de $V(S_{LL})$ aumentan a medida que disminuyen los valores de \bar{C} .

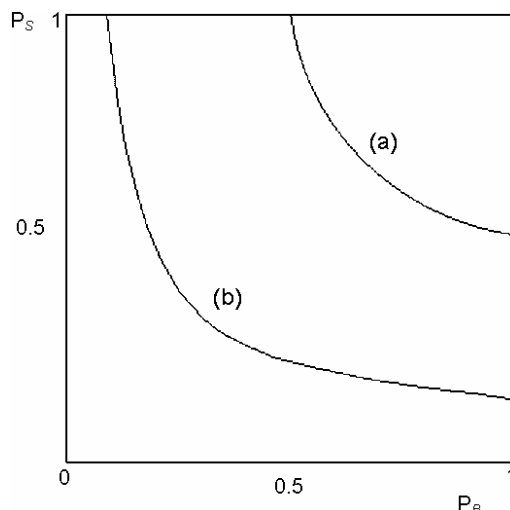


Figura 4.3. Diagramas de fases típico para los umbrales de precolación de sitios, P_S , y enlaces, P_B . (a) situación de baja correlación. (b) situación de alta correlación.

IV.4.2.1.1.2 Tamaños

En los gráficos 49 se presentan los valores de $R(S_{LL})$, $R(B_{LL})$, $R(S_V)$ y $R(B_V)$ en función del volumen de condensado en las redes¹². Se representan con diferente color, en función de \bar{C} , cada una de las redes y los valores de los tamaños promedio se grafican en escala de tamaños relativa.

Los valores de $R(B_V)$ son bastante reveladores. En el gráfico correspondiente, el umbral toma lugar en los puntos de inflexión. Como consecuencia, los valores de $R(B_V)$ alcanzarán valores cada vez menores antes de alcanzar el umbral de percolación a medida que disminuyen los valores de \bar{C} . Por ejemplo, cuando $\bar{C}=6$ se tiene $R(B_V) \gg 0.72$ en el umbral y cuando $\bar{C}=2$ se tiene $R(B_V) \gg 0.62$ en el umbral de percolación. También, como consecuencia de lo anterior, se observan 5 curvas, separadas unas de otras, para cada valor de \bar{C} encontrándose en la parte superior la curva para la red con mayor valor de \bar{C} y en la parte inferior la curva de la red con el menor valor de \bar{C} . Asimismo, los gráficos de $R(S_V)$ revelan que el tamaño de los sitios vacíos siempre toma un valor constante e igual a 0.5, para cualquier valor de \bar{C} . Dado que son redes con $W=0$ cuando comienza el proceso de vaciado en las redes todos los sitios poseen un valor de radio crítico mayor al correspondiente al valor de la presión. De este modo, los sitios vacían prácticamente en función de su vecindad con el cluster formado por los elementos vacíos de condensado. Los valores de $R(S_{LL})$ toman un valor constante e igual a 0.5 para casi todos los valores de presión; sólo a valores bajos de presión cuando casi todos los elementos han vaciado, se observan sitios con tamaño diferente a 0.5 llenos. Lo anterior es consecuencia, como se verá en el párrafo siguiente, del valor de la conectividad de los sitios unidos a los

¹² En este caso resulta conveniente graficar los valores de los tamaños en función del volumen en lugar de la presión, a fin de comparación, puesto la escala logarítmica de presiones no permite una buena apreciación de los valores en las regiones cercanas a los umbrales de percolación.

enlaces más pequeños. Los valores de $R(B_{LL})$ coinciden para todas las redes, a excepción de una pequeña región de la curva de la red con $\bar{C}=2$ ubicada a valores bajos de presión relativa. Se observa que los enlaces vacían en función de su tamaño tomando valores desde uno, al inicio del proceso de evaporación, hasta cero, cuando el proceso finaliza.

IV.4.2.1.1.3 Conectividades

Los gráficos 50 presentan los valores de $C(S_{LL})$ y $C(S_V)$ en función del volumen de condensado en las redes. Se representan con diferente color, en función de \bar{C} cada una de las redes.

Los gráficos anteriores ayudan a complementar el entendimiento del proceso de vaciado. Los valores de $C(S_V)$ toman valores constantes e iguales al valor de \bar{C} correspondiente, al igual que los valores de $C(S_{LL})$ en la mayoría de los puntos. Sólo en en las regiones de presiones bajas, cuando el proceso de vaciado ha finalizado, los valores de $C(S_{LL})$ disminuyen de valor de manera drástica, este comportamiento tiene que ver con la existencia de sitios con valores de C bajos conectados a enlaces con los valores más pequeños de tamaños. Como es de esperarse los valores de $\bar{C}=6$ toman siempre un valor igual a 6. De esta forma se explica la forma de las curvas de $R(S_{LL})$ en las regiones de valores bajos de V , en donde se observaban valores de $R(S_{LL})$ muy diferentes al valor medio; lo cual es consecuencia de que esos sitios se encontraban unidos a los enlaces con el tamaño pequeño y además con valores menores de C , situación topológica que convierte a esos sitios en las últimas regiones que entrarán en contacto con el cluster de vapor formado durante el proceso de evaporación.

IV.4.2.1.1.4 factor de bloqueo

En el gráfico 51 se presentan los valores de P_{LD} en función del volumen de condensado V . Se representan con colores diferentes las redes con diferente valor de \bar{C} . Como es de esperar, la conectividad determina los valores de P_{LD} . De este modo, las redes con menores valores de \bar{C} poseen los valores menores de P_{LD} (redes con mayores efectos de bloqueo) y las redes con valores elevados de \bar{C} poseen los mayores valores para P_{LD} (redes con menores efectos de bloqueo).

IV.4.2.2 Redes altamente correlacionadas

IV.4.2.2.1 Discusión de parámetros puntuales

Se estudio el caso de las redes con extrema correlación para cada valor de \bar{C} : 2-k, 3-j, 4-i, 5-h y 6-f.

IV.4.2.2.1.1 Volúmenes

En los gráficos 52 se presentan los valores de $V(S_{LL})$, $V(B_{LL})$, $V(S_V)$ y $V(B_V)$ en función de p . En ellos pueden observarse la forma como en cada punto del proceso de vaciado varían los volúmenes de los elementos llenos y vacíos. Como se tienen valores diferentes de F_S en cada red, no resultan tan clara las tendencias, sin embargo se puede observar como la conectividad resulta ser un factor nuevamente clave en el desarrollo de esos procesos: a medida que aumenta el valor de \bar{C} los puntos donde inician la disminución de los valores de $V(S_{LL})$ y $V(B_{LL})$ se desplazan hacia valores mayores de p .

La influencia de la correlación puede apreciarse con los gráficos 53, en donde se tienen los valores de $V(S_{LL})$ en función de $V(B_{LL})$ y los valores de $V(S_V)$ en función de $V(B_V)$ y con la tablas 4.8 y 4.9, donde se comparan valores de $V(S_V)$ y $V(S_{LL})$ en las redes del gráfico 53 (correlación) y del 48 (sin correlación). Primeramente se observa que los valores de $V(S_V)$, de las redes correlacionadas, alcanzan valores mayores a los alcanzados por las redes no correlacionadas, a un mismo valor de $V(B_V)$, en un gran número de puntos del gráfico (10 de 15 pares de valores de la tabla 4.8). Asimismo, complementando la información anterior, se tiene que los valores de $V(S_{LL})$ de las redes correlacionadas, alcanzan valores casi siempre menores a los respectivos de las redes no correlacionadas, a un mismo valor de $V(B_{LL})$ (10 de 15 pares de valores de la tabla 4.9).

\bar{C}	$V(S_V)[V(B_V)=0.2]$		$V(S_V)[V(B_V)=0.45]$		$V(S_V)[V(B_V)=0.8]$	
	$W=0$	$W>0$	$W=0$	$W>0$	$W=0$	$W>0$
2	0.18	0.26	0.37	0.48	0.77	0.83
3	0.22	0.28	0.43	0.53	0.86	0.89
4	0.27	0.29	0.53	0.55	0.95	0.91
5	0.32	0.33	0.62	0.59	0.98	0.90
6	0.37	0.40	0.70	0.67	0.99	0.97

Tabla 4.8. Valores de $V(S_V)$ en redes no correlacionadas y altamente correlacionadas evaluados al mismo valor de $V(B_V)$. Los valores se tomaron de los gráficos 48 y 53.

\bar{C}	$V(S_{LL})[V(B_{LL})=0.2]$		$V(S_{LL})[V(B_{LL})=0.45]$		$V(S_{LL})[V(B_{LL})=0.8]$	
	$W=0$	$W>0$	$W=0$	$W>0$	$W=0$	$W>0$
2	0.22	0.16	0.47	0.37	0.81	0.74
3	0.13	0.10	0.39	0.30	0.77	0.72
4	0.04	0.08	0.27	0.26	0.73	0.70
5	0.01	0.09	0.16	0.26	0.68	0.66
6	0.00	0.02	0.09	0.16	0.63	0.59

Tabla 4.9. Valores de $V(S_{LL})$ en redes no correlacionadas y altamente correlacionadas evaluados al mismo valor de $V(B_V)$. Los valores se tomaron de los gráficos 48 y 53.

Lo anterior indica que para un mismo valor de volumen de enlaces vacíos, se encuentran vacíos un mayor volumen de sitios en las estructuras correlacionadas y un menor volumen de sitios vacíos en las redes no correlacionadas. Es decir, que el efecto de la correlación facilita la invasión de vapor en los elementos de las redes, este efecto también ocasiona que la curva limite descendente disminuya su pendiente cuando la correlación se hace presente y también explica por qué esa misma curva es bastante vertical en las redes no correlacionadas.

La teoría de percolación también proporciona un marco para describir el proceso de vaciado. Como en el caso anterior de las redes no correlacionadas, un diagrama de fases de redes correlacionadas indica que a mayores valores de P_B se tienen menores valores de P_S y que cuando existen mayores valores de P_S se tienen menores valores de P_B . Sin embargo, por el efecto de la correlación, el diagrama de fases abarca un intervalo de valores mucho mayor que en el caso de las redes no correlacionadas; véase la figura 4.3. Como consecuencia de lo

anterior los cambios de valores de P_S y P_B son menos abruptos a medida que aumenta la correlación. Como se señaló también anteriormente, conforme disminuye el valor de \bar{C} aumentan los valores de P_B . De esta forma, los valores de $V(B_V)$ aumentan a medida que disminuye el valor de \bar{C} (a medida que aumenta P_B), y viceversa los valores de $V(S_V)$ aumentan a medida que aumenta el valor de \bar{C} (a medida que disminuye P_B y aumenta P_S , véase el gráfico 53). Sin embargo, los cambios en los valores de $V(S_V)$ conforme cambia el valor de \bar{C} , son mucho menores para el caso de las redes correlacionadas cuando se comparan con los respectivos de las redes no. Es decir, se cumple lo señalado en el diagrama de fases de redes correlacionadas: los cambios de P_S son bastante graduales a medida que se mueve el valor de P_B .

IV.4.2.2.1.2 Tamaños

En los gráficos 54 se presentan los valores de $R(S_{LL})$, $R(B_{LL})$, $R(S_V)$ y $R(B_V)$ en función de el volumen de condensado en las redes, V .

Se advierte el siguiente comportamiento: a un mismo valor de V se tienen mayores valores de $R(B_V)$ a medida que el valor de \bar{C} aumenta. El comportamiento anterior es similar al de las redes no correlacionadas y se relaciona con las características de los procesos percolativos involucrados. Es decir para alcanzar el umbral de percolación se necesita que vacíen una mayor cantidad de enlaces a medida que disminuye el valor de \bar{C} . De este modo, dado que la red con $\bar{C}=2$ es la que requiere la mayor fracción de enlaces vacíos, es la que alcanza menores valores de $R(B_V)$ (puesto que tiene mayor número de enlaces vacíos, los valores de $R(B_V)$ son más cercanos al valor de \bar{R}_B). La gráfica de $R(S_V)$ es particularmente reveladora de la estructuralización de las redes correlacionadas. En el intervalo correspondiente a los valores $V \gg 0.7$ y $V \gg 1.0$ los valores de $R(S_V)$ revelan el tamaño de los sitios conectados a los primeros enlaces que evaporan de condensado capilar: es decir aquellos sitios conectados a los enlaces de mayor tamaño. En el capítulo anterior se estableció que en las redes con $\bar{C}=6$ y $\bar{C}=2$ los enlaces de mayor tamaño se conectan a los sitios de mayor tamaño; y en las redes con $\bar{C}=3,4$ y 5 los enlaces de mayor tamaño se conectaban a los sitios del menor tamaño posible. Como consecuencia de lo anterior, a un mismo valor de V ($V \gg 0.7 \approx V \gg 1.0$): $R(S_V)[\bar{C}=6] > R(S_V)[\bar{C}=2] > R(S_V)[\bar{C}=3,4,5]$. Los gráficos de $R(S_{LL})$ y $R(B_{LL})$ complementan la información. En estos se observa que el tamaño de los elementos llenos disminuye de tamaño a medida que lo hace el valor de V . En los gráficos de $R(S_{LL})$ se observan también los efectos de bloqueo de elementos. En la región situada a valores menores a $V \gg 0.42$ los valores de $R(S_{LL})$ aumentan de magnitud en todas las redes, menos en la que posee el valor de $\bar{C}=6$. Cabe señalar que el comportamiento señalado anteriormente se presenta cuando los valores de $V(S_{LL})$ son mínimos, por lo que el número de elementos involucrados es muy pequeño. No obstante, se explica por el hecho de encontrar sitios de tamaño grande, con bajos valores de C y conectados a enlaces de tamaños pequeños, como se verá en la siguiente sección.

IV.4.2.2.1.3 Conectividades

Los gráficos 55 presentan los valores de $C(S_{LL})$ y $C(S_V)$ en función del volumen de condensado en las redes, V . En éstos se revelan aspectos de suma importancia. De forma intuitiva se esperaría que el proceso de vaciado en los sitios comenzaría en aquellos con los mayores valores de C . Sin embargo, de las gráficas anteriores se observa que el proceso de

vaciado se inicia en los sitios con menores valores de C , como lo indican los valores de $C(S_V)$. De esta forma, cuando los valores de V son cercanos a la unidad, los valores de $C(S_V)$ alcanzan magnitudes menores ($C(S_V) \gg 2$), y a medida que disminuye el valor de V los valores de $C(S_V)$ aumentan, hasta que se hacen iguales al valor respectivo de \bar{C} , momento en que toman ese valor constante. Sin duda alguna, ese comportamiento tiene que ver con el hecho de que los enlaces de mayor tamaño (aquellos donde comienza el proceso de vaciado) se encuentran conectados a sitios con valores de $C=2$ (situación prevaeciente en las redes con $\bar{C}=3,4,5$). Por su parte los valores de $C(S_{LL})$ indican que los sitios llenos disminuyen de conectividad a medida que disminuye V . Se puede observar que cuando V es aproximadamente menor a 0.42, los valores disminuyen drásticamente de valor, este punto aclara lo señalado la última línea de la sección anterior.

IV.4.2.2.1.4 Análisis del factor de bloqueo

En el gráfico 56 se presentan los valores de P_{LD} para las redes altamente correlacionadas con diferentes valores de \bar{C} y en función del volumen de condensado V . Este gráfico muestra diferencias con respecto al equivalente de las redes no correlacionadas (gráfico 51). Puede observarse que los valores de P_{LD} de las redes correlacionadas son mayores a los respectivos de las redes no correlacionadas. Los menores valores de P_{LD} en las redes correlacionadas se encuentran cuando $\bar{C}=2$ (red con mayores efectos de bloqueo). Para valores de V mayores a $V \gg 0.88$ se observa que el valor de P_{LD} aumenta en forma directamente proporcional al valor de \bar{C} (En ese intervalo coinciden las curvas de $\bar{C}=4$ y 5). Esa región corresponde a valores cercanos a las rodillas de las curvas límites descendentes. Ese punto se asocia al umbral de percolación. Sin duda alguna, la relación que mantienen los umbrales de percolación con respecto a la conectividad (a mayor C menores umbrales de percolación y mayores valores de presión) explican los valores de P_{LD} en función de \bar{C} para $V > 0.88$. Cuando $V < 0.88$ los valores de P_{LD} no siguen de manera rigurosa la tendencia anterior; no obstante, se observa la siguiente relación: $P_{LD}(\bar{C}=2) < P_{LD}(\bar{C}=3) < P_{LD}(\bar{C}=4,5,6)$.

IV.4.2.2.2 Parámetros globales

En la tabla 4.8 se presentan los valores de \bar{M}_{RT} .

	k	j	i	h	g	f	e	d	c	b	a
2	0.77	0.84	0.88	0.89	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.89	0.89
3	-	0.58	0.69	0.72	0.78	0.81	0.83	0.84	0.84	0.84	0.83
4	-	-	0.45	0.56	0.60	0.68	0.73	0.78	0.81	0.82	0.81
5	-	-	-	0.39	0.56	0.57	0.61	0.70	0.79	0.81	0.81
6	-	-	-	-	-	0.48	0.53	0.62	0.76	0.80	0.80

Tabla 4.8. Valores de \bar{M}_{RT} en las redes de la tabla 4.1. Las celdas en color gris corresponden a redes de correlación baja y las azules a redes de mediana a elevada correlación.

Los resultados de la tabla anterior indican puntos interesantes. En primer lugar indican que por efecto de la correlación los valores de \bar{M}_{RT} disminuyen. Esto se refleja en la disminución de estos valores sobre cada fila a medida que se va de derecha a izquierda. En segundo lugar, que

por efecto del aumento de la conectividad los valores disminuyen. Esto último se puede apreciar al notar que sobre una misma columna los valores disminuyen. La forma en que los valores de \overline{M}_{RT} disminuyen por efecto de la correlación depende fuertemente del valor de \overline{C} ; por ejemplo, para $\overline{C}=2$ el valor mínimo es 0.77 (2- k) y para $\overline{C}=6$ el valor mínimo es 0.48 (6- f).

IV.4.3 Efecto de la conectividad y correlación sobre las isothermas

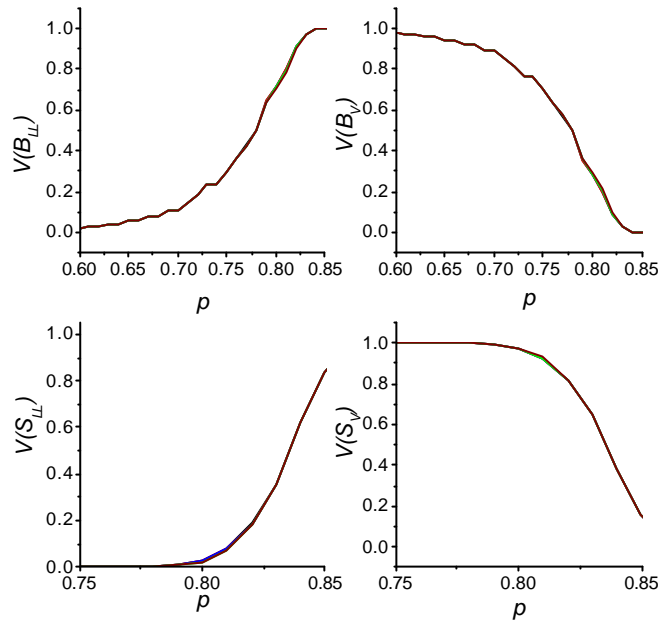
Todos los resultados anteriores son sumamente interesantes. Sin duda alguna las formas de los loops de histeresis se verán afectados sensiblemente por efecto de la correlación y la conectividad.

La propagación del avance del menisco en el llenado y el llenado retrasado de sitios, como se vio anteriormente, son prácticamente nulos en redes no correlacionadas. Esto permite predecir que las curvas límites ascendentes coincidirán si se tienen los mismos valores de F_S y F_B .

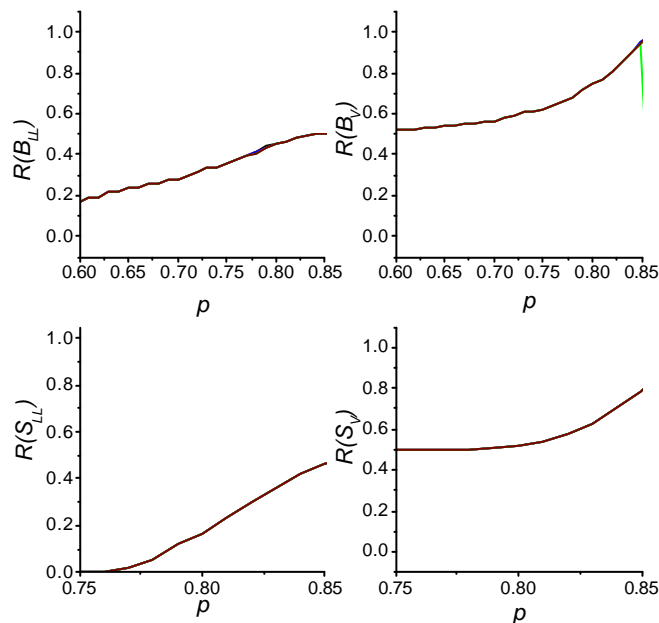
Pero cuando hay correlación, la propagación del avance del menisco variará, dependiendo del valor de la conectividad de los sitios. Cuando los sitios son con bajos valores de C , el avance es máximo y cuando los valores de C son elevados, el avance es mínimo¹³. Esto fundamenta una base para suponer que conforme disminuye la conectividad es más factible que las curvas límites ascendentes se desplazarán hacia valores de p menores conforme los valores de \overline{C} disminuyen, en redes con los mismos valores de F_S y F_B . Por su parte el llenado retrasado de sitios aumenta a medida que lo hacen los valores de \overline{C} . Esto permite predecir que conforme aumenten los valores de \overline{C} será más factible que las curvas límites ascendentes se desplacen a valores mayores de p , en redes con los mismos valores de F_S y F_B .

¹³ Esto tiene que ver con el hecho de que en redes correlacionadas existen preferentemente dos valores de C en los sitios: 2 y 6. Cuando \overline{C} es baja casi todos los sitios tienen $C=2$ y cuando C es alta casi todos los sitios tienen $C=6$, tal y como se vio en el capítulo anterior.

IV.4.4 Gráficos de resultados

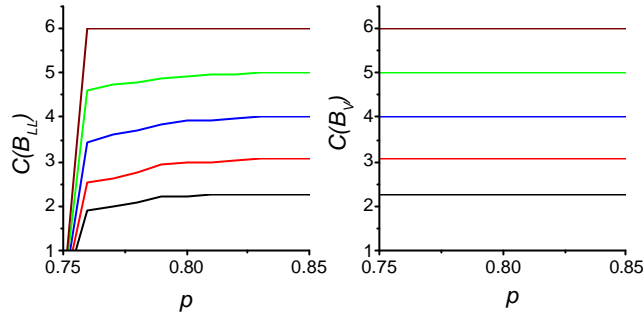


Gráficos 30. Valores de $V(S_{LL})$, $V(S_V)$, $V(B_{LL})$ y $V(B_V)$, para la condensación, para redes no correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2-a, en rojo los de la 3-a, en azul los de la 4-a, en verde los de la 5-a y en café los de la 6-a.

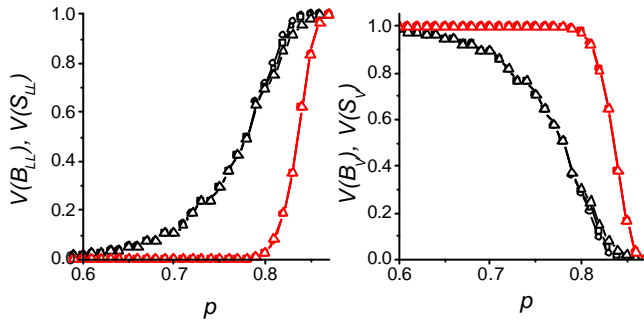


Gráficos 31. Valores de $R(S_{LL})$, $R(S_V)$, $R(B_{LL})$ y $R(B_V)$, para la condensación, para redes no correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de

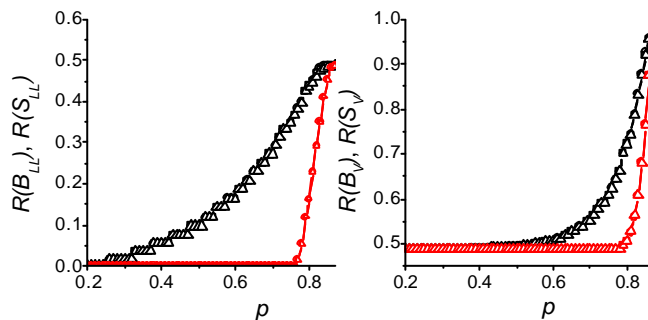
la red 2-*a*, en rojo los de la 3-*a*, en azul los de la 4-*a*, en verde los de la 5-*a* y en café los de la 6-*a*.



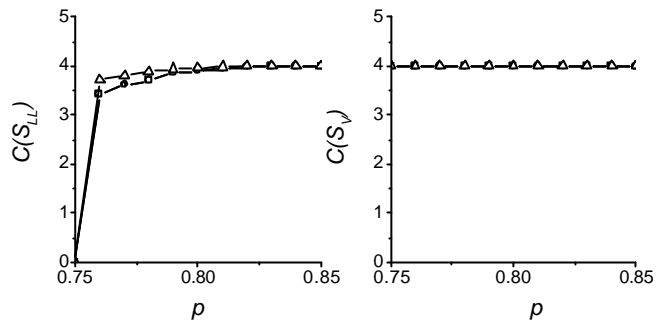
Gráficos 32. Valores de $C(S_{LL})$ y $C(S_V)$, para la condensación, para redes no correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2-*a*, en rojo los de la 3-*a*, en azul los de la 4-*a*, en verde los de la 5-*a* y en café los de la 6-*a*.



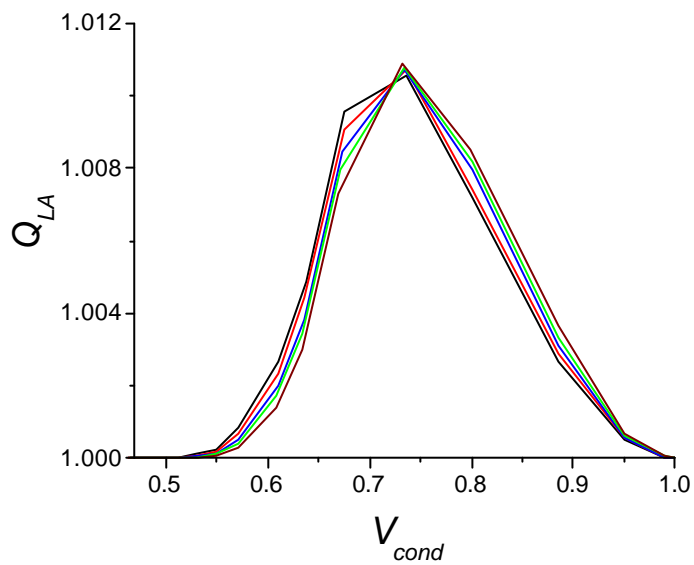
Gráficos 33. Volúmenes puntuales, para la condensación, en función de la presión en la red 4-*a*. En color rojo se presentan los valores de $V(B_{LL})$ y $V(B_V)$ y en negro los de $V(S_{LL})$, $V(S_V)$. Las líneas unidas por círculos representan a la red, los cuadrados a los *CM* y los triángulos a los *ENI*.



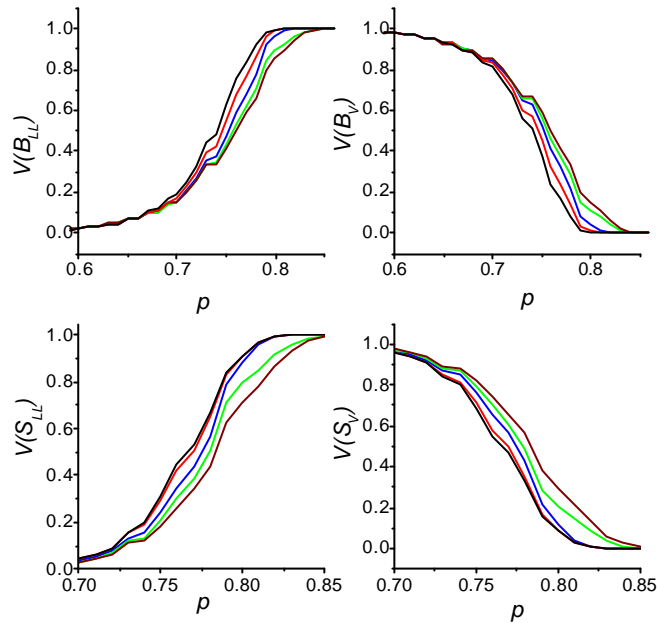
Gráficos 34. Tamaños puntuales, para la condensación, en función de la presión en la red 4-*a*. En color rojo se presentan los valores de $R(B_{LL})$ y $R(B_V)$ y en negro los de $R(S_{LL})$, $R(S_V)$. Las líneas unidas por círculos representan a la red, los cuadrados a los *CM* y los triángulos a los *ENI*.



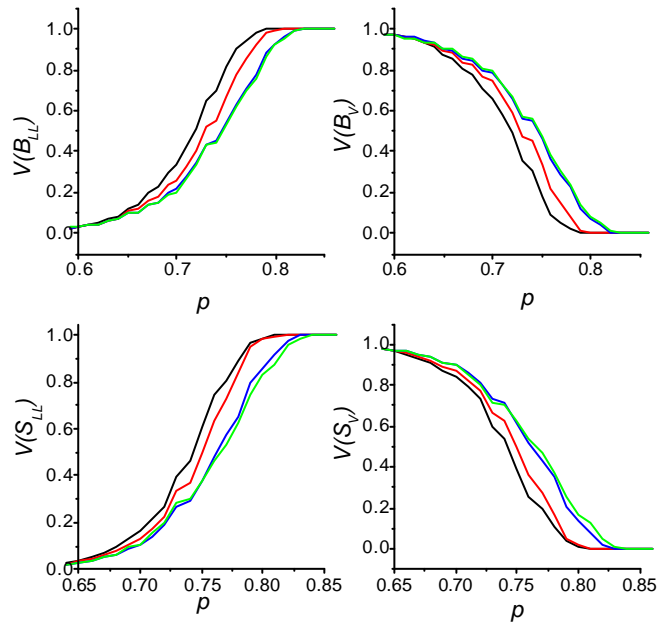
Gráficos 35. Conectividades puntuales, para la condensación, en función de la presión en la red 4-*a*. Las líneas unidas por círculos representan a la red, los cuadrados a los *CM* y los triángulos a los *ENI*.



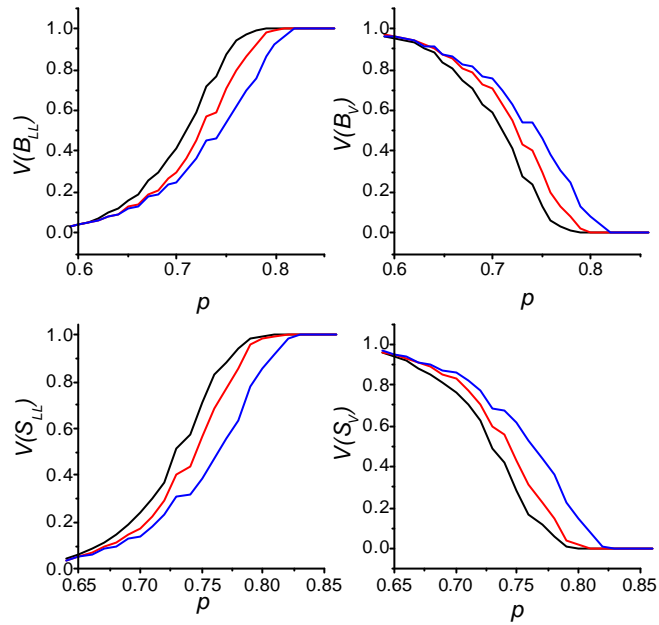
Gráficos 34. Valores de Q_{LA} en función del volumen de condensado en las redes tipo *a* (ver tabla 4.1). En color negro se muestran los valores para $\bar{C}=2$, en rojo $\bar{C}=3$, en azul $\bar{C}=4$, en verde $\bar{C}=5$ y en café $\bar{C}=6$.



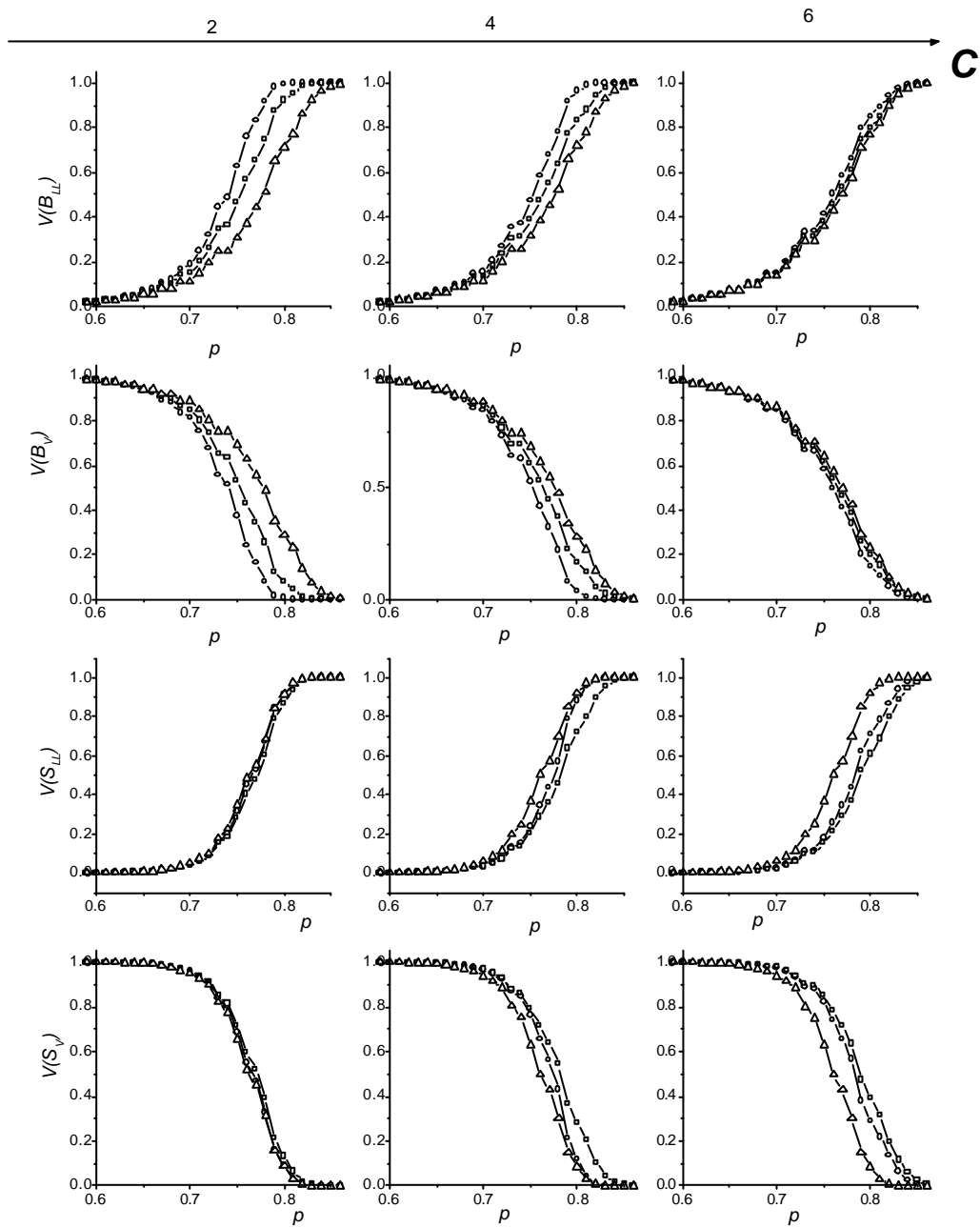
Gráficos 35. parámetros puntuales relativos al volumen, para la condensación, en redes correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2- f , en rojo los de la 3- f , en azul los de la 4- f , en verde los de la 5- f y en café los de la 6- f .



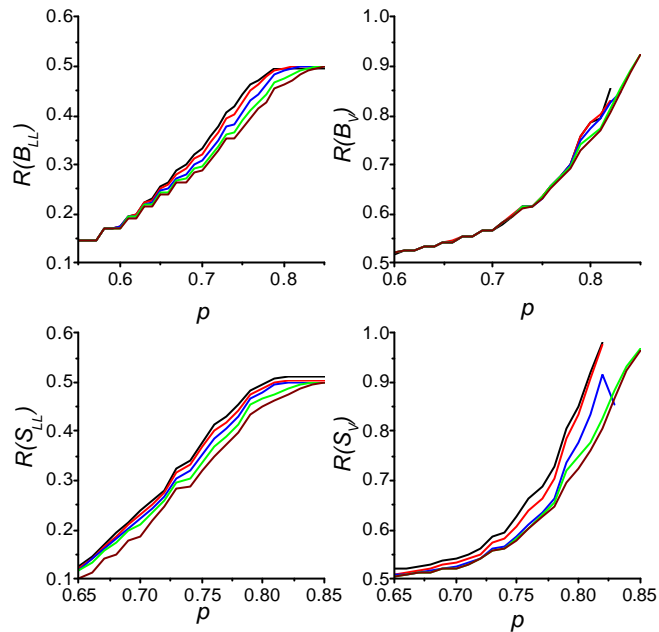
Gráficos 36. parámetros puntuales relativos al volumen, para la condensación, en redes correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2- h , en rojo los de la 3- h , en azul los de la 4- h y en verde los de la 5- h .



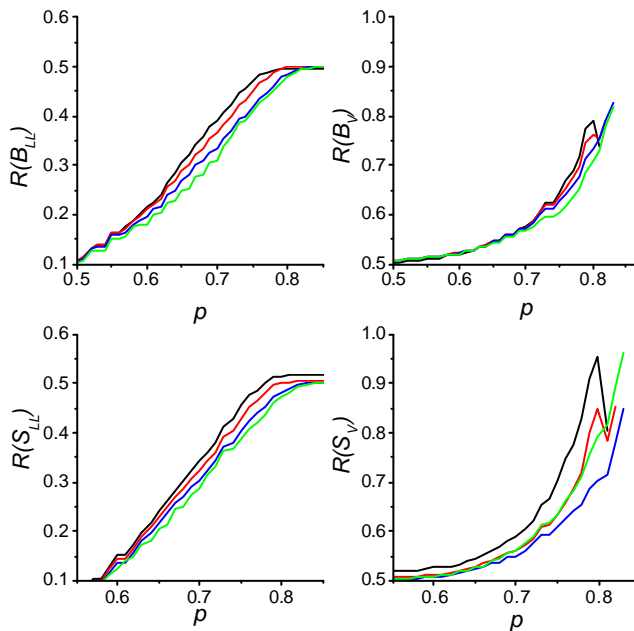
Gráficos 37. parámetros puntuales relativos al volumen, para la condensación, en redes correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2- i , en rojo los de la 3- i y en azul los de la 4- i .



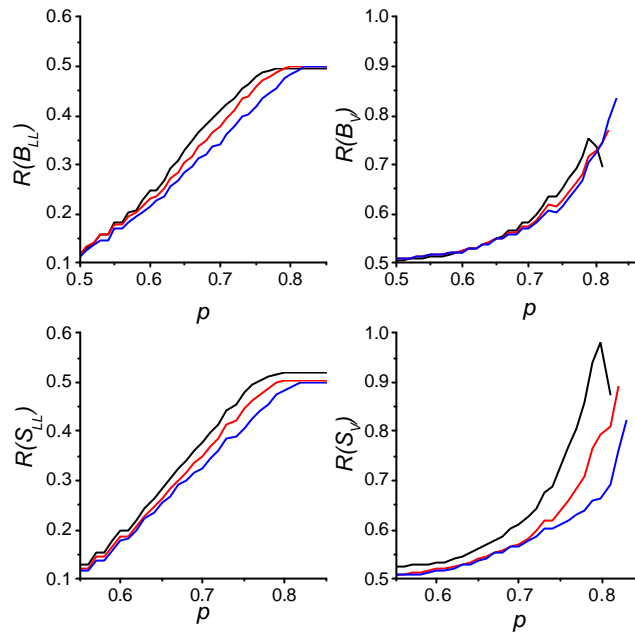
Gráficos 38. Valores de $V(S_{LL})$, $V(S_V)$, $V(B_{LL})$ y $V(B_V)$, para la condensación, en función de la presión relativa en las redes tipo f . Las líneas unidas por círculos representan a la red, los cuadrados a los CM y los triángulos a los ENI .



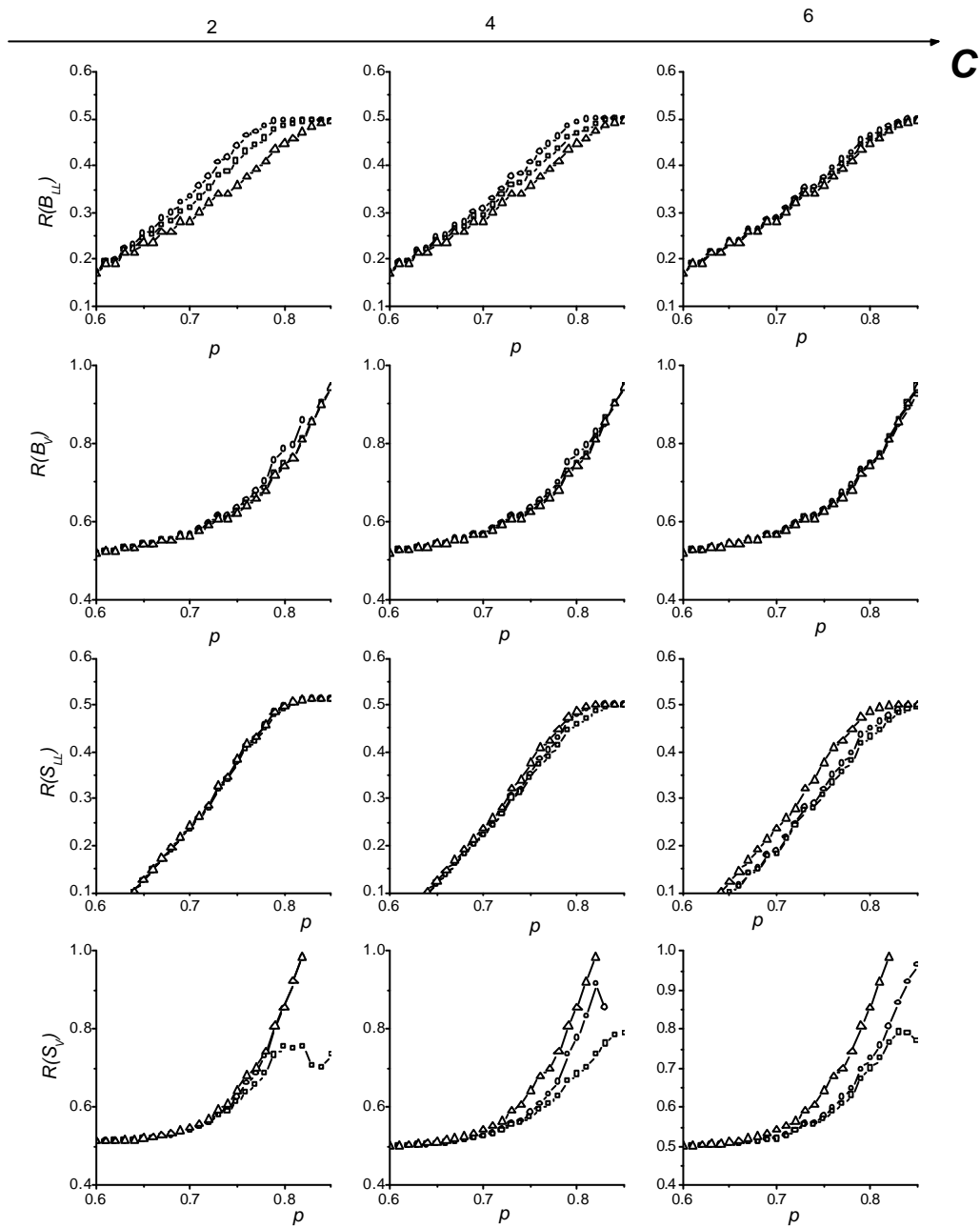
Gráficos 39. parámetros puntuales relativos al tamaño, para la condensación, en redes correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2-*f*, en rojo los de la 3-*f*, en azul los de la 4-*f*, en verde los de la 5-*f* y en café los de la 6-*f*.



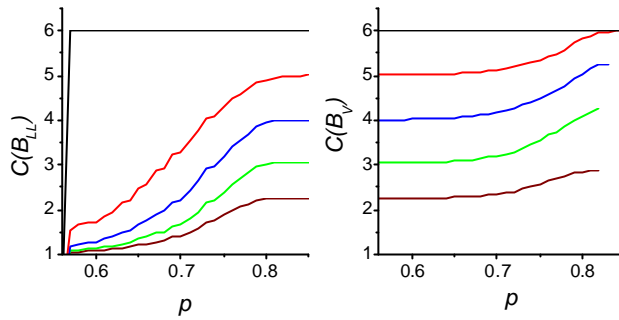
Gráficos 40. parámetros puntuales relativos al tamaño, para la condensación, en redes correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2-*h*, en rojo los de la 3-*h*, en azul los de la 4-*h* y en verde los de la 5-*h*.



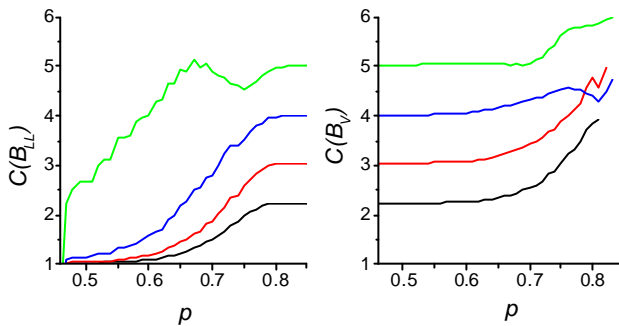
Gráficos 41. parámetros puntuales relativos al tamaño, para la condensación, en redes correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2- i , en rojo los de la 3- i y en azul los de la 4- i .



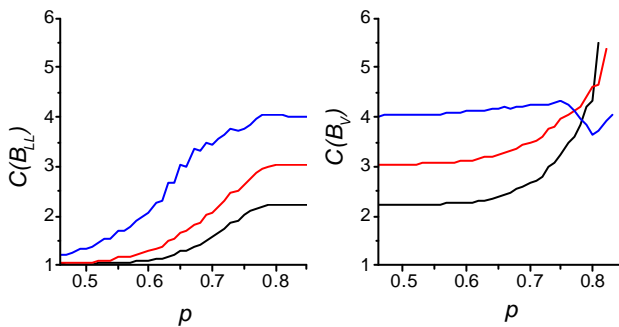
Gráficos 42. Valores de $R(S_{LL})$, $R(S_V)$, $R(B_{LL})$ y $R(B_V)$, para la condensación, en función de la presión relativa en las redes tipo f . Las líneas unidas por círculos representan a la red, los cuadrados a los CM y los triángulos a los ENI .



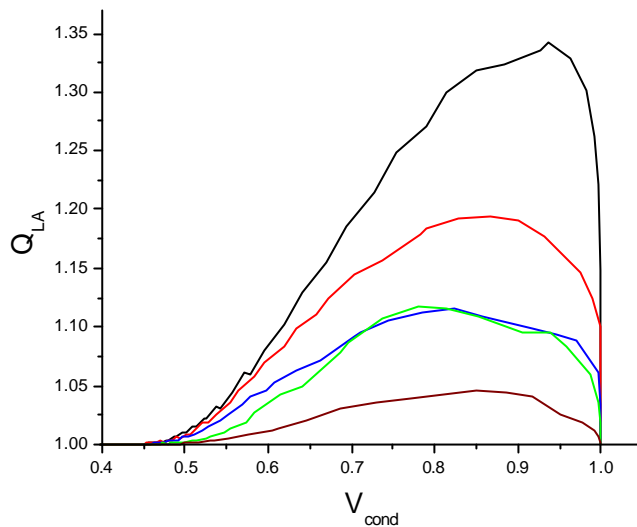
Gráficoos 43. parámetros puntuales relativos a la conectividad, para la condensación, en redes correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2-*f*, en rojo los de la 3-*f*, en azul los de la 4-*f*, en verde los de la 5-*f* y en café los de la 6-*f*.



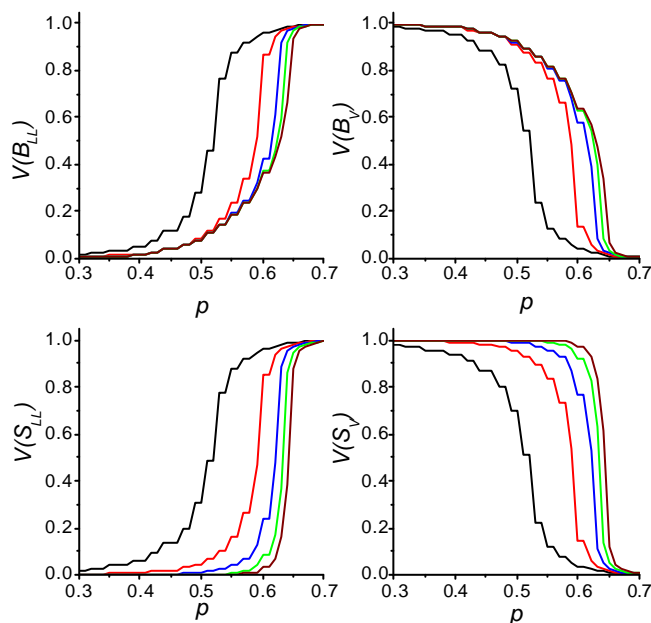
Gráficoos 44. parámetros puntuales relativos a la conectividad, para la condensación, en redes correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2-*h*, en rojo los de la 3-*h*, en azul los de la 4-*h* y en verde los de la 5-*h*.



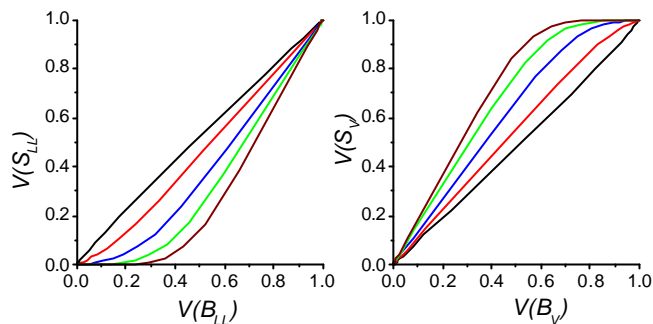
Gráficoos 45. parámetros puntuales relativos a la conectividad, para la condensación, en redes correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2-*i*, en rojo los de la 3-*i* y en azul los de la 4-*i*.



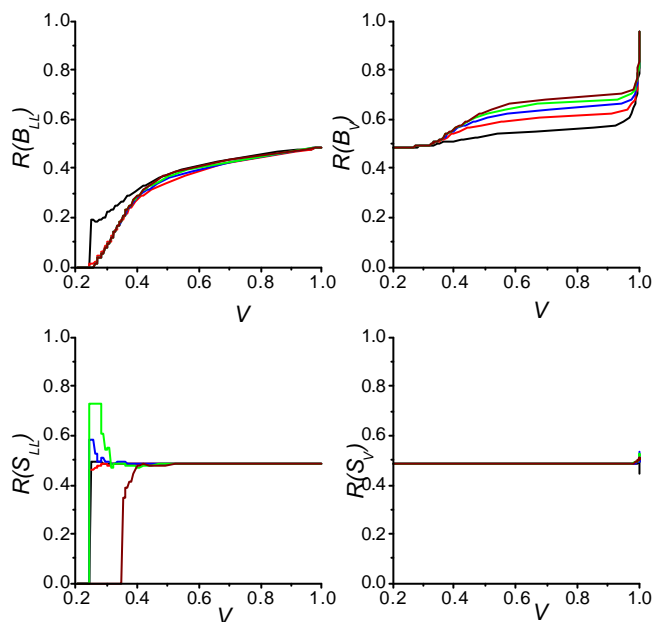
Gráficos 46. Valores de Q_{LA} en función del volumen de condensado en las con máxima correlación (ver tabla 4.1). En color negro se muestran los valores para $\bar{C}=2$ (2- k), en rojo $\bar{C}=3$ (3- j), en azul $\bar{C}=4$ (4- i), en verde $\bar{C}=5$ (5- h) y en café $\bar{C}=6$ (6- f).



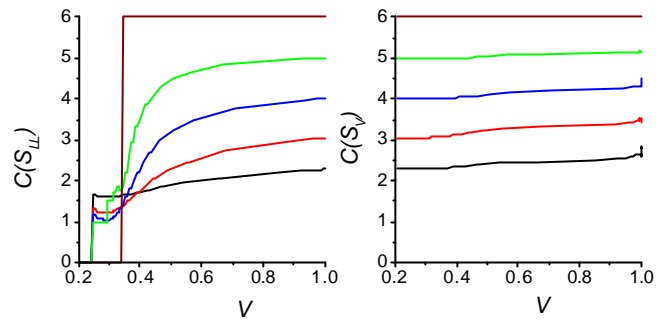
Gráficos 47. Valores de $V(S_{LL})$, $V(S_V)$, $V(B_{LL})$ y $V(B_V)$ durante la evaporación, para redes no correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2- a , en rojo los de la 3- a , en azul los de la 4- a , en verde los de la 5- a y en café los de la 6- a .



Gráficos 48. Valores de $V(S_{LL})$ en función de $V(B_{LL})$ y de $V(S_V)$ en función de $V(B_V)$, durante la evaporación, para redes no correlacionadas. En color negro se representan los valores de la red 2- a , en rojo los de la 3- a , en azul los de la 4- a , en verde los de la 5- a y en café los de la 6- a .



Gráficos 49. Valores de $R(S_{LL})$, $R(S_V)$, $R(B_{LL})$ y $R(B_V)$ durante la evaporación, para redes no correlacionadas en función del volumen de condensado en las redes. En color negro se representan los valores de la red 2- a , en rojo los de la 3- a , en azul los de la 4- a , en verde los de la 5- a y en café los de la 6- a .



Gráficos 50. Valores de $C(S_{LL})$ y $C(S_V)$, durante la evaporación, para redes no correlacionadas en función del volumen de condensado en las redes. En color negro se representan los valores de la red 2-*a*, en rojo los de la 3-*a*, en azul los de la 4-*a*, en verde los de la 5-*a* y en café los de la 6-*a*.

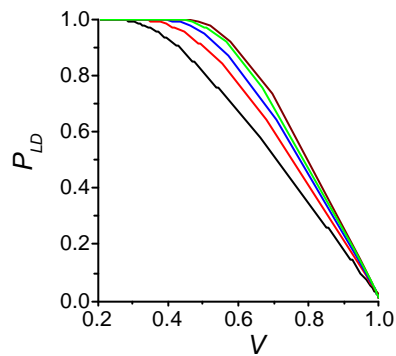
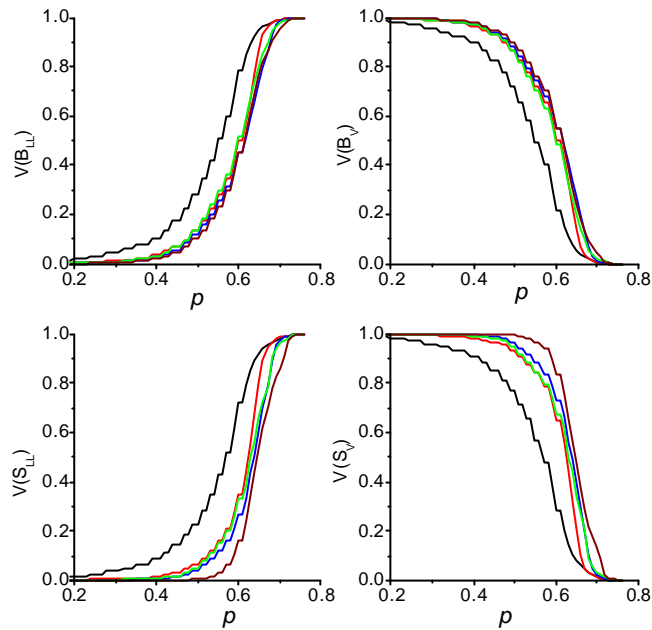
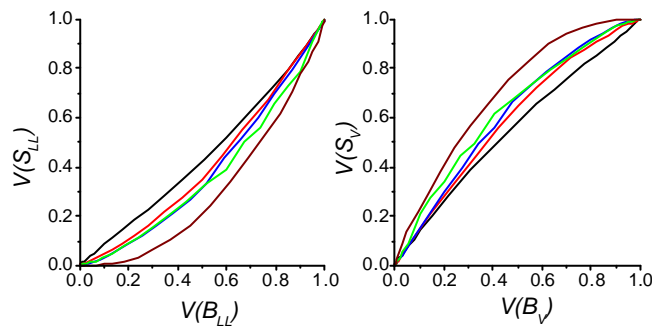


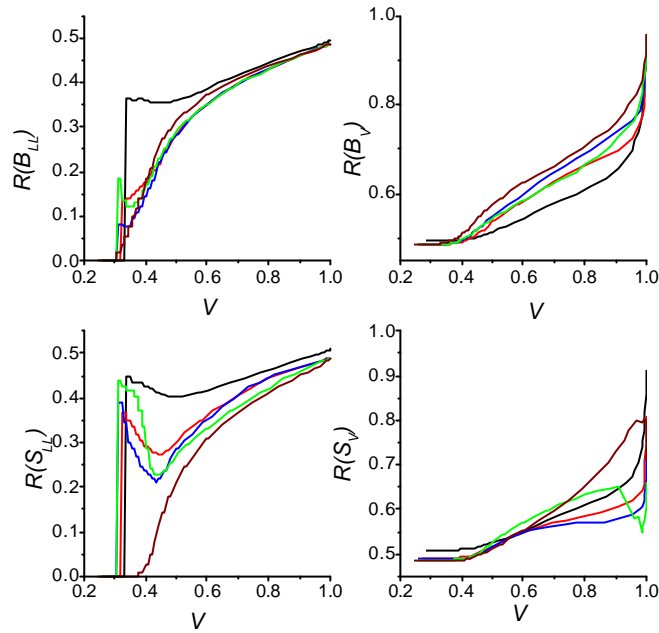
Gráfico 51. Valores de P_{LD} , durante la evaporación, para redes no correlacionadas en función del volumen de condensado en las redes. En color negro se representan los valores de la red 2-*a*, en rojo los de la 3-*a*, en azul los de la 4-*a*, en verde los de la 5-*a* y en café los de la 6-*a*.



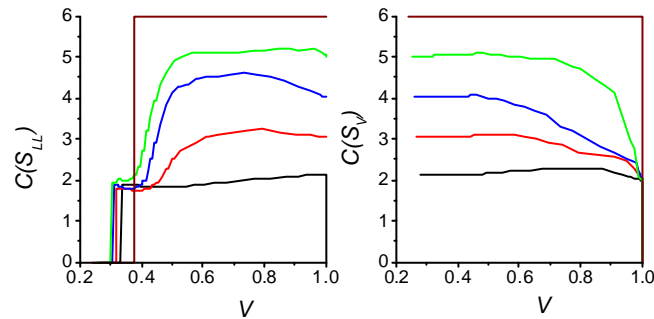
Gráficos 52. Valores de $V(S_{LL})$, $V(S_V)$, $V(B_{LL})$ y $V(B_V)$ durante la evaporación, para redes altamente correlacionadas en función de la presión relativa. En color negro se representan los valores de la red 2- k , en rojo los de la 3- j , en azul los de la 4- i , en verde los de la 5- h y en café los de la 6- f .



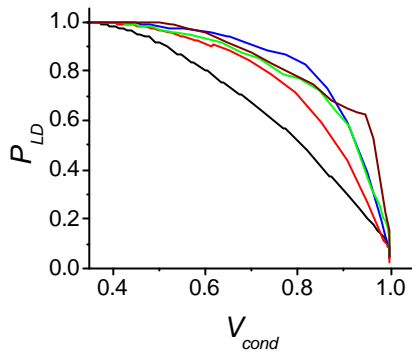
Gráficos 53. Valores de $V(S_{LL})$ en función de $V(B_{LL})$ y de $V(S_V)$ en función de $V(B_V)$, durante la evaporación, para redes altamente correlacionadas. En color negro se representan los valores de la red 2- k , en rojo los de la 3- j , en azul los de la 4- i , en verde los de la 5- h y en café los de la 6- f .



Gráficos 54. Valores de $R(S_{LL})$, $R(S_V)$, $R(B_{LL})$ y $R(B_V)$ durante la evaporación, para redes altamente correlacionadas en función del volumen de condensado. En color negro se representan los valores de la red 2- k , en rojo los de la 3- j , en azul los de la 4- i , en verde los de la 5- h y en café los de la 6- f .



Gráficos 55. Valores de $C(S_{LL})$ y $C(S_V)$ durante la evaporación, para redes altamente correlacionadas en función del volumen de condensado. En color negro se representan los valores de la red 2- k , en rojo los de la 3- j , en azul los de la 4- i , en verde los de la 5- h y en café los de la 6- f .



Gráficos 56. Valores de P_{LD} durante la evaporación, para redes altamente correlacionadas en función del volumen de condensado. En color negro se representan los valores de la red 2- k , en rojo los de la 3- j , en azul los de la 4- i , en verde los de la 5- h y en café los de la 6- f .

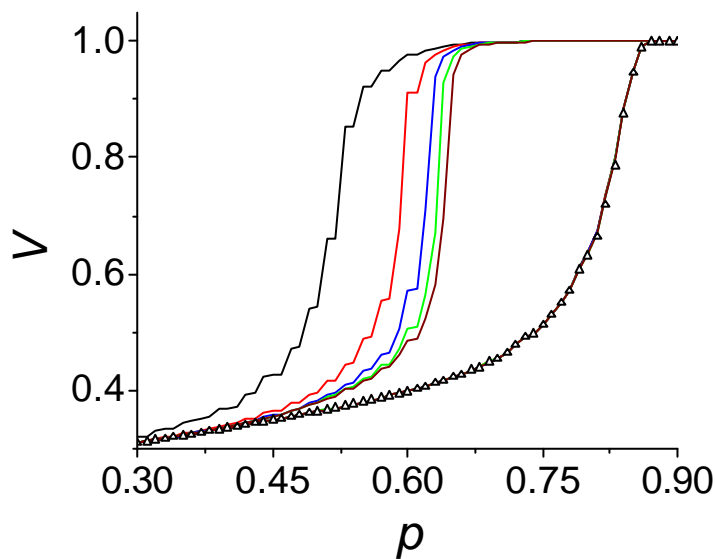


Gráfico 57. Isotermas de adsorción de redes no correlacionadas con los mismos valores de F_B y F_S y diferentes valores de \bar{C} . En color negro se representa la red 2- a ; en rojo, la 3- a ; en azul, la 4- a ; en verde, la 5- a ; en café, la 6- a ; y con triángulos los ENI . Puede observarse como todas las curvas límites ascendentes coinciden y como las curvas límites descendentes se separan en función del valor de \bar{C} .

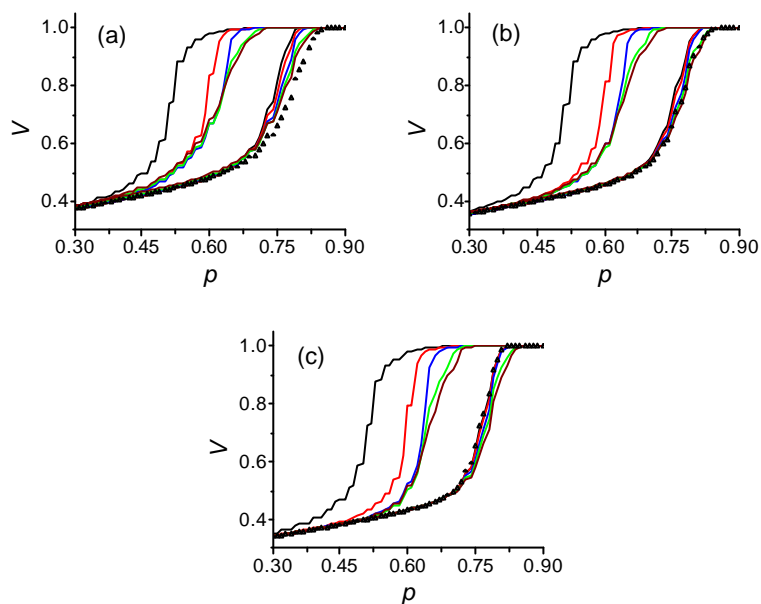


Gráfico 58. Isothermas de adsorción de redes correlacionadas con los mismos valores de F_B y F_S y diferentes valores de \bar{C} . En color negro se representa la red 2- f ; en rojo, la 3- f ; en azul, la 4- f ; en verde, la 5- f ; en café, la 6- f ; y con triángulos los ENI . (a) Isothermas normalizadas al volumen de los enlaces. (b) Isothermas con 50% en volumen de sitios y de enlaces. (c) Isothermas normalizadas con el volumen de los sitios.

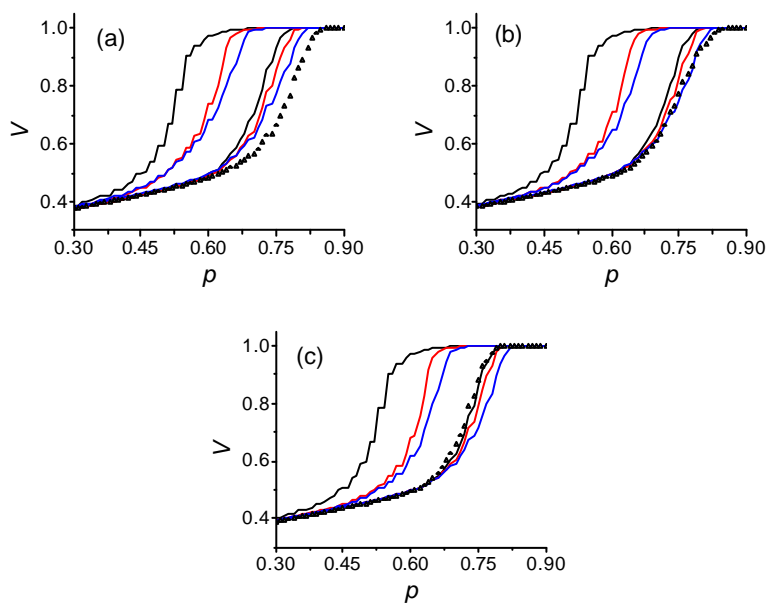
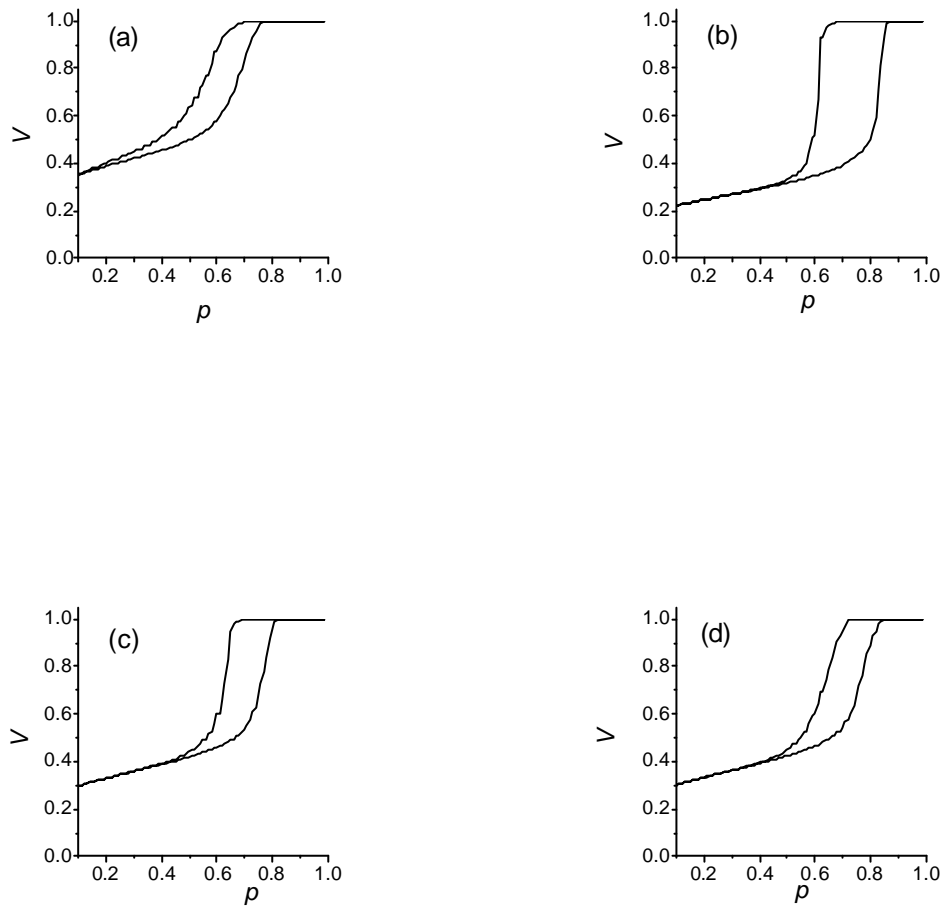


Gráfico 59. Isotermas de adsorción de redes correlacionadas con los mismos valores de F_B y F_S y diferentes valores de \bar{C} . En color negro se representa la red 2- i ; en rojo, la 3- i ; en azul, la 4- i ; y con triángulos los ENI . (a) Isotermas normalizadas al volumen de los enlaces. (b) Isotermas con 50% en volumen de sitios y de enlaces. (c) Isotermas normalizadas con el volumen de los sitios.



Gráficos 60. Isotermas en diferentes tipos de redes. (a) extrema correlación y mínima conectividad (red 2- k). (b) sin correlación y conectividad intermedia (red 4- a). (c) intermedia correlación y conectividad (red 4- f). (d) extrema correlación y conectividad (red 6- f).

V RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE SORCIÓN DE NITRÓGENO: PARTE 2: BARRIDOS PRIMARIOS

En este último capítulo se presentan y discuten los resultados correspondientes a los barridos primarios ascendentes y descendentes de la sorción de N_2 a 77 K en las redes construidas. Se pretende presentar y discutir las características cualitativas de los barridos cuando dos efectos estructuralizan las redes: la correlación y la conectividad. Por otra parte se evalúan los factores de llenado asistido en los barridos primarios ascendentes, Q_{PA} y su relación con los correspondientes valores hallados en las curvas límites ascendentes de Q_{LA} así como los valores de los factores de bloqueo en los barridos primarios descendentes y su relación con los valores correspondientes a las curvas límites descendentes.

V.1 Redes estudiadas

Se presentan los resultados correspondientes únicamente a la familia de $s=8$, tomando dos tipos de estructuras, no correlacionadas (tabla 5.1) y correlacionadas (tabla 5.2).

\bar{R}_S (Å)	\bar{R}_B (Å)	\bar{C}	Ω	Tipo
80	32	2	0	I
80	32	4	0	II
80	32	6	0	III

Tabla 5.1. Características de las redes de baja correlación.

\bar{R}_S (Å)	\bar{R}_B (Å)	\bar{C}	Ω	Tipo
34	32	2	0.33	IV
43	32	4	0.31	V
52	32	6	0.14	VI

Tabla 5.2. Características de las redes con alta correlación.

V.2 Ecuaciones para el factor de bloqueo en un barrido primario descendente

Hay que tomar en cuenta que un aspecto importante que define las características de este tipo de barridos es el punto de inversión, el cual es el punto sobre la curva límite ascendente donde la presión es reducida e inicia el barrido. La presión en ese punto se denota como p^* . En ese punto el volumen de condensado en la red es $V_{LA}^R(0, p^*)$: El factor de bloqueo evaluado a la presión p y volumen V , sobre el barrido primario descendente se define como:

$$P_{BD}(p^*, p, V) = \frac{V_{LA}^R(0, p^*) - V_{LA}^R(0, p^*, p)}{V_{BD}^M(p^*, p)} \quad (73)$$

donde $V_{LA}^R(0, p^*)$ es el volumen de condensado en la red en el punto de inversión; $V_{LA}^R(0, p^*, p)$ es el volumen de condensado en la red a la presión p en el barrido; y $V_{LA}^M(p^*, p)$ es el volumen

de condensado que hubiera evaporado en los *CM*, desde p^* hasta p . Lógicamente se tiene que $p^* > p$.

V.3 Ecuaciones para el factor de llenado asistido en un barrido primario ascendente

Nuevamente hay que tomar en cuenta el punto de inversión a la presión p^* , que es punto en donde la presión aumenta de valor sobre la curva límite descendente. Cualquier valor de presión p , sobre el barrido primario ascendente será siempre mayor a p^* y cualquier valor de volumen V , será siempre mayor al volumen V^* . El factor de llenado asistido evaluado a la presión p y volumen V sobre un barrido primario ascendente se define como:

$$Q_{BA}(p^*, p, V) = \frac{V_{BA}^R(p^*, p)}{V_{BA}^M(p^*, p)} \quad (74)$$

donde $V_{BA}^R(p^*, p)$ es el volumen de condensado vuelto adsorber en la red desde p^* hasta p ; y $V_{BA}^M(p^*, p)$ es el volumen de condensado que hubiera sido llenado en los *CM* desde p^* hasta p .

V.4 Resultados

V.4.1 Barridos

Se determinaron barridos primarios ascendentes y descendentes en cada una de las redes de las tablas 5.1 y 5.2, usando el algoritmo señalado en el capítulo II. Se obtuvo un juego completo de barridos en cada red que pudieran cubrir diversas zonas de las curvas límite. Los resultados se presentan en los gráficos 61 y 62. El gráfico 61 corresponde a las redes de la tabla 5.1 y el 62 a las redes de la tabla 5.2.

V.4.2 Factores de bloqueo y de llenado asistido

Se calcularon los factores de bloqueo para las curvas límites descendentes y los barridos primarios descendentes en cada una de las isoterms presentadas en los dos gráficos anteriores. Los resultados se presentan en los gráficos 63 (redes no correlacionadas) y 64 (redes altamente correlacionadas). Además, se calcularon también los factores de llenado asistido en las curvas límites ascendentes y barridos primarios ascendentes correspondientes a las isoterms de redes altamente correlacionadas. Los resultados se presentan en los gráficos 65. No se presentan esos mismos resultados para las redes no correlacionadas, debido a que como se vio en el capítulo anterior, los valores de Q_{LA} son prácticamente constantes e iguales a la unidad.

V.5 Discusión

V.5.1 Barridos descendentes

Interesantes características presentan el aspecto de los barridos. Resulta clara una diferencia cualitativa entre los barridos correspondientes a redes correlacionadas y no correlacionadas. Los barridos de las redes no correlacionadas poseen una pendiente mayor a los encontrados en las redes correlacionadas. En los barridos descendentes de las redes no correlacionadas se puede distinguir claramente una rodilla correspondiente sin lugar a dudas a un umbral de precolación; en tanto que en las redes correlacionadas la forma de la rodilla no se encuentra tan bien definida.

Por otra parte se distingue también una diferencia dentro de los barridos descendentes de las redes correlacionadas. Consiste en que a medida que aumentan los valores de \bar{C} la posición de la rodilla tiende a coincidir en mayor medida con las curvas límites descendentes; y a medida que los valores de \bar{C} disminuyen los barridos comienzan a desorber sustancialmente en puntos cercanos a las curvas límites ascendentes. El efecto anterior se puede apreciar visualmente en las isotermas del siguiente modo: Cuando $\bar{C}=2$ casi todos los barridos no poseen una rodilla y poseen una pendiente positiva en casi todos los valores de p , sin duda alguna esto se relaciona con la ocurrencia inmediata de evaporación capilar a partir de p^* ; sólo los barridos ubicados a valores elevados de p poseen una rodilla bien definida, sin duda alguna por el umbral de precolación resultante de la gran cantidad de elementos llenos de condensado capilar. En el otro extremo se tiene el caso de $\bar{C}=6$, en esos barridos se distinguen dos zonas, una de muy baja pendiente y otra con valores de pendiente mucho mayor y coincidente con los valores de las curvas límites descendentes. En la zona de baja pendiente toman lugar preferentemente procesos de adelgazamiento de la capa adsorbida en las redes y casi nula evaporación capilar; y en las zonas de gran pendiente, toman lugar preferentemente evaporación capilar. Como es de esperar en los barridos situados a valores elevados de p^* , la pendiente de la primer zona es mucho menor que las correspondientes a los barridos de valores bajos de p^* .

V.5.2 Barridos ascendentes

Nuevamente se encuentran características diferentes entre los barridos de las redes correlacionadas y no correlacionadas. En las redes no correlacionadas la condensación capilar toma lugar en puntos casi coincidentes con las curvas límites ascendentes. Este comportamiento puede explicarse tomando en cuenta que el vaciado de las redes no correlacionadas es drástico y verificado en un intervalo de valores de p menores al caso correlacionado. De esta forma, en puntos de las curvas límites descendentes situados por debajo del umbral de precolación (rodilla) gran cantidad de elementos se encuentran vacíos. Siendo así, el llenado de gran cantidad de los sitios tomará lugar cuando la presión relativa corresponda a su tamaño y cuando hallan llenado sus C enlaces (punto casi coincidente con el valor de p en la curva límite ascendente al mismo valor de V en p^*)

En las redes correlacionadas se observa también ese comportamiento, pero varía dependiendo del valor de \bar{C} . A medida que disminuyen los valores de \bar{C} , la condensación capilar toma lugar apreciablemente a valores de p con valores cada vez más cercanos a los valores de p^* ; y cuando los valores de \bar{C} son elevados, la condensación capilar toma lugar apreciablemente en valores de p cada vez más cercanos a los valores de p de las curvas límites ascendentes con los mismos valores de V en p^* . Lo anterior puede entenderse tomando en cuenta que cuando se tienen valores de $\bar{C}=2$ los efectos de llenado asistido son máximos, esto implica que en los barridos una gran cantidad de enlaces podrán llenar a los valores de p correspondientes a sus tamaños; los barridos no coinciden en general con las curvas límites ascendentes, debido a que en esta última gran cantidad de sitios llenan a valores de p mayores a los correspondientes a su tamaño, debido a los efectos de llenado retrasado. Por su parte, cuando $\bar{C}=6$ gran cantidad de sitios, por los valores elevados de C y bajos valores de \bar{B}_A y valores elevados de \bar{S}_{RT} , llenarán hasta que posean $C-1$ enlaces llenos, esto tomará lugar prácticamente cuando se halla coincidido con la curva límite ascendente.

V.5.3 Factores de llenado asistido

Los valores de Q indican como se había visto en capítulo anterior, que dependen del valor de \bar{C} . Los valores de Q_{BA} dependen de los valores de V en p^* . A medida que disminuyan esos valores de V , los valores de Q_{BA} aumentarán también. Sin duda alguna esto se relaciona con el hecho de que menores valores de V se tiene una mayor cantidad de enlaces vacíos, los cuales pueden llenar asistidamente.

V.5.4 Factores de bloqueo

El examen de los valores de P resulta muy interesante. Se nota una diferencia cualitativa entre los valores encontrados entre las redes correlacionadas y no correlacionadas. Cuando se tiene nula correlación los valores de los barridos coinciden con los encontrados en las curvas límites descendentes¹⁴. Cuando se tiene alta correlación, los valores de los barridos divergen de los valores de las curvas límite descendentes, dependiendo del valor de \bar{C} : a menores valores de \bar{C} , la coincidencia es mayor y a valores elevados de \bar{C} la divergencia es mayor.

Las características de las redes no correlacionadas indican un hecho muy importante: que los valores de P dependen en gran medida de los valores de V y no de su distribución en el espacio o de los tamaños de los elementos llenos. Esto puede entenderse si se toma en cuenta: primero, que los tamaños de los elementos llenos tanto en ambas curvas límites (ascendente y descendente) poseen un tamaño igual a los valores medios, tal y como se vio en el capítulo anterior; y segundo, que la mayoría de los sitios inician su llenado en las curvas límites ascendentes, cuando casi todos los sitios han llenado. Lo anterior implica que en las curvas límites ascendentes se encontrarán en todo momento del llenado de sitios, clusters formados por elementos llenos de gran tamaño, verificándose así en los barridos descendentes un proceso percolativo local, determinado por el valor de \bar{C} de la red en cuestión.

Las características de las redes correlacionadas indican que los valores de P dependen de la distribución de los valores de V en la red y de los tamaños y conectividades de los elementos llenos.

¹⁴ Los valores de P_{BD} no coinciden con P_{LD} a valores de V cercanos a los puntos de inversión. Sin embargo, esas zonas corresponden a un intervalo de valores de V mucho muy pequeño, teniéndose una coincidencia entre los valores de P_{BD} y P_{LD} en casi todos los intervalos de valores de V .

V.6 Gráficos

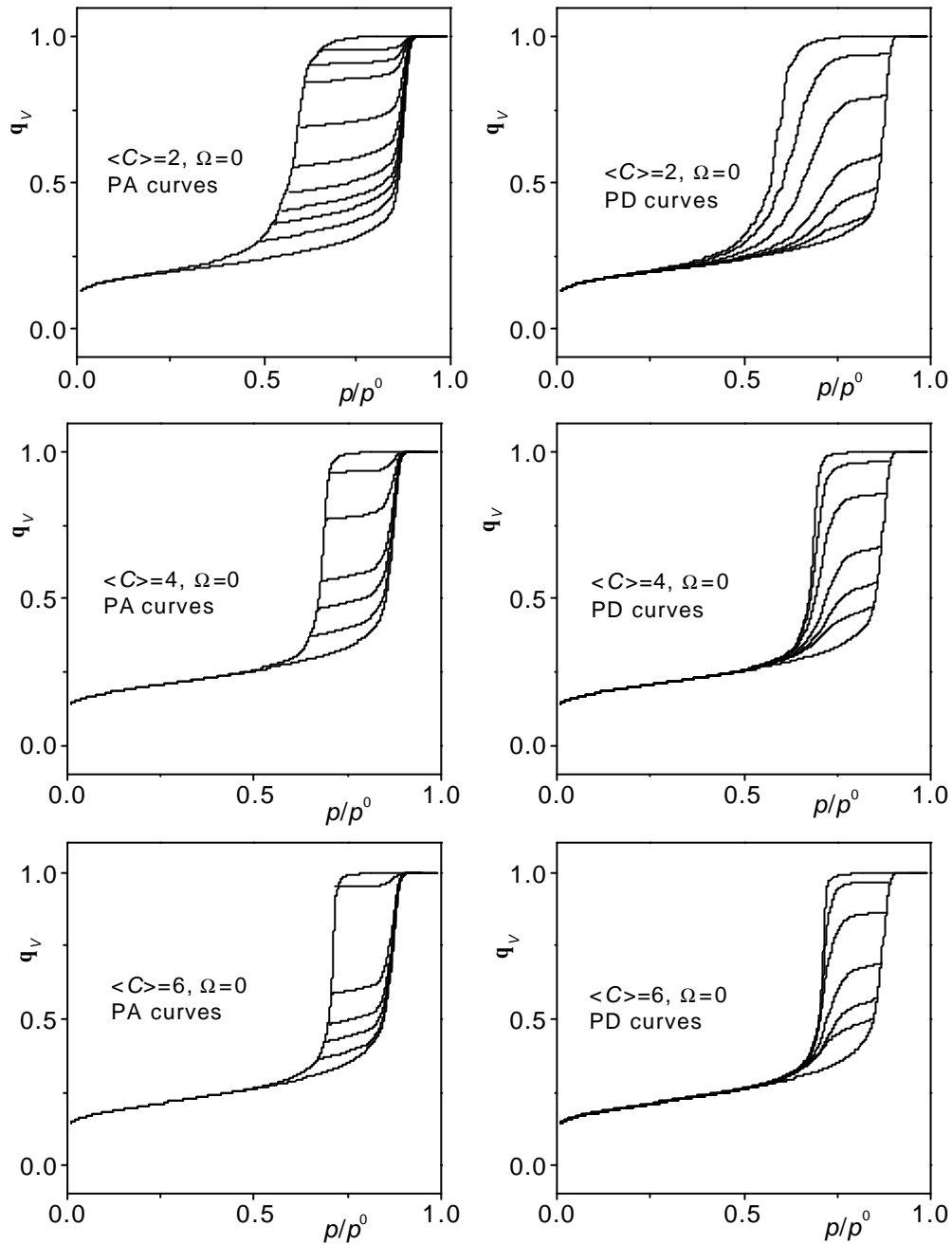


Figure 1. N_2 sorption isotherms at 77 K on type I, 3-D porous networks. Boundary, primary ascending and primary descending scanning curves are shown. \bar{C} is labelled as $\langle C \rangle$ in the plots.

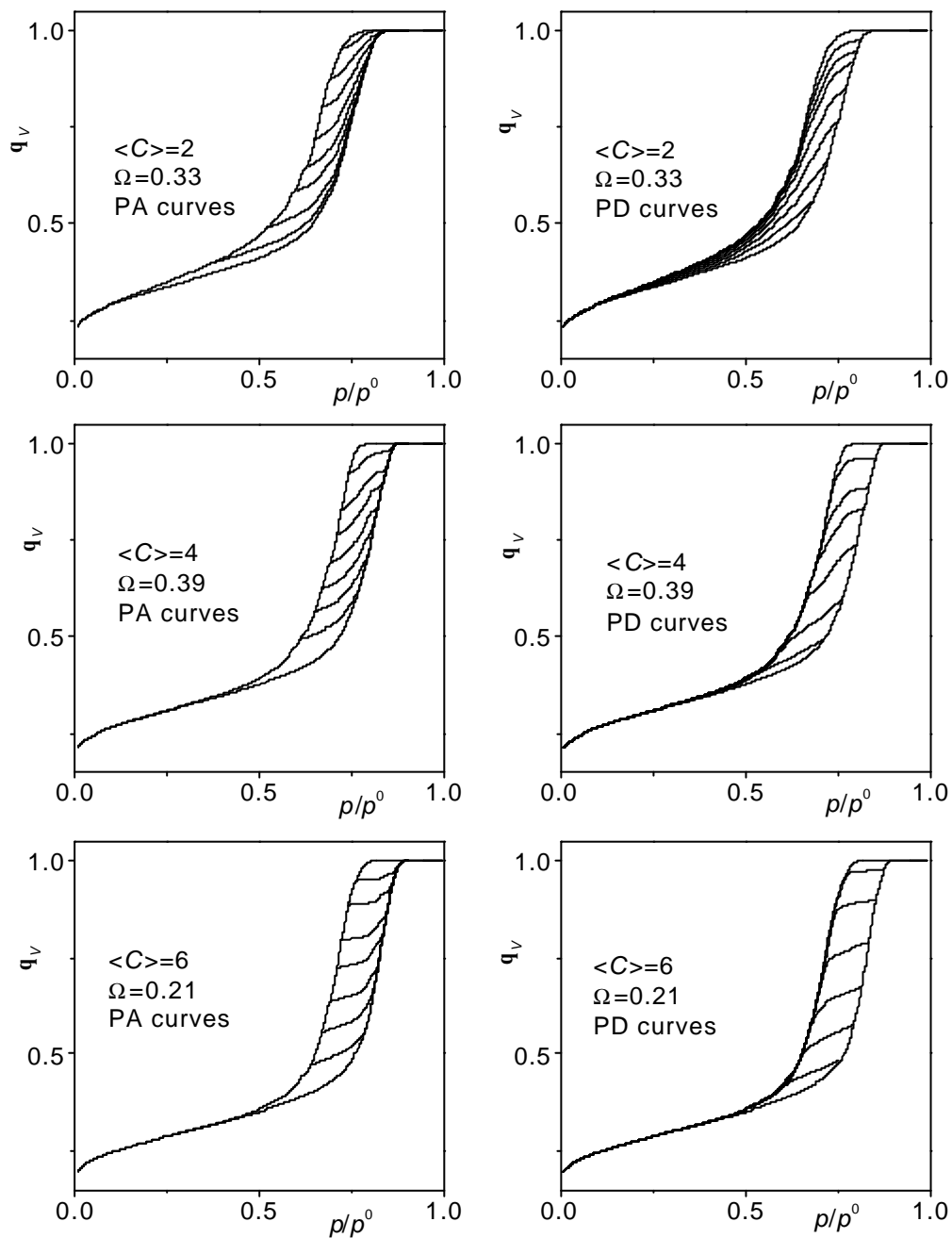


Figure 2. N_2 sorption isotherms at 77 K on type IV, 3-D porous networks. Boundary, primary ascending and primary descending scanning curves are shown. \bar{C} is labelled as $\langle C \rangle$ in the plots.

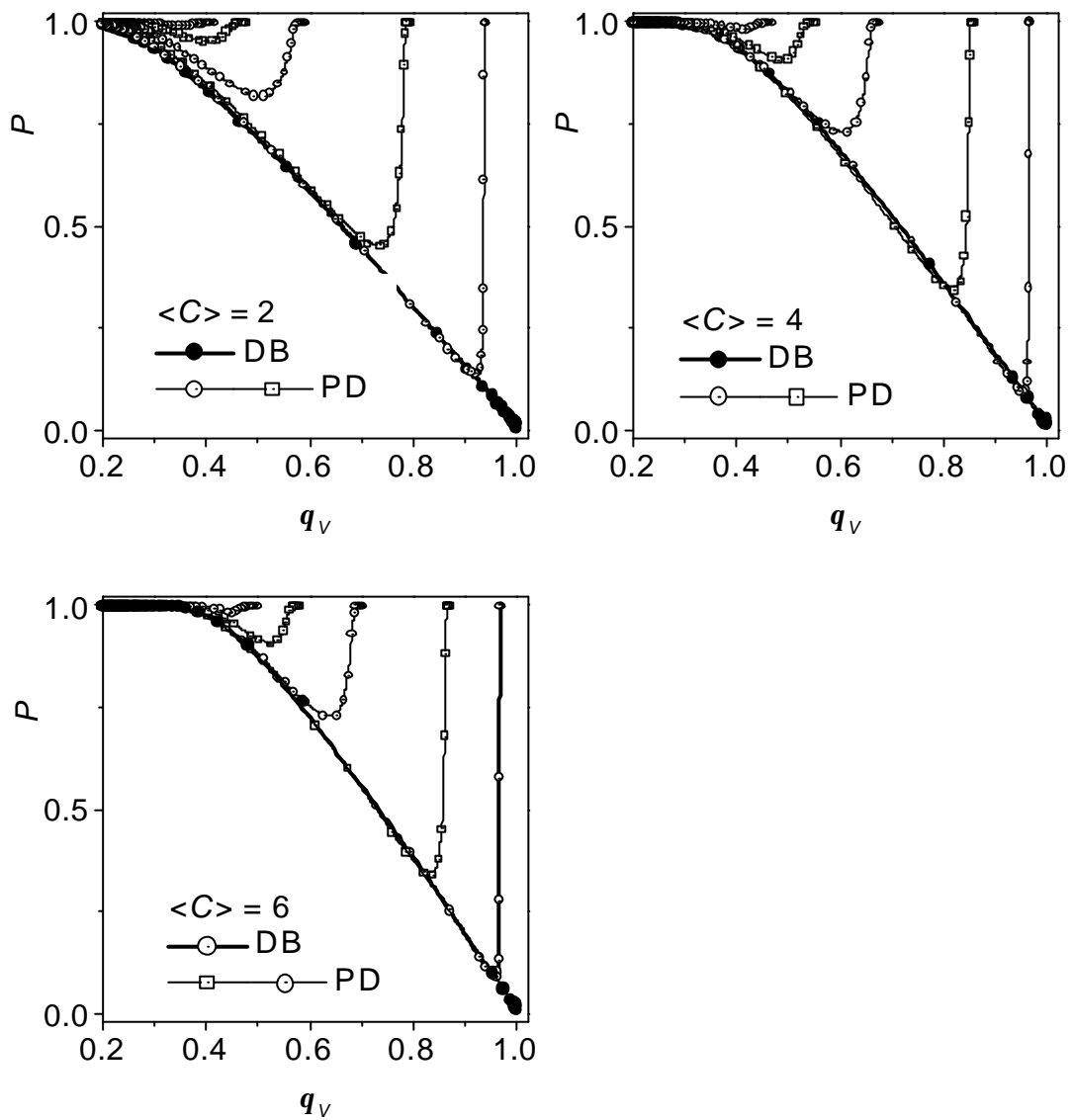


Figure 4. Pore-blocking factors for descending boundary (DB) and primary desorption (PD) scanning processes on heterogeneous type I ($\Omega = 0$) networks. \bar{C} is labelled as $\langle C \rangle$ in the plots.

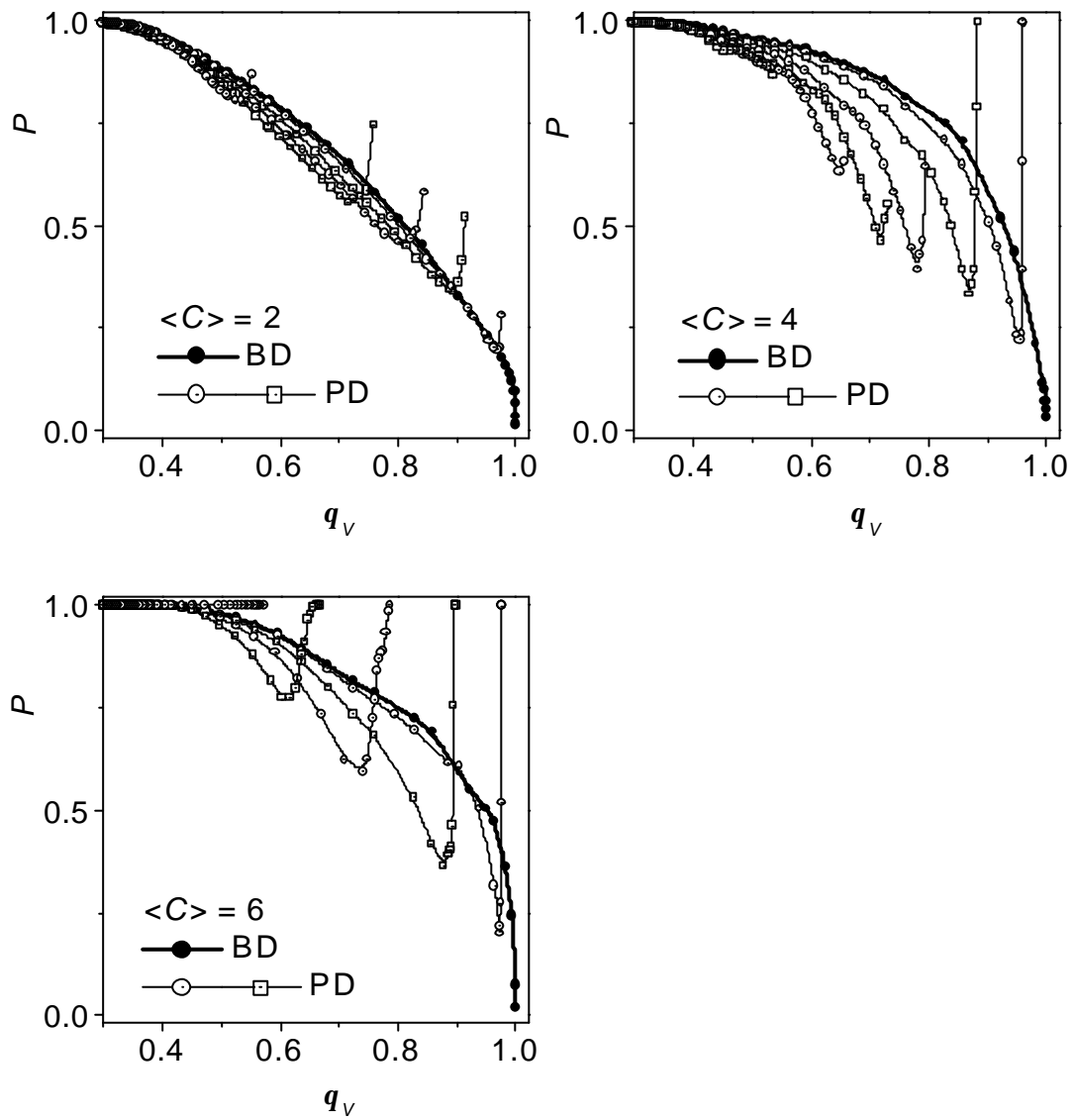


Figure 5. Pore-blocking factors for descending boundary (DB) and primary desorption (PD) scanning processes carried out on heterogeneous type IV ($\Omega > 0$) networks. \bar{C} is labelled as $\langle C \rangle$ in the plots.

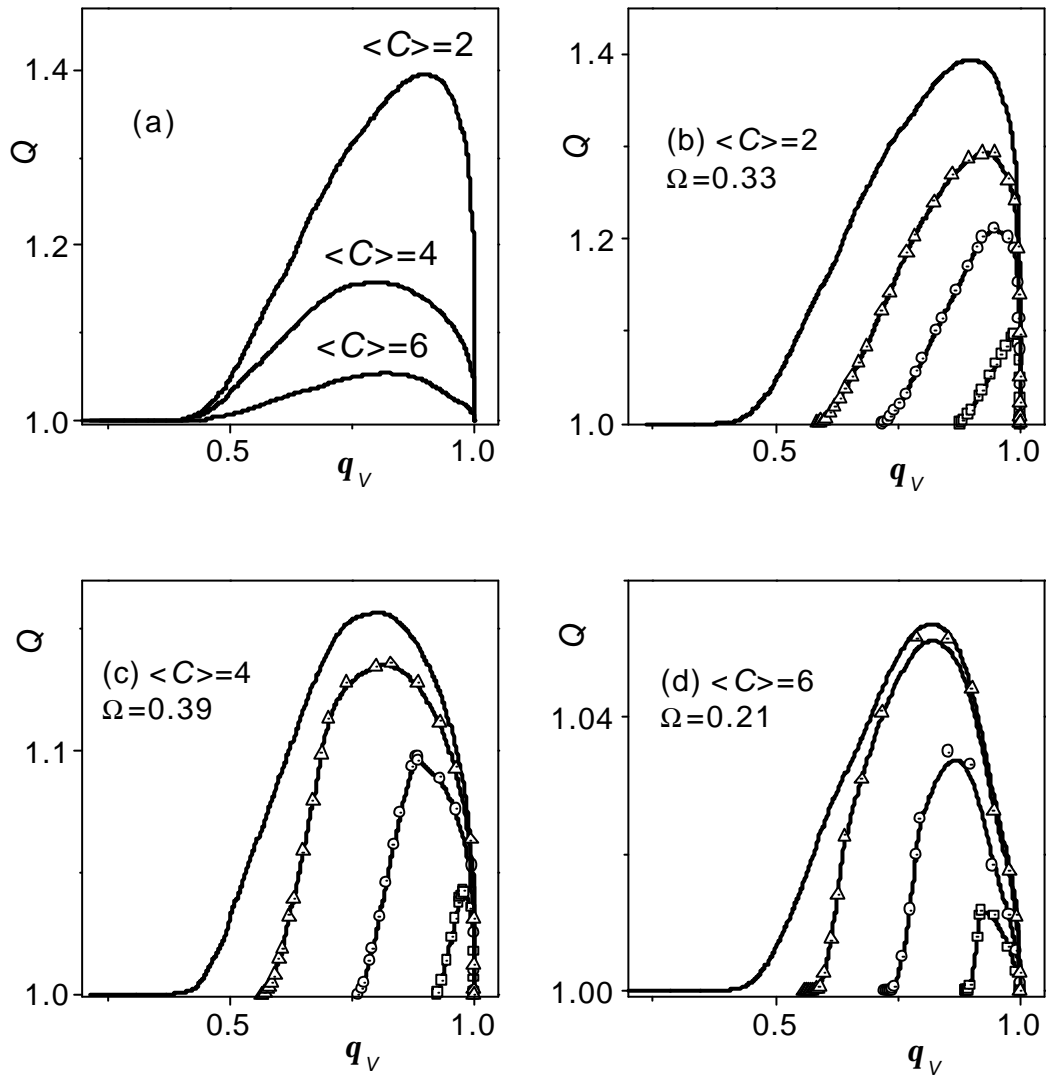


Figure 6. Pore-assisting factors Q calculated for ascending boundary (AB) and primary ascending (PA) scanning curves for type IV porous networks. \bar{C} is labelled as $\langle C \rangle$ in the plots.

VI CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

Los resultados encontrados en este trabajo permiten establecer las siguientes conclusiones generales:

1. La correlación y los valores de conectividad promedio de un medio mesoporoso pueden determinar en gran medida las características topológicas: A valores elevados de correlación los poros se segregan preferentemente en dos zonas: una formada por poros con baja conectividad y otra formada por poros de elevada conectividad. La relación numérica que mantengan esas dos grandes zonas dependerá del valor de conectividad promedio. A su vez, los poros se segregan en zonas formadas por elementos de tamaño similar.
2. Las características topológicas de un medio mesoporoso influyen en gran medida las formas de los loops de histeresis. A valores elevados de conectividad promedio y alta correlación las curvas límites ascendentes se desplazan a valores mayores de presión. A valores bajos de conectividad promedio y alta correlación las curvas límites descendentes se desplazan a valores menores de presión. Las curvas límites descendentes se extienden a mayores intervalos de presión en presencia de alta correlación y los umbrales de percolación se desplazan a valores mayores de presión relativa.
3. Las características topológicas también influyen sobre la forma de los barridos ascendentes y descendentes dentro de un loop de histeresis. Estas características dependen enormemente de las interacciones entre poros durante los procesos de condensación capilar y de los efectos de bloqueo de poros durante la evaporación capilar.

Asimismo, se pueden establecer las siguientes perspectivas

1. Este trabajo provee un marco conceptual a partir del cual pueden inferirse las características topológicas de un medio mesoporoso analizando la forma de los loops de histeresis y los barridos de las isotermas de Nitrógeno a 77K.
2. Los resultados facilitan el camino para resolver uno de los aspectos clave en el análisis de la textura de medios mesoporosos: la determinación exacta de las distribuciones de tamaño de poro y otros parámetros como la conectividad. Todos los resultados de este trabajo pueden clarificar puntos importantes al momento de interpretar parámetros texturales calculados con los métodos utilizados hoy en día.
3. Finalmente, provee una herramienta sin duda alguna importante para caracterizar topologías de medios porosos: factores de bloqueo. Uno de los trabajos a futuro será el desarrollo de métodos para su cálculo.

VII REFERENCIAS

- 1) M. M. Dubinin *Zhur Phys. Chem.* **1960**, 34, 959
- 2) M. M. Dubinin *Chem. Rev.* **1960**, 60
- 3) W. M. Meier & D. H. Olson “*Atlas of Zeolite structure types*”, Butterworths, London, **1988**
- 4) N. Chen, T. Degan & C. Smith *Molecular Transport and Reaction in Zeolites*, VCH: New York, **1994**, 223
- 5) I. V. Mitchell *Pillared Layered Structures: Current Trends and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **1990**
- 6) T. J. Pinnavaia *Science* **1983**, 220, 365
- 7) M. E. Landis, B. A. Aufdembrink, P. Chu, I. D. Johnson, G.W. Kirker, M. K. Rubin *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3189
- 8) J. P. Nicoud *Science* **1994**, 263, 636
- 9) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli & J. S. Beck *Nature* **1992**, 359, 710
- 10) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W Che, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins & J. L. Schlenker *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834
- 11) B. M. W. Trapnell in *Catalysis*, Rheinhold Publ. Corp: New York, 1955, 3, 1
- 12) H. A. Cheney, S. H. McAllister, E. N. Fountain, J. Anderson & W. H. Peterson *Ind. Eng. Chem.* **1950**, 42, 2580
- 13) F. Rodríguez-Reinoso *Carbon* **1998**, 36, 159
- 14) B. K. Arumugam & P. C. Wankat *Adsorption* **1998**, 4, 345
- 15) M. Nemati & C. Webb *J. Chem. Technol. Biot.* **1999**, 74, 562
- 16) A. Oberlin In *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker: New York, **1990**, Vol. 22
- 17) R. C. Bansal, J.-B. Donnet & F. Stoeckli in *Active Carbon*, Marcel Dekker: New York, **1976**
- 18) C. J. Brinker & G.W. Scherer “*Sol-Gel Science*” Academic: New York, **1990**
- 19) S. J. Gregg & K. S. W. Sing *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic: London, **1982**
- 20) F. Wang & S. Li *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1598
- 21) P. Pfeifer *Langmuir* **1991**, 7, 2833
- 22) A. V. Neimark *Z. Phys. Chem.* **1994**, 187, 265
- 23) N. A. Seaton *Chem. Eng. Sci.* **1991**, 46, 1895
- 24) H. Liu, L. Zhang & N. A. Seaton *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, 4393
- 25) H. Liu & N. A. Seaton *Chem. Eng. Sci.* **1994**, 49, 1869
- 26) D. H: Everett & W. I. Whitton *Trans. Faraday Soc.* **1952**, 48, 749
- 27) D. H: Everett & F. W. Smith *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 187
- 28) D. H. Everett *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 1077
- 29) D. H. Everett *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 1551
- 30) J. A. Enderby *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 835
- 31) J. A. Enderby *Trans. Faraday Soc.* **1956**, 52, 106
- 32) D. Stauffer & A. Aharony “*Introduction to Percolation Theory*” Taylor & Francis **1994**

- 33) G. Mason *Proc. R. Soc. London A* **1983**, 390, 47
- 34) G. Mason *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 95, 277
- 35) G. Mason *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 88, 36
- 36) A. V. Neimark *Colloid J.* **1984**, 46, 813
- 37) A. V. Neimark “Percolation theory of capillary hysteresis phenomena and its application for characterization of porous solids” in *studies in surface science and catalysis Characterization of Porous Solids II (COPS II)* Elsevier, Amsterdam, **1991**, 62, 67
- 38) M. Parlar & Y. C. Yortsos *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 132, 425
- 39) M. Parlar & Y. C. Yortsos *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 124, 162
- 40) K. L. Murray, N. A. Seaton & M. A. Day *Langmuir* **1998**, 14, 4953
- 41) K. L. Murray, N. A. Seaton & M. A. Day *Langmuir*, **1999**, 15, 6728
- 42) K. L. Murray, N. A. Seaton *Langmuir*, **1999**, 15, 8155
- 43) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol & T. Siemieniowska *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57, 603
- 44) E. P. Barrett, L. G. Joyner & P. H. Halenda *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73,373
- 45) R. W. Cranston & F. A. Inkley *Advances in catalysis*; New York & London, **1957**, 9, 143
- 46) S. Brunauer, R. Sh. Mikhail & E. E. Bodor *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, 24,451
- 47) V. Mayagoitia & I. Kornhauser “Capillary Processes in Porous Networks: I. Models of Porous Structures” in *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*, Arrowsmith, Bristol, **1985**, p. 15
- 48) G. N. Constantinides & A. C. Payatakes *Chem. Eng. Comm.* 1989, 81, 55
- 49) V. Mayagoitia “The five types of porous structures and their hysteresis loops” in *studies in surface science and catalysis Characterization of Porous Solids II (COPS II)* Elsevier, Amsterdam, **1991**, 62, 51
- 50) G. Zgrablich, S. Mendioroz, L. Daza, J. Pajares, V. Mayagoitia, F. Rojas & W. C. Conner *Langmuir* **1991**, 7, 779
- 51) C. D. Tsakiroglou & A. C. Payatakes *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 146, 479
- 52) C. D. Tsakiroglou & A. C. Payatakes *Adv. Water Res.* **2000**, 23, 773
- 53) R. J. Faccio, G. Zgrablich, & V. Mayagoitia *J. Phys. C: Condens. Matter* **1993**, 5, 1823
- 54) A. M. Vidales R J. Faccio J. L. Riccardo E. N. Miranda & G. Zgrablich *Physica A* **1995**, 218, 19
- 55) A. M. Vidales, R. J. Faccio & G. Zgrablich *Langmuir* **1995**, 11, 1178
- 56) A. J. Ramírez-Cuesta, R. J. Faccio & J. L. Riccardo *Phys. Rev. E* **1998**, 57, 735
- 57) A. M. Vidales, R. H. López & G. Zgrablich *Langmuir* **1999**, 15, 5703
- 58) R. J. Faccio, A. M. Vidales, G. Zgrablich & V. P. Zhdanov *Langmuir* **1993**, 2499
- 59) J. Salles, J. F. Thovert & P. M. Adler “Transports in reconstructed porous media” in *Characterization of Porous Solids III (COPS-III)*, Elsevier, **1994**, 87, 211
- 60) P. M. Adler, C. G. Jacquin & J. A. Quiblier *Int. J. Multiphase Flow* **1990**, 16, 691
- 61) A. Adrover & M. Giona *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 5010
- 62) A. P. Roberts *Phys. Rev. E* **1997**, 56, 3203
- 63) A. P. Roberts *Phys. Rev. E* **1997**, 55, 1286
- 64) A. Adrover & M. Giona *Chem. Eng. J.* **1996**, 64, 7
- 65) A. Adrover & M. Giona *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 4993
- 66) K. Binder & D. W. Heerman “Monte Carlo Simulation in Statistical Physics”, Springer-Verlag, **1992**

- 67) M. P. Allen & D. J. Tildesley *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press: New York, **1987**
- 68) D. Frenkel B. Smith *Understanding Molecular Simulation*, Academic: New York, **1996**
- 69) J. M. D. MacElroy & K. Raghavan *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 2068
- 70) R. D. Kaminsky & P. A. Monson *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 2936
- 71) K. S. Page & Monson P. A. Monson *Phys. Rev. E* **1996**, 54, R29
- 72) K. S. Page & P. A. Monson *Phys. Rev. E* **1996**, 54, 6557
- 73) L. Sarkisov, K. S. Page & P. A. Monson in “*Molecular Modeling of Fluid Phase Equilibrium in Disordered Porous Materials*”, Fundamentals of Adsorption 6, Elsevier, **1998**, p. 847
- 74) L. Sarkisov & P. A. Monson *Langmuir* **2000**, 16, 9857
- 75) L. D. Gelb & K. E. Gubbins *Langmuir*, **1998**, 14, 2097
- 76) L. D. Gelb & K. E. Gubbins *Langmuir*, **1999**, 15, 305
- 77) K. T. Thomson & K. E. Gubbins *Langmuir*, **2000**, 16, 5761
- 78) V. Mayagoitia, F. Rojas & I. Kornhauser *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1985**, 81, 2931
- 79) V. Mayagoitia, M. J. Cruz & F. Rojas *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, 85, 2071
- 80) V. Mayagoitia, F. Rojas, V. D. Pereyra & G. Zgrablich *Surface Sci.* 1989, 221, 394
- 81) V. Mayagoitia, A. Domínguez & F. Rojas *J. Non-Crystalline Solids*, 1992 147&148, 183
- 82) V. Mayagoitia, F. Rojas & I. Kornhauser *J. Sol-Gel Sci. Technology*, 1994, 2, 259
- 83) G. B. Kuznetsova, V. Mayagoitia & I. Kornhauser *Intern. J. Polymeric Mater.* **1993**, 19, 19
- 84) A. J. Ramírez-Cuesta, S. Cordero, F. Rojas, R. J. Faccio & J. L. Riccardo *J. Porous Materials*, **2001**, 8, 61
- 85) V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich, R. J. Faccio, B. Gilot & C. Guiglion *Langmuir*, **1996**, 12, 211
- 86) J. L. Riccardo, W. A. Steele, A. J. Ramírez-Cuesta & G. Zgrablich *Langmuir*, **1997**, 13, 1064
- 87) M. J. Cruz, V. Mayagoitia & F. Rojas *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85, 2079
- 88) V. Mayagoitia, M. J. Cruz, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich & V. Pereyra *Gas Sep. Purif.* **1992**, 6, 35
- 89) V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser & H. Pérez-Aguilar *Langmuir*, **1997**, 13, 1327
- 90) R. H. López, A. M. Vidales & G. Zgrablich *Langmuir*, 2000, 16, 3441
- 91) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth & A. H. Teller *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 1087
- 92) E. Kierlik, M. L. Rosinberg, G. Tarjus & P. Viot *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1201
- 93) D. H. Everett & J. M. Haynes *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, 38, 125
- 94) Y. Morioka & J. Kobayashi *J. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 2, 157
- 95) V. Mayagoitia, F. Rojas & I. Kornhauser *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, 84, 785
- 96) W. D. Harkins & G. Jura *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 66
- 97) G. Halsey *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 931
- 98) P. I. Ravikovitch, S. C. Ó Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth, K. K. Unger *Langmuir* **1995**, 11, 4765

- 99) A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, M. Grün, F. Schüth, K. K. Unger *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 207, 159
- 100) S. Cordero “*Tesis de Maestría en Química*”, Universidad Autónoma Metropolitana, **1998**
- 101) J. L. Ricardo, V. Pereyra, G. Zgrablich, F. Rojas, V. Mayagoitia & I. Kornhauser *Langmuir* **1993**, 9, 2730
- 102) A. Adrover, M. Giona & M. Giustiniani *Langmuir* **1996**, 12, 4272
- 103) V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, E. Ancona, G. Zgrablich & R. J. Faccio *Langmuir* **1996**, 12, 207
- 104) A. J. Ramírez-Cuesta, S. Cordero, F. Rojas, R. J. Faccio & J. L. Riccardo *J. Porous Materials*, **2001**
- 105) D. H. Everett in “*The Solid-Gas Interface*”, Vol. 2. E. A. Flood, New York, **1967**, p. 1055