

TESIS QUE PRESENTA
ISAAC KORNHAUSER STRAUS
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
1989

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

INTRODUCCION

PARTE BIBLIOGRAFICA

1. GENERALIDADES SOBRE LOS PROCESOS CAPILARES

1.1 Definición y ocurrencia

1.2 Requisitos físicos

1.2.1 Trabajo realizado durante un proceso capilar

1.2.2 Condiciones de equilibrio

1.2.2.1 Equilibrio de Laplace

1.2.2.2 Equilibrio de Kelvin

1.2.2.3 Criterios de estabilidad para algunos casos

1.2.2.4 Procesos capilares en algunos sistemas reales

1.3 Efectos característicos

1.4 Modelos de red porosa

1.4.1 Métodos de estudio

1.4.1.1 Analíticos (Probabilísticos)

1.4.1.2 Digitales (Monte-Carlo)

PARTE TEORICA

2. INTERACCIONES DE REDES POROSAS EN PROCESOS ASCENDENTES DURANTE LA CONDENSACION CAPILAR

2.1 Modelo de la red porosa

2.2 Configuraciones de los meniscos

2.3 Efecto de interacción de dominios durante la condensación capilar en redes

2.4 Puntualizaciones

3. COMPLEXIONES DE DOMINIOS EN LA CONDENSACION CAPILAR: CURVA LIMITE ASCENDENTE

3.1 Ocurrencia de la condensación capilar

3.2 Ecuaciones generales para la condensación capilar

3.2.1 Tratamiento para los sitios

3.2.2 Tratamiento para los enlaces

3.3 Clasificación de las estructuras porosas

3.4 Ecuaciones particulares y tipos típicos de comportamiento

3.4.1 Tratamiento general para el translape cero

3.4.1.1 Tipo I

3.4.1.2 Tipo II

3.4.1.3 Tipo III

3.4.1.4 Tipo IV

3.4.1.5 Tipo V

3.5 Puntualizaciones

4. CURVA LIMITE DESCENDENTE Y BARRIDO

4.1 Características de las distintas clasificaciones de las estructuras porosas

4.2 Curva limite descendente

4.2.1 Ecuaciones generales

4.2.1.1 Tratamiento para los sitios

4.2.1.2 Tratamiento para los enlaces

4.2.2 Ecuaciones particulares y tipos típicos de comportamiento

4.2.2.1 Translape cero

4.2.2.2 Tipo IV

4.2.2.3 Tipo V

4.2.3 Evaporación

4.3 Curvas de barrido primario ascendente

4.3.1 Ecuaciones generales

4.3.1.1 Tratamiento para los sitios

4.3.1.2 Tratamiento para los enlaces

4.3.2 Ecuaciones particulares y tipos típicos de comportamiento

4.3.2.1 Tratamiento general para el translape cero

4.3.2.2 Tipo I

4.3.2.3 Tipo II

4.3.2.4 Tipo III

4.3.2.5 Tipo IV

4.3.2.6 Tipo V

4.3.3 Procesos primarios de barrido ascendente

4.4 Curvas primarias de barrido descendente

- 4.4.1 Ecuaciones generales
 - 4.4.1.1 Tratamiento para los sitios
 - 4.4.1.2 Tratamiento para los enlaces
- 4.4.2 Ecuaciones particulares y tipos típicos de comportamiento
 - 4.4.2.1 Tratamiento general para el traslape cero
 - 4.4.2.2 Tipo IV
 - 4.4.2.3 Tipo V
- 4.4.3 Procesos de barrido primario descendente

4.5 Complejiones de dominios

ANALISIS DE LA ESTRUCTURA POROSA

5. DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES POROSOS A PARTIR DE DATOS DE ADSORCION

5.1 Estructura de los medios mesoporosos

5.2 Determinación de la textura

5.2.1 Tipo I

5.2.1.1 Análisis de la curva límite ascendente

5.2.1.2 Análisis de la curva límite descendente

5.2.2 Tipo III

5.2.2.1 Análisis de la curva límite ascendente

5.2.2.2 Análisis de la curva límite descendente

5.2.3 Tipo V

5.2.3.1 Análisis de la curva límite ascendente

5.2.3.2 Análisis de la curva límite descendente

5.3 Puntualizaciones

CONCLUSIONES

FIGURAS

REFERENCIAS

INTRODUCCION

En esta tesis se pretende desarrollar una descripción del comportamiento de un fluido durante los procesos capilares de condensación y evaporación, en un medio poroso descrito convenientemente.

Las ideas siguen la línea de pensamiento del Profesor Douglas H Everett (Ref. 1), expuesta detalladamente en el año 1967. A él se debe la Teoría de los Dominios Independientes. Sin embargo los fenómenos a tratar exhiben un comportamiento fuertemente interdependiente, y esta característica constituye el motivo central del presente trabajo.

En contraste con los tratamientos de percolación que múltiples autores introducen exclusivamente para seguir el curso de la evaporación capilar, se ha descubierto que la interacción ocurre también fuertemente durante la condensación y aún la red porosa misma se estructura cooperativamente.

La primera manifestación de interdependencia radica en los tamaños de los elementos que constituyen la red porosa. Barker en 1958 (Ref. 2), señaló: "in actual systems there must be a correlation between pore sizes and throat sizes if only because a large throat cannot lead out of a small pore". Este aspecto ha sido desarrollado cuantitativamente en trabajos anteriores (Refs. 3 y 4). Las consecuencias de esta correlación de tamaños en los procesos capilares son tratadas en esta tesis.

El tratamiento general es complejo; se trató de simplificar para algunas situaciones especiales (sin perder la rigurosidad), y de esta manera se llegó a una clasificación de las estructuras porosas en cinco tipos con base en las posiciones relativas y traslape de las distribuciones de tamaños de sitios y enlaces.

después trata de explicarla en términos de la estructura porosa, la clasificación que aquí se presenta toma un camino inverso: analiza los mecanismos de condensación y evaporación capilar y finalmente llega a formas características de los ciclos límite.

Los modelos que han propuesto autores diversos sólo son válidos como tipos extremos de este tratamiento.

La tesis consta de las siguientes partes:

- Una parte bibliográfica en la que se analizan los procesos capilares de manera general, su definición, ocurrencia, efectos característicos y los modelos de red donde ocurren dichos procesos. Se omitieron los procesos de formación de los materiales porosos debido a que ya fueron revisados con anterioridad (Ref.3).

- Una parte teórica en la que se presenta un modelo probabilístico que describe apropiadamente la estructura porosa en la que ocurren los procesos capilares de condensación y evaporación.

En seguida se considera un efecto de interacción de dominios en procesos de condensación que se presenta en estructuras cuyo traslape de distribuciones de tamaños de sitios y enlaces se aproxima a uno. Esto pone de manifiesto la importancia del traslape en la descripción de los procesos capilares.

Finalmente se presentan expresiones generales para la ocurrencia de la condensación y evaporación capilar en medios descritos convenientemente. El considerar posiciones relativas y traslapes de las distribuciones de tamaños de sitios y enlaces permite simplificar expresiones y clasificar las curvas de histéresis.

- Una última parte en que se propone un método de análisis de la estructura porosa a partir de datos de histéresis de adsorción, que permitan obtener las dobles distribuciones de los elementos alternados de la red para que a partir de ellas se puedan estimar las propiedades texturales.

El director de esta tesis es el Profesor Dr. Vicente Mayagoitia, Jefe del Área de Fisicoquímica de Superficies. Agradezco ampliamente el

apoyo otorgado por el Conacyt a través del Programa de fortalecimiento al posgrado nacional y por la SEP (Proyecto C.88-01-0084).

1. GENERALIDADES SOBRE LOS PROCESOS CAPILARES

1.1 DEFINICION Y OCURRENCIA

Los fenómenos asociados con la tensión superficial se consideran bajo el título general de capilaridad, aún cuando no estén realmente implicados tubos capilares (Ref. 6). Los fenómenos capilares tienen un papel predominante en la determinación de las propiedades de los medios porosos cuando interaccionan con fluidos (Ref 7).

Se denomina sistema capilar a aquel en que las superficies que separan a las fases juegan un papel importante al determinarse el estado fisicoquímico del sistema. En los sistemas capilares, el equilibrio mecánico además de estar gobernado (como todo sistema fisicoquímico) por factores tales como la presión hidrostática y la atracción gravitacional, también lo está con fuerzas asociadas con la tensión superficial. En el equilibrio fisicoquímico se deben considerar cambios en las fronteras de las fases (Ref. 8).

El medio poroso puede visualizarse como una red interconectada de dos clases de elementos alternados: sitios y enlaces. A los volúmenes huecos delimitados por estrecheces o mínimos en la sección transversal se les denominarán "sitios" y a las estrecheces, cada una de ellas comunicando dos sitios, se les llamarán "enlaces". Ambos términos han sido sugeridos por Doe y Haynes (Ref. 9).

En cada elemento de la red hay una confrontación de fuerzas. Para su estudio, no debe considerarse como un continuo, sino como un conjunto de entidades discretas.

Los fluidos alojados en el medio están sometidos a diversos tipos de fuerzas que condicionan su comportamiento: gravitatorias, de cohesión, capilares, adhesivas, adsorptivas, sortivas, etc. El acoplamiento de dichas fuerzas puede generar una gran variedad de conductas, que es esencial en diversas aplicaciones. Sin embargo, éstas

se deben sobre todo a las fuerzas capilares.

Un proceso capilar se define como aquel en el cual dos o más fluidos o fases compiten por la posesión del espacio poroso, cuando las fuerzas porosas son dominantes.

Algunas aplicaciones de los procesos capilares son: en la hidrología y en la humectación de suelos, en los yacimientos petroleros (recuperación secundaria del petróleo); donde las fuerzas acopladas son las gravitacionales y las capilares; secado de diversos materiales, procesos de separación, purificación y recuperación de disolventes, electrodos porosos de las celdas de combustible, determinación de textura de adsorbentes, porosimetría de mercurio, coalescedores, etc.

Los tipos de procesos capilares son:

1. Imbibición: El llenado espontáneo de la estructura porosa por un líquido que moja al sólido, rechazando a un gas inicialmente presente en ella.
2. Drenaje: Consiste en el rechazo no espontáneo del líquido anterior, por medio del gas anterior, bajo presión.
3. Penetración: Invasión no espontánea de la estructura porosa por un fluido que no moja al sólido.
4. Retracción: Corresponde al desalojo espontáneo del fluido anterior, al reducir la presión interna de éste.
5. Condensación capilar: Transformación espontánea, dentro de la estructura porosa, de un vapor en líquido, con el concurso de la capilaridad.
6. Evaporación capilar: Transformación inversa a la precedente.
7. Desplazamiento inmiscible: Un fluido β desplaza a un fluido α (α y β inmiscibles). Si β moja mejor que α al sólido, el proceso es espontáneo.

Se puede definir a la termodinámica "clásica" como la ciencia macroscópica que estudia las interrelaciones entre las diversas propiedades del equilibrio de un sistema, y que investiga las diversas

formas de la energía y los cambios que ellas producen en los estados de los sistemas, independientemente de cualquiera de las teorías de la estructura molecular.

La termodinámica de los procesos capilares será presentada en la siguiente sección.

1.2 REQUISITOS FISICOS

El tratamiento termodinámico general para los procesos capilares en un sólido poroso ha sido descrito por Everett y Haynes (Ref. 10) y por Everett (Ref 11).

Los problemas de fluidos multifásicos en medios porosos pueden dividirse en dos grupos:

- a) Los relacionados con sistemas en los que las fases líquidas son volátiles de manera que los movimientos de los meniscos son controlados por los fenómenos de condensación - evaporación y por gradientes de presión.
- b) Los relacionados con fases líquidas no volátiles en que los movimientos de los meniscos provienen únicamente como consecuencia del flujo de los líquidos.

La complejidad geométrica de casi todos los sistemas porosos reales de importancia práctica hace imposible que se haga una descripción cuantitativa detallada de un sistema real. De ahí la importancia de analizar un número grande de sistemas modelo, lo suficientemente realistas que permitan analizar comportamientos al menos análogos a los de los sistemas reales.

Son cuatro las ecuaciones básicas necesarias para describir el estado de equilibrio de un sistema capilar:

- 1) La ecuación de Laplace (Ref. 12), que relaciona la caída de presión Δp , a través de una interfase curva líquido-vapor (l_g) con su curvatura media, C^{l_g} .

$$\Delta p = \sigma^{lg} C^{lg} \quad (1)$$

donde σ^{lg} es la tensión superficial de la interfase, C^{lg} se define como $\left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right]$, donde R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura.

Esta ecuación describe el equilibrio hidrostático de un sistema.

- 2) La ecuación de Gauss (Ref. 13), que relaciona al volumen de la fase líquida, dV^l , barrido por el menisco, con los cambios en el área interfacial, cuando una interfase líquido-vapor de curvatura media constante confinada por paredes sólidas rígidas, es desplazada:

$$dA^{eff} = C^{lg} dV^l \quad (2)$$

donde A^{eff} es el área efectiva definida por

$$A^{eff} = A^{lg} - A^{sl} \cos \theta \quad (3)$$

en la cual θ es el ángulo de contacto medido a través del líquido, A^{lg} es el área de la interfase líquido-vapor, y A^{sl} es el área de la interfase sólido-líquido ($\cos \theta$).

Debe cumplirse que

$$dA^{sl} = -dA^{sg} \quad (4)$$

La ecuación de Gauss es el resultado matemático de la geometría diferencial de superficies de curvatura constante.

- 3) La ecuación de Young (Ref. 14), que relaciona las tensiones

superficiales de las interfases l_g , o_g , y o_l con el ángulo de contacto medido a través del líquido:

$$\sigma^{o_g} - \sigma^{o_l} = \sigma^{l_g} \cos \theta \quad (5)$$

La ecuación (5) puede obtenerse a partir de bases termodinámicas (Refs 15 y 16), definiéndose σ^{l_g} como:

$$\sigma^{l_g} = \left[\frac{\partial F}{\partial A^{l_g}} \right]_{T, V^g, V^l, A^{g_o}, A^{o_l}, n_i} \quad (6)$$

donde F es la energía libre de Helmholtz, T es la temperatura, y n_i es el número de moles de la especie i.

De manera alterna puede obtenerse haciendo uso de la ecuación de Gauss (ver más adelante), junto con la suposición de que el estado de un sistema trifásico ($o_l g$) puede describirse en términos del estado de las tres fases volumétricas y de las interfases existentes entre ellas.

- 4) La ecuación de Kelvin (Ref 17), que es la condición para que una fase líquida confinada detrás de un menisco de curvatura media C^{l_g} esté en equilibrio difusional con un vapor a la presión parcial p_i . En una forma aproximada, para un solo componente puro puede escribirse como

$$R_g T \ln (p_i / p_i^c) = \sigma^{l_g} v_i^l C^{l_g} \quad (7)$$

donde R_g es la constante de Boltzmann por la constante de Avogadro, p_i^c es la presión del vapor saturado y v_i^l es el volumen molar del líquido en la fase volumétrica.

En los sistemas capilares los desplazamientos con respecto a los equilibrios que deben establecerse pueden ser dos:

- El equilibrio de Laplace: Los desplazamientos tienden al establecimiento del equilibrio hidrostático en el líquido y a través de las fronteras de fase debido a que el flujo del líquido puede cambiar las áreas de varias interfases y o sus curvaturas.
- El equilibrio de Kelvin: Los desplazamientos tienden a establecer el equilibrio difusional o químico entre los componentes de las fases vapor y líquida por condensación o evaporación.

Las condiciones de los equilibrios son analizadas en la sección 1.2.2.

1.2.1 TRABAJO REALIZADO DURANTE UN PROCESO CAPILAR

Si se tiene un sistema constituido por un líquido condensado en un sólido poroso, en equilibrio con su vapor, encontrándose a la temperatura T y se asumen las siguientes consideraciones:

- El sólido es insoluble, no volátil y además no se hincha al estar en contacto con la fase líquida y o el vapor.
- La cantidad adsorbida del vapor es despreciable con respecto al estado condensado.
- El efecto gravitacional no es considerado.
- V^σ , el volumen de cada región de superficie σ , es cero
- Las presiones a través de las fronteras y regiones bajo consideración están relacionados con las curvaturas medias locales por ecuaciones del tipo de Laplace.
- σ^{lg} , la tensión superficial en la interfase líquido - vapor, es uniforme y su valor es igual a la del equilibrio,

entonces, el trabajo realizado durante un proceso capilar estará dado por:

$$dw = - p^\theta dV^\theta - \int p^l \delta V^l + \sigma^{lg} \int C^{lg} \delta V^l \quad (8)$$

donde w es el trabajo realizado durante el proceso capilar, p^g es la presión del vapor; siendo ésta uniforme, V^g es el volumen de la fase vapor, p^l es la presión en la fase líquida y está relacionada con las curvaturas medias locales de la interfase l_g por un equilibrio local de Laplace (ecuación (1)) : $p^l - p^g = C^{lg} \sigma^{lg}$, δV^l es un cambio en el volumen de la fase líquida que puede ocurrir debido a un cambio infinitesimal ya sea en la interfase l_g o en la l_o . Las integrales son sumas sobre regiones apropiadas:

$$dV^l = \int_{l_g} \delta V^l \quad (9)$$

1.2.2 CONDICIONES DE EQUILIBRIO

Por argumentos operacionales puede obtenerse la expresión:

$$dF = -S dT - p^g dV^g - \int p^l \delta V^l + \sigma^{gl} \int C^{lg} \delta V^l - T d_i S \quad (10)$$

donde S es la entropía y $d_i S$ es la producción de entropía.

La condición general de equilibrio es $d_i S = 0$; bajo tal circunstancia

$$(dF)_{T, V^l, V^g} = 0 \quad (11)$$

refiriéndose a cambios en las configuraciones de la superficie (valores locales de C^{lg} y p^l) a volumen constante de cada una de las fases.

Para la energía libre de Helmholtz puede obtenerse otra expresión partiendo del punto de vista de Gibbs:

$$F = F(T, V^l, V^g, V^o, A^{lg}, A^{og}, n_1^o, n_2^o, n_2^l) \quad (12)$$

donde V^0 es el volumen del sólido, las A son áreas de las interfases indicadas, las n son número de moles de los componentes en las fase, denotándose al sólido con el subíndice 1 y al componente vapor y o líquido como 2.

Suponiendo que la adsorción de 2 en 1 es despreciable, que el sólido no se hincha, es incompresible, insoluble y no volátil, entonces

$$dF = - SdT - p^0 dV^0 - \int p^l \delta V^l + \sigma^{\circ l} dA^{\circ l} + \sigma^{lg} dA^{lg} + \sigma^{g0} dA^{g0} + \mu_2^g dn_2^g + \int \mu_2^l \delta n_2^l \quad (13)$$

donde las σ son tensiones superficiales en las interfases indicadas, las μ son los potenciales químicos de los componentes en las fases y las integrales son sumas sobre las regiones apropiadas:

$$dn_2^l = \int_{\sigma l} \delta n_2^l \quad ; \quad dA^{\circ l} = \int \delta A^{\circ l}, \text{ etc} \quad (14)$$

y son las contribuciones de cada elemento de superficie a los cambios en el volumen del líquido, área de las interfases, cantidad de substancia. etc. En la expresión (13) son necesarias las restricciones

$$dn_2^g + dn_2^l = 0 \quad (15)$$

$$dA^{\circ l} + dA^{g0} = 0 \quad (16)$$

(13) y (10) son compatibles sólo si:

$$\sigma^{lg} \int C^{lg} \delta V^l - T d_i S = \sigma^{\circ l} dA^{\circ l} + \sigma^{lg} dA^{lg} + \sigma^{g0} dA^{g0} + \mu_2^g dn_2^g + \int \mu_2^l \delta n_2^l \quad (17)$$

Para sistemas en equilibrio: $d_i S = 0$, $\mu_2^g = \mu_2^l$ y C^{lg} es constante para toda la superficie líquida, en tal caso la ecuación (17) pasa a ser:

$$\sigma^{lg} C^{lg} dV^l = \sigma^{\Delta l} dA^{\Delta l} + \sigma^{lg} dA^{lg} + \sigma^{g0} dA^{g0} \quad (18)$$

Bajo estas condiciones Gauss (Ref. 18) ha mostrado que

$$\sigma^{lg} dV^l = dA^{lg} - \cos \Theta dA^{\Delta l} = dA^{\text{eff}} \quad (19)$$

substituyendo la ecuación (19) en la ecuación (18), se obtiene la ecuación de Young, como se mencionó con anterioridad:

$$\sigma^{g0} - \sigma^{\Delta l} = \sigma^{lg} \cos \Theta \quad (5)$$

la inclusión de los efectos gravitacionales no afecta al resultado (Ref. 16).

Si se considera que el equilibrio, al que se llega en la inmediata vecindad de la línea de contacto de las tres fases que involucra al movimiento de las moléculas sobre únicamente una pequeña distancia, ocurre rápidamente en comparación con los otros equilibrios, entonces no existirá histéresis de ángulo de contacto y por ende se puede substituir la ecuación (5) en la ecuación (17)

$$T d_i S = \sigma^{lg} \int C^{lg} \delta V^l - \sigma^{lg} dA^{\text{eff}} - \int (\mu^l - \mu^g) \delta n^l \quad (20)$$

Las fuentes de irreversibilidad que pueden contribuir a $d_i S$ son:

- El establecimiento del equilibrio global de Laplace debido al flujo viscoso de fluido de una región hacia otra para igualar presiones (en ausencia de contribuciones gravitacionales apreciables), a través de la fase fluida, y así establecer interfases de curvatura media constante.

- El establecimiento del equilibrio de Kelvin por procesos de condensación o evaporación que asegure que las superficies de curvatura constante que se formen sean tales que los potenciales químicos en las fases vapor y líquida sean iguales.

1.2.2.1 EQUILIBRIO DE LAPLACE

Suponiendo que el líquido es no volátil o que las velocidades de condensación o evaporación son bajas en el lapso considerado, de manera que dV^l y dn^l valen cero, se tiene que

$$Td_i S = - \sigma^{lg} dA^{eff} \quad (21)$$

en el equilibrio $d_i S = 0$ y A^{eff} debe tener un valor extremo. El equilibrio es estable si $d_i S > 0$ a medida que se aproxima el equilibrio. ($dA^{eff} < 0$). El equilibrio estable corresponde a un mínimo en A^{eff} . El equilibrio es inestable si A^{eff} es máximo. (Ver las figuras 1a y 1b). Si se parte de un estado inicial P al estado de equilibrio estable E:

$$\Delta_i S = - \frac{\sigma}{T} \Delta A^{eff} \quad (22)$$

de manera alterna, si un cambio en la cantidad de líquido ocurre reversiblemente ($\mu^l = \mu^g$) y el sistema se mueve a través de una línea de equilibrio de Laplace ($d_i S = 0$), de la ecuación (2) se obtiene

$$\left(\frac{\partial A^{eff}}{\partial V^l} \right) = c^{lg} \quad (23)$$

1.2.2.2 EQUILIBRIO DE KELVIN

En este caso aunque el sistema pasa a través de estados de equilibrio de Laplace, los potenciales químicos del líquido y vapor no son iguales; la irreversibilidad está asociada con el progreso hacia el equilibrio de Kelvin:

$$T d_i S = (\mu^g - \mu^l) dn^l \quad (24)$$

μ^g y μ^l dependen de n^l en un sistema cerrado de volumen total constante. Para un sistema de volumen finito μ^g disminuye cuando n^l aumenta y para un sistema infinito permanece constante. μ^l aumenta o disminuye dependiendo de la manera en que C^{lg} dependa de n^l o de V^l .

En la figura 2a puede observarse el equilibrio estable de Kelvin, mientras que en la figura 2b se tiene el equilibrio inestable de Kelvin, ambas se refieren a sistemas donde el volumen total es pequeño. En el equilibrio estable de Kelvin $T d_i S < 0$ para una perturbación del equilibrio.

En la figura 3 se presentan los casos en que μ^g es independiente de V^l . En la figura 3a se tiene al equilibrio estable, mientras que en la figura 3b al equilibrio inestable. Aquí la condición de estabilidad de Kelvin es:

$$\left[\frac{\partial \mu^l}{\partial n^l} \right] \geq 0 \quad \text{o} \quad \left[\frac{\partial C^{lg}}{\partial n^l} \right] \geq 0 \quad (25)$$

o de la ecuación (24), suponiendo al líquido incompresible

$$\left(\frac{\partial^2 A^{eff}}{\partial (V^l)^2} \right)_T \geq 0 \quad (26)$$

1.2.2.3 CRITERIOS DE ESTABILIDAD PARA ALGUNOS CASOS

Los casos, que para criterios de estabilidad, analizan Everett y Haynes (Ref 10) son:

a) Una gota esférica suspendida en vapor, en tal caso $A^{eff} = A^{lg}$. Cuando la gota está inicialmente en equilibrio con un gran volumen de vapor, el equilibrio es inestable, dado que la curvatura disminuye

conforme n^l aumenta: $\frac{\partial \mu^l}{\partial n^l} < 0$, (figura 3b). El equilibrio puede hacerse estable si el volumen del vapor es hecho lo

suficientemente pequeño para que: $\left[\frac{\partial \mu^g}{\partial n^l} \right] \leq \left[\frac{\partial \mu^l}{\partial n^l} \right]$,

(figura 2a). Si las pendientes de las curvas en esta figura son iguales en el punto de intersección, entonces el sistema estará en equilibrio neutro sobre un rango finito de V^l .

b) Un líquido confinado en un cilindro capilar uniforme en contacto con un vapor a potencial químico constante (figura 4). Este se encuentra

en equilibrio neutral, dado que en este caso $\frac{\partial \mu^g}{\partial n^l} = \frac{\partial \mu^l}{\partial n^l} = 0$.

c) Un capilar cónico cerrado. Este será estable dependiendo de la dirección del cono. En la figura 5a puede observarse el equilibrio estable de Kelvin, mientras que en la figura 5b se tiene un equilibrio inestable de Kelvin.

d) Película cilíndrica condensada dentro de un capilar uniforme (Ref. 20). Involucra tanto a la inestabilidad de Kelvin como a la de

Laplace.

- e) Condensación de un líquido entre dos esferas en contacto para formar anillos nodoides . Ocurre a través de estados de estabilidad de Kelvin y Laplace.
- f) Para tres esferas en contacto se llega a un estadio en que la condensación pasa a través de estados inestables y el espacio hueco entre las esferas se llena espontáneamente.
- g) En la evaporación de un lente de líquido sostenido entre tres esferas ocurre también un proceso irreversible.

De los casos e), f) y g) no se tienen tratamientos cuantitativos debido a que no hay simetría radial.

Un sistema que alcanza un estado de inestabilidad de Kelvin, se desplazará a través de una serie de estados inestables de Kelvin hacia un nuevo estado de equilibrio . Si esta trayectoria involucra estados estables de Laplace, entonces los potenciales químicos del líquido y del vapor variarán como se muestra en la figura 6a.

La producción de entropía que acompaña al salto irreversible desde el equilibrio límite inestable de Kelvin A al estado estable B será; de (24)

$$\Delta_i S = \frac{1}{T} \int_A^B (\mu^g - \mu^l) dn^l \quad (27)$$

Para curvas de la forma de la figura 6b el paso espontáneo es de B hasta A.

La trayectoria AB también involucra una región de inestabilidad de Laplace que lleva a un cambio en la forma (y en general de μ^l) a V^l constante (o n^l). Entonces las representaciones de la figura 6 mostrarán escalones tales como los que se presentan en la figura 7.

La contribución a la producción de entropía a partir de la inestabilidad de Kelvin sigue estando dada por la ecuación (27). La

producción total de entropía debe incluir la contribución de la inestabilidad de Laplace (salto CD en la figura 7), a partir de la ecuación (22), cuando el cambio en el área efectiva, ΔA^{eff} , que ocurre a volumen constante, V^L , es conocido.

1.2.2.4 PROCESOS CAPILARES EN ALGUNOS SISTEMAS REALES

La comprensión de la evolución detallada de los procesos capilares en sistemas reales requiere de estudios cuantitativos en términos de los varios procesos elementales que puedan ocurrir y que se combinan para determinar la conducta de un sistema real complejo.

Everett (Ref. 11), analizó los siguientes procesos:

a) La condensación capilar en un capilar uniforme. Ha sido estudiada para ángulos de contacto cero e infinito (Refs 19 y 20, respectivamente). El estado inicial del sistema es aquel en el cual la película adsorbida en la superficie del capilar ha adquirido propiedades de líquido y exhibe la tensión superficial w . Esta transición no ha sido explicada satisfactoriamente.

En la figura 8 se tiene al volumen del líquido en función de la curvatura para la condensación capilar con ángulo de contacto cero. Una vez que la capa adsorbida ha adquirido propiedades semejantes a la del líquido en A (ver figura 9) la condensación avanza a presión constante en la fase vapor, a través de una serie de estados (inicialmente en la forma de onduloides) que son sucesivamente: AC, con estabilidad de Laplace e inestabilidad de Kelvin; CD, con metaestabilidad de Laplace e inestabilidad de Kelvin. El estado DH es un salto irreversible de Laplace a volumen del líquido constante, que provoca un "corto circuito" en la trayectoria DEFGH, la cual tiene inestabilidad de Laplace. DF presenta inestabilidad de Kelvin y estabilidad de Laplace, mientras que FH presenta inestabilidad de Kelvin. A lo largo de HI el capilar se llena a curvatura constante y

el menisco se aplanan a través de una serie de estados con estabilidad de Laplace, los que de I hasta J tienen inestabilidad de Kelvin; y los que de J hasta K presentan tanto la estabilidad de Kelvin como la de Laplace.

En la evaporación, la trayectoria KJIHG, tiene la estabilidad de Kelvin y la de Laplace (a lo largo de IHG el equilibrio de Kelvin es neutral); entre G y F el estado de Laplace es metaestable, mientras que en F el sistema sufre un segundo salto irreversible de Laplace, que provoca un cortocircuito en la trayectoria de equilibrio FEDBC. De nuevo la inestabilidad de Kelvin que continúa a lo largo de BAP proviene del hecho de que en el proceso de desorción la presión de vapor es disminuida a aquella que corresponde a P y mantenida constante en este valor. Por lo tanto, la trayectoria que realmente sigue el sistema omite el área BDHF, la cual cuando es evaluada en las coordenadas $R_g \ln p/p^0$ versus n^l , da las dos contribuciones de los saltos de Laplace, mostrados para la condensación en diagonales y para la vaporización en horizontales, a la producción de entropía; la contribución de la inestabilidad de Kelvin a la producción de entropía, en el paso de la adsorción, está dada por el área marcada en diagonal, y en la evaporación, por el área horizontal (ambas áreas consideradas fuera del área BDHF). La producción total de entropía está dada por toda el área del ciclo de histéresis.

Desde un punto de vista termodinámico, los estados C y G pueden estar en equilibrio, ya que las áreas efectivas en estos puntos son iguales. El pasaje entre ellos a lo largo de la línea CG implica pasar a través de una serie de formas de no equilibrio, cruzando la línea de equilibrio inestable de Kelvin en E. La realización física del cambio de C a G podrá ocurrir únicamente si el sistema es sujeto a una agitación mecánica suficiente para tomar la configuración sobre la "barrera de área efectiva".

Los puntos límite de los saltos de Kelvin en la adsorción son, A y

J, en los que las curvaturas, y por ende las pendientes $\frac{\partial A^{eff}}{\partial V}$, son iguales.

Cuando el líquido forma un ángulo de contacto finito con el sólido (Ref.21), se tiene que para ángulos mayores de 10° , el estado inestable de Laplace a pequeños volúmenes de líquido condensado es nodoide con curvatura media positiva con $A^{eff} > 0$ ($A^{l_0} > A^{o_0} \cos \theta$).

La interpretación del proceso de condensación es especulativa. Si θ permanece constante durante todo el proceso de condensación, entonces éste no podrá ser inducido sin exceder la presión de vapor de saturación por un factor grande. Si se acepta que la condensación capilar puede ocurrir con un ángulo de contacto finito, se debe suponer que, empezando a través de una película adsorbida cilíndrica, la interfase se mueve primero a lo largo de la curva para $\theta = 0^\circ$, para tomar después formas correspondientes a los ángulos de contacto incrementados hasta que se llega al ángulo de contacto de equilibrio.

b) Condensación capilar en capilares no uniformes. En capilares con constricciones cilíndricas simétricas, la condensación inicial está controlada por factores similares a los de un capilar cilíndrico uniforme. Los detalles del comportamiento de Laplace, para una película adsorbida en constricciones de geometría conocida, pueden discutirse utilizando los cálculos para un ángulo de contacto finito en un capilar uniforme, debido a que el sistema está definido por las posiciones de las líneas de contacto y no por la forma de la superficie sólida entre ellas.

c) Condensación capilar de mezclas de líquidos volátiles. La ecuación de Kelvin, aplicada a un componente de una mezcla (Ref.22), con la ligera aproximación de que $|C^{l_0} \sigma^{l_0}| \gg p_i$, se convierte en:

$$\ln \frac{p_i}{x_i^l p_i^o} = \frac{v_i^l C^{lg} \sigma^{lg}}{R_g T} \quad (28)$$

donde p_i es la presión parcial del líquido condensado capilarmente, cuya fracción mol es x_i^l , p_i^o es su presión de vapor en la saturación en la fase volumétrica, v_i^l es el volumen molar parcial

del componente i en el líquido y $\frac{p_i}{x_i^l p_i^o}$ es la razón de la presión parcial i exhibida por el líquido condensado capilarmente con la del líquido de la misma composición en la fase líquida volumétrica. ($C^{lg} = 0$).

Para un sistema binario el factor de separación para la condensación capilar está dado por:

$$\frac{x_2^l}{x_1^l} \frac{x_1^g}{x_2^g} = \frac{p_1^o}{p_2^o} \exp \frac{(v_1^l - v_2^l) C^{lg} \sigma^{lg}}{R_g T} \quad (29)$$

Dado que (p_1^o/p_2^o) es el factor de separación para el equilibrio entre las fases volumétricas y $C^{lg} < 0$, la fase condensada capilarmente será relativamente más rica en el componente con mayor volumen molar parcial. Este a su vez tiene la menor presión de vapor de saturación, por lo que la condensación capilar acrecienta al factor de separación.

Para el caso en que solo uno de los componentes líquidos es volátil, la ecuación a aplicarse es la (28).

d) Desplazamiento de un fluido no volátil por otro en el que es

inmiscible. Para un sistema como el de la figura 10, el tratamiento termodinámico muestra que

$$T d_t S = - (p_1 - p_2) dV^{\text{men}} - \sigma^{12} dA^{\text{eff}} \quad (30)$$

donde dV^{men} es el volumen barrido por el menisco, el que, si los volúmenes de las fases líquidas son incompresibles, es igual a $-dV_1 = +dV_2$, los cambios en los volúmenes de los dos cilindros. Aquí el área efectiva se define como

$$A^{\text{eff}} = A^{12} - A^{2a} \cos \Theta \quad (31)$$

donde Θ se mide a través del componente 2.

Varios casos se presentan:

i) $dV^{\text{men}} = 0$. Los pistones están fijos. Los meniscos obtienen sus formas de equilibrio con $dA^{\text{eff}} = 0$

ii) El sistema sufre un desplazamiento del equilibrio, de manera que $d_t S = 0$ y

$$(p_1 - p_2) dV^{\text{men}} = - \sigma^{12} dA^{\text{eff}} \quad (32)$$

o

$$(p_1 - p_2) = - \frac{\sigma^{12} dA^{\text{eff}}}{dV^{\text{men}}} = - \sigma^{12} C^{12} \quad (33)$$

El trabajo externo total hecho durante un desplazamiento del equilibrio isotérmico (Ref 23) es

$$- \int (p_1 - p_2) dV^{\text{men}} = \int \sigma^{12} dA^{\text{eff}} \quad (34)$$

iii) Las dos presiones son iguales (los recipientes en los extremos

del capilar están abiertos a la presión atmosférica)

$$T d_i S = - \sigma^{12} dA^{eff} \quad (35)$$

El sistema se moverá hacia la menor área efectiva. En un capilar uniforme para el cual A^{12} es constante, la dirección del desplazamiento espontáneo dependerá de si θ es menor o mayor que $\pi/2$.

iv) Para un caso más general (figura 11), las interfases entre el líquido y la atmósfera están dentro del capilar, de manera que p_1 y p_2 se determinan por la curvatura de las interfases. Si la presión atmosférica es constante

$$T d_i S = - \sum \sigma^{ij} dA_{ij}^{eff} \quad (36)$$

donde es necesario definir un área efectiva separada para cada interfase. Como $(dA^{eff}/dV^{men}) = C^{ij}$, esta ecuación se puede escribir, para un movimiento dV en cada interfase:

$$T \frac{d_i S}{dV} = - \sum \sigma^{ij} \frac{dA_{ij}^{eff}}{dV} = - \sum \sigma^{ij} C^{ij} = - \sum \Delta^{ij} p \quad (37)$$

La fuerza impulsora para el movimiento de todo el sistema se reduce al gradiente de presión a través de todo el sistema.

e) Condensación capilar de dos líquidos inmiscibles volátiles o de un líquido volátil dentro de un sistema que contiene a un líquido inmiscible no volátil. Este caso es similar al discutido en d), sólo que ahora las curvaturas ω deben ajustarse para cumplir con la ecuación de Kelvin.

1.3 EFECTOS CARACTERISTICOS

La histéresis ha sido descrita por Everett (Ref.24) del modo siguiente:

En muchos procesos físicos, fisicoquímicos y biológicos un cambio en la configuración o fase de un sistema involucra pasajes a través de series de estados metaestables. Si un estado particular persiste dentro de una región de metaestabilidad, y es más tarde seguido por un movimiento espontáneo irreversible del estado metaestable, entonces al invertirse la dirección del cambio, el sistema seguirá una trayectoria diferente de la del proceso hacia adelante. En algunos casos, por ejemplo, el sobreenfriamiento de líquidos o la sobresaturación de soluciones, el rompimiento del estado metaestable es un proceso en gran manera aleatorio dependiente de la nucleación para su inicio y ocurre sobre un rango de condiciones, donde se observan pasos finitos irreversibles y si el sistema es sometido a un ciclo hacia atrás y hacia adelante a través de la región de transición, los fenómenos son por lo general pobremente reproducidos. Por otra parte existe una gran cantidad de sistemas para los cuales las trayectorias hacia adelante e inversas son diferentes, los cambios ocurren suavemente, no muestran saltos microscópicos observables y son exactamente reproducidos al someterlos a ciclos. Estos fenómenos se dice que exhiben histéresis. Los sistemas físicos en los que ocurre la histéresis son tales que es completamente razonable considerarlos como formados de un número muy grande de dominios. Los dominios individuales pasan a través de estados metaestables durante los cambios de estado, pero los pasos irreversibles que ocurren en dominios individuales son muy pequeños para detectarlos por mediciones experimentales de las propiedades volumétricas. Una discusión teórica de los fenómenos de histéresis de esta clase deberá estar basada en una comprensión del mecanismo de

cambios de fase en dominios individuales, para después tomar en cuenta su conducta colectiva.

Doe y Haynes (Ref. 9) han descrito a los procesos capilares en medios porosos, como por ejemplo en los resultados de mediciones hechas para la caracterización de estructuras porosas. Cuando estas mediciones son hechas de manera extremadamente lenta se encuentra que un efecto de histéresis reproducible permanece y su magnitud es independiente de la velocidad de cambio en el sistema; los estados observados del sistema en la región de histéresis son entonces invariantes en el tiempo dentro de las escalas de tiempo del experimento, y por lo tanto representan equilibrio estable (o al menos metaestable).

La histéresis en tales procesos cuasiestáticos está invariablemente asociada con la persistencia de estados metaestables en regiones que caen más allá de los puntos de transición "termodinámicos". En el límite de la metaestabilidad, el sistema sufre una transición espontánea a un estado de menor energía libre y la disipación resultante produce la histéresis. La ausencia de una transición reversible entre estados de igual energía libre, junto con la existencia de un límite definido a la metaestabilidad, puede discutirse únicamente en términos de los mecanismos de los procesos relevantes.

En la escala de los poros individuales, el mecanismo de la histéresis capilar puede involucrar transiciones espontáneas entre diferentes configuraciones de meniscos; para geometrías accesibles simples, los límites de la metaestabilidad, pueden ser calculados directamente (Ref. 25). Sin embargo, en la Ref. 9 se considera una causa adicional de la histéresis asociada con la persistencia metaestable de agrupamientos de poros llenos y vacíos. Esto ocurre típicamente en una escala de uno o dos órdenes de magnitud mayor que la de los poros individuales y resulta de la manera de su interconexión; puede llamársele "histéresis de red", para distinguirla de los eventos

de menor escala, "histéresis de poro".

El mecanismo fundamental de este efecto proviene del requerimiento de que deben existir trayectorias apropiadas para el transporte del fluido hacia, o, a partir del sitio de un poro que está siendo llenado o vaciado. En el caso más general, si un fluido α , contenido en un poro dado, va a ser reemplazado por un segundo fluido β , es necesario que el poro esté conectado, por una trayectoria continua de los poros llenos, a una fuente externa de fluido β y también a una trayectoria continua de poros llenos de α , a través de los cuales el fluido desplazado α pueda escapar. Generalmente estas trayectorias deben llevar sin interrupción a una frontera externa de la red (esto es, a la superficie de la partícula) y por ello se debe esperar que el efecto sea influenciado por el tamaño de la red. Adicionalmente debe esperarse que el desplazamiento desde algunas regiones del espacio poroso se obstaculice temporalmente por una carencia de trayectorias adecuadas. Esto conducirá generalmente a movimientos espontáneos de meniscos a través de agrupaciones ("clusters") relativamente grandes de poros, como configuraciones metaestables destruyéndose y de ahí que se produzca histéresis adicional. Además, agrupamientos de poros α llenos pueden llegar a aislarse completamente, conduciendo a que el desplazamiento no se complete ("saturación residual").

En casos particulares de importancia práctica, estas condiciones pueden modificarse. Por ejemplo, en la condensación capilar, ambas fases están constituidas por el mismo componente químico ($\alpha = g$, $\beta = l$). Durante la desorción a partir del estado saturado, cuando β reemplaza a α , las trayectorias continuas de α no son necesarias, dado que el líquido puede evaporar. Por otra parte, siempre serán necesarias trayectorias continuas de β para la desorción (en ausencia de nucleación espontánea de burbujas de vapor dentro de los poros), y así los meniscos invasores g puedan penetrar a la red porosa desde la fase g que la rodea. De cualquier manera, durante la adsorción, cuando α

reemplaza a β , la posibilidad de transporte por evaporación y condensación elimina al requisito de continuidad en cualquiera de las dos fases, y por ello no hay efecto de bloqueo de poro.

Si las fases α y β son de diferente composición, se aplican condiciones más restrictivas. Para dos líquidos no miscibles (tales como aceite y agua), las trayectorias continuas deben existir siempre para ambas fases, sea cual fuere la que será desplazada. Aquí, de cualquier modo, la persistencia de los estados metaestables es imputable simplemente a la solubilidad limitada mutua, y podrán existir casos intermedios de líquidos inmiscibles de mayor solubilidad mutua (tal como butanol - agua), para los que los efectos de bloqueo de poros podrían depender del tiempo en los lapsos del experimento.

Para el caso de la porosimetría de mercurio (α = mercurio líquido, β = vapor de mercurio saturado), el proceso de intrusión requiere únicamente de una trayectoria continua para el fluido α . Cuando la presión aplicada es reducida, y el mercurio es forzado a salir, la no volatilidad relativa del mercurio requiere que las trayectorias de α y β sean continuas.

Las distintas posibilidades están ilustradas esquemáticamente en la figura 12. En general, durante el desplazamiento de α por β , el número de trayectorias continuas con la fase α disminuye, mientras que las que contienen a β aumentan. Conforme el desplazamiento ocurre, la accesibilidad de la fase α remanente aumenta, y el límite de la interfase $\alpha\beta$ pasa a través de un máximo. Como resultado del bloqueo de poros, las distribuciones macroscópicas no uniformes de α y β descritas en la figura 12 pueden persistir indefinidamente en el equilibrio metaestable.

Estos fenómenos son un ejemplo del comportamiento de "dominios dependientes", en los que el estado de una región dada del espacio poroso depende del estado de las regiones vecinas. Debe hacerse notar, no obstante, que en un medio poroso real, un "dominio" no puede

necesariamente identificarse con la misma región del espacio poroso durante ambos procesos de llenado y vaciado.

En la figura 12 puede observarse el desplazamiento de la fase β por la fase α (sombreada); 12A y 12B se refieren a la condensación capilar (Aa a Ad: adsorción, Bd a Ba: desorción); 12C y 12D representan la penetración de mercurio (Ca a Cd: intrusión, Dd a Da: retracción); 12E y 12F muestran el desplazamiento inmisible (Ea a Ed: imbibición, Fd a Fa: drenaje). La saturación residual de la fase α se muestra en Da y Fa, y la de la fase β en Ed. Las secuencias Ab a Ba y Ca a Cd sostienen una relación recíproca. Las fronteras entre las dos fases están dibujadas, aunque en la escala de muchos diámetros de poros existe un gradiente de concentración difuso que está relacionado con el verdadero tamaño de la distribución.

Algunos efectos de red serán descritos en la siguiente sección.

1.4 MODELOS DE RED POROSA

J. M. Haynes (Ref. 26) pone de manifiesto la importancia de los modelos de las estructuras porosas. Los distintos modelos de las estructuras porosas pueden emplearse en la interpretación de distintas mediciones (por ejemplo: adsorción de vapor, permeabilidad). Esto trae como consecuencia discrepancias en los valores de una propiedad porosa derivada de tales mediciones. El análisis de tales discrepancias puede llevar a interpretar correctamente las mediciones.

La existencia de los poros afecta tanto a las propiedades mecánicas de los materiales (elasticidad, resistencia), como a las propiedades físicas (capacidad de transmitir calor y sonido, permeabilidad, capacidad para absorber agua y líquidos que mojan). La distribución del tamaño de los poros y la porosidad juegan un papel muy importante en la determinación de la durabilidad de los materiales ante los ataques físicos y químicos. En términos

prácticos, los medios de formación de las estructuras porosas y los métodos de caracterización de ellas son importantes, pero la complejidad de la mayoría de los sólidos porosos obliga a que el tratamiento teórico de los problemas de caracterización y formación de estructuras porosas se haga por medio del uso de modelos simplificados.

J. M. Haynes (Ref. 27), hace una revisión de los métodos de estudio de las estructuras porosas y del desarrollo de modelos de esferas empacadas que permiten describir y correlacionar distintas propiedades de sólidos porosos y de polvos. La función de los modelos es representar la estructura aleatoria compleja de un sistema poroso real de una forma más tratable matemáticamente. En algunas ocasiones los modelos son también utilizados para describir los procesos físicos relacionados con la propiedad que se está midiendo.

En el desarrollo del modelo de esferas empacadas, han surgido algunas líneas principales, entre ellas Haynes menciona:

- Discusiones acerca de la geometría de empaquetamientos regulares de esferas y de la geometría estadística de sus contrapartes aleatorias.
- Investigaciones termodinámicas y mecanísticas de la estabilidad de configuraciones interfaciales en los intersticios de las esferas empacadas.
- Aplicación del modelo a una variedad de problemas prácticos.

Estas tres líneas, son las que analiza en su revisión.

Everett y Haynes (Ref. 7) mencionan que la aplicación de la teoría de capilaridad a medios porosos tiene que vencer las complicaciones inevitablemente introducidas por la estructura generalmente compleja de los materiales porosos reales. En la práctica estas complicaciones se han minimizado por la adopción de modelos geométricos simples de estructuras porosas. Pero aun las esferas regularmente empaquetadas poseen muchos problemas para los que existen soluciones incompletas o aproximadas.

En esta misma referencia realizan una revisión de sistemas capilares modelo. La comprensión de las propiedades capilares de sistemas porosos de geometría simple es un prerrequisito para cualquier teoría que implique derivar información sobre la estructura porosa de un sólido a partir de sus propiedades adsorbentes. Muchas de las ideas básicas acerca de la condensación capilar se han desarrollado en relación con las más simples geometrías porosas y han permitido explicar el llenado y vaciado de capilares (Refs. 1 y 28). La mayoría de los trabajos relacionados con los sistemas capilares modelo se refieren a cilindros circulares. Nicholson (Ref. 29) ha examinado cilindros con otras secciones transversales. Para secciones transversales no muy lejos de ser cuadradas y con distribución de tamaños estrecha, la suposición de cilindro circular es satisfactoria, aunque no lo es para poros localizados entre placas, especialmente si las distribuciones son amplias. Los diferentes mecanismos de llenado y vaciado de poros, hacen que las áreas de los ciclos de histéresis aumenten cuando los poros cambian de sección transversal cuadrada a placas.

Melrose (Ref.30) analiza los fenómenos capilares provenientes de la condensación de la fase vapor en un sistema modelo consistente de un líquido condensado en forma de anillos pendulares en los puntos de contacto entre partículas esféricas idénticas.

En la Ref. 7, Everett y Haynes revisan el desarrollo del modelo de esferas empacadas. Mencionan trabajos como el de Erle, Dysom y Morrow (Ref. 31), que trata acerca del problema de puentes líquidos entre esferas en contacto y para otras configuraciones, el de Nagiev e Ibragimov (Ref. 32) que hicieron una revisión del tema. Karnaukhov y Kiselev (Ref. 33), han detallado su trabajo anterior (Ref. 34), en éste han supuesto que el espesor de película adsorbida en las partículas esféricas es la misma función continua de presión relativa que la que corresponde a la adsorción en una superficie plana del mismo material.

Conforme la adsorción avanza, la condensación ocurre en los puntos de contacto de las esferas, y la superficie expuesta decrece. En un punto crítico cuando los meniscos que se desplazan se encuentran, las ventanas formadas por los grupos de esferas se llenan espontáneamente y finalmente los huecos que quedan también lo hacen. Los métodos que se proponen son válidos únicamente cuando el diámetro de la esfera es mucho mayor que el diámetro molecular. En la reelaboración se da una descripción mas precisa de la ocurrencia de los fenómenos combinados de los pasos iniciales de la adsorción, sobre todo para el caso en que el tamaño de la esfera y el molecular son casi iguales. Suponen que la adsorción ocurre capa por capa en un proceso paso a paso y utilizando expresiones más exactas estiman el área de superficie original "bloqueada" como consecuencia de la adsorción. Para los sistemas considerados también consideran el traslape mutuo de las zonas bloqueadas. Hicieron cálculos para arreglos regulares de esferas teniendo 0, 2, 4, 6, 8 y 12 puntos de contacto que muestran el decrecimiento del área superficial accesible causada por la adsorción.

Otros autores que han tratado la condensación capilar en redes de esferas empacadas son Morioka, Kobayashi e Higuchi (Ref. 35), cuyo tratamiento de los datos de Kiselev parece ser mejor que el de éste mismo.

Karnaukhov (Ref. 36) propuso un modelo globular para representar materiales porosos monodispersos de estructura corpuscular. Los parámetros principales del modelo son: el tamaño del glóbulo, el número de contactos entre ellos y el tamaño de los cuellos de los poros. Con base en el modelo desarrolló un método para calcular la distribución del número de partículas con respecto al número de contactos (Ref 37)

Karnaukhov (Ref. 38) considera tres modelos globulares posibles para calcular la curva de distribución del volumen de poros:

- Cuando el tamaño de las partículas es constante y el tamaño de las ventanas puede variar debido a compactación en diferentes regiones.

- La compactación es constante, pero el tamaño de las ventanas depende de variaciones en los tamaños de las partículas.
- El tamaño de las ventanas depende de ambos factores.

Dollimore y Heal (Ref. 39), calcularon la distribución de tamaño de poros para partículas esféricas empacadas de tamaño constante. Cabe hacer mención que al comparar sus resultados con el modelo de poros cilíndricos, éstos no difieren. Esto contradice a Karnaukhov (Ref 36) que refiriéndose al modelo de poros cilíndricos, considera que no puede usarse para evaluar muchos factores, tales como la dependencia de la geometría de los poros en la adsorción y condensación capilar.

El empaquetamiento de esferas al azar ha sido estudiado por Mason (Ref. 40). Este autor describe la geometría de este tipo de empaquetamientos. La estructura es analizada en términos de "poros", definidos como el espacio libre dentro de una subunidad tetrahédrica formada por las proximidades de los centros de las esferas vecinas (no necesariamente en contacto). Cuando las coordenadas de los centros de las esferas son conocidos, entonces la geometría del tetrahedro está definida, junto con la red de interconexiones entre los tetrahedros.

Existen varios métodos para construir empaquetamientos esféricos al azar modelo (Refs. 41 y 42). En la Ref. 40, Mason parte de una función de distribución radial para esferas empaquetadas al azar que fue derivada experimentalmente por Scott (Ref. 42) y utiliza un método estadístico aproximado para derivar la distribución de las propiedades de los tetrahedros consistentes con esta función. Las propiedades capilares de este empaquetamiento son derivadas y muestran tener algunas de las características de ambas curvas, las de adsorción - desorción y drenaje - imbibición. Las propiedades de las esferas empaquetadas al azar dependen en gran medida de los efectos de red.

Gotoh, Jodrey y Tory (Ref. 43), construyeron una estructura empaquetada al azar por simulación en computadora, por arreglos lentos de esferas rígidas en una cama empaquetada al azar. Cada esfera

arreglada forma un tetrahedro con otras tres. Dodds (Ref. 44) supuso que para empaquetamientos de esferas de distintos tamaños, todas tocan a sus vecinas formándose subunidades. Con esta suposición calculó distribuciones de frecuencias de las subunidades a partir de distribuciones de tamaños de esferas y con ello determinó la estructura de los empaquetamientos.

Scheidegger (Ref. 45), hizo una revisión de la teoría de modelos y de la geometría de las estructuras porosas. El medio poroso está representado por un material sólido que tiene muchos espacios vacios en su interior. En principio, está descrito por la superficie que limita los espacios ocupados por el "sólido" y los ocupados por el "vacío". La superficie que los delimita no puede expresarse de manera analítica, pues su geometría es muy compleja. De ahí que se deba tratar de describir al medio poroso al menos con algunas propiedades estadísticas. Algunas cantidades promedio que pueden obtenerse por microfotografías del medio poroso son la porosidad (razón del espacio vacío al espacio volumétrico) y la superficie específica (razón de la superficie interna al volumen total del medio poroso). Para intentar describir al medio poroso se intentaron técnicas probabilísticas (generalizadas por Matheron (Ref. 46)), sin embargo, no se llegó a resultados aplicables. En consecuencia se idearon "modelos" de medios porosos. Estos representan simplificaciones de la condición prevaleciente en la naturaleza.

Los modelos más simples de trayectorias de flujo a través de medios porosos se han denominado "modelos capiláricos": los canales de flujo están representados por capilares de varias longitudes y secciones transversales, arreglados en racimos en paralelo (modelos de tipo paralelo) o alineados en serie. En tales modelos el régimen de flujo en cada capilar puede calcularse fácilmente, asumiéndose como válida la ley de Hagen - Poiseuille. El régimen de flujo en el medio poroso es entonces obtenido por una superposición de las contribuciones

de flujo de cada capilar. Estos modelos representan una sobresimplificación y no se puede obtener una conexión cuantitativa entre las varias constantes que aparecen en las ecuaciones de flujo (tales como la permeabilidad, la porosidad y la superficie específica). Conforme este tipo de modelos se vuelve más complicado, el número de factores indeterminados aumenta.

Scheidegger (Ref. 47), ha sugerido que dado que las trayectorias de flujo jamás podrán ser conocidas en detalle, el movimiento de las partículas individuales de fluido puede tratarse como un proceso cuasiestocástico, debido a que en la naturaleza los movimientos no son aleatorios del todo. Sin embargo, el conocimiento de los procesos de flujo es tan rudimentario que pueden tratarse como si fueran aleatorios.

El tratamiento estocástico aplicado a canales de flujo conduce a un efecto físico peculiar: la dispersión mecánica. En un estado de régimen permanente (steady state), las porciones individuales de fluido llegan a interlazarse y mezclarse debido a la tortuosidad de los canales de flujo. El mezclado se describe por una ecuación de difusividad, pero el proceso no tiene nada que ver con la difusión molecular. Debido al medio poroso, se puede definir una cantidad cuasigeométrica del medio, la dispersividad, la cual es un tensor; aun en un medio isotrópico se requieren dos constantes de dispersividad (una paralela al flujo y la otra normal a él) para caracterizarla. En un medio poroso anisotrópico el tensor de dispersividad tiene 21 "componentes" distintos en el caso más general. Los modelos estadísticos de canales en medios porosos pueden conducir a algunos tipos de ellos: la aleatoriedad puede ocurrir en las porciones de fluido (modelo de dispersión - velocidad) o en el medio poroso (modelo del medio aleatorio).

En el modelo estadístico de canales de flujo en medios porosos basado en el tipo de dispersión - velocidad (Ref 47), se supone que la

probabilidad de desvío de una porción de fluido de su posición media de flujo es isotrópica. Esto lleva a una dispersividad isotrópica que no corresponde con la realidad.

Los modelos de medios aleatorios no consideran el avance de una porción de fluido en el tiempo, sino una serie de flujos posibles, los que forman un grupo de redes de tipo ramificado. Para este tipo de modelos se han descrito las propiedades dispersivas del medio poroso (Ref. 48).

Algunos problemas de red han sido tratados por Haynes (Ref. 26). Un sólido poroso puede visualizarse como un arreglo tridimensional de cavidades, interconectadas por canales estrechos o "cuellos", y si los tamaños de las cavidades y cuellos están distribuidas casi sobre valores medios, puede concluirse que ciertas propiedades de la red así formada dependerán fuertemente del modo de interconexión. En particular, si una interfase debe adoptar una cierta curvatura, definida por el radio mínimo de una serie de estrecheces, para así poder alcanzar una cavidad dada, entonces debe considerarse el efecto denominado bloqueo de poros (o escudo de poros). Se dice que ocurre el bloqueo en la porosimetría de mercurio cuando una sección de espacio poroso cuyo tamaño es tal que cuando está aislado podría ser invadido por el mercurio a una presión dada, y de hecho no lo es, sino a una presión mayor, debido a que sólo se puede llegar a ella a través de canales más estrechos. En la condensación capilar un efecto similar ocurre en la desorción, si las burbujas de vapor no pueden nuclear en los poros llenos (Ref. 49). Este problema sólo se manifiesta como un resultado de la subdivisión artificial del espacio poroso en cuellos y cavidades, pero esto es inherente a los modelos de esferas empacadas.

En las Refs. 3 y 4, se menciona que antes de estudiar cualquier proceso capilar es imprescindible establecer un modelo conveniente para describir la red porosa en la que se va a efectuar dicho proceso. También se propone un modelo probabilístico para las redes porosas con

base en la posibilidad de un traslape entre "sitios" (cavidades, antros) y "enlaces" (pasajes, ventanas), términos sugeridos como ya se mencionó por Doe y Haynes (Ref 9). Para formar la red, es necesario considerar que los enlaces se reúnen en sitios. El número medio de enlaces que se unen en un sitio es la conectividad de la red. La existencia de un valor crítico de cierta variable, más allá del cual se encuentra un cambio súbito en las propiedades del sistema es una característica común de la aproximación de red (Ref. 27).

1.4.1 METODOS DE ESTUDIO

1.4.1.1. METODOS ANALITICOS (PROBABILISTICOS)

El espacio poroso puede visualizarse como formado por una red tridimensional irregular de canales y cavidades de forma geométrica complicada (Ref. 3). Una distribución dada de dos fluidos en una red porosa interconectada depende tanto de las propiedades geométricas estadísticas de la red como de los mecanismos de transporte de fluidos asequibles. El uso de los métodos probabilísticos, evita la necesidad de una correspondencia uno a uno entre poros de un determinado tamaño y lugares específicos en una red escogida.

Ksenshek (Ref. 50) desarrolló un método probabilístico, que permite analizar el comportamiento de una red capilar, donde los poros están ordenados por niveles de penetración en una red capilar tridimensional cúbica. Estudió el proceso de penetración de un fluido que no moja las paredes del sólido. La penetración de meniscos ocurre en una red semi - infinita que corresponde al modelo de sitios (donde los vacíos están identificados con los sitios, cada uno limitado por c enlaces sin volumen (Ref. 4)). El mecanismo de este proceso se visualiza como formado por dos eventos coordinados: pasaje de un nivel dado de penetración, a otro más profundo, y desparramamiento del fluido

en un mismo nivel, a partir de un nodo fuente, alimentado desde un nivel anterior. Predijo que el desplazamiento ocurrirá repentinamente a una cierta presión crítica, provocando una distribución casi totalmente no uniforme de las dos fases en la vecindad de la superficie.

En cuanto al modelo de Ksenshek, es interesante hacer notar que una red constituida por "tubos huecos" de diferentes tamaños y conectados totalmente al azar es inverosímil: los tamaños de los enlaces no estarían correlacionados en absoluto, mientras que los sitios experimentarían fuertes correlaciones de tamaños (Ref. 51). Las limitaciones de este tratamiento fueron analizadas en otro trabajo (Ref. 3). V. Mayagoitia y J. Salmenes (Ref. 52) le hicieron modificaciones.

Nicholson (Ref 53) extendió el tratamiento de Ksenshek al caso de la desorción capilar. Calculó las curvas límite ascendente y descendente para diversas redes tridimensionales de cilindros circulares que se intersectan (modelo de enlaces: asocia los vacíos con los enlaces, mientras que considera que los sitios son los puntos de reunión entre los enlaces (Ref 4.)) y utiliza distintas funciones de distribución de tamaño de poros y conectividades.

Schopper (Refs. 54 y 55) derivó teóricamente algunas propiedades de los sistemas porosos, tales como factor de formación, permeabilidad y porosidad, con base en un modelo de red. En dichas ecuaciones algunos parámetros estadísticos de la distribución de la geometría de poros aparecen. También reduce los parámetros estadísticos de los sistemas porosos a cantidades medibles.

Doe y Haynes (Ref. 9) consideran en su tratamiento que para que la desorción ocurra en sitio, dos condiciones deben cumplirse simultáneamente: El sitio debe poseer un tamaño mayor al del radio crítico (en el que ocurre la desestabilización) y al menos debe tener uno de sus enlaces vacío. Se puede notar que estos autores trabajaron para un modelo de sitios, aunque su tratamiento corresponde al modelo

de enlaces (Ref. 4).

1.4.1.2 METODOS DIGITALES (MONTE - CARLO)

Los métodos de Monte - Carlo abarcan la rama de las matemáticas experimental que está relacionada con los números al azar (Ref. 56). Utilizando estos métodos, Fatt (Ref. 57) trató la penetración capilar cuasiestática en una red porosa bidimensional en relación con el desplazamiento de petróleo depositado en rocas. Al igual que Ksenshek, encontró un valor crítico donde ocurre un cambio abrupto en las propiedades del sistema.

Otros autores han aplicado estos métodos a los procesos capilares, tales como la evaporación capilar y la intrusión de mercurio (Ref. 58); la morfología de las fases durante el desplazamiento inmisible (Ref. 59); el comportamiento de fases atrapadas (Ref. 60) y el flujo simultáneo de fluidos inmiscibles (Ref. 61).

En todos estos casos se han utilizado métodos computacionales o micromodelos, es decir, redes físicas de poros que poseen una geometría controlada (Ref. 59). En ambos casos los tamaños de los elementos de la red son asignados aleatoriamente y de acuerdo a distribuciones de tamaños previamente impuestos para sitios y enlaces, (algunos autores sólo consideran una de las distribuciones). El proceso del desplazamiento del fluido puede entonces modelarse aplicando condiciones adecuadas para el acceso del fluido desplazante y la salida del fluido desplazado en cada punto de la red.

La aplicación de modelos de red enrejados a problemas de flujo (teoría de percolación) comenzó en la década de los 50 (Ref. 62). Los procesos de percolación están relacionados con el flujo determinístico en un medio aleatorio, en contraste con los procesos de difusión que conciernen con el flujo aleatorio en un medio determinístico (Ref. 63). Los términos "flujo" y "medio" son abstractos y conllevan varias

interpretaciones de acuerdo al contexto (Ref.56). Frisch y Hammersley (Ref. 64), discuten estas interpretaciones en diferentes aplicaciones a problemas físicos. Hammersley y Handscomb (Ref. 56) mencionan que la teoría matemática general relacionada con los procesos de percolación es cualitativa y que con pocas excepciones los métodos de Monte - Carlo propocionan la única manera conocida de obtener respuestas cuantitativas. Probabilidades de percolación críticas han sido estimadas para varios enrejados, tanto por métodos probabilísticos (Ref 65), como por métodos de Monte - Carlo (Refs. 66 y 67).

Las aplicaciones de la teoría de percolación son amplias. Zallen (Ref. 68) menciona quince. Asimismo considera que el modelo de percolación conlleva dos aspectos importantes: Proporciona un modelo para tratar con geometrías de materiales altamente desordenados y el umbral de percolación es una transición de fase típica cuando varía la composición o la densidad en las interconexiones.

Zallen, en esta misma referencia, menciona dos tipos de procesos de percolación básicos en enrejados: percolación de enlaces y percolación de sitios. En ambos casos se inicia con un objeto geométrico regular: un enrejado periódico. En seguida una propiedad no geométrica de dos estados, que conlleva el caracter estadístico del problema (y lo convierte en una situación geométrica - estocástica) es aleatoriamente asignada a cada sitio o enlace. En la percolación de enlaces, cada uno de ellos es, ya sea, conectado (con probabilidad p) o desconectado (con probabilidad $1 - p$). En lugar de conectado y desconectado se pueden utilizar los términos no bloqueado y bloqueado para tener la imagen de un fluido fluyendo. En la percolación de sitios, estos son conectados (probabilidad p) o desconectados (probabilidad $1 - p$), y los sitios adyacentes conectados comprenden un racimo ("cluster"). Los sitios no bloqueados (conectados) pueden denominarse como llenos y los desconectados (bloqueados) como vacíos.

En los comienzos de la teoría de los fenómenos críticos una gran

atención se prestó a aproximaciones de tipo campo - medio (la teoría de Weiss de ferromagnetismo, las teorías de Bragg - Williams y Bethe de orden - desorden en aleaciones). Tales aproximaciones son inadecuadas en la descripción del comportamiento crítico de sistemas reales. Sin embargo, investigaciones posteriores mostraron que dan una descripción adecuada del comportamiento crítico en un espacio de grandes dimensiones (Ref. 69).

El concepto de campo - medio no puede aplicarse directamente a los procesos de percolación. Fisher y Essam (Ref. 70), resolvieron el problema trabajando con redes de forma de árboles (conocidos como árboles de Bethe (Ref. 71)), obteniendo expresiones para la probabilidad crítica (densidad), para el tamaño medio de los racimos (clusters) y para la densidad de clusters infinitos.

Distintos autores han aplicado esta idea de los árboles de Bethe a procesos capilares: R. G. Larson, L. E. Scriven y H. T. Davis a fases residuales en medios porosos (Ref. 72) y al flujo de dos fases en medios porosos (Ref. 73). Mason (Ref. 74), basándose en una representación del medio poroso y despreciando la histéresis en un solo poro, desarrolló un modelo matemático cuya solución reproduce muchas de las características experimentales de los procesos en medios porosos para redes con número de coordinación 4. Una conclusión importante de este trabajo es que las trayectorias de adsorción dependen únicamente de la no uniformidad de tamaños (geometría) del medio, mientras que las trayectorias de desorción también dependen de la conectividad (topología de las redes). En un trabajo posterior, discutió posibles extensiones de sus ideas a números de coordinación distintos de 4 (Ref. 75).

Parlar y Yortsos (Ref. 76) desarrollaron (siguiendo las ideas de Mason) un modelo de percolación para los fenómenos de adsorción - desorción en sólidos porosos. Afirman que en contraste con la adsorción, los procesos de desorción (primarios y secundarios) dependen

fuertemente de las propiedades de accesibilidad de la red.

2. INTERACCIONES DE REDES POROSAS EN PROCESOS ASCENDENTES DURANTE LA CONDENSACION CAPILAR

2.1 MODELO DE LA RED POROSA

Una descripción conveniente de la red porosa en la que ocurren los procesos capilares comienza con la consideración de dos clases de elementos que la constituyen (Ref. 9): los sitios (cavidades, antros) y los enlaces (ventanas). Un sitio está delimitado por un cierto número de enlaces (es decir, un cierto número de enlaces se encuentran en un sitio); cada enlace une a dos sitios.

La conectividad (Ref. 9) es un parámetro que describe el grado de las interconexiones entre los elementos. Se pueden definir dos tipos de conectividades: La conectividad de sitios c_s (el número de enlaces que se encuentran en un sitio) y la conectividad de enlaces c_b (el número de enlaces que se conectan con un sitio dado en ambos extremos de éste). La relación entre ellos es:

$$c_b = 2(c_s - 1) \quad (38)$$

en las estructuras irregulares, cabe esperar diferentes conectividades para cada elemento. Sin embargo, para evitar una complejidad innecesaria en el modelo, se tratará con una conectividad media para toda la red.

Mayagoitia y Kornhauser (Ref. 4) estudiaron las características topológicas de redes porosas construidas a partir de una doble distribución de tamaños de sitios y enlaces. Obtuvieron correlaciones probabilísticas entre los tamaños de los elementos, y mostraron fehacientemente que la primera "interacción de dominios" que se presenta en cualquier proceso capilar es la interacción topológica de los elementos en la misma red. Las interacciones topológicas aparecen

forzosamente cuando hay un cierto grado de traslape entre las distribuciones de tamaños de sitios y enlaces; estos autores mostraron que en los casos extremos cuando el traslape es, ya sea cero o uno, estas constricciones topológicas dejan de operar, de manera tal que pueden visualizarse estructuras en las que el tamaño de los elementos está distribuido aleatoriamente a través de toda la red.

En la figura 13 (Ref. 77), se muestran para muchos casos típicos, la apariencia de las redes, junto con sus correspondientes curvas de distribución de tamaños. Las áreas sombreadas representan a las fases sólidas. Cada par de curvas muestra un cierto grado de traslape entre ellas. En estos caso $c_s = 4$ y $c_b = 6$, refiriendo únicamente el plano de la figura

Es muy complicado definir el tamaño de un elemento, dado que puede poseer una forma muy irregular, de manera que para evaluar su magnitud se requieren muchas mediciones de su tamaño, además de información adicional cualitativa. No obstante, durante un proceso capilar dado, la más importante medida de un elemento parece ser el radio medio de curvatura, R , correspondiente al menisco menos estable, dado que este radio gobierna el paso del fluido al siguiente elemento, y o el llenado de la cavidad correspondiente.

Las funciones de distribución, en número, de sitios y enlaces normalizadas $F_s(R)$ y $F_b(R)$ con las funciones de sitios $S(R)$ y de enlaces $B(R)$, están dadas por:

$$S(R) = \int_0^R F_s(R) dR; \quad B(R) = \int_0^R F_b(R) dR \quad (39)$$

que expresan las probabilidades de encontrar un sitio y un enlace, respectivamente, teniendo un tamaño R o menor.

Cuando se trata de definir el volumen de los elementos, aparecen muchas dificultades. Estas pueden depender del tipo de proceso capilar que ocurre, y aun de las propiedades de los fluidos que pasan a través

del elemento, tales como los ángulos de contacto, dado que cada elemento está delimitado por las configuraciones menos estables de los meniscos (curvatura de los meniscos máxima o mínima). También, como el volumen depende de la forma, un solo parámetro de tamaño es insuficiente para definirlo. Sin embargo, es razonable suponer que entre más extensa sea la cavidad, el volumen será más grande. Se asumirá que el volumen de un elemento, sitio o enlace, dependerá de su tamaño. Una hipótesis más cuestionable, pero muy útil, es asumir que existe una función única que expresa el volumen medio, $V(R)$, de todas las cavidades de tamaño R .

2.2 CONFIGURACIONES DE LOS MENISCOS

Como se mencionó con anterioridad, Everett (Ref. 24) considera que para comprender el fenómeno de la histéresis, es necesario llevar a cabo dos tipos de estudios: primero, realizar un análisis del desarrollo y estabilidad de los meniscos formados en los poros individuales de una geometría dada; y segundo, realizar un tratamiento a través de toda la red. Basándose en estas consideraciones, se tratará acerca de los meniscos, pero en vez de considerar meniscos aislados en poros individuales, se estudiará el comportamiento de los meniscos en el punto de encuentro de los enlaces y sus interacciones. Las conclusiones de esta situación se requerirán cuando se trate a la red como un todo.

Hasta ahora, el interés en los efectos cooperativos en redes se ha concentrado en la evaporación o en los procesos descendentes, relacionándose a R con los meniscos esféricos (Ref. 4). Sin embargo, en la condensación capilar, los meniscos que van a condensar en los enlaces son de naturaleza cilíndrica, aunque como se mostrará adelante algunas veces son hemisféricos. De manera más general, los meniscos que llegarán a la condensación son de naturaleza anticlástica, dado que los

enlaces corresponden a mínimos en la sección transversal de espacio vacío. Es posible definir para ellos un radio formal de curvatura, R' :

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad (40)$$

los radios principales de curvatura R_1 y R_2 (que se toman como positivos si el centro de curvatura reside del lado de la fase vapor (Ref. 78)), son los que se encuentran en la parte más estrecha del enlace, donde se espera el comienzo de la condensación. Para simplificar se considerará que $|R_2| \gg R_1$, teniéndose entonces que en los capilares cilíndricos, con un tamaño crítico para la condensación, $R' = 2 R_1$.

A una cierta presión relativa, $\frac{P_v}{P_o}$ (siendo P_v la presión de equilibrio en la fase vapor y P_o la presión de saturación del vapor), el radio crítico medio de curvatura R_c puede expresarse en términos de una forma simplificada de la ecuación de Kelvin (Ref. 79):

$$R_g T \ln \left[\frac{P_o}{P_v} \right] = 2 \sigma v_L / R_c \quad (41)$$

en la ecuación (41) se ha modificado la notación presentada en la ecuación (7), con el objeto de simplificar la nomenclatura. R_g y T tienen el mismo significado que en la ecuación (7), σ y v_L , son la tensión superficial y el volumen del adsorbato, respectivamente. En el tratamiento se asumirá un mojado completo representado por un ángulo de contacto igual a cero. También se supondrá que el espesor de la capa adsorbida es despreciable con respecto a R_c .

Los enlaces individuales comienzan a llenarse a partir del más pequeño hasta los más grandes, conforme aumenta la presión relativa, de

acuerdo con un mecanismo similar al de los poros cilíndricos abiertos en ambos extremos y que ha sido estudiado teórica y experimentalmente por Everett y Haynes (Ref. 80).

Cuando varios enlaces que se encuentran en un sitio común de tamaño R_s están llenos de condensado, algunas situaciones pueden aparecer conforme se incrementa la presión relativa, de acuerdo con las geometrías de los sitios y enlaces. Los mecanismos de interacción obedecen la regla de que en la condensación, el radio medio de curvatura de la interfase ρ_l nunca puede ser mayor que R_c . La condición recíproca provoca un movimiento irreversible en la interfase, de acuerdo con el análisis de estabilidad de Laplace y Kelvin hecho por Everett (Ref. 11). En la figura 14 (Ref. 77) se presentan varias configuraciones que pueden adoptar los meniscos durante la condensación capilar en distintos tipos de uniones de enlaces. Las áreas sombreadas representan a la matriz sólida, la fase g se sitúa en el lado cóncavo y la fase l en el lado convexo del menisco en cuestión. El menisco precedente está representado por una serie de trazos alternados con puntos, el menisco actual por un trazo continuo y el posterior por un trazo discontinuo.

Las situaciones que se presentan son: (a) los meniscos no se tocan y la coalescencia es imposible bajo esas condiciones (figura 14a); (b) varios meniscos apenas se ponen en contacto, pero sus curvaturas disminuyen si la coalescencia aparece, por lo que el fenómeno no procede (figura 14b); (c) la coalescencia ocurre, y un menisco avanzará e invadirá una cierta porción del sitio. Su movimiento continuará mientras el radio de curvatura permanezca menor que, o al menos igual a R_c . Puede seguir tres posibles trayectorias: (c₁) si más de uno de los enlaces no está lleno (figura 14c₁₁) y o, $R_c < R_s$ (figura 14c₁₂), entonces el menisco se detendrá dentro del sitio y este se llenará parcialmente; (c₂) si todos los enlaces están llenos, y posteriormente R_c alcanza el valor R_s , la condensación ocurrirá en todo

el sitio (figura 14c₂); (c_s) si ($c_s - 1$) enlaces están llenos, y $R_c \geq R_s$, entonces ocurrirá una condensación irreversible en el poro y en el enlace remanente. Esta es una situación interesante, y es responsable de las interacciones asistidas o ayudadas que ocurren durante la condensación. De esta manera los enlaces llenos cooperan y causan la condensación en sus primeros vecinos que no se llenaron (figura 14c₃). Esta interacción es capaz de actuar a través de toda la red como se mostrará en seguida.

2.3 EFECTO DE INTERACCION DE DOMINIOS DURANTE LA CONDENSACION CAPILAR EN REDES

Los tamaños de los sitios y de los enlaces se considerarán distribuidos al azar, pero aun llenando la condición (Refs. 3 y 4) de que

$$BCR \geq SCR \quad \text{para toda } R. \quad (42)$$

Considérese ahora la probabilidad de que cierto enlace esté libre de condensado. La condición para que se llene por si mismo (a partir de un menisco cilíndrico) es que su tamaño sea menor o igual a $R_c/2$. La probabilidad para este evento es

$$BCR_c/2. \quad (43)$$

Para que un enlace se llene por medio de un proceso asistido en uno de sus extremos, dos condiciones deberán cumplirse: (1) el sitio localizado en tal extremo debe tener un tamaño $R_s \leq R_c$ y (2) los ($c_s - 1$) enlaces restantes deben estar llenos. La probabilidad de llenar la condición (1) es

$$SCR_c) \quad (44)$$

y la de cumplir con la condición (2) es

$$\theta_B^{C_S-1} = \theta_B^{C_B/2} \quad (45)$$

donde θ_B es el grado de llenado de los enlaces en número. Entonces la probabilidad de que no ocurra un llenado asistido a partir de cualquier extremo del enlace es

$$[1 - SCR_c) \theta_B^{C_B/2}]^2. \quad (46)$$

La probabilidad, $1 - \theta_B$, de que el enlace que interesa esté libre de condensado es

$$1 - \theta_B = [1 - B(R_c/2)] [1 - SCR_c) \theta_B^{C_B/2}]^2. \quad (47)$$

A partir de esta expresión es posible calcular el grado de llenado de los enlaces como una función de la presión relativa (dado que $SCR_c)$ y $B(R_c/2)$ dependen de P_v/P_o). Una predicción aún más interesante que se puede hacer es la curva límite ascendente (es decir el grado de llenado en el volumen, θ_v , en función de P_v/P_o).

La situación más tratable es la que corresponde al modelo de "sitios" (Ref. 9), en el que el volumen de los enlaces se asocia con el volumen de toda la red. Para este modelo θ_v se define como

$$\theta_v = \frac{\int_0^\infty V_B(R) \theta_B(R) F_B(R) dR}{\int_0^\infty V_B(R) F_B(R) dR} \quad (48)$$

donde $V_B(R)$ es el volumen asignado a un enlace de tamaño R . Para utilizar esta ecuación es necesario expresar el grado particular de llenado, $\theta_B(R)$, que poseen los enlaces de cada tamaño. A partir de $\theta_B(R)$ en términos de BCR se puede también construir un "diagrama de complejión de enlaces" como sigue. Los enlaces menores que $R_c/2$ se pueden llenar por si mismos:

$$\theta_B(R) = 1 \quad \text{para} \quad R \leq R_c/2. \quad (49)$$

Si el tamaño del enlace cae entre $R_c/2$ y R_c , se podrá llenar por un proceso asistido, siendo imposible el llenado del elemento por sí mismo. La probabilidad de tal proceso será la suma de las probabilidades de que el enlace se llene en ambos extremos:

$$\theta_B(R) = 1 - [1 - S(R_c) \theta_B^{C_B/2}]^2 \quad \text{para} \quad R_c/2 < R \leq R_c \quad (50)$$

θ_B se calcula a partir de la ecuación (47) y todavía aparece en la ecuación (50), debido al hecho de que los enlaces vecinos pueden ser de cualquier tamaño. θ_B está definida por

$$\theta_B = \int_0^{\infty} \theta_B(R) F_B(R) dR. \quad (51)$$

Si los enlaces son mayores que R_c , es imposible llenarlos, ya sea por un mecanismo cilíndrico o hemisférico:

$$\theta_B(R) = 0 \quad \text{para} \quad R_c < R. \quad (52)$$

Finalmente la curva límite ascendente se obtiene de la ecuación (47), que requiere de una estimación de $\theta_B(R)$ derivada a partir de las ecuaciones (46), (48), (49) y (50).

2.4 PUNTUALIZACIONES

En la figura 15 (Ref. 77) se tiene una gráfica de P_v/P_o versus θ_v ; el trazo punteado muestra la curva límite ascendente cuando se espera que no ocurran interacciones durante la condensación; en los trazos continuos se muestran las curvas considerando interacciones, para distintas conectividades de sitios: (a) $c_B = 6$, (b) $c_B = 10$, (c) $c_B = 14$. Se utilizó un único conjunto de distribuciones de tamaños con $\bar{R}_s = \sqrt{2} \bar{R}_B = 100 \text{ \AA}$ y $\sigma_s = \sigma_B = 6 \text{ \AA}$ (\bar{R}_s y \bar{R}_B son los radios medios, mientras que σ_B y σ_s son las desviaciones standard).

Es evidente que la conectividad ejerce una fuerte influencia sobre la ocurrencia de los procesos cooperativos, dado que la probabilidad de que $c_B/2$ enlaces llenos se encuentren en un sitio común está involucrada.

Un parámetro adicional que influye notoriamente en la asequibilidad de las interacciones, es la probabilidad global de coalescencia, $\overline{S(R_c)}$:

$$\overline{S(R_c)} = \int_0^{\infty} S(R_c) F_B(R_c/2) dR_c/2 \quad (53)$$

que relaciona a $S(R_c)$ con la condición de coalescencia expresada en la ecuación (44). En vez de considerar a $F_B(R_c)$, es más apropiado introducir $F_B(R_c/2)$, ya que el mecanismo de condensación corresponde al de los meniscos cilíndricos.

El parámetro $\overline{S(R_c)}$ es controlado por las distribuciones de tamaños de sitios y enlaces (es decir, aumenta cuando estas distribuciones se aproximan una a la otra). Las interacciones se acrecientan cuando las distribuciones se acercan.

Un criterio general con respecto a las interacciones que ocurren durante los procesos ascendentes se expresa a continuación:

$$SCR_c = \begin{cases} \rightarrow 0, & \text{interacciones débiles o despreciables} \\ \cong 0.5 & \text{interacciones moderadas} \\ \rightarrow 1 & \text{fuertes interacciones acompañadas por coalescencia} \\ & \text{amenazante prácticamente en toda la red.} \end{cases} \quad (54)$$

Como se ilustra en la figura 15, la interdependencia de dominios es más intensa entre mayor sea el grado de llenado. Esta situación también ocurre para el fenómeno de bloqueo en procesos descendentes (Ref. 81).

En la figura 16a (Ref. 77) se tiene un diagrama de complejión de enlaces (R versus $F_B(R)$), que muestra su evolución conforme procede el llenado. El área sombreada de la figura 16b (Ref. 77) representa para una presión relativa dada, la fracción de enlaces llenos de condensado, mientras que el área en blanco representa a los enlaces vacíos. El área sombreada a su vez se subdivide en dos regiones: la de la derecha de la línea cortada que comprende a los enlaces llenos por los fenómenos cooperativos, mientras que a su izquierda se encuentra el llenado que se esperaría cuando no ocurren interacciones. Los cálculos para la figura 16a se hicieron con base en dos curvas de distribución de tamaños gaussianas con $\bar{R}_S = \sqrt{2} \bar{R}_B = 100 \text{ \AA}$ y $\sigma_S = \sigma_B = 6 \text{ \AA}$. c_B se tomó como 10.

La figura 17 (Ref. 77) muestra una distribución real de tamaños de enlaces (trazo continuo), así como la que se obtendría experimentalmente, de acuerdo con los procedimientos usuales, sin considerar interacciones (trazo discontinuo). Se utilizaron dos distribuciones gaussianas de distribución de tamaños con $\bar{R}_S = \sqrt{2} \bar{R}_B = 100 \text{ \AA}$ y $\sigma_S = \sigma_B = 15 \text{ \AA}$. c_B se tomó igual a 10. Puede observarse que el

no considerar las interacciones implica subestimar los poros de grandes dimensiones.

3. COMPLEXIONES DE DOMINIOS EN LA CONDENSACION CAPILAR: LA CURVA LIMITE ASCENDENTE

3.1 OCURRENCIA DE LA CONDENSACION CAPILAR

La descripción de los principios generales de la condensación capilar en redes porosas y la determinación de sus peculiaridades para una estructura dada son complicadas, dado que las transiciones lg ya sea dependientes o independientes aparecen en cada punto de la red y los materiales porosos que existen en la naturaleza y en los procesos industriales poseen morfologías extremadamente variadas. Sin embargo, pueden proponerse las siguientes etapas para lograr esos objetivos: (i) desarrollo de expresiones generales para la probabilidad de que los elementos se llenen de condensado capilar, de acuerdo con su tipo (sitios o enlaces) y tamaños, (ii) clasificación de todas las morfologías posibles de estructuras porosas en tipos perfectamente determinados y (iii) para cada uno de estos tipos, simplificación de las expresiones generales, para obtener ecuaciones particulares que permitan una derivación inmediata de las compleciones de dominios y de las curvas límite ascendentes.

Las probabilidades de encontrar un sitio o un enlace teniendo un tamaño R o menor están expresados en la ecuación (39). Estas deben satisfacer el "principio de construcción" (ecuación (42)), el cual implica que todo enlace debe ser menor o a lo más igual a cualquiera de los dos sitios que lo delimitan. Por la misma razón, los eventos de encontrar un tamaño R_s para un sitio y un tamaño R_b para uno de sus enlaces son generalmente dependientes:

$$F(R_s, R_b) = F_s(R_s) F_b(R_b) \phi(R_s, R_b) \quad (55)$$

donde $F(R_s, R_b)$ es la densidad de probabilidad asociada con el

cumplimiento simultaneo de estos eventos. ϕ está dada por (Refs. 3 y 4)

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp \left[- \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S} \right]}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (56)$$

Es entonces posible concebir redes libres de correlaciones topológicas de tamaños entre los elementos ($\phi = 1$, es decir tamaños de elementos distribuidos totalmente al azar) únicamente cuando el translaje es cero, dado que en este caso el principio de construcción no puede ser violado.

La conectividad de la red, c , es el número medio de enlaces que se encuentran en un sitio.

El radio medio crítico de curvatura de un elemento, R_c , para el que ocurra la condensación capilar a una cierta presión crítica, puede obtenerse a partir de la ecuación de Kelvin (ecuación 41)

$$R_c = \frac{2 \sigma v_L}{R_g T \ln (P_o / P_v)} \quad (57)$$

Los sitios, idealizados como esferas huecas, eventualmente emplazan meniscos críticos de la misma geometría teniendo un radio medio de curvatura del mismo tamaño, de manera que las entidades con tamaños $R \leq R_c$ en principio deben estar llenas de condensado capilar. Sin embargo, los enlaces idealizados como cilindros en razón a su naturaleza como pasajes, poseen meniscos críticos para la condensación asociados en principio con su geometría cilíndrica, teniendo un radio medio de curvatura que es el doble de su propio radio; entonces los enlaces con tamaños $R \leq R_c/2$ estarán llenos de líquido.

Los efectos de red que aparecen durante la condensación capilar

pueden visualizarse como sigue. Los enlaces tienen la oportunidad de llenarse por dos mecanismos: por sí mismos a partir de un menisco cilíndrico, comportándose como capilares cilíndricos abiertos en ambos extremos (tamaños de enlaces $< R_c/2$), o en el caso de que al menos un sitio que lo delimite esté lleno, la presencia de un menisco hemisférico en la extremidad del enlace del sitio lleno provocará una condensación asistida correspondiente al comportamiento de cilindros abiertos en un solo extremo (tamaños de enlaces $< R_c$). Los sitios sufren un efecto de retraso que se muestra en la figura 18a (Ref. 82). En la figura 18 (Ref. 82) las áreas sombreadas representan a la matriz sólida, donde la fase vapor se localiza del lado cóncavo y la fase líquida del lado convexo de los meniscos que aparecen en el sitio. Aun si $R \leq R_c$, la condensación es imposible en tales sitios aunque tengan varios enlaces vacíos, dado que se requiere de una continuidad del menisco crítico. Entonces, para que la condensación ocurra en un sitio es necesario que se cumpla simultáneamente con la condición de que $R \leq R_c$ y la de tener al menos $c - 1$ enlaces llenos, la invasión del líquido bajo tal circunstancia queda garantizada (Figura 18b (Ref. 82)). En esta figura se muestra, que aunque se parta de geometrías idealizadas esféricas y cilíndricas para sitios y enlaces, los fenómenos en cuestión ocurren en verdad independientemente de las formas reales y de manera similar el tamaño se define con base en el menisco crítico y no en la forma real.

La importancia de estas interacciones incide tanto en los aspectos fundamentales (teoría de transiciones de fase, percolación, etc.), como en aplicaciones prácticas (determinación de texturas, procesos naturales e industriales de adsorción en sólidos mesoporosos, etc.).

La adsorción multimolecular afecta a la geometría de los meniscos críticos, modifica la relación entre R_c y P_v/P_o y en la mayor parte de los casos contribuye significativamente en la captación del adsorbato. Todos estos efectos deben ser tomados en cuenta, aunque en este trabajo

sólo se presentan los aspectos primarios de las interacciones de meniscos durante la condensación capilar, tratados sistemáticamente para los distintos tipos de redes.

3.2 ECUACIONES GENERALES PARA LA CONDENSACION CAPILAR

Antes de presentar el tratamiento probabilístico de la condensación capilar, se introducirán varias definiciones relacionadas con el llenado, así como con correlaciones topológicas de tamaños.

$\theta_s(R)$ y $\theta_v(R)$ son, respectivamente, los grados de llenado por condensado capilar de los sitios y enlaces de tamaño R , con base en el número de elementos. Los grados de llenado globales correspondientes son:

$$\theta_s = \int_0^{\infty} \theta_s(R) F_s(R) dR; \quad \theta_b = \int_0^{\infty} \theta_b(R) F_b(R) dR. \quad (58)$$

θ_v , el grado de llenado de todo el sistema poroso con base en el volumen, es la cantidad obtenida directamente del experimento. Con el objeto de relacionar θ_v con las variables anteriores, se toman en cuenta, $V(R)$, el volumen de un elemento de tamaño R , y el hecho de que en cualquier red para cada sitio existen $c/2$ enlaces:

$$\theta_v = \frac{\int_0^{\infty} \theta_s(R) V_s(R) F_s(R) dR + \frac{1}{2} c \int_0^{\infty} \theta_b(R) V_b(R) F_b(R) dR}{\int_0^{\infty} V_s(R) F_s(R) dR + \frac{1}{2} c \int_0^{\infty} V_b(R) F_b(R) dR} \quad (59)$$

La densidad de probabilidad, para encontrar un enlace de tamaño R_b unido a un sitio de tamaño R_s es

$$F(R_b/R_s) = F(R_s, R_b) / F_s(R_s). \quad (60)$$

La probabilidad de encontrar, para un enlace unido a un sitio de tamaño R_s , un tamaño entre R_{B1} y R_{B2} corresponde a la integral de esta densidad condicional entre estos límites. De las ecuaciones (55) y (60) se tiene

$$P(R_{B1} < R_B < R_{B2}) = \int_{R_{B1}}^{R_{B2}} \phi(R_s, R_B) F_B(R_B) dR_B \quad (61)$$

donde ϕ está dada por la ecuación (56).

3.2.1 TRATAMIENTO PARA LOS SITIOS

Todos los sitios mayores que R_c están libres de condensado, es decir, $\theta_s(R > R_c) = 0$, mientras que el cálculo de $\theta_s(R \leq R_c)$ es complejo. La probabilidad de que un enlace, unido a un sitio de tamaño R_s , se llene de condensado capilar es

$$I = \int_0^{R_s} \theta_B(R_B) \phi(R_s, R_B) F_B(R_B) dR_B. \quad (62)$$

De ahí que la probabilidad de tener un sitio con todos sus c enlaces llenos es I^c , mientras que la correspondiente a los $c - 1$ enlaces llenos y el restante vacío es $c I^{c-1} (1 - I)$. En consecuencia, la probabilidad de llenado para un sitio de tamaño R_c o menor, es decir, de tener al menos $c - 1$ enlaces llenos es la suma de estas cantidades:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} I^c + c I^{c-1} (1 - I) & \text{para } R \leq R_c \\ 0 & \text{para } R > R_c \end{cases} \quad (63)$$

De acuerdo con las ecuaciones (58) y (63), el grado de llenado global de los sitios es

$$\theta_s = \int_0^{R_c} [I^c + c I^{c-1} (1 - I)] F_s(R_s) dR_s. \quad (64)$$

3.2.2 TRATAMIENTO PARA LOS ENLACES

Todos los enlaces de tamaño menor o igual a $R_c/2$ se llenarán por sí mismos, mientras que los mayores que R_c estarán vacíos, de manera que $\theta_B(R < R_c/2) = 1$ y $\theta_B(R > R_c) = 0$. Los de tamaño intermedio podrán llenarse de manera asistida.

Considérese un sitio unido a un enlace de tamaño R_B . Haciendo caso omiso del estado de tal enlace especial, la probabilidad de que los otros $c - 1$ enlaces de este sitio se llenen (siendo distinguible el enlace que interesa, sólo existe una configuración posible) es I^{c-1} . La probabilidad de llenado para este sitio (es decir, de que tenga un tamaño $R_s \leq R_c$ y de que estos $c - 1$ enlaces estén llenos) es

$$J = \int_{R_B}^{R_c} I^{c-1} \phi(R_s, R_B) F_s(R_s) dR_s. \quad (65)$$

La probabilidad de que al menos uno de los dos sitios en los extremos del enlace en cuestión esté lleno es $1 - (1 - J)^2$. Entonces, el grado de llenado de los enlaces de acuerdo con la familia de tamaños a los cuales ellos pertenecen es

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_c/2 \\ 1 - (1 - J)^2 & \text{para } R_c/2 < R \leq R_c \\ 0 & R > R_c \end{cases} \quad (66)$$

El grado global de llenado de estos elementos, será de acuerdo con las ecuaciones (58) y (65):

$$\theta_B = \int_0^{R_C/2} F_B(R) dR + \int_{R_C/2}^{R_C} [1 - (1 - J)^2] F_B(R) dR \quad (67)$$

o

$$\theta_B = B(R_C/2) + \int_{R_C/2}^{R_C} [1 - (1 - J)^2] F_B(R) dR \quad (68)$$

3.3 CLASIFICACION DE LAS ESTRUCTURAS POROSAS

La complejidad de las ecuaciones desarrolladas en la sección anterior, así como la enorme variedad de morfologías exhibida por los materiales porosos restringe las descripciones cualitativa y cuantitativa de la condensación capilar para una red dada. Por fortuna, una clasificación de los materiales porosos (visualizada exclusivamente en relación con el proceso de interés) permite hacer simplificaciones considerables, sin que el tratamiento general pierda su formalidad y consistencia.

En seguida se discuten los parámetros que hacen posible las simplificaciones.

Una característica que surge de manera natural cuando se intenta clasificar a las estructuras porosas es el traslape, la fracción de área bajo las distribuciones de tamaños que es común a la de sitios y a la de enlaces; sus valores posibles están entre cero y uno: cuando el traslape es cero ($S(R_B)$ es cero para todo el conjunto de tamaños correspondiente a la distribución de tamaños de los enlaces, mientras que $B(R_S) = 1$ para todo radio de los sitios. Bajo tales circunstancias la ecuación (56) conduce a que $\phi = 1$, lo cual significa una ausencia de interacciones de tamaños entre los elementos. La expresión (62) se convierte en

$$I = \int_0^{R_S \approx \infty} \theta_B(R_B) F_B(R_B) dR_B = \theta_B \quad \text{para translaje cero} \quad (69)$$

y la ecuación (65) se transforma en

$$J = \theta_B^{C-1} \int_{R_B}^R F_S(R_S) dR_S = S(R_C) \theta_B^{C-1} \quad \text{para translaje cero} \quad (70)$$

Conforme el translaje aumenta, también el orden de la estructura lo hace, y cuando este parámetro alcanza su valor límite de uno, ϕ se convierte en una delta de Kronecker, es decir $\delta = 1$ para $R_S = R_B$ y $\delta = 0$ para $R_S \neq R_B$ (cada sitio posee enlaces exclusivamente de su propio tamaño (Ref. 4)). Como se verá más adelante, la descripción de la condensación capilar para este caso límite se convierte en inmediata. Sin embargo, para el translaje cero, se tienen varios tipos de comportamientos cualitativamente diferentes, los cuales podrán distinguirse por medio de la "probabilidad global de coalescencia", $\overline{S(R_C)}$, definida en la ecuación (53), siendo el criterio para las interacciones el expresado en la ecuación (54). $\overline{S(R_C)}$ es la media de $S(R_C)$, la fracción de tamaños de sitios propicia a la condensación, sobre los radios críticos medios de curvatura $R_C/2$ (es decir, como cilindros) de los enlaces, constituyéndose en una medida de la condensación inminente de los meniscos de los enlaces sobre los sitios.

Puede notarse que una expresión equivalente a la ecuación (53) es

$$\overline{S(R_C)} = \int_0^1 S(R_C) dB(R_C/2). \quad (71)$$

La mayor simplificación surge cuando $\overline{S(R_C)} = 0$, las entidades se comportan independientemente. Para $\overline{S(R_C)} = 1$, se reduce la dificultad

del tratamiento, dado que desde el comienzo del llenado todos los sitios son menores que R_c .

El examen anterior lleva a sugerir la clasificación mostrada en la tabla 1, donde se definen cinco tipos de materiales porosos. En la figura 19 (Ref. 82), se muestran algunas de las situaciones posibles para las distribuciones de tamaños. Para (i) translape cero, donde el sitio más pequeño es mayor que el menor enlace; comprende los siguientes casos: (a) tipo I, (figura 19a) el menor sitio (ss) es más del doble de grande que el enlace más grande (bb), tipo II, (figura 19b) la situación normal para el translape cero y (c) tipo III, (figura 19c), el sitio más grande (bs), es menos del doble de grande que el enlace más pequeño (sb). Para (ii), se tiene la situación normal de translape o translape medio: (d) tipo IV (figura 19c). Para (iii) se tiene el translape total: (e) tipo V. Todos los conceptos y tratamientos son válidos para cualquier forma y tamaño de las distribuciones.

TABLA 1. Tipos de materiales porosos

tipo	translape	$\overline{SCR_c}$
I	cero	$\rightarrow 0$
II	cero	circa 0.5
III	cero	$\rightarrow 1$
IV	medio	
V	completo	

Es difícil proporcionar ejemplos adecuados de sólidos porosos reales para cada uno de estos tipos, por dos razones primordiales: (1) no se ha hecho aún una determinación apropiada de la doble distribución, por lo que para poder asignar un material dado a algún

tipo hay que hacer inferencias a partir de hechos indirectos, y (2) los tipos II y IV son los más abundantes y al mismo tiempo los más difíciles de ilustrar, debido precisamente a su carácter intermedio; por otro lado, los tipos I, III, y V corresponden a situaciones extremas, su peculiaridad hace posible concebir prototipos bien definidos para ellos, aun y cuando sean rarezas.

3.4 ECUACIONES PARTICULARES Y TIPOS TÍPICOS DE COMPORTAMIENTO

3.4.1 TRATAMIENTO GENERAL PARA EL TRANSLAPE CERO

La substitución de la ecuación (69) en la ecuación (63) da

$$\theta_s(R) = \begin{cases} \theta_B^c + c \theta_B^{c-1} (1 - \theta_B) & \text{para } R \leq R_c \\ 0 & \text{para } R > R_c \end{cases} \quad (72)$$

mientras que las ecuaciones (64) y (72) conducen a

$$\theta_s = S(R_c) [\theta_B^c + c \theta_B^{c-1} (1 - \theta_B)] \quad (73)$$

las expresiones correspondientes para los enlaces se obtienen de las ecuaciones (66) y (70):

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_c/2 \\ 1 - [1 - S(R_c) \theta_B^{c-1}]^2 & \text{para } R_c/2 < R \leq R_c \\ 0 & R > R_c \end{cases} \quad (74)$$

y de las ecuaciones (68) y (74)

$$\theta_B = B(R_c/2) + [B(R_c) - B(R_c/2)] \{1 - [1 - S(R_c) \theta_B^{c-1}]^2\}. \quad (75)$$

Dado que para el traslape cero $B(R_c) = 1$ si $S(R_c) > 0$, la ecuación (75) se simplifica para dar

$$\theta_B = B(R_c/2) + [1 - B(R_c/2)] (1 - [1 - S(R_c) \theta_B^{C-1}]^2). \quad (76)$$

3.4.1.1. TIPO I

A medida que $R_c/2$ alcanza el tamaño del mayor enlace, R_c es aún menor que cualquier radio de los sitios, de manera que $S(R_c) = 0$ en la ecuación (74) y $\theta_B = 1$ en la ecuación (72). Todas las entidades se llenan independientemente. Las ecuaciones para este caso son las siguientes:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_c \\ 0 & \text{para } R > R_c \end{cases} \quad (77)$$

$$\theta_S = S(R_c) \quad (78)$$

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_c/2 \\ 0 & \text{para } R > R_c/2 \end{cases} \quad (79)$$

y

$$\theta_B = B(R_c/2). \quad (80)$$

Las correspondientes complejiones de dominios en distintas etapas de llenado para el tipo I, se representan en la figura 20 (Ref. 82), conforme aumenta R_c : (a) 18, (b) 22, (c) 27, (d) 33 y (e) 35 nm. Las distribuciones de tamaños de sitios y enlaces son gaussianas con medias

$\bar{R}_S = 34 \text{ nm}$ y $\bar{R}_B = 10 \text{ nm}$, las desviaciones standard son $\sigma_S = \sigma_B = 0.8 \text{ nm}$, $c = 8$. Las áreas sombreadas representan elementos llenos de condensado: /// sitios llenos, \\\ enlaces llenos. Este mecanismo es el más simple posible, sin embargo estructuras de tipo I raramente son encontradas.

Estas estructuras pueden obtenerse como una consecuencia de reacciones topoquímicas en sólidos bien consolidados: primero, los productos gaseosos son atrapados y constreñidos a formar grandes agujeros (los sitios). Únicamente después de la subsecuente falla en la compactación del sólido, estos gases crean pasajes estrechos (los enlaces) para escapar. El producto de la deshidratación térmica de la gibbsita a 205°C (Refs. 83 y 84) es un raro ejemplo del tipo I. Su ciclo de histéresis de nitrógeno es extremadamente amplio, la curva ascendente se convierte en empinada sólo a presiones relativas > 0.95 , mientras que la curva descendente es horizontal abajo de 0.8 . El volumen de los enlaces parece ser despreciable. Otros sólidos que muestran amplios ciclos de histéresis del tipo B en la clasificación de de Boer (Ref. 5), pueden considerarse como pertenecientes al tipo I de la presente clasificación en el sentido de que el llenado de los dominios es independiente pero estas formaciones parecidas a aberturas (como los silicatos de níquel extensamente estudiados por Broekhoff y van Beek (Ref. 85)) se llenan exclusivamente por el crecimiento de la capa adsorbida, estando por ello ausente la condensación capilar.

3.4.1.2 TIPO II

Una simplificación de las expresiones (72) a (76), no es posible para esta situación ordinaria de traslape cero. El proceso de la condensación está esbozado en la figura 21 (Ref. 82), donde se tiene a los diagramas de compleción de dominios para estructuras del tipo II, de acuerdo con el incremento de R_c : (a) 29, (b) 32, (c) 33 y (d) 34

nm. Para (a) - (d), $\bar{R}_S = 2 \bar{R}_B = 31.5$ nm; $\sigma_S = 2$ nm., para (e) $\bar{R}_C = 35.5$ nm., $R_S = 30$ nm.; $\sigma_S = \sigma_B = 1.75$ nm.; $c = 6$.

Inicialmente, los enlaces comienzan a llenarse independientemente mientras los sitios permanecen vacíos. Durante los pasos intermedios las transiciones de fase en ambas entidades ocurren simultánea y cooperativamente. El patrón final depende de la situación relativa de las distribuciones de tamaños: (i) si no están muy cerca ($\theta_B = 1$ antes de que $SR_C = 1$), los últimos sitios se llenan exclusivamente de acuerdo con sus tamaños, o (ii) si no se encuentran muy separadas ($SR_C = 1$ antes de que $\theta_B = 1$), el llenado de los sitios remanentes dependerá del llenado de los enlaces y no de sus propios tamaños.

Las estructuras del tipo II son más frecuentes que las del tipo I. Sus ciclos característicos de histéresis, aún amplios, corresponden al tipo E de la clasificación de de Boer, v. g. los ciclos de nitrógeno sobre dos catalizadores vírgenes sintéticos de sílica - alúmina; esferas Socony tcc y microesferas Aerocat, estudiados por Ries (Ref. 86); los ciclos de xenón y kriptón sobre un vidrio poroso, analizados en detalle por Brown (Ref. 87), Blakeney - Edwards (Ref. 88) y Everett (Ref. 89) y el ciclo de nitrógeno sobre óxido de torio parcialmente sinterizado presentado por Wall y Brown (Ref. 58). Como los sitios de estos sólidos son de tamaño intermedio, la capa adsorbida contribuye decisivamente al carácter sesgado de la curva límite ascendente. La curva límite descendente exhibe una meseta antes de caer abruptamente a una presión relativa baja, indicando inequívocamente (a pesar de los efectos de red (Ref. 58) y de la falla mecánica del líquido (Refs. 85, 90 y 91)) enlaces de dimensiones pequeñas.

3.4.1.3 TIPO III

Desde el comienzo de la condensación, todos los sitios son menores que R_C . Las ecuaciones (72) y (73) se convierten en

$$\theta_s = \theta_s(R) = \theta_B^c + c \theta_B^{c-1} (1 - \theta_B). \quad (81)$$

La condensación en cada sitio ocurre sea cual fuere el tamaño del elemento y únicamente está sujeta al estado de sus enlaces, de manera que los sitios se llenan homogéneamente. Para los enlaces, las condiciones (74) y (76) pasan por una leve simplificación, ya que para todo caso $S(R_c) = 1$:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_c/2 \\ 1 - (1 - \theta_B^{c-1})^2 & \text{para } R_c/2 < R \leq R_c \\ 0 & R > R_c \end{cases} \quad (82)$$

$$\theta_B = B(R_c/2) + [1 - B(R_c/2)] [1 - (1 - (1 - \theta_B^{c-1})^2)]. \quad (83)$$

Este proceso se ilustra en la figura 22 (Ref. 82), donde se muestra la evolución de los diagramas de complejión de dominios para una estructura del tipo III conforme se incrementa R_c : (a) 39, (b) 39.5, (c) 40, (d) 40.5 y (e) 41 nm.; $\bar{R}_s = 27.5$ nm., $\bar{R}_B = 20$ nm., $\sigma_s = \sigma_B = 1.25$ nm., $c = 6$.

Las estructuras del tipo III son poco comunes, requiriéndose que las distribuciones estén muy cerca y sean lo suficientemente estrechas para que se cumpla

$$R_{bs} \leq 2 R_{sb}. \quad (84)$$

Un ejemplo de una familia de estructuras con las que puede asociarse este tipo es el empaquetamiento casi homogéneo de glóbulos sólidos monodispersos. R_B puede tomarse como el radio inscrito en la ventana, mientras que R_s corresponde al radio de la esfera inscrita en las cavidades. Aun si estos materiales se sintetizasen cuidadosamente para tener un mayor grado de regularidad, se esperarán algunas variaciones

alrededor de los valores medios, \bar{R}_B y \bar{R}_S . Por ejemplo, en el empaquetamiento cúbico simple

$$\frac{\bar{R}_B}{\bar{R}_S} = \frac{\sqrt{2} - 1}{\sqrt{3} - 1} \cong 0.56 \quad (85)$$

y si las distribuciones gaussianas con dispersiones δ_B y δ_S se asumen de manera tal que $\delta_B \bar{R}_B = \delta_S \bar{R}_S = d$, los límites de la doble distribución están dados en la práctica por

$$R_{ob} = \bar{R}_B - 2 \delta_B = \bar{R}_B (1 - 2 d); \quad R_{bs} + 2 \delta_S = \bar{R}_S (1 + 2 d). \quad (86)$$

De las ecuaciones (84) - (86) se obtiene $d \leq 0.031$; entonces, si el radio de los glóbulos es 100 nm., las variaciones permitidas para un empaquetamiento aproximadamente regular que pertenece al tipo III son ± 2.5 nm. para R_B y ± 4.5 nm. para R_S .

Los meniscos críticos para la condensación independiente en enlaces puede presentar un carácter anticlástico, proveniente de una distribución "efectiva" de tamaños de enlaces desviada a la derecha. Sin embargo, como la definición de los tamaños de los enlaces está basada en meniscos hemisféricos, tanto la distribución formal de enlaces (y sus consecuencias topológicas) como el mecanismo de condensación, No sufrirán ningún cambio en el caso de las estructuras del tipo III.

Los ciclos de histéresis de estos materiales son angostos y ambas curvas límite, ascendente y descendente, son muy empinadas. Las curvas límite descendentes presentan una parte horizontal debida al bloqueo de poros durante la evaporación (Ref. 92).

3.4.1.4 TIPO IV

Para este caso de traslape medio, las ecuaciones generales (63), (64), (66) y (68) no pueden simplificarse sin que se cometan serios errores, ya que el efecto de ϕ es intenso: Un sitio de tamaño R_s está delimitado por enlaces que obedecen a la función modificada de distribución $[F_B(R_B) \phi(R_s, R_B)]$, y recíprocamente un enlace de tamaño R_B une a los sitios cuyos tamaños están distribuidos de acuerdo con $[F_S(R_S) \phi(R_s, R_B)]$. El efecto de ϕ es el de promover la reunión de elementos de tamaño similar, así como el de desfavorecer el encuentro de entidades con tamaños muy diferentes. Así es como emergen regiones combinadas formadas por sitios y enlaces grandes y regiones de elementos pequeños. Las interacciones cooperativas entre tales regiones son difíciles, de manera que las curvas ascendentes son más bien inclinadas que empinadas. Este carácter inclinado se debe no sólo a una distribución ancha de tamaños de elementos o a la contribución de la adsorción reversible, como puntualizó de Boer (Ref. 5), sino también a aspectos topológicos.

En la figura 23 (Ref. 82) se muestran diagramas característicos de complejión de dominios para el tipo IV, conforme se incrementa R_c : (a) 48, (b) 49, (c) 50, (d) 51 y (e) 52 nm. $\bar{R}_S = 27$ nm., $\bar{R}_B = 25$ nm., $\sigma_S = \sigma_B = 1$ nm., $c = 6$.

Los materiales ordinarios pertenecen a este tipo. Pueden mencionarse sólidos globulares desordenados: geles comerciales tales como sílice S Aerogel (Ref. 86), alúmina activada Harshaw (Ref. 86) y una alúmina activada Rhone - Poulenc SCS - 100 (Ref. 3). Bajo ciertas condiciones la sinterización parece promover el traslape: muchos productos que corresponden originalmente al tipo II pasan a ser tipo IV sometiénolos a un tratamiento brusco, tal es el caso de los geles de sílice, a los cuales se les dosifican iones y son calentados a 150 °C bajo la presión de una atmósfera para ser secados, presentados por Mougey et al. (Ref. 93); microesferas de sílice - alúmina Aerocat,

tratadas con vapor (Ref. 86) y catalizador de cracking Davison Diakel (Ref. 86).

3.4.1.5. TIPO V

Conforme el translape se vuelve completo, la segregación introducida por ϕ alcanza un máximo y la estructura se convierte en un conjunto de regiones "homotáticas" (cada una poseyendo elementos interdependientes de igual tamaño), separadas tal vez por fronteras abruptas y por ello comportándose independientemente. Dentro de cada uno de estos dominios homotáticos, la condensación en los enlaces automáticamente involucra el llenado de los sitios. Las ecuaciones relevantes son:

$$\theta_s(R) = \theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_c/2 \\ 0 & \text{para } R > R_c/2 \end{cases} \quad (87)$$

$$\theta_s = \theta_B = S(R_c/2) = B(R_c/2). \quad (88)$$

Este proceso simple está descrito en la figura 24, donde se presenta la evolución de los diagramas de complejión de dominios de sitios y enlaces para una estructura del tipo V conforme aumenta R_c : (a) 38, (b) 50, (c) 55, (d) 60 y (e) 72 nm. $\bar{R}_s = \bar{R}_B = 2.5$ nm., $c = 6$.

No es posible dar un ejemplo de un material real correspondiente a este tipo de translape. Sin embargo, supóngase que durante la formación de una estructura globular (polimerización en emulsión y subsecuente secado), una segregación de gran tamaño de glóbulos minimiza a la energía del sistema. Si se logra una regularidad suficiente de empaquetamiento, se obtendrá una estructura que se comporte de acuerdo

con las ecuaciones (87) y (88).

3.5 PUNTUALIZACIONES

Los sitios y los enlaces inevitablemente se alternan. El asignar una distribución de tamaños a cada tipo de tales entidades está en la naturaleza de las cosas. Un análisis de las posiciones relativas que estas distribuciones pueden adoptar sugiere que existen tipos bien definidos de estructuras en los que el curso resultante de la condensación capilar es cualitativamente diferente. Ello hace posible el proponer una clasificación de los materiales porosos (al menos con respecto a la condensación capilar en mesoporos) basado en las estructuras y mecanismos. En la tabla 2 se presentan algunos resultados obtenidos para los tipos propuestos en la clasificación.

TABLA 2. MECANISMOS SIMPLES

tipo de estructura	θ_s	$B(R_c/2)$	tipo de comportamiento
I	SCR_c	θ_B	independiente
III	$\theta_B + c\theta_B^{c-1}(1-\theta_B)$	$1 - \frac{\theta_B}{(1-\theta_B^{c-1})^2}$	fuertemente interdependiente
V	θ_B	θ_B	pseudo-independiente

4. CURVA LIMITE DESCENDENTE Y BARRIDO

4.1 CARACTERISTICAS DE LAS DISTINTAS CLASIFICACIONES DE LAS ESTRUCTURAS POROSAS

Everett (Ref. 94) propuso una clasificación de la histéresis de adsorción basada en el rango de presión sobre el que el ciclo límite ocurre, dando ejemplos de cada tipo de ciclo y presentando un estudio excelente de todas las clases de interacciones que llevan a tal comportamiento. Esta clasificación es muy general, para el enfoque que aquí se expone, en el que se consideran exclusivamente transiciones *gl.*

de Boer (Ref. 5) asignando una característica (empinada o inclinada) a cada curva límite y tomando en cuenta la región de presión relativa en que ocurren los escalonamientos, distinguió cinco tipos de ciclos de histéresis. Esta clasificación ha mostrado ser incompleta dado que, como este mismo autor (Ref. 95) aclaró, existen numerosos ejemplos de ciclos que tienen una o ambas de sus curvas combinando una apariencia empinada e inclinada en diferentes regiones de presión relativa y también porque estos cinco tipos, todos al menos con una curva empinada, no incluyen el caso frecuente de ambas curvas límite inclinadas.

de Boer basó su clasificación en la forma de las curvas de histéresis y después trató de explicar estas formas en términos de la estructura del material poroso (la forma de los capilares y sus posiciones relativas y tamaños), la cual determina las rutas precisas seguidas por los procesos de condensación y evaporación. Sin embargo, parece ser una estrategia más apropiada para establecer una clasificación de la histéresis el seguir la dirección opuesta: Tal clasificación debe basarse en el reconocimiento de muchos tipos no ambiguos de morfologías porosas, cada uno llevando a un mecanismo individual de histéresis asociado con una forma característica del

ciclo.

En la sección 3.3 y siguientes se propusieron cinco tipos bien definidos de estructuras porosas (como función de las posiciones relativas de sus distribuciones de sitios y enlaces) que producen distintos tipos particulares de comportamientos sobre la curva límite ascendente de condensación capilar. En las siguientes secciones se delinearán si tal clasificación es útil para otros procesos asociados con la histéresis, tales como la curva límite descendente de evaporación capilar y las curvas primarias de barrido. En particular, se realizará en cuanto sea posible: (i) una simplificación de los tratamientos generales para estos procesos, al menos para algunos tipos, manteniendo rigor y consistencia y (ii) un reconocimiento de las formas características del ciclo de histéresis para cada uno de estos tipos.

El interés básico de este tratamiento estriba en el mecanismo de la condensación y evaporación capilar, por lo que no es tomada en cuenta la adsorción multimolecular, aunque la incorporación posterior de este aspecto no parece ser insuperable.

4.2 CURVA LIMITE DESCENDENTE

4.2.1 ECUACIONES GENERALES

El mecanismo de la evaporación capilar a partir de una condición previamente saturada ha sido dado por Everett (Ref. 96) y Barker (Ref. 97). Como la posibilidad de nucleación de las burbujas en mesoporos es excesivamente pequeña (Ref. 98), el líquido detenido en un sitio o enlace, podrá evaporarse sólo si un menisco l_g , proveniente de entidades vecinas, es capaz de invadir tal elemento.

4.2.1.1 TRATAMIENTO PARA LOS SITIOS

La probabilidad de que un sitio de tamaño R_s esté lleno de condensado es $\theta_s(R_s)$. Si un tamaño preciso R_B se impone sobre uno de sus enlaces mientras R_s puede adoptar cualquier valor, la probabilidad de que se llene tal sitio es (tomando en cuenta las correlaciones topológicas de tamaños necesarias entre ambos elementos)

$$\int_{R_B}^{\infty} \theta_s(R_s) \phi(R_s, R_B) F_s(R_s) dR_s \quad (89)$$

dado que el límite inferior para el tamaño del sitio es R_B . Considérese ahora un sitio de tamaño R_s cuya invasión será analizada; por el momento sólo un menisco será considerado. Para que este menisco alcance efectivamente el sitio de interés, el sitio vecino de primer orden a través del cual llega debe estar vacío y el enlace que une estos sitios debe permitir ser permeado, es decir, debe ser igual o mayor en tamaño que el radio crítico R_c . La probabilidad para esta invasión, relacionada únicamente con un menisco, es expresada (nuevamente tomando en consideración las correlaciones topológicas que convierten en autoconsistente a cualquier red porosa) como:

$$K = \int_{R_c}^{R_s} \left[1 - \int_{R_B}^{\infty} \theta_s(R_s) \phi(R_s, R_B) F_s(R_s) dR_s \right] \phi(R_B, R_s) F_B(R_B) dR_B. \quad (90)$$

Por lo que la probabilidad para un sitio de tamaño $R_s \geq R_c$ de permanecer lleno es igual a la de prevenir la entrada de un menisco ϕ desde cualquiera de sus c enlaces, mientras que si $R_s < R_c$ el elemento es claramente inaccesible al vapor:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} (1 - K)^c & \text{para } R \geq R_c \\ 1 & \text{para } R < R_c \end{cases} \quad (91)$$

El grado global de llenado de los sitios a lo largo de la curva límite descendente es en consecuencia

$$\theta_s = S(R_c) + \int_{R_c}^{\infty} (1 - K)^c F_s(R_s) dR_s. \quad (92)$$

4.2.1.2 TRATAMIENTO PARA LOS ENLACES

Para que uno de los sitios delimitantes de un enlace dado de tamaño R_B sea responsable de la invasión, tal sitio debe ser invadido previamente por cualquiera de sus $c - 1$ enlaces remanentes. La probabilidad de esta invasión previa es

$$1 - \left(\int_0^{R_S} \theta_B(R_B) \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \right)^{c-1} \quad (93)$$

de manera que la probabilidad de invasión de tal enlace cuando $R_B \geq R_c$, a partir de uno de sus sitios delimitantes es

$$L = \int_{R_B}^{\infty} \left[1 - \left(\int_0^{R_S} \theta_B(R_B) \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \right)^{c-1} \right] \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S. \quad (94)$$

Un enlace de tamaño $R_B \geq R_c$ permanece lleno si ninguno de los dos sitios que lo delimitan permite la invasión, mientras que si $R_B < R_c$ la evaporación de su condensado es imposible aún si el enlace en cuestión está rodeado por meniscos:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} (1 - L)^2 & \text{para } R \geq R_c \\ 1 & \text{para } R < R_c \end{cases} \quad (95)$$

Finalmente, la probabilidad global para un enlace de estar lleno de condensado es

$$\theta_B = B(R_C) + \int_{R_C}^{\infty} (1 - L)^2 F_B(R_B) dR_B. \quad (96)$$

4.2.2 ECUACIONES PARTICULARES Y TIPOS TÍPICOS DE COMPORTAMIENTO

El desarrollo que se presentará es una exploración para concluir si el tratamiento general puede simplificarse para cada uno de los tipos de estructuras porosas propuesto en la sección 3.3 y siguientes.

4.2.2.1 TRANSLAPE CERO

Para el translape cero $\phi = 1$, por lo que la ecuación (90) se simplifica apreciablemente:

$$K = \int_{R_C}^{R_S} (1 - \theta_S) F_B(R_B) dR_B = (1 - \theta_S) [1 - B(R_C)] \quad (97)$$

mientras que la ecuación (94) pasa a ser

$$L = \int_{R_B}^{\infty} (1 - \theta_B^{C-1}) F_S(R_S) dR_S = 1 - \theta_B^{C-1}. \quad (98)$$

Substituyendo la ecuación (97) en la ecuación (91) así como en la ecuación (92) y considerando que para el translape cero $R_S > R_C$ desde el comienzo de la evaporación (lo que requiere que $S(R_C) = 0$), se obtiene

$$\theta_s = \theta_s(R) = (1 - (1 - \theta_s) [1 - B(R_c)])^c \quad (99)$$

que también puede expresarse en la forma

$$B(R_c) = (\theta_s^{1/c} - \theta_s) / (1 - \theta_s). \quad (100)$$

Esta expresión es debida a Iczkowski (Ref. 99). Como en este caso de traslape cero los tamaños están distribuidos totalmente al azar, el grado de llenado de los sitios es el mismo para todo tamaño de los sitios.

Para los enlaces, las ecuaciones (95) y (98) conducen a

$$\theta_B(R) = \begin{cases} \theta_B^{2(C-1)} & \text{para } R \geq R_c \\ 1 & \text{para } R < R_c \end{cases} \quad (101)$$

Esto es, todos los enlaces mayores que R_c tienen la misma probabilidad de ser invadidos por el vapor sin importar sus tamaños.

Substituyendo la ecuación (98) en la ecuación (96) se obtiene una ecuación equivalente a la ecuación (100), pero para los enlaces

$$B(R_c) = (\theta_B - \theta_B^{2(C-1)}) / (1 - \theta_B^{2(C-1)}). \quad (102)$$

Para la curva límite descendente, no aparecen distinciones cualitativas en el tratamiento para los tipos estructurales I, II y III que fueron propuestos en las secciones 3.3 y siguientes. Ellos tienen un tratamiento común, que se delineó en esta sección.

4.2.2.2 TIPO IV

Cuando el traslape es medio, las ecuaciones generales (89) - (96)

no pueden ser simplificadas sin la posibilidad de cometerse serios errores, por lo que estas expresiones permanecen como las ecuaciones particulares para el tipo IV. Las correlaciones topológicas de los tamaños atenúan los efectos de bloqueo con respecto a las estructuras totalmente al azar, ya que los elementos grandes están enlazados con otras entidades grandes, de manera que la invasión por vapor hacia estos elementos es más fácil que cuando están distribuidos totalmente al azar. Conforme aumenta el translaje, el ancho del ciclo de histéresis decrece.

4.2.2.3 TIPO V

· Cuando es alcanzado el translaje completo, la red está formada por un conjunto de regiones "homotáticas" (Ref. 82), cada una constituida por elementos de igual tamaño y totalmente independientes, mientras que cada región es independiente de las otras. En este caso la simplificación de las expresiones es drástica:

$$\theta_s(R) = \theta_B(R) = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \quad \text{para} \quad \begin{cases} R \geq R_c \\ R < R_c \end{cases} \quad (103)$$

y

$$\theta_s = \theta_B = S(R_c) = B(R_c). \quad (104)$$

Por lo que los fenómenos de bloqueo de tipo "red" (Ref. 9) están ausentes en las estructuras del tipo V; el obstáculo a la evaporación se debe únicamente a la histéresis de "poro" (Ref. 9) y más precisamente al mecanismo del "menisco retrasado" (Ref. 100).

4.2.3 EVAPORACION

La importancia de los fenómenos de bloqueo decrece conforme el

translape de las distribuciones de tamaños de sitios y enlaces se incrementa. Para el translape cero estos fenómenos son intensos, con el ancho del ciclo de histéresis decreciendo desde el tipo I hasta el tipo III. Para estos tipos no existen diferencias cualitativas en el tratamiento de la evaporación. Para el translape medio (tipo IV) las interacciones durante la evaporación son moderadas, mientras que el tratamiento permanece muy complicado, debido a que las correlaciones de tamaños son muy importantes. Para el translape completo (tipo V) la curva límite descendente da a conocer de manera directa la distribución de tamaños de los poros del material, debido a que el fenómeno de bloqueo del tipo red está ausente. En consecuencia, puede ser igualmente erróneo ignorar el bloqueo de poros para ciclos anchos, tanto como el incorporar acriticamente su tratamiento para ciclos estrechos.

En la figura 25 (Ref. 101) se muestran complejiones de dominios para las curvas límite descendentes: (a) tipo I, $R_c = 11$ nm., (b) tipo II, $R_c = 17.5$ nm., (c) tipo III, $R_c = 21$ nm., (d) tipo IV, $R_c = 26$ nm., (e) tipo V, $R_c = 57.5$ nm. Las áreas sombreadas representan a los elementos llenos de condensado: \\\ enlaces; /// sitios. Las distribuciones gaussianas son las mismas que las de las figuras 20 a 24, $c = 6$.

4.3 CURVAS DE BARRIDO PRIMARIO ASCENDENTE

Tales curvas comienzan en algún punto de inversión sobre la curva límite descendente, cuyas condiciones serán denotadas por un asterisco, de manera que R_c^* es el radio medio de curvatura de un punto sobre la curva límite descendente, en el comienzo del proceso bajo consideración.

4.3.1 ECUACIONES GENERALES

El tratamiento sigue de cerca el presentado en las secciones 3.2.1 y 3.2.2, ecuaciones (62) a (68), donde se encuentran las definiciones de I e J.

4.3.1.1 TRATAMIENTO PARA LOS SITIOS

El grado de llenado para los sitios de acuerdo con el grupo al que pertenecen sus tamaños es

$$\theta_s^*(R) = \begin{cases} 1 & R < R_c^* \\ \theta_s^*(R) + [1 - \theta_s^*(R)] [I^C + c I^{C-1} (1 - I)] & \text{para } R_c^* \leq R \leq R_c \\ \theta_s^*(R) & R_c < R. \end{cases} \quad (105)$$

Todos los sitios menores que R_c^* están siempre llenos de condensado debido a que el proceso previo de evaporación no ha sido lo suficientemente completo para vaciarlos. Algunos sitios mayores que R_c^* estaban ya llenos en el punto de inversión (θ_s^*), pero en particular aquellos previamente no llenos ($1 - \theta_s^*$) y teniendo un tamaño entre R_c^* y el valor actual de R_c podrán llenarse durante el proceso ascendente (estando la probabilidad de tal evento expresada en términos de I) por medio de un mecanismo cooperativo. El grado global de llenado para los sitios es

$$\theta_s = S(R_c^*) + \int_{R_c^*}^{R_c} (\theta_s^*(R) + [1 - \theta_s^*(R)] [I^C + c I^{C-1} (1 - I)]) F_s(R) dR + \int_{R_c}^{\infty} \theta_s^*(R) F_s(R) dR. \quad (106)$$

4.3.1.2 TRATAMIENTO PARA LOS ENLACES

Todos los enlaces que están llenos en el punto de inversión permanecen en el mismo estado. Si $R_c/2 > R_c^*$ todos los enlaces con tamaños entre estos dos valores se llenan por si mismos. Los enlaces vacíos con tamaños entre $R_c/2$ y R_c^* solo se pueden llenar por un mecanismo cooperativo. \mathcal{R} será ya sea R_c^* o $R_c/2$, dependiendo cual sea mayor:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R < \mathcal{R} \\ \theta_B^*(R) + [1 - \theta_B^*(R)] [1 - (1 - J)^2] & \text{para } \mathcal{R} \leq R \leq R_c \\ \theta_B^*(R) & R > R_c \end{cases} \quad (107)$$

El grado global de llenado de los enlaces se convierte en

$$\theta_B = B(\mathcal{R}) + \int_{\mathcal{R}}^{R_c} (\theta_B^*(R) + [1 - \theta_B^*(R)] [1 - (1 - J)^2]) F_B(R) dR + \int_{R_c}^{\infty} \theta_B^*(R) F_B(R) dR. \quad (108)$$

4.3.2 ECUACIONES PARTICULARES Y TIPOS TÍPICOS DE COMPORTAMIENTO

Cada uno de los cinco tipos de estructuras porosas exhibe un comportamiento cualitativo distinto resultante en expresiones particulares.

4.3.2.1 TRATAMIENTO GENERAL PARA EL TRANSLAPE CERO

Esta situación que comprende los tipos I - III, está asociada con la condición $\phi = 1$, con la que se obtiene $\theta_s^* = \theta_s^*(R_s)$ para toda R_s y (ver ecuaciones (69) y (70))

$$\theta_s(R) = \begin{cases} \theta_s^* + (1 - \theta_s^*) [\theta_B^C + c \theta_B^{C-1} (1 - \theta_B)] & \text{para } R \leq R_c \\ \theta_s^* & \text{para } R > R_c \end{cases} \quad (109)$$

Debido a que las distribuciones permanecen aparte, siempre $R_s > R_c^*$, de manera que solo dos clases de tamaños de sitios son consideradas. El grado global de llenado de los sitios es

$$\theta_s = \theta_s^* + (1 - \theta_s^*) S(R_c) [\theta_B^C + c \theta_B^{C-1} (1 - \theta_B)] \quad (110)$$

una expresión que puede compararse con la ecuación (73).

Para los enlaces

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R < \mathcal{R} \\ \theta_B^*(R) + [1 - \theta_B^*(R)] (1 - [1 - S(R_c) \theta_B^{C-1}]^2) & \text{para } \mathcal{R} < R < R_c \\ \theta_B^*(R) & R > R_c \end{cases} \quad (111)$$

y

$$\theta_B = B(\mathcal{R}) + \int_{\mathcal{R}}^{R_c} (\theta_B^*(R) + [1 - \theta_B^*(R)] (1 - [1 - S(R_c) \theta_B^{C-1}]^2)) F_B(R) dR + \int_{R_c}^{\infty} \theta_B^*(R) F_B(R) dR \quad (112)$$

una ecuación que, en virtud de la ecuación (101) y dado que $B(R_c) = 1$ para $S(R_c) > 0$, se transforma en

$$\theta_B = \theta_B^* + (1 - \theta_B^{*2(C-1)}) (B(R) - B(R_c)) + [1 - B(R)] (1 - [1 - S(R_c) \theta_B^{C-1}]^2) \quad (113)$$

o

$$\theta_B = \theta_B^* + \left(\frac{1 - \theta_B^*}{1 - B(R_c^*)} \right) (B(R) - B(R_c)) + [1 - B(R)] (1 - [1 - S(R_c) \theta_B^{C-1}]^2) \quad (114)$$

obtenida considerando también la ecuación (102) y

$$\theta_B^* = B(R_c^*) + [1 - B(R_c^*)] \theta_B^{*2(C-1)}. \quad (115)$$

La ecuación (114) puede compararse con la ecuación (76).

4.3.2.2 TIPO I

Cuando los sitios se están llenando, $R_c/2$ es mayor que el enlace mayor, de manera que todos los enlaces están llenos. Los sitios se llenan independientemente:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_c \\ \theta_s^* & \text{para } R > R_c. \end{cases} \quad (116)$$

El grado global de llenado es

$$\theta_s = \theta_s^* + (1 - \theta_s^*) S(R_c). \quad (117)$$

para los enlaces

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R \\ \theta_B^*(R) & \text{para } R > R \end{cases} \quad (118)$$

y

$$\theta_B = BC(R) + [1 - BC(R)] \theta_B^{*2(C-1)} \quad (119)$$

o

$$\theta_B = \theta_B^* + (1 - \theta_B^*) \left[\frac{BC(R) - BCR_C^*}{1 - BCR_C^*} \right] \quad (120)$$

Esta ecuación puede obtenerse directamente a partir de la ecuación (114) cuando se considera que el comportamiento cooperativo está totalmente ausente en una estructura tipo I.

4.3.2.3 TIPO II

Como este tipo corresponde a la situación general para el translape cero, no existen simplificaciones posteriores a las ecuaciones (109) - (113).

4.3.2.4 TIPO III

El curso de la condensación está claramente dividido en tres regiones. Primero, los elementos no son capaces de rellenarse hasta que R_c llega a ser tal que provoque que $SCR_c > 0$. Este régimen origina una meseta inicial en la curva primaria de barrido ascendente:

$$\theta_S = \theta_S(R) = \theta_S^* \quad (121)$$

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R < R_C^* \\ \theta_B^*(R) & \text{para } R \geq R_C^* \end{cases} \quad (122)$$

y

$$\theta_B = \theta_B^* = BCR_C^* + [1 - BCR_C^*] \theta_B^{*2(C-1)} \quad (123)$$

la cual puede compararse con la ecuación (115). Segundo, los sitios y enlaces se llenan exclusivamente por un mecanismo cooperativo. Las ecuaciones (109) - (114) aplican sin ninguna simplificación ulterior, excepto cuando $R_c^* > R_c/2$ de manera que $\mathcal{R} = R_c^*$. En la tercera región, cuando $R_c/2 > R_c^*$, puede reanudarse de nuevo el llenado independiente de los enlaces (nótese que todos los sitios están en una condición de sobresaturación, es decir, $S(R_c) = 1$):

$$\theta_s = \theta_s(R) = \theta_s^* + (1 - \theta_s^*) [\theta_B^C + c \theta_B^{C-1} (1 - \theta_B)] \quad (124)$$

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_c/2 \\ \theta_B^*(R) + [1 - \theta_B^*(R)] [1 - (1 - \theta_B^{C-1})^2] & \text{para } R > R_c/2 \end{cases} \quad (125)$$

y

$$\theta_B = BCR_c/2 + \left[\frac{1 - BCR_c/2}{1 - BCR_c^*} \right] (\theta_B^* - BCR_c^*) + (1 - \theta_B^*) [1 - (1 - \theta_B^{C-1})^2] \quad (126)$$

Nótese la similitud de las ecuaciones (124) y (126) con las ecuaciones (81) y (83).

4.3.2.5 TIPO IV

Debido a la complejidad de las estructuras del tipo IV, es necesario aplicar las ecuaciones generales (105) - (108), las cuales no tienen posibilidad de simplificación para este caso.

4.3.2.6 TIPO V

Para rellenar los elementos ya antes vaciados en R_C^* es necesario que $R_C/2 > R_C^*$ y que avance progresivamente:

$$\theta_S(R) = \theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \geq \mathcal{R} \\ 0 & \text{para } R < \mathcal{R} \end{cases} \quad (127)$$

y

$$\theta_S = \theta_B = S(\mathcal{R}) = B(\mathcal{R}). \quad (128)$$

Estas ecuaciones son exactamente las mismas que las ecuaciones (87) y (88), dado que el comportamiento pseudoindependiente siempre ocurre en dominios "homotáticos", sin que importe el proceso en cuestión.

4.3.3 PROCESOS PRIMARIOS DE BARRIDO ASCENDENTE

Cada tipo de estructura revela sus particularidades en el barrido. Para el tipo I es necesario que $R_C/2$ alcance el valor R_C^* . Entonces los enlaces se rellenan por sí mismos antes de que cualquier sitio pueda rellenarse de nuevo; posteriormente los sitios vacíos comienzan a rellenarse independientemente. Para el tipo II no es absolutamente necesario que $R_C/2 > R_C^*$ para que la curva doble hacia arriba: después del punto de inversión, como cuando R_C es tal que algunos sitios vacíos son menores que él, el llenado cooperativo puede ocurrir de nuevo. Para el tipo III, sin embargo, el mecanismo principal por el que se rellenan las entidades de condensado es hasta el final el de las interacciones cooperativas. El tipo IV muestra un proceso muy general de rellenado, mientras que el tipo V se caracteriza por una meseta que se extiende sobre toda la región que está entre las curvas límite de la histéresis.

En la figura 26 (Ref. 101) se presentan complejiones de dominios para las curvas primarias de barrido ascendente: (a) tipo I, $R_C = 33$ nm., $R_C^* = 11$ nm., (b) tipo II, $R_C = 30.75$ nm., $R_C^* = 17$ nm., (c) tipo III, $R_C = 28.25$ nm., $R_C^* = 20.5$ nm., (d) tipo IV, $R_C = 27$ nm., $R_C^* = 26$

nm., (e) tipo V, $R_c = 115$ nm., $R_c^* = 55$ nm. Los elementos llenos de condensado están representados por: /// sitios y \\ \\ enlaces. La línea discontinua indica la frontera entre elementos llenos y vacíos en el punto de inversión. Las distribuciones gaussianas son las mismas que las de las figuras 20 a 24, $c = 6$.

4.4 CURVAS PRIMARIAS DE BARRIDO DESCENDENTE

Estas curvas comienzan a partir de puntos de inversión que se localizan sobre la curva límite ascendente. Las propiedades de dichos puntos nuevamente se denotaran por un asterisco.

4.4.1 ECUACIONES GENERALES

El tratamiento se presenta resumido, dado que se pueden obtener a partir de argumentos previos.

4.4.1.1 TRATAMIENTO PARA LOS SITIOS

$$\theta_s(R) = \begin{cases} 0 & R > R_c^* \\ \theta_s^*(R) (1 - K^*)^c & R_c^* \geq R \geq R_c \\ \theta_s^*(R) & R < R_c \end{cases} \quad \text{para} \quad (129)$$

$$\theta_s = \int_0^{R_c} \theta_s^*(R) F_s(R) dR + \int_{R_c}^{R_c^*} \theta_s^*(R) (1 - K^*)^c F_s(R) dR \quad (130)$$

4.4.1.2 TRATAMIENTO PARA LOS ENLACES

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 0 \\ J^{*2} \\ \theta_B^*(R) \\ 1 \end{cases} \quad \text{para} \quad \begin{cases} R > R_C^* \\ R_C^* \geq R \geq R_C \\ R_C > R > R' \\ R < R' \end{cases} \quad (131)$$

J^* corresponde a J en la ecuación (65) de la sección 3.2.2, excepto que el límite superior, R_C , de la integral está reemplazado por R_C^* . K^* es igual que K en la ecuación (90), excepto que $\theta_B^*(R)$ aparece como un factor adicional dentro de la integral, dado que a los sitios de la clase θ_S^* les pertenecen enlaces de la clase θ_B^* exclusivamente. En este caso R' es $R_C^*/2$ o R_C , la que sea menor. Finalmente

$$\theta_B = B(R') + \int_{R'}^{R_C} \theta_B^*(R) F_B(R) dR + \int_{R_C}^{R_C^*} J^{*2} F_B(R) dR. \quad (132)$$

4.4.2 ECUACIONES PARTICULARES Y TIPOS TÍPICOS DE COMPORTAMIENTO

4.4.2.1 TRATAMIENTO GENERAL PARA EL TRANS LAPE CERO

Utilizando la ecuación (70) de la sección 3.3 y la ecuación (97), J^* y K^* pueden simplificarse. Para los sitios:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} 0 & \text{para } R > R_C^* \\ \theta_S^*(R) \left[1 - (1 - \theta_S) \left[1 - B(R_C) - (1 - \theta_B^*) \frac{1 - B(R)}{1 - B(R_C^*/2)} \right] \right] & \text{para } R \leq R_C^* \end{cases} \quad (133)$$

y tomando en cuenta que

$$\theta_s^* = \int_0^{R_c^*} \theta_s^*(R) F_s(R) dR = \theta_s^*(R < R_c^*) S(R_c^*) \quad (134)$$

se encuentra que

$$\theta_s = \theta_s^* \left[1 - (1 - \theta_s^*) \left(1 - B(R_c) - (1 - \theta_B^*) \frac{1 - B(R)}{1 - B(R_c^*/2)} \right) \right]^c \quad (135)$$

En vez de la ecuación (100) se obtiene

$$B(R_c) = \frac{(\theta_s/\theta_s^*)^{1/c} - \theta_s}{1 - \theta_s} - (1 - \theta_B^*) \frac{1 - B(R)}{1 - B(R_c^*/2)} \quad (136)$$

Para enlaces

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 0 & R > R_c^* \\ S(R_c^*)^2 \theta_B^2 (C - 1) & R_c^* \geq R \geq R_c \\ \theta_B^* & R_c > R > R' \\ 1 & R < R' \end{cases} \quad \text{para} \quad (137)$$

La ecuación (115) conduce a la expresión

$$\theta_B = B(R') + \left[\frac{\theta_B^* - B(R_c^*/2)}{1 - B(R_c^*/2)} \right] [B(R_c) - B(R')] + [B(R_c^*) - B(R_c)] [S(R_c^*) \theta_B^{C-1}]^2 \quad (138)$$

De nuevo una única ecuación aplica a los tipos I, II y III, en

relación con este proceso descendente. Las complexiones de dominios, sin embargo, se verán influenciadas por el estado particular alcanzado en el punto de inversión para cada uno de los tipos.

4.4.2.2 TIPO IV

Las expresiones generales (129) - (132) no tienen simplificación ulterior.

4.4.2.3 TIPO V

Para remover al condensado de los elementos previamente llenados se requiere que R_c disminuya a $R_c^*/2$ de manera que

$$\theta_s(R) = \theta_B(R) = \begin{cases} 0 & \text{para } R \geq R^* \\ 1 & \text{para } R < R^* \end{cases} \quad (139)$$

y

$$\theta_s = \theta_B = S(R^*) = B(R^*). \quad (140)$$

4.4.3 PROCESOS DE BARRIDO PRIMARIO DESCENDENTE

Los elementos llenos de vapor en el punto de inversión están ya sea (i) totalmente desparramados a través de la red, lo cual permite una muy eficiente invasión de toda la estructura por el vapor (como sucede en el translape cero) o (ii) segregados progresivamente de las entidades llenas conforme el translape se incrementa, de manera que la curva de barrido descendente no cae abruptamente antes de su encuentro con la curva límite.

En contraste con las curvas ascendentes, es imposible obtener expresiones características para cada uno de los tipos I, II y III durante un proceso descendente, lo que sugiere que se puede obtener mayor información acerca de la naturaleza de la red porosa a partir de

las curvas ascendentes.

En la figura 27 (Ref. 101) se presentan compleciones de dominios para las curvas primarias de barrido descendente: (a) tipo I, $R_c = 11.4$ nm., $R_c^* = 33$ nm., (b) tipo II, $R_c = 17.5$ nm., $R_c^* = 33$ nm., (c) tipo III, $R_c = 20.75$ nm., $R_c^* = 40.5$ nm., (d) tipo IV, $R_c = 26$ nm., $R_c^* = 51$ nm., (e) tipo V, $R_c = 55$ nm., $R_c^* = 115$ nm. Las áreas sombreadas representan elementos llenos de condensado: \\\ sitios llenos y /// enlaces llenos. La línea discontinua representa la frontera entre los elementos llenos y vacíos en el punto de inversión. Las distribuciones gaussianas son las mismas que las de las figuras 20 a 24.

4.5 COMPLECIONES DE DOMINIOS

Everett (Ref. 102) propuso compleciones de dominios para representar el estado (vacío o lleno de condensado capilar) de los dominios independientes ordenados de acuerdo con sus propiedades características de condensación y evaporación, x_{12} y x_{21} .

Las compleciones de dominios presentadas en este trabajo son para elementos interdependientes. Los diagramas son dobles debido a que se consideran dos clases de elementos: los sitios y los enlaces. Las áreas en tales diagramas corresponden a las fracciones en número de los elementos, con cada distribución normalizada. Se pueden construir a partir de los argumentos extensamente explicitados en las secciones anteriores; $\theta_s(R)$ y $\theta_b(R)$ representan, cada una en su distribución, para cada valor de R , el tamaño del elemento. Estos diagramas son importantes debido a que representan la información necesaria para predecir las curvas de histéresis a partir de las características estadísticas de una red porosa y son muy útiles en la caracterización de los materiales porosos a partir de las curvas experimentales.

Si se desea conocer la cantidad volumétrica de condensado capilar para cierto estado, el grado volumétrico de llenado, θ_v , puede

calcularse como

$$\theta_v = \frac{\int_0^{\infty} \theta_s(R) V_s(R) F_s(R) dR + \frac{1}{2} c \int_0^{\infty} \theta_b(R) V_b(R) F_b(R) dR}{\int_0^{\infty} V_s(R) F_s(R) dR + \frac{1}{2} c \int_0^{\infty} V_b(R) F_b(R) dR} \quad (59)$$

suponiendo los volúmenes $V_s(R)$ y $V_b(R)$ para los sitios y enlaces de tamaño R , respectivamente.

Las figuras 20 a 27 muestran claramente el papel relativo jugado por las entidades porosas, de acuerdo a su clase y tamaño, con respecto a los efectos cooperativos tales como el llenado asistido durante los procesos ascendentes o el comportamiento de bloqueo durante los fenómenos de evaporación. Finalmente, a partir de estos diagramas se puede extraer información acerca del reparto de las fases a través de la estructura porosa.

5. DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES POROSOS A PARTIR DE DATOS DE ADSORCION.

5.1 ESTRUCTURA DE LOS MEDIOS MESOPOROSOS

La estructura de los medios mesoporosos (con anchuras entre 20 y 1000 Å (Ref. 103.) puede determinarse con base en diversos parámetros. Entre ellos se encuentra la "distribución de tamaños de poros", que permite un análisis bastante completo, dado que a partir de ella pueden calcularse otras propiedades importantes tales como el área superficial "acumulada". Wheeler (Ref. 104) propuso una estimación de la distribución de tamaños de poros a partir de un balance de masa del condensado que abandona a la red porosa sobre la curva límite descendente (CLD) de la evaporación capilar o "rama de desorción". Los primeros cálculos fueron desarrollados por Shull (Ref. 105) y mayormente por Barrett, Joyner y Halenda (Ref. 106) en 1951. Un gran número de refinamientos ha sido introducido por muchos autores (Ref. 107). Inicialmente se pensó que la CLD proporcionaba mejores resultados que los provenientes de la curva de condensado capilar (CLA) o "rama de adsorción". Esta elección es razonable debido a que los meniscos hemisféricos presentes en la CLD son más estables que los cilíndricos en la CLA. La distinción entre meniscos constituye la base de la teoría del "menisco retrasado" de Foster y Cohan (Ref. 100). Sin embargo Cranston e Inkley (Ref. 108) probaron que, en muchos casos, la CLA da mejores resultados, tomando como criterio de consistencia el acuerdo cercano entre las áreas BET (Ref. 109) y las áreas superficiales "acumuladas". En consecuencia, se hizo evidente (Ref. 110) que un efecto de bloqueo de poros durante la evaporación capilar distorsiona los resultados de la distribución de tamaños de poros obtenida de la CLD. Everett (Ref. 111) y Barker (Ref. 97) analizaron en detalle las causas del efecto de bloqueo de poros y posteriormente han sido

estudiados los procesos de percolación consistentes en vapor invadiendo la estructura originalmente llena de líquido (Ref. 112).

Morioka y Kobayashi (Ref. 113) fueron los primeros en considerar los efectos cooperativos durante la condensación. Estimaron su importancia por medio de estudios de Monte - Carlo. Desde luego, estos efectos deberán considerarse al estimar distribuciones de tamaños de poros a partir de la CLA (Ref. 77).

Tanto la CLA como la CLD o ambas, cuando son apropiadamente analizadas, es decir, tomando en cuenta la geometría de los meniscos y los fenómenos cooperativos, deben dar como resultado la curva de distribución de tamaños de poros.

Lo que se pretende aquí es la puntualización de lo que se puede obtener a partir de los datos experimentales de condensación y evaporación. Conocer que clase de información (cualitativa y cuantitativa), desarrollada a partir de los datos de adsorción, puede considerarse como la más fundamental para la caracterización de las estructuras mesoporosas.

5.2 DETERMINACION DE LA TEXTURA

A partir de los datos experimentales, donde se tiene el grado de llenado con líquido del espacio hueco en volumen, θ_v , en términos de la presión relativa, es inmediato, por medio de la ecuación (41) el pasar a la forma $\theta_v(R_c)$ para ambas CLA y CLD.

θ_v para toda la red está relacionada con $\theta_s(R)$ y $\theta_b(R)$, con base en el número de elementos de los sitios y enlaces de tamaño R por medio de la ecuación (59).

Los grados globales de llenado para sitios y enlaces son las medias de $\theta_s(R)$ y $\theta_b(R)$ dadas por la ecuación (58).

El problema de la determinación de texturas de los materiales porosos a partir de los métodos de adsorción consiste precisamente en

la estimación de F_s y F_B como una función de R por medio de la ecuación (58), ya que θ_v es una cantidad medible. Dado que la solución general es intrincada, se presentan los casos más simples que corresponden a tres tipos extremos de estructura porosa (Ref. 82).

5.2.1 TIPO I

Este tipo bastante infrecuente corresponde al caso del translape cero donde las distribuciones de tamaños están muy separadas. El ciclo de histéresis es extremadamente amplio y la CLA se convierte en empinada a presiones relativas cercanas a la unidad, mientras que la CLD presenta una meseta de gran extensión seguida de una caída súbita a un umbral definido de percolación.

5.2.1.1 ANALISIS DE LA CURVA LIMITE ASCENDENTE

Comparado con $V_s(R)$, $V_B(R)$ puede ser despreciado. Entonces la ecuación (59) se reduce a

$$\theta_v = \frac{\int_0^{\infty} \theta_s(R) V_s(R) F_s(R) dR}{\int_0^{\infty} V_s(R) F_s(R) dR} \quad (141)$$

El denominador es el volumen medio de los sitios, V_s :

$$V_s = \int_0^{\infty} V_s(R) F_s(R) dR = \frac{V_T}{N_T} \quad (142)$$

donde N_T y V_T son el número total y el volumen total de los sitios, respectivamente.

Cuando se consideran sitios arreglados progresivamente de acuerdo con sus tamaños, la contribución de cada familia de sitios al volumen total es

$$dV_T = V_S(R) dN_T \quad (143)$$

la cual se puede reorganizar para dar

$$\int_0^{N_T} dN_T = N_T = \int_0^{V_T} \frac{dV_T}{V_S(R)} \quad (144)$$

De las ecuaciones (142) y (144) se obtiene

$$V_S = \frac{1}{\int_0^{V_T} \frac{dV_T}{V_S(R)}} \quad (145)$$

Dado que para el tipo I todos los enlaces se llenan antes que los sitios, estos se llenan independientemente y de acuerdo con sus tamaños (Ref. 82). $\theta_S(R)$ está dado por la ecuación (77). Este llenado progresivo permite escribir

$$\frac{d\theta_v}{dR_c} = \frac{1}{V_T} \frac{dV_T}{dR_c} \quad (146)$$

De las ecuaciones (145) y (146) se tiene

$$V_s = \frac{1}{\int_0^1 \frac{d\theta_v}{V_s(R)}} \quad (147)$$

La ecuación (142) se simplifica por la ecuación (77) y diferenciandola se obtiene

$$d\theta_v = \frac{1}{V_s} V_s(R) F_s(R) dR. \quad (148)$$

Como $F_s(R) dR$ es $dS(R)$, finalmente se encuentra que

$$S(R_c) = \frac{\int_0^{\theta_v(R_c)} \frac{d\theta_v}{V(R)}}{\int_0^1 \frac{d\theta_v}{V_s(R)}}. \quad (149)$$

Esta expresión permite encontrar la distribución de tamaños de los sitios para la CLA.

5.2.1.2 ANALISIS DE LA CURVA LIMITE DESCENDENTE

Sobre la CLD los sitios se vacían uniformemente (Ref. 101), de manera que la ecuación (99) indica que:

$$\theta_s(R) = \theta_s \quad (99)$$

Y la ecuación (59) se convierte en:

$$\theta_v = \theta_s \quad (150)$$

Una aproximación clásica de percolación aplicada a una estructura totalmente al azar da

$$BCR_c = \frac{\theta_s^{1/c} - \theta_s^{(c-1)/c}}{1 - \theta_v^{(c-1)/c}} \quad (151)$$

Finalmente, a partir de las dos últimas expresiones, se tiene

$$BCR_c = \frac{\theta_v^{1/c} - \theta_v^{(c-1)/c}}{1 - \theta_v^{(c-1)/c}} \quad (152)$$

La ecuación (152) proporciona la distribución de tamaños de enlaces a menos que la evaporación se deba a una falla mecánica del condensado en un estado extremo de esfuerzo (Ref. 91).

5.2.2 TIPO III

Este tipo solo se puede asignar a sólidos porosos muy regulares, cuidadosamente preparados en el laboratorio, dado que aunque el translape es aún cero, las distribuciones están lo suficientemente cercanas para que el tamaño del sitio mayor sea menor que el doble del tamaño del enlace más pequeño. Un ejemplo de estos sólidos son las muestras de carbón globular regularmente monodisperso preparados por Everett y Rojas (Ref. 114). Los ciclos de histéresis son estrechos y ambas CLA y CLD son muy empinadas (debido a la fuerte cooperatividad exhibida en ambas condensación y evaporación). La CLD presenta de nuevo

una parte inicial horizontal perteneciente al bloqueo de poros durante la evaporación en estructuras totalmente al azar.

5.2.2.1 ANALISIS DE LA CURVA LIMITE ASCENDENTE

Una característica sobresaliente de la condensación en las estructuras del tipo III es el llenado uniforme de sitios a lo largo de la CLA, dado que desde el inicio de la condensación todos los sitios están ya sobresaturados ($R_s < R_c$) y su tamaño no juega ningún papel en este proceso. Por lo que $\theta_s(R) = \theta_s$ y la ecuación (59) pasa a ser

$$\theta_v = \frac{\theta_s V_s + \frac{c}{2} \int_0^{\infty} \theta_B(R) V_B(R) F_B(R) dR}{V_s + \frac{c}{2} V_B} \quad (153)$$

F_s desaparece en la última expresión, por lo que no existe la posibilidad de encontrar la distribución de tamaños de los sitios a partir de la CLA para los materiales del tipo III.

Por conveniencia supóngase de nuevo que $V_B(R)$ es despreciable, es decir, los enlaces son ventanas sin volumen. La ecuación (123) puede tener una posterior simplificación:

$$\theta_v = \theta_s \quad (154)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones particulares para la condensación asociadas con este tipo de sólidos, el conjunto de ecuaciones (80), (83) y (154) conduce a $B(R_c/2)$ en términos de θ_v . De manera que la distribución de tamaños de sitios se obtiene a partir de la CLA.

5.2.2.2 ANALISIS DE LA CURVA LIMITE DESCENDENTE

La estrategia a seguir es exactamente la misma que para la del tipo I, y el resultado es de nuevo la distribución de tamaños de los enlaces.

5.2.3 TIPO V

Conforme el translafe se vuelve completo, la segregación introducida por ϕ alcanza un máximo y la estructura está constituida por un conjunto de dominios "homotáticos" (cada uno poseyendo elementos de igual tamaño) separados por fronteras abruptas y comportándose independientemente. Dentro de cada uno de estos dominios homotáticos la condensación en los enlaces automáticamente involucra el llenado de los sitios. En las estructuras del tipo V, $F_s(R) = F_b(R) = F(R)$ y $\theta_s(R) = \theta_b(R) = \theta(R)$ para ambas condensación y evaporación. Estas propiedades, combinadas con un tratamiento cercano al correspondiente al desarrollo de las ecuaciones (142) a (149) proporciona los siguientes resultados para la CLA y la CLD.

5.2.3.1 ANALISIS DE LA CURVA LIMITE ASCENDENTE

$$S(R_c/2) = B(R_c/2) = \frac{\int_0^{\theta_v(R_c/2)} \frac{d\theta_v}{V(R)}}{\int_0^1 \frac{d\theta_v}{V(R)}} \quad (155)$$

5.2.3.2 ANALISIS DE LA CURVA LIMITE DESCENDENTE

$$S(R_c) = B(R_c) = \frac{\int_0^{\theta_v(R_c)} \frac{d\theta_v}{V(R)} d\theta_v}{\int_0^1 \frac{d\theta_v}{V(R)}} \quad (156)$$

Ambas CLA y CLD permiten encontrar la única distribución de tamaños.

5.3 PUNTUALIZACIONES

Para visualizar más satisfactoriamente la morfología de las redes porosas una distribución doble de tamaños debe determinarse. Partir del tratamiento general que involucra a ϕ parece ser muy complicado, aunque tres casos particulares pueden ser fácilmente resueltos. Para el tipo I, los meniscos hemisféricos deben ser considerados para ambas CLA y CLD. No existe ninguna razón para encontrar alguna coincidencia en la información proporcionada por la CLA y la CLD. Para el tipo III, ambas curvas proporcionan la distribución de tamaños de los enlaces y debe existir una coincidencia en los resultados. La distribución de tamaños de los sitios no puede encontrarse a partir de las curvas límite, pero tal vez podría estimarse a partir de los datos de barrido los cuales son selectivos respecto a los tamaños de los sitios (ver la figura 26 (c)). Únicamente en el caso del tipo V el método de Barrer, Joyner y Halenda es válido.

El realizar el análisis general para un sólido dado es tan difícil que es preferible, desde un punto de vista práctico, decidir a cual de estos tipos más se asemeja y entonces seguir el análisis de acuerdo con las expresiones particulares pertenecientes a tal tipo. Se requiere información adicional a partir de otras técnicas para indagar el valor de c así como para obtener otras inferencias cualitativas.

CONCLUSIONES

Se realizó un estudio de la histéresis de adsorción por medio de un enfoque probabilístico con base en un modelo en el cual se toman en cuenta los requisitos topológicos para la correcta representación de una estructura real.

Fue identificado un efecto cooperativo en los procesos de condensación capilar que puede tener muy serias implicaciones en la determinación de las distribuciones de tamaños de poros a partir de datos de adsorción.

Con base en las posiciones relativas de las distribuciones de tamaños de sitios y enlaces se propuso una clasificación de las estructuras porosas.

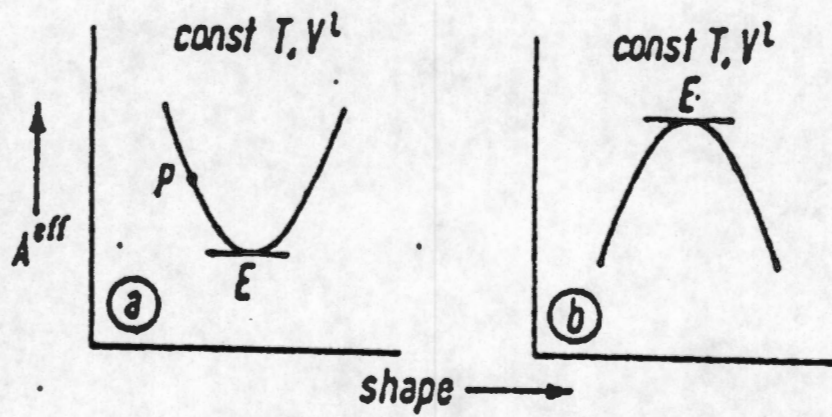


FIGURA 1

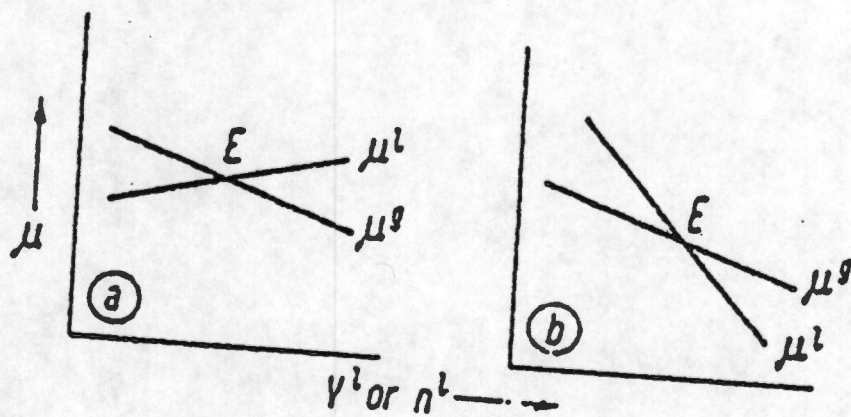


FIGURA 2

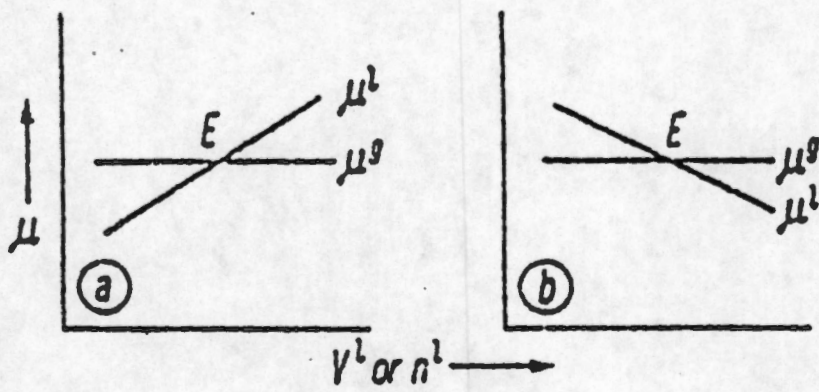


FIGURA 3

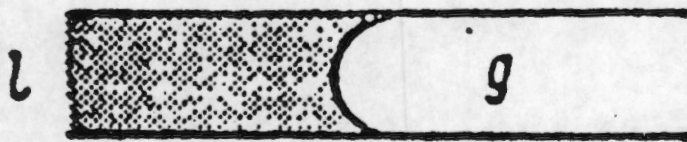


FIGURA 4

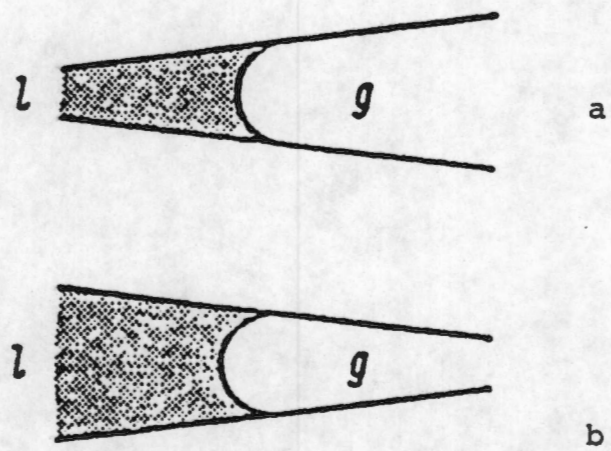


FIGURA 5

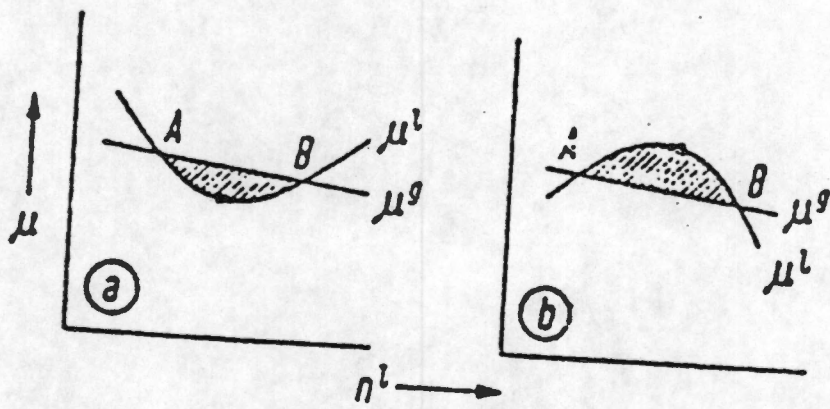


FIGURA 6

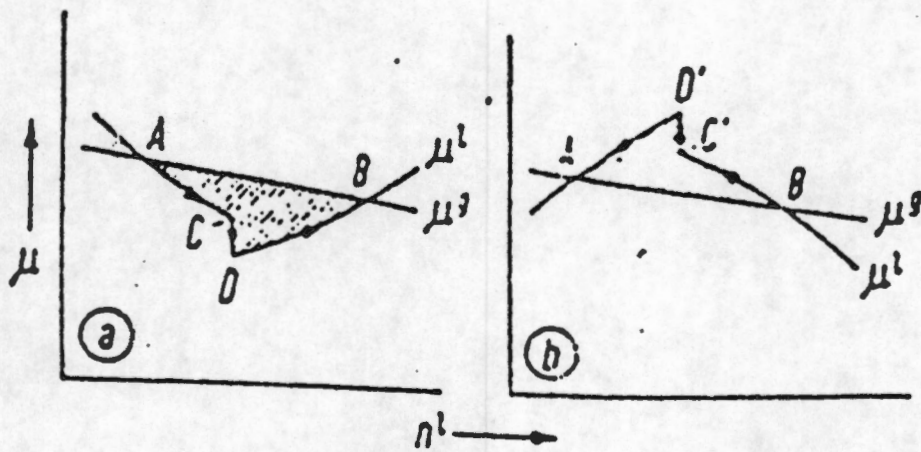


FIGURA 7

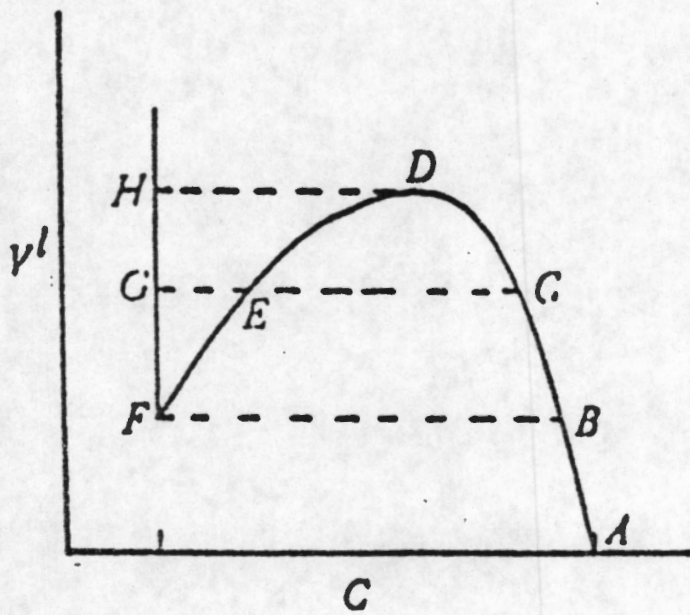


FIGURA 8

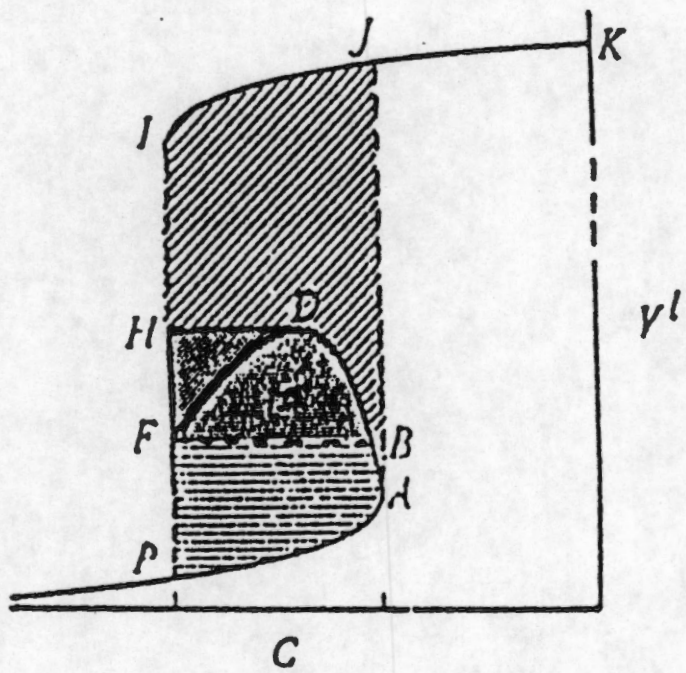


FIGURA 9

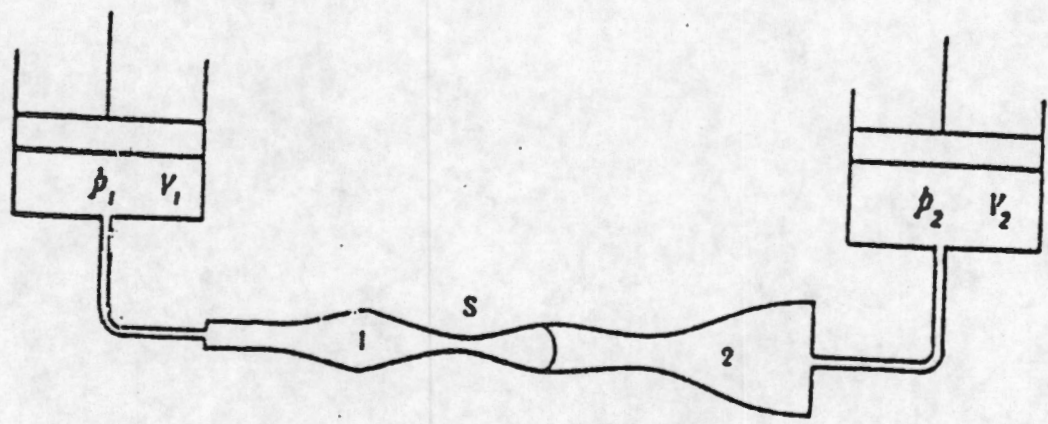


FIGURA 10

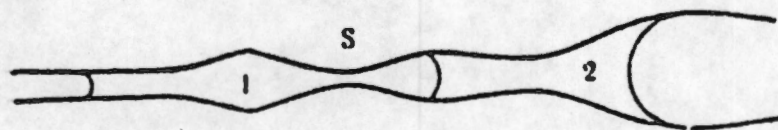


FIGURA 11

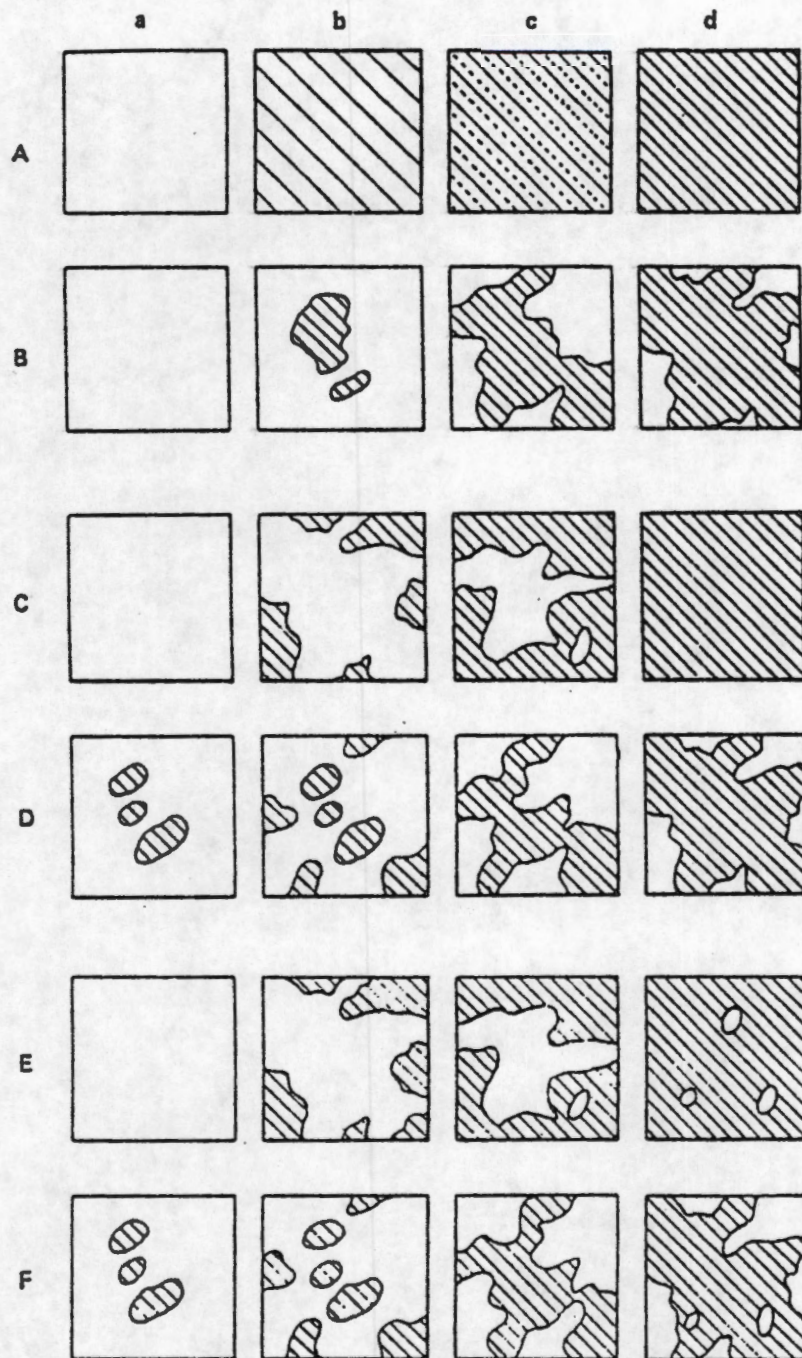


FIGURA 12

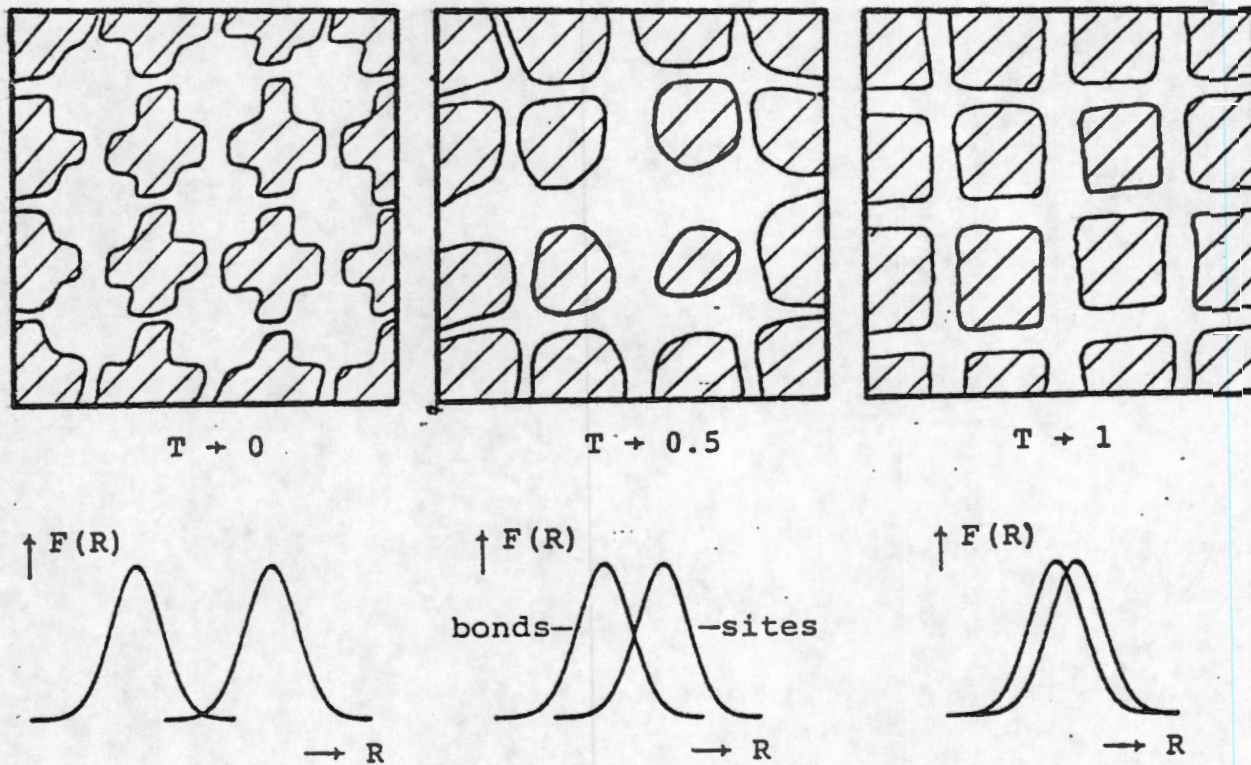
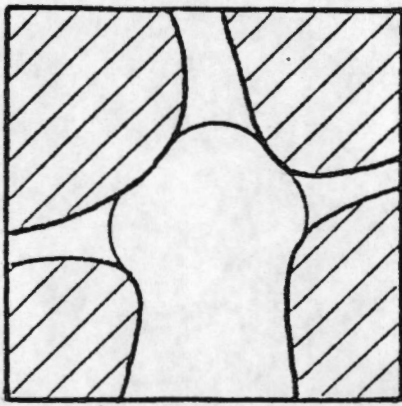
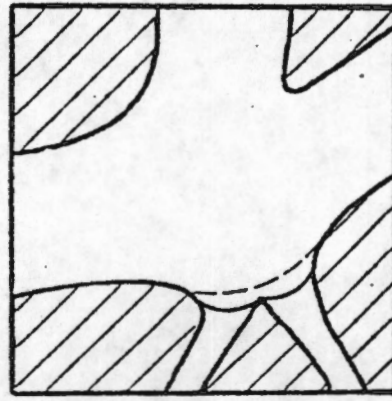


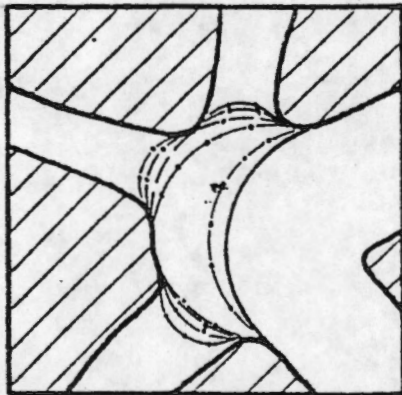
FIGURA 13



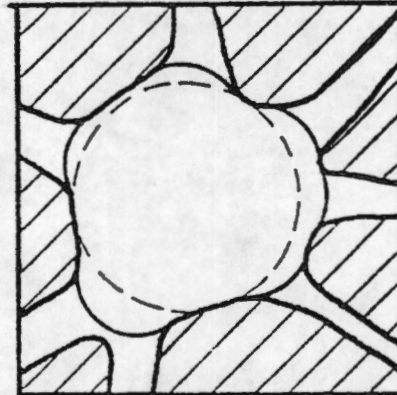
a



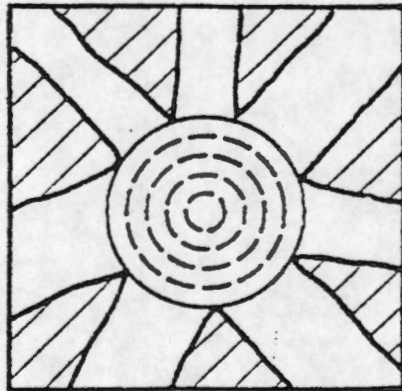
b



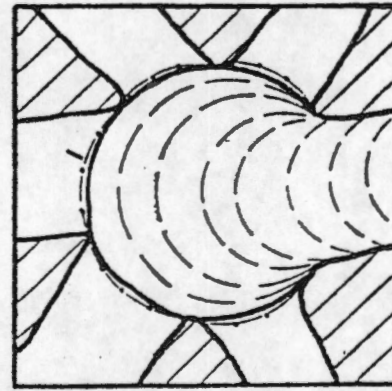
c₁₁



c₁₂



c₂



c₃

FIGURA 14

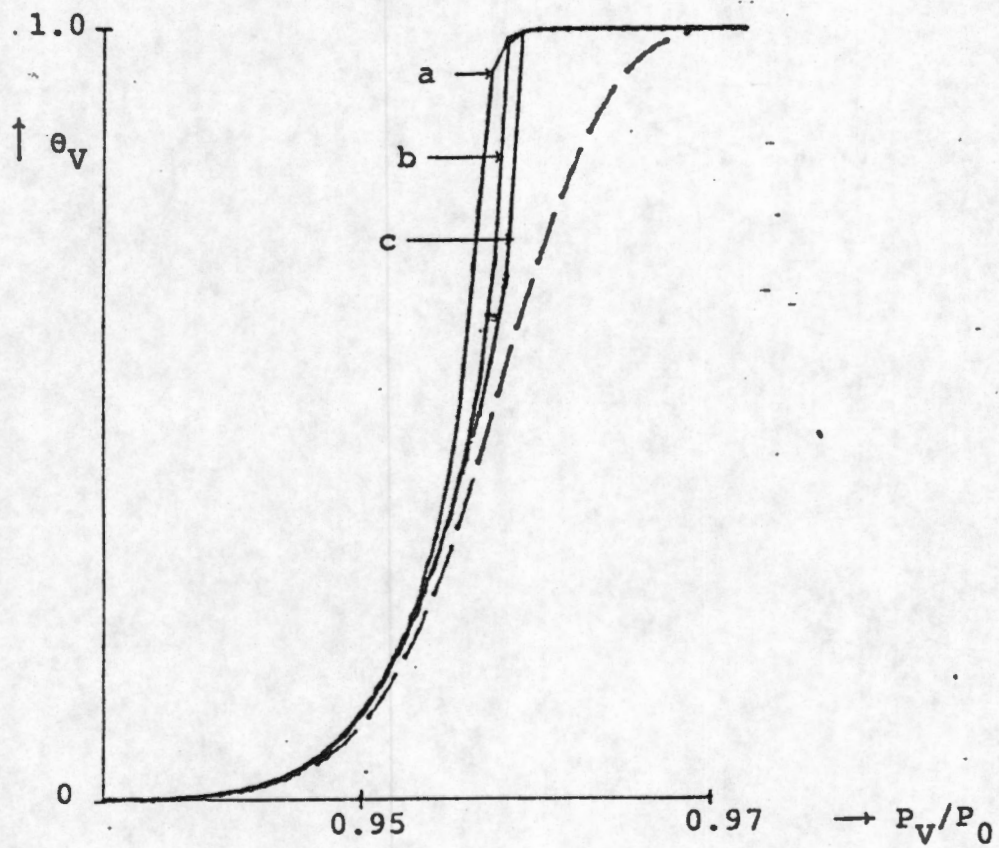


FIGURA 15

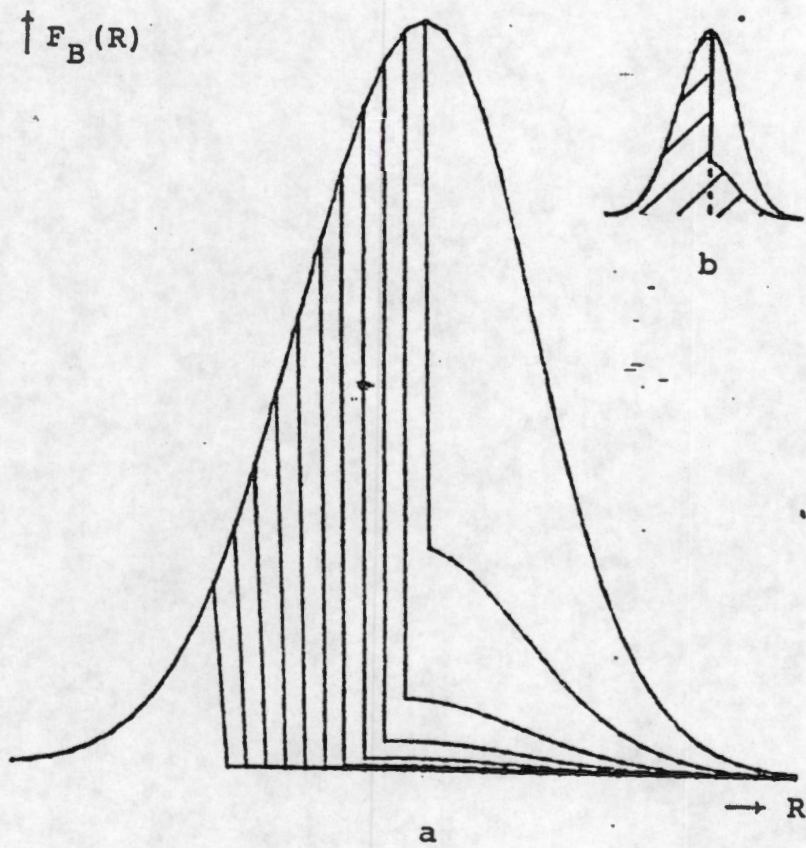


FIGURA 16

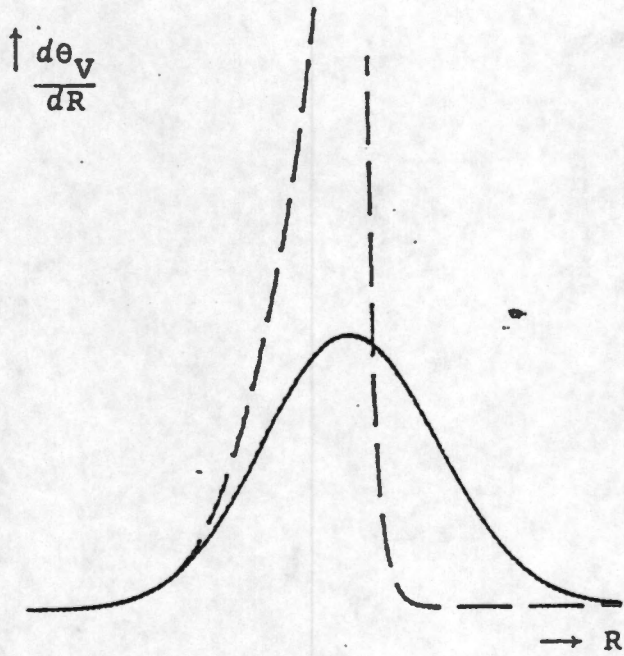
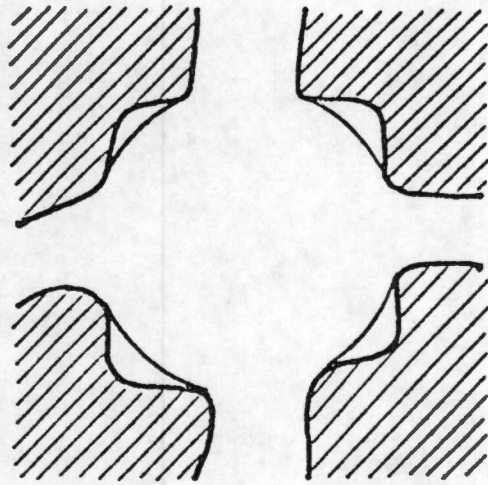
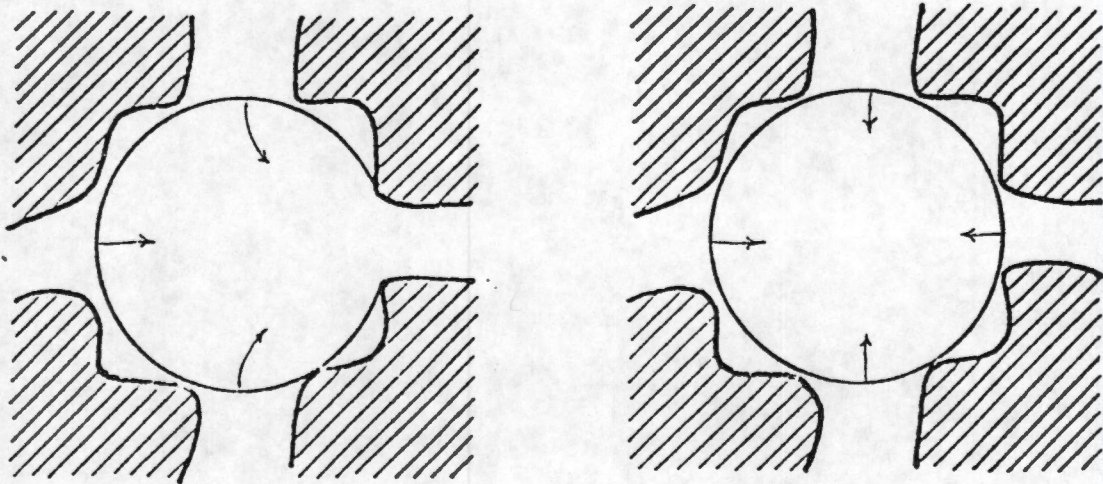


FIGURA 17



(a)



(b)

FIGURA 18

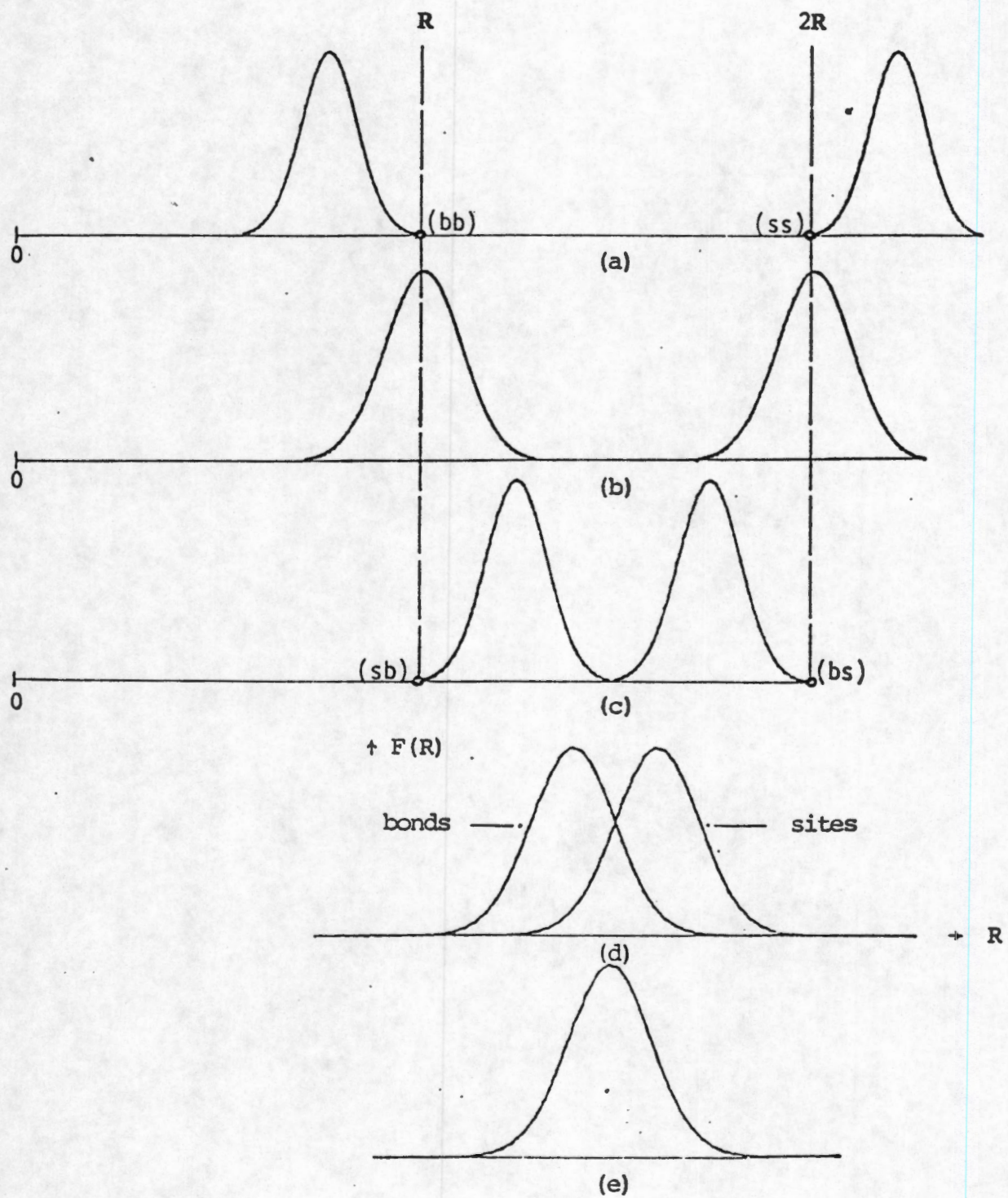


FIGURA 19

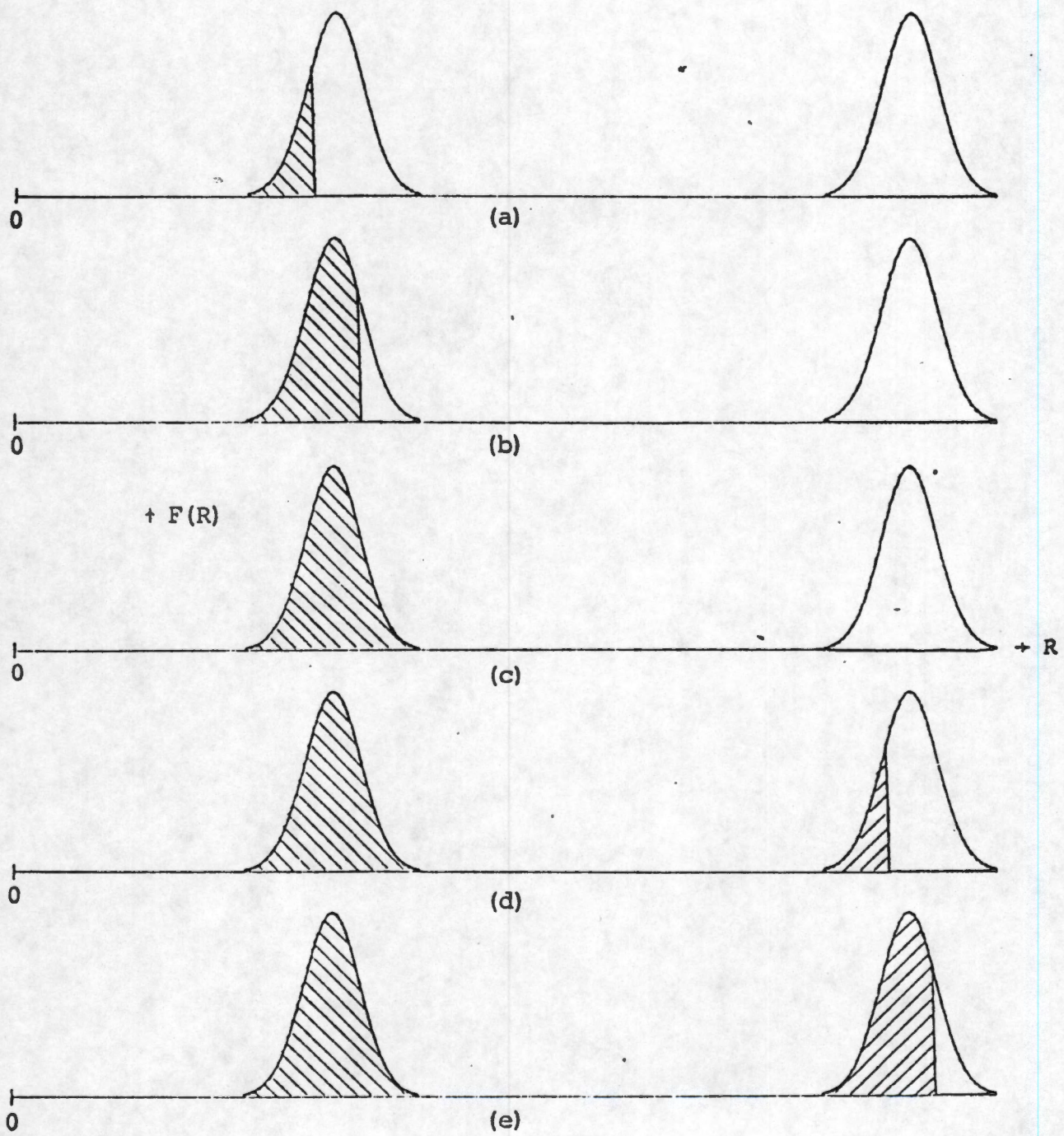


FIGURA 20

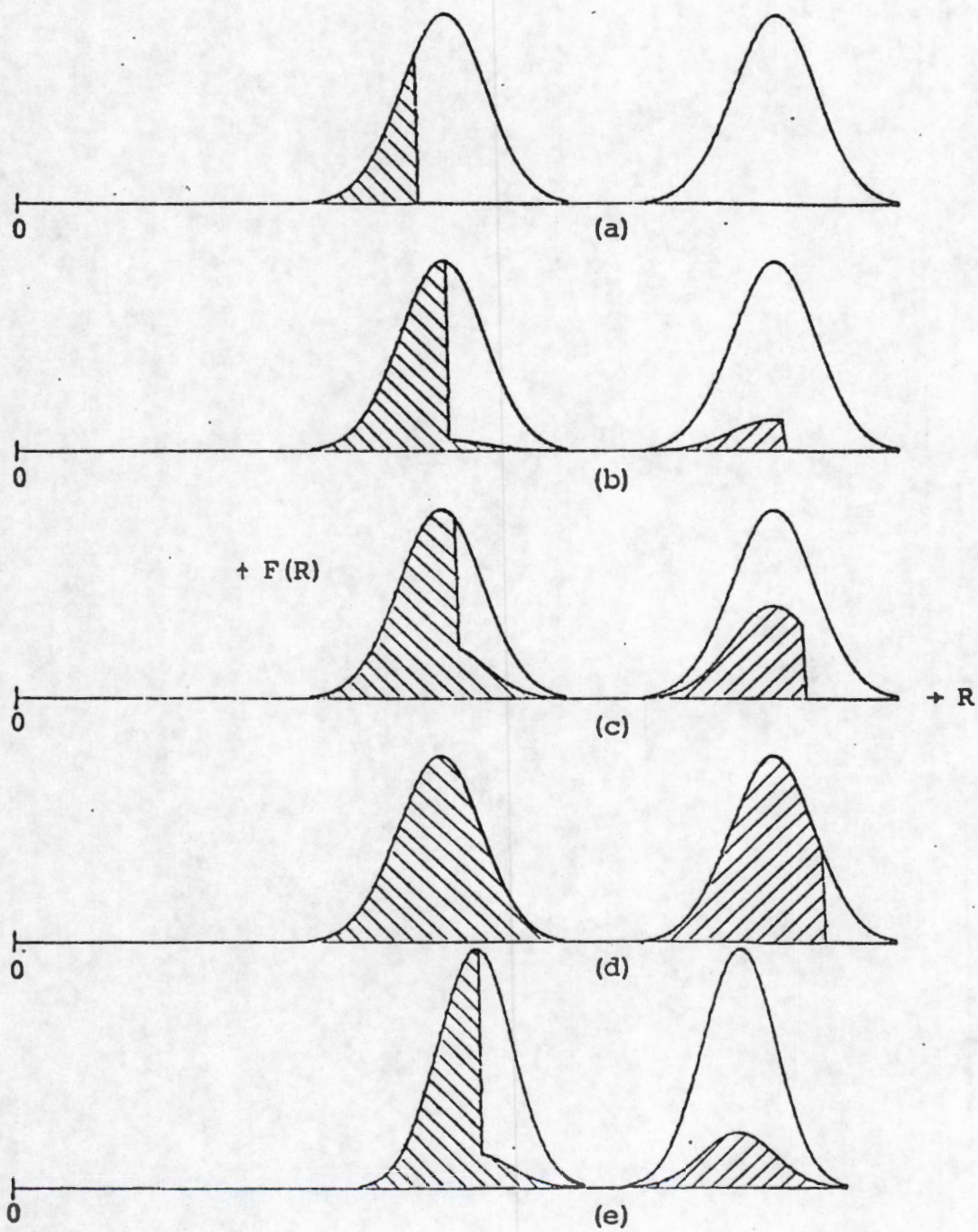


FIGURA 21

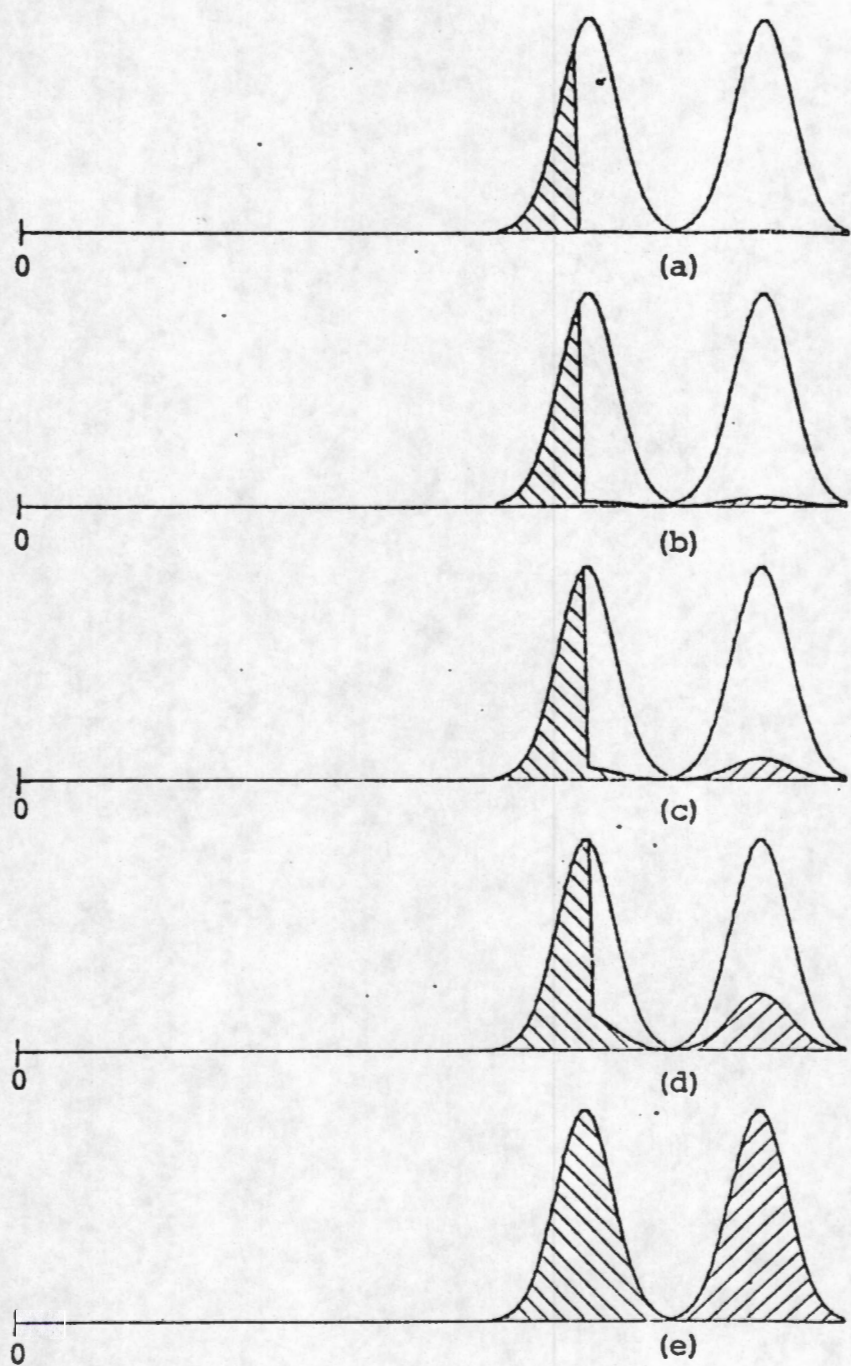


FIGURA 22

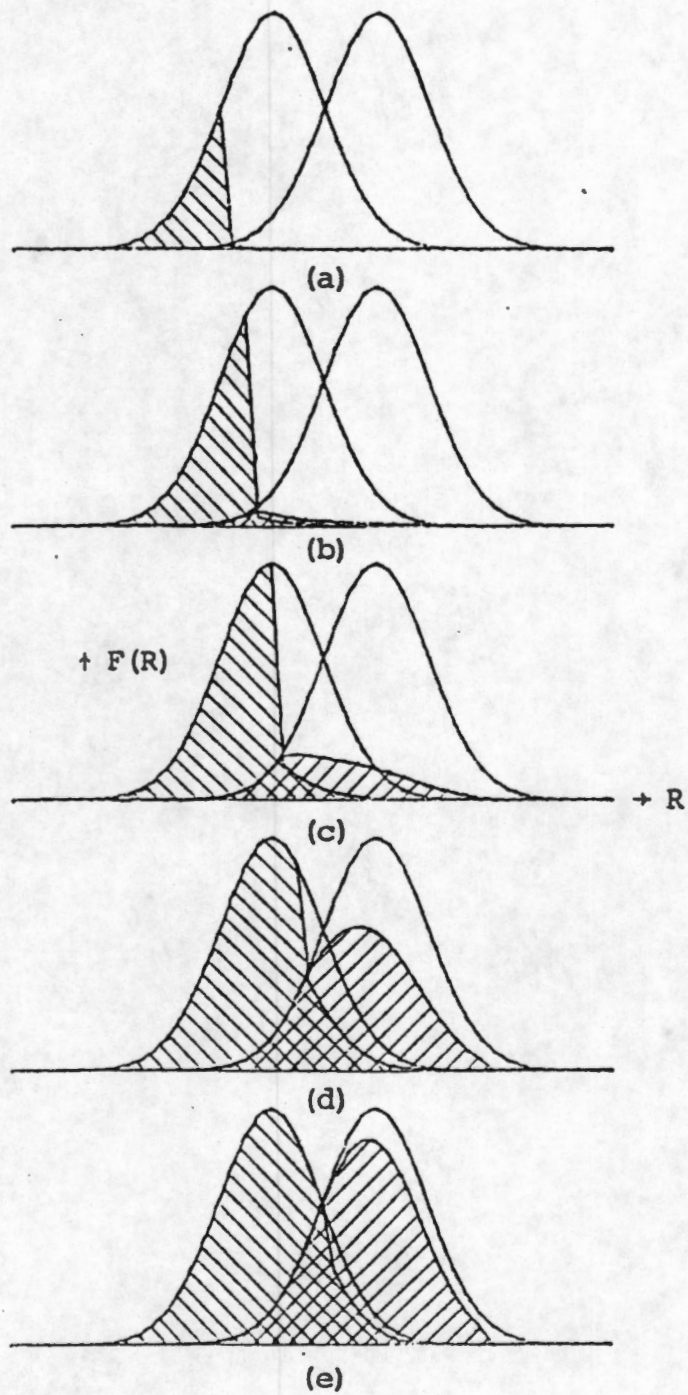
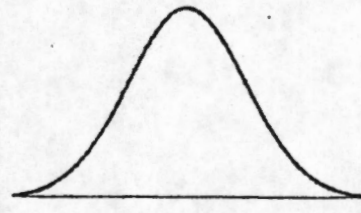
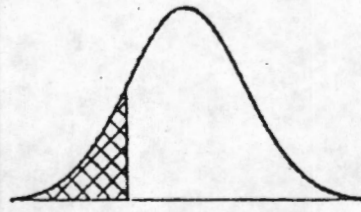


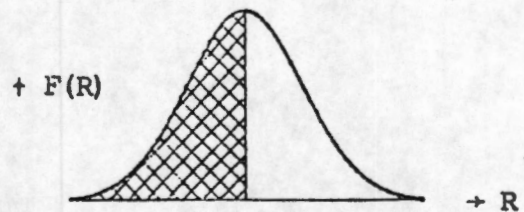
FIGURA 23



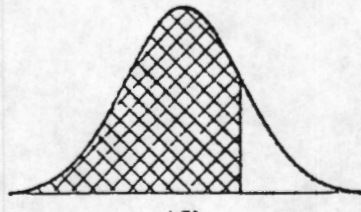
(a)



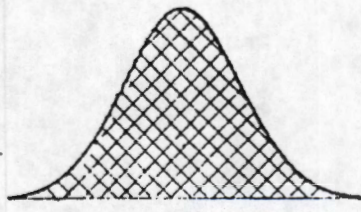
(b)



(c)

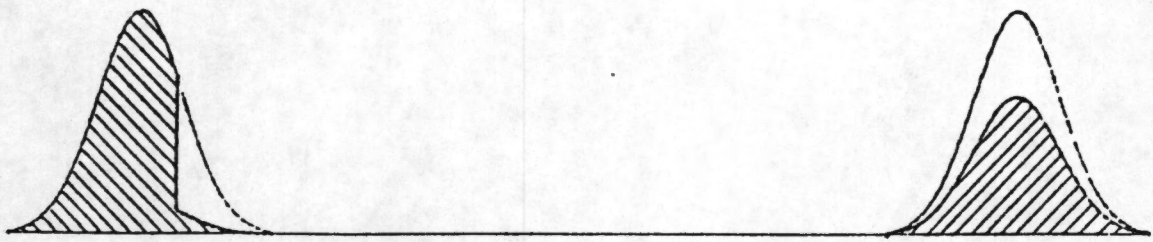


(d)

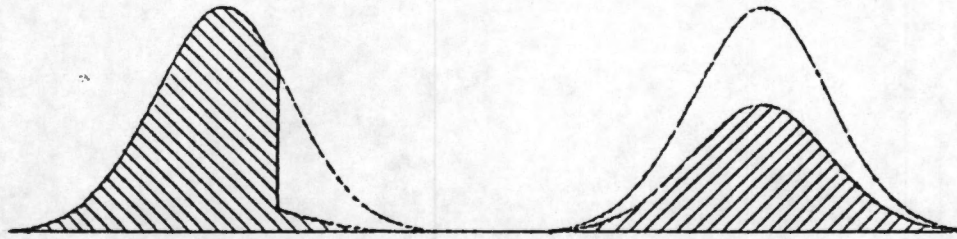


(e)

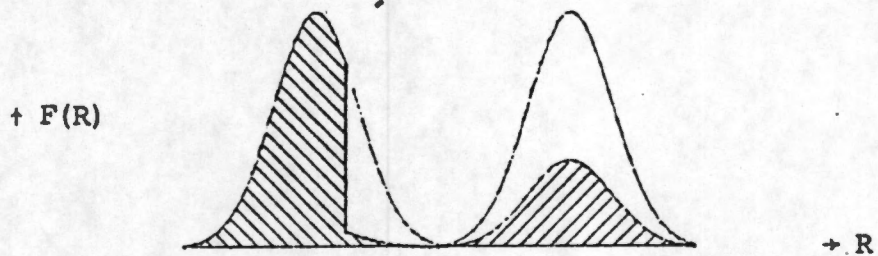
FIGURA 24



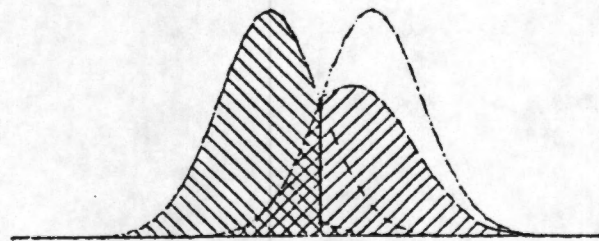
(a)



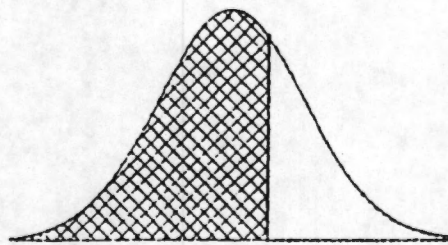
(b)



(c)

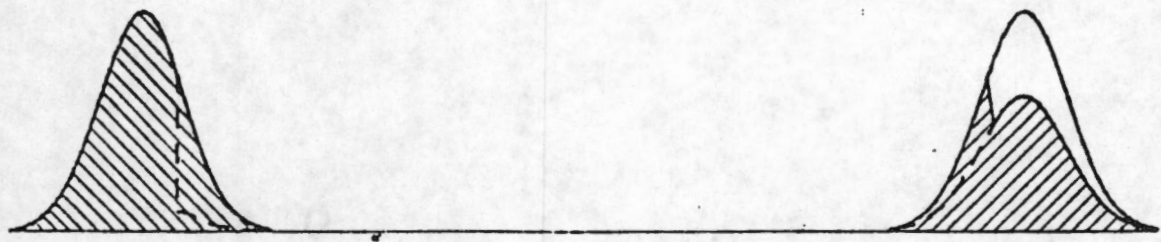


(d)

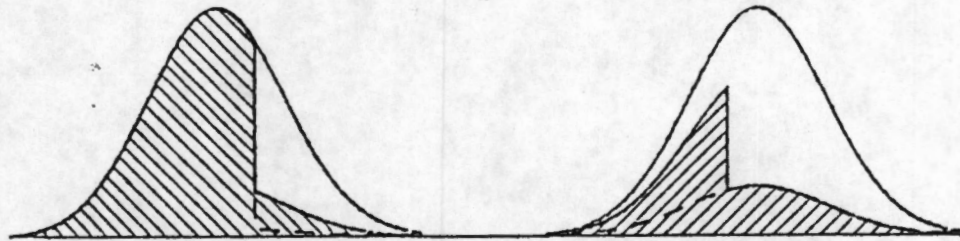


(e)

FIGURA 25

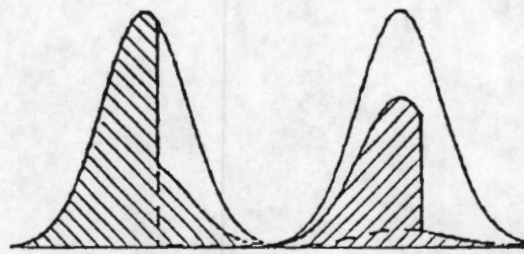


(a)



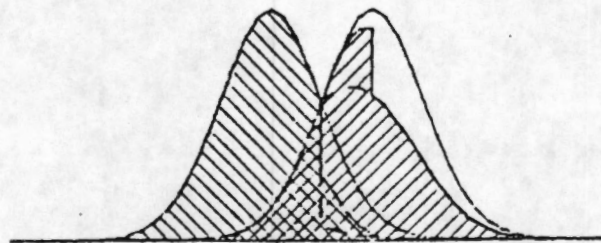
(b)

$\uparrow F(R)$

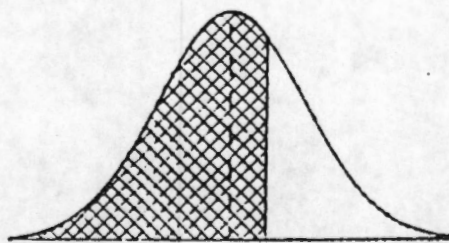


$\rightarrow R$

(c)

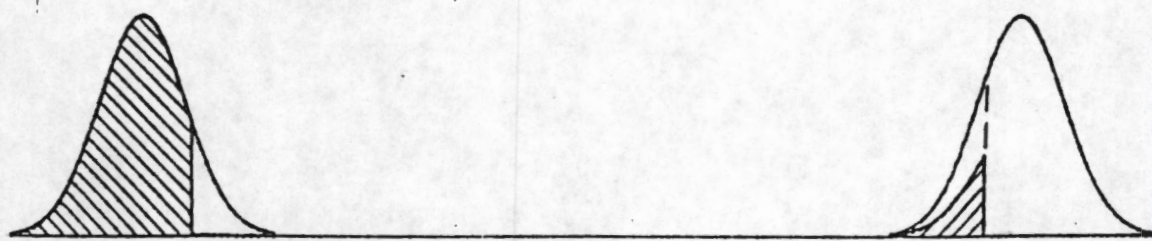


(d)



(e)

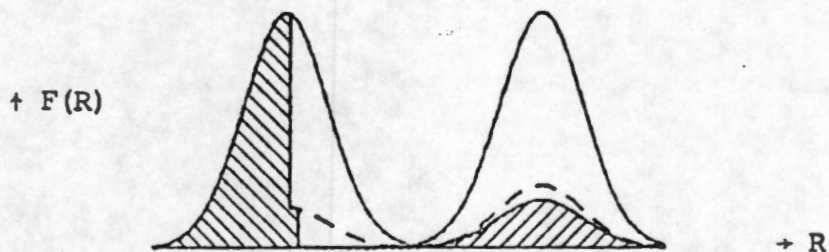
FIGURA 26



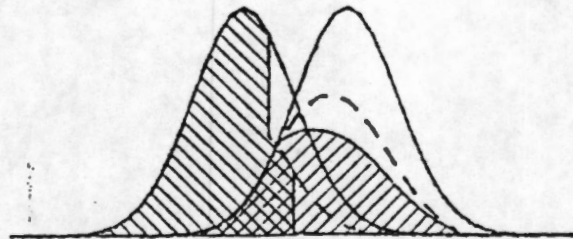
(a)



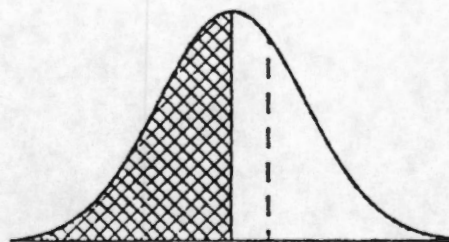
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURA 27

REFERENCIAS

1. D. H. Everett, en *The solid-gas interface*, Vol 2, E. A Flood, ed pp. 1055 - 1113, Marcel Dekker, Nueva York, (1967).
2. J. A. Barker, en *Colston papers*, Vol X: Structures and properties of porous materials, D. H. Everett y D. H. Stone, eds. p. 127, Butterworths, Londres, (1958).
3. I. Kornhauser, Tesis de Maestría, UAM - Iztapalapa, México, (1983).
4. V. Mayagoitia, I. Kornhauser, en *Principles and applications of pore structural characterization*, J. M. Haynes y P. Rossi-Doria, eds. p. 15, J. W. Arrowsmith, Bristol, (1985).
5. J. H. de Boer, en *Colston papers*, Vol X: Structures and properties of porous materials, D. H. Everett y D. H. Stone, eds. p. 68, Butterworths, Londres, (1958).
6. S. Glasstone, *Tratado de Química Física*, p.441, Aguilar, Madrid, (1966).
7. D. H. Everett y J. M. Haynes, en "Colloid Science", D. H. Everett, ed. (Specialist's Periodical Reports), Vol. 1., p.123, Londres, (1973).
8. R. Defay e I. Prigogine, con la colaboración de A. Bellemans, (D. H. Everett, traductor), *Surface tension and adsorption*, Longmans, Londres, (1966).
9. P. H. Doe y J. Maynes en *Characterisation of porous solids*, Si. J. Gregg, K. S. W. Sing y H. F. Stoeckli, eds. Soc. Chem Ind., p. 253 Londres, (1979).
10. D. H. Everett y J. M. Haynes, *Z. Physik. Chem.*, (Frankfurt), 82, 36, (1972).
11. D. H. Everett, *J. Colloid Interface Sci*, 52, 189, (1975).
12. P. S. Laplace, *Mécanique céleste*, 10, Suppl. (1806), citado en la Ref. 11.

13. C. F. Gauss, en Comment soc. reg. scient. Göttingen recent 7 (1830); también en "Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften" (R.H. Weber, traductor), No. 135; Engelmann, Leipzig, (1903), citados en la Ref. 11.
14. T. Young, Phil. Trans. Roy. Soc., (Londres), 95, 65, (1805); "Works of Dr. Young", Vol. 1, p. 418. (Peacock, Ed.), Murray, Londres, (1855), citados en la Ref. 11.
15. J. W. Gibbs, "Collected Works", Vol. 1, pp. 314-331. Longmans Green and Co., Nueva York, Londres, Toronto, (1928), citado en la Ref. 11.
16. R. E. Johnson, J. Physic, Chem., 63, 1565, (1969), citado en la Ref. 11.
17. W. Thomson, (Lord Kelvin), Phil. Mag., 42, 448, (1871), citado en la Ref. 11.
18. C. F. Gauss, Theorie der Gestalt von Flüssigkeiten, p. 46, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, (1903), citado en la Ref. 10.
19. (a) Ref. 10, (b) D. H. Everett y J. M. Haynes, J. Colloid Interface Sci. 38, 125, (1972), citadas en la Ref. 11.
20. J. M. Haynes, disertación para la obtención del Ph. D., Universidad de Bristol, Bristol, Inglaterra, (1965); también la Ref. 19(b), citadas en la Ref. 11.
21. J. A. Terry, disertación para la obtención de M. Sc., Universidad de Bristol, Bristol, Inglaterra, (1972); y J. M. Haynes y J. A. Terry, a ser publicada, citados en la Ref. 11.
22. Ref. 8, pp. 219 - 222, citada en la Ref. 11.
23. N. R. Morrow, Ind. Eng. Chem., 62, 32, (1970), citado en la Ref. 11.
24. D. H. Everett, Ber. Bunsenges Phys. Chem., 79, 734, (1975).
25. Ref. 19(b), citada en la Ref. 9.
26. J. M. Haynes, en Pore structure and properties of materials, Final report, Part I, S. Modry e M. Svatá, eds., p. Lxi, Praga, (1974).
27. J. M. Haynes, Porous media: Structures and models, Specialist's

- periodical report on colloid sci. The Chemical Society, Londres, (1975).
28. R. M. Barrer, N. McKenzie y J. S. Reay, *J. Colloid Sci.*, 11, 479, (1956); J. M. Haynes, Tesis de Ph. D., Bristol, (1965); Ref. 1, p. 1078, citados en la Ref. 7.
 29. D. Nicholson, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1713, (1970), citado en la Ref. 7.
 30. J. C. Melrose, *A. I. Ch. E. Journal*, 12, (5), 985, (1956).
 31. M. A. Erle, D. C. Dyson y N. R. Morrow, *A. I. Ch. E. Journal*, 17, 115, (1971), citado en la Ref. 7.
 32. M. F. Nagiev y C. S. Ibragimov, *Issled. Obl. Kinet., Model. Optimizatsii. Khim. Protsessov.*, 1, 105, (1970), citado en la Ref. 7.
 33. A. P. Karnaukhov y A. V. Kiselev, *Zhur. fiz. Khim.*, 44, 2354, (1970) (*Russ. J. Phys. Chem.* 44, 1332, (1970)), citado en la Ref. 7.
 34. A. P. Karnaukhov y A. V. Kiselev, *Zhur. fiz. Khim.*, 34, 2146, (1960) (*Russ. J. Phys. Chem.* 34, 1019, (1960)); c.f. W. H. Wade, *J. Phys. Chem.*, 68, 1029, (1964); 69, 322, (1965). Citados en la Ref. 7.
 35. Y. Morioka, J. Kobayashi e I. Higuchi, *Nippon Kagaku Zasshi*, 91, 603, (1970), citado en la Ref. 7.
 36. A. P. Karnaukhov, *Kinetika i Kataliz.*, 12, (4), 1025, (1971).
 37. A. P. Karnaukhov, *Kinetika i Kataliz.*, 12, (5), 1235, (1971).
 38. A. P. Karnaukhov en *Pore structure and properties of materials*, Final report, Part I. S. Modry e M. Svatá, eds., p. A - 123, Praga, (1974).
 39. D. Dollimore y G. R. Heal, *J. Colloid Interface Sci.*, 42, (2), 233, (1973).
 40. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.*, 35, (2), 279, (1971).
 41. G. Mason, *Discuss. Faraday Soc. No. 43*, 67, (1967), citado en la Ref. 7.

42. G. D. Scott, *Nature*, 194, 956, (1962); G. Mason, *ibid.*, 217, 733, (1968), citado en la Ref. 7.
43. K. Gotoh, W. S. Jodrey y E. M. Tory, *Powder Technology*, 20, 233, (1978).
44. J. A. Dodds, *J. Colloid Interface Sci.*, 77, (2), 317, (1980).
45. A. E. Scheidegger, en *Pore structure and properties of materials*, Final Report, Part I, S. Modry e M. Svatá, eds., p. A - 3, Academia, Praga, (1974).
46. G. Matheron, *Eléments pour une théorie des milieux poreux.*, Masson & Co., Paris, (1967), citado en la Ref. 45.
47. A. E. Scheidegger, *J. Appl. Phys.* 25, 994, (1954), citado en la Ref. 45.
48. K. H. Liao y A. E. Scheidegger, *Bull. Int. Assoc. Sci. Hydrol.* 13, No. 1, 5, (1968); K. H. Liao y A. E. Scheidegger, *Bull. Int. Assoc. Sci. Hydrol.* (1969); K. H. Liao y A. E. Scheidegger, *Pure and Appl. Geophys.*, 83, 74, (1970). Citados en la Ref. 45.
49. Ref. 1, citada en la Ref. 27.
50. O. S. Ksenshek, *Russ. J. Phys. Chem.*, 37, 691, (1963).
51. V. Mayagoitia, *Actas del XI Simposio iberoamericano de catálisis*, F. Cossio, O. Bermudez, G. del Angel y R. Gómez, eds. p.145, IMP - UAM - I, Guanajuato, (1988).
52. V. Mayagoitia, J. Salmenes, *Reporte proyecto PCCBNAL 790394 No. 1*, anexo B, CONACyT - Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa (1980).
53. D. Nicholson, *Trans. Faraday Soc.* 64, 3416, (1968).
54. J. R. Schopper, *Geophys. Prosp.* 15, 262, (1967).
55. J. R. Schopper, *Geophys. Prosp.* 14, 301, (1966), citado en la Ref. 54.
56. J. M. Hammersley e D. C. Handscomb, *Monte Carlo Methods*, Chapman and Hall, Londres, Nueva York, (1963).
57. I. Fatt, *Trans. AIME (Petrol. Div.)*, 207, 144, (1956), citado en

las Refs. 9 y 26.

58. G. C. Wall y R. J. C. Brown, *J. Colloid. Int. Sci.* 82, 141, (1981).
59. R. Lenormand, These, Docteur es - Sciences, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1981).
60. A. C. Payatakes, T. Chi, R. M. Turian, *AICHE J.*, 19, 58, (1973).
61. M. M. Dias, A. C. Payatakes, *J. Fluid Mech.*, 164, 305, (1986).
62. S. R. Broadbent y J. M. Hammersley, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 53, 629, (1957), citado en la Ref. 56.
63. C. Domb, en *Percolation structures and processes*, R. Weill, ed. en jefe, G. Deutcher, R. Zallen y J. Adler, eds., *Annals of the Israel Physical Society*, Vol 5, p. 17, (1983).
64. H. L. Frisch y J. M. Hammersley, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11, 894, (1963).
65. C. Domb y M. F. Sykes, *Phys. Rev.*, 122, 77, (1961), citado en la Ref. 9.
66. H. L. Frisch, J. M. Hammersley y D. J. A. Welsh, *Phys. Rev.*, 128, 949, (1962), citado en la Ref. 9.
67. P. Dean y N. F. Bird, *Proc. Cambridge Philos Soc.*, 63, 477, (1967), citado en la Ref. 9.
68. R. Zallen, en *Percolation structures and processes*, R. Weill, ed. en jefe, G. Deutcher, R. Zallen y J. Adler, eds., *Annals of the Israel Physical Society*, Vol. 5, p. 3, (1983).
69. C. Domb, "Perspectives in statistical physics", Cap. 11, H. J. Raveche, ed., N. Holland, (1981), citado en la Ref. 63.
70. M. E. Fisher y J. W. Essam, *J. Math. Phys.*, 2, 609, (1961).
71. C. Domb, *Advances in Physics*, 9, 284, (1960), citado en las Refs. 63 y 70.
72. R. G. Larson, L. E. Scriven y H. T. Davis, *Nature*, 268, 409, (1977).
73. R. G. Larson, L. E. Scriven y H. T. Davis, *Chem. Eng. Sci.*, 36, 57 (1981).
74. G. Mason, *Proc. R. Soc., A* 390, 47, (1983).

75. G. Mason, J. Colloid Interface Sci., 95, 277, (1983).
76. M. Parlar e Y C. Yortsos, J. Colloid Interface Sci., 124, 162, (1988).
77. V. Mayagoitia, F. Rojas e I. Kornhauser, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 81, 2931, (1985).
78. Ref. 1, p. 1077.
79. W. Thomson, Philos. Mag., 42, 448, (1871).
80. D. H. Everett y J. M. Haynes, J. Colloid Interface Sci., 38, 125, (1972).
81. Ref. 1, p. 1108.
82. V. Mayagoitia, F. Rojas e I. Kornhauser, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 84, 785, (1988).
83. J. H. de Boer, A. van den Heuvel y B. G. Linsen, J. Catal., 3, 268, (1964).
84. B. G. Linsen y A. van den Heuvel, en The solid - gas interface, E. A. Flood, ed., vol. 2, p 1041, Marcel Dekker, Nueva York, (1967).
85. J. C. P. Broekhoff y W. P. van Beek, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 75, 42, (1979).
86. H. E. Ries, Adv. Catal., 4, 87, (1952).
87. A. J. Brown, Ph. D. Thesis, Universidad de Bristol, (1963).
88. N. J. Blakeney - Edwards, Ph. D. Thesis, Universidad de Bristol, (1963).
89. Ref. 1, p. 1108.
90. M. M. Dubinin, Pure Appl. Chem., 10, 309, (1965).
91. C. G. V. Burgess y D. H. Everett, J. Colloid Interface Sci., 33, 611, (1970).
92. F. Rojas, Ph. D. Thesis, Universidad de Bristol, (1982).
93. C. Mougey, J. François - Rossetti e B. Imelik, en Colston Papers, vol. X: Structure and properties of porous materials, D. H. Everett y F. S. Stone, eds. p. 266, Butterworths, Londres, (1958).
94. Ref. 1, p. 1059.

95. J. H. de Boer, en Colston Papers, vol. X: Structure and properties of porous materials, D. H. Everett y F. S. Stone, eds. p. 90, Butterworths, Londres, (1958).
96. D. H. Everett, en Colston Papers, vol. X: Structure and properties of porous materials, D. H. Everett y F. S. Stone, eds. p. 117, Butterworths, Londres, (1958).
97. J. A. Barker, en Colston Papers, vol X: Structure and properties of porous materials, D. H. Everett y F. S. Stone, eds. p. 125, Butterworths, Londres, (1958).
98. Ref. 1, p. 1087.
99. R. P. Iczkowski, Ind. Eng. Chem. (Fundam.) 7, 572, (1968).
100. A. G. Foster, Trans. Faraday Soc., 28, 645, (1932); L. H. Cohan, J. Am. Chem. Soc. 66, 98, (1944).
101. V. Mayagoitia, B. Gilot, F. Rojas e I. Kornhauser, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84, 801, (1988).
102. D. H. Everett, Trans. Faraday Soc., 50, 1077, (1954).
103. IUPAC, Appendices on provisional nomenclature. Symbols, units and standards. No. 39., Definitions, terminology and simbols in colloid and surface chemistry. Part II. Heterogeneous catalysis p.18, (1974).
104. A. Wheeler, discussed at American Association for the Advancement of Sci., Conference in Catalysis at Gibson Island. (1945).
105. C. G. Shull, J. Am. Chem. Soc., 70, 1405, (1948).
106. E. P. Barrett, L. G. Joyner y P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373, (1951).
107. S. J. Gregg y K. S. W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, Londres, (1967).
108. R. W. Cranston y F. A. Inkley, Advances in catalysis, 9, 143, (1957).
109. S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938.

- 110. H. W. Quinn y R. Mc Intosh, en Surface activity, J. H. Schulman, ed., Vol. 2, p. 122, Butterworths, Londres, (1957).
- 111. D. H. Everett, en Colston Papers, Vpl X: Structure and properties of porous materials, D. H. Everett y F. S. Stone, eds., p. 116, Butterworths, Londres, (1958).
- 112. G. Mason, Powder Technology, 39, 21, (1984).
- 113. Y. Morioka y J. Kobayashi, J. Chem. Soc. Jpn., 2, 157, (1979).
- 114. D. H. Everett y F. Rojas, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1., 84, 1455, (1988).