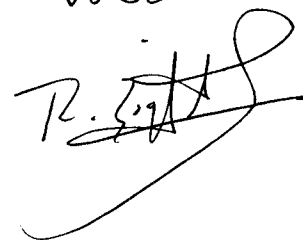


**MODELO DE IMBIBICIÓN  
EN REDES POROSAS**

QUE PRESENTA  
HERMILO PÉREZ AGUILAR  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**MAESTRO EN QUÍMICA**

*C B I*

*VoBo*  


*DR. RODOLFO ESQUIVEL O.  
COORDINADOR DE MAESTRIA*

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**ÁREA DE FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES**

MÉXICO, D. F.

ABRIL DE 1995

**ESTA TESIS FUÉ DESARROLLADA EN EL AREA DE FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA, DIRIGIDA POR EL DR. VICENTE MAYAGOITIA V.**

**A MI ESPOSA, BETTY,  
POR SU COMPRENSIÓN Y APOYO**

**A MIS HIJOS: OMAR Y CÉSAR**

**A MI PADRE, MI MADRE (Q. E. P. D.) Y HERMANOS**

## AGRADECIMIENTOS

ESPECIALMENTE AL DR. VICENTE MAYAGOITIA V., DIRECTOR DE ESTA TESIS, Y JEFE DEL ÁREA DE FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES UAM-I, POR SU GUÍA Y ORIENTACIÓN.

AL DR. ISAAC KORNHAUSER S. Y DR. FERNANDO ROJAS G., DEL ÁREA DE FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES UAM-I, POR EL APOYO BRINDADO Y SUS ACERTADOS COMENTARIOS.

AL DR. M. JAVIER CRUZ G., DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNAM, POR SUS VALIOSOS COMENTARIOS Y REVISIÓN DEL PRESENTE TRABAJO.

A MIS DIRECTIVOS Y COMPAÑEROS DE LA GERENCIA DE INGENIERÍA DE YACIMIENTOS DEL IMP, POR SU APOYO Y FACILIDADES BRINDADAS PARA LA REALIZACIÓN DEL PRESENTE TRABAJO.

A MIS COMPAÑEROS DE ESTUDIOS DE MAESTRÍA.

# INDICE

GLOSARIO DE SIMBOLOS	i
INTRODUCCION	1
<u>PARTE BIBLIOGRAFICA</u>	
CAPITULO I. GENERALIDADES	2
1.1. PROCESOS CAPILARES	2
1.2. RECUPERACION SECUNDARIA Y MEJORADA DE PETROLEO	4
1.3. MECANISMOS DE DESPLAZAMIENTO	5
1.4. MEDIOS POROSOS REALES	6
1.5. MODELOS DE MEDIOS POROSOS	10
1.6. CONDENSACION Y EVAPORACION CAPILARES	15
<u>PARTE ORIGINAL</u>	
CAPITULO II. MODELOS AVANZADOS DE REDES POROSAS	32
2.1. DESCRIPCION ANALITICA DE UNA RED	33
2.2. METODO CLASICO DE MONTE CARLO	35
2.3. CORRECCIONES AL METODO CLASICO	38
CAPITULO III. APLICACIONES DE LOS MODELOS AVANZADOS DE REDES A LOS PROCESOS CAPILARES	45
3.1. CONDENSACION CAPILAR	47
3.2. EVAPORACION CAPILAR	48
3.3. PENETRACION	49
3.4. IMBIBICION.	51
CAPITULO IV. APLICACIONES DE LOS MODELOS AVANZADOS DE REDES A LA DESCRIPCION DE OTRAS ESTRUCTURAS COMPLEJAS	56
4.1. APLICACION DE LOS MODELOS AVANZADOS DE REDES A LA DESCRIPCION DEL PROCESO DE GELACION	56
4.2. MODELOS DE AGREGACION	56
4.3. MODELOS DE GELACION	57
4.4. FUNDAMENTOS DEL METODO DUAL	58
4.5. EXPERIMENTOS DE MONTE CARLO	60
CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFIA	64
FIGURAS	70

## GLOSARIO DE SIMBOLOS

<i>Símbolo</i>		<i>Página en donde aparece por primera vez</i>
<i>Alfabeto latino:</i>		
B	subíndice que designa pertenencia a un enlace (ej. $R_B$ , tamaño de enlace)	11
B(R) [B(e)]	probabilidad de encontrar un enlace con un tamaño [energía] menor o igual a R [e].	12 [59]
C	conectividad. Se distinguen dos clases: conectividad de sitios $C_S$ (el número de enlaces que confluyen en un sitio) y conectividad de enlaces $C_B$ (el número de enlaces que se conectan a los sitios a ambos extremos de un enlace en particular). Para toda red: $C_B = 2(C_S - 1)$ . C es propiamente $C_S$ .	11
Ca	número capilar, o relación entre fuerzas viscosas y fuerzas capilares.	5
DLA	mecanismo de agregación limitada por difusión.	56
2D	estructura bidimensional.	35
e	valor particular de $\varepsilon$ .	59

E	potencial que define la probabilidad de existencia de una partícula coloidal. Los mínimos de E constituyen los sitios de una red regular.	58
$F(R)$ [ $F(\epsilon)$ ]	funcion de distribución del tamaño [energía] de una clase de elemento, sitio o enlace	11 [58]
$F(R_S \cap R_B)$ [ $F(\epsilon_S \cap \epsilon_B)$ ]	densidad de probabilidad conjunta de encontrar un sitio de tamaño $R_S$ [energía $\epsilon_S$ ] y uno dado de sus enlaces de tamaño $R_B$ [energía $\epsilon_B$ ].	12[59]
$F(R_B/R_S)$	densidad de probabilidad de encontrar un enlace de tamaño $R_B$ unido a un sitio de tamaño preestablecido $R_S$ .	19
g	aceleración de la gravedad.	5
g	se refiere a la fase gaseosa.	17
gl	se refiere a la interfase gas-líquido.	13
I	probabilidad de que un enlace se llene de condensado capilar.	20
J	probabilidad de que un sitio se llene de condensado capilar.	21
k	relación de viscosidades del fluido desplazado al invasor.	10

K	probabilidad de invasión de un sitio por un menisco $q\ell$ .	27
$k_i$	permeabilidad efectiva del fluido $i$ .	5
$\ell$	se refiere a la fase líquida.	17
L	probabilidad de invasión de un enlace por un menisco $q\ell$ .	28
P	presión.	5
$P_v$	presión de vapor de un menisco curvo líquido-vapor, medida muy lejos de la interfase.	15
$P_o$	presión de vapor de un menisco plano líquido-vapor, medida muy lejos de la interfase.	15
$P_v/P_o$	presión relativa.	15
$P(R_{B1} < R_B < R_{B2})$	probabilidad de encontrar, para un enlace unido a un sitio de tamaño $R_S$ , un tamaño entre $R_{B1}$ y $R_{B2}$ .	19
R	tamaño de un elemento. $R_S$ y $R_B$ son, repectivamente, los radios de la esfera hueca y el cilindro hueco que representan a ambos elementos.	11
R	valor particular de R.	11
$R_{B1}, R_{B2}, \dots$	tamaños de enlaces particulares.	34



$\bar{R}_B$	radio medio de enlaces.	39
$R_{BS}$	tamaño del sitio más grande.	24
$R_C$	radio de curvatura crítico, que corresponde al radio del último menisco líquido-vapor estable.	16
$R_g$	constante universal de los gases.	15
RLA	mecanismo de agregación limitada por reacción.	57
$R_m$	radio medio de curvatura.	15
RND	número aleatorio entre 0 y 1, correspondiente a una distribución uniforme.	37
$\bar{R}_S$	radio medio de sitios.	39
$R_{SB}$	tamaño del enlace más pequeño.	24
$R_1, R_2$	radios principales de curvatura de una superficie. Por convención, para interfases líquido/vapor los radios de curvatura se toman como positivos si los centros de curvatura correspondientes están sobre el lado de la fase de vapor.	15
$S(\mathbf{R})$ $[S(\mathbf{e})]$	probabilidad de encontrar un sitio con un tamaño [energía] menor o igual a $\mathbf{R}$ [ $\mathbf{e}$ ].	12 [59]
$S_2$	saturación en fluido desplazado.	9

		v
T	temperatura absoluta.	15
u	dirección de flujo.	5
$v_L$	volumen molar de líquido	15
$v_{ou}, v_{wu}$	velocidades de aceite y agua respectivamente, en la dirección u.	5
V(R)	volumen de un elemento de tamaño R.	19
 <i>Alfabeto griego moderno:</i>		
$\alpha$	ángulo entre la dirección de flujo y la horizontal.	5
$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \zeta, \dots$	denotan los sitios particulares en una red.	35
$\alpha\beta, \beta\gamma, \gamma\delta, \dots$	denotan los enlaces particulares en una red.	35
$\varepsilon_\beta$	energía que determina la barrera de activación para la agregación de dos partículas coloidales.	60
$\varepsilon_S, \varepsilon_B$	$ E_S $ y $ E_B $ , respectivamente.	58
$\bar{\varepsilon}_S, \bar{\varepsilon}_B$	valores medios de las cantidades anteriores.	40
$\varepsilon_\sigma$	determina la existencia de una partícula en un sitio.	60

$\theta$	ángulo de contacto.	9
$\theta_S, \theta_B$	grado de llenado global, en número de elementos, para sitios y enlaces, respectivamente.	19
$\theta_S(R), \theta_B(R)$	grados de llenado, en número de elementos, para sitios y enlaces, respectivamente, de tamaño R.	18
$\theta_v$	grado de llenado global, en volumen, de la red porosa. Es directamente observable a partir de un experimento.	19
$\mu_o, \mu_w$	viscosidades de aceite y agua, respectivamente.	5
$\rho_o, \rho_w$	densidades de aceite y agua, respectivamente.	5
$\sigma$	tensión interfacial.	5
$\sigma_S, \sigma_B$	desviaciones estándar de las distribuciones del tamaño [energía] de sitios y enlaces, respectivamente.	39[40]
$\phi(R_S, R_B)[\phi(\epsilon_S, \epsilon_B)]$	función de correlación de tamaños [energías] de un sitio y un enlace contiguos.	12[59]

## INTRODUCCION

Los procesos capilares, durante los cuales dos o más fases se enfrentan por la posesión del espacio poroso cuando las fuerzas capilares son dominantes, revisten una gran importancia tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado: fundamentalmente, debido a que una muy nueva serie de aproximaciones como la teoría de percolación y el método fractal son requeridas para la comprensión de las transiciones de fase y de las complejas estructuras que se producen y, aplicadamente, por la gran variedad de medios naturales y procesos industriales en que toman parte (mojabilidad de suelos de cultivo, comportamiento de acuíferos, secado, etc.), siendo para nosotros la aplicación más importante la recuperación secundaria y mejorada de petróleo.

Debido a lo anterior este campo ha recibido gran interés por parte de numerosos grupos de investigadores, que han realizado trabajos en una gran variedad de aspectos, y que sin embargo han descuidado completamente dos puntos fundamentales y de enormes consecuencias en el análisis de los procesos capilares: (i) la descripción adecuada del medio poroso, en base a un modelo que debe reunir tres características esenciales. Este debe ser **autoconsistente** (la estructura que representa debe poder existir en realidad), **verosímil** (debe ser la representación más probable del medio poroso real), y **certificado** (sus parámetros estadísticos se deben ajustar a los requeridos), y (ii) los fenómenos cooperativos que presentan los meniscos alojados en tales medios, dada su importancia decisiva en el curso de los procesos capilares, deben ser tomados en cuenta.

El objeto y la originalidad de esta tesis es precisamente incorporar estos dos últimos aspectos por medio de lo que se ha denominado "descripción dual" de los medios heterogéneos, propuesta hace diez años por V. Mayagoitia y colaboradores. Tal teoría permite describir objetos complejos muy variados como las estructuras porosas, las superficies adsorbentes de potencial heterogéneo, los productos de agregación densos y arborescentes, los copolímeros estadísticos, las membranas poliméricas, las espumas, etc.

## CAPITULO I. GENERALIDADES

### 1.1. PROCESOS CAPILARES

Los procesos capilares son aquéllos en los cuales dos o más fases se enfrentan por la posesión del espacio poroso cuando las fuerzas capilares son dominantes. Como ejemplos podemos citar:

PROCESO	FASE INVASORA	FASE DESPLAZADA
Condensación Capilar	Líquido	Su Vapor
Evaporación Capilar	Vapor	Su Líquido
Imbibición	Líquido Mojante	Fluido No Mojante
Drenaje	Fluido No Mojante	Líquido Mojante
Penetración	Líquido No Mojante	Vacío
Retracción	Vacío	Líquido No Mojante
Desplazamiento Inmiscible	Fluido	Fluido No Miscible

La distinción entre estos procesos no es necesariamente nítida. Este punto de vista se puede sostener fácilmente por medio de las siguientes consideraciones: en el mecanismo de condensación capilar interviene fuertemente la imbibición, y en el mecanismo de evaporación, el drenaje. La imbibición contra el vacío de un líquido que se

desparrama apreciablemente sobre la superficie, se asemeja a la condensación. La imbibición con atrapamiento apreciable se asemeja a un desplazamiento inmisible, etc.

Los procesos capilares revisten una gran importancia tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado:

- Fundamentalmente, debido a que su comprensión es un reto interesante que rebasa el ámbito de la descripción de estructuras estables o metatestables, y requiere de la consideración cuidadosa de los aspectos dinámicos de estos procesos. Una muy nueva serie de aproximaciones como la teoría de percolación y el método fractal son requeridas para la comprensión de las transiciones de fase y de las complejas estructuras de las diversas fases dentro del medio poroso que se producen. Sin embargo, la descripción de la estructura porosa en sí ha sido descuidada por los diversos autores. Esta solamente puede realizarse de manera satisfactoria en base a un modelo **autoconsistente** (la estructura que representa debe poder existir en realidad), **verosímil** (debe ser la representación más probable del medio poroso real), y **certificado** (sus parámetros estadísticos en cuanto a las distribuciones de tamaño de los elementos y las correlaciones topológicas que guardan entre sí se deben ajustar a los requeridos). Otra de las deficiencias que guardan los tratamientos actuales sobre procesos capilares, consiste en que la teoría de la capilaridad de Young (1), Defay (2) y otros, que ha demostrado su validez en muchos terrenos, no es adecuada con propiedad al caso de los medios porosos, sobre todo en los procesos en los que la fase mojante es invasora, al no considerar las interacciones entre meniscos que se presentan, y que son de dos tipos: (i) **asistidas**, la coalescencia de meniscos ocasionando transiciones de fase adelantadas, y (ii) **retrasadas**, cuando la falta de continuidad de un menisco obstaculiza dichas transiciones.

- En cuanto a sus aplicaciones, una gran variedad de medios naturales (suelos de cultivo, acuíferos, mantos petroleros y geotérmicos) y sintéticos (materiales de construcción, adsorbentes y catalizadores) son porosos, y los procesos capilares se ven involucrados en muchas operaciones industriales (recuperación de solventes, separación eficiente de compuestos de propiedades muy similares, secado, etc.),

siendo para nosotros el aspecto más importante la recuperación secundaria y mejorada de petróleo. Alrededor de esta aplicación gira el desarrollo de esta Tesis.

## 1.2. RECUPERACION SECUNDARIA Y MEJORADA

La exportación de petróleo es vital para México por lo que es de primordial importancia mantener o aumentar las reservas petroleras. Sin embargo, por recuperación primaria se obtiene solamente, en condiciones favorables, el 30% del aceite original y por inyección de agua se obtiene una recuperación adicional de 20% a 30% (3), quedándose en el yacimiento el 40% restante.

En nuestro país la mayoría de las reservas petroleras están contenidas en yacimientos de tipo fracturado, y en ellos la recuperación de aceite por el proceso de inyección de agua es controlada por el fenómeno de **imbibición espontánea** (4).

En México se han efectuado estudios teórico-experimentales a nivel macroscópico, tendientes a obtener datos que ayuden a comprender este fenómeno y a inferir ecuaciones de flujo, utilizando sistemas de poros en placas de vidrio grabados de tal manera que permiten la observación directa del desarrollo de la imbibición (5).

Considerando lo antes mencionado se concluyó que sería interesante emprender algunos estudios relacionados con la imbibición, para tratar de encontrar explicaciones cualitativas de lo que sucede, a nivel microscópico, en un medio poroso que experimenta un proceso de imbibición espontánea, teniendo presentes los siguientes objetivos:

- 1).- Estudiar los efectos de las propiedades del medio poroso sobre la morfología de los fluidos inmiscibles.
- 2).- Deducir e introducir los parámetros pertinentes en un modelo de medio poroso e implementar un simulador matemático del proceso de imbibición.

### 1.3. MECANISMOS DE DESPLAZAMIENTO

A nivel macroscópico, el mecanismo de desplazamiento de fluidos fué propuesto por Leverett (6) y Buckley y Leverett (7), quienes expresaron el flujo bifásico, por ejemplo de agua y aceite, de acuerdo a las siguientes relaciones, análogas a la Ley de Darcy:

Para el aceite

$$v_{ou} = - \frac{K_o}{\mu_o} \left[ \frac{\delta P_o}{\delta u} - g \rho_o \sin \alpha \right] \quad (1)$$

Para el agua

$$v_{wu} = - \frac{K_w}{\mu_w} \left[ \frac{\delta P_w}{\delta u} - g \rho_w \sin \alpha \right] \quad (2)$$

en donde  $v_{ou}$  y  $v_{wu}$  son las velocidades de los fluidos en la dirección  $u$ ;  $K_o$  y  $K_w$ , las permeabilidades efectivas;  $\mu_o$  y  $\mu_w$  las viscosidades;  $\left( \frac{\delta P_o}{\delta u} \right)$  y  $\left( \frac{\delta P_w}{\delta u} \right)$  los gradientes de presión en la misma dirección; y  $\rho_o$  y  $\rho_w$  las densidades del aceite y agua respectivamente,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $\alpha$  el ángulo entre la dirección de  $u$  y la horizontal.

Las fuerzas impulsoras del flujo son la succión capilar, la gravedad y la presión externa. La presión hidrostática debida a la diferencia de densidad de los dos fluidos también puede ser importante. El detalle del desplazamiento depende de las magnitudes relativas de las fuerzas viscosas y capilares. Una medida de esta relación está dada por el *número capilar*,  $Ca = \mu_w v_w / \sigma$ , siendo  $\mu_w$  y  $v_w$  la viscosidad y velocidad del fluido desplazante y  $\sigma$  la tensión interfacial. Cuando este número es menor a la unidad, las fuerzas capilares son más importantes que las viscosas. Generalmente en los yacimientos este parámetro adopta valores del orden de  $10^{-6}$ .

Se han usado varias técnicas para estudiar el movimiento de los fluidos en un medio poroso, como por ejemplo modelos Hele-Shaw (8-11), los cuales tienen el inconveniente de no permitir observaciones a escala



de poro; modelos de polvo de vidrio Pyrex (12-14), que tampoco permiten lo anterior; modelos consistentes en una o varias capas de esferas de vidrio entre dos placas (15-17), que presentan intrincadas interfaces difíciles de interpretar; micromodelos reticulares grabados sobre placas de vidrio (18-19), y micromodelos grabados fotográficamente sobre resina polyester transparente (20).

En lo que respecta a procesos de imbibición a nivel microscópico, en la literatura existen muchos trabajos tanto teóricos como experimentales que tratan de explicar el mecanismo de la imbibición (5, 21-25).

#### 1.4. MEDIOS POROSOS REALES

La estructura de los medios porosos reales es tan irregular y complicada que una descripción geométrica rigurosa es imposible. Aún si se pudiesen determinar las coordenadas de cada punto de las superficies que delimitan los poros y almacenar esta información en una computadora gigante, esto tendría poca utilidad debido a la diversidad de las estructuras de los medios porosos reales. Una opción más viable es desarrollar un modelo estadístico que (i) incorpore todas aquéllas características relevantes que puedan ser cuantificadas con razonable trabajo experimental y que a la vez (ii) sea suficientemente simple para permitir un tratamiento matemático riguroso.

Las características principales del medio poroso que afectan el flujo en dos fases son la porosidad, forma y dimensión de los poros, interconectividad de los mismos, anisotropía, mojabilidad con respecto al par de fluidos alojados, rugosidad de las paredes de los poros e inhomogeneidad.

Existe un gran número y diversos tipos de medios porosos, pero la atención se centrará sobre rocas de yacimientos petroleros. Virtualmente todas las rocas de yacimientos petroleros son de origen sedimentario, siendo las más importantes las areniscas, dolomitas y calcitas. La porosidad de estas rocas varía en el rango de 0.02 a 0.28 (26).

Las cavidades de tamaño similar a la de los granos son llamados

*poros*, mientras que las cavidades relativamente más pequeñas que conectan *poros* son llamadas *gargantas* (27). El tamaño de un poro puede ser caracterizado por el diámetro volumétrico equivalente. Los diámetros de poros están aleatoriamente distribuidos sobre un rango amplio de tamaños, típicamente de 5 a 100  $\mu\text{m}$  (28).

Las gargantas que conectan los poros comúnmente son de forma laminar (27, 29, 30). Debido a la forma de las gargantas, la información que se obtiene por porosimetría de mercurio se refiere al espesor de la garganta, aunque los tamaños reportados sean descritos como diámetros de las gargantas. Realmente deberían ser considerados como *diámetros de capilar equivalente*, es decir, diámetros de capilares hipotéticos que darían la misma presión capilar bajo las mismas condiciones. El *espesor de las gargantas* varía en el rango de 1 a 10  $\mu\text{m}$ ; la longitud de las mismas es comparable a la de los granos (50  $\mu\text{m}$ ) y el *ancho de garganta* es comparable al de los poros (26). La geometría que presentan las cavidades de las rocas sedimentarias se debe a los procesos de cementación y disolución.

#### *Relación Tamaño de Poro a Tamaño de Garganta.*

La relación de tamaños de diámetro de poro a espesor de garganta varía mucho a lo largo de la muestra, y obviamente, de roca a roca. De mediciones efectuadas sobre un grupo de 27 areniscas se obtuvieron valores que varían desde 3 a 94, con un valor promedio de 14 (29). Las mediciones de la fase no-mojante residual al final de pruebas de inyección - extracción de mercurio así como de desplazamientos de aceite por agua, proporcionan evidencias de que esta relación es un parámetro importante que afecta la eficiencia de desplazamiento (29).

Comúnmente se forman grandes relaciones de tamaño de poro-garganta por disolución de componentes de las rocas durante el desarrollo de porosidad secundaria. La disolución puede agrandar a ambos, pero, debido a la compactación, la consecuencia común de la disolución es incrementar el contraste entre los tamaños de poro y garganta. En yacimientos de rocas carbonatadas con porosidad "cavernosa" y en muchos tipos de areniscas con porosidad secundaria, desarrollada por disolución (30), son comunes grandes relaciones de tamaño poro-garganta.

### *Número de Coordinación Garganta a Poro.*

El *número de coodinación* de un sistema poroso puede definirse como el número promedio de gargantas que se conectan con cada poro. Es una medida de la *conectividad* del sistema y determina el número de diferentes trayectorias o rutas de acceso entre poros. En sistemas de poros con grandes números de coordinación, el número de trayectorias o rutas de acceso que conectan poros es grande y esto favorece una alta eficiencia de desplazamiento. La *eficiencia de desplazamiento* se puede definir como el volumen de mercurio que se obtiene de una muestra cuando se permite que la presión capilar decline a un valor mínimo, expresado como un porcentaje del mercurio en la muestra a máxima presión capilar y saturación (31). Para un grupo de 92 rocas carbonatadas estudiadas (30), la eficiencia de desplazamiento es baja en rocas con baja porosidad y, para una porosidad dada, hay una cierta eficiencia máxima de desplazamiento. Larson (32) interpretó estas relaciones como un fenómeno topológico sugiriendo que, a baja porosidad, el número de coordinación efectivo o conectividad del espacio poroso es bajo, dando surgencia a altas saturaciones residuales de fase no-mojante y, por lo tanto, a bajas eficiencias de desplazamiento. Tal parece que no existen estimaciones confiables de números de coordinación efectuadas por observación directa de sistemas de poros en rocas o en empacamientos de granos usados para simular rocas. De manera que la importancia relativa del número de coordinación, como una de las diversas variables que afectan la eficiencia de recuperación en rocas de yacimientos petroleros, permanece desconocida. Sin embargo, a partir de las evidencias disponibles, parece que el número de coordinación promedio de poros en rocas puede variar de 2 a 15 o más (30).

### *Rugosidad de la Superficie de Poros.*

La rugosidad de las superficies de poros en rocas de yacimientos petroleros varía grandemente, desde superficies lisas de cristales de algunas dolomitas a superficies cubiertas de arcillas de muchas areniscas (27). Se ha demostrado que la rugosidad de las superficies de los poros afecta la mojabilidad y la eficiencia de desplazamiento (33, 34).

### *Heterogeneidad.*

Los poros y gargantas de diferentes tamaños pueden estar distribuidos aleatoria o no-aleatoriamente en un sistema poroso. En el último caso, los elementos más grandes pueden estar agrupados juntos en dominios, y similarmente los elementos más pequeños agrupados en otros dominios. La heterogeneidad no-aleatoria es común en rocas de yacimientos petroleros y ocurre tanto a escala microscópica como macroscópica (30).

Morrow (35, 36) ha indicado que la heterogeneidad no-aleatoria del tipo en el que pequeños elementos están agrupados en grupos discontinuos en una red continua de elementos más grandes, puede ser la causa más importante de altas saturaciones irreducibles de fase mojante (37), y que la heterogeneidad no-aleatoria del tipo en el que elementos grandes están agrupados en grupos discontinuos en una red continua de elementos más pequeños, puede ser la causa más importante de saturaciones residuales altas de fase no-mojante al final de procesos de imbibición.

Además de los cuatro aspectos tratados anteriormente, la eficiencia de recuperación, para una muestra dada, es una función de la saturación inicial a partir de la cual ocurre la extracción y, para una saturación inicial particular, puede también ser una función de la historia de saturación; esto es, de la manera en la cual se obtuvo una saturación inicial particular (30).

El interés principal de este trabajo es el desplazamiento a una escala microscópica de una fase no-mojante por una fase mojante, esto es, el fenómeno capilar de imbibición. Este fenómeno se puede ubicar dentro del *régimen de flujo reptante* debido a las dimensiones pequeñas de los poros y ritmos de flujo moderados. Por lo tanto, los esfuerzos dominantes son: *esfuerzo viscoso*, *presión capilar* y *presión hidrostática*. En consecuencia, el fenómeno de flujo depende de la geometría de poros y topología del medio, la viscosidad y densidad del fluido invasor ( $\mu_1$  y  $\rho_1$ ) y del fluido desplazado ( $\mu_2$  y  $\rho_2$ ), la tensión interfacial,  $\sigma$ , el ángulo de contacto,  $\Theta$ , y la caída de presión impuesta externamente. Además, depende fuertemente de la saturación del fluido desplazado,  $S_2$ , y de la manera en la cual el fluido desplazado está distribuido dentro del medio poroso, lo que lo hace dependiente de la

historia del desplazamiento. El detalle del desplazamiento depende crucialmente de las magnitudes relativas de las fuerzas viscosas y capilares, así como de la relación de viscosidades del fluido desplazado e invasor, definida como  $k = \mu_2 / \mu_1$ .

Perkins (38) ha demostrado que cuando en un empacamiento de arena no consolidada se desplaza aceite por agua, a condiciones normales de invasión ( $Ca = 10^{-6}$ ), la saturación residual de aceite es independiente del ritmo de invasión. Esto implica que a estos ritmos de invasión, las fuerzas capilares dominan el proceso de desplazamiento macroscópico y que la distribución microscópica de las fases de aceite y agua está determinada por las condiciones de equilibrio hidrostático. Sin embargo, al aumentar el ritmo de invasión a un valor tal que  $Ca = 10^{-4}$ , esta situación cambia, esto es, las fuerzas viscosas comenzarán a tener efecto sobre la magnitud de la saturación de aceite residual y, por lo tanto, sobre la eficiencia de desplazamiento.

Todas estas características de los medios porosos de interés práctico, son potencialmente explicables en términos del modelo que a continuación se desarrollará. El radio medio de poros, la superficie específica, la porosidad, la permeabilidad, etc., están determinados por el primer, segundo, etc. momentos de las distribuciones del tamaño de sitios y enlaces que se presentarán a continuación. La tortuosidad está relacionada a la conectividad de la red porosa, mientras el factor de constricción se puede expresar en relación al translate de distribuciones de los elementos antes mencionados. Es así como, aparte de la consideración de una doble distribución de tamaños de sitios y enlaces, de la conectividad de la red y de algún otro parámetro de naturaleza picométrica como por ejemplo la densidad aparente del medio, ninguna otra variable textural debiera ser considerada como independiente.

#### 1.5. MODELOS DE MEDIOS POROSOS

Existe una multitud de descripciones del medio poroso (39), necesariamente incompletas, dada la complejidad del tema, pero tal vez

complementarias. Cada una de ellas visualiza algún atributo o comportamiento de tales sistemas. Tratándose de describir el curso de un proceso capilar se preferirá aquí una representación (40-43) que nos parece la más adecuada:

La estructura porosa se puede considerar como una red conectada, constituida por dos clases de elementos que alternan inevitablemente: los **sitios** (cavidades, antros) y los **enlaces** (pasajes, ventanas). Cada clase realiza funciones distintas durante un proceso capilar, por lo que es natural tratar de detallar por separado sus características morfológicas: por simplicidad se supondrá a los sitios como esferas huecas abiertas en C polos, y a los enlaces como cilindros huecos abiertos en ambos extremos. Todo enlace delimita dos sitios, mientras que en cada sitio concurren C enlaces, siendo C la **conectividad** del sitio.

La conectividad (44), 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 a los sitios a ambos extremos de un enlace en particular). La relación entre ellas es:

$$C_B = 2 (C_S - 1) \quad (3)$$

En estructuras irregulares pueden tenerse conectividades diferentes para elementos del mismo tipo. Este caso ha sido ya tratado (45). Sin embargo se adoptará la convención de una conectividad uniforme a lo largo de la red.

Por simplicidad, el tamaño de cada elemento se expresa por medio de una sola cantidad, R, que se define como sigue: para los sitios,  $R_S$  es el radio de la esfera, mientras que para los enlaces,  $R_B$  es el radio del cilindro. En vez de considerar la "distribución del tamaño de poros", parece más apropiado establecer una doble distribución.  $F_S(R)$  y  $F_B(R)$  son, respectivamente, las funciones de distribución del tamaño de sitios y enlaces, normalizadas y en base al número de elementos, de tal manera que las probabilidades de encontrar un sitio o un enlace con un

tamaño menor o igual a  $R$  son, respectivamente:

$$S(R) = \int_0^R F_S(R) dR; \quad B(R) = \int_0^R F_B(R) dR \quad (4)$$

A partir de las mismas definiciones de "sitio" y "enlace" se deriva el siguiente **principio de construcción**: el tamaño de cualquier sitio es más grande que o al menos igual al tamaño de cualquiera de los enlaces que lo delimitan. Este principio sólo se puede respetar si se acatan dos leyes de autoconsistencia, una de carácter global para toda la distribución y otra de carácter local para cada entidad. La primera ley establece que los enlaces deben ser suficientemente pequeños para poder delimitar a los sitios correspondientes a una cierta distribución de tamaños:

$$\text{PRIMERA LEY} \quad B(R) \geq S(R) \quad \text{para cada } R \quad (5)$$

La condición anterior es necesaria, más no suficiente. Cuando se presenta el caso, el más frecuente en los sólidos porosos reales, de un traslape considerable entre las distribuciones de tamaño, surgen correlaciones topológicas de tamaño. Entonces los eventos consistentes en encontrar un tamaño  $R_S$  para un sitio y un tamaño  $R_B$  para uno de sus enlaces dado no son, en general, independientes. La densidad de probabilidad conjunta de tales eventos se puede escribir como:

$$F(R_S \cap R_B) = F_S(R_S) F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) \quad (6)$$

La segunda ley puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\text{SEGUNDA LEY} \quad \phi(R_S, R_B) = 0 \quad \text{para } R_S < R_B \quad (7)$$

Si el carácter aleatorio en la asignación de tamaños de elementos a través de la red se eleva a un máximo, aunque con la restricción de respetar la relación (7), se obtiene la expresión de  $\phi$  para  $R_S \geq R_B$  que corresponde al modelo de red **más verosímil**:

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

Estas correlaciones ocasionan un curioso **efecto de segregación de tamaños**, que consiste en la formación de regiones de sitios y enlaces grandes, alternadas con otras regiones de elementos pequeños reunidos, y que se acentúa a medida que crece el traslape de distribuciones. Sus dos casos límites se visualizan fácilmente: (i) traslape nulo, estructura totalmente aleatoria (el principio de construcción no podría ser violado de ninguna manera), y (ii) traslape  $\rightarrow 1$ , estructura fragmentada en una serie de dominios homogéneos.

#### 1.5.1. CLASIFICACIÓN DE ESTRUCTURAS POROSAS

Everett (46) 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  $ql$ . de Boer (47), 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 (48) 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.

Recientemente (49, 50) se ha propuesto una clasificación de estructuras basada en la posición relativa de las distribuciones de tamaños de sitios y enlaces, y de acuerdo a una distinción clara de cada tipo en los mecanismos de condensación y evaporación capilares (Fig. 1).

Una característica que surge de manera natural cuando se intenta clasificar a las estructuras porosas, es el traslape de distribuciones del tamaño de sitios y enlaces, o sea el área que es común a ambos elementos. Puesto que dichas curvas están normalizadas, sus valores posibles están entre cero y uno: cuando el traslape es cero,  $S(R_B) = 0$  sobre la distribución del tamaño de los enlaces, mientras que  $B(R_S) = 1$  para todo radio probable de sitio.

Los tres primeros tipos corresponden a un traslape nulo. La disposición de tamaños a lo largo de la red es totalmente aleatoria. En el tipo I, las distribuciones están tan lejanas que todos los elementos se comportan independientemente durante la condensación capilar: primero se llenan todos los enlaces y no es sino después que se llenan los sitios. En el tipo III las distribuciones son tan cercanas que los fenómenos cooperativos durante la condensación son muy intensos. El tipo II representa una situación intermedia y más general.

El tipo IV se refiere a una situación de traslape considerable y exhibe, como se mencionó anteriormente, una estructuración de la red debido a las correlaciones topológicas entre los tamaños de elementos vecinos. Este es el caso más interesante, y el que corresponde a la inmensa mayoría de los sólidos porosos reales, puesto que la situación de traslape intermedio es la más frecuente (40).

Finalmente, el tipo V representa una situación límite de traslape

total en cuyo caso las correlaciones de tamaño son tan intensas que se ha provocado una fracturación de la red en dominios "homotáticos" dotados cada uno de entidades de igual tamaño. Los diversos dominios se llenan secuencialmente de condensado capilar, como si fuesen totalmente independientes uno de otro, pero dentro de cada dominio los elementos son totalmente solidarios.

#### 1.6. CONDENSACIÓN Y EVAPORACIÓN CAPILARES

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.

La condensación capilar está gobernada por la ecuación simplificada de Kelvin (51) :

$$\ln \frac{P_o}{P_v} = \frac{2 \sigma v_L}{R_m R_g T} \quad (9)$$

en donde  $\sigma$  es la tensión superficial;  $v_L$  el volumen molar del líquido;  $R_m$  el radio medio de curvatura;  $R_g$  la constante universal de los gases;  $T$  la temperatura;  $P_v$  la presión del vapor, y  $P_o$  la presión de vapor correspondiente a una superficie plana (para la cual  $1 / R_m = 0$ ), medidas ambas muy lejos del sistema capilar.  $R_m$  está definido por:

$$\frac{1}{R_m} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad (10)$$

donde  $R_1$  y  $R_2$  son los radios principales de curvatura de la superficie (por convención, para interfases líquido/vapor los radios de curvatura se toman como positivos si los centros de curvatura correspondientes están sobre el lado de la fase de vapor de la interfase (46)).

En cualquier aplicación de la ecuación de Kelvin a medios porosos, es necesario relacionar el radio medio de curvatura del menisco,  $R_m$ , al

tamaño del poro. Para el caso de condensación capilar, uno esperaría que la condensación sucediera primero en las partes más estrechas, esto es en los enlaces, a una presión relativa  $P_v/P_o$  correspondiente al radio medio de curvatura,  $R_m$ , de los meniscos que se formen dentro de estos pasajes, obtenida de la ecuación de Kelvin. Los pasajes se pueden idealizar como cilindros inscritos en ellos; así, para un cilindro de radio  $R_B$  :

$$\frac{1}{R_m} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_B} + \frac{1}{R_\infty} \right) \quad (11)$$

de donde se obtiene que  $R_m = 2 R_B$ .

Tan pronto como las partes más estrechas se llenan con líquido, sin embargo, se forman meniscos esféricos en los sitios. Para un sitio de tamaño  $R_S$ ,  $R_m$  estaría definido por :

$$\frac{1}{R_m} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_S} + \frac{1}{R_S} \right) \quad (12)$$

donde  $R_S$  es el radio del sitio. En este caso  $R_m = R_S$ .

Ignorando el potencial de adsorción, la ecuación (9) conducirá a un radio de curvatura crítico,  $R_C$ , que corresponde al radio del último menisco estable a las condiciones de temperatura  $T$  (que determina una presión de vapor de la interfase plana  $P_o$ , un volumen molar del líquido  $v_L$  y una tensión superficial  $\sigma$ , si esta última pudiese ser considerada independiente del radio de curvatura) y de presión de la fase vapor  $P_v$ :

$$R_C = \frac{2 \sigma v_L}{R T \ln (P_o/P_v)} \quad (13)$$

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  $q\ell$  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 (52). En la Fig. 2 (41) 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  $\ell$  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 (Fig. 2a); (b) varios meniscos apenas se ponen en contacto, pero sus curvaturas disminuyen si la coalescencia aparece, por lo que el fenómeno no procede (Fig. 2b); (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: ( $c_1$ ) si más de uno de los enlaces no está lleno (Fig. 2c<sub>11</sub>) o  $R_C < R_S$  (Fig. 2c<sub>12</sub>), entonces el menisco se detendrá dentro del sitio y éste se llenará parcialmente; ( $c_2$ ) si todos los enlaces están llenos, y posteriormente  $R_C$  alcanza el valor  $R_S$ , la condensación ocurrirá en todo el sitio (Fig. 2c<sub>2</sub>); ( $c_3$ ) 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 (Fig. 2c<sub>3</sub>). Esta interacción es capaz de actuar a través de toda la red como se mostrará en seguida.

### 1.6.1. REQUISITOS PARA LA CONDENSACION EN SITIOS Y ENLACES

Además del factor de tamaño, un aspecto igualmente importante lo constituyen las interacciones entre sitios y enlaces durante la condensación así como la evaporación capilares, y en verdad, el comportamiento cooperativo de meniscos parece ser la regla más que la excepción.

Estos fenómenos obedecen las siguientes reglas cooperativas:

(i) la condensación en un sitio de tamaño  $R_S$  sucede, en principio, cuando  $R_S \leq R_C$ , pero es igualmente requerido que al menos C-1 de sus enlaces estén llenos de condensado previamente, a fin de garantizar el avance efectivo e irreversible del menisco líquido-vapor (que solo puede proceder si dicho menisco es continuo y exhibe siempre una curvatura mayor o igual a la correspondiente a  $R_C$ ).

(ii) ocurre condensación en un enlace de tamaño  $R_B$ , bajo dos condiciones:

- independientemente, si  $R_B \leq R_C / 2$  (el factor 2 aparece en virtud de que un menisco cilíndrico posee la mitad de curvatura que uno esférico del mismo radio), o bien

- de manera asistida, si al menos uno de los sitios que el enlace de nuestro interés delimita se deja invadir previamente de líquido (esto presupone que  $R_B \leq R_C$ ). En este caso, el llenado del enlace es automático.

#### 1.6.1.1. ECUACIONES GENERALES DE LA CONDENSACION CAPILAR

Antes de abordar el tratamiento probabilístico de la condensación capilar, es conveniente introducir algunas definiciones relacionadas con el grado de llenado de las entidades, así como con correlaciones topológicas de tamaños.

$\theta_S(R)$  y  $\theta_B(R)$  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:

$$\theta_S = \int_0^{\infty} \theta_S(R) F_S(R) dR; \quad \theta_B = \int_0^{\infty} \theta_B(R) F_B(R) dR \quad (14)$$

$\theta_v$ , el grado de llenado de todo el sistema poroso en volumen, es la cantidad obtenida directamente del experimento. Con el objeto de relacionar  $\theta_v$  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:

$$\theta_v = \frac{\int_0^{\infty} \theta_S(R) V_S(R) F_S(R) dR + \frac{1}{2} C \int_0^{\infty} \theta_B(R) V_B(R) F_B(R) dR}{\int_0^{\infty} V_S(R) F_S(R) dR + \frac{1}{2} C \int_0^{\infty} V_B(R) F_B(R) dR} \quad (15)$$

La densidad de probabilidad para encontrar un enlace de tamaño  $R_B$  unido a un sitio de tamaño  $R_S$  es:

$$F(R_B/R_S) = F(R_S \cap R_B) / F_S(R_S) \quad (16)$$

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 (6) y (16), se tiene:

$$P(R_{B1} < R_B < R_{B2}) = \int_{R_{B1}}^{R_{B2}} \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B \quad (17)$$

donde  $\phi$  está dada por la ecuación (8).

#### 1.6.1.1.1. ECUACIONES DE LLENADO PARA SITIOS

Todos los sitios mayores que  $R_C$  están libres de condensado, es decir,  $\theta_S(R > R_C) = 0$ , mientras que  $\theta_S(R \leq R_C)$  puede tener un valor

diferente de cero. El cálculo de  $\theta_S(R \leq R_C)$  es complejo y se describe a continuación.

La probabilidad de que un enlace, unido a un sitio de tamaño  $R_S$ , se llene de condensado capilar es:

$$I = \int_0^{R_S} \theta_B(R_B) \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B \quad (18)$$

De aquí que la probabilidad de tener un sitio con sus  $C$  enlaces llenos es  $I^C$ , mientras que la correspondiente a tener 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:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} I^C + C I^{C-1} (1 - I) & \text{para } R \leq R_C \\ 0 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad (19)$$

De acuerdo con las ecuaciones (14) y (20), el grado de llenado global de los sitios, es:

$$\theta_S = \int_0^{R_C} [I^C + C I^{C-1} (1 - I)] F_S(R) dR \quad (20)$$

#### 1.6.1.1.2. ECUACIONES DE LLENADO PARA 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:

$$J = \int_{R_B}^{R_C} I^{C-1} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (21)$$

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:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C/2 \\ 1 - (1 - J)^2 & \text{para } R_C/2 < R \leq R_C. \\ 0 & R > R_C \end{cases} \quad (22)$$

El grado global de llenado de estos elementos, de acuerdo con las ecuaciones (14) y (21), será:

$$\theta_B = \int_0^{R_C/2} F_B(R) dR + \int_{R_C/2}^{R_C} [1 - (1 - J)^2] F_B(R) dR \quad (23)$$

Simplificando, se obtiene:

$$\theta_B = B(R_C/2) + \int_{R_C/2}^{R_C} [1 - (1 - J)^2] F_B(R) dR \quad (24)$$

#### 1.6.1.2. ECUACIONES PARTICULARES

Las ecuaciones anteriores pueden adecuarse de acuerdo a los tipos de estructuras , I, II, III, IV y V, descritos en la sección 1.5.1.

##### 1.6.1.2.1. TRANSLAPE CERO

Ya que para translape cero  $S(R_B) = 0$  para todo el conjunto de



tamaños de enlaces, mientras que  $B(R_S) = 1$  para todo radio de sitio, se obtiene que  $\phi(R_S, R_B) = 1$ , de acuerdo a la ecuación (8). La expresión (18) se convierte en:

$$I = \int_0^{R_S = \infty} \theta_B(R_B) \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B = \theta_B \quad (25)$$

y la ecuación (21) se transforma en:

$$J = \int_{R_B}^{R_C} I^{C-1} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S = S(R_C) \theta_B^{C-1} \quad (26)$$

Substituyendo la ecuación (25) en la ecuación (19), se obtiene:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} \theta_B^C + C \theta_B^{C-1} (1 - \theta_B) & \text{para } R \leq R_C \\ 0 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad (27)$$

mientras que las ecuaciones (20) y (27) conducen a:

$$\theta_S = S(R_C) [\theta_B^C + C \theta_B^{C-1} (1 - \theta_B)] \quad (28)$$

Las expresiones correspondientes para los enlaces se obtienen de las ecuaciones (22) y (26):

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C/2 \\ 1 - [1 - S(R_C) \theta_B^{C-1}]^2 & \text{para } R_C/2 < R \leq R_C \\ 0 & R > R_C \end{cases} \quad (29)$$

y, de las ecuaciones (24) y (29):

$$\theta_B = B(R_C/2) + [B(R_C) - B(R_C/2)] \{1 - [1 - S(R_C) \theta_B^{C-1}]^2\}. \quad (30)$$

Dado que para el translate cero  $B(R_C) = 1$  si  $S(R_C) > 0$ , la ecuación (30) se simplifica para dar:

$$\theta_B = B(R_C/2) + [1 - B(R_C/2)] \{1 - [1 - S(R_C) \theta_B^{C-1}]^2\}. \quad (31)$$

#### 1.6.1.2.1.1. 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  $\theta_B = 1$  en la ecuación (27) y  $S(R_C) = 0$  en la ecuación (29); lo cual significa que todas las entidades se llenan independientemente. Las ecuaciones para este caso son las siguientes:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_C \\ 0 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad (32)$$

$$\theta_S = S(R_C) \quad (33)$$

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_C/2 \\ 0 & \text{para } R > R_C/2 \end{cases} \quad (34)$$

$$\theta_B = B(R_C/2). \quad (35)$$

#### 1.6.1.2.1.2. TIPO II

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  $S(R_C) = 1$ ), los últimos sitios se llenan exclusivamente de acuerdo con sus tamaños, o (ii) si no se encuentran muy separadas ( $S(R_C) = 1$  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 corresponden al tipo E de la clasificación de de Boer (47).

Para este tipo de estructura de translape cero no es posible simplificar las expresiones (27 - 31).

### 1.6.1.2.1.3. TIPO III

Desde el inicio de la condensación, todos los sitios son menores que  $R_C$ . 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 sitios, las ecuaciones (27) y (28) se convierten en:

$$\theta_S = \theta_S(R) = \theta_B^C + C \theta_B^{C-1} (1 - \theta_B). \quad (36)$$

Para enlaces, se tiene que  $S(R_C) = 1$  para todo tamaño de enlace. Las relaciones (29) y (31) se convierten en:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C/2 \\ 1 - (1 - \theta_B^{C-1})^2 & \text{para } R_C/2 < R \leq R_C \\ 0 & R > R_C \end{cases} \quad (37)$$

$$\theta_B = B(R_C/2) + [1 - B(R_C/2)] [1 - (1 - (1 - \theta_B^{C-1})^2)]. \quad (38)$$

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

$$R_{bs} \leq 2 R_{sb} \quad (39)$$

donde  $R_{bs}$  y  $R_{sb}$  son, respectivamente, el tamaño del sitio más grande y el tamaño del enlace más pequeño.

## 1.6.1.2.2. TRANSLAPE MAYOR QUE CERO

## 1.6.1.2.2.1. TIPO IV

En estructuras de este tipo, el efecto de  $\phi$  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  $\phi$  es el de promover la reunión de elementos de tamaño similar, así como el de desfavorecer el encuentro de entidades con tamaños muy diferentes. En consecuencia, surgen 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 (47), sino también a aspectos topológicos.

Las relaciones (19), (20), (22) y (24) no se pueden simplificar sin cometer errores serios.

## 1.6.1.2.2.2. TIPO V

Conforme el translape alcanza su valor máximo, la segregación introducida por  $\phi$  alcanza también 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, 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:

$$\theta_S(R) = \theta_B(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_C/2 \\ 0 & \text{para } R > R_C/2 \end{cases} \quad (40)$$

$$\theta_S = \theta_B = S(R_C/2) = B(R_C/2). \quad (41)$$

### 1.6.2. REQUISITOS PARA LA EVAPORACION EN SITIOS Y ENLACES

El mecanismo de la evaporación capilar a partir de una condición previamente saturada ha sido descrita por Everett (53) y Barker (54). El tratamiento que aquí se seguirá será el propuesto por Mayagoitia *et. al.* (49), haciendo referencia a la clasificación de estructuras porosas descrita en la sección 1.5.1. y sin tomar en cuenta la influencia de la adsorción multimolecular. En dicha sección se describieron cinco tipos de estructuras porosas bien definidas (como una función de las posiciones relativas de las distribuciones de sus sitios y enlaces), los cuales produjeron comportamientos particulares a lo largo de la curva límite ascendente de condensación capilar.

#### 1.6.2.1. ECUACIONES GENERALES

Como la posibilidad de nucleación de las burbujas en mesoporos es excesivamente pequeña (46), el líquido detenido en un sitio o enlace, podrá evaporarse sólo si un menisco  $lq$ , proveniente de entidades vecinas, es capaz de invadir tal elemento.

##### 1.6.2.1.1. TRATAMIENTO DE 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 tal sitio se llene, es (tomando en cuenta las correlaciones topológicas de tamaños necesarias entre ambos elementos):

$$\int_{R_B}^{\infty} \theta_S(R_S) \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (42)$$

ya 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:

$$K = \int_{R_C}^{R_S} \left( 1 - \int_{R_B}^{\infty} \theta_S(R_S) \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \right) \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \quad (43)$$

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  $lq$  desde cualquiera de sus  $C$  enlaces, mientras que si  $R_S < R_C$  el elemento es claramente inaccesible al vapor. Entonces, el grado de llenado, en función del tamaño de sitio, es:

$$\theta_S(R) = \begin{cases} (1 - K)^C & \text{para } R \geq R_C \\ 1 & \text{para } R < R_C \end{cases} \quad (44)$$

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

$$\theta_S = S(R_C) + \int_{R_C}^{\infty} (1 - K)^C F_S(R) dR. \quad (45)$$

#### 1.6.2.1.2. TRATAMIENTO DE 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:

$$1 - \left( \int_0^{R_S} \theta_B(R_B) \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \right)^{C-1} \quad (46)$$

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:

$$L = \int_{R_B}^{\infty} \left[ 1 - \left( \int_0^{R_S} \theta_B(R_B) \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \right)^{C-1} \right] \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (47)$$

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. Lo anterior se resume en la siguiente expresión:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} (1 - L)^2 & \text{para } R \geq R_C \\ 1 & \text{para } R < R_C \end{cases} \quad (48)$$

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

$$\theta_B = B(R_C) + \int_{R_C}^{\infty} (1 - L)^2 F_B(R) dR. \quad (49)$$

#### 1.6.2.2. ECUACIONES PARTICULARES

##### 1.6.2.2.1. TRANSLAPE CERO

Para translape cero,  $\phi = 1$ , por lo que la ecuación (43) se

simplifica apreciablemente:

$$K = \int_{R_C}^{R_S} (1 - \theta_S) F_B(R_B) dR_B = (1 - \theta_S) [1 - B(R_C)] \quad (50)$$

mientras que la ecuación (47) pasa a ser:

$$L = \int_{R_B}^{\infty} (1 - \theta_B^{C-1}) F_S(R_S) dR_S = 1 - \theta_B^{C-1} \quad (51)$$

Substituyendo la ecuación (50) en la ecuación (44) así como en la ecuación (45) y considerando que para el translope cero  $R_S > R_C$  desde el comienzo de la evaporación (lo que requiere que  $S(R_C) = 0$ ), se obtiene:

$$\theta_S = \theta_S(R) = \{1 - (1 - \theta_S) [1 - B(R_C)]\}^C \quad (52)$$

que también puede expresarse en la forma:

$$B(R_C) = (\theta_S^{1/C} - \theta_S) / (1 - \theta_S) \quad (53)$$

Esta expresión es debida a Iczkowski (53). Como en este caso de translope 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 (48) y (51) conducen a:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} \theta_B^{2(C-1)} & R \geq R_C \\ 1 & R < R_C \end{cases} \quad \text{para} \quad (54)$$

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 (51) en la ecuación (49) se obtiene una ecuación equivalente a la ecuación (53), pero para los enlaces:



$$B(R_C) = (\theta_B - \theta_B^{2(C-1)}) / (1 - \theta_B^{2(C-1)}). \quad (55)$$

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.

#### 1.6.2.2.2. TIPO IV

Cuando el translape es medio, las ecuaciones generales (42 - 49) 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 translape, el ancho del ciclo de histéresis decrece.

#### 1.6.2.2.3. TIPO V

Cuando es alcanzado el translape completo, la red está formada por un conjunto de regiones "homotáticas" (49), 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:

$$\theta_S(R) = \theta_B(R) = \begin{cases} 0 & \text{para } R \geq R_C \\ 1 & \text{para } R < R_C \end{cases} \quad (56)$$

$$\theta_S = \theta_B = S(R_C) = B(R_C). \quad (57)$$

Por lo que los fenómenos de bloqueo de tipo "red" (44) están

ausentes en las estructuras del tipo V; el obstáculo a la evaporación se debe únicamente a la histéresis de "poro" (44) y más precisamente al mecanismo del "menisco retrasado" (56).

#### 1.6.2.3. CONSECUENCIAS DE LOS MECANISMOS DE EVAPORACION

La importancia de los fenómenos de bloqueo decrece conforme el translope de las distribuciones de tamaños de sitios y enlaces se incrementa. Para el translope 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 translope 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 translope completo (Tipo V) la curva límite descendente dá 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 acríticamente su tratamiento para ciclos estrechos.

## CAPITULO II. MODELOS AVANZADOS DE REDES POROSAS

La representación analítica de zonas extensas de medios porosos parece por el momento imposible. Aún los métodos de Monte Carlo (43), basados en las relaciones analíticas que hemos presentado en el capítulo anterior, han permitido solamente explorar zonas muy limitadas (57).

Los diversos autores han utilizado métodos digitales (58- 60) o micromodelos (modelos físicos en varias dimensiones (61)), pero sólo se han tratado dos de las siguientes situaciones sencillas para la simulación de medios porosos: un medio totalmente aleatorio, que corresponde a redes con traslape nulo, o redes de traslape considerable en las cuales el principio de construcción se ejerce en la práctica por la simple eliminación, durante la asignación local de tamaños a los elementos, de aquellos tamaños que son inconvenientes. Este método provoca distorsiones en las distribuciones y no permite obtener ninguna información sobre la morfología de la red (43).

Las redes obtenidas por métodos de Monte Carlo deben ser: (i) **autoconsistentes**, es decir, deben respetar el principio de construcción, lo que significa ser geoméricamente factibles en la realidad, (ii) **verosímiles**, que corresponde a una máxima aleatoriedad o máxima entropía configuracional, y (iii) **certificadas** en cuanto a sus valores estadísticos como medias, desviaciones estándares, cuadratura, sesgamiento de las distribuciones, etc. y las correlaciones topológicas que los elementos deben guardar entre sí.

Cuando el traslape es elevado, los valores estadísticos satisfactorios sólo se obtienen probablemente para redes grandes, pero el tamaño mínimo para satisfacer (iii) parece crecer también con la sección transversal de la red considerada (57).

Mayor es el traslape, más intensa es la segregación de tamaños (43). La **longitud de onda** media, (asociada al tamaño de las zonas segregadas), analizada a lo largo de una coordenada dentro del medio, crece explosivamente con aquél.

El análisis de enormes regiones de la estructura podría permitir finalmente saber cómo se sitúan relativamente las zonas alternadas de elementos grandes y pequeños. Cuatro posibles configuraciones corresponden a: zonas de elementos pequeños aisladas dentro de una zona

continúa de elementos grandes, o bien el caso contrario, zonas aisladas constituidas por elementos grandes, dentro de una región unificada de elementos pequeños, o aún las dos zonas exhibiendo ambas bicontinuidad, una situación que es posible en tres dimensiones, y finalmente, un caso más complicado. El análisis de Monte Carlo ha revelado que la última posibilidad es aparentemente la correcta (57).

La justificación del trabajo de este capítulo radica en el hecho de que, hasta ahora, tanto la formulación de la teoría dual como los resultados derivados de ella por métodos de Monte Carlo son inadecuados:

- El método analítico, cuando se consideran correlaciones topológicas de tamaño entre elementos inmediatamente vecinos, es acertado, pero al tratar redes, o sea estructuras que contienen ciclos, se revela una inconsistencia total que será explicada en el párrafo siguiente. La teoría dual, en su estado actual, solamente puede ser aplicada a **árboles**, y no a **redes**.

- Consecuentemente, el método digital proporciona redes que a altos translapes sufren una desviación considerable de sus parámetros estadísticos, y cuyas correlaciones topológicas son inadecuadas.

En este capítulo se desarrolla por fin una visión totalmente consistente, se presentan las relaciones analíticas adecuadas, se propone un método de Monte Carlo que permite obtener redes certificadas, y se analiza la morfología de las estructuras generadas.

## 2.1. DESCRIPCION ANALITICA DE UNA RED

La terminología utilizada es idéntica a la del capítulo inmediatamente anterior.

A continuación se darán algunos detalles para el cálculo de densidades de probabilidad de eventos conjuntos que se emplean en el tratamiento de redes de dos y tres dimensiones.

Dado un sitio de tamaño  $R_S$ , la densidad de probabilidad condicional de encontrar un tamaño  $R_B$  para uno dado de sus enlaces es:

$$F(R_B / R_S) = F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) \quad (58)$$

La densidad de probabilidad de tener un sitio de tamaño  $R_S$  y dos de sus enlaces delimitantes (distinguibles) de tamaños  $R_{B1}$  y  $R_{B2}$  es:

$$F(R_S \cap R_{B1} \cap R_{B2}) = F_S(R_S) F_B(R_{B1}) \phi(R_S, R_{B1}) F_B(R_{B2}) \phi(R_S, R_{B2}) \quad (59)$$

Adoptando la convención de que  $R_{B1} > R_{B2}$ , y si  $R_S$  toma cualquier valor:

$$F(R_{B1} \cap R_{B2}) = F_B(R_{B1}) F_B(R_{B2}) \int_{R_{B1}}^{\infty} \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) F_S(R_S) dR_S \quad (60)$$

En el caso de que  $R_{B1}$  y  $R_{B2}$  ya estén asignados, la densidad de probabilidad condicional de encontrar un sitio de tamaño  $R_S$ , es:

$$\begin{aligned} F(R_S / R_{B1} \cap R_{B2}) &= F(R_S \cap R_{B1} \cap R_{B2}) / F(R_{B1} \cap R_{B2}) \\ &= F_S(R_S) \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) / \int_{R_{B1}}^{\infty} \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) F_S(R_S) dR_S \end{aligned} \quad (61)$$

Para el caso de un sitio de tamaño  $R_S$  y tres de sus enlaces de tamaños  $R_{B1}$ ,  $R_{B2}$  y  $R_{B3}$ , se tiene:

$$\begin{aligned} F(R_S \cap R_{B1} \cap R_{B2} \cap R_{B3}) &= \\ &F_S(R_S) F_B(R_{B1}) \phi(R_S, R_{B1}) F_B(R_{B2}) \phi(R_S, R_{B2}) F_B(R_{B3}) \phi(R_S, R_{B3}) \end{aligned} \quad (62)$$

y si  $R_{B1} > R_{B2}$ ;  $R_{B1} > R_{B3}$  y  $R_S$  toma cualquier valor:

$$F(R_{B1} \cap R_{B2} \cap R_{B3}) = F_B(R_{B1}) F_B(R_{B2}) F_B(R_{B3}) \int_{R_{B1}}^{\infty} \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) F_S(R_S) \phi(R_S, R_{B3}) dR_S \quad (63)$$

Si  $R_{B1}$ ,  $R_{B2}$  y  $R_{B3}$  ya han sido asignados, la densidad de probabilidad condicional de encontrar un sitio de tamaño  $R_S$ , es:

$$\begin{aligned}
 & F(R_S / R_{B1} \cap R_{B2} \cap R_{B3}) = \\
 & F(R_S \cap R_{B1} \cap R_{B2} \cap R_{B3}) / F(R_{B1} \cap R_{B2} \cap R_{B3}) \\
 & = F_S(R_S) \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) \phi(R_S, R_{B3}) / \int_{R_{B1}}^{\infty} \phi(R_S, R_{B1}) \\
 & \phi(R_S, R_{B2}) \phi(R_S, R_{B3}) F_S(R_S) dR_S
 \end{aligned} \tag{64}$$

Estas relaciones ya han sido utilizadas anteriormente (43, 62). La novedad de su aplicación correcta a la descripción y simulación de redes, que constituye la parte original de este capítulo, se verá inmediatamente.

## 2.2. METODO CLASICO DE MONTE CARLO

Antes de asignar tamaños a los elementos de la red, es conveniente hacer algunas consideraciones sobre la manera precisa en que estos elementos se unen para formar la red. La conectividad,  $C$ , es el número de enlaces que concurren en un sitio. Además, es necesario tomar en cuenta la situación precisa de ramificación de los elementos. A fin de resaltar estos puntos, en la Fig. 3 se presenta una red regular simple en 2D, con  $C = 4$ , donde solamente se muestran algunos de los sitios de interés. Estos son denominados  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\zeta, \dots$ ; los enlaces que los unen son llamados  $\alpha\beta$ ,  $\beta\gamma$ ,  $\gamma\delta, \dots$ .

De la Fig. 3 es claro que, por ejemplo, hay tres tipos de sitios  $\delta$ :  $\delta_1$ , el cual le precede solamente un sitio vecino  $\gamma$  de primer orden;  $\delta_2$ , le preceden dos sitios vecinos  $\gamma$ , uno de primer orden y otro de segundo, mientras que  $\delta_3$  le preceden dos sitios  $\gamma$  de segundo orden. Así, su situación de ramificación es muy diferente de manera que, una vez que se distingue un sitio particular,  $\alpha$ , en la red, ellos ya no son equivalentes. Lo mismo se aplica para sitios  $\zeta, \dots$ . Las correlaciones

topológicas difunden su influencia jerárquicamente (desde los elementos más cercanos a los más lejanos). Si se impone el tamaño del sitio  $\alpha$ , influencia los enlaces  $\alpha\beta$ , entonces los sitios  $\beta$ , después los elementos  $\beta\gamma$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma\delta$ , ... . En la Fig. 3a es posible apreciar las trayectorias de influencia que el sitio  $\alpha$  ejerce sobre sus vecinos. Esta secuencia debe ser cuidadosamente acatada cuando se inicia la asignación de tamaños. Este es un proceso Markoviano, ya que el tamaño de un elemento está restringido solamente por todos los elementos vecinos que le preceden inmediatamente.

A fin de presentar la secuencia en la que hasta la fecha se ha realizado (incorrectamente) la asignación de tamaños, a los elementos, se describe un ejemplo de una red cuadrada con  $C = 4$ . Se asigna aleatoriamente el tamaño de  $\alpha$ . Se determinan los tamaños de los elementos  $\alpha\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta\gamma$ , ... localizados sobre la primera línea horizontal, entonces se determinan líneas paralelas subsecuentes para formar la superficie entera. Cada elemento obtiene su tamaño de funciones de distribución modificadas que tienen la información de número y tamaño ( $R_{B1}$  y  $R_{B2}$  para sitios subsecuentes;  $R_S$  para enlaces posteriores) de elementos vecinos previamente caracterizados. Estas funciones modificadas (para el total de la red) son:

$$\begin{array}{ll}
 F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) & \text{enlaces} \\
 & (65) \\
 F_S(R_S) \phi(R_S, R_B) & \text{sitios de la primera hilera,} \\
 & \text{y sitios de la primera} \\
 & \text{columna de cada hilera} \\
 \\
 F_S(R_S) \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) & \text{sitios interiores}
 \end{array}$$

A continuación se genera un número aleatorio. Este número se toma en correspondencia con la función de distribución pertinente de las ecs. (65) como sigue:

- para enlaces, los cuales siempre están restringidos por solamente un

sitio, su tamaño,  $R$  se calcula por:

$$\text{RND} = \int_0^R F(R_B / R_S) dR_B = \int_0^R \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B \quad (66)$$

- cuando se están fijando sitios de la primera hilera, así como los sitios sobre la primera columna de cada hilera (con solamente un enlace limitante), el tamaño,  $R$  de cada uno de ellos se obtiene por medio de:

$$\text{RND} = \int_{R_{B1}}^R F(R_S / R_B) dR_S = \int_{R_{B1}}^R \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (67)$$

Para los sitios interiores, como cada uno de ellos es delimitado por dos enlaces de valores ya conocidos, se tiene:

$$\text{RND} = \int_{R_{B1}}^R F(R_S / R_{B1} \cap R_{B2}) dR_S \quad (68)$$

$$\text{RND} = \frac{\int_{R_{B1}}^R \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) F_S(R_S) dR_S}{\int_{R_{B1}}^{\infty} \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) F_S(R_S) dR_S} \quad (69)$$

donde se está suponiendo que  $R_{B1} > R_{B2}$ .

El número de elementos a determinar debe ser suficientemente grande como para obtener una representación estadística satisfactoria. Esto depende del grado de traslape (como se señaló anteriormente, cuanto mayor es el traslape, más intensa es la segregación de tamaños, y en



consecuencia la longitud de onda característica de la alternancia de dominios homotáticos crece explosivamente. La representación adecuada de la red dependerá del número de dominios homotáticos más bien que del número de elementos).

### 2.3. CORRECCIONES AL METODO CLASICO

Hasta antes del desarrollo de este trabajo de tesis, la situación en cuanto a los resultados obtenidos por el método que llamaremos "clásico" (anterior a este trabajo) se resumen de la siguiente manera:

El trabajo de Cruz, Mayagoitia y Rojas (43) aparecido en J. Chem. Soc., Faraday Transactions I en 1989, muestra los resultados de una red porosa generada para tres dimensiones con 8788 elementos. Dado el tamaño tan reducido de la muestra, los valores calculados del tamaño de los elementos en cuanto a las medias  $\bar{R}$ , las desviaciones  $\sigma$ , el sesgo y la cuadratura son todavía aceptables hasta un translope de 0.327. Como estos mismos autores señalan, los resultados del translope 0.597 están obtenidos con una muestra mucho menor ( $\approx 5 \times 5 \times 5$  sitios !) elegida arbitrariamente de entre los 8788 elementos originales, debido a que la longitud de onda representativa de un dominio homotático excede considerablemente el tamaño de la red. Aún a este translope no tan intenso, ya se manifiestan problemas en cuanto a la certificación de los valores de la red, pero este trabajo ahora analizado nos permite claramente situar el problema (ver Tabla I).

Igualmente, en un trabajo posterior por Mayagoitia, Cruz, Rojas, Kornhauser, Zgrablich y Pereyra (62) aparecido en 1992 en Gas Separation & Purification, esta vez referente a una red bidimensional de sitios y enlaces de adsorción, los autores señalan que a partir de valores de translope cercanos a 0.6, las medias empiezan a desviarse sistemáticamente hacia valores superiores (Tabla II).

TABLA I

## DISTORSIONES DE LAS DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE ELEMENTOS

Tomado de Cruz, Mayagoitia y Rojas (43)

	S I T I O S				E N L A C E S			
	$R_S$	$\sigma_S$	SESGO	CUADRATURA	$R_B$	$\sigma_B$	SESGO	CUADRATURA
	(Å)	(Å)			(Å)	(Å)		
	TRANSLAPE = 0.0008							
REQUERIDO	5000	500	0.000	3.00	2500	250	0.000	3.00
CALCULADO	4989	486	-0.019	3.10	2479	249	-0.114	2.79
	TRANSLAPE = 0.327							
REQUERIDO	5000	1500	0.000	3.00	2800	840	0.000	3.00
CALCULADO	5035	1415	-0.112	2.94	2810	846	0.033	2.65
	TRANSLAPE = 0.597							
REQUERIDO	5000	500	0.000	3.00	4500	450	0.000	3.00
CALCULADO	5015	514	-0.146	3.12	4498	466	-0.023	3.01

TABLA II

DISTORSIONES DE LAS DISTRIBUCIONES DE ENERGIA DE ADSORCION  
 Tomado de Mayagoitia, Cruz, Rojas, Kornhauser, Zgrablich y Pereyra (62)

	S I T I O S				E N L A C E S			
	$\bar{\epsilon}_S$	$\sigma_S$	SESGO	CUADRATURA	$\bar{\epsilon}_B$	$\sigma_B$	SESGO	CUADRATURA
	$\times 10^{-2}/(\text{J mol}^{-1})$				$\times 10^{-2}/(\text{J mol}^{-1})$			
	TRANSLAPE = 0.0455							
REQUERIDA	600.0	50.0	0.000	3.00	400.0	50.0	0.000	3.00
CALCULADA	600.4	49.3	-.023	2.96	400.5	49.9	0.008	2.96
	TRANSLAPE = 0.3173							
REQUERIDA	500.0	50.0	0.000	3.00	400.0	50.0	0.0000	3.00
CALCULADA	501.2	48.9	-.006	2.96	400.9	49.8	0.0003	2.97
	TRANSLAPE = 0.6170							
REQUERIDA	450.0	50.0	0.000	3.00	400.0	50.0	0.000	3.00
CALCULADA	466.4	44.0	0.057	2.98	411.7	48.4	-.062	3.01

En ese tiempo los autores no podían explicar el origen del barrido de las distribuciones hacia valores superiores a medida que el translope se incrementaba.

Para dar una idea de la magnitud de los errores cometidos, en la Fig. 4 se incluye un diagrama tomado de (63, Figura 12 (i)), en donde se aprecia un dramático barrido a un translope de 0.597.

Nosotros podemos ofrecer ahora una explicación muy satisfactoria de la falla de estos métodos "clásicos":

Anteriormente se explicó por medio de la Fig. 3a la secuencia de asignación de tamaños a los elementos de una red. Considérese con detalle la situación de asignar un tamaño  $R_S$  a un sitio del tipo  $\gamma_2$  (todos los sitios poseyendo un subíndice  $_2$  o mayor, es decir, la inmensa mayoría de los sitios de la red, tienen la misma problemática). En el método clásico esta asignación se realiza por medio de la ecuación (69) utilizando los valores de dos enlaces del tipo  $\beta\gamma$  cuyos valores de tamaño han sido ya asignados. El problema consiste en que en los métodos clásicos dichos enlaces poseen tamaños que no contienen en absoluto la información de que ambos pertenecen al mismo sitio, es decir  $\gamma_2$ . Cada uno de ellos ha sido calculado en virtud de una trayectoria  $\alpha \beta \gamma_2$  diferente, así es que la única correlación que pueden exhibir sus tamaños es por medio de  $\alpha$  (tercer orden de correlación), siendo que en verdad su correlación es de primer orden, por delimitar ambos el sitio común  $\gamma_2$ . Esta baja y errónea correlación de ambos enlaces  $\beta\gamma$  conduce a lo siguiente: sus tamaños son anormalmente diferentes (uno anormalmente grande y el otro anormalmente pequeño), siendo que deberían ser muy parecidos, nuevamente, por estar ambos unidos a  $\gamma_2$ . El efecto de esta diferencia sobre la utilización de la ecuación (69) para calcular el valor  $R_S$  de  $\gamma_2$ , es el siguiente: como  $R_S$  no puede ser menor que el enlace  $\beta\gamma$  anormalmente grande, su valor se desvía hacia arriba. Cabe señalar que el enlace  $\beta\gamma$  anormalmente pequeño no tiene ninguna influencia sobre el cálculo. Este error se va transmitiendo e intensificando a medida que se calculan los valores de  $R_S$  para sitios denotados con un subíndice  $_2$  o mayor. Como el tamaño de enlaces del interior de la red se determina a partir de sitios interiores anormalmente grandes el error es compartido por la distribución resultante de enlaces.

El desarrollo correcto de los métodos de Monte Carlo para construir redes porosas autoconsistentes, verosímiles y certificadas debe tomar en cuenta precisamente el carácter de **redes** que poseen dichos medios: una red posee trayectorias cerradas o ciclos, y en el caso de los modelos de nuestro interés el número de dichos ciclos iguala prácticamente al número de sitios. Ahora bien, con el objeto de certificar la correcta correlación de todos los elementos que constituyen un ciclo, es necesario introducir la información de la secuencia precisa que dichos elementos guardan. Por ejemplo, para el primer ciclo  $\alpha \beta \gamma_2 \beta' \alpha$  mostrado en la Fig. 3b, una correcta secuencia de asignación puede ser precisamente en el sentido  $R_S(\alpha)$ ,  $R_B(\alpha\beta)$ ,  $R_S(\beta)$ ,  $R_B(\beta\gamma_2)$ ,  $R_S(\gamma_2)$ ,  $R_B(\gamma_2\beta')$ ,  $R_S(\beta')$ , y posteriormente, como el sitio  $\beta'$  se debe considerar unido al sitio original  $\alpha$  por medio de un enlace  $\beta'\alpha$ , la secuencia debería continuar con  $R_B(\beta'\alpha)$ ,  $R_S(\alpha)$ . Solamente que el valor de  $R_S(\alpha)$  está predeterminado. Entonces una condición necesaria para obtener un ciclo autoconsistente es la de obtener, al cerrar dicho ciclo, un valor de  $R_S(\alpha)$  idéntico al valor  $R_S(\alpha)$  predeterminado. Lo cual muestra otro requisito necesario para la autoconsistencia de una red: cada uno de sus elementos debe poseer un único tamaño.

El carácter jerárquico de la asignación de tamaños a los elementos de la red a partir de un valor predeterminado para el origen,  $\alpha$ , queda entonces preservado. Lo único que cambia es la secuencia de asignación. Esta se realiza por ciclos. Para cada ciclo, los valores obtenidos en experimentos que resultan inconsistentes son rechazados, mientras que solo se conservan los valores correspondientes a ciclos que cierran autoconsistentemente.

Un trabajo reciente de Mayagoitia, Rojas, Kornhauser, Zgrablich y Riccardo (64), acerca de la descripción gráfica de procesos capilares en medios porosos, fué el primero a realizarse bajo esta nueva concepción. Las redes utilizadas son bidimensionales, de conectividad  $C = 4$ , con 30,000 elementos. Todavía el tamaño de la red es insuficiente para abordar un estudio estadístico representativo. Sin embargo ya se pueden trabajar redes de muy alto traslape, sin desviaciones considerables en sus medias. Sus valores son (Tabla III):

TABLA III

## DISTORSIONES DE LAS DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE ELEMENTOS

Método Autoconsistente Reformado

	S I T I O S				E N L A C E S			
	$R_S$ (Å)	$\sigma_S$ (Å)	SESGO	CUADRATURA	$R_B$ (Å)	$\sigma_B$ (Å)	SESGO	CUADRATURA
	TRANSLAPE = 0.8414							
REQUERIDO	420	50.0	0.00	3.00	400	50.0	0.00	3.00
CALCULADO	426	46.6	0.07	2.94	406	46.7	0.06	2.93
	TRANSLAPE = 0.9521							
REQUERIDO	405	25.0	0.00	3.00	400	25.00	0.00	3.00
CALCULADO	403	24.6	-0.01	2.28	399	24.61	-0.06	2.29

Desaparece el barrido sistemático de las distribuciones hacia valores superiores, pero la dispersión de las curvas es a veces diferente del valor requerido. Esto es tal vez natural y se debe posiblemente a la elevada correlación entre elementos vecinos, que se parecen en tamaño, para estos translapes tan elevados.

En un trabajo muy reciente por Mayagoitia, Rojas y Kornhauser (65), se estudia la agregación de partículas de sílice por medio de un tratamiento percolativo sobre una red bidimensional triangular de conectividad  $C = 6$ , poseyendo 40,000 elementos. Las redes energéticas controlando la agregación exhiben los siguientes valores (Tabla IV):

TABLA IV

DISTORSIONES DE LAS DISTRIBUCIONES DE ENERGIA ASOCIATIVA  
Método Autoconsistente Reformado

	S I T I O S				E N L A C E S			
	$\epsilon_S$	$\sigma_S$	SESGO	CUADRATURA	$\epsilon_B$	$\sigma_B$	SESGO	CUADRATURA
	$\times 10^{-2}/(\text{J.mol}^{-1})$				$\times 10^{-2}/(\text{J.mol}^{-1})$			
	TRANSLAPE = 0.6170							
REQUERIDA	450	50.0	0.00	3.00	400.0	50	0.000	3.00
CALCULADA	448	50.6	0.13	2.98	397.6	49	0.075	3.06
	TRANSLAPE = 0.8414							
REQUERIDA	420.0	50.0	0.000	3.00	400.0	50.0	0.000	3.00
CALCULADA	402.8	54.2	0.145	2.86	381.5	53.9	0.149	2.84
	TRANSLAPE = 0.9521							
REQUERIDA	405.0	50.0	0.000	3.00	400.0	50.0	0.00	3.00
CALCULADA	411.7	24.2	0.308	1.91	406.7	24.1	0.32	1.93

Este perfeccionamiento posibilita finalmente la obtención de leyes de comportamiento para la morfología tanto de la red en sí como de los fluidos o fases alojados en ella, durante el curso de diversos procesos capilares.

### CAPITULO III. APLICACIONES DE LOS MODELOS AVANZADOS DE REDES A LOS PROCESOS CAPILARES

La morfología de diversos fluidos o fases en el curso de varios procesos capilares, ha sido descrita por los miembros del Area de Fisicoquímica de Superficies durante 1993 y 1994, y este desarrollo se basa en gran medida en los resultados del Capítulo II de esta Tesis. En efecto, el paso más delicado cuando se describe un proceso capilar por métodos de Monte Carlo es la confección de la red porosa. Los pasos subsecuentes son mucho más simples y consisten en plantear los requisitos de estabilidad e interacción de meniscos siguiendo a grandes rasgos las líneas definidas en el Capítulo I. Pero no solamente es el fundamento del método de construcción de la red el que está en relación directa con esta Tesis, sino que los resultados mismos dejan entrever todos los conceptos enunciados con anterioridad en este trabajo: la morfología de los fluidos alojados en los medios porosos está completamente dominada por la morfología del substrato, es decir, la huella de la red porosa está siempre presente pues la morfología de los fluidos alojados en una misma red durante diversos procesos capilares es muy similar.

En el presente nivel de estudio, se presenta una descripción cualitativa de los diversos procesos capilares. Una descripción rigurosamente estadística sólo podría efectuarse con redes de gran tamaño, que permitiesen renormalizaciones y el estudio de la morfología a varias escalas. Actualmente sólo se trabaja en el orden de unos 30,000 elementos.

Se construyeron redes porosas con diversas condiciones de translape, (hasta de 0.95) para corresponder a los Tipos de estructuras de la clasificación recientemente propuesta (49, 50), obtenidas mediante el método referido en el Capítulo II y descrito en la referencia (43) y cuyas características están consignadas en la Tabla V:



TABLA V

CARACTERISTICAS DE LAS REDES UTILIZADAS  
PARA SIMULAR PROCESOS CAPILARES

	S I T I O S				E N L A C E S			
	$R_S$ (Å)	$\sigma_S$ (Å)	SESGO	CUADRATURA	$R_B$ (Å)	$\sigma_B$ (Å)	SESGO	CUADRATURA
	TIPO I							
	TRANSLAPE = 0							
REQUERIDO	500	20.0	0.00	3.00	120.0	20.0	0.00	3.00
CALCULADO	499	20.1	0.02	3.03	120.6	19.8	0.01	2.98
	TIPO II							
	TRANSLAPE = 0							
REQUERIDO	650	50.0	0.00	3.00	300.0	50.0	0.00	3.00
CALCULADO	648	49.7	0.01	2.97	300.4	49.6	0.02	2.98
	TIPO III							
	TRANSLAPE = 0							
REQUERIDO	500	15.0	0.00	3.00	320.0	15.0	0.00	3.00
CALCULADO	499	14.8	0.02	3.02	320.6	14.9	0.03	2.99
	TIPO IV							
	TRANSLAPE = 0.8414							
REQUERIDO	420	50.0	0.00	3.00	400	50.0	0.00	3.00
CALCULADO	426	46.6	0.07	2.94	406	46.7	0.06	2.93
	TIPO V							
	TRANSLAPE = 0.9521							
REQUERIDO	405	25.0	0.00	3.00	400	25.00	0.000	3.00
CALCULADO	403	24.6	-0.01	2.28	399	24.61	-0.006	2.29

Todas estas redes están constituidas por 100x100 sitios, son bidimensionales y de conectividad  $C = 4$ , y se utilizaron para simular los procesos capilares que a continuación se citan.

### 3.1. CONDENSACIÓN CAPILAR

Los resultados comparativos de condensación capilar se muestran resumidamente en la Fig. 5, a un grado de llenado intermedio, para los Tipos I, III y V de estructuras porosas. Las conclusiones son contundentes. Los elementos ocupados por vapor están en blanco mientras que los llenos de condensado se representan en negro.

En la Fig. 5a (Tipo I), se observa como todos los enlaces están llenos, mientras que los sitios llenos de condensado están aleatoriamente distribuidos a través de la red, y cada sitio ocupado por vapor está totalmente desconectado. Este comportamiento obedece al carácter totalmente aleatorio de la red en ausencia total de procesos cooperativos.

En la Fig. 5b (Tipo III), el comportamiento cooperativo es evidente, ya que aún antes de iniciarse el llenado independiente de los enlaces, todos los sitios se encuentran en un estado de supersaturación, esto es, en condiciones viables para la condensación, cuya ocurrencia dependerá únicamente del grado de llenado de sus enlaces (las distribuciones de enlaces y sitios están tan cercanas entre sí ( $R_{bs} \geq 2 R_{sb}$ ) que las interacciones sitio-enlace son fuertes). El resultado del comportamiento cooperativo incrementado y la fuerte interacción entre sus elementos, se manifiesta en esta figura: se observa que el espacio lleno de vapor exhibe ahora un grado extremadamente alto de conexión, lo que implica interacción fuerte entre los elementos de la estructura, aún siendo ésta aleatoria.

Finalmente, en la Fig. 5c (Tipo V) el carácter altamente estructurado de la red porosa se pone de manifiesto con la formación de dominios extendidos llenos de una sola fase y el notorio espacio conectado lleno de condensado (translape tendiendo a ser completo, con surgimiento de dominios homotáticos).

Resumiendo, se hace evidente el efecto de la topología de la estructura porosa sobre la morfología del fluido dentro de ellas: conforme aumenta (i) el grado de translaje, o correlación de sus elementos y/o (ii) la cercanía entre las distribuciones, se incrementa el comportamiento cooperativo de la condensación capilar, lo que permite observar, desde una repartición de condensado totalmente aleatoria, hasta dominios extendidos llenos de una sola fase.

### 3.2. EVAPORACION CAPILAR

Los resultados, correspondientes a las estructuras porosas Tipos I, II y V, se muestran en la Fig. 6. La fase vapor encuentra su camino a través de un medio inicialmente saturado por líquido, por medio de un proceso percolativo.

En la Fig. 6a (Tipo I), se observa que los elementos que han sido invadidos por vapor forman obviamente un continuo y están situados en pequeñas zonas conectadas dispersas en este medio totalmente aleatorio. La invasión se retrasa debido al tamaño reducido de los enlaces, que corresponden a una distribución más bien estrecha.

En la Fig. 6c (Tipo II), se observa aproximadamente el mismo comportamiento, solo que el proceso se inicia mucho antes que el anterior debido a la mayor amplitud de la distribución de tamaños de enlaces (asignada a esta red en particular, y posible de proponerse en general para redes Tipo II) , que provoca un ciclo de histéresis más estrecho. La cuestión de si las entidades invadidas por vapor están para esta estructura más compactas que para el caso de la estructura Tipo I, en donde estarían más ramificadas (como lo podría sugerir esta figura), se podría resolver solamente con una red mucho mayor que permita una mejor estadística y una renormalización, aunque no parece haber razón para que las morfologías de los Tipos I al III sean diferentes durante la evaporación capilar, ya que se trata en todos estos casos de medios totalmente aleatorios.

Finalmente, en la Fig. 6e (Tipo V) se observa claramente como la fase vapor está contenida en elementos arreglados en dominios solidarios, producto del translaje tendiente a su valor máximo,

característico de este tipo de estructura. El fenómeno ha cesado de exhibir un carácter percolativo, y cada entidad permite la transición de fase en función exclusiva de su tamaño.

### 3.3. PENETRACION

Es necesario primeramente establecer las restricciones que rigen la penetración del mercurio, fluido no mojante cuyo ángulo de contacto se supondrá de  $140^\circ$ .

El radio crítico,  $R_C$ , que corresponde al último menisco estable de un menisco líquido-vapor apoyado en una pared sólida de un capilar de radio  $R_B$  y delimitando un líquido que no moja al sólido (establece un ángulo de contacto microscópico  $\Theta > \pi / 2$ ) a la presión  $P$  y su vapor altamente enrarecido está dado por la ecuación de Young-Laplace (66):

$$R_C = \frac{2 \sigma |\cos \Theta|}{P} \quad (70)$$

El criterio de invasión por fluido queda principalmente determinado por lo tanto en términos del tamaño del enlace ( $R_B \geq R_C$ ), aunque estrictamente hablando tanto el tamaño del sitio como del enlace controlan el paso del menisco. Adicionalmente, el desplazamiento del menisco puede ser ayudado por coalescencia en sitios (una situación que probablemente ocurra en estructuras altamente translapadas), o bloqueado por un comportamiento percolativo, el cual es importante en medios aleatorios.

La penetración obedece los siguientes criterios cooperativos:

(i) la penetración de un enlace de tamaño  $R_B$  ocurre si  $R_B \geq R_C$  y al menos uno de los sitios que dicho enlace delimita esté previamente lleno. Este último requisito es de naturaleza percolativa.

(ii) la penetración de un sitio de tamaño  $R_S$  desde un enlace de tamaño:

- $R_B \ll R_S$  sucede si  $R_B \geq R_C / |\cos\theta|$ , condición que marca el límite de estabilidad del menisco.
- $R_B < R_S$  ocurre antes de  $R_B \geq R_C / |\cos\theta|$ , en virtud de un deslizamiento de la línea de tensión hacia adentro del sitio.
- sin embargo, si  $R_B \approx R_S$ , como ocurre en estructuras altamente traslapadas, los meniscos contiguos localizados en enlaces llenos coalescen.

$R_S$  es entonces importante por su relación a  $R_B$ .

Los resultados de este proceso se muestran también en la Fig. 6. En ella la fase invasora es el mercurio, líquido no mojante, representado en negro, que se abre camino a través de un medio previamente evacuado. Las redes ejemplificadas son las mismas que las utilizadas para tratar la evaporación capilar.

En la Fig. 6b (Tipo I), se observa como el mercurio penetró y avanzó a través de la red por caminos continuos tortuosos, producto del carácter totalmente aleatorio de la red.

En la Fig. 6d (Tipo II), se observa un comportamiento de este fenómeno muy similar al correspondiente al Tipo I. Es difícil encontrar diferencias en el comportamiento de la penetración para las dos estructuras anteriores, y de hecho no deberían existir. Es más, esta figura parece una continuación de la anterior.

En la Fig. 6f (Tipo V) se observa como el mercurio ha penetrado e invadido regiones extendidas de la estructura porosa, exhibiendo un frente más o menos uniforme, carente de digitación considerable, en virtud de las fuertes correlaciones topológicas del tamaño de elementos.

Comparando la evaporación capilar con la penetración del mercurio (Figs. 6a con 6b, 6c con 6d, y 6e con 6f), se observa una gran semejanza entre estos pares de figuras, lo que sugiere que el comportamiento de las fases iguales, en cuanto a carácter de mojabilidad (el vapor tampoco moja a la estructura), es muy similar en ambos procesos. En los dos primeros pares, la semejanza no es inambigua, debido a que los procesos están situados precisamente en el umbral de percolación (la configuración de la fase invasora corresponde al "backbone", que atraviesa de parte a parte la red). y es muy difícil hacer coincidir el grado de llenado en fase no mojante para ambos procesos al variar el radio crítico. Al contrario, en la situación representada por la Fig. 6f

no existe umbral de percolación, es decir la invasión se efectúa de manera gradual en función del radio crítico.

Haciendo referencia a la Fig. 6d por ejemplo, se observa que en una zona de  $40 \times 40 = 1600$  sitios se localiza únicamente un "elemento", a saber una "bolsa" o cuerpo de mercurio, lo cual da idea de los requisitos de tamaño para efectuar un análisis estadístico satisfactorio de la morfología de los fluidos alojados en redes porosas. El argumento es todavía más contundente si se considera que la referida figura corresponde a una red totalmente aleatoria. En el caso de la Fig. 6f, que se refiere a un medio de alto translaje, no se puede ni siquiera localizar un solo elemento completo de mercurio. Lo único que se distingue es el frente de separación entre los fluidos.

#### 3.4. IMBIBICION

Este proceso es probablemente el más importante y general, ya que (i) la fase mojante es la invasora, lo cual permite una riqueza considerable de situaciones provocadas por las posibles interacciones de meniscos que ocurren durante este género de procesos espontáneos, (ii) en virtud de su propia naturaleza exhibe el fenómeno de atrapamiento, que normalmente es opcional en otros procesos (p. ej., durante la condensación capilar de un vapor en presencia de un incondensable en estructuras Tipo I, el incondensable queda atrapado en los sitios; la retracción de mercurio se efectúa frecuentemente con desconexión de líquido en virtud de un rompimiento de meniscos en los enlaces, que deja ampollas de mercurio en el interior de la estructura, lo cual es una de las causas del efecto de "retención", es decir la curva de retracción no se reúne con aquélla de penetración, aún a muy bajas presiones), y (iii) la imbibición es el mecanismo efectivo por medio del cual la fase mojante invade la estructura en todos los procesos de ese género: condensación capilar (mayoritariamente, la condensación propiamente dicha se efectúa en el exterior de la red. Desde allí el fluido accede al interior sobre todo por imbibición en fase adsorbida o condensada, y solo una proporción muy reducida en masa se transporta en fase vapor), retracción (en este proceso espontáneo, al aliviar la presión del

mercurio es la fase de vapor residual la que avanza sin necesidad de fuente, excepto por un pequeño núcleo constituido por una porción microscópica de pared imperfectamente mojada, cuenta tenida del enorme trabajo de adhesión del mercurio) y desplazamiento inmisible, cuando es la fase mojantera la que avanza.

De hecho, esta última situación es para nosotros idéntica a lo que denominamos imbibición (contra un fluido no mojantera, sea este líquido o gas).

De acuerdo a todo lo anterior, la atención de este trabajo está centrada en el estudio de este proceso. Si la discusión posterior, por su brevedad, no parece revelarlo así, se debe a que los numerosos conceptos establecidos al analizar los procesos capilares anteriores ya no serán explicitados nuevamente, y sólo se pondrá énfasis en los fenómenos que particularmente ocurren durante la imbibición.

Primeramente se deben estudiar las condiciones de equilibrio y estabilidad de los meniscos alojados entre paredes sólidas dotadas de una geometría consistente con nuestro modelo dual de red porosa que hemos desarrollado. En especial es novedoso el estudio de la cantotaxis de meniscos, cuya línea de tensión se ancla en el perímetro de unión del sitio con el enlace (67, 68), en el sentido de su avance hacia el sitio.

Varios meniscos pueden coincidir en un mismo sitio. El considerar su interacción dió origen al reconocimiento de los procesos cooperativos durante la condensación capilar (41), que pueden exhibir una virulencia extrema (sobre todo en estructuras del Tipo III). Este tema también se ha tratado en relación a la penetración y retracción del mercurio (67, 68).

El desarrollo y estabilidad de una capa de líquido mojantera de espesor reducido (69) debería contemplar tanto el aspecto de capilaridad (cohesión) como de adsorción (adhesión). Con el objeto de clarificar lo más posible el efecto de la morfología de la red porosa sobre la imbibición, un tratamiento de esta naturaleza será omitido en este trabajo.

Dos mecanismos extremos se pueden concebir:

**MECANISMO 1-** El fluido mojantera establece tal afinidad con el sólido, que previamente a cualquier desplazamiento del frente de invasión se desparrama por toda la estructura formando una monocapa en la superficie

sólida, ulteriormente una multicapa que puede aumentar su grosor, incluso hasta llegar a desestabilizarse en los enlaces a la manera de lo que ocurre en la condensación capilar (41), y esto provoca que ciertos elementos de esta clase se llenen sin ser necesario el desplazamiento del frente de invasión. El proceso puede promoverse inicialmente por este medio, pero a costa de un atrapamiento considerable.

**MECANISMO 2-** El fluido que moja mejor al sólido establece un ángulo de contacto menor que  $\pi/2$ , incluso tendiendo a cero, pero no se desparrama en la superficie sólida. Entonces durante la imbibición, el pasaje a través de los sitios se vuelve extraordinariamente difícil, a tal punto que se reencuentra el comportamiento de la penetración. El proceso se retrasa sobremanera.

Una situación intermedia, más verosímil, es la siguiente:

**MECANISMO 3-** El fluido mojante, al invadir cierto enlace, se desparrama sobre las paredes del sitio contíguo y las de los enlaces inmediatos (vecinos de primer orden) y por lo tanto puede establecerse una transición de fase independiente en estos últimos, si su tamaño lo permite.

El comportamiento aparente de los meniscos durante el desplazamiento inmisible ha podido observarse por medio de micromodelos (61), de lo que se concluye que este último mecanismo es factible.

Sin embargo, al simular por métodos de Monte Carlo la imbibición en estructuras Tipo I, III, IV y V aplicando el mecanismo 3, se obtiene una variedad de situaciones, incluidas aquéllas que pudieran haber sido provocadas por los mecanismos extremos 1 y 2.

En la Fig. 7 se presenta el resultado de la simulación de este proceso capilar. La fase invasora está representada en negro, aparece en las aristas superior y derecha, y desplaza inmisiblemente a una fase no-mojante, la cual saturaba previamente al espacio poroso, y que se va a retirar por las aristas opuestas. El estado de ocupación por fluido mojante de cada elemento se analiza secuencialmente (sobre todo en lo referente a su estado de conexión con el exterior a través de la fase no mojante) para un régimen incontrolado (es decir, para una presión capilar establecida desde un principio), de acuerdo a las siguientes restricciones:

- un enlace es invadido si está comunicado a través de la fase no



mojante con el exterior, y además: (i) posee al menos un enlace inmediatamente vecino ya invadido, y su tamaño es menor a dos veces (en virtud de la geometría cilíndrica del menisco) el radio crítico o (ii) posee al menos un sitio vecino invadido.

- un sitio es invadido si está comunicado a través de la fase no mojante con el exterior, posee C-1 enlaces ya invadidos, y su tamaño es menor al radio crítico.

Fig.7a (estructura Tipo I). Se observa que todos los enlaces se han llenado por un mecanismo independiente, provocando un enorme atrapamiento del fluido no-mojante, visiblemente desconectado, en los sitios. Atrás del frente de invasión, el fluido invasor se localiza en multitud de enlaces aislados, así como en sitios aislados repartidos aleatoriamente, que poseen naturalmente todos sus enlaces llenos. Este comportamiento corresponde en la práctica al mecanismo 1.

Figs. 7b y 7c (Tipo III). En estas dos figuras está representado el progreso de la imbibición incontrolada a dos presiones capilares diferentes. En la primera de ellas se observa que la fase invasora ha avanzado por trayectorias caprichosas, debido al fenómeno percolativo que se presenta durante el llenado de los elementos porosos. El frente de invasión es muy tortuoso; en la segunda, se observa que el progreso de este fenómeno lleva un alto grado de avance con atrapamiento muy bajo, dejando atrás del frente de desplazamiento pequeñas bolsas o ampollas dispersas por toda la red. Esto se debe a la eficiencia en la conexión a través de la fase desplazada hacia el exterior de la red, que poseen los elementos de una estructura del Tipo III durante un proceso capilar.

Fig.7d (Tipo IV). Se nota igualmente un frente de desplazamiento en el que está presente una digitación considerable, y atrás del mismo se localiza un atrapamiento importante que se manifiesta de dos formas: en sitios aislados (como en la Fig. 7a) agrupados en regiones específicas, y en grandes ampollas, las cuales surgen probablemente debido a las correlaciones topológicas de tamaño de los elementos que posee una estructura del Tipo IV. La invasión es menos aleatoria, y el fluido invasor es tan compacto como el de la Fig. 7b.

Figs. 7e y 7f (Tipo V). Estas dos figuras representan el resultado de la imbibición incontrolada según dos presiones capilares diferentes.

La primera de ellas, correspondiente a la presión capilar menor, muestra un frente de desplazamiento con digitación. Prácticamente no hay atrapamiento; en la segunda (Fig. 7f), se observa que el frente ha cruzado la estructura, pero ha dejado tras de sí atrapamientos en forma de extensas ampollas, debido a que el substrato es altamente estructurado.

En general, se observa que: (i) la imbibición es muy sensible al Tipo de estructura porosa, incluso se notan grandes diferencias de comportamiento entre los Tipos I y III, aunque ambos están relacionados a medios totalmente al azar, y (ii) a mayor grado de aleatoriedad, más atrapamiento y las ampollas son más pequeñas y dispersas.

## CAPITULO IV. APLICACIONES DE LOS MODELOS AVANZADOS DE REDES A LA DESCRIPCION DE OTRAS ESTRUCTURAS COMPLEJAS

### 4.1. APLICACION DE LOS MODELOS AVANZADOS DE REDES A LA DESCRIPCION DEL PROCESO DE GELACION

El modelo de red correlacionada posee extensas aplicaciones, que rebasan el ámbito de los medios porosos. En este capítulo se presenta una de estas posibilidades, un estudio realizado por Mayagoitia, Rojas y Kornhauser (65) que se basa en los resultados de nuestro trabajo sobre redes correlacionadas. Allí se trata acerca de la morfología de los productos densos de la transición sol-gel, utilizando un Método de Monte Carlo para seguir la agregación de partículas supuestas como localizadas en un retículo correlacionado en donde sitios y enlaces se caracterizan por parámetros fundamentales relacionados con la teoría de estabilidad coloidal de Verwey y Overbeek (70): la energía de activación para la agregación de dos partículas y la probabilidad de existencia de dos partículas vecinas.

La gran variedad de estructuras que resultan son similares a las que se pueden observar experimentalmente por microscopía electrónica. Es posible explicar la morfología final del producto en función del papel que juegan los parámetros antes mencionados.

Esta es la segunda aplicación del modelo dual a la transición sol-gel. Previamente se había analizado la morfología de productos arborescentes, resultado de la agregación limitada por difusión (71).

### 4.2. MODELOS DE AGREGACION

Los productos de la agregación de partículas monodispersas exhiben una enorme variedad de morfologías, muy lejanas a la red regular que equivaldría al equilibrio energético. Dicha morfología es condicionada por la secuencia precisa del proceso de agregación. Existen dos situaciones límites, atendiendo al aspecto que controla el proceso: (i) agregación limitada por difusión (DLA), en la cual las partículas que se tocan se agregan inmediatamente, siendo el único requisito que se

transporten en el medio hasta coincidir, y (ii) agregación limitada por reacción (RLA), que involucra una fuerte barrera de energía para la agregación de dos partículas interactuantes que de hecho colisionan múltiples veces antes de pasar a formar parte del agregado.

En el proceso DLA es muy importante el tipo de movimiento de la partícula que se acerca a un agregado. Dos casos extremos son el movimiento Browniano, que produce agregados arborescentes, en el límite verdaderos árboles sin trayectorias cíclicas, y el balístico (en línea recta), que produce agregados más compactos.

En el proceso RLA es irrelevante la forma en que la partícula viaja hacia el agregado. Antes de agregarse, dicha partícula puede entrar en colisión varias veces con éste o bien unirse momentáneamente en cierto punto de la superficie del agregado y resbalar desde ahí hacia otra posición en donde se va a incorporar verdaderamente a la estructura. Los agregados resultantes son extremadamente densos.

#### 4.3. MODELOS DE GELACION

Los agregados crecen de manera totalmente aleatoria por el aporte de partículas individuales monodispersas, pero rápidamente se presenta la agregación de agregados (cluster-cluster). Esto provoca un comportamiento muy complejo debido a dos contribuciones: crecimiento de agregados individuales y fusión de agregados para formar cadenas que se van extendiendo y ramificando. Cuando la masa de agregados alcanza un valor definido, se presenta el umbral de percolación. En ese momento la agregación de elementos desconexos es violenta y aparece una estructura especial (backbone): la trayectoria conectada que atraviesa de parte a parte el medio. Después de ese evento el medio continúa su densificación.

Es natural que se haya empleado la teoría de percolación para explicar este fenómeno. Un desarrollo analítico ha sido propuesto por Flory (72), quien empleó el formalismo de los árboles de Bethe. Estos no contienen ciclos, y se extienden radialmente a partir de un punto central, llenando rápidamente el espacio, pues cada sitio dá origen a  $C-1$  nuevos sitios, en donde  $C$  es la conectividad del árbol. Este modelo

es irreal, puesto que un árbol de esta naturaleza cabría solamente en un espacio de seis o más dimensiones. Por otra parte, dicho modelo contiene la imprecisión asociada a un tratamiento de campo promedio, imprescindible por el momento en todo modelo probabilístico de una red o árbol.

Otra aproximación la constituyen los métodos de Monte Carlo, en los cuales se propone que las partículas monodispersas poseen una cierta probabilidad de existir en lugares precisos definidos por las posiciones de los sitios en una red regular. La agregación entre partículas vecinas de primer orden es también un evento aleatorio. El gel obtenido de esta forma es un continuo irregular, pues constituye un arreglo incompleto formado sobre los sitios de una red regular, que es geoméricamente homogéneo pero topológicamente heterogéneo.

Los avances más recientes en este campo se orientan hacia el prescindir de la regularidad del arreglo para trabajar con cuasiretículas (73), o aún emplear un continuo (74).

#### 4.4. FUNDAMENTOS DEL METODO DUAL

Se propone que todo punto del espacio en el que va a tomar parte la gelación posee un potencial  $E < 0$  que define la probabilidad de existencia de la partícula en dicho punto. Los mínimos de  $E$  constituyen los sitios de una red regular, de tal manera que en ellos  $\epsilon_S = |E_S|$  exhibe un valor máximo, y la probabilidad de existencia de la partícula es máxima. Los mínimos de  $\epsilon$  constituyen los enlaces. La energía de cada enlace,  $\epsilon_B = |E_B|$  determina la barrera de activación para la agregación de dos partículas localizadas en los sitios que dicho enlace delimita.  $\epsilon_B$  puede ser independiente de los dos valores de  $\epsilon_S$  para los sitios contiguos (translape cero de distribuciones de energía  $\epsilon_S$  y  $\epsilon_B$ ), o estar fuertemente correlacionada con estos dos valores (translape considerable).

El "principio de construcción" de dicha red consiste en que la energía  $\epsilon$  de un sitio es mayor o cuando menos igual a la de cualquiera de sus  $C$  enlaces delimitantes.

Si  $F_S(\epsilon)$  y  $F_B(\epsilon)$  son las funciones de distribución de energías para

sitios y enlaces, entonces  $S(\mathbf{e})$  y  $B(\mathbf{e})$  representan, respectivamente, las probabilidades de que un sitio y un enlace posean valores de  $\varepsilon$  menores o iguales a  $\mathbf{e}$ :

$$S(\mathbf{e}) = \int_0^{\mathbf{e}} F_S(\varepsilon) d\varepsilon \quad ; \quad B(\mathbf{e}) = \int_0^{\mathbf{e}} F_B(\varepsilon) d\varepsilon \quad (71)$$

La densidad de probabilidad  $F(\varepsilon_S \wedge \varepsilon_B)$  de encontrar, para un sitio dado y para uno preciso de sus enlaces, las energías  $\varepsilon_S$  y  $\varepsilon_B$  se puede expresar como:

$$F(\varepsilon_S \wedge \varepsilon_B) = F_S(\varepsilon_S) F_B(\varepsilon_B) \phi(\varepsilon_S, \varepsilon_B) \quad (72)$$

en donde  $\phi(\varepsilon_S, \varepsilon_B)$  es la función de correlación apropiada.

Con el objeto de satisfacer el principio de construcción, dos leyes de auto-consistencia deben ser observadas. La primera concierne la relación general entre las distribuciones globales:

$$\text{PRIMERA LEY} \quad B(\mathbf{e}) \geq S(\mathbf{e}) \quad \text{para toda } \mathbf{e} \quad (73)$$

ya que para cada distribución de sitios debe existir una cantidad suficiente de enlaces de energías suficientemente bajas para enlazar dichos sitios.

La segunda opera localmente con el objeto de prevenir la existencia de un par inconsistente de valores de  $\varepsilon_S$  y  $\varepsilon_B$ :

$$\text{SEGUNDA LEY} \quad \phi(\varepsilon_S, \varepsilon_B) = 0 \quad \text{para } \varepsilon_S < \varepsilon_B \quad (74)$$

Inversamente, bajo la condición correcta  $\varepsilon_S \geq \varepsilon_B$  se encuentra, como a todo lo largo de este trabajo, que la función  $\phi$  puede ser escrita como:

$$\phi(\varepsilon_S, \varepsilon_B) = \frac{\exp \left( - \int_{B(\varepsilon_B)}^{B(\varepsilon_S)} \frac{dB}{B - S} \right)}{B(\varepsilon_B) - S(\varepsilon_B)} \quad (75)$$

Estrictamente, el problema de asignar partículas a los diversos sitios y de discriminar cuales barreras de activación pueden ser vencidas, se debe resolver por medio de una estadística cuántica. Por simplicidad se postularán límites precisos de comportamiento:  $\epsilon_{\sigma}$  y  $\epsilon_{\beta}$ . Una partícula se agrega si (i) está realmente presente ( $\epsilon_S > \epsilon_{\sigma}$ ), (ii) es vecina de primer orden de un agregado, y (iii) vence la barrera de activación (comparte un enlace común de energía  $\epsilon_B > \epsilon_{\beta}$  con el agregado).

Por lo tanto, de acuerdo al Tipo de red (cf. Tipos de redes porosas, Fig. 1) definido por la posición relativa de las distribuciones de energía de sitios y enlaces, la percolación tiende a ser controlada exclusivamente por enlaces (Tipo I, RLA), por sitios y enlaces (Tipo II), o exclusivamente por sitios (Tipo III, DLA).

#### 4.5. EXPERIMENTOS DE MONTE CARLO

Cuatro redes 2D triangulares ( $C = 6$ ), autoconsistentes, verosímiles y certificadas, ejemplificando distintos Tipos de nuestra clasificación de redes (cf. Fig.1) se utilizaron en los experimentos de Monte Carlo. Sus parámetros característicos aparecen en la Tabla VI.

Se considerará que cada red está "congelada" a lo largo del proceso de gelación (como en un campo vacío), aún cuando el fenómeno es en realidad de naturaleza dinámica (campo lleno). Los experimentos de agregación se llevan a cabo asignando inicialmente una pequeña cantidad de partículas que actúan como semillas, localizadas aleatoriamente, imponiendo valores arbitrarios para los límites  $\epsilon_{\sigma}$  y  $\epsilon_{\beta}$ , y permitiendo la agregación secuencial de partículas, una a la vez, bajo los criterios adoptados en la sección anterior. En la Fig. 8 se presenta una colección de las morfologías resultantes que parecen más reveladoras del fenómeno.

TABLA VI

CARACTERISTICAS DE LAS REDES UTILIZADAS  
PARA SIMULAR EL PROCESO DE GELACION

	S I T I O S				E N L A C E S			
	$\epsilon_S$	$\sigma_S$	SESGO	CUADRATURA	$\epsilon_B$	$\sigma_B$	SESGO	CUADRATURA
	$\times 10^{-2}/(\text{J.mol}^{-1})$				$\times 10^{-2}/(\text{J.mol}^{-1})$			
TIPO III								
TRANSLAPE = 0								
REQUERIDA	500	15.00	0.00	3.00	320.0	15	0.0000	3.00
CALCULADA	499	15.01	0.02	2.97	320.3	15	0.0042	2.95
TIPO IV								
TRANSLAPE = 0.6170								
REQUERIDA	450	50.0	0.00	3.00	400.0	50	0.000	3.00
CALCULADA	448	50.6	0.13	2.98	397.6	49	0.075	3.06
TIPO IV								
TRANSLAPE = 0.8414								
REQUERIDA	420.0	50.0	0.000	3.00	400.0	50.0	0.000	3.00
CALCULADA	402.8	54.2	0.145	2.86	381.5	53.9	0.149	2.84
TIPO → V								
TRANSLAPE = 0.9521								
REQUERIDA	405.0	50.0	0.000	3.00	400.0	50.0	0.00	3.00
CALCULADA	411.7	24.2	0.308	1.91	406.7	24.1	0.32	1.93



Las Figuras 8a a 8d corresponden a un traslape cero. La Fig. 8a se refiere a una percolación controlada por los sitios. La estructura resultante posee baja densidad, similar a aquéllas obtenidas por medio de experimentos dinámicos del proceso DLA. La Fig. 8b muestra un estado más avanzado de agregación, con la aparición de huecos tremendamente grandes embebidos en un esqueleto poco denso. En la Fig. 8d aparece una morfología formada según un proceso de percolación controlada por los enlaces. Obviamente esta estructura corresponde al mecanismo RLA, y el agregado resultante es compacto. La Fig. 8c representa un caso intermedio de percolación mixta controlada por sitios y enlaces.

Las dos figuras siguientes se relacionan con un proceso en donde ambas clases de elementos, sitios y enlaces, controlan la agregación, y la red posee un traslape intermedio = 0.6. En virtud del efecto de segregación de energías que se presenta en una red medianamente correlacionada, el agregado de la Fig. 8e es denso aunque ramificado, y el de la Fig. 8f, a un grado de agregación mayor, es compacto en su esqueleto como en la Fig. 8d, pero los hoyos que engloba son tan grandes como en la Fig. 8b.

Comparando las Figs. 8g y 8h, que corresponden a un traslape de 0.84 (alta correlación), se aprecia la influencia de la orientación espacial durante la agregación sobre la estructura que resulta. Iler (75) cita el trabajo de varios autores acerca de la orientación espacial preferida para la agregación de una partícula de sílice a una cadena ya formada: la axial. Esto se toma en cuenta en el modelo por medio de una reactualización local de  $\epsilon_B$ . Este parámetro es menor si la agregación procede axialmente, y aumenta en función del número de partículas (pertenecientes al agregado) que toca. En la Fig. 8g la estructura es fina, ramificada, ya que la agregación axial ha sido favorecida. Aquélla de la Fig. 8h es más compacta.

La Fig. 8i, para la cual el traslape alcanza un valor de 0.95, contiene agregados altamente estructurados. La percolación ha sufrido un control mixto sitio-enlace. Bajo condiciones extremas de segregación de energía, es posible reconocer varios "dominios" en un mismo gel, cada uno de los cuales exhibe una textura regular.

## CONCLUSIONES

El Congreso "Characterization of Porous Solids III", celebrado en Marsella, Francia, en Mayo de 1993, constituyó la más importante de las reuniones recientes en el campo. Allí, en un artículo de carácter *editorial*: "Guidelines for the Characterization of Porous Solids" (65), los más connotados especialistas, entre ellos Rouquerol (Francia), Everett, Sing y Ramsay (Inglaterra) y Unger (Alemania), presentaron una figura esquemática (Fig. 9) de la sección transversal de un sólido poroso. A pesar de la seriedad de que está revestido este artículo, la referida figura adolece de una falla crucial: no muestra la posibilidad de que los poros se conjuguen para formar una **red** interna (la estructura expuesta no contiene ciclos, es en realidad un **árbol**).

Lo anterior es una confirmación dramática de que el espacio poroso no acaba todavía de ser concebido como una red de elementos conectados.

En lo tocante a la descripción de la red porosa, la teoría dual parece ser la más avanzada hasta ahora. Sin embargo, algo fallaba desde el momento en que las redes obtenidas por métodos de Monte Carlo eran francamente defectuosas (Fig. 4). Y si algo no se puede calcular, según Kelvin, esto es razón suficiente para pensar que no ha sido bien comprendido. El presente trabajo permitió la simulación de redes **certificadas**, es decir redes que poseen parámetros estadísticos muy próximos a los esperados, por vez primera, y algo se avanzó por lo tanto en el aspecto conceptual.

También por primera vez, se obtuvo una representación de la morfología de los fluidos durante el curso de diversos procesos capilares. Solamente que este desarrollo es muy limitado todavía. Con el objeto de proseguir este trabajo, dos aspectos parecen ser los más importantes: (i) explorar redes de una mayor extensión, por ejemplo tres órdenes de magnitud mayores, para poder realizar estimaciones cuantitativas, y aún valiosas observaciones cualitativas, no solamente acerca de los fluidos, sino de la textura de la misma red porosa, y (ii) trabajar en tres dimensiones, en donde se espera encontrar efectos nuevos (la bicontinuidad solo es posible en tres dimensiones, etc.).

## BIBLIOGRAFIA

1. Young, T., Phil. Trans. Roy. Soc. **95**, Londres (1805) 82.
2. Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, A. and Everett, D. H., "Surface Tension and Adsorption"; Longmans, Londres (1966).
3. Geffen, T. M., "Here is What is Needed to Get Tertiary Recovery Going"; World Oil (March 1975) 53- 57.
4. Cuiec, L. F., "Imbibition in Low- Permeability Porous Media: Understanding and Improvement of Oil Recovery"; Seventh Symp. on Enhanced Oil Recovery. SPE/ DOE 20259. Tulsa, Oklahoma (1990).
5. Pérez- Rosales, C., Cruz, J. y Hayashi, J. A. "Estudio Teórico- Experimental Sobre Procesos de Imbibición"; Revista del Instituto Mexicano del Petróleo **23**, No. 4 (Oct.-Dic., 1991) 33-37.
6. Leverett, M. C., "Capillary Behavior in Porous Solids"; Trans. AIME **142** (1941) 153-169.
7. Buckley, S. E. and Leverett, M. C., "Mechanism of Fluid Displacement in Sands"; Trans. AIME **146** (1942) 107-116.
8. Mahaffey, J. L., Rutherford, W. M. and Mathews, C. S., "Sweep Efficiency by Miscible Displacement in a Five-Spot"; SPEJ (March, 1966) 73-80.
9. Paterson, L., "Fingering with Miscible Fluids in a Hele-Shaw Cell"; Phys. Fluids. **28** (January, 1985) 26-30.
10. Paterson, L., "Radial Fingering in a Hele-Shaw Cell"; J. Fluid Mech. **113** (1981) 513-529.
11. Park, C. W., and Homsy, G. M., "The Instability of Long Fingers in Hele-Shaw Flows"; Phys. Fluids **28** (June, 1985) 1583-1585.
12. Van Meurs, P., JPT **210** (1957) 95-101.
13. Chuoke, R. L., Van Meurs, P. and Van deer Poel, C., Trans. AIME **216** (1959) 188-194.
14. Martin, J. M., Crouzil, G. and Combarous, M., Rev. Inst. Fr. Pétr. **31** (1976) 923-925.
15. Kimbler. O. K. and Caudle. B. H., The Oil and Gas J. (December, 1957) 85-88.
16. Chatenever, A. and Calhoun, J. C., Trans. AIME **195** (1952) 149-156.
17. Chatenever, A., Kindra, N. and Kyte, J. R., JPT (1959) 13-15.

18. Mattax, C. C. and Kyte, J.R., The Oil And Gas Journal (October, 1961) 115-128.
19. McKellar, M., and Wardlaw, N. C., "A Method of Making Two-Dimensional Glass Micromodels of Pore Systems "; J. Can. Pet. Tech. (July-August, 1982) 39-41.
20. Bonnet, J., and Lenormand, R., Rev. Inst. Fr. Pétr. **42** (1977) 477.
21. Aronofsky, J. S. and Massé, L., "A Model for the Mechanism of Oil Recovery from the Porous Matrix Due to Water Invasion in Fracturated Reservoirs"; Trans. AIME **213** (1958) 17-19.
22. Mattax, C. C. and Kyte, J. R., "Imbibition Oil Recovery from Fracturated, Water-Drive Reservoirs"; SPEJ (June, 1962) 177-184.
23. Graham, J. W. and Richardson, J. G., "Theory and Application of Imbibition Phenomena in Recovery of Oil"; Trans. AIME **216** (1959) 377-381.
24. Kleppe, J. and Morse. R. A., "Oil Production from Fracturated Reservoirs by Water Displacement"; Paper SPE 5084, 49th Ann. Tech. Conf. and Exh., Houston, Tejas. (October 6-9, 1974).
25. Bourbiaux, B. J. and Kalaydjian, F. J., "Experimental Study of Cocurrent and Countercurrent Flows in Natural Porous Media"; Paper SPE 18283, 63rd Ann.Tech. Conf. and Exh., Houston, Tejas. (October 2-5, 1988).
26. Payatakes, A. C. and Dias, M., "Immiscible Microdisplacement and Ganglion Dynamics in Porous Media"; Reviews in Chemical Engineering **2**, No. 2 (1984) 85-174.
27. Wardlaw, N. C. and Cassan, J. P., "Estimation of Recovery Efficiency by Visual Observation of Pore Systems in Reservoir Rocks"; Bull. Can. Pet. Geol. **26** (1978) 572-585.
28. Dullien, F. A. L. and Dhawan, G. K., J. Colloid Interface Sci. **52** (1975) 129-135.
29. Wardlaw, N. C. and Cassan, J. P., "Oil Recovery Efficiency and the Rock Pore Properties of Some Sandstone Reservoirs"; Bull. Can. Pet. Geol. **27** (1979) 117-138.
30. Wardlaw, N. C. and McKellar, M., "Mercury Porosimetry and the Interpretation of Pore Geometry in Sedimentary Rocks and Artificial Models"; Powder Technology **29** (1981) 127-143.

31. Wardlaw, N. C., "The Effects of Pore Structure on Displacement Efficiency in Reservoir Rocks and in Glass Micromodels"; Paper SPE 8843, First Joint SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma. (April 20-23, 1980).
32. Larson, R., "Percolation in Porous Media With Application to Enhanced Oil Recovery"; Tesis de M. en C., University of Minnesota, Minneapolis (1977).
33. Morrow, N. R., "The Effects of Surface Roughness on Contact Angle with Special Reference to Petroleum Recovery"; J. of Can. Pet. Tech. (December, 1975) 42-53.
34. Morrow, N. R., "Interplay of Capillary, Viscous and Buoyancy Forces in the Mobilization of Residual Oil"; J. of Can. Pet. Tech., (July-September, 1979) 35-46.
35. Morrow, N. R., "Irreducible Wetting Phase Saturations in Porous Media"; Chemical Engineering Science **25** (1970) 1799-1815.
36. Morrow, N. R., "Small Scale Packing Heterogenetities in Porous Sedimentary Rocks"; Amer. Assoc. Petroleum Geologists Bull. **55** (1971) 514-522.
37. Morrow, N. R., "Measurement and Correlation of Conditions for Entrapment and Mobilization of Residual Oil"; Final Report to the U. S. DOE, Report No. DOE/BETC/3251-12 (October, 1981).
38. Perkins, F. M., Jr., Trans. AIME **210** (1957) 409.
39. Quibier, A., J. Colloid Interface Sci. **98** (1984) 84.
40. Mayagoitia, V. y Kornhauser, I., en "Principles and Applications of Pore Structural Characterization"; J.M. Haynes, P. Rossi-Doria Eds. J.W. Arrowsmith, Bristol (1985) 15-26.
41. Mayagoitia, V., Rojas, F. y Kornhauser, I., "Pore Network Interactions in Ascending Processes Relative of Capillary Condensation"; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **81** (1985) 2931.
42. Mayagoitia, V., Cruz, M. J. y Rojas, F., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **85** (8) (1989) 2071-78.
43. Cruz, M. J., Mayagoitia, V. y Rojas, F., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **85** (8) (1989) 2079-86.
44. Doe, P. H. y Haynes, J., en "Characterization of Porous Solids"; S. J. Gregg, K. S. W. Sing y H. F. Stoeckli Eds., Soc. Chem. Ind., Londres (1979) 253.

45. Mayagoitia, V., Rojas, F. y Domínguez, A., "Redes Porosas de Conectividad Variable"; Memorias del XV Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, México (1989) 182-186.
46. Everett, D. H., en "The Solid-Gas Interface" Vol. II; E. A. Flood Ed., Marcel Dekker, Nueva York (1967) 1055-1113.
47. de Boer, J. H., en Colston Papers, Vol X, "Structures and Properties of Porous Materials"; D. H. Everett y F. S. Stone Eds., Butterworths, Londres (1958) 68.
48. de Boer, J. H., en Colston Papers, Vol X, "Structures and Properties of Porous Materials"; D. H. Everett y F. S. Stone Eds., Butterworths, Londres (1958) 90.
49. Mayagoitia, V., Rojas, F. y Kornhauser, I., "Domain Complexions in Capillary Condensation. Part 1: The Ascending Boundary Curve"; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **84** (1988) 785 ./ Mayagoitia, V., Gilot, B., Rojas, F. y Kornhauser, I., "Domain Complexions en Capillary Condensation. Part 2: The Descending Boundary Curve and Scanning"; *ibid.*, 801-13.
50. Kornhauser, I., Tesis de Doctor en Ciencias; UAM-Iztapalapa, México (1983).
51. Kelvin, Lord, Phil. Mag. **42** (4) (1871) 418.
52. Everett, D. H., J. Colloid Interface Sci. **52** (1975) 189.
53. Everett, D. H., en Colston Papers, Vol. X, "Structures and Properties of Porous Materials"; D. H. Everett y F. S. Stone Eds., Butterworths, Londres (1958) 117.
54. Barker, J. A., en Colston Papers, Vol X, "Structures and Properties of Porous Materials"; D. H. Everett y F. S. Stone Eds., Butterworths, Londres (1958) 125.
55. Iczkowski, R. P., Ind. Eng. Chem. Fundam. **17** (1968) 572.
56. Foster, A. G., Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 645/ Cohan, L. H., J. Amer. Chem. Soc. **66** (1944) 98.
57. Mayagoitia, V., Rojas, F. y Kornhauser, I., Actas del XII Simposio Americano de Catálisis. Comissao de Catálise, Eds. Instituto Brasileiro de Petróleo, Río de Janeiro, Brasil (1990) 253-64.
58. Fatt, I., Trans. AIME Pet. Div. **207** (1956) 144.
59. Haring, R. E. y Greenkorn, R. A., AICHE J. **16** (1970) 477.

60. Nicholson, D. y Petropoulos, J. H., en "Pore Structure and Properties of Materials"; S. Modry Ed. Academia, Praga (1973) A-91.
61. Lenormand, R., Tesis de Doctor en Ciencias Físicas; I. N. P. Toulouse (1981).
62. Mayagoitia, V., Cruz, M. J., Rojas, F., Kornhauser, I., Zgrablich, G. and Pereyra, V., "Simulation of Heterogeneous Surfaces of Adsorbents by Monte Carlo Methods"; Gas Separation and Purification **6** No. 1 (1992) 35-41.
63. Cruz, M. J., Tesis de Doctor en Ciencias, UAM-IZTAPALAPA, México (1989).
64. Mayagoitia, V., Rojas, F., Kornhauser, I., Zgrablich, G y Riccardo, J. en "Characterization of Porous Solids-III"; Eds. J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing y K. K. Unger, Elsevier, Amsterdam (1993) 141-150.
65. Mayagoitia, V., Rojas, F. y Kornhauser, I., "Twofold Description of the Silica Gelling Process"; J. Sol-Gel Science and Technology **2** (1994) 259-62
66. Washburn, E. W., Phys. Rev., **17** (1921) 273.
67. de Botton, S., Tesis de Maestro en Química, UAM-IZTAPALAPA, México (1985).
68. Mayagoitia, V., Actas del IV Congreso Latinoamericano de Transferencia de Calor y Materia; J. Cervantes de Gortari Ed., México (1988) 421-429.
69. Hirasaki, G. J., en "Interfacial Phenomena in Petroleum Recovery"; N. R. Morrow Ed., Surfactant Science Series Vol. 36, Marcel Dekker, Inc. (1991).
70. Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G., "Theory of the Stability of Liophobic Colloids"; Elsevier, Amsterdam (1948).
71. Mayagoitia, V., Domínguez, A. y Rojas, F., "Twofold Description of the Morphology of Colloids Aggregates and Other Complex Structures"; J. Non-Crystalline Solids **147 & 148** (1992) 183-188.
72. Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry"; Cornell Univ. Press, Ithaca, Nueva York (1953) Capítulo IX.
73. Zhang C., y De'Bell, K.; Physical Review B, **47**, (1993), 8557.
74. Balberg, I; Philosophical Magazine B, **56** (1987), 991.

75. Iler, R. K., "The Chemistry of Silica"; J. Wiley & Sons, Nueva York (1979) 225.
76. Rouquerol, J., Avnir, D., Everett, D. H., Fairbridge, C., Haynes, M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W. y Unger, K. K., en " Characterization of Porous Solids III"; J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reynoso, K. S. W. Sing y K. K. Unger, Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, **87** Elsevier, Amsterdam (1994) 1.



## INDICE DE FIGURAS

- Fig. 1. Clasificación de estructuras porosas en base a la posición relativa de las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces.
- Fig. 2. Algunas configuraciones posibles adoptadas por los meniscos durante la condensación capilar en sitios.
- Fig. 3. Red bidimensional regular.  $C = 4$ .
- Fig. 4. Distorsión de las distribuciones de sitios y enlaces para una red de translape 0.6 simulada por el método autoconsistente (redibujada a partir de: M. J. Cruz, Tesis de Doctor en Ciencias, U.A.M. - Iztapalapa (1989), Fig. 12 (i)).
- Fig. 5. Morfología del condensado capilar en estructuras porosas peculiares.
- Fig. 6. Morfología del condensado durante la evaporación capilar, y del mercurio durante la penetración, en estructuras porosas peculiares.
- Fig. 7. Desplazamiento inmiscible en estructuras porosas peculiares (imbibición).
- Fig. 8. Morfología de diversos agregados densos de sílice obtenidos por simulaciones de Monte Carlo para varias condiciones de agregación.
- Fig. 9. Sección transversal esquemática de un sólido poroso ( Tomado de J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing y K. K. Unger, Eds. "Characterization of Porous Solids III". Studies in Surface Science and Catalysis **87**. Elsevier, Amsterdam (1994), 1).

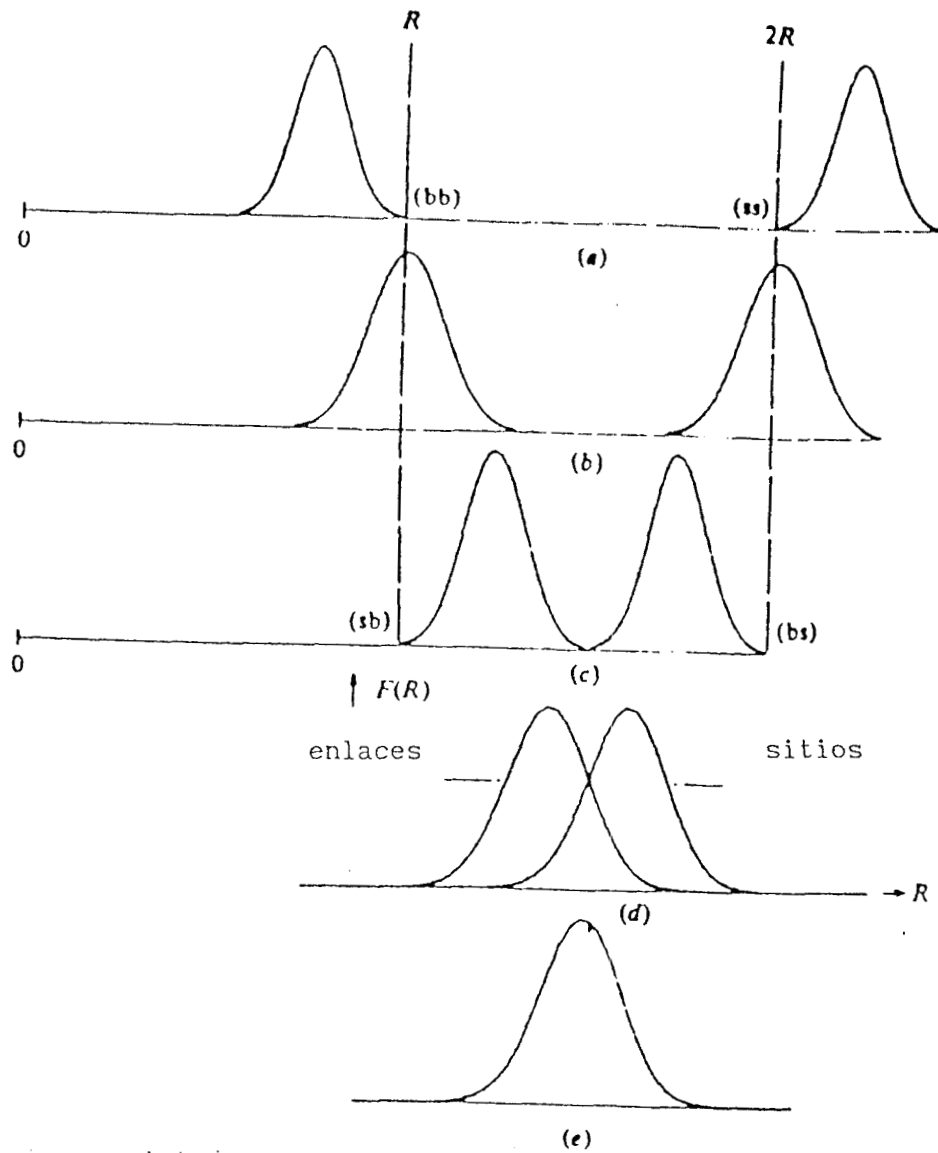


Figura. 1. Clasificación de estructuras porosas en base a la posición relativa de las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces. (a) Tipo 1, (b) Tipo II, (c) Tipo III, (d) Tipo IV, (e) Tipo V. Los tres primeros tipos corresponden a un traslape cero y se distinguen por la posición de las distribuciones con respecto a una banda arbitraria  $R - 2R$  (ver texto).

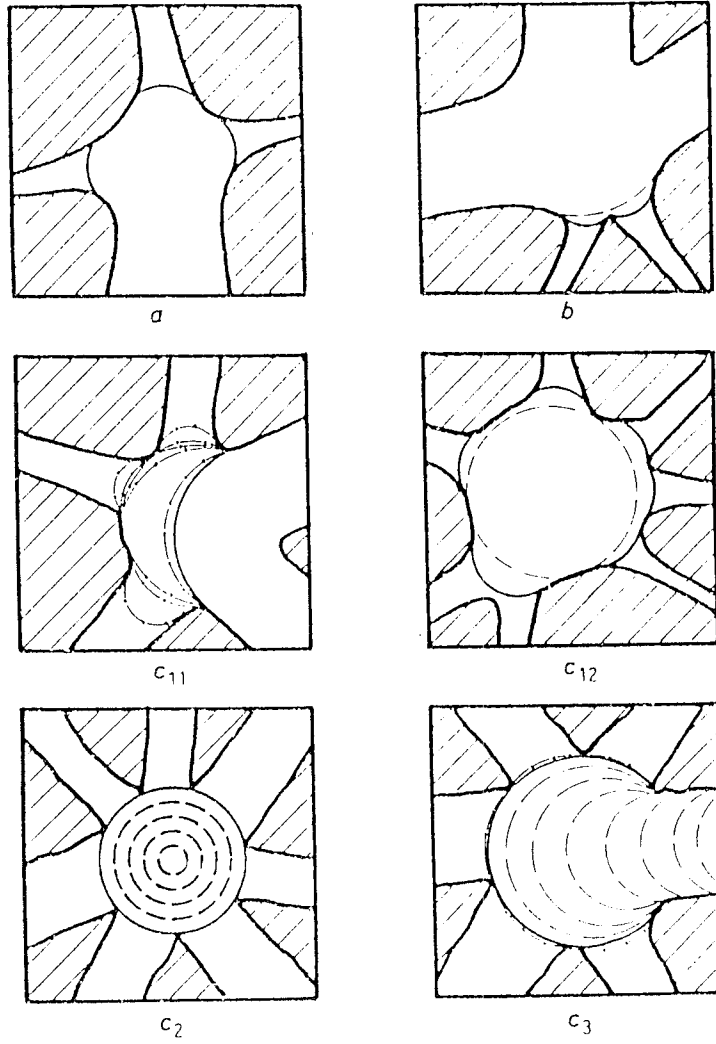
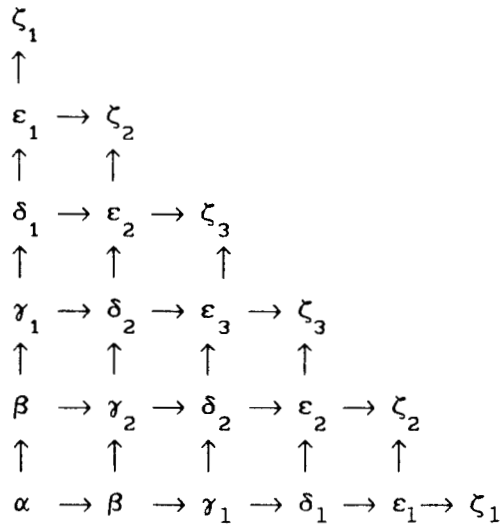
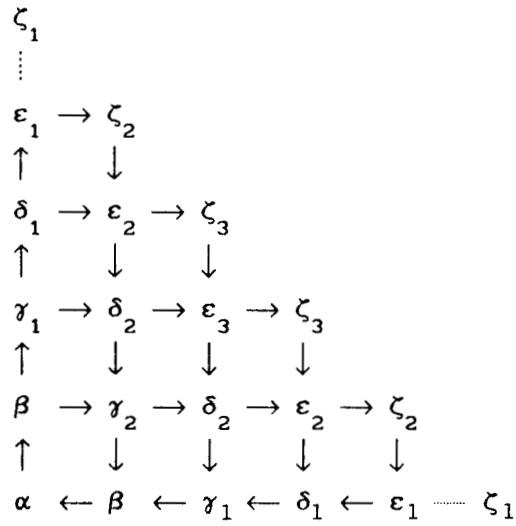


Figura. 2. Algunas configuraciones posibles adoptadas por los meniscos durante la condensación capilar en sitios. El área sombreada representa la matriz sólida. En cada caso la fase vapor está situada del lado cóncavo y la fase líquida en el convexo. Meniscos (-.-) precedentes, (—) actuales y (---) posteriores (ver texto).



(a)



(b)

Figura 3. Red bidimensional regular.  $C = 4$ . (a), trayectorias de influencia a partir de una semilla  $\alpha$ . (b), secuencia de cálculo según el método autoconsistente reformado.

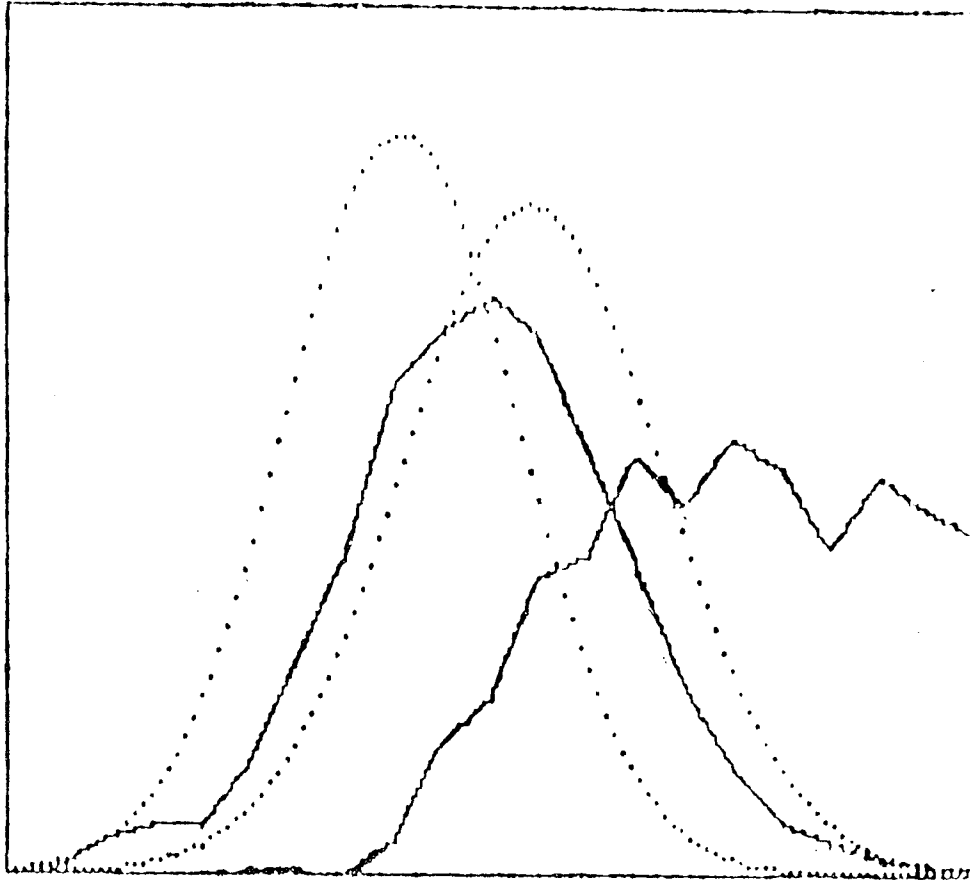
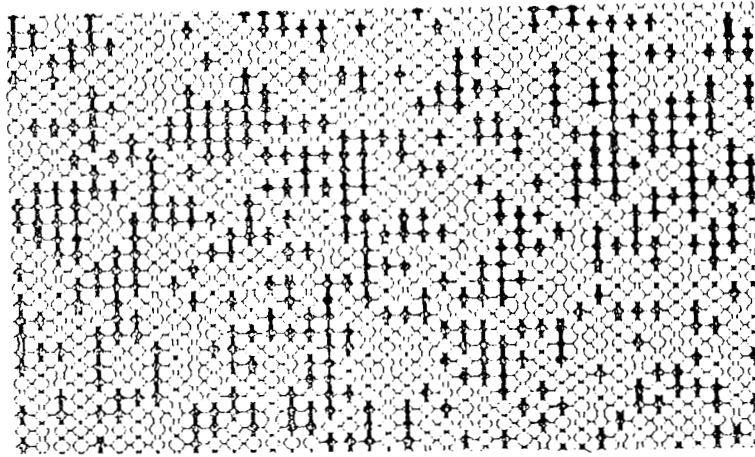
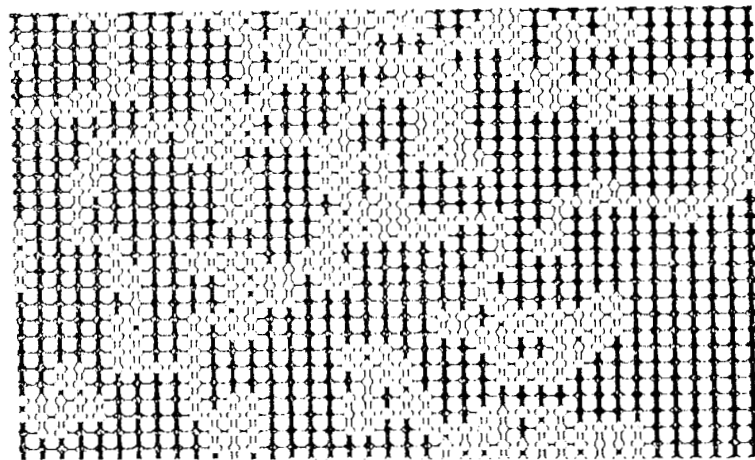


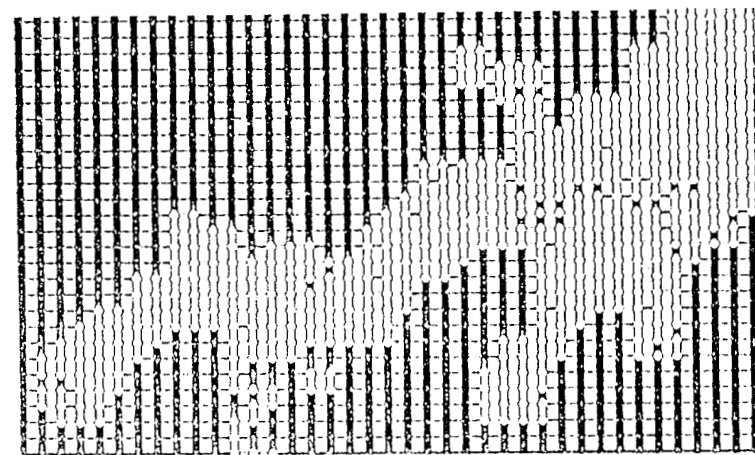
Figura. 4. Distorsión de las distribuciones de sitios (derecha) y enlaces (izquierda) para una red de translape 0.6 simulada por el método autoconsistente. Distribuciones (...) propuestas, y (—) calculadas. (Redibujada a partir de: M.J. Cruz, Tesis de Doctor en Ciencias, U.A.M.-Iztapalapa (1989), Fig. 12 (i)).



(a)

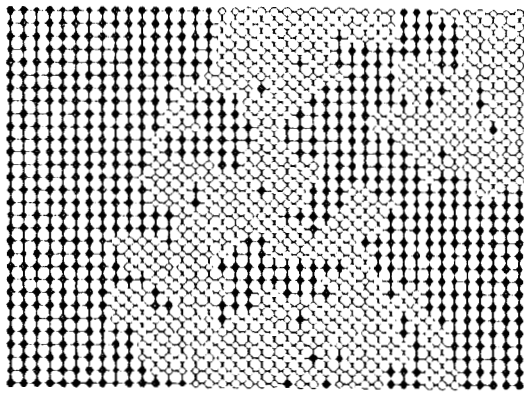


(b)

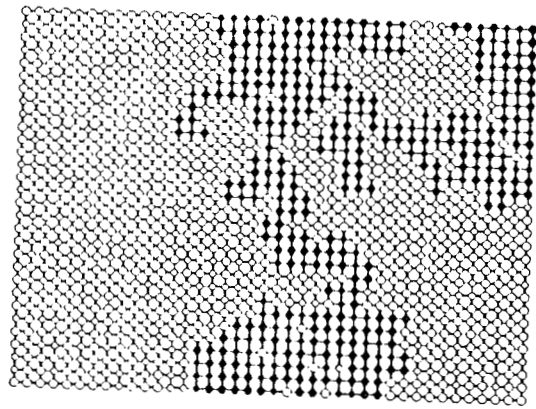


(c)

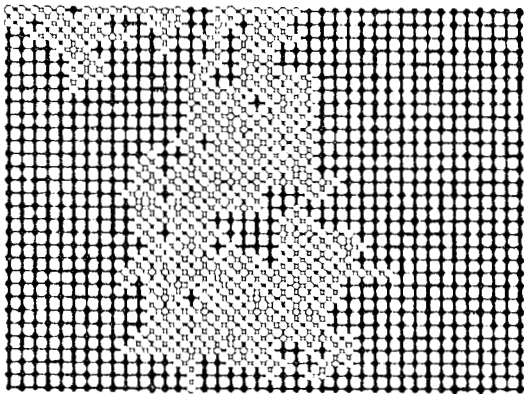
Figura. 5. Morfología del condensado capilar (en negro) en estructuras porosas peculiares: (a) Tipo I, (b) Tipo III, (c) Tipo V.



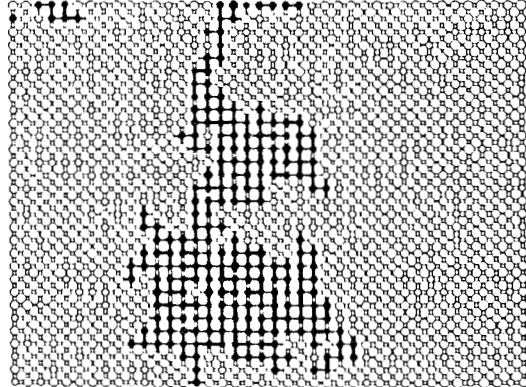
(a)



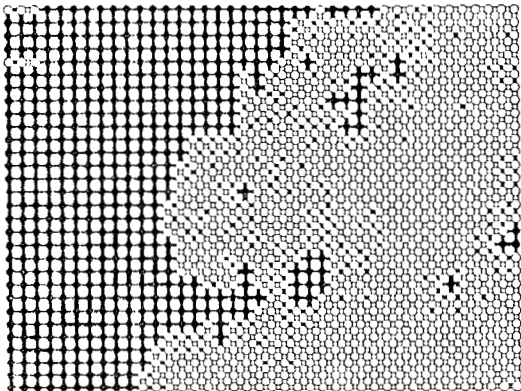
(b)



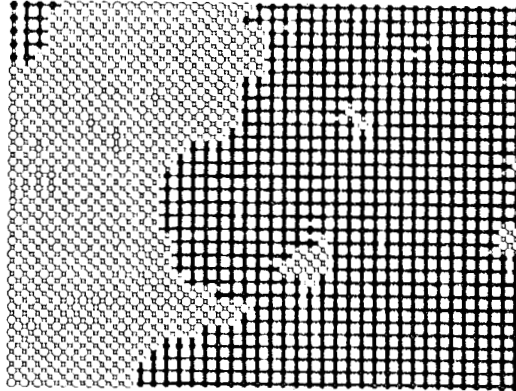
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura. 6. Morfología de la fase más densa: (i) izquierda, condensado capilar (en negro) durante la evaporación capilar y (ii) derecha, mercurio (en negro) durante la penetración, en estructuras porosas peculiares: (a), (b) Tipo I; (c), (d) Tipo II; y (e), (f) Tipo V.

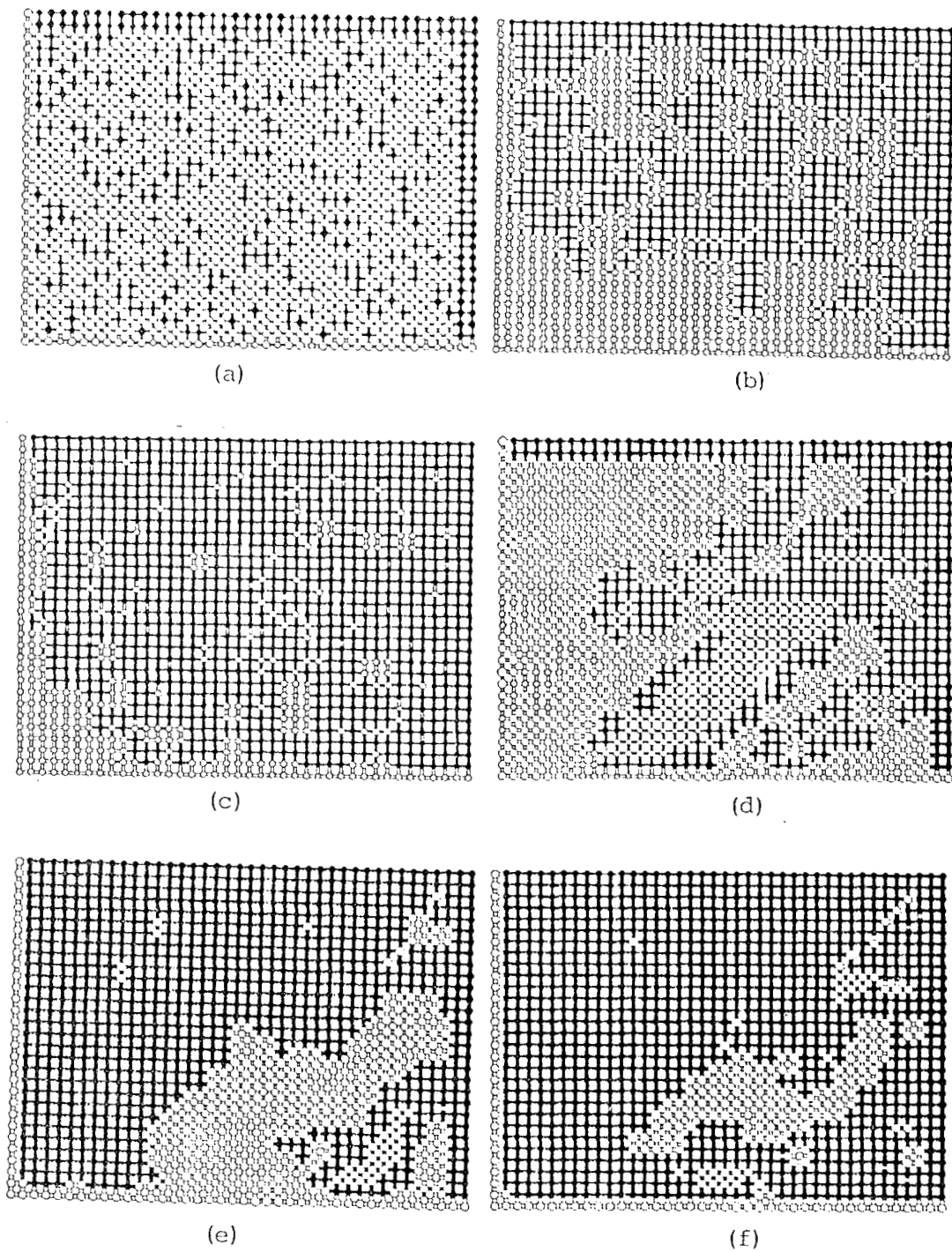


Figura. 7. Desplazamiento inmisible (imbibición) en estructuras porosas peculiares: (a) Tipo I; (b), (c) Tipo III; (d) Tipo IV; y (e), (f) Tipo V. La fase invasora se representa en negro.



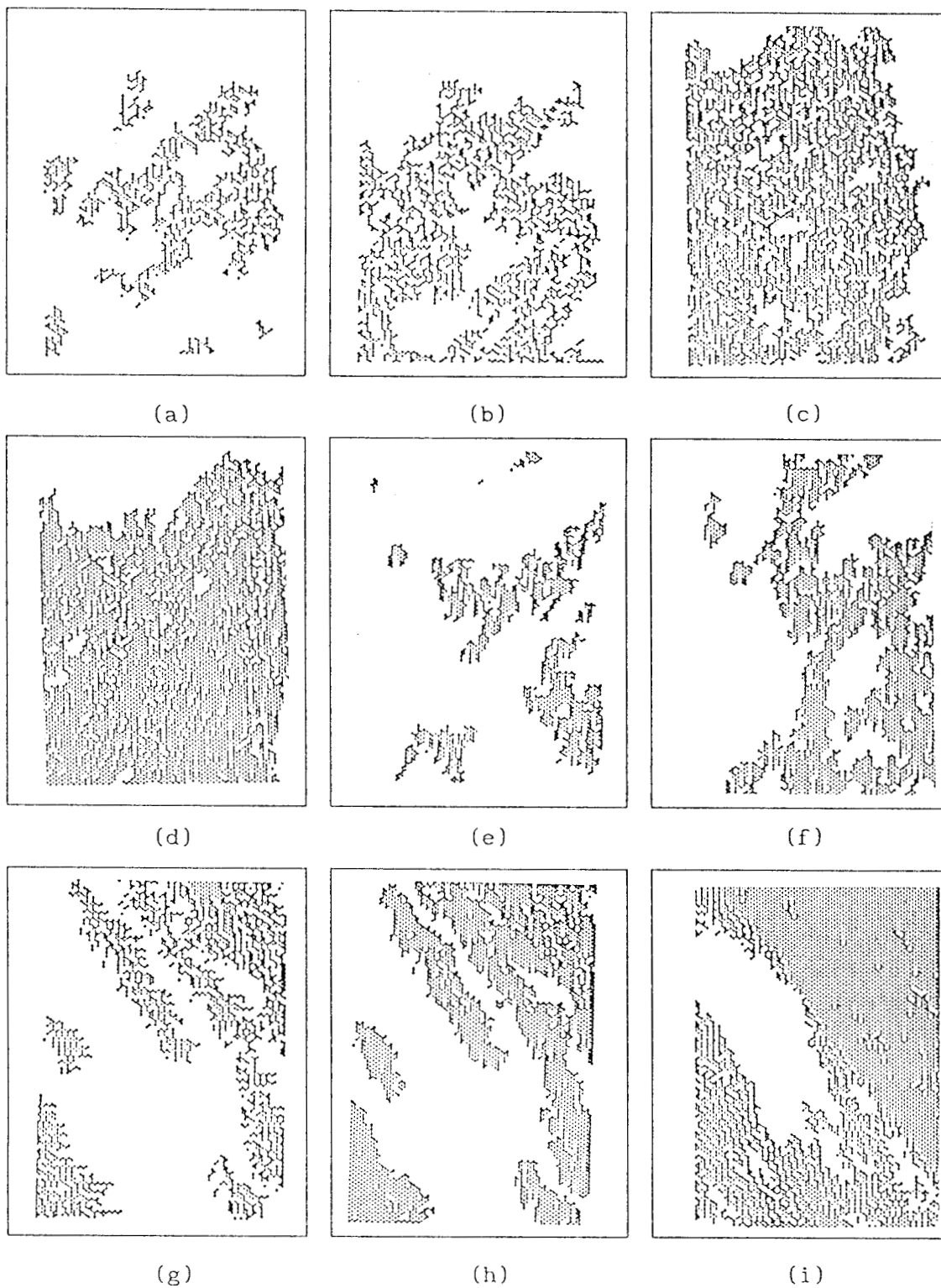


Figura. 8. Morfología de diversos agregados densos de sílice obtenidos por simulaciones de Monte Carlo para varias condiciones de agregación (ver texto).

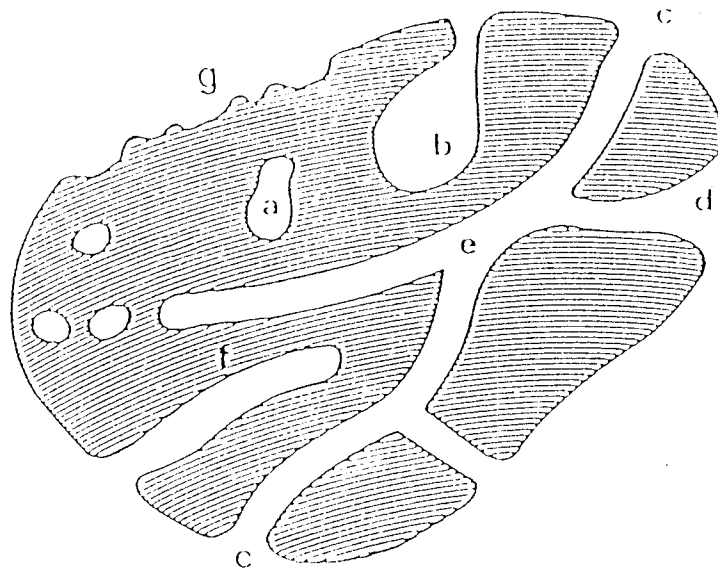


Figura. 9. Sección transversal esquemática de un sólido poroso. (Tomado de J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing y K. K. Unger, Eds. "Characterization of Porous Solids III". Studies in Surface Science and Catalysis 87. Elsevier, Amsterdam (1994), 1). Claramente se observa la omisión de toda referencia al concepto de red porosa.