



División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

**Análisis de transporte de partículas en medios porosos y canales
con dispersión mediante simulación browniana**

Presenta

Filiberto Martínez Martínez

Para obtener el grado de

Maestro en ciencias (**Ingeniería Química**)

Asesor:

Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez

Sinodales:

Dr. Leonardo Dagdug Lima

Dra. Gabriela Ávila de la Rosa

Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez

Ciudad de México, 13 de febrero de 2018

Agradecimientos

A mis padres por su apoyo, muchas gracias.

Al Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez por su ayuda para la elaboración de este proyecto.

Al Dr. Leonardo Dagdug Lima y la Dra. Gabriela Ávila de la Rosa por sus observaciones y comentarios para la mejora de este trabajo, gracias.

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de los coeficientes de difusión efectiva calculados mediante la simulación browniana para diferentes configuraciones de medios porosos, así como en canales con dispersión considerando diferentes tipos de fluidos (*i.e.* newtonianos y no newtonianos) y un breve análisis de las interacciones del movimiento del fluido con el de las partículas. Las simulaciones son realizadas utilizando la ecuación de Langevin resuelta para un número suficientemente grande de partículas, de estas simulaciones se miden tiempos de salida en canales de longitudes determinadas con los que se calculan características del transporte en los canales, como la velocidad media de las partículas. Los coeficientes de difusión son obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados de las distribuciones obtenidas mediante la ecuación de Langevin a los modelos de difusión y dispersión Fick. En medios porosos se observó que la distribución sólido-líquido es un factor importante en la velocidad con la que se transportan las partículas en los canales, así mismo, se analizó la asimetría en el transporte entre dos zonas, una líquida y una porosa, encontrándose que el transporte se ve favorecido cuando las partículas se desplazan de una zona porosa a una líquida sobre el transporte de estas en dirección inversa. En el caso de la dispersión fue localizado un Pe de transición que representa una velocidad del fluido a partir de la cual este pasa de limitar el movimiento molecular de las partículas a favorecerlo.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Planteamiento del problema	2
1.3. Objetivos	5
1.3.1. Objetivo general	5
1.3.2. Objetivos particulares	5
2. Estado del arte	7
2.1. Modelos de transporte Fickianos	7
2.1.1. Difusión	7
2.1.2. Dispersión	11
2.2. Ecuación de Langevin	13
2.2.1. Difusión	13
2.2.2. Dispersión	16
2.3. Determinación de parámetros de transporte	18

3. Metodología	21
3.1. Solución de la ecuación de Langevin	21
3.1.1. El término aleatorio	21
3.1.2. Algoritmos de solución	23
3.2. Generación de medios porosos	26
3.3. Dispersión bajo distintos perfiles de flujo	27
3.4. Ajuste de parámetros	28
4. Resultados	29
4.1. Difusión	29
4.1.1. Canales porosos	29
4.1.2. Asimetría en el transporte en medios porosos	33
4.2. Dispersión	38
5. Conclusiones y Perspectivas	46
5.1. Conclusiones	46
5.2. Perspectivas	47

Índice de figuras

2.1. a) Canal con un fluido B y una especie A antes de ser liberada a un $t = 0$, b) Canal a) al tiempo $t = t_1$	9
2.2. a)-c) Distribución de una carga de A colocada en $x = 0$ al $t = 0$ para tres tiempos $t_1 < t_2 < t_3$	10
2.3. a) Canal con un fluido B moviéndose en la dirección x y una especie A antes de ser liberada a un $t = 0$, b) Canal a) al tiempo $t = t_1$	11
2.4. Distribución de A a dos tiempos a) $t_1 < b) t_2$ considerando transporte por difusión y dispersión	13
2.5. a) Posición de las partículas de A en un canal a un tiempo t de haber sido liberadas en $x = 0$ y $y \in [-1, 1]$, b) densidad de la distribución de las partículas de a) en términos de la concentración	15
2.6. Trayectoria browniana de una partícula	16
2.7. a) Posición a un tiempo t , de las partículas de A liberadas en $x = 0$ y $y \in [-1, 1]$ dentro de un canal con fluido en movimiento, b) densidad en la distribución de las partículas de a) en términos de su concentración	17
2.8. Caminata browniana de una partícula a) por difusión b) por dispersión	18
2.9. Datos (x_i, y_i) y la función $F_A = 6.2813e^{-0.5043(x-2.2464)^2}$ ajustada mediante Levenberg-Marquardt	20

3.1. a) 1000 parejas $x_u, y_u \in U [0, 1]$ generados con el GME, b) 804 pares $x_n, y_n \in N(0, 1)$ seleccionados de a) mediante Box-Müller	23
3.2. Trayectoria X_t de un proceso estocástico que sigue la ley de movimiento de la Ec. (3.2)	25
3.3. Bolas unitarias $\{\mathbf{x} \in \mathbb{C}^m : \ \mathbf{x}\ _p \leq r = 1\}$ para $p = 1, 2, 4$ y $p \rightarrow \infty$	26
3.4. Perfiles de velocidad descritos por tres tipos de fluidos: $n = 0.3$, $n = 3$ y $n = 1$	27
4.1. Distribución de 1000 partículas a un $t = 1$ dentro de tres configuraciones de canales porosos: a) $p = 1$ b) $p = 2$ c) $p \rightarrow \infty$. Los tres sistemas corresponden a $\varepsilon = 0.6$	30
4.2. Distribución en términos de la concentración de 10,000 partículas transportándose en las configuraciones de la Fig. (4.1) a un $t=1$	31
4.3. Relación entre ε y r para sólidos de configuración $p = 1$, $p = 2$ y $p \rightarrow \infty$	32
4.4. D_{eff}/D_{AB} vs r para sólidos de configuración $p = 1$, $p = 2$ y $p \rightarrow \infty$	33
4.5. Representación del sistema donde se realiza el análisis de la asimetría. La figura corresponde a 5,000 partículas liberadas en $x = 0$ y $y \in U[-0.5, 0.5]$ después de un $t = 1$	34
4.6. Distribución de los tiempos de salida de las partículas liberadas en las direcciones medio líquido-medio poroso y medio poroso-medio líquido. Las curvas corresponden a 20,000 partículas en un canal de $L = 2$, con sólidos $p = 2$ de $r = 0.2$	35
4.7. Asimetría $\alpha = \langle T_{sL-P} \rangle / \langle T_{sP-L} \rangle$ a diferentes r en un canal de $L = 2$	36
4.8. α a diferentes L del canal para las tres configuraciones sólido-fluido $p = \infty$, $p = 2$ y $p = 1$ con $r = 2$	37

4.9. A un $t=1$; a) Partículas transportándose por difusión, b) Partículas transportándose por dispersión en un fluido newtoniano	38
4.10. a) Tiempo promedio de salida de las partículas $\langle T_s \rangle$ a diferentes velocidades promedio del fluido en que se transportan V_m , b) D_{eff} correspondientes a las configuraciones de a)	40
4.11. a) $\langle T_s \rangle$ a diferentes V_m , b) D_{eff} correspondientes a las configuraciones de a)	40
4.12. a) V_p a distintos Pe en un canal de $L = 1$, b) dV_p/dPe	41
4.13. Velocidad de las partículas menos la velocidad media del fluido a distintos Pe en un canal de $L = 1$	42
4.14. V_p vs Pe en un canal de $L = 2$	43
4.15. a) Perfiles de flujo descritos por un fluido pseudoplástico de $n = 0.2$, un fluido newtoniano ($n = 1$) y un fluido dilatante de $n = 5$, b) V_m de los fluidos presentados en a) a distintos Pe	44
4.16. Velocidad de las partículas menos la velocidad media del fluido a distintos Pe en un canal de $L = 1$	45

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Si colocamos algunas partículas de colorante en un recipiente de agua pura, al cabo de algunos segundos el agua cerca de donde se depositó el colorante irá cambiando su color; después del algún tiempo, toda el agua del recipiente estará de un tono uniforme debido al colorante. El proceso responsable del fenómeno anterior es la difusión. En este caso, la difusión es causada por el movimiento aleatorio de las partículas del colorante disueltas en el agua [1].

El proceso de difusión puede ser tan rápido o lento dependiendo del sistema en que se desarrolle, por ejemplo la difusión de hidrogeno en agua (ambos en estado gaseoso) es aproximadamente de $0.85 \text{ cm}^2/s$ mientras que del aluminio en cobre es de $1.30 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/s$ (ambos sistemas a $293K$) [2].

En la mayoría de los casos la difusión ocurre o forma parte de procesos complejos en los cuales aparecen otros fenómenos como la transferencia de calor y momento, tal es el caso del transporte de masa en reactores (cstr, flujo pistón, etc.), separadores de membrana, torres de absorción y en extracción líquido-líquido [3, 4, 5, 6] entre otros. Al formar parte de una secuencia de procesos en la producción de algún producto, es necesaria la comprensión del

fenómeno de difusión ya que este podría ser un paso limitante dentro del proceso general de producción o de interés.

Un parámetro clave en el estudio de la difusión es el coeficiente de difusividad molecular (D_{AB}), el cual nos dice la velocidad con que se desplazan las partículas de un soluto A en un soluto B (como en los ejemplos anteriormente mencionados del hidrógeno en agua y el aluminio en cobre) [7]. Este coeficiente nos provee de ideas útiles, entre otras cosas, para el diseño de equipos [8], así como de catalizadores [9] y para la operación óptima de los equipos dado que con él podemos tener idea del tiempo que tomará alguna parte del proceso en la que exista difusión.

En este punto, parece evidente la importancia del proceso de difusión y de la utilidad del coeficiente de difusividad en su estudio, sin embargo, al estar acompañado de fenómenos de transporte de calor y dinámica de fluidos, no siempre es fácil el contar con experimentos mediante los cuales se pueda realizar su estudio de manera independiente [10].

1.2. Planteamiento del problema

Debido a lo complejo que puede resultar el estudio del fenómeno de la difusión (por los fenómenos junto a los que se presenta), éste, comúnmente se estudia con modelos simplificados (como la mayoría de fenómenos físicos). Para la obtención de los modelos simplificados se parte de consideraciones o supuestos sobre las propiedades físicas del sistema en que se estudia el fenómeno, tales como, el supuesto de independencia del coeficiente de difusión con respecto de la temperatura, así como la suposición de su simetría, por ejemplo, en el modelado de reactores de flujo pistón [11, 12]. Además de las simplificaciones de las propiedades físicas anteriormente mencionadas sobre el soluto en el sistema donde ocurre el proceso de difusión, otro tipo de consideraciones incluyen la simplificación de la geometría (o la estructura geométrica) del medio donde se difunden las partículas, lo que permite en muchos casos el estudio de los sistemas de forma unidimensional, como el proceso de difusión-reacción en pastillas catalíticas [13], reactores [14] y otros sistemas.

Parece evidente entonces que el uso de las simplificaciones resulta ser útil en términos de la solución de los modelos que se plantean en la descripción de los fenómenos, sin embargo, el precio que se paga es que se obtiene información limitada de estos.

A pesar de que en algunos casos puede resultar adecuado el uso de simplificaciones, en la práctica y en la naturaleza la mayoría de los sistemas en los cuales ocurre difusión son sistemas complejos donde conocer la interacción del soluto con el medio nos puede dar información valiosa en términos de cómo se desarrolla el proceso difusivo. Ejemplos de sistemas complejos pueden ser la difusión en zeolitas con estructuras irregulares [15, 16], difusión en medios porosos [17, 18, 19], difusión en sistemas con fronteras irregulares [20], difusión y convección de oxígeno en arterias [21]. En sistemas como los anteriores contar con modelos que sean capaces de capturar mayor información del proceso difusivo puede ser útil.

Además de los casos anteriores, otro proceso complejo podría ser la dispersión. La dispersión es un fenómeno subyacente del proceso de difusión en un medio donde existe el movimiento de un fluido [1]. Algunos sistemas donde se presenta el fenómeno de dispersión son: el transporte de partículas en reactores tubulares [22, 23], reactores de dispersión con membrana [24], reactores de tambor rotatorio [25], el transporte de contaminantes en ríos y cielo abierto [26, 27, 28, 29].

El estudio de estos fenómenos en cierto modo más complejos resulta complicado muchas veces ya que la difusión se combina con otros fenómenos moleculares y que incluyen tanto el movimiento de partículas del fluido (en el caso de la dispersión) como la reflexión de las partículas de soluto por el golpe con el sólido en el caso del transporte en medios porosos. Un parámetro útil en el estudio de este tipo de fenómenos es el coeficiente de difusividad efectiva D_{eff} .

El coeficiente difusividad efectiva es un parámetros análogo al coeficiente de difusión molecular, de hecho, se expresa en las mismas unidades (i.e. m^2/s), sin embargo, este está destinado a ser utilizado con ecuaciones macroscópicas [10, 30]. Su diferencia con respecto a la difusividad molecular (y razón por lo que es utilizado en ecuaciones macroscópicas)

es que; el coeficiente de difusividad efectiva considera el área efectiva de transporte de las partículas así como la distancia total que recorren (mayor por los choques con el sólido los cuales desvían las partículas) dentro del medio poroso. En sistemas con dispersión considera el movimiento tanto difusivo como los efectos en el movimiento de las partículas inducidos por factores propios del movimiento o características del fluido [32].

Ahora el parámetro en el que nos interesamos es el parámetro macroscópico D_{eff} . Este coeficiente podría ser calculado experimentalmente, sin embargo, dado que la experimentación para sistemas complejos puede resultar complicada en términos de costos y tiempo, se opta por otro tipo de metodologías analíticas o numéricas. Algunas de las metodologías utilizadas por ejemplo en el cálculo del coeficiente de difusividad efectiva son el método del promedio volumétrico [33] para el caso de medios porosos, el uso de ecuaciones explícitas que consideran las variaciones en la geometría de las fronteras [34, 35] en el caso de canales confinados, así como el uso de software para dinámica de fluidos computacional [36, 37] en sistemas con dispersión. Además de las metodologías anteriormente mencionadas una ampliamente utilizada es la simulación browniana.

La simulación browniana consiste en simular el movimiento de las partículas que se transportan en un medio líquido mediante el uso de ecuaciones estocásticas [38]. Con el uso de estas ecuaciones se trata de reproducir el movimiento aparentemente aleatorio de las partículas suspendidas en un fluido. El uso de esta metodología que consiste en simular el movimiento de una partícula de manera individual (lo cual se hace para una cantidad suficientemente grande de partículas) permite considerar sistemas como los medios porosos y los canales confinados donde basta con colocar de manera adecuada las fronteras de los sólidos a la hora de simular el transporte de las partículas, así mismo, se puede llevar a cabo la adición de movimiento convectivo introducido por un fluido, por lo tanto se puede tener mayor información de las interacciones soluto-sólido y soluto-fluido. La teoría detrás del movimiento browniano tiene bases bastante sólidas en física desde los trabajos de Albert Einstein [39] y Paul Langevin [40], por lo que su uso se ha extendido en diferentes áreas como herramienta en la simulación del transporte de partículas principalmente en sistemas

complejos sustituyendo o sirviendo como primer ejercicio antes de la experimentación.

En el presente trabajo se presenta un estudio de los coeficientes de difusión efectiva calculados mediante la simulación browniana para diferentes configuraciones de medios porosos, así como en canales con dispersión considerando diferentes tipos de fluidos (*i.e.* newtonianos y no newtonianos), además se presenta un breve análisis de las interacciones del movimiento del fluido con el de las partículas. El movimiento browniano será calculado utilizando la ecuación de Langevin tanto para el caso de la dispersión como la difusión.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Estudio de los coeficientes de difusividad efectiva y características de transporte en:

- Medios porosos con diferentes configuraciones en la distribución sólido-fluido y
- Canales con dispersión bajo diferentes perfiles de flujo

mediante simulación browniana.

1.3.2. Objetivos particulares

- Estudio del movimiento browniano.
- Estudio de los métodos de Euler-Maruyama y Milstein para la solución de ecuaciones estocásticas.
- Implementación de los esquemas numéricos para la solución de la ecuación de Langevin.

- Implementación de la ecuación de Langevin en medios porosos con diferentes configuraciones (distintos valores de la porosidad y configuración en la geometría del sólido inmerso en el fluido).
- Implementación de la ecuación de Langevin para dispersión en canales considerando diferentes tipos de fluidos (newtonianos y no newtonianos).
- Implementación del esquema numérico de mínimos cuadrados utilizado en la búsqueda de los parámetros de transporte.
- Análisis de resultados.

Capítulo 2

Estado del arte

En este capítulo se presentan los modelos tradicionales que se utilizan en la descripción de la difusión y dispersión. Se consideran los modelos Fickianos para la descripción del transporte de masa desde el punto de vista determinístico y la ecuación de Langevin para el punto de vista estocástico. En la última sección se presenta una breve descripción de los métodos utilizados en la solución de problemas de mínimos cuadrados, dicha metodología es la empleada en la determinación de los parámetros de transporte de este trabajo.

2.1. Modelos de transporte Fickianos

2.1.1. Difusión

El proceso difusivo consiste en el movimiento de partículas de una especie de una posición a otra, este cambio de posición se debe a la diferencia de potencial químico, las partículas se mueven de zonas con mayor a menor potencial, esta diferencia en el potencial se puede deber a una diferencia en las concentraciones, la temperatura u otro fenómeno [41]. En este trabajo consideraremos únicamente el proceso difusivo debido a la diferencia de concentraciones. Una forma adecuada de evaluar este movimiento en las partículas es mediante

el flux.

El flux (másico o molar) de una especie dada es una cantidad vectorial que denota la cantidad de la especie que se transporta por unidad de tiempo y por unidad del área normal al vector. Las dimensiones del flux, son:

$$(\text{flux molar de A}) = \frac{(\text{moles de A transferidos})}{(\text{área transversal a la dirección de transporte})(\text{tiempo})} \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}} \right)$$

La relación básica para la difusión molecular, que define el flux relativo a la velocidad molecular promedio es J_A . Una relación empírica para este flujo molar fue primeramente postulada por Adolf Fick [42] en el año de 1855 en sus estudios sobre difusión. Actualmente a esta relación se le conoce como la primera ley de Fick y define la difusión de un componente A en un sistema isotérmico e isobárico como proporcional al gradiente de concentración de éste:

$$J_A = -D_{AB}\nabla C_A \quad (2.1)$$

Para difusión solamente en la dirección x , la ecuación correspondiente es:

$$J_{A,x} = -D_{AB}\frac{dC_A}{dx} \quad (2.2)$$

donde $J_{A,x}$ es el flux de la especie A en la dirección x , $\frac{dC_A}{dx}$ es el gradiente de concentración de A en la dirección x y D_{AB} es el coeficiente de difusión descrito en la sección de introducción, los subíndices A y B indican la especie que se transporta y entre la cual lo hace respectivamente.

Imaginemos la difusión de A a través de un canal como el mostrado en la Fig. (2.1). Consideremos un instante t_0 en que la especie A se libera (Fig.2.1.a), al momento de ser liberada, la sustancia A comenzará a transportarse en la dirección x a través del fluido B, después de algún determinado tiempo t_1 la sustancia se encontrará distribuida a lo largo del

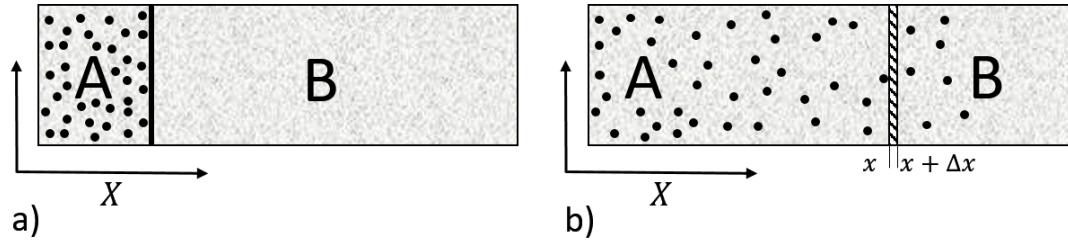


Figura 2.1: a) Canal con un fluido B y una especie A antes de ser liberada a un $t = 0$, b) Canal a) al tiempo $t = t_1$

canal. Si queremos conocer como varía la cantidad de A en un sección de volumen $A_T \Delta x$ (donde A_T es el área transversal a x en el canal) basta con hacer un balance diferencial de masa, así se tiene:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Cantidad de A} \\ \text{en el volumen } A_T \Delta x \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de entrada} \\ \text{de A en } x \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de salida} \\ \text{de A en } x + \Delta x \end{array} \right)$$

matemáticamente esto es,

$$\frac{d}{dt}(A_T \Delta x C_A) = A_T (J_A|_x - J_A|_{x+\Delta x}) \quad (2.3)$$

de la Ec. (2.3) inmediatamente se obtiene

$$\frac{dC_A}{dt} = - \left(\frac{J_A|_{x+\Delta x} - J_A|_x}{\Delta x} \right) \quad (2.4)$$

y haciendo tender Δx a cero, por la definición de derivada,

$$\frac{dC_A}{dt} = - \frac{dJ_A}{dx} \quad (2.5)$$

ahora, sustituyendo la primera ley de Fick (Ec. (2.2)) en la Ec. (2.5) se obtiene

$$\frac{dC_A}{dt} = D_{AB} \frac{d^2C_A}{dx^2} \quad (2.6)$$

La ecuación diferencial parcial 2.6 se conoce como la segunda ley de Fick y describe la variación de concentración con respecto al tiempo y la posición (para un sistema unidimensional en este caso). La solución a la segunda ley de Fick considerando que al $t = 0$ se libera una carga puntual de partículas en el centro del canal, $C_0 = \delta(x - x_i)$ en $x = 0$ y considerando como condiciones de frontera $C_A = 0$ para $x \rightarrow \infty$ y $x \rightarrow -\infty$ es,

$$C_A(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi D_{AB}t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{AB}t}\right) \quad (2.7)$$

En la Fig. (2.2) se muestra el cómputo de la Ec. (2.7) para tres valores de t , ($t_1 < t_2 < t_3$). La carga puntual que se libera en el centro del canal se va distribuyendo conforme incrementa el tiempo (Figs. (2.2. a-c)). En el límite cuando $t \rightarrow \infty$ la distribución será homogénea en x .

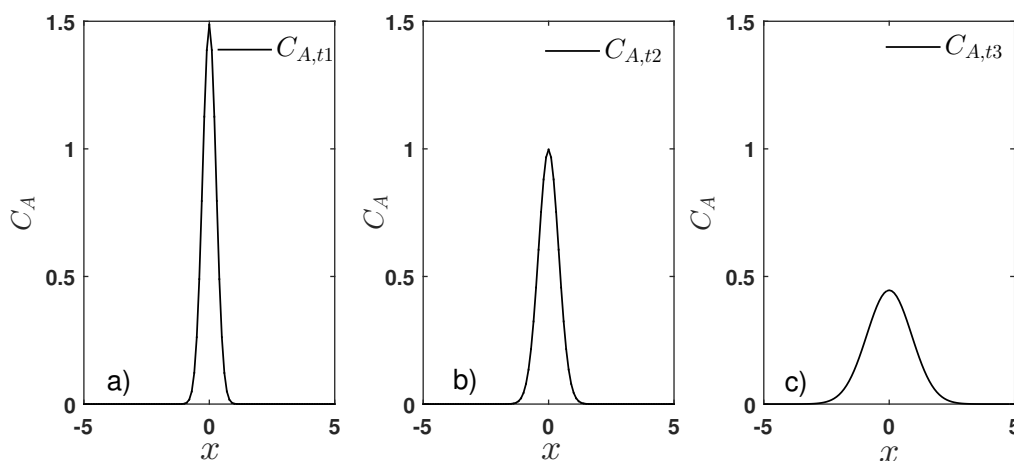


Figura 2.2: a)-c) Distribución de una carga de A colocada en $x = 0$ al $t = 0$ para tres tiempos $t_1 < t_2 < t_3$.

La segunda ley de Fick se utiliza para un sistema homogéneo. En el caso de la difusión en medios porosos y en sistemas confinados la ecuación se utiliza con el cambio del coeficiente

de difusividad molecular por el coeficiente de difusividad efectiva D_{eff} , de esta forma tenemos

$$\frac{dC_A}{dt} = D_{eff} \frac{d^2 C_A}{dx^2} \quad (2.8)$$

dicho coeficiente es menor al coeficiente de difusividad molecular ya que considera las interacciones sólido-fluido. La Ec. (2.8), análoga a la Ec. (2.6), tiene como solución

$$C_A(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi D_{eff} t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{eff} t}\right) \quad (2.9)$$

2.1.2. Dispersión

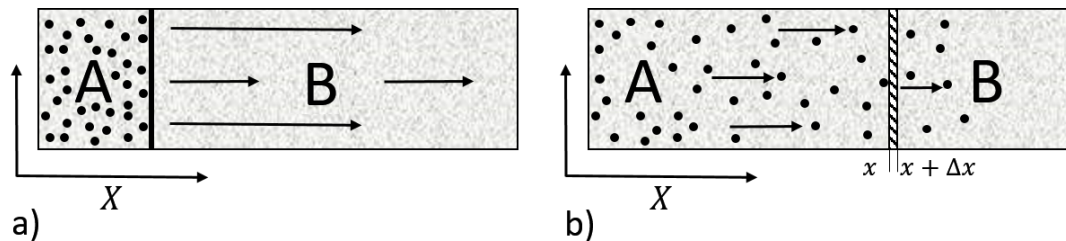


Figura 2.3: a) Canal con un fluido B moviéndose en la dirección x y una especie A antes de ser liberada a un $t = 0$, b) Canal a) al tiempo $t = t_1$

Consideremos ahora que el fluido B contenido en el canal se mueve en régimen laminar como lo indican las flechas en la Fig. (2.3), en este caso el movimiento de A se verá afectado tanto por la diferencia de concentraciones (del propio A) como por la velocidad de las partículas de B que promoverán el movimiento de A en alguna dirección preferencial. En este caso, para conocer la variación de concentración el balance requerido es,

$$\left(\begin{array}{c} \text{Cantidad de A en} \\ \text{el volúmen } A_T \Delta x \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de entrada} \\ \text{de A en } x \text{ por difusión} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de salida de A} \\ \text{en } x + \Delta x \text{ por difusión} \end{array} \right)$$

$$+ \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de entrada} \\ \text{de A en } x \text{ por convección} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de salida de A} \\ \text{en } x + \Delta x \text{ por convección} \end{array} \right)$$

supongamos que el fluido se mueve en la dirección x de izquierda a derecha a una velocidad V_x , análogo al caso de difusión, realizando el balance matemático, utilizando álgebra y cálculo obtenemos

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dJ_A}{dx} - V_x \frac{dC_A}{dx} \quad (2.10)$$

en la Ec. (2.8) ahora sustituimos una versión de la primera ley de Fick (Ec. 2.2) con la diferencia que en lugar del coeficiente de difusión molecular D_{AB} utilizaremos el coeficiente de dispersión que denotaremos D_d para representar la interacción del movimiento del fluido con la difusión de A, así se obtiene

$$\frac{dC_A}{dt} = D_d \frac{d^2 C_A}{dx^2} - V_x \frac{dC_A}{dx} \quad (2.11)$$

utilizando la transformada de Fourier en sistemas con dominio infinito [43] podemos obtener la solución de la Ec. (2.9) bajo la condición inicial $C_0 = \delta(x - x_i)$ en $x = 0$ para $t = 0$ y las condiciones de frontera $C_A = 0$ para $x \rightarrow \infty$ y $x \rightarrow -\infty$, dicha solución es

$$C_A(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi D_d t}} \exp\left(-\frac{(x - V_x t)^2}{4D_d t}\right) \quad (2.12)$$

La Fig. (2.4) muestra el cómputo de la Ec. (2.12) para dos tiempos diferentes $t_1 < t_2$. La solución se compara con la solución en el caso de transporte puramente difusivo (Ec. (2.7)) como referencia. El efecto de la velocidad del fluido sobre A se aprecia en el movimiento a la derecha de los perfiles de distribución (Fig. (2.4 a-b)), estos, aunque presentan la misma forma que para el caso de la difusión, se encuentran desplazados en la dirección que favorece el movimiento del fluido. En este caso, en el límite cuando $t \rightarrow \infty$ la distribución se habrá vuelto homogénea en $x \rightarrow \infty$ por el desplazamiento del fluido.

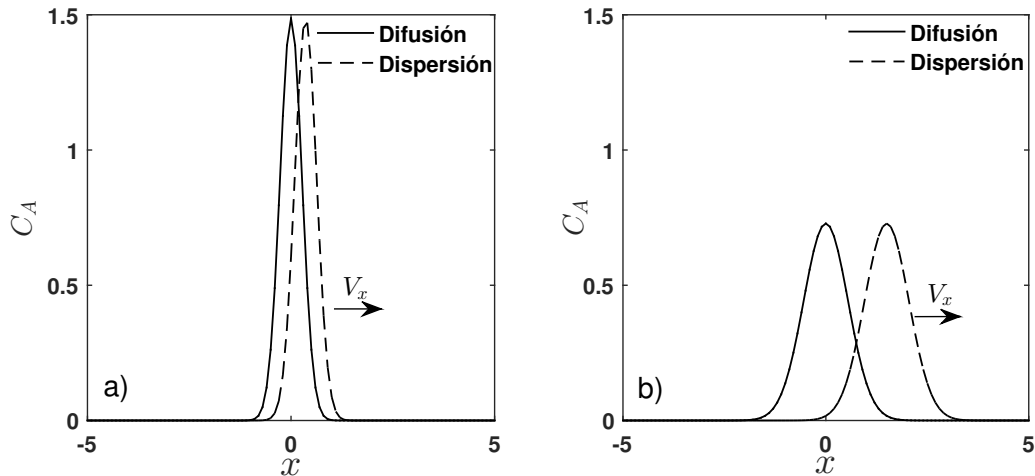


Figura 2.4: Distribución de A a dos tiempos a) $t_1 < b) t_2$ considerando transporte por difusión y dispersión

2.2. Ecuación de Langevin

En esta sección se presenta una breve explicación del movimiento browniano y de la ecuación de Langevin que se utiliza en su descripción. Algunas soluciones son presentadas a modo de ejemplo. Los detalles de la solución de la ecuación estocástica se explican en la sección 3.1.2.

2.2.1. Difusión

El movimiento browniano que describe el transporte de las partículas desde un punto de vista estocástico, recibe ese nombre por las observaciones realizadas por el botánico Robert Brown en 1827 sobre el movimiento de partículas de polen en agua [44]. Aunque Robert continuó realizando experimentos sobre el movimiento de partículas, la teoría del movimiento browniano fue desarrollada a principios del siglo XIX. En 1905 Einstein demostró que el desplazamiento de las partículas es proporcional al tiempo que transcurre (*i.e.* $X_D = \sqrt{x^2} = \sqrt{2D_{AB}t}$) en su artículo “*On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular-kinetic theory of heat*” [39], dicha

propiedad fue demostrada posteriormente en el año de 1908 por Paul Langevin [40]. En este trabajo utilizaremos la ecuación de Langevin para describir el movimiento Browniano de las partículas, la ecuación es,

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \lambda \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \nabla_{\mathbf{r}} U = \eta(t) \quad (2.13)$$

donde, $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^n$ es el vector de coordenadas espaciales, m la masa de la partícula, λ representa un coeficiente de amortiguamiento y U un potencial de interacción. El término $\eta \in \mathbf{R}^n$ es el término que representa la interacción de las partículas que se transportan con las del fluido. En el movimiento browniano se considera que no existe aceleración, por lo tanto la Ec. (2.12) toma la forma siguiente,

$$\lambda \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \nabla_{\mathbf{r}} U = \eta(t) \quad (2.14)$$

El término $\eta(t)$ tiene una probabilidad de distribución gaussiana con función de correlación

$$\langle \eta_i(t), \eta_j(t') \rangle = 2\lambda k_B T m \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (2.15)$$

en donde k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura y los subíndices i, j denotan las coordenadas espaciales. Definiendo $\zeta = \lambda/m$ y utilizando la relación de Einstein sobre difusividad

$$D_{AB} = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (2.16)$$

obtenemos la siguiente ecuación de Langevin sobreamortiguada

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = -\frac{\nabla_{\mathbf{r}} U}{\lambda} + \sqrt{2D_{AB}} \xi(t) \quad (2.17)$$

el término $\xi(t) \in \mathbb{R}^n$ es el ruido blanco con distribución gaussiana y función de autocorrelación $\langle \xi_i(t), \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t')$. El término $\nabla_{\mathbf{r}} U$ puede ser introducido para representar

barreras energéticas o interacciones partícula-partícula, en el caso que se consideramos movimiento puramente difusivo y sistemas no saturados, este término $U \approx 0$, por lo tanto la ecuación a resolver será,

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \sqrt{2D_{AB}}\xi(t) \quad (2.18)$$

si consideramos un sistema sólido-líquido donde el sólido es impermeable, la ecuación se resuelve considerando reflexión en las fronteras, esto es, en cuanto una partícula pasa alguna frontera en dirección al sólido sus coordenadas son reflejadas al medio fluido.

En la Fig. (2.5) se presenta la solución en dos dimensiones de la Ec. (2.18) para 1000 partículas. La solución presentada corresponde a la liberación de las partículas en $x = 0$ dentro de un canal de dos unidades de ancho y una posición aleatoria en $y \in [-1, 1]$. Para la simulación se usó un valor de $D_{AB} = 1$. La Fig. (2.5 a) representa la distribución de las partículas después de algún tiempo de haber sido liberadas y la Fig. (2.5 b) representa la densidad partículas en el canal en términos de su concentración.

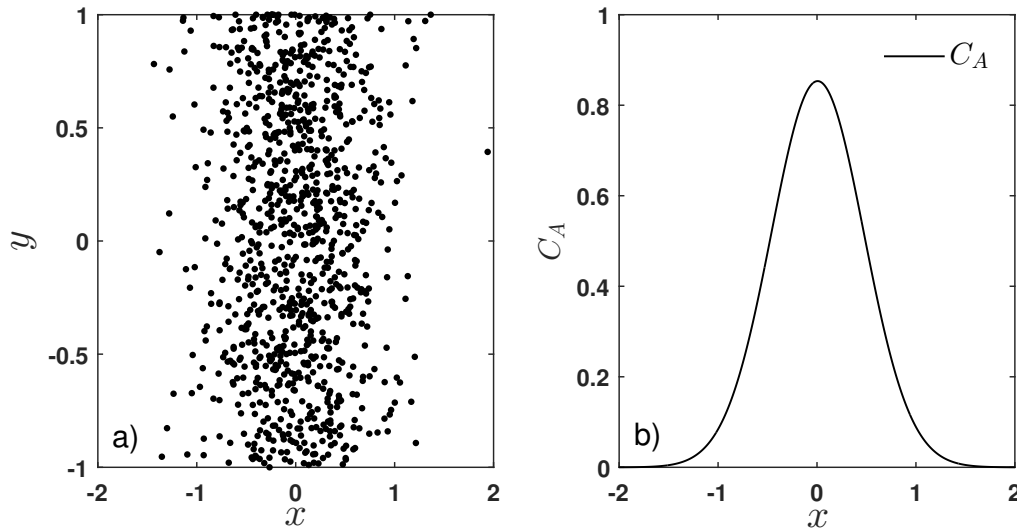


Figura 2.5: a) Posición de las partículas de A en un canal a un tiempo t de haber sido liberadas en $x = 0$ y $y \in [-1, 1]$, b) densidad de la distribución de las partículas de a) en términos de la concentración

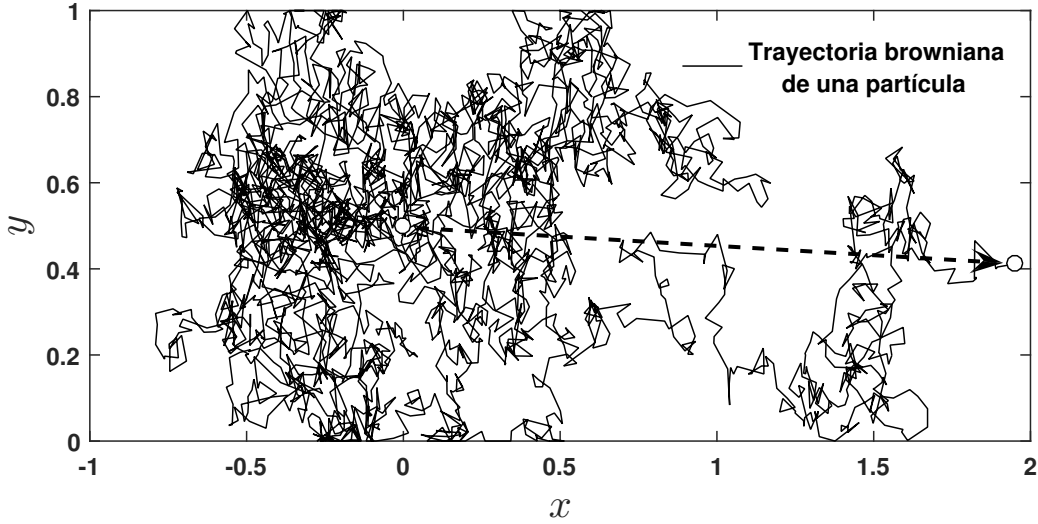


Figura 2.6: Trayectoria browniana de una partícula

Aunque en la Fig. (2.5 a) se observa que las partículas se han desplazado una longitud menor a dos en x , en realidad estas no han viajado de donde fueron liberadas a su posición final en forma lineal, sino aleatoria, por lo que el recorrido que han hecho es mucho mayor a la distancia que se encuentran de su posición inicial. La Fig. (2.6) muestra la trayectoria que ha recorrido una partícula antes de haberse desplazado casi dos unidades en x .

2.2.2. Dispersión

Consideremos ahora que el fluido en el cual están las partículas se mueve con una velocidad V_r , entonces a la ecuación para difusión (Ec. (2.18)) se le suma esta velocidad del fluido, así se llega a

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \sqrt{2D_{AB}}\xi(t) - V_r \quad (2.19)$$

para la descripción de la dispersión.

En la Fig. (2.7) se muestra la solución en 2D de la Ec. (2.19). La simulación corresponde a 1000 partículas liberadas en $x = 0$ y una posición aleatoria de $y \in [-1, 1]$. En la simulación

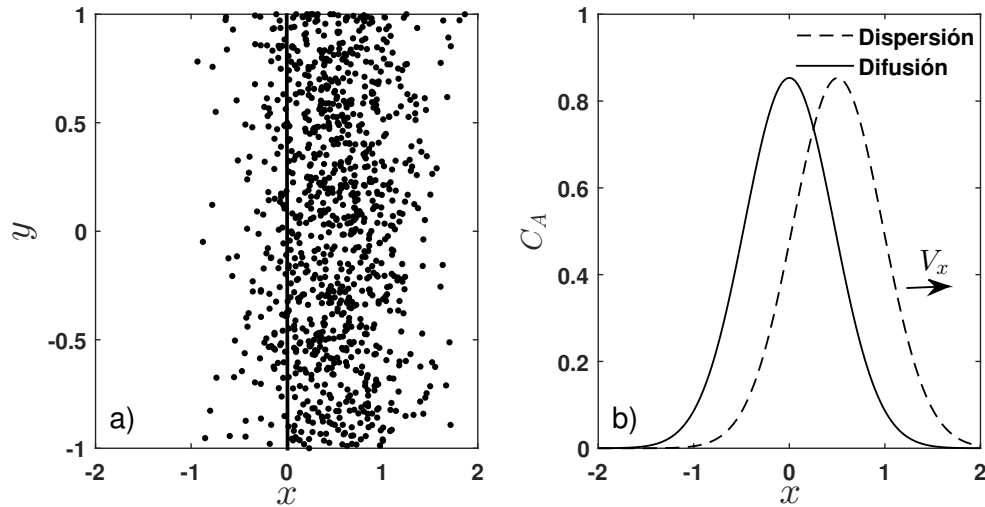


Figura 2.7: a) Posición a un tiempo t , de las partículas de A liberadas en $x = 0$ y $y \in [-1, 1]$ dentro de un canal con fluido en movimiento, b) densidad en la distribución de las partículas de a) en términos de su concentración

se considera una velocidad del fluido en la dirección x ; $V_x = 5$. El efecto de V_x se hace notar en el desplazamiento a la derecha de las partículas en la Fig. (2.7 a), éstas aunque presentan la misma distribución que en la Fig. (2.5 a), se han desplazado por la velocidad del fluido. La diferencia entre la distribución generada por difusión y dispersión en términos de la concentración se puede observar en la Fig. (2.7 b).

La Fig. (2.8) muestra la caminata de dos partículas, una bajo la influencia de movimiento puramente difusivo (Fig. (2.8 a)) y otra considerando que el fluido en el cual se encuentra está en movimiento (Fig. (2.8 b)). Las principales diferencias se pueden apreciar en $x = 1, 2, 4, 5$, en dichas posiciones se puede observar más densa la trayectoria que sigue la partícula que se transporta solamente por difusión (Fig. (2.8 a)) con respecto al caso de dispersión (Fig. (2.8 b)).

Las soluciones de la ecuación de Langevin presentadas en este capítulo son ejemplos ilustrativos de cómo funciona la ecuación, en la sección de resultados la ecuación se resolverá considerando las condiciones de frontera y los perfiles de flujo correspondientes.

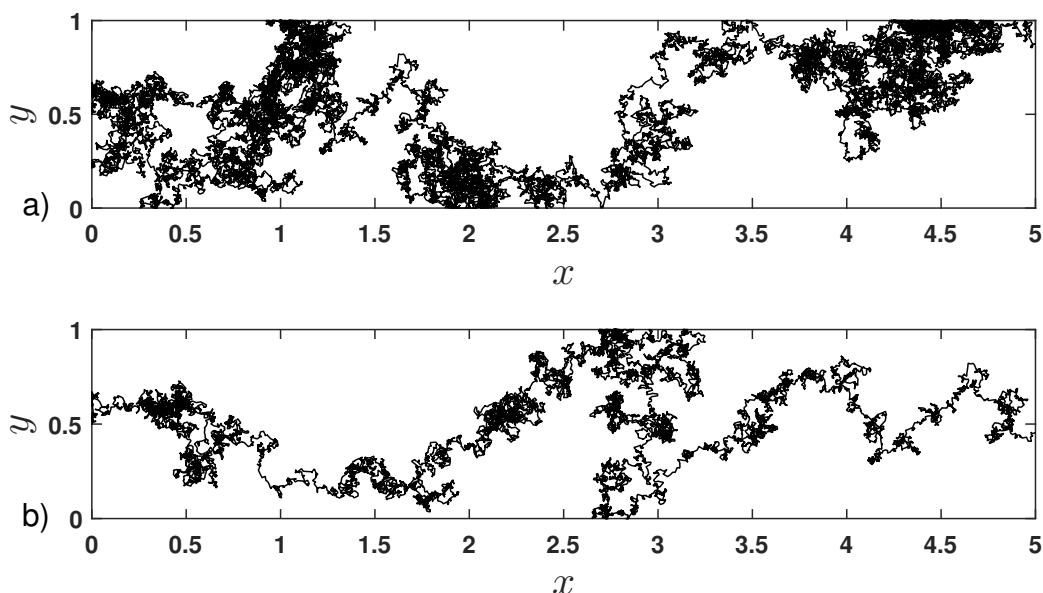


Figura 2.8: Caminata browniana de una partícula a) por difusión b) por dispersión

2.3. Determinación de parámetros de transporte

Cuando se tiene una serie de datos de algún fenómeno ya sea que se hayan obtenidos experimentalmente o mediante simulación numérica, y se cuenta con un modelo matemático que puede describir el comportamiento de dicho fenómeno, a lo que se recurre es a la búsqueda del valor óptimo de los parámetros de dicho modelo matemático que describan la serie de datos con los que se cuenta, con la finalidad de caracterizar y estudiar el fenómeno ya sea por el interés en el mismo o por que sea necesario contar con el modelo en estudios posteriores. La búsqueda de los valores óptimos de esos modelos matemáticos normalmente se plantea como un problema de optimización, específicamente como un problema de minimización.

Supongamos que tenemos una serie de datos x_i, y_i y un modelo para ajustar $F_A = ax + b$, el objetivo será encontrar los valores óptimos de los coeficientes a y b con los que F_A se ajuste “mejor” a los datos x_i, y_i . Al referirnos al modelo que se ajuste “mejor” nos referimos al modelo cuyos valores de a y b minimicen la suma del cuadrado del error entre F_A y x_i, y_i ,

matemáticamente encontrar estos valores para a y b es resolver el siguiente problema de minimización

$$\text{mín } E_2(x_i, y_i) = \text{mín } \sum_{i=1}^n (y_i - F_A(x_i))^2 = \text{mín } \sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2 \quad (2.20)$$

donde E_2 es la suma del cuadrado del error y n el número de datos. La Ec. (2.20) es un ejemplo de optimización lineal, el cual puede ser resuelto mediante el uso de matrices ortogonales. La forma matricial del problema de la Ec. (2.20) es

$$\text{mín } \sum_{i=1}^n (B - (AX))^2 \quad (2.21)$$

con $B = Y - b$. El problema de la Ec. (2.20) puede solucionarse al resolver el sistema $A^T Ax = A^T B$, donde $A^T A$ produce una matriz ortogonal. Dichas matrices ortogonales en el ajuste de polinomios de alto orden se obtienen utilizando las matrices de Van der Monde [45], en el caso de obtenerse matrices mal condicionadas algunas alternativas de solución pueden utilizarse; como la factorización QR generando las matrices ortogonales con metodologías como la ortogonalización de Gram-Schmidt o los reflectores de Householder [46].

La metodología descrita atrás sobre el uso de matrices ortogonales es útil en el caso de ajuste a funciones lineales, sin embargo, una gran cantidad de problemas o series de datos son más complejos que esto y requieren de modelos no lineales para su descripción. Supongamos por ejemplo que se cuenta con la serie de datos;

$$(x_i, y_i) = \{(1, 3), (2, 5), (2, 7), (3, 5), (4, 1)\}$$

y a dichos datos queremos ajustar el modelo $F_A = ae^{-b(x-c)^2}$, el problema sigue siendo encontrar los valores óptimos de los parámetros del modelo, en este caso a , b y c que minimicen E_2 , es decir, resolver

$$\min E_2(x_i, y_i) = \min \sum_{i=1}^n (y_i - (a \exp^{-b(x_i-c)^2}))^2 \quad (2.22)$$

en este caso, para obtener la solución del problema de la Ec. (2.22), se utilizan métodos de optimización iterativos como los métodos de descenso, el método de Gauss-Newton o Levenberg-Marquardt.

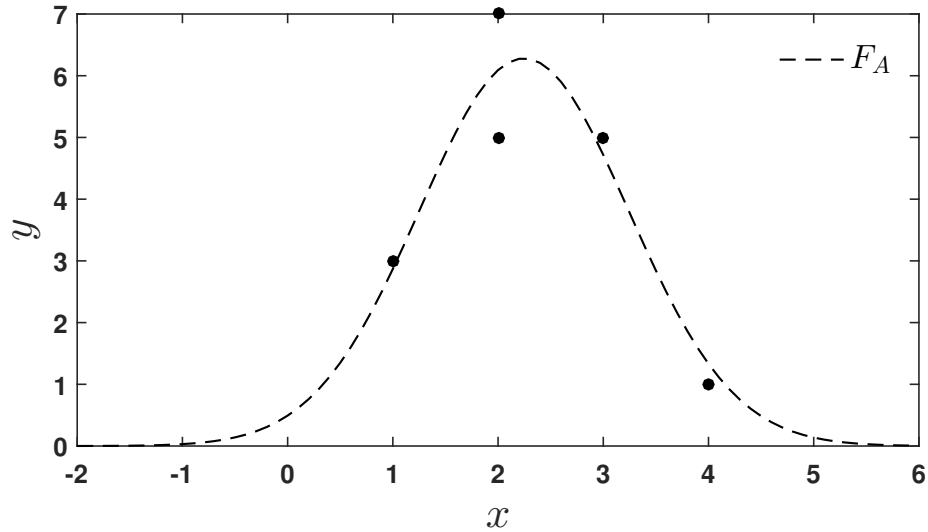


Figura 2.9: Datos (x_i, y_i) y la función $F_A = 6.2813e^{-0.5043(x-2.2464)^2}$ ajustada mediante Levenberg-Marquardt

La Fig. (2.9) muestra los datos x_i, y_i junto con la función F_A con los valores de $a = 6.2813$, $b = 0.5043$ y $c = 2.2464$, dichos valores fueron localizados utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt considerando un error en términos de la norma euclidiana $\|e_{i+1} - e_i\| < 10^{-4}$, donde $e = [a \ b \ c]^T$ y los subíndices i indican la iteración.

En este trabajo los datos obtenidos mediante simulación browniana serán ajustados a los modelos clásicos de transporte (*i.e.* Ecs. (2.9, 2.12)) utilizando una metodología iterativa con factores de peso aleatorios de distribución uniforme, de esta manera se determinarán los parámetros de transporte. Dicha metodología se describe en el siguiente capítulo.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Solución de la ecuación de Langevin

Dos de las partes más importantes en la simulación del movimiento browniano son los métodos y algoritmos necesarios para la solución de la ecuación estocástica considerada, así como para la generación del término aleatorio o ruido blanco. En esta sección se describe brevemente los algoritmos usados en ambos casos.

3.1.1. El término aleatorio

Los números aleatorios son parte esencial en los métodos y ecuaciones estocásticas, por ejemplo en los métodos de Monte Carlo, así como la simulación browniana. Aunque los números aleatorios tengan ese adjetivo, en realidad no existen algoritmos por computadora con los que se puedan generar, a causa de esto, en algunos casos estos números pueden generarse con la ayuda de algún dispositivo que mida variables aleatorias de algún fenómeno como el ruido blanco producido por circuitos electrónicos, o la distribución de las gotas de lluvia que caen en una área determinada, sin embargo estos métodos pueden ser costosos o poco eficientes en términos de la velocidad y cantidad de números aleatorios requeridos

en las simulaciones [47].

La alternativa son los números pseudoaleatorios para cuya generación se han desarrollado diversos algoritmos. Dichos algoritmos deben cumplir dos aspectos importantes: I).- Deben generar números que sigan ciertas propiedades de distribución y II).- Deben ser “independientes”, es decir, cada número generado n_i no debe ser más o menos probable como consecuencia de los números generados anteriormente $n_{i-1}, n_{i-2}, n_{i-3} \dots n_1$. Los algoritmos más comunes generan números aleatorios $n \in U[0, 1]$ con distribución uniforme como el generador mínimo estándar (GME) propuesto por Park y Miller en 1988 [48], y el generador RANDU creado por IBM, sin embargo, otras distribuciones pueden ser generadas utilizando algoritmos de selección como el método de Box-Müller que selecciona números aleatorios de una distribución uniforme para generar un conjunto de números $N(0, 1)$ de distribución gaussiana con media 0 y varianza 1, o el método de Ziggurat [49].

Los generadores como RANDU y GME son generadores de congruencia lineal, dichos algoritmos tienen la siguiente relación de recurrencia,

$$\begin{aligned} x_i &= ax_{i-1} + b \pmod{m} \\ n_i &= \frac{x_i}{m} \end{aligned} \tag{3.1}$$

para el multiplicador a , el desplazamiento b y el módulo m . Para la generación del primer número aleatorio n_1 , $x_0 \neq 0$ puede ser cualquier entero, este número se conoce como la semilla. El periodo es igual a $m - 1$ y es la cantidad de números aleatorios que podemos generar con la secuencia antes de que se repitan, en la práctica el valor del módulo se escoge como un número primo o un número de la forma 2^p , $p \in \mathbb{N} - \{0\}$ lo suficientemente grande según los requerimientos del problema a resolver.

En la generación de números con distribuciones especiales, los métodos de rechazo como el Ziggurat someten una pareja de números del conjunto $U[0, 1]$ a alguna desigualdad matemática según la distribución requerida, los números que satisfagan la desigualdad son seleccionados para formar mediante algunas operaciones el nuevo conjunto. El porcentaje

de números rechazados del conjunto $U[0, 1]$ varía según la desigualdad, en el caso de Box-Müller el rechazo es aproximadamente del 21 % en la generación del conjunto $N(0, 1)$.

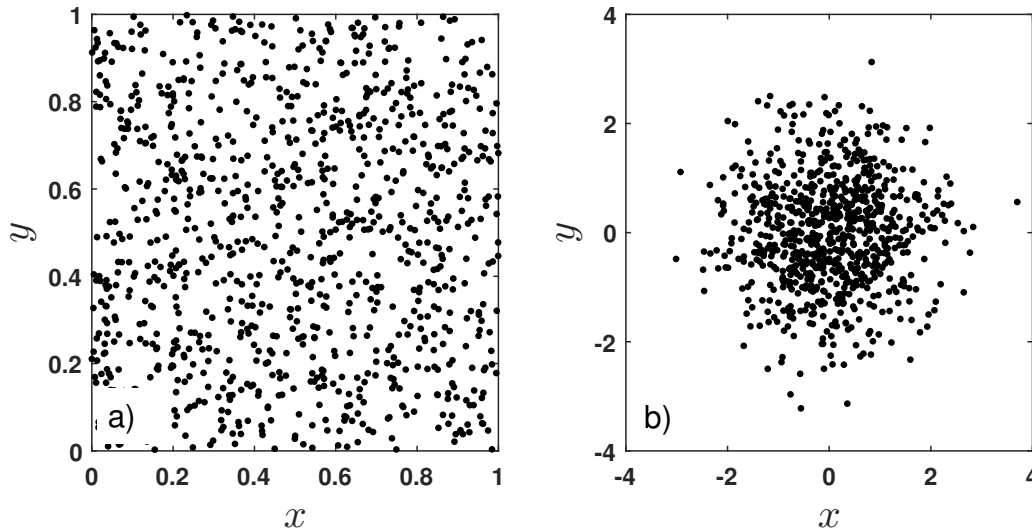


Figura 3.1: a) 1000 parejas $x_u, y_u \in U[0, 1]$ generados con el GME, b) 804 pares $x_n, y_n \in N(0, 1)$ seleccionados de a) mediante Box-Müller

En la Fig. (3.1) se muestra una distribución de 1000 parejas de números aleatorios $x_u, y_u \in U[0, 1]$, de dichas parejas de números con el método de Box-Müller se generó el conjunto $x_n, y_n \in N(0, 1)$, el porcentaje de rechazo fue del 19.6 %.

En este trabajo se hace uso del generador mínimo estándar y una versión modificada de este, ambos con periodo $2^{31} - 2$, con estos algoritmos se determina una posición aleatoria en el eje y del canal para liberar las partículas, además, con una versión modificada del método de Box-Müller se seleccionan los números aleatorios de distribución gaussiana requeridos en la solución de la ecuación de Langevin.

3.1.2. Algoritmos de solución

Las ecuaciones diferenciales parciales presentadas en la sección 2.1 son modelos deterministas, es decir dada su condición inicial correspondiente y sus condiciones de frontera,

existe una solución única, lo que significa que la solución está determinada por completo. Sin embargo, no siempre se puede contar con estos modelos, ya que en muchos sistemas, mientras algunas partes pueden modelarse con facilidad, otras partes parecen moverse al azar (aparentemente de manera independiente del estado actual del sistema). En tales situaciones, es común añadir un término de incertidumbre a la ecuación diferencial para representar los efectos aleatorios. El resultado de esto son las ecuaciones diferenciales estocásticas [45].

El modelo de ecuación estocástica ha resultado muy útil para representar sistemas que están fuertemente afectados por ruido o perturbaciones aleatorias. Aplicaciones de tales modelos se estudian en ingeniería, finanzas y física entre muchas otras áreas. Debido a la imposibilidad de encontrar soluciones explícitas a ciertas ecuaciones de interés, los métodos numéricos del caso determinista se han extendido para la solución de ecuaciones estocásticas, tal es el caso del método de Euler al Euler-Maruyama o los métodos de Runge-Kutta [50].

Las soluciones a las ecuaciones diferenciales ordinarias son funciones. Por otra parte, las soluciones a las ecuaciones diferenciales estocásticas se conocen como procesos estocásticos. Definamos por ejemplo la trayectoria de un proceso estocástico como X_t , supongamos que dicho proceso sigue una ley de movimiento de la forma

$$\begin{aligned} dX_t &= f(t, X_t)dt + \sigma(t, X_t)dB_t, \\ X_0 &= x_0, \end{aligned} \tag{3.2}$$

en la Ec. (3.2), dB_t es el término aleatorio, dicha trayectoria puede obtenerse mediante el método de discretización de Euler-Maruyama. En este procedimiento se divide el intervalo $[0, t]$ de manera uniforme en n subintervalos de idéntica longitud $\Delta t = t/n$, y se define $t_j = j\Delta t$ para $j = 0, 1, 2, \dots, N$. Suponiendo que Y_j es un valor al azar de la distribución normal estándar $N(0, 1)$ obtenida en la sección anterior, se definen los valores sucesivos de la trayectoria solución de la ecuación estocástica como sigue

$$\begin{aligned}
 X_0 &= x_0, \\
 X_{t_{j+1}} &= X_{t_j} + f(t_j, X_{t_j})\Delta t + \sigma(t_j, X_{t_j})\sqrt{\Delta t}Y_j
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

una solución de la Ec. (3.3) se presenta en la Fig. (3.2) para $f(t, X_t) = 0$ y $\sigma(t, X_t) = \sqrt{2}$.

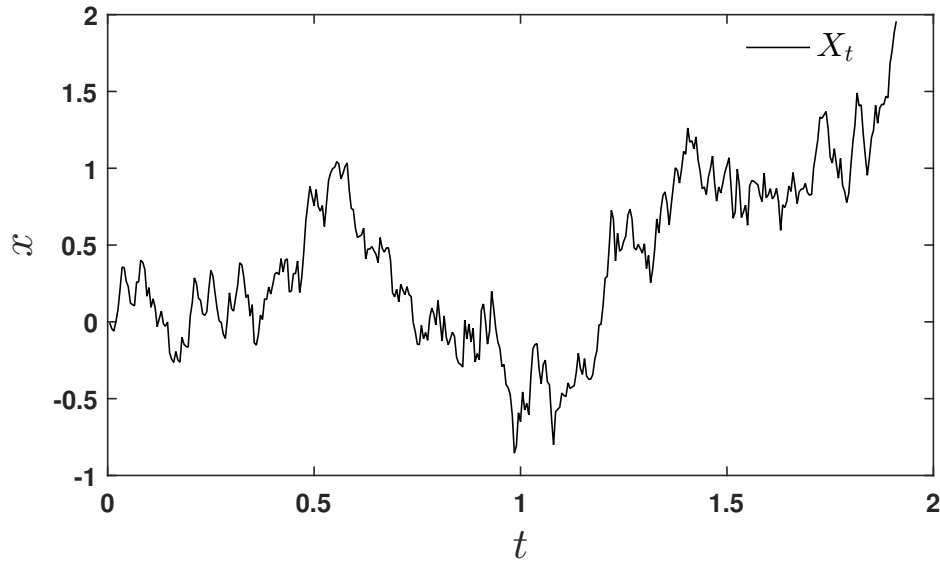


Figura 3.2: Trayectoria X_t de un proceso estocástico que sigue la ley de movimiento de la Ec. (3.2)

Para la solución de la ecuación de Langevin en 2D, se utilizó el método Euler-Maruyama considerando las condiciones de reflexión correspondientes en cada configuración. El tamaño considerado para Δt fue de 1×10^{-5} por que no se observan desviaciones en los resultados cuando se consideran valores de Δt más pequeños como se indica en [10]. La ecuación se resolvió para conjuntos de 15,000 partículas de las cuales con uso de estadística se obtuvieron parámetros promedio de la muestra.

3.2. Generación de medios porosos

En el análisis de los coeficientes de difusividad efectiva en medios porosos se consideraron diferentes configuraciones del sistema sólido-fluido. Para la inclusión de los sólidos dentro del canal se utilizó la representación geométrica de las bolas generadas por la norma algebraica vectorial p . Las condiciones de reflexión en la frontera se impusieron según se cumpliera una desigualdad establecida en términos de la norma para el vector \mathbf{x} ,

$$\|\mathbf{x}\|_p = \left(\sum_{i=1}^m |x_i|^p \right)^{\frac{1}{p}} \quad (3.4)$$

En la Fig. (3.3) se observan las bolas unitarias cerradas $\{\mathbf{x} \in \mathbb{C}^m : \|\mathbf{x}\|_p \leq r = 1\}$, para $p = 1, 2, 4$ y cuando $p \rightarrow \infty$. El tamaño de las bolas se modifica con el valor de r .

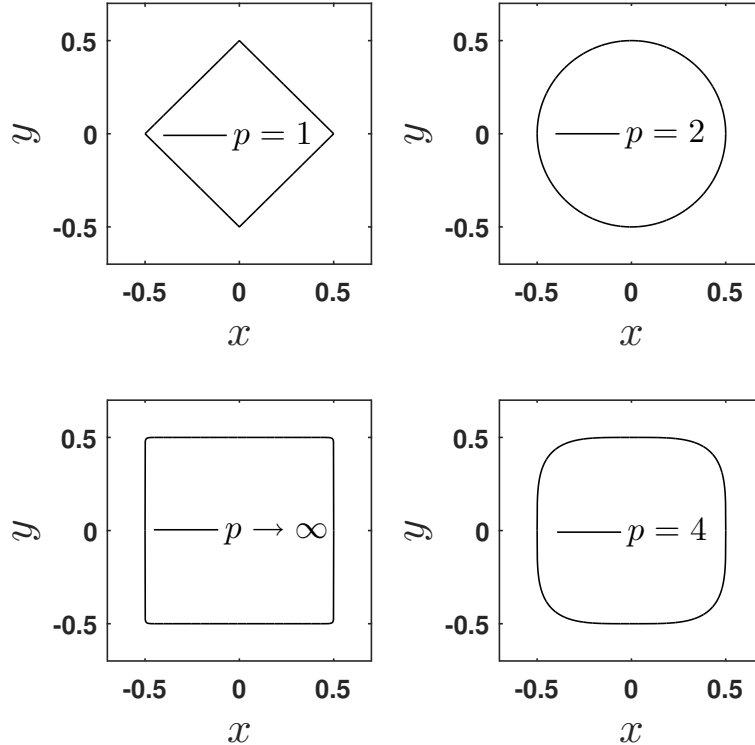


Figura 3.3: Bolas unitarias $\{\mathbf{x} \in \mathbb{C}^m : \|\mathbf{x}\|_p \leq r = 1\}$ para $p = 1, 2, 4$ y $p \rightarrow \infty$

Una vez generados los sólidos en el canal, algunos resultados son presentados en términos de la porosidad ε , definida en dos dimensiones como

$$\varepsilon = \frac{A_T - A_s}{A_T} \quad (3.5)$$

con A_T y A_s siendo el área total (sólido-fluido) y el área del sólido respectivamente.

3.3. Dispersión bajo distintos perfiles de flujo

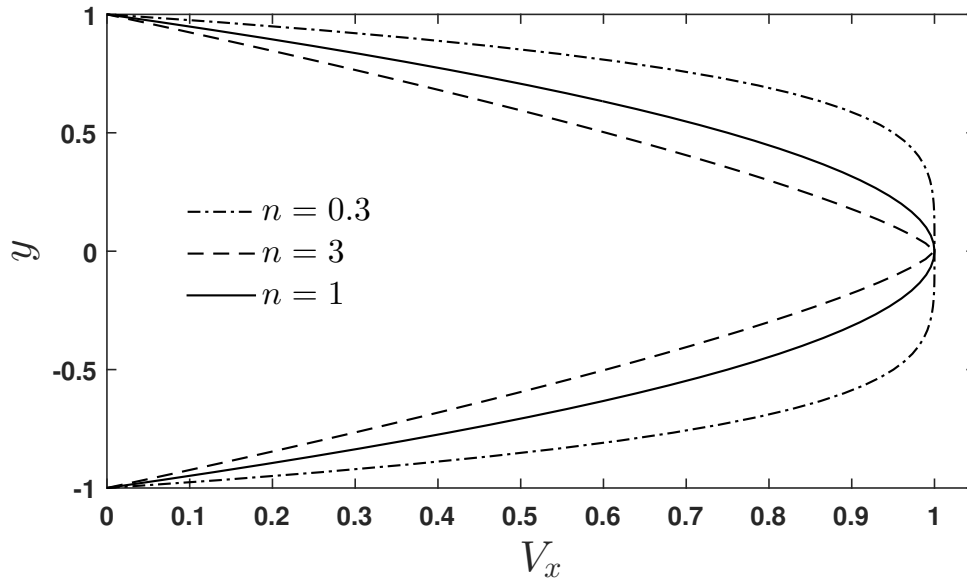


Figura 3.4: Perfiles de velocidad descritos por tres tipos de fluidos: $n = 0.3$, $n = 3$ y $n = 1$

Los resultados para la dispersión en los canales se obtuvieron considerando en la Ec. (2.19) los perfiles de flujo correspondientes a distintos tipos de fluidos según la ecuación,

$$V_x = V_{max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{(n+1)/n} \right] \quad (3.6)$$

tomada de [51], donde R es el Radio del canal y r la coordenada perpendicular a la dirección de transporte. En la Ec. (3.6), n es el parámetro que determina el tipo de fluido

ya sea pseudoplástico ($n < 1$), dilatante ($n > 1$) o newtoniano ($n = 1$), de este último se recupera la muy bien conocida ecuación,

$$V_x = V_{max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (3.7)$$

En la Fig. (3.4) se muestran los perfiles de velocidad que describen un fluido pseudoplástico de $n = 0.3$, newtoniano ($n = 1$) y dilatante con $n = 3$.

3.4. Ajuste de parámetros

Una vez realizadas las simulaciones para las partículas en el caso de los medios porosos, se procede al cálculo de los parámetros de transporte mediante la solución al problema

$$\text{mín } E_2 = \text{mín } \sum_{i=1}^n (C_{Bi} - C_F)^2 \quad (3.8)$$

donde C_{Bi} es la concentración de A calculada mediante simulación browniana y C_F la obtenida mediante la ecuación de Fick (Ec. 2.9). El problema planteado por la Ec. (3.8) se resuelve con un algoritmo iterativo en el que los parámetros \mathbf{P} son aproximados como

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{P}_{i-1} \mathbf{n}_i \quad (3.9)$$

con $\mathbf{n}_i \in U[-1, 1]$ e i el número de iteración.

Capítulo 4

Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos en este trabajo. En la primera sección se presenta un estudio de los coeficientes de difusividad efectiva determinados en canales porosos con diferentes configuraciones sólido-líquido y ε , además, considerando un canal compuesto de dos regiones (una constituida por fluido y otra porosa) se presenta un análisis de la asimetría en el transporte entre las regiones fluido-medio poroso y viceversa. En la segunda sección se presenta un análisis en el transporte por dispersión dentro de canales de distintas configuraciones y un estudio del transporte de las partículas en dispersión considerando diferentes perfiles de velocidad correspondientes a fluidos newtonianos, pseudoplásticos y dilatantes.

4.1. Difusión

4.1.1. Canales porosos

Con la metodología descrita en la sección 3 para la solución de la ecuación de Langevin considerando canales porosos, se obtuvo la distribución de partículas de la Fig.(4.1) a un $t = 1$ para tres configuraciones del medio sólido-líquido dentro del canal. En las tres

configuraciones se considera la misma relación de sólido-fluido correspondiente a $\varepsilon = 0.6$. A modo de ilustración del medio en que se transportan las partículas, en la Fig. (4.1) se muestran 1000 partículas liberadas en $x = 0$ y $y \in U[-0.5, 0.5]$.

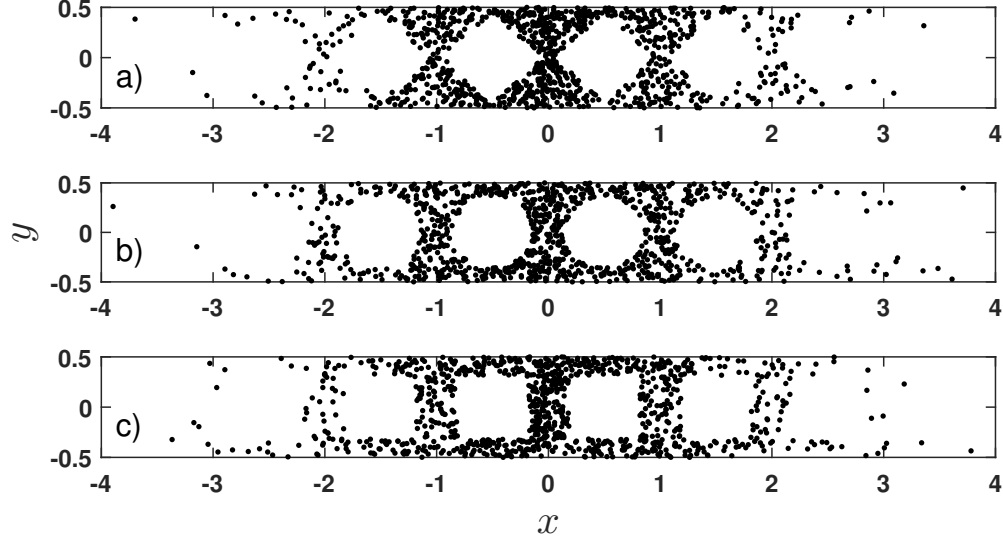


Figura 4.1: Distribución de 1000 partículas a un $t = 1$ dentro de tres configuraciones de canales porosos: a) $p = 1$ b) $p = 2$ c) $p \rightarrow \infty$. Los tres sistemas corresponden a $\varepsilon = 0.6$.

La relación en la cantidad del área sólido-fluido considerada está expresada en términos de la porosidad ε la cual se relaciona con el r de las bolas generadas que representan el sólido impermeable. La relación entre este r para la imposición de las condiciones de reflexión en la interfase sólido-fluido con el valor de la porosidad ε es

$$r = \begin{cases} \frac{\sqrt{2(1-\varepsilon)}}{2}, & \text{para } p = 1 \\ \sqrt{\frac{1-\varepsilon}{\pi}}, & \text{para } p = 2 \\ \frac{\sqrt{1-\varepsilon}}{2}, & \text{para } p \leftrightarrow \infty \end{cases} \quad (4.1)$$

Considerando las mismas configuraciones sólido-fluido de la Fig. (4.1), se muestra en la Fig. (4.2) las distribuciones en términos de la concentración de 10,000 partículas. Las distribuciones corresponden a la Ec. (2.9) cuyos valores para D_{eff} fueron ajustados mediante

los mínimos cuadrados presentados en la metodología. El ajuste de D_{eff} se realizó minimizando la suma cuadrada del error en las concentraciones del canal obtenidas mediante la simulación browniana y la Ec. (2.9). Para obtener la concentración de las partículas en el eje x del canal, este se dividió en $\Delta x = 0.15$ y se hizo un recuento de las partículas que quedaron en algún x determinado, posteriormente el número de partículas se dividió sobre el total de partículas en el sistema y entre la sección transversal correspondiente al fluido. Los valores de D_{eff} obtenidos para cada configuración son,

p	D_{eff}
1	0.442
2	0.601
$\rightarrow \infty$	0.651

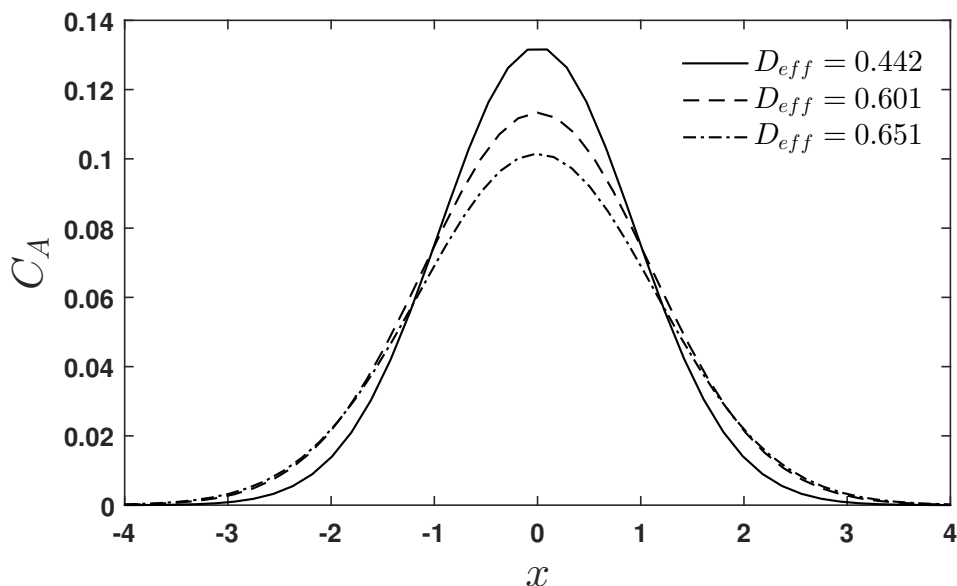


Figura 4.2: Distribución en términos de la concentración de 10,000 partículas transportándose en las configuraciones de la Fig. (4.1) a un $t=1$

Aunque los tres sistemas tienen la misma porosidad, la diferencia en los valores de D_{eff} pueden estar relacionados con la forma del poro y el umbral de percolación. En la Fig. (4.1 a) correspondiente a $p = 1$, debido a la forma del sólido, se tiene un camino más estrecho

disponible para el transporte de las partículas entre los poros del sistema en comparación con la configuración de la Fig. (4.1 c) para $p \rightarrow \infty$. Lo anterior se debe a que a un mismo valor de porosidad corresponden valores distintos del radio para cada configuración, como se puede corroborar en la Fig. (4.3).

La relación entre el radio y la porosidad se presentan en la Fig. (4.3). Para un valor de porosidad, por ejemplo $\varepsilon = 0.6$, el radio de las bolas de $p \rightarrow \infty$ es menor al radio de las bolas de $p = 1$ lo que facilita el paso de las partículas entre los obstáculos de la primera configuración. Esta diferencia entre los radios incrementa conforme la porosidad disminuye, de lo cual podemos decir que el impacto de la forma del sólido en el transporte de las partículas dentro del canal es inversamente proporcional a la porosidad.

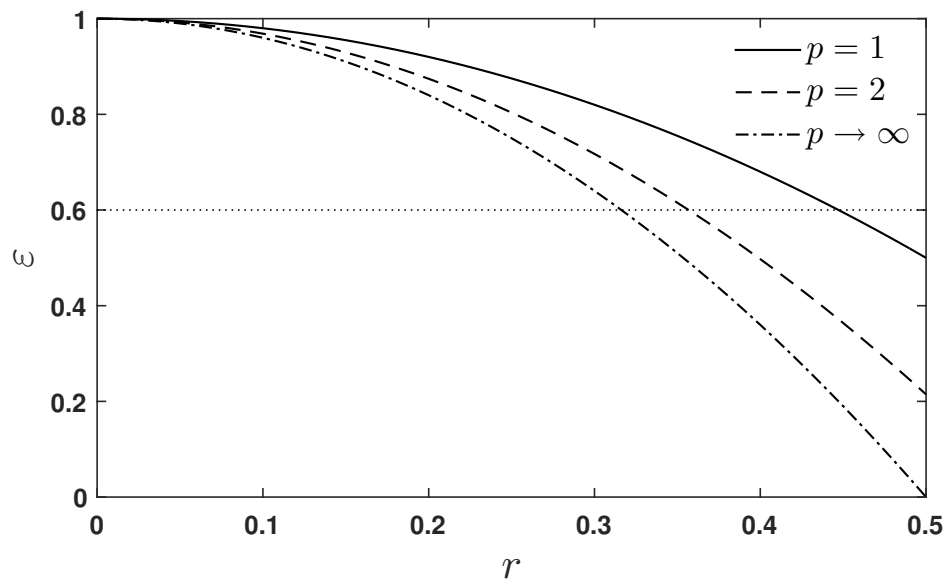


Figura 4.3: Relación entre ε y r para sólidos de configuración $p = 1$, $p = 2$ y $p \rightarrow \infty$.

El efecto de la forma sobre D_{eff} se puede observar en términos de r en la Fig. (4.4). Para la obtención de D_{eff} se simularon 10,000 partículas 20 veces, para cada vez se obtuvo D_{eff} por mínimos cuadrados y al final se promedió, dicho promedio es el mostrado en la Fig. (4.4). En general se observan valores menores en D_{eff} para la configuración de $p \rightarrow \infty$ comparados con los valores resultantes para configuraciones de $p = 1$ y $p = 2$, la disminución en el valor de D_{eff} se debe al tamaño del canal disponible para el transporte

de las partículas de una zona líquida a la otra. Este efecto se acentúa conforme incrementa el valor de r .

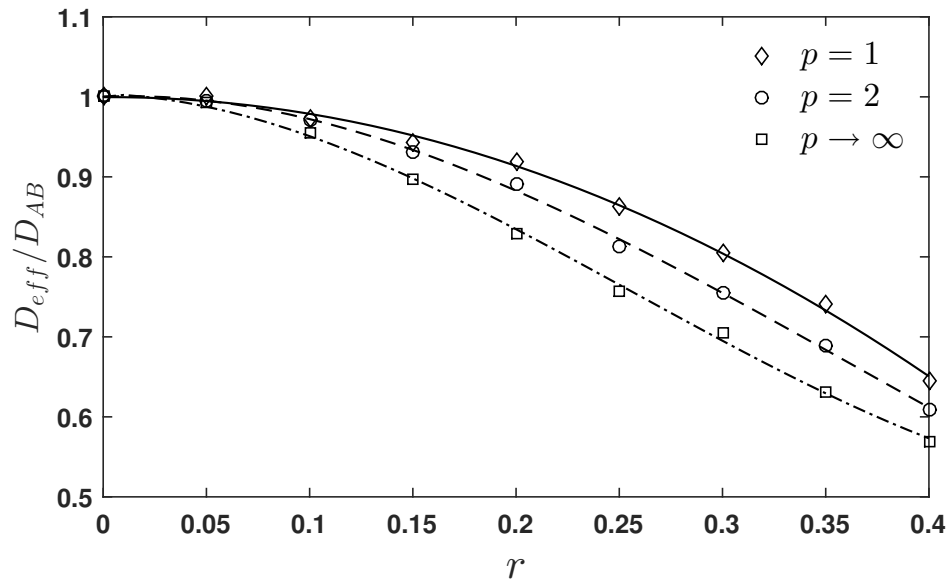


Figura 4.4: D_{eff}/D_{AB} vs r para sólidos de configuración $p = 1$, $p = 2$ y $p \rightarrow \infty$

De lo mencionado en el párrafo anterior podemos decir que en promedio las partículas toman más tiempo para desplazarse de una región a otra en configuraciones $p \rightarrow \infty$ que en configuraciones $p = 1$ y $p = 2$ para los mismos valores de r , es decir, la forma del sólido tiene un impacto importante en el transporte de las partículas en el medio poroso. Esta propiedad puede ser aprovechada en procesos difusivos donde se necesite que las partículas tengan un mayor tiempo de residencia en sistemas sólido-líquido.

4.1.2. Asimetría en el transporte en medios porosos

A continuación se presenta un estudio de la asimetría en el transporte de partículas en un canal compuesto por una sección porosa y una sección homogénea de solo fluido. El análisis se efectúa para canales como el presentado en la Fig. (4.5) considerando las tres configuración de sólidos ($p = 1$, $p = 2$ y $p \rightarrow \infty$) y diferentes valores de r . Aunque en la Fig. (4.5) se aprecia que los sólidos son rectangulares este efecto es ocasionado por la

escala de la figura, en realidad los sólidos son bolas $p \rightarrow \infty$ como en la Fig. (4.1 c).

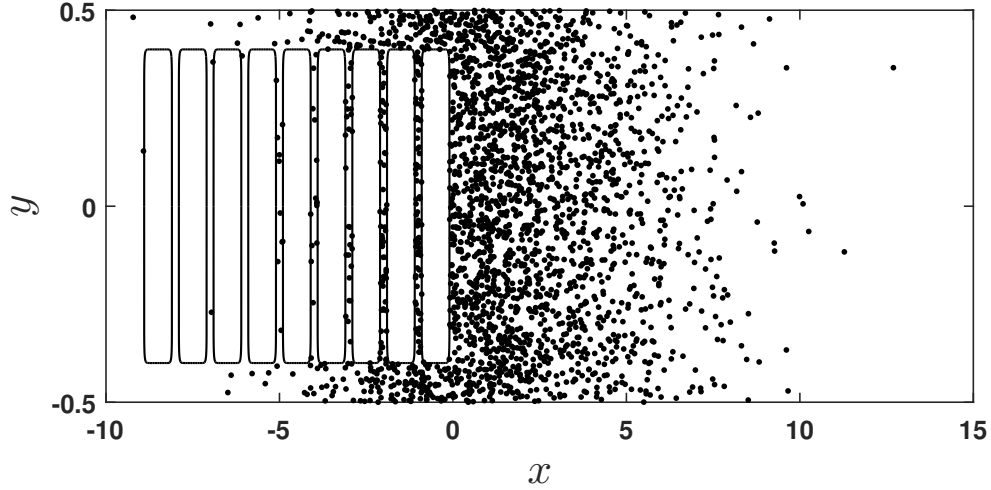


Figura 4.5: Representación del sistema donde se realiza el análisis de la asimetría. La figura corresponde a 5,000 partículas liberadas en $x = 0$ y $y \in U[-0.5, 0.5]$ después de un $t = 1$.

El efecto de los sólidos en el transporte de las partículas se puede observar en la Fig. (4.5) donde se aprecia que las partículas se han desplazado distancias mayores en la dirección $x \rightarrow \infty$ que en $x \rightarrow -\infty$. Para el estudio de la asimetría en la difusión, las partículas fueron liberadas en un canal de longitud $L = 2$, en dicho canal $-L/2 \leq x < 0$ corresponde al medio poroso y $0 \leq x \leq L/2$ al medio líquido. Las partículas son liberadas primero en $x = -L/2$ y se mide el tiempo que les toma salir en $x = L/2$ (T_{sPL} , sistema P-L), posteriormente se liberan en $x = L/2$ y se mide el tiempo de salida en $x = -L/2$ (T_{sLP} , sistema L-P). La asimetría se considerará como la relación entre los tiempos promedios de salida del sistema L-P y P-L como sigue,

$$\alpha = \frac{\langle T_{sLP} \rangle}{\langle T_{sPL} \rangle} \quad (4.2)$$

En la Fig. (4.6 a) se presentan los tiempos que toman las partículas en salir cuando son liberadas en ambas direcciones, L-P y P-L, la figura corresponde a 20,000 partículas, un canal de $L = 2$ y bolas $p = 2$ con $r = 0.2$. Las curvas se cruzan en $t_s \approx 3$, donde un mayor

número de partículas liberadas en la dirección L-P salen en tiempos $t_s > 3$ comparado con las liberadas en la dirección P-L.

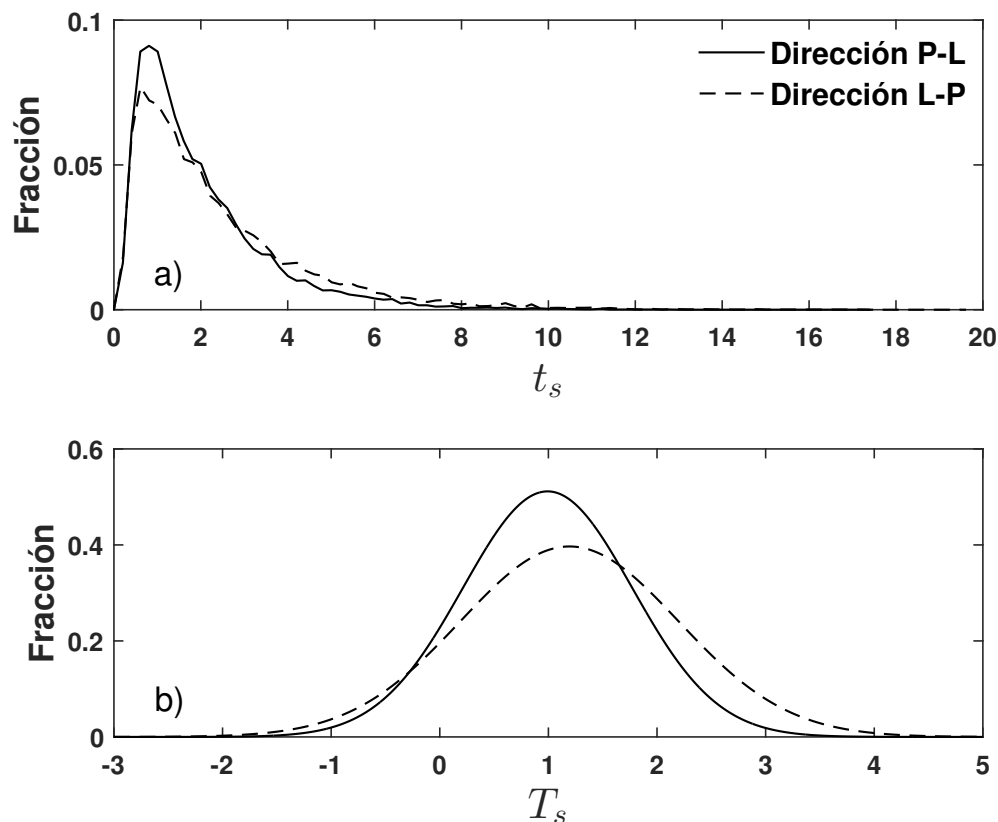


Figura 4.6: Distribución de los tiempos de salida de las partículas liberadas en las direcciones medio líquido-medio poroso y medio poroso-medio líquido. Las curvas corresponden a 20,000 partículas en un canal de $L = 2$, con sólidos $p = 2$ de $r = 0.2$.

Para una mejor visualización los tiempos son ajustados a una función de distribución gaussiana y normalizados con respecto al tiempo que en promedio tomaría a las partículas atravesar el canal sin obstáculos $T_0 = L^2/2D_{AB} = 2$. En la Fig. (4.6 b) se observan las curvas gaussianas que representan los datos de la Fig. (4.6 a). La curva correspondiente a las partículas liberadas en la dirección L-P se ve desplazada a la derecha con respecto de la curva que representa a las partículas liberadas en la dirección P-L, esta asimetría, en términos del promedio de los tiempos es $\alpha = 1.203$. Es decir, en promedio, les toma más

tiempo a las partículas recorrer la misma distancia si son liberadas en la zona líquida que si son liberadas en la zona porosa.

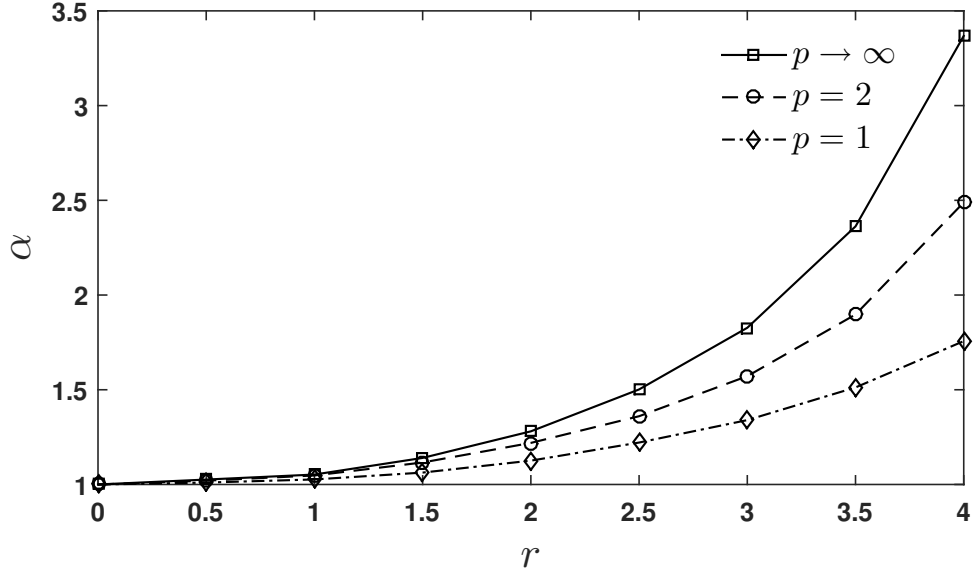


Figura 4.7: Asimetría $\alpha = \langle T_{sL-P} \rangle / \langle T_{sP-L} \rangle$ a diferentes r en un canal de $L = 2$

Efecto de r sobre α

El efecto de r en la asimetría se presenta en la Fig. (4.7), la figura corresponde a un canal de ancho $w = 1$, $L = 2$ y 20,000 partículas. Un valor de $\alpha = 1$ correspondería a un sistema en que las partículas tomen el mismo tiempo en recorrer L sin importar si se liberan en $x = -L/2$ o $x = L/2$, esto ocurre para un sistema no poroso donde solo se tiene líquido en el canal. La asimetría se presenta en canales compuestos de zonas con diferentes valores de porosidad, esto ha sido estudiado y discutido experimentalmente en [52] y numéricamente utilizando simulaciones brownianas en [53]. En la Fig. (4.7) podemos observar que α incrementa conforme incrementa r . El incremento en la asimetría con respecto a r se hace más evidente para configuraciones de sólido $p \rightarrow \infty$ que $p = 2$ y $p = 1$, esto se puede relacionar directamente con la obstrucción generada por los sólidos, mayor en bolas $p \rightarrow \infty$ que en las $p = 2$ y $p = 1$ para un mismo r como se discutió en la Fig. (4.4).

Efecto de L sobre α

El valor de α incrementa con respecto al tamaño del canal L , sin embargo lo hace de manera muy lenta en términos del porcentaje, por ejemplo para un canal de $w = 1$ con sólidos de configuración $p = 2$ y $r = 2$ el valor de α va de 1.203 a 1.219 y 1.229 para $L = 2$, $L = 4$ y $L = 6$ respectivamente, es decir solo aumenta 1.37% y 0.76%, posteriormente decrece a 1.2239, un 0.39%. De los resultados anteriores, podría considerarse que en realidad el valor de α converge a 1.22 (el promedio de α para $L = 2, 4, 6$ y 8). Lo mismo ocurre para sólidos de configuración $p = 1$ y $p \rightarrow \infty$ donde se alcanzan valores de $\alpha = 1.14$ y $\alpha = 1.3$ respectivamente.

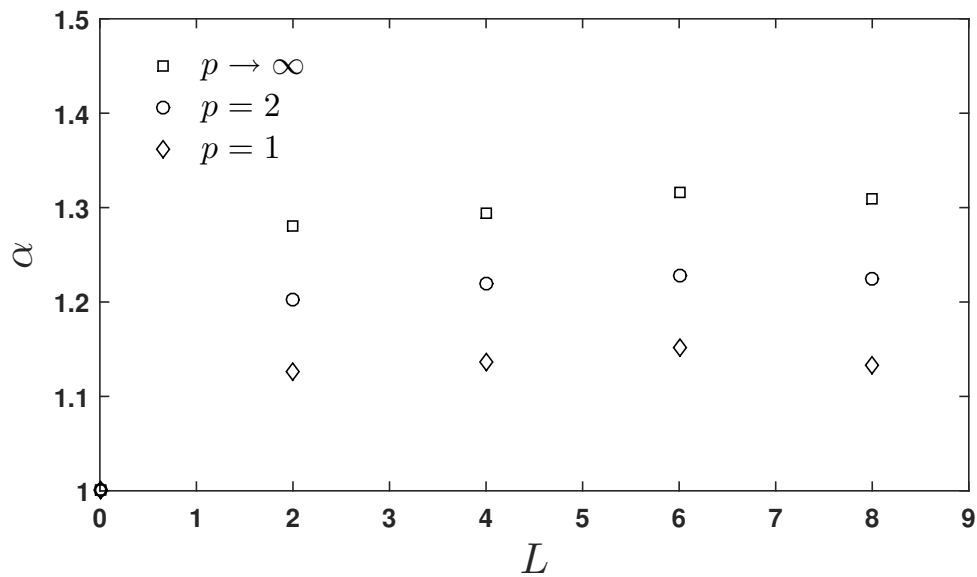


Figura 4.8: α a diferentes L del canal para las tres configuraciones sólido-fluido $p = \infty$, $p = 2$ y $p = 1$ con $r = 2$

4.2. Dispersión

Para el análisis de la dispersión, las trayectorias se obtuvieron con la Ec. (2.19) donde V_x se introdujo con la Ec. (3.6) considerando diferentes tipos de fluidos. En esta sección se considera un canal de longitud L , las partículas son liberadas en $x = 0$ y $y \in U[-0.5, 0.5]$ considerando reflexión en $x = 0$, se mide el tiempo que les toma salir del canal así como el tiempo que les toma alcanzar ciertas longitudes x , los tiempos se promedian y se calculan parámetros de transporte. En esta sección el análisis de resultados se hace en función del tiempo promedio de salida de las partículas $\langle T_s \rangle$, su velocidad promedio V_p y el coeficiente de difusividad efectiva D_{eff} .

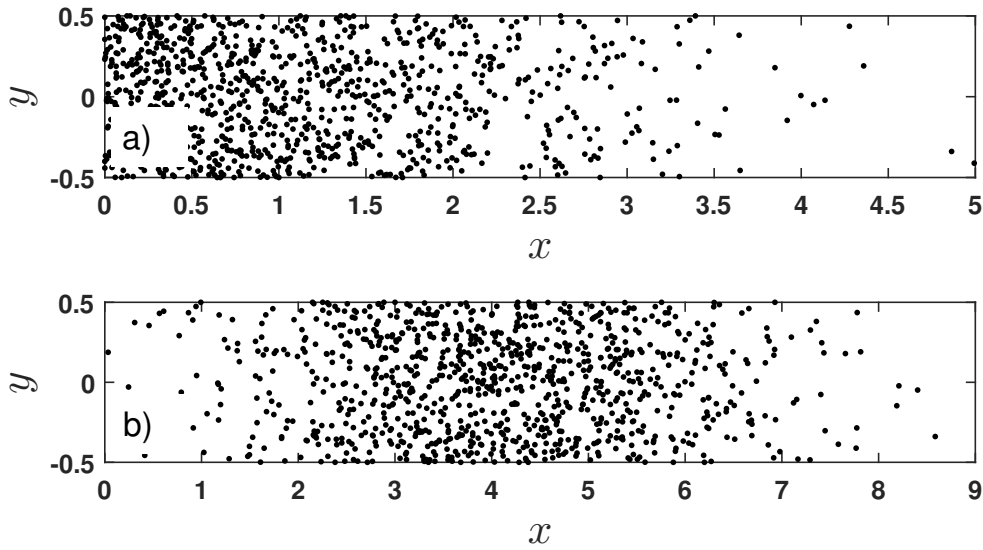


Figura 4.9: A un $t=1$; a) Partículas transportándose por difusión, b) Partículas transportándose por dispersión en un fluido newtoniano

Considerando un fluido newtoniano en la Ec. (3.6) con una $V_{max} = 7$ en la Fig. (4.9 b) se muestran 1,000 partículas moviéndose por dispersión en un canal de ancho $w = 1$. Comparadas con la Fig. (4.9 a), las partículas se han desplazado a la derecha una longitud mayor por la acción de V_x . En este caso podemos calcular un coeficiente de transporte efectivo D_{eff} que considere el movimiento por difusión y convección dentro del canal,

dicho coeficiente nos da un idea general del tiempo que toman las partículas en desplazarse L cuando se encuentran suspendidas en un fluido en movimiento. Dicho coeficiente lo podemos calcular como,

$$\frac{D_{eff}}{D_{AB}} = \frac{T_0}{\langle T_s \rangle} \quad (4.3)$$

donde T_s es el tiempo de salida de las partículas en L y $T_0 = L^2/(2D_{AB})$ el tiempo que tomaría a las partículas salir en L transportándose solo por difusión.

El efecto del movimiento del fluido sobre el movimiento de las partículas puede cuantificarse en términos de D_{eff} , para el caso del sistema representado en la Fig. (4.9 b), $D_{eff}/D_{AB} = 23.5842$, considerando un canal de $L = 10$, ancho $w = 1$ y 20,000 partículas. En el canal considerado, con $D_{AB} = 1$ podemos decir que en promedio, las partículas se mueven 23.5842 veces más rápido por el efecto del movimiento del fluido, que la velocidad que tendrían si el fluido no se moviera.

Características del Canal en el transporte de las partículas

En la Fig. (4.10 a) se muestra el tiempo promedio que toman en salir las partículas de un canal de $L = 2$ para diferentes valores de la velocidad media

$$V_m = V_{max} \left(\frac{n+1}{3n+1} \right) \quad (4.4)$$

con n dependiendo del tipo de fluido considerado en la Ec. (3.6). En la Fig. (4.10 a) se aprecia que la disminución en el ancho del canal parece impedir en cierta forma el movimiento de las partículas ocasionando que se requieran tiempos mayores para que las partículas logren alcanzar L . En la Fig. (4.10 b) se presenta D_{eff} calculado a partir de los datos de Fig. (4.10 a), se puede corroborar que el coeficiente de difusión efectiva incrementa conforme V_m , sin embargo, los valores alcanzados son menores para canales de configuración $w = 0.02$ que $w = 1$ lo cual está relacionado con un transporte más lento en canales con w pequeños.

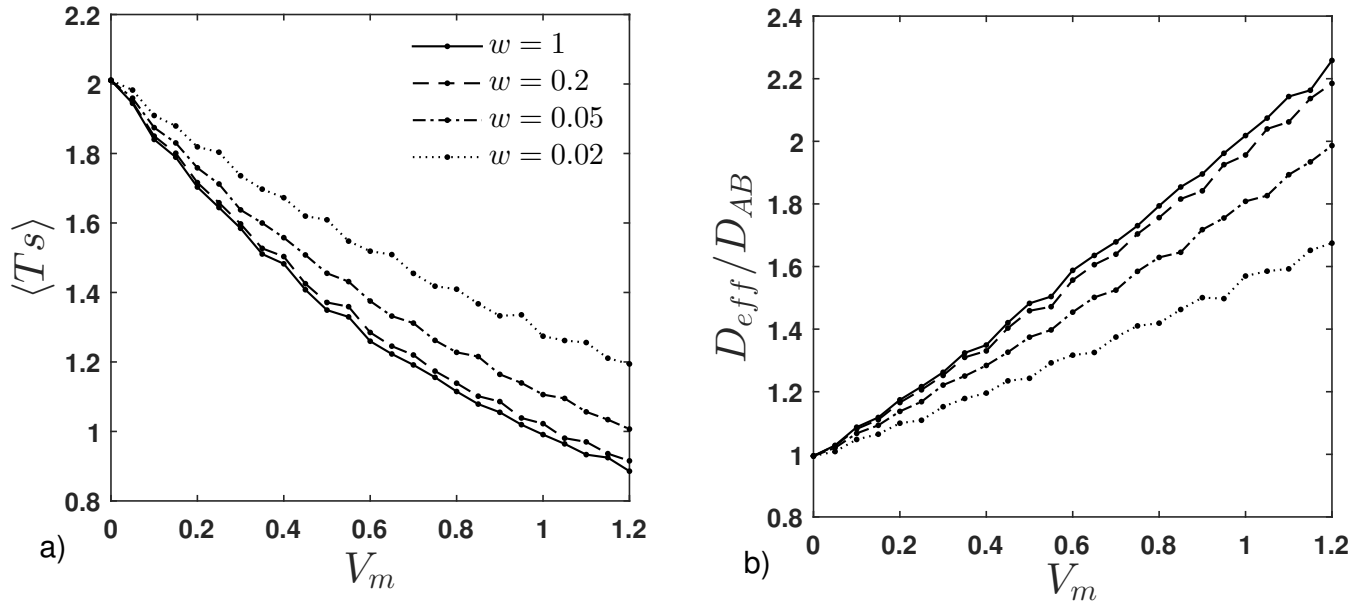


Figura 4.10: a) Tiempo promedio de salida de las partículas $\langle T_s \rangle$ a diferentes velocidades promedio del fluido en que se transportan V_m , b) D_{eff} correspondientes a las configuraciones de a)

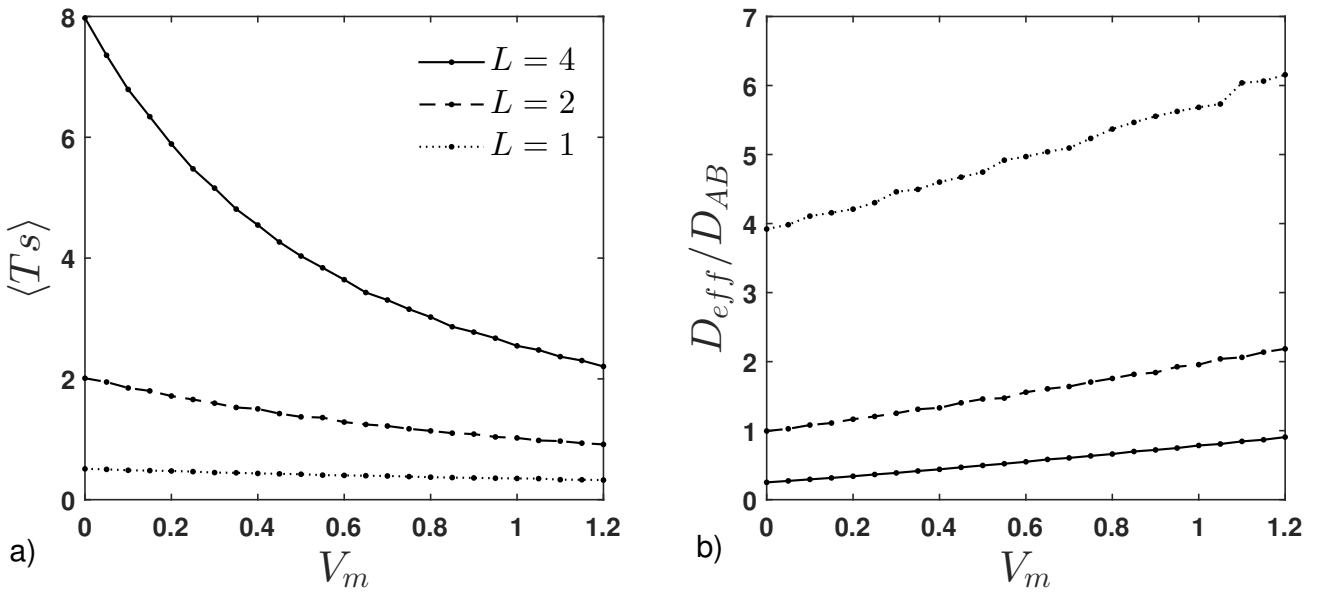


Figura 4.11: a) $\langle T_s \rangle$ a diferentes V_m , b) D_{eff} correspondientes a las configuraciones de a)

En la Fig. (4.11 a) se aprecian los tiempos promedio de salida en canales de $w = 0.2$ y diferentes L . Para $V_m = 0$ las partículas son transportadas solo por mecanismos difusivos, y los tiempos de salida en L corresponden con $T_0 = L^2/2D_{AB}$, siendo estos 8, 2 y 0.5 para $L = 4, 2$ y 1 respectivamente. Como es esperado, los tiempos de salida de las partículas decrecen conforme incrementa V_m siendo mayores para canales $L = 4$ que para canales $L = 2$ y $L = 1$. D_{eff} para los tres canales incrementa siendo menores los valores alcanzados para L más altos dado que a las partículas les toma mayor tiempo atravesar canales $L = 4$ que $L = 1$ (Fig. (4.11 b)).

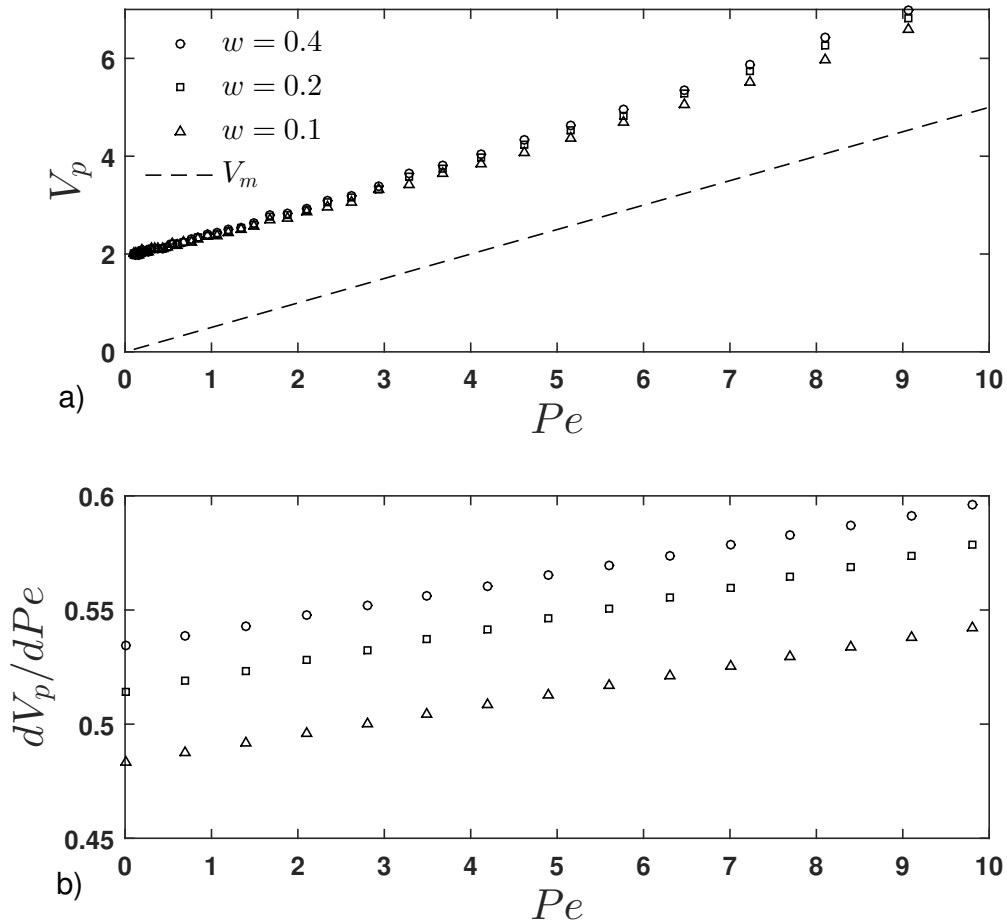


Figura 4.12: a) V_p a distintos Pe en un canal de $L = 1$, b) dV_p/dPe

El hecho de que $D_{eff} > D_{AB}$ para $V_m > 0$ se debe a la suma del efecto que tiene el

movimiento del fluido sobre la velocidad de las partículas; este efecto no es lineal. En la Fig. (4.12 a) se observa la velocidad de las partículas calculada como $V_p = L/\langle T_s \rangle$ a diferentes $Pe = V_{max}L/D_{AB}$. En la Fig. (4.12 b) se presenta dV_p/dPe , de dicha derivada al ser una función lineal podemos deducir que V_p incrementa como una función cuadrada con respecto de Pe .

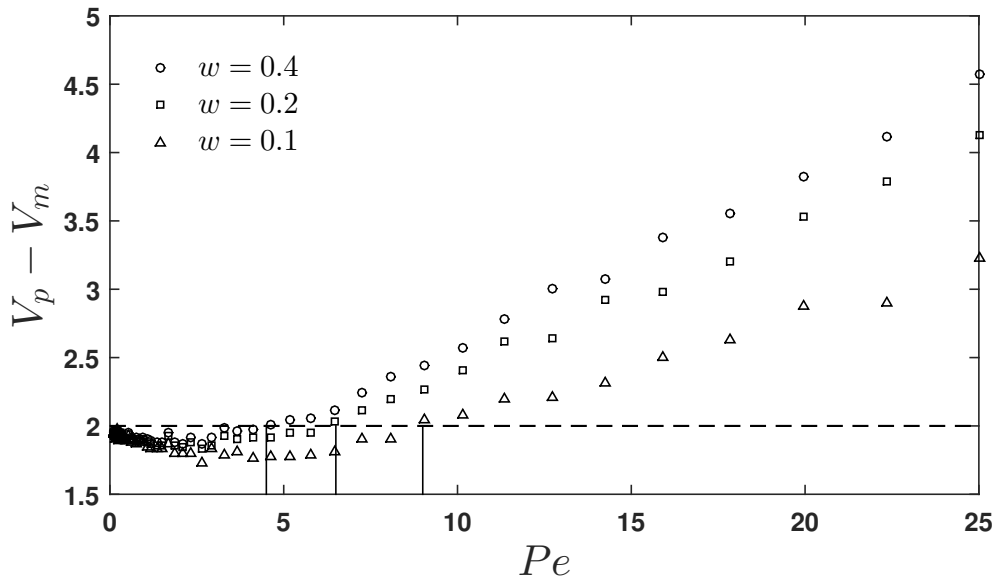


Figura 4.13: Velocidad de las partículas menos la velocidad media del fluido a distintos Pe en un canal de $L = 1$

En la Fig. (4.13) se observa la velocidad promedio de las partículas menos la velocidad media del fluido a distintos Pe . A $Pe = 0$, sin movimiento del fluido, las partículas salen a una velocidad $L/T_0 = 2D_{AB}/L = 2$, correspondiente a la velocidad de las partículas transportándose por difusión. Para Pe cercanos a cero se observan resultados interesantes, por ejemplo, para un canal de $w = 0.1$, a $Pe < 9$ se tienen valores de $V_p - V_m < 2$, lo cual puede sugerir que la velocidad de las partículas sin contar el movimiento que aporta el fluido es menor a la velocidad por difusión. Por otro lado, para $Pe > 9$ se obtienen valores de $V_p - V_m > 2$, es decir, el movimiento del fluido a esos valores de Pe impulsa el movimiento de las partículas más allá de la suma de la velocidad del fluido y la velocidad de las partículas por difusión. El mismo comportamiento es observado en canales con $w = 0.2$

y $w = 0.4$ a $Pe = 6.5$ y $Pe = 4.5$ respectivamente. Es decir, existe un Pe de transición en el cual el movimiento del fluido pasa de limitar el movimiento de las partículas por efectos puramente moleculares y relacionados con la difusión a favorecerlo logrando velocidades en las partículas más allá de la suma de la velocidad del fluido y el transporte por difusión.

Características del fluido en el transporte de las partículas

El movimiento del fluido favorece el transporte de las partículas por dispersión. Considerando lo anterior, debido a los diferentes perfiles de velocidad que describen los distintos tipos de fluidos al estar en movimiento (Fig. 4.15 a), el efecto que tienen sobre el transporte de las partículas es diferente. En la Fig. (4.14) se observa la velocidad promedio de las partículas transportándose en un canal de $L = 2$ y $w = 0.2$ para fluidos $n = 5$, $n = 1$ y $n = 0.2$. Los resultados obtenidos muestran que se alcanzan mayores V_p para fluidos pseudoplásticos ($n < 1$) que newtonianos ($n = 1$) y dilatantes ($n > 1$) para un mismo valor de Pe .

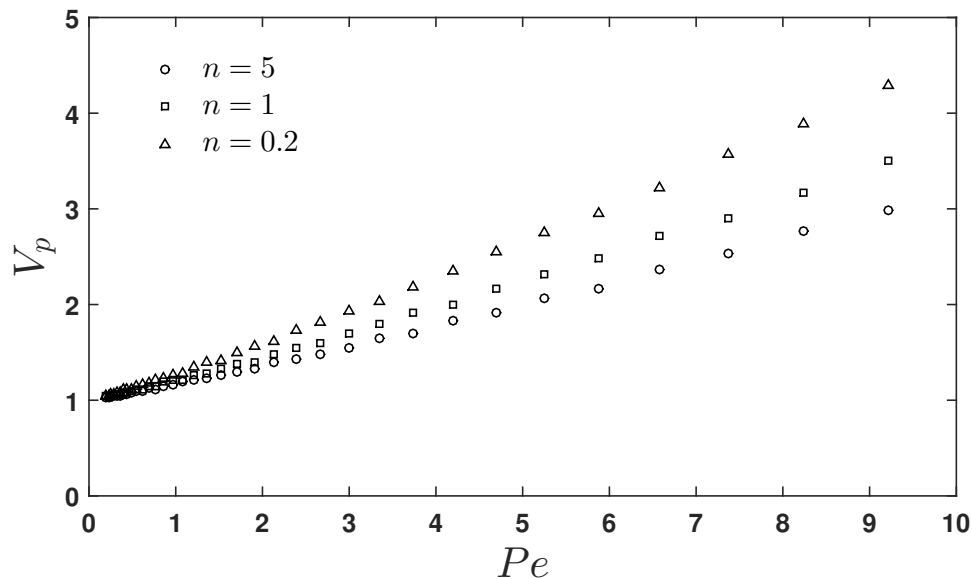


Figura 4.14: V_p vs Pe en un canal de $L = 2$

Los resultados mostrados en la Fig. (4.14) pueden ser explicados en términos de la V_m ,

para un mismo Pe la velocidad media de un fluido pseudoplástico es mayor que para un fluido newtoniano o dilatante (ver Fig. (4.15 b)) lo cual favorece la velocidad de las partículas lográndose velocidades promedio mayores en este tipo de fluidos. En los perfiles mostrados en la Fig. (4.15 a) se puede apreciar que en fluidos pseudoplásticos una mayor parte de la sección transversal a la dirección del transporte mantiene valores de la velocidad cercanos a V_{max} en comparación con los fluidos dilatantes cuyos perfiles de velocidad comienzan a decrecer inmediatamente a cero para $y \neq 0$.

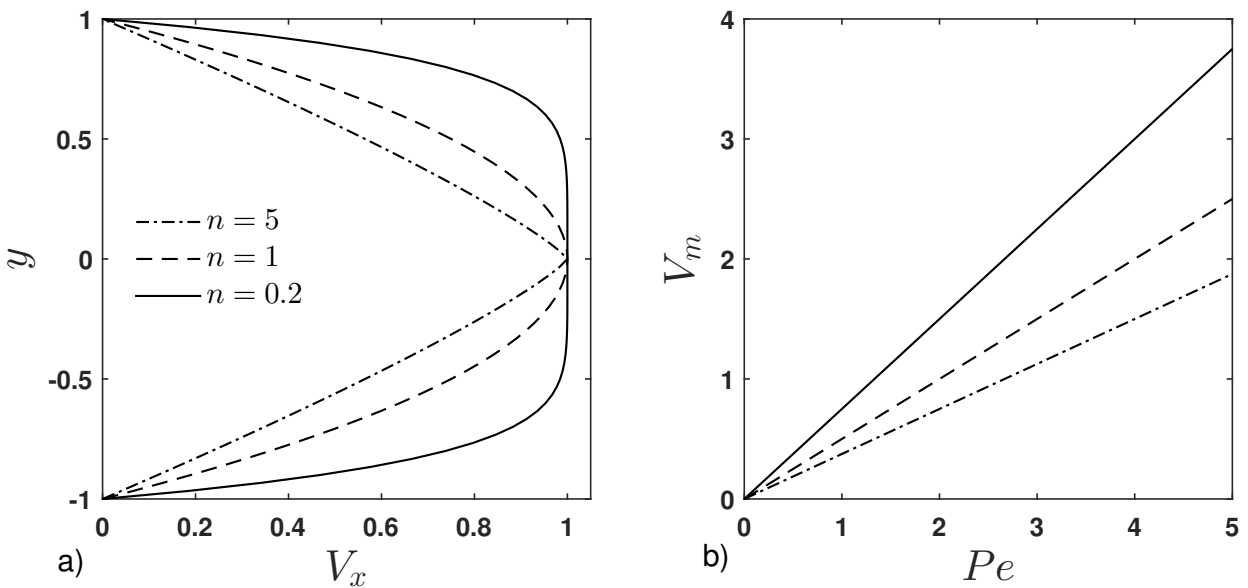


Figura 4.15: a) Perfiles de flujo descritos por un fluido pseudoplástico de $n = 0.2$, un fluido newtoniano ($n = 1$) y un fluido dilatante de $n = 5$, b) V_m de los fluidos presentados en a) a distintos Pe

En la Fig. (4.16) se muestra $V_p - V_m$ del sistema correspondiente a la Fig.(4.14). La V_p a $V_m = 0$ corresponde al transporte puramente por difusión siendo $V_p = L/T_0 = 2D_{AB}/L = 1$, posteriormente incrementa de manera no lineal. Como en la Fig. (4.13) se pueden observar puntos de transición donde el efecto de la velocidad del fluido pasa de limitar el proceso de transporte por difusión a promoverlo. Para el caso del fluido correspondiente a $n = 0.2$ este punto de transición es alcanzado en $Pe \approx 20$. Para $Pe < 20$, $V_p - V_m$

sugiere velocidades por efectos moleculares menores a la velocidad por difusión, por otra parte, para $Pe > 20$ el movimiento del fluido parece promover el movimiento de las partículas por los efectos moleculares más allá de la velocidad que tendrían por difusión. Resultados similares son obtenidos para fluidos newtonianos y dilatantes siendo los puntos de transición $Pe \approx 5$ y $Pe \approx 3.5$ correspondientemente. Aquí, los fluidos pseudoplásticos incrementan el valor de este Pe de transición y los fluidos dilatantes lo reducen.

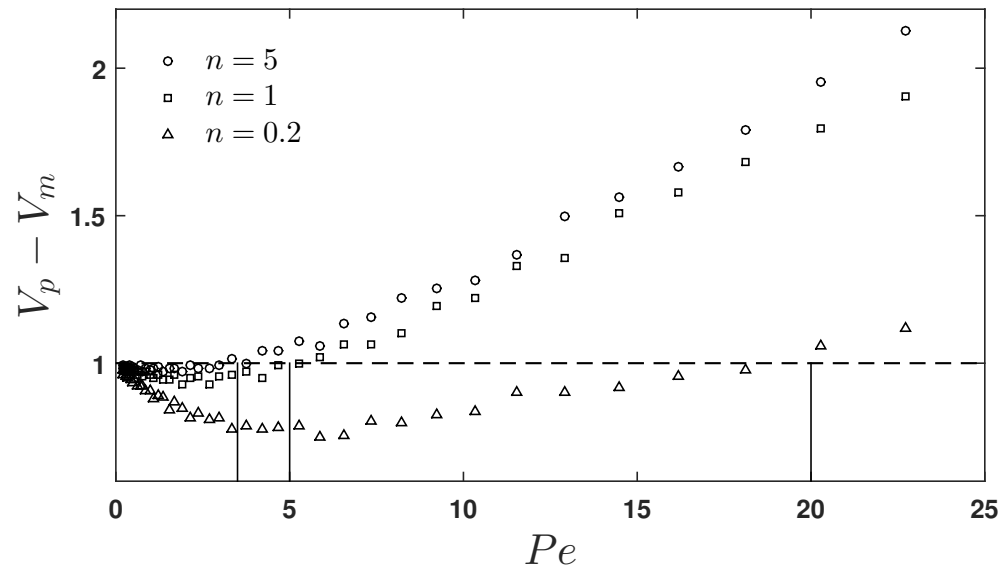


Figura 4.16: Velocidad de las partículas menos la velocidad media del fluido a distintos Pe en un canal de $L = 1$

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

5.1. Conclusiones

En el presente trabajo se presentó un estudio sobre el coeficiente efectivo de difusión D_{eff} y sobre características del transporte en canales porosos y canales con dispersión. Con base en los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- El uso de metodologías que permitan obtener mayor información de las interacciones partícula-sólido partícula-fluido como la simulación browniana es útil en la interpretación y análisis del movimiento de las partículas lo cual favorece el entendimiento y la caracterización del proceso de difusión y dispersión.
- En el proceso difusivo en medios porosos la distribución del sólido dentro del fluido juega un papel importante en la velocidad de transporte de las partículas.
- El transporte en medios semiporosos presenta asimetría. Dicha asimetría es afectada por la forma de los sólidos inmersos en el fluido así como por la ε . La asimetría es ocasionada por el medio poroso y se ve favorecida la dirección de transporte medio líquido-medio poroso sobre el transporte en la dirección inversa.

- En canales con dispersión el efecto del movimiento del fluido sobre la velocidad de transporte de las partículas presenta una zona de transición a partir de la cual pasa de limitar el movimiento molecular relacionado con la difusión a impulsarlo.

5.2. Perspectivas

La simulación browniana ha demostrado ser un buen experimento numérico en el cálculo de parámetros y la caracterización del transporte de partículas en diversos sistemas como los medios porosos y sistemas dispersivos, en este sentido entonces puede seguir siendo explotada como primer experimento computacional antes de la experimentación en laboratorios. Algunas direcciones hacia las cuales se podría seguir en el estudio de sistemas de transporte de masa haciendo uso de la simulación browniana son:

- Estudio de métodos que permitan la simulación de sistemas con interacción entre partículas
- Estudio de sistemas de reacción-transporte en distintas configuraciones que puedan servir en el análisis y evaluación de catalizadores
- Estudio de transporte en medios porosos con movimiento de fluido
- Corroboración experimental en distintos sistemas con los resultados obtenidos mediante la simulación browniana.

Bibliografía

- [1] Cussler, E. L. (2009). Diffusion: mass transfer in fluid systems. Cambridge university press.
- [2] Welty, J. R., Wicks, C. E., Rorrer, G., & Wilson, R. E. (2009). Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer. John Wiley & Sons.
- [3] Belfiore, L. A. (2003). Transport phenomena for chemical reactor design. John Wiley & Sons.
- [4] Geankoplis, C. J. (2003). Transport processes and separation process principles: (includes unit operations). Prentice Hall Professional Technical Reference.
- [5] Adhikari, S., & Fernando, S. (2006). Hydrogen membrane separation techniques. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(3), 875-881.
- [6] Danckwerts, P. V. (1951). Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. Industrial & Engineering Chemistry, 43(6), 1460-1467.
- [7] Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2007). Transport phenomena. John Wiley & Sons.
- [8] Florides, G. A., Kalogirou, S. A., Tassou, S. A., & Wrobel, L. C. (2003). Design and construction of a LiBr-water absorption machine. Energy Conversion and Management, 44(15), 2483-2508.

- [9] Iglesia, E., Reyes, S. C., Madon, R. J., & Soled, S. L. (1993). Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch synthesis: sites, pellets, and reactors. *Advances in catalysis*, 39, 221-302.
- [10] Aguilar-Madera, C. G., Valdes-Parada, F. J., Dagdug, L., & Alvarez-Ramirez, J. (2012). Assessing the accuracy of volume averaging effective diffusivity estimates with Brownian dynamics simulations. *Chemical engineering science*, 75, 418-423.
- [11] Fogler, H. S., & PTR, P. H. (2005). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences.
- [12] Froment, G. F., Bischoff, K. B., & De Wilde, J. (2011). *Chemical Reactor-Analysis and Design*. John Wiley & Sons.
- [13] Álvarez-Ramírez, J., Ochoa-Tapia, J. A., & Valdés-Parada, F. J. (2005). Dynamic effectiveness factor for catalyst particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(21), 11058-11064.
- [14] Logist, F., Saucez, P., Van Impe, J., & Wouwer, A. V. (2009). Simulation of (bio) chemical processes with distributed parameters using Matlab[®]. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 603-616.
- [15] Kärger, J., & Ruthven, D. M. (1992). Diffusion in zeolites. *Handbook of Zeolite Science and Technology*, 341.
- [16] Demontis, P., Stara, G., & Suffritti, G. B. (2005). Molecular dynamics simulation of anomalous diffusion of one-dimensional water molecule chains in Li-ABW zeolite. *Microporous and mesoporous materials*, 86(1), 166-175.
- [17] Kärger, J., & Valiullin, R. (2011). Diffusion in porous media. *eMagRes*.
- [18] Xiong, Q., Jivkov, A. P., & Yates, J. R. (2014). Discrete modelling of contaminant diffusion in porous media with sorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 185, 51-60.

- [19] Vafai, K. (Ed.). (2015). Handbook of porous media. Crc Press.
- [20] Burada, P. S., Hänggi, P., Marchesoni, F., Schmid, G., & Talkner, P. (2009). Diffusion in confined geometries. *ChemPhysChem*, 10(1), 45-54.
- [21] Rappitsch, G., & Perktold, K. (1996). Computer simulation of convective diffusion processes in large arteries. *Journal of biomechanics*, 29(2), 207-215.
- [22] Winkin, J. J., Dochain, D., & Ligarius, P. (2000). Dynamical analysis of distributed parameter tubular reactors. *Automatica*, 36(3), 349-361.
- [23] Laabissi, M., Achhab, M. E., Winkin, J. J., & Dochain, D. (2001). Trajectory analysis of nonisothermal tubular reactor nonlinear models. *Systems & Control Letters*, 42(3), 169-184.
- [24] Jia, Z., & Liu, Z. (2013). Membrane-dispersion reactor in homogeneous liquid process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(2), 163-168.
- [25] Sherritt, R. G., Chaouki, J., Mehrotra, A. K., & Behie, L. A. (2003). Axial dispersion in the three-dimensional mixing of particles in a rotating drum reactor. *Chemical Engineering Science*, 58(2), 401-415.
- [26] Nordin, C. F., & Sabol, G. V. (1974). Empirical data on longitudinal dispersion in rivers (No. 74-20). US Geological Survey.
- [27] Nordin, C. F., & Troutman, B. M. (1980). Longitudinal dispersion in rivers: The persistence of skewness in observed data. *Water Resources Research*, 16(1), 123-128.
- [28] Lateb, M., Meroney, R. N., Yataghene, M., Fellouah, H., Saleh, F., & Boufadel, M. C. (2016). On the use of numerical modelling for near-field pollutant dispersion in urban environments- A review. *Environmental Pollution*, 208, 271-283.
- [29] Kaminski, M. D., Lee, S. D., & Magnuson, M. (2016). Wide-area decontamination in an urban environment after radiological dispersion: A review and perspectives. *Journal of hazardous materials*, 305, 67-86.

- [30] Deng, Z. Q., Singh, V. P., & Bengtsson, L. (2001). Longitudinal dispersion coefficient in straight rivers. *Journal of Hydraulic Engineering*, 127(11), 919-927.
- [31] Kantzas, A., Bryan, J., & Taheri, S. (2012). *Fundamentals of fluid flow in porous media*. Online book.
- [32] Nauman, E. B., & Buffham, B. A. (1983). *Mixing in continuous flow systems*. John Wiley & Sons Inc.
- [33] Whitaker, S. (1999). *The method of volume averaging, theory and applications of transport in porous media*. Dordrecht: Kluwer Academic.
- [34] Reguera, D., & Rubi, J. M. (2001). Kinetic equations for diffusion in the presence of entropic barriers. *Physical Review E*, 64(6), 061106.
- [35] Dagdug, L., & Pineda, I. (2012). Projection of two-dimensional diffusion in a curved midline and narrow varying width channel onto the longitudinal dimension. *The Journal of chemical physics*, 137(2), 024107.
- [36] Zeiser, T., Lammers, P., Klemm, E., Li, Y. W., Bernsdorf, J., & Brenner, G. (2001). CFD-calculation of flow, dispersion and reaction in a catalyst filled tube by the lattice Boltzmann method. *Chemical Engineering Science*, 56(4), 1697-1704.
- [37] Van Baten, J. M., Ellenberger, J., & Krishna, R. (2001). Radial and axial dispersion of the liquid phase within a KATAPAK-S[®] structure: experiments vs. CFD simulations. *Chemical Engineering Science*, 56(3), 813-821.
- [38] Borodin, A. N., & Salminen, P. (2012). *Handbook of Brownian motion-facts and formulae*. Birkhäuser.
- [39] Einstein, A. L. B. E. R. T. (1956). *Investigations on the Theory of Brownian Motion*. Reprint of the 1st English edition (1926).
- [40] Lemons, D. S., & Gythiel, A. (1997). Paul Langevin's 1908 paper "on the theory of Brownian motion" ["Sur la théorie du mouvement brownien", *CR Acad. Sci.(Paris)* 146, 530-533 (1908)]. *American Journal of Physics*, 65(11), 1079-1081.

-
- [41] Missen, R. W., Mims, C. A., & Saville, B. A. (1999). Introduction to chemical reaction engineering and kinetics. J. Wiley.
- [42] Fick, A. (1855). Ueber diffusion. *Annalen der Physik*, 170(1), 59-86.
- [43] Haberman, R. (2012). Applied partial differential equations with Fourier series and boundary value problems. Pearson Higher Ed.
- [44] Haw, M. D. (2002). Colloidal suspensions, Brownian motion, molecular reality: a short history. *Journal of physics: condensed matter*, 14(33), 7769.
- [45] Sauer, T. (2012). Numerical Analysis. 2nd. Pearson.
- [46] Burden, R. L., & Faires, J. D. (2011). Numerical analysis. 9th. Brooks/Cole Cengage Learning.
- [47] Niederreiter, H. (1978). Quasi-Monte Carlo methods and pseudo-random numbers. *Bulletin of the American Mathematical Society*, 84(6), 957-1041.
- [48] Park, S. K., & Miller, K. W. (1988). Random number generators: good ones are hard to find. *Communications of the ACM*, 31(10), 1192-1201.
- [49] Marsaglia, G., & Tsang, W. W. (2000). The ziggurat method for generating random variables. *Journal of statistical software*, 5(8), 1-7.
- [50] Rincón, L. (2006). Introducción a las ecuaciones diferenciales estocásticas. UNAM. México.
- [51] Simpson, M. M., & Janna, W. S. (2008, January). Newtonian and Non-Newtonian Fluids: Velocity Profiles, Viscosity Data, and Laminar Flow Friction Factor Equations for Flow in a Circular Duct. In ASME 2008 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (pp. 173-180). American Society of Mechanical Engineers.
- [52] Berkowitz, B., Cortis, A., Dror, I., & Scher, H. (2009). Laboratory experiments on dispersive transport across interfaces: The role of flow direction. *Water resources research*, 45(2).

- [53] Alvarez-Ramirez, J., Valdes-Parada, F. J., Rodriguez, E., Dagdug, L., & Inzunza, L. (2014). Asymmetric transport of passive tracers across heterogeneous porous media. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 413, 544-553.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00121

Matrícula: 2153805266

ANÁLISIS DE TRANSPORTE DE
PARTÍCULAS EN MEDIOS POROSOS
Y CANALES CON DISPERSIÓN
MEDIANTE SIMULACIÓN BROWNIANA

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 13 del mes de febrero del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. LEONARDO DAGDUG LIMA
DRA. GABRIELA AVILA DE LA ROSA
DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ



FILIBERTO MARTINEZ MARTINEZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: FILIBERTO MARTINEZ MARTINEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

aprobar

REVISÓ

LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. LEONARDO DAGDUG LIMA

VOCAL

DRA. GABRIELA AVILA DE LA ROSA

SECRETARIO

DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ