

Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Difusión Asimétrica en Sistemas Confinados

**Tesis que presenta:**

Levy Noé Inzunza Camacho

**Para obtener el grado de**

**Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)**

**Asesor:**

Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez

Jurado Calificador

Presidente	Dr. Guillermo Fernández Anaya	Universidad Iberoamericana
Secretario	Dr. Francisco José Valdés Parada	UAM-I
Vocal	Dr. Inti Pineda Calderon	UAM-I

México D.F. jueves 28 de Agosto de 2014



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00093

Matrícula: 2123803101

DIFUSION ASIMETRICA EN SISTEMAS CONFINADOS

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 28 del mes de agosto del año 2014 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. GUILLERMO FERNANDEZ ANAYA  
DR. INTI PINEDA CALDERON  
DR. FRANCISCO JOSE VALDES PARADA

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: LEVY NOE INZUNZA CAMACHO



LEVY NOE INZUNZA CAMACHO  
ALUMNO

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 CESAR 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. GUILLERMO FERNANDEZ ANAYA

VOCAL

DR. INTI PINEDA CALDERON

SECRETARIO

DR. FRANCISCO JOSE VALDES PARADA

# Agradecimientos

Al posgrado en Ciencias (Ingeniería Química).

Al Dr. José Alvarez y al Dr. Leonardo Dagdug por sus enseñanzas durante la realización del trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría, número de becario: 283242.

A los miembros del jurado, por la revisión de esta tesis y sus valiosas contribuciones para mejorarla.

# Introducción

La difusión en sistemas confinados y medios porosos es un fenómeno común en la naturaleza, tanto en problemas de índole básico como práctico. Su estudio relaciona distintas disciplinas, es por ello la pertinencia de esta tesis. Este trabajo se une a los varios esfuerzos que se han realizado por tratar de comprender y cuantificar algunos aspectos importantes de la difusión en canales y medios porosos mediante simulaciones de dinámica Browniana y herramientas analíticas.

- En el capítulo uno llamado generalidades se hace un breve recuento histórico acerca de la difusión, así como de su importancia en sistemas microscópicos. Se revisa el problema de difusión en un canal cónico mediante la ecuación de Fick Jacobs. Después, se abordan tres problemas distribuidos en tres capítulos como se enlistan a continuación.
- En el capítulo dos se estudia el problema de difusión de partículas Brownianas pasivas en un canal asimétrico (aquel que tiene una línea media distinta de cero) tipo serpentina en donde se observan asimetrías en los flujos de partículas es decir, que las partículas se mueven en una dirección en mayor cantidad que en la dirección opuesta, se hizo un comparación teórica de los tiempos de primer arribo mediante la ecuación de Kalinay Kalinay [1].
- En el capítulo tres se aborda el problema en donde se tiene un fluido homogéneo (FH) y un medio poroso (MP) constituido por obstáculos con geometría circular no permeables y sin traslape. Para este caso se estudian los efectos de la interfase en el transporte por difusión, los resultados revelaron que el transporte por difusión es asimétrico, en donde las partículas migran más rápido del medio poroso al fluido homogéneo (FHMP) que en la dirección opuesta.
- En el capítulo cuatro se trata el problema de dos medios porosos: un medio fino y un medio grueso con obstáculos con geometría circular, no permeables. El motivo de este caso de estudio fue debido a resultados experimentales de trazadores Brownianos a través de columnas porosas que consisten de dos segmentos diferentes con perlas de vidrio y de igual porosidad (Berkowitz y col. [2]), los resultados revelaron que los trazadores

migran más rápido en la dirección del medio fino (MF) al medio grueso (MG) que en la dirección opuesta, basados en la ecuación de Fick-Jacobs se hizo una comparación usando el coeficiente de difusión de Reguera y Rubí [3] y tomando por analogía la porosidad como el ancho del canal se encontró un comportamiento similar a los datos de las simulaciones de dinámica Browniana.

# Índice general

<b>1. Generalidades</b>	<b>1</b>
1.1. Movimiento Browniano y difusión . . . . .	5
1.2. Aplicaciones de la difusión en sistemas confinados . . . . .	6
1.2.1. Zeolitas . . . . .	6
1.2.2. Nanotubos de carbono y nanoporos sintéticos . . . . .	8
1.2.3. Difusión a través de un disco: aplicación en reacciones químicas . . . . .	9
1.3. La ecuación de difusión . . . . .	11
1.4. Difusión en sistemas confinados . . . . .	12
1.5. Difusión en sistemas cuasi-unidimensionales . . . . .	13
1.6. Difusión: teoría microscópica y macroscópica . . . . .	14
1.6.1. Deducción de la ecuación de difusión . . . . .	16
1.6.2. Difusión: teoría macroscópica . . . . .	19
1.6.3. La ecuación de Fick-Jacobs . . . . .	21
1.6.4. Solución de la ecuación de Fick-Jacobs para un canal cónico . . . . .	22
1.6.5. Tiempo promedio de sobrevivencia o de primer arribo . . . . .	23
1.6.6. Tiempo promedio de sobrevivencia para un canal cónico . . . . .	26
1.7. Objetivos . . . . .	30
1.7.1. Objetivo General . . . . .	30
1.7.2. Objetivos particulares . . . . .	30
1.8. Artículos derivados de la tesis . . . . .	30
<b>2. Canal tipo serpentina</b>	<b>32</b>
2.1. Descripción del canal tipo serpentina . . . . .	33
2.2. Modelo . . . . .	35
2.3. Resultados . . . . .	36
2.4. Conclusiones . . . . .	46
<b>3. Difusión asimétrica a través de un fluido homogéneo a un medio poroso</b>	<b>47</b>
3.1. Métodos . . . . .	49

3.1.1. Descripción del sistema . . . . .	49
3.1.2. Simulación de trazadores Brownianos . . . . .	51
3.2. Resultados y discusiones . . . . .	52
3.3. Modelado macroscópico . . . . .	56
3.4. Conclusiones . . . . .	64
<b>4. Transporte difusivo asimétrico de trazadores pasivos a través de las inter- fases de medios porosos heterogéneos</b>	<b>65</b>
4.1. Descripción del sistema . . . . .	66
4.2. Resultados y discusiones . . . . .	68
4.3. Concentración de residencia . . . . .	68
4.4. Efecto de la longitud del canal . . . . .	72
4.5. Modelado macroscópico . . . . .	73
4.6. Predicciones usando la ecuación de Fick-Jacobs . . . . .	79
4.6.1. Efecto de una fuerza motriz constante . . . . .	80
4.6.2. Conclusiones . . . . .	81
<b>5. Conclusiones</b>	<b>82</b>
<b>6. Trabajo Futuro</b>	<b>84</b>
<b>A. Simulaciones numéricas</b>	<b>85</b>
A.1. Números pseudo aleatorios para las simulaciones de dinámicas Brownianas . . . . .	85
A.2. Generación de los desplazamientos de la partícula Browniana en una caminata aleatoria . . . . .	86
A.3. Cálculo del tiempo de escape o tiempo de primer arribo . . . . .	87
A.4. Cálculo del coeficiente de difusión . . . . .	87
<b>B. Solución de la ecuación de Fick-Jacobs</b>	<b>89</b>
B.1. Obtención de la ecuación de Fick-Jacobs a partir de argumentos heurísticos . . . . .	89
B.2. Deducción a partir de la ecuación de Smoluchowski . . . . .	92
<b>Bibliografía</b>	<b>94</b>

# Índice de figuras

1.1.	Al realizar repetidas veces la observación del movimiento de partículas Brownianas que inicialmente están en el mismo punto, se encontrará que al final del mismo intervalo se hallan a distancias distintas de su posición inicial. . . . .	3
1.2.	Desplazamiento cuadrático medio de la partícula Browniana como función del tiempo para un sistema sin confinamiento Eliezer [5]. . . . .	4
1.3.	Desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para un sistema en confinamiento. . . . .	4
1.4.	a) Fotografía de una zeolita. b) Zeolita vista con microscopía electrónica de barrido. c) Representación de los poros formados en el interior de una zeolita. d) Representación de la unidad mínima de una zeolita. Las imágenes se encuentran disponibles en Wikimedia commons. . . . .	7
1.5.	Esquema de dos posibles configuraciones que dan lugar a nanotubos de carbono. Las imagenes están disponibles en Wikipemedia commons. . . . .	8
1.6.	a) Difusión hacia un disco adsorbente de radio $a$ . b) Dibujo de Purcell y Berg [31] donde usaron la difusión hacia un disco como modelo para estudiar la unión de un ligando hacia su receptor ubicado en la superficie celular. . . . .	10
1.7.	En el $n - \text{ésimo}$ paso una partícula Brownianas puede ocupar la posición $j - 1$ (izquierda) o la posición $j + 1$ (derecha) y a continuación efectuar un salto (con probabilidad $b$ o $a$ respectivamente) para ocupar la posición contigua (centro), en el siguiente paso $n + 1$ . . . . .	16
1.8.	Tubo cilíndrico dividido por un plano imaginario en el origen. . . . .	19
1.9.	Tiempos de sobrevivencia normalizados de partículas Brownianas que se difunden a través de un canal conico. Los triangulos representan los datos obtenidos mediante simulaiciones computacionales. Las líneas corresponden a las Ecs. (1.64) y (1.65), usando tres modelos teóricos de difusión: Zwanzig (Zw), Reguera y Rubí (RR) y Fick-Jacobs (FJ). Figura tomada de Pineda y col. [47]. . . . .	29
2.1.	Esquema de los canales sinusoidales con desplazamiento vertical $\Delta_y$ y desplazamiento horizontal $\Delta_x$ . . . . .	34

2.2.	Geometría de canales sinusoidales para diferentes desplazamientos $\frac{\Delta_x}{L_x}$ . . . . .	34
2.3.	(a) Ancho del canal como función del eje horizontal $x$ , para un desplazamiento vertical $\Delta_y/L_x = 0.05$ . (b) Promedio del ancho del canal para la primera mitad y segunda mitad del canal como función del desplazamiento horizontal. . . . .	38
2.4.	Comparación entre el MFPT estimado por simulaciones numéricas de la ecuación de Langevin y predicciones teoricas de Kalinay dadas por la Ec. (2.4). . . . .	39
2.5.	Flujo de partículas para las direcciones izquierda a derecha y de derecha a izquierda a través de una celda unitaria, como función del desplazamiento horizontal $\frac{\Delta_x}{L_x}$ . . . . .	41
2.6.	(a) Flujo de partículas no direccional a través de una celda unitaria, como función del desplazamiento horizontal. (b) Flujo neto calculada como la diferencia de ambas direcciones. (c) Transporte asimétrico cuantificado como la relación entre las corrientes de izquierda a derecha y de derecha a izquierda. . . . .	43
2.7.	Propiedades de transporte para canales con desplazamiento vertical y diferentes valores de celdas unitarias. (a) Flujo de partículas no direccional para uno, dos y tres celdas unitarias. (b) Flujo de partículas neta calculada como la diferencia de corriente en ambas direcciones. (c) Transporte asimétrico calculado como la relación de corrientes entre transporte de izquierda a derecha y de derecha a izquierda. . . . .	44
2.8.	Comparación entre simulaciones numéricas descritas en la Figura 2.3.a y predicciones teóricas dada por Kalinay Ec.(2.4) con la estimación de la difusividad efectiva dada por Ec.(2.8). . . . .	45
3.1.	Esquema del sistema de transporte. El medio poroso es representado por los obstáculos circulares sin translope. . . . .	50
3.2.	Perfil para el transporte en las direcciones FHMP y FHMP. La curva de HFPM es la curva con menor pico y más amplio (mas disperso) que el perfil del transporte PMHF. . . . .	54
3.3.	Perfiles de la concentración promedio de trazadores relativa al fluido saturado $\langle c \rangle_f$ . . . . .	55
3.4.	Transporte asimétrico con respecto a la porosidad como es afectado por a) el numero de obstáculos, y b) Longitud axial del sistema. La asimetría es alta conforme la porosidad decrece. . . . .	55
3.5.	Estimación de las variaciones de la difusividad efectiva como función de la porosidad. . . . .	59
3.6.	Estimación de las variaciones espaciales de la porosidad en la vecindad de la interfase, obtenida para un promedio de $10^3$ configuraciones con $\varepsilon_f = 0.81$ . . . . .	61

3.7. Campo de velocidad inducido por la porosidad y las transiciones de la difusividad efectiva en la interfase. El perfil de velocidad corresponde a las variaciones de la porosidad de la Figura 3.6. . . . .	62
3.8. a) Curvas obtenidas de la simulación numérica del modelo macroscópico dada por la Ec. (3.6). b) Comparación entre las predicciones de la Ec. (3.6) y las simulaciones de trazadores Brownianos. . . . .	63
4.1. Descripción esquemática del transporte por difusión. El medio fino y grueso porosos tienen la misma porosidad. . . . .	67
4.2. Distribución de los tiempos de primer arribo para las direcciones FG y GF. a) $\varepsilon_f = 0.76, \frac{R_F}{L_x} = 0.1$ y $\frac{R_C}{L_x} = 0.12$ ; b) $\varepsilon_f = 0.68, \frac{R_F}{L_x} = 0.05, \frac{R_C}{L_x} = 0.81$ . Para los dos casos $N_{Tr} = 10,000$ y $N_{PM} = 1,000$ . . . . .	69
4.3. Perfiles de concentración de residencia para $\varepsilon_f = 0.68, \frac{R_f}{L_x} = 0.05, \frac{R_c}{L_x} = 0.1$ . El máximo localizado en la interface indica una acumulación de la fase en la vecindad de la interfase. . . . .	70
4.4. Efecto de la longitud del canal en el transporte asimétrico para dos valores diferentes de la porosidad. . . . .	72
4.5. Variación espacial de la porosidad para una porosidad nominal de $\varepsilon_f = 0.68$ y radios de obstáculos $\frac{R_f}{L_x} = 0.01, \frac{R_c}{L_x} = 0.04$ . El máximo en la interfase es causado por la transición el medio fino poroso al medio grueso poroso. . . . .	74
4.6. Perfiles de la concentración intrínseca $\langle c \rangle_f = \frac{\langle c \rangle}{\varepsilon_f}$ . Para ambas direcciones. Después de corregir por las variaciones de la porosidad, la concentración de residencia muestra un comportamiento monótono. . . . .	76
4.7. a) Curvas obtenidas para el modelo con $\frac{D_G}{D_F} = 1.05$ b) Difusión asimétrica en función de la relación de difusividades $\frac{D_G}{D_F}$ . . . . .	77
4.8. a) Difusividad efectiva en función del radio de los obstáculos para dos valores diferentes de la porosidad. La difusividad efectiva decrece a medida que el radio de los obstáculos decrece. b) Tortuosidad estimada del perfil de difusividad efectiva usando la expresión clásica $\frac{D_{ef}}{D_0} = \frac{\varepsilon_f}{\tau}$ . . . . .	78
4.9. Comparación entre simulaciones de trazadores Brownianos y predicciones obtenidas de la ecuación de Fick-Jacobs. . . . .	80
4.10. Transporte asimétrico como función de añadir una fuerza en la dirección del transporte difusivo. Aquí, $R_F = 0.02$ y $R_C = 0.0035$ . . . . .	81
B.1. Elemento diferencial de volumen de un canal de sección transversal, $A(x)$ , variable de longitud $L$ . . . . .	90

# Nomenclatura

$a, b$	probabilidad de salto de la partícula
$a^*$	radio del disco absorbente, $L$
$c(x, t)$	concentración lineal efectiva, $moles L^{-3}$
$\langle c \rangle$	concentración promedio, $molL^{-3}$
$\langle c \rangle_f$	concentración intrínseca, $molL^{-3}$
$d$	distancia de desplazamiento, $L$
$\mathbf{D}_{ef}$	tensor de difusión, $L^2t^{-1}$
$D_{ef}$	coeficiente de difusión efectivo, $L^2t^{-1}$
$D_F$	difusividad del medio fino, $L^2t^{-1}$
$D_G$	difusividad del medio grueso, $L^2t^{-1}$
$D_0$	coeficiente de difusión en el medio libre, $L^2t^{-1}$
$\mathbf{F}(x, y)$	fuerza externa, $MLt^{-2}$
$F(x)$	potencial de tipo entrópico, $MLt^{-2}$
$I$	corriente de partículas, $partículas t^{-1}$
$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$	flux de partículas, $mL^{-2}t^{-1}$
$j$	posición a la cual llega el caminate al azar
$k$	cantidad de partículas que llegan al disco por unidad de tiempo, $partículas t^{-1}$
$k_B$	constante de Boltzmann, $ML^2t^{-2}K^{-1}$
$l^*$	logitud crítica, $L$
$l_c$	longitud característica del medio, $L$
$L_x$	longitud horizontal del sistema de estudio, $L$
$L_y$	longitud vertical del sistema de estudio, $L$
$m$	masa de la partícula, $M$
$M_{ran}$	pares de números distribuidos uniformemente
$M_{ran}^{obs}$	obstáculos distribuidos uniformemente

---

$n$	número de pasos del caminante al azar
$N$	número de partículas
$N_C$	número de unidades de celda
$N_1$	número de partículas en el volumen $V_1$
$N_2$	número de partículas en el volumen $V_2$
$N_{conf}$	número de configuraciones del medio poroso
$N_{Sh}$	número de Sherwood, adimensional.
$N_x$	número de tiras verticales
$N_{obs}$	número de obstáculos
$N_{Tr}$	número de trazadores Brownianos
$p(j+1)$	probabilidad de estar en la posición $(j+1)$
$\mathbf{r}(x, y)$	vector de coordenadas
$r_x$	números distribuidos uniformemente en $x$
$r_y$	números distribuidos uniformemente en $y$
$R$	radio de los obstáculos, $L$
$R_F$	radio de los obstáculos del medio fino, $L$
$R_G$	radio de los obstáculos del medio grueso, $L$
$S$	probabilidad de sobrevivencia
$t$	tiempo, $t$
$\langle T \rangle$	tiempo medio de sobrevivencia, $t/partícula$
$T$	tiempo de primer arribo, $t/partícula$
$\langle T_{FHMP} \rangle$	tiempo de primer arribo del fluido homogéneo al medio poroso, $t/partícula$
$\langle T_{MPFH} \rangle$	tiempo de primer arribo del medio poroso al fluido homogéneo, $t/partícula$
$\langle T_{FG} \rangle$	tiempo de primer arribo del medio fino al medio grueso, $t/partícula$
$\langle T_{GF} \rangle$	tiempo de primer arribo del medio grueso al medio fino, $t/partícula$
$u$	velocidad del organismo, $Lt^{-1}$
$v$	velocidad, $Lt^{-1}$
$v^*$	termino de arrastre
$V$	volumen del recinto, $L^3$
$V_f$	volumen del fluido saturado, $L^3$
$V_1$	volumen en la sección 1 del tubo, $L^3$
$V_2$	volumen en la sección 2 del tubo, $L^3$
$w(x)$	ancho del canal, $L$
$\langle x_i^2(n) \rangle$	desplazamiento cuadrático medio, $L^2$
$x(n)$	desplazamiento de las partículas, $L$
$x_0$	posición inicial en la que inicia la caminata
$y_0$	línea media del canal

---

## Símbolos griegos

$\alpha$	asimetría
$\varepsilon_f$	porosidad
$\lambda$	longitud de paso medio de los trazadores Brownianos
$\xi$	función de correlación
$\tau$	tortuosidad
$\sigma$	desviación estandar del generado de números aleatorios Gaussiano
$\Delta x$	ancho de tiras verticales en el medio poroso, $L$
$\Delta_x$	desplazamiento horizontal para el canal tipo serpetina, $L$
$\Delta_y$	desplazamiento vertical para el canal tipo serpetina, $L$
$\Delta t$	tamaño del paso en la caminata aleatoria, $t$

# Capítulo 1

## Generalidades

La difusión es la migración de partículas de un soluto bajo la acción de múltiples choques aleatorios con las partículas de disolvente. Se puede apreciar el papel que desempeña la difusión en diversos eventos, por ejemplo, si tomamos un vaso con agua limpia y lo colocamos en reposo sobre una superficie sólida. Teniendo mucho cuidado de no agitar el líquido, ahora ponemos con mucho cuidado una gota de tinta en un punto de la superficie del agua. En el transcurso del tiempo se observará que la mancha azul que aparece en el punto donde se colocó la tinta se irá gradualmente dispersando por el agua dándole tintes azules a diferentes regiones del líquido. Si esperamos un tiempo suficientemente largo (algunas horas) el agua aparecerá uniformemente coloreada. A este proceso de las moléculas de agua en la tinta se le conoce como difusión. De manera natural otros mecanismos de transporte de materia como la convección, juegan un papel relevante; sin embargo, podemos estimar las condiciones en las cuales la difusión es el fenómeno que domina a través del número de Sherwood ( $N_{Sh}$ ), que da cuenta de la importancia del transporte por convección respecto al transporte por difusión, en términos de propiedades como la velocidad relativa entre el fluido y el organismo ( $u$ ), una longitud característica del medio  $l_c$  tomada en la dirección del movimiento, y el coeficiente de difusión para el sistema ( $D$ ) Vazquez [4].

$$N_{Sh} = \frac{ul_c}{D_0} \quad (1.1)$$

Si  $N_{Sh}$  es grande el transporte está regido por la convección. En general los coeficientes de difusión son pequeños (del orden de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s en aire y  $10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s en agua) y entonces el número de Sherwood suele estar ligado a valores grandes, por lo tanto para que la difusión sea el mecanismo que gobierne en el transporte de materia, el tamaño del organismo deber ser muy pequeño, o una velocidad relativa lenta, o ambos. Sin embargo, velocidades lentas no

se observan comúnmente. Si consideramos que la velocidad máxima de muchos organismos equivale a diez veces su tamaño por unidad de tiempo ( $u = 10l_c$ ), podríamos hacer el cálculo de un tamaño crítico ( $l_c^*$ ) para la cual la difusión y la convección están en equilibrio, es decir  $N_{Sh}$ ,

$$N_{Sh} = \frac{10 (l_c^*)}{D_0} \quad (1.2)$$

en el agua, ( $D_0 = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ), obtenemos  $l_c^* = 10^{-6} \text{ m}$ , y para las nanoestructuras de  $10^{-9} \text{ m}$ , al calcular  $N_{Sh}$  podemos apreciar que la difusión es el mecanismo de transporte que gobierna a esa escala. En muchos aspectos, estos fenómenos de transporte pueden ser considerados como diversas manifestaciones debidas a la geometría restringida donde se realiza la dinámica de partículas Brownianas en una o más dimensiones. Aparte del desarrollo experimental, el problema del transporte de partículas a través de estructuras confinadas que contienen aberturas estrechas y cuellos de botella ha llevado a esfuerzos teóricos para el estudio de la dinámica de difusión en estas geometrías. Los fenómenos que se describen en este trabajo ocurren por difusión; por lo tanto, dentro del sistema está un fluido, al cual se le denomina bulto, donde se encuentran las partículas suspendidas; se debe aclarar que en los sistemas que se van a estudiar la difusión no está acoplada a otros procesos.

Es necesario aclarar que para considerar que el transporte ocurre sólo por difusión, el tiempo debe ser grande, es decir; supóngase que en el instante inicial la partícula suspendida está en cierto punto, digamos  $A$  (véase la Figura 1.1a). Después de cierto tiempo  $t$ , la partícula se encontrará en el punto  $B$ , que está a una distancia  $d$  del punto inicial  $A$  (Eliezer [5]). Si se repite esta experiencia, resulta que la partícula en el mismo tiempo  $t$  no se encontrará ahora a una distancia  $d$  como antes, sino a otra distancia, digamos  $d_1$  Figura 1.1b. Si se vuelve a repetir la experiencia, en lugar de  $d_1$  se encontrará a otra distancia, digamos  $d_2$  Figura 1.1c, y así sucesivamente.

Se pueden tomar los cuadrados de estas distancias encontradas en una sucesión muy grande de experiencias y calcular el promedio de estos cuadrados. Se denotará este promedio como  $\langle d^2 \rangle$  y se llamará desplazamiento cuadrático medio. Einstein predijo que esta cantidad debe comportarse, según transcurre el tiempo, en la forma mostrada en la Figura 1.2.

Esta curva tiene dos secciones, la primera de ellas, que va de  $O$  a  $N$ , o sea entre un tiempo inicial y un tiempo  $\tau$ , es una parábola. Para tiempos mayores que  $\tau$ , la gráfica es una línea recta, que corresponde a la sección  $NM$ , a este tiempo. Algunas veces al intervalo de tiempo comprendido entre  $[0, \tau]$  se le llama régimen balístico, y al intervalo  $[\tau, t]$  donde  $\tau$  es el instante cuando la relación entre  $\langle d^2 \rangle$  y el tiempo es lineal, régimen subdifusivo, (Neusius y col. [6]). En mecánica se demuestra que el hecho de que la curva sea una parábola indica que en el intervalo entre  $O$  y  $\tau$  la partícula suspendida se comporta como una partícula libre. Esto se desprende del siguiente argumentó. Al colocar la partícula en el fluido, mientras no choque con ninguna de las partículas del fluido, se comportará como partícula libre, este proceso dura poco tiempo, es decir, si el radio de la partícula es del orden  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  m el tiempo ( $\tau$ ) es del orden de  $10^{-12}$  ps. Resulta de la hidrodinámica que un comportamiento rectilíneo de este tipo corresponde a la difusión de una partícula en el fluido. Einstein encontró además, que la inclinación de la recta depende de varias cantidades: la temperatura del fluido, su viscosidad, las dimensiones de la partícula y el número de Avogadro.

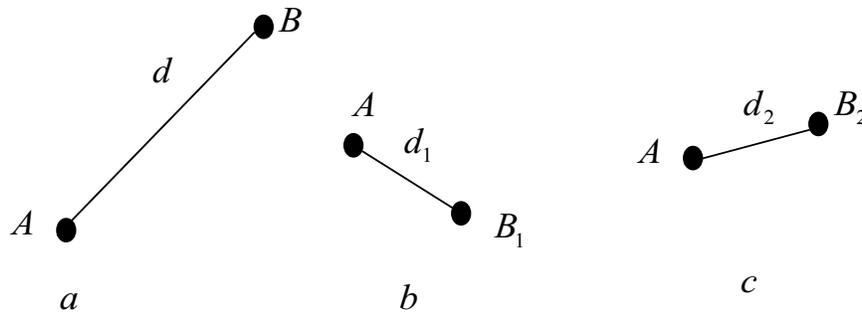


Figura 1.1: Al realizar repetidas veces la observación del movimiento de partículas Brownianas que inicialmente están en el mismo punto, se encontrará que al final del mismo intervalo se hallan a distancias distintas de su posición inicial.

Sin embargo, si el sistema donde ocurre el fenómeno posee fronteras o existen obstáculos en el medio, la relación entre  $\langle d^2 \rangle$  y el tiempo sigue siendo lineal solo que la constante de proporcionalidad ahora deja de ser la constante de difusión de bulto y toma un nuevo valor llamado coeficiente de difusión efectivo ( $D_{ef}$ ) que depende de la forma de la región de confinamiento y de las características de los obstáculos, además que cumple que  $D_{ef} < D_0$ , donde  $D_0$  es el coeficiente de difusión del medio libre (véase la Figura 1.3) (Berezhkovskii y Sutmann [7], Durand [8], Ciftci y Cakmak [9], Dagdug y col. [10], Berezhkovskii y Dagdug [11].)

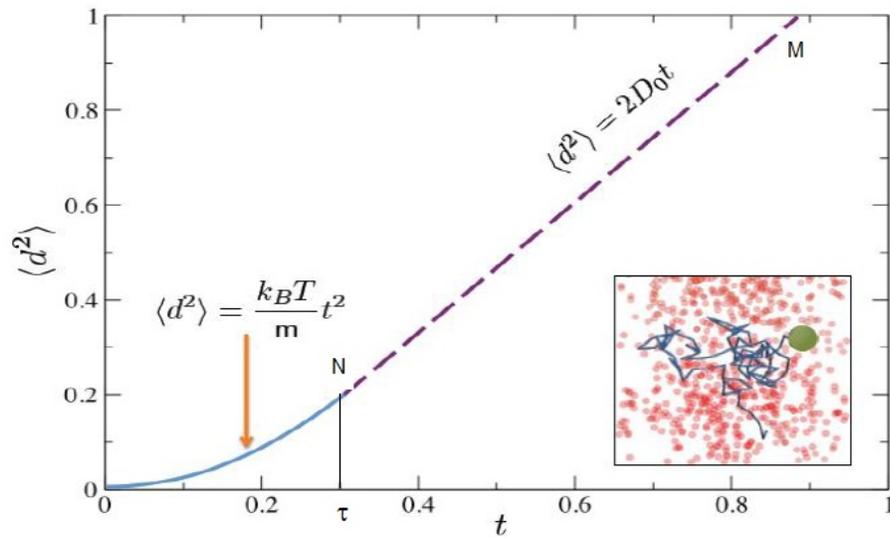


Figura 1.2: Desplazamiento cuadrático medio de la partícula Browniana como función del tiempo para un sistema sin confinamiento Eliezer [5].

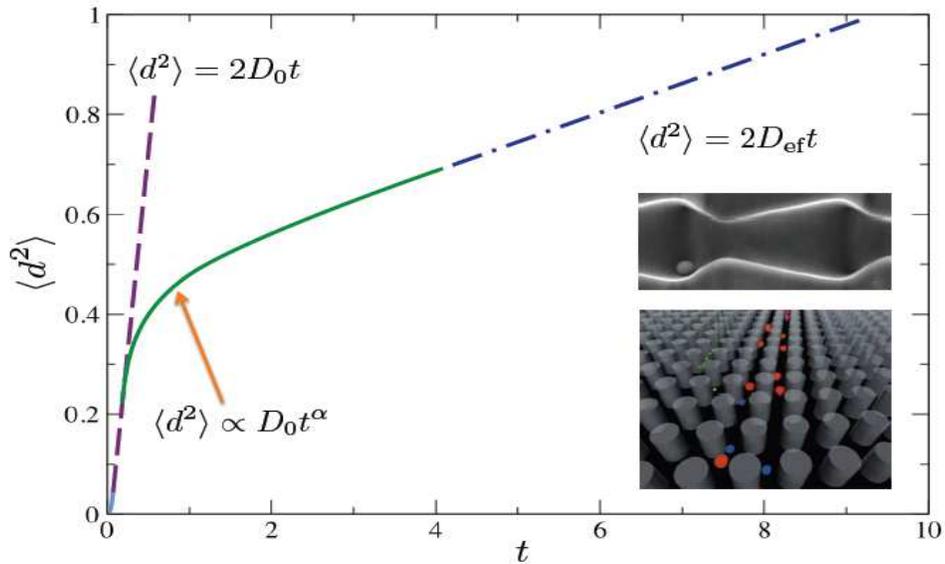


Figura 1.3: Desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para un sistema en confinamiento.

## 1.1. Movimiento Browniano y difusión

Probablemente la primera descripción cualitativa correcta del movimiento Browniano se puede encontrar en el poema *De Rerum Natura* (*Sobre la naturaleza de las cosas*), considerado el mejor poema didáctico jamás escrito del filósofo y poeta romano Titus Lucretius Carus (95-55 a. de C.) alrededor del año 60 a.C. Ahí se puede encontrar un pasaje en el cual se describe, con asombroso detalle para la época, cómo una partícula de polvo realizaba un movimiento azaroso y sin cesar debido a las colisiones de los átomos en el aire. Mucho tiempo después, en 1785, el fisiólogo holandés Jan Ingen-Housz observó el movimiento irregular de partículas de carbón en la superficie de alcohol con ayuda de un microscopio. En el año de 1828 el botánico inglés Robert Brown (1773-1858) observó que en una solución de agua el polen de cierta hierba (*Clarkia pulchella*) realizaba un movimiento continuo, muy accidentado, en zigzag. El orden de magnitud de la longitud lineal de estas partículas de polen variaba entre 5 y 6 micras. Brown apuntó lo siguiente:

*“Al examinar la forma de estas partículas inmersas en agua, vi muchas de ellas evidentemente en movimiento; éste consistía no solamente en un cambio de lugar en el fluido, manifestado por alteraciones en sus posiciones relativas, sino que también, con no poca frecuencia, por un cambio en la forma de la misma partícula. En algunos casos se veía a la partícula girar sobre su eje mayor. Estos movimientos eran tales que me convencieron, después de observaciones repetidas, de que no surgían de corrientes en el fluido, ni de su gradual evaporación, sino que pertenecían a la misma partícula”.*

En el mismo trabajo, Brown señalaba que otros investigadores, antes que él, ya habían notado este movimiento. En particular, menciona los trabajos de F.W. von Gleichen, realizados unos 60 años antes, y de J. T. Needham. Sin embargo, Brown fue el primero que hizo una investigación detallada del fenómeno. En primer lugar quiso saber cuál era la causa de que el polen se estuviera moviendo todo el tiempo. Como primera hipótesis de trabajo sugirió la posibilidad de que se debiera a que el polen tenía vida. En consecuencia, puso dentro de un recipiente con agua el polen de plantas que habían muerto cien años antes. Observó que este polen también realizaba el mismo tipo de movimiento. Brown relata su sorpresa de la forma siguiente: *“... me llamó la atención este hecho tan inesperado de aparente vitalidad retenida por estas moléculas tanto tiempo después de la muerte de la planta”.* Posteriormente, el mismo Brown volvió a repetir sus experimentos pero utilizando partículas de cuerpos inanimados, como minerales. Se dio cuenta que éstas realizaban el mismo movimiento. Más adelante repitió sus experiencias con humo, obteniendo el mismo resultado. Llegó de esta manera a la conclusión de que la partícula tuviera vida.

## 1.2. Aplicaciones de la difusión en sistemas confinados

El fenómeno de la difusión se puede llevar a cabo tanto en sistemas microscópico. Esta sección de aplicaciones ya que las nuevas tecnologías han permitido su diseño, caracterización y prueba para diversas tareas. Los sistemas que se han tomado para esta tesis son aquellos donde la difusión ocurre en regiones dentro de canales o poros.

En la presente sección se describe el caso de materiales naturales o sintetizados en laboratorio en los cuales su interior tienen forma de canal en donde se puede llevar a cabo el proceso de difusión. Como en el caso de las zeolitas se usan para la separación de macromoléculas, otro sistema en el cual la difusión unidimensional ocurre es el caso de los nanotubos de carbono que se han estado usando para la caracterización de propiedades de moléculas de interés.

### 1.2.1. Zeolitas

Las zeolitas son un gran conjunto de minerales cuya estructura es la de un sólido cristalino mesoporoso, (Kärger y col. [12], Kärger y Ruthven [13]) (véase la Figura 1.4). Existen zeolitas sintéticas y naturales, su composición química es de silicio, aluminio y oxígeno. Las unidades elementales que las forman tienen geometría tetraédrica de aluminosilicatos que se agrupan de cierta manera que van formando esqueletos que encierran cavidades de dimensiones moleculares de 0.8 a 1.0 nm (véase la Figura 1.4).

Estas subunidades pueden llegar a conformar estructuras con pequeñas aberturas disponibles que generalmente son ocupados por agua y algunos iones que pueden moverse fácilmente a través de ellas. Entonces, las zeolitas pueden llegar a tener grandes espacios en su interior de tal manera que forman canales. Dependiendo del tamaño de la abertura de los poros y de las especies que se transportan a través de ellas, la zeolita puede actuar como filtros, (Freyhardt y col. [14]), es decir, que cuando las moléculas de diferente tamaño entran en las zeolitas, algunas pueden quedar atrapadas dentro de las cavidades mientras que otras pueden moverse libremente a través de los canales de la zeolita. Debido a esta propiedad, las zeolitas se pueden usar para separar sustancias de bajo peso molecular, por ejemplo para separar iones de una solución acuosa como lo son sodio, potasio y calcio. El fenómeno ya mencionado era conocido hace bastante tiempo y se ha venido aprovechando con éxito en la industria en los procesos de deshidratación, además de que hoy en día ofrece nuevas aplicaciones de las zeolitas como agentes adsorbentes y en la fabricación de detergentes (Mann y Ozin [15]).

Otro de los usos de las zeolitas tiene que ver con la propiedad de que los cationes pueden migrar libremente desde el interior hacia el exterior de la estructura de la zeolita y viceversa. Si a su vez estos cationes fomentan o inhiben una reacción química, entonces puede ocurrir un proceso de catálisis en el interior de las cavidades de las zeolitas. Durante este proceso se llegan a intercambiar iones entre las moléculas del interior con las moléculas del

exterior, lo cual produce un cambio drástico en el  $pH$  del medio (Weitakmap y Puppe [16]). Esta propiedad de las zeolitas se explota principalmente en la industria petroquímica, en la separación selectiva de hidrocarburos, y en la desalación del agua de mar. Por tanto, debido a las aplicaciones de las zeolitas, es interesante estudiar las interacciones y demás propiedades de transporte de estos sistemas en cavidades irregulares. Por otro lado, los fenómenos de percolación, relacionados con el paso de fluidos a través de medios porosos, se pueden tratar como procesos de transporte a través de canales, siempre y cuando los intersticios por donde pasan las sustancias se encuentren perfectamente conectados librando los obstáculos del medio. La percolación es el fundamento de muchas técnicas de separación de sustancias, como la cromatografía, donde en función de lo que se desea separar corresponde a la elección de la fase móvil (un gas, un líquido como un solvente polar) y de la fase estacionaria (un líquido, una matriz porosa sólida como papel, gel o acetato de celulosa) que se usan.

El deseo de optimizar los procesos de separación de mezclas ha propiciado una intensa investigación en este campo (Okotore [17], Laachi y Dorfman [18], Nedelcu y Sommer [19]). Las técnicas de separación y purificación han sido cruciales en la identificación y caracterización de muchas sustancias de uso corriente en la industria farmacéutica, en la ingeniería de los alimentos, biotecnología y en la ciencia de los materiales.

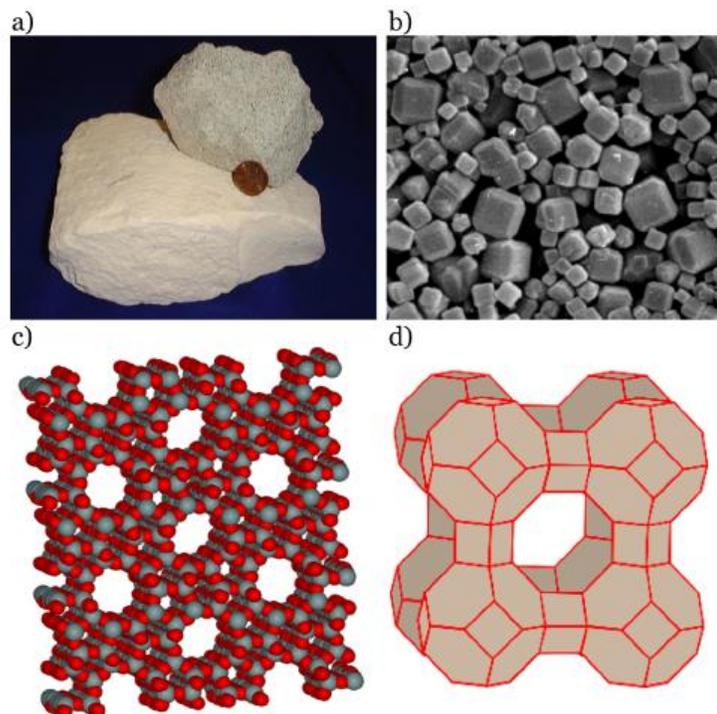


Figura 1.4: a) Fotografía de una zeolita. b) Zeolita vista con microscopía electrónica de barrido. c) Representación de los poros formados en el interior de una zeolita. d) Representación de la unidad mínima de una zeolita. Las imágenes se encuentran disponibles en Wikimedia commons.

### 1.2.2. Nanotubos de carbono y nanoporos sintéticos

Los nanotubos son una forma alotrópa del carbono. Su estructura se considera procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma, donde el grado y manera de enrollamiento determina su diámetro, (Iojima y col. [20]), (véase la Figura 1.5). Cuando los nanotubos de carbono son dopados con algunos elementos tales como nitrógeno, se ha visto que que llegan a tener propiedades adsorbentes, (Jiang y col. [21]). El transporte de partículas a través de los nanotubos de carbono es un tema que está siendo ampliamente explorado. Por ejemplo, el transporte rápido de agua en los nanotubos de carbono se ha atribuido al hecho de que la superficie de sus paredes es muy lisa y altamente hidrófoba, (Li y col. [22], Mutat y col. [23], Kannam y col. [24]). Entonces, las partículas de agua cruzan los nanotubos formando hileras, fenómeno que se ha demostrado mediante simulaciones de dinámica molecular y que se puede usar en la purificación del agua, (Kalra y col. [25], Verweij y col. [26]). Asimismo, la liberación controlada de sustancias dentro de nanotubos de carbono se perfila como uno de los temas de la nanotecnología debido a las grandes aplicaciones que tendrían estos dispositivos, en especial para el almacenamiento de sustancias químicas en el desarrollo de microbaterías y en la administración gradual de medicamentos (Hillaireau y Couvreur [27], Malam y col. [28], Huertas [29]).

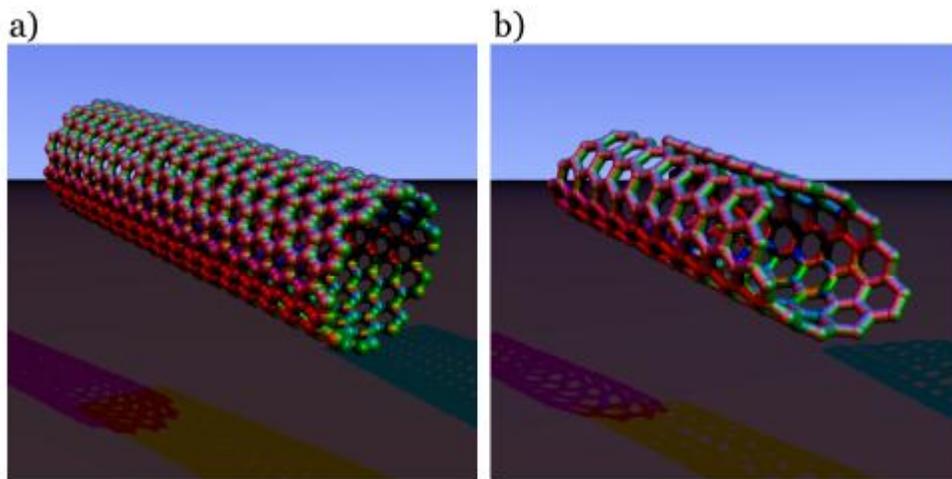


Figura 1.5: Esquema de dos posibles configuraciones que dan lugar a nanotubos de carbono. Las imágenes están disponibles en Wikimedia commons.

### 1.2.3. Difusión a través de un disco: aplicación en reacciones químicas

A la expresión que relaciona la corriente que pasa a través de un disco con su tamaño se le conoce como la fórmula de Hill, que está dada por

$$k = \frac{4a^*D_0}{V} \quad (1.3)$$

donde  $a^*$  es el radio del disco,  $V$  el volumen del recinto y  $k$  es el número de partículas que llegan al disco por unidad de tiempo y que se puede asociar con una constante de velocidad en una cinética de primer orden y  $D_0$  es el coeficiente de difusión del medio libre.

En química, se dice que una reacción sigue una cinética de primer orden cuando una sustancia  $A$  se transforma directamente en la sustancia  $B$  sin la formación de un producto intermedio.



Para este tipo de reacciones es bien sabido que si la constante de velocidad de la reacción hacia adelante es mucho mayor que la constante de velocidad hacia atrás el cambio de concentración de la especie  $A$  decae exponencialmente a medida que transcurre el tiempo. El usar estos resultados en el problema de difusión a través de un orificio es que las partículas que difunden dentro de una cavidad son, en el escenario de la química, análogas a las sustancias sin transformar, y una vez que son absorbidas por un pequeño orificio son análogas a la sustancia transformada. De esta manera, se tiene un sistema de dos estados mutuamente excluyentes donde es más probable que la partícula se encuentre en la cavidad a que haya sido absorbida por el disco. Lo último concuerda, en el contexto de las reacciones químicas, con la suposición de que las constantes de velocidad son diferentes; específicamente, que la reacción en una dirección es más viable que en la dirección opuesta.

En 1975 Hill usó la Ec.(1.3) para modelar el proceso de asociación de un ligando con una proteína controlado por difusión (Hill [30]). En 1977, Berg y Purcel [31] emplearon la misma fórmula para estudiar la difusión de ligandos hacia receptores ubicados en una esfera que emulaba a una célula. Los receptores fueron modelados como parches en forma de pequeños círculos. Un tratamiento más moderno de este problema se puede encontrar en Zwanzig y Szabo [32], Dudko y col. [33], donde se consideraron parches adsorbentes de formas más generales.

Este tipo de problemas motivaron al estudio del escape a través orificios de tamaño pequeño, pues el inverso de  $k$  es el tiempo medio de sobrevivencia,  $\tau$ , de las partículas en la región de volumen  $V$ ;  $\tau = k^{-1}$ . El estudio del tiempo de escape de una región a través de un pequeño orificio o un dominio estrecho sigue siendo un problema sujeto de estudio hoy en día.

Por último la fórmula de Hill ha sido la protagonista para modelar el problema de difusión de partículas entre dos reservorios de forma arbitraria conectadas por medio de un tubo.

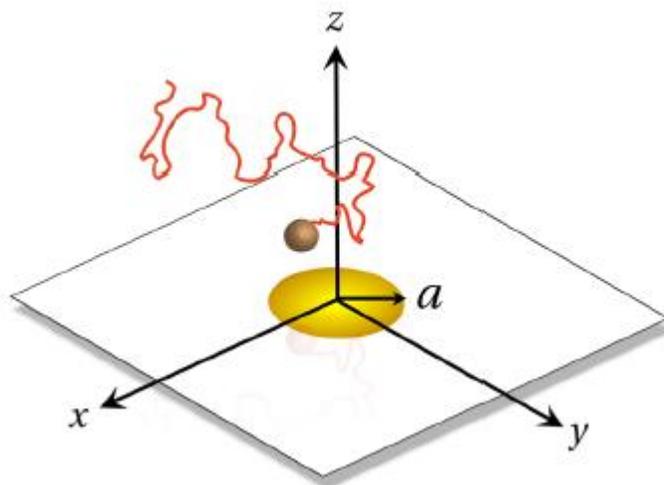


Figura 1.6: a) Difusión hacia un disco adsorbente de radio  $a$ . b) Dibujo de Purcell y Berg [31] donde usaron la difusión hacia un disco como modelo para estudiar la unión de un ligando hacia su receptor ubicado en la superficie celular.

### 1.3. La ecuación de difusión

La palabra difusión se deriva del latín *diffundere* y se emplea para describir la dispersión de una sustancia a través de otra o en ella misma. En la actualidad se sabe que la difusión es causada por el movimiento Browniano de los átomos o moléculas. La difusión de gases en gases (de diferentes especies moleculares) fue estudiada exhaustivamente por el químico escocés Thomas Graham (1805-1869). En 1829 publicó una memoria sobre la difusión gaseosa en la cual enunció su famosa ley : “*la rapidez de difusión de una gas en otro es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de sus densidades*”. Esta ley fue cuidadosamente verificada por Graham midiendo experimentalmente la rapidez de difusión de varios gases como el hidrógeno ( $H_2$ ), el metano ( $CH_4$ ), el nitrógeno ( $N_2$ ), el bióxido de carbono ( $CO_2$ ) y el oxígeno ( $O_2$ ) en aire. Más tarde, en 1855 el médico alemán Adolfo Fick mostró que si la concentración de la sustancia que se difunde varía con la distancia en forma tal que el equilibrio del sistema no se perturbe fuertemente, el flujo de la sustancia que se difunde es proporcional a dicha variación en la concentración (Fick [34]). Al coeficiente de proporcionalidad se le llama coeficiente de difusión. En 1855 Fick logró plantear los resultados de los experimentos de Graham cuantitativamente. Postuló que el flux de sal ( $J$ ), es proporcional a una diferencia de concentraciones,  $c$ , por lo que se tiene la primera ley de Fick como

$$J = -D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.5)$$

aplicando la conservación de la masa, y por analogía de la ecuación de Fourier para transferencia de energía, Fick dedujo lo que hoy en día se conoce como la segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.6)$$

Sin embargo, en su trabajo *Theorie analytique du chaleur* Fourier J. [35], consideró los cambios de área infinitesimales de cuerpos (cilindro sólido, esfera sólida). Fourier [35], de forma similar Fick en su modelo incluyó el área transversal del recipiente,  $w$ .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{w} \frac{dw}{dx} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1.7)$$

Por otro lado, Fick [34] planteó correctamente la primera aproximación, para el estudio de la difusión en sistemas de ancho variable, como un problema de una sola dimensión.

## 1.4. Difusión en sistemas confinados

Una vez que se estableció la base molecular del movimiento Browniano y de la difusión, las leyes de Fick dejaron de ser ecuaciones empíricas y pasaron a ser ecuaciones generales que podían describir la concentración de las partículas en un instante y lugar determinados como una consecuencia de la naturaleza atómica de la materia. Sin embargo, para encontrar la solución de la ecuación de difusión se necesita una condición inicial y condiciones a la frontera.

El primer tratamiento para resolver la ecuación de difusión, se encuentra en el trabajo de Fourier 1822 desde el punto de vista de transferencia de calor. Desde entonces se sabe que la ecuación de difusión en estado estacionario, aparece en hidrodinámica, electrostática como la ecuación de Laplace. Muchos matemáticos importantes notaron la relevancia de las condiciones de frontera para encontrar una solución analítica (Kline [36]) de la ecuación de Laplace. Se sabe que la ecuación de difusión no puede resolverse analíticamente para cualquier condición inicial y condiciones de frontera que no sean simples.

Por otro lado, la difusión en medios porosos, es un problema de confinamiento en el cual las condiciones de frontera del sistema donde las partículas se pueden difundir son complicadas, por ello desde el siglo XIX se han elaborado teorías efectivas. Uno de los trabajos pioneros fue el de H. Darcy (1803-1858), por mencionar el más famoso (Brown [37]). En el siglo XX se aplicó a los medios porosos la teoría de percolación, que fue desarrollada por Paul J. Flory (1910-1985) y Walter H. Stockmayer (1914-2004) alrededor de los años 1940 y fue profusamente cultivada posteriormente, e incluso, llegó a usarse para estudiar la dinámica de los polímeros (Flory [38]). Al respecto también podemos citar los recientes trabajos de Daniel ben-Avraham que trata sobre la difusión en medios desordenados y fractales, (ben-Avraham y Havlin [39]), aunque la literatura actual sobre este tema es muy abundante. Finalmente vamos a que en el 2012 se demostró que este tipo de problemas, y en particular el problema de la difusión en presencia de obstáculos, puede estudiarse como problemas de difusión en canales (Berezhkovskii y col. [40]), es por ello la importancia del presente trabajo, ya que este punto de vista (puede que nos dirija hacia interesantes investigaciones) Ghosh y col. [41], Dagdug y col. [42].

## 1.5. Difusión en sistemas cuasi-unidimensionales

La difusión en sistemas confinados de geometrías irregulares, se ha estudiado por medio de métodos numéricos (Klafter y Drake [43]). Sin embargo, un modelo teórico con bases sólidas, de tal manera que permita simplificar el problema y así obtener expresiones analíticas, se ha puesto en auge en los últimos años. La investigación consiste en simplificar estos sistemas mediante una reducción efectiva; es decir, tratar de encontrar una ecuación de evolución que dependa de cantidades unidimensionales, sin perder la esencia del problema original. Jacobs [44] fue quien obtuvo un primer resultado notable bajo la línea de reducción dimensional efectiva, de manera heurística

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \left[ \frac{\partial}{\partial x} w(x) \left\{ \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \frac{1}{w(x)} \right\} \right] \quad (1.8)$$

donde  $c(x, t)$  es la concentración lineal efectiva de las partículas y  $w(x)$  es la sección transversal de un canal. La Ec. (1.8) es, en esencia, la misma que dedujo Fick [Ec. (1.7)], sin embargo, Jacobs en su texto da el modo de demostrarla, y la pone bajo el tema de difusión en una dimensión en sistemas con fronteras abiertas (canales). Zwanzig [45] dedujo formalmente la expresión (1.8) usando la ecuación de Smoluchowski, además Zwanzig en su trabajo introdujo el concepto de barrea entrópica, asociada a la forma del canal. Por otra parte, Zwanzig dio un método para proyectar problemas de difusión en dos y tres dimensiones a un problema de una dimensión y con ello obtener correcciones a la ecuación de Fick-Jacobs, como un coeficiente de difusión efectivo que depende de la posición. Posteriormente, los coeficientes propuestos por Zwanzig no ajustaban del todo bien a las simulaciones numéricas. Kalinay y Percus [46] establecieron un método matemático con el cual obtuvieron expresiones que hoy en día son de las más exactas para sistemas confinados en canales simétricos, estas expresiones ajustan adecuadamente a las simulaciones computacionales de dinámicas Brownianas. En los últimos tres años se han propuesto coeficientes de difusión efectivos para canales asimétricos, es decir, aquellos cuya línea media es curva y tiene una sección transversal variable.

## 1.6. Difusión: teoría microscópica y macroscópica

Comencemos suponiendo que un número determinado de partículas Brownianas se encuentran en el origen de un sistema coordenado  $x = 0$  en un tiempo  $t$ , y después permitamos que las partículas sigan un camino azaroso, siguiendo las siguientes reglas (Leopoldo García-Colín y col. [47]).

1. Cada partícula da un paso hacia la izquierda o derecha de longitud  $\Delta x$  en un tiempo  $\Delta t$ . Por simplicidad, se supone que  $\Delta x$  y  $\Delta t$  son constantes; sin embargo, en la práctica estas cantidades dependerán de las características de la partícula, de la estructura del fluido y de la temperatura absoluta.

2. La probabilidad de dar un paso a la izquierda es igual a darlo a la derecha e igual a  $1/2$ . Este movimiento de partículas Brownianas se produce por el choque con las partículas del fluido, las cuales se encuentran en equilibrio, además la partícula Browniana no guarda memoria de lo que hizo en el paso anterior.

3. Las partículas no interactúan entre sí, cada partícula se mueve independientemente de las otras, esto se cumple a bajas densidades.

Consideremos un número  $N$  de partículas Brownianas. Denotaremos por  $x_i(n)$  por la posición de la  $i$ -ésima partícula después de  $n$  pasos. De acuerdo a la primera regla, la posición de la partícula en el paso diferirá con la anterior, en general esta diferencia se escribe como.

$$x_i(n) = x_i(n-1) \pm \Delta x \quad (1.9)$$

De acuerdo a las reglas 2) y 3), en promedio la mitad de las partículas después de un tiempo se moverán una distancia,  $\Delta x$  y la otra mitad  $-\Delta x$ . El desplazamiento promedio de las partículas después de  $n$  pasos  $\langle x(n) \rangle$ , se calcula de la siguiente manera.

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n) \quad (1.10)$$

sustituyendo la Ec. (1.9) en la Ec. (1.10) se obtiene.

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n-1) = \langle x(n-1) \rangle \quad (1.11)$$

Para el último resultado se debe tomar en cuenta que el promedio del segundo término en la Ec. (1.9) es cero. La Ec.(1.11) da cuenta que el valor promedio de la posición de las

partículas no cambia en pasos sucesivos. Este resultado indica que las partículas permanecerán distribuidas simétricamente respecto al origen todo el tiempo. Como consecuencia de esta propiedad se debe de buscar una forma para estimar el desplazamiento promedio de las partículas .

Un método apropiado de medir el desplazamiento promedio de las partículas consiste en tomar la raíz cuadrada del desplazamiento cuadrático medio  $\langle x^2(n) \rangle^{1/2}$  (Leopoldo García-Colín [47]).

Para calcular esta cantidad primero obtenemos el cuadrado de la Ec. (1.9) y la sustituimos en la Ec. (1.10).

$$\langle x_i^2(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i^2(n-1) \pm 2\Delta x x_i + \Delta x^2] \quad (1.12)$$

Y, dado que el promedio del segundo término en la Ec. (1.12) es cero, se tiene.

$$\langle x_i^2(n) \rangle = \langle x_i^2(n-1) \rangle + \Delta x^2 \quad (1.13)$$

Sustituyendo  $n = 1$  en la Ec. (1.13) encontramos que el promedio del desplazamiento cuadrático medio después de un tiempo  $\Delta t$  es  $\Delta x$  . Para  $n = 2$  es igual a

$$\langle x_i^2(1) \rangle + \Delta x = 2\Delta x^2$$

y para desplazamientos  $\langle x_i^2 \rangle = n\Delta x^2$ . Ahora como consecuencia de la regla 1) después de  $n$  pasos  $t = n\Delta t$  y como  $n = t/\Delta t$  por lo que se tiene .

$$\langle x_i^2 \rangle = \left( \frac{\Delta x^2}{\Delta t} \right) t \quad (1.14)$$

Se define el coeficiente de difusión como.

$$D = \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \quad (1.15)$$

Sustituyendo la Ec. (1.14) en la Ec. (1.15) obtenemos que

$$\langle x_i^2(t) \rangle = 2Dt \quad (1.16)$$

Por lo tanto, recorrer distancias cortas a la partícula Browniana le toma poco tiempo, mientras que recorrer distancias largas le toma tiempos muy grandes. De la Ec. (1.16) podemos calcular el tiempo que le toma a la partícula Browniana recorrer cierta distancia de la siguiente forma  $t = \langle x^2(t) \rangle / 2D$

### 1.6.1. Deducción de la ecuación de difusión

Consideremos una partícula Browniana a la que se restringe su movimiento a una sola rejilla de una dimensión, y ésta sólo puede dar un paso a los puntos vecinos. Además, supongamos que se cumplen las reglas 1) y 3) definidas anteriormente. No es necesario que se cumpla la regla 2) ya que estamos interesados en hacer una descripción más general. Denotemos la probabilidad de que la partícula vaya del punto  $j + 1$  al  $j$  por  $a$ , y la de ir del punto  $j - 1$  a  $j$  por  $b$ , donde  $a$  y  $b$  son constantes, además  $a + b = 1$ .

Llamemos  $p_n(j)$  a la probabilidad de que la partícula se encuentre en el punto  $j$  al  $n$ -ésimo paso, entonces esta probabilidad satisface la siguiente ecuación.

$$p_{n+1}(j) = ap_n(j+1) + bp_n(j-1) \quad (1.17)$$

La Ec. (1.17) nos dice que la partícula llegará al punto  $j$  en el paso  $n + 1$ , sí y sólo sí en el paso anterior la partícula estuvo en la posición  $j - 1$  o en  $j + 1$  que son los puntos vecinos de  $j$ . El primer término del lado derecho de la Ec. (1.17) se construye multiplicando la probabilidad de estar en el punto  $j + 1$ ,  $p_n(j + 1)$ , por la probabilidad de moverse a la izquierda  $a$ ; con el mismo razonamiento se obtiene el segundo término (véase la Figura 1.7). Para pasar del proceso de la rejilla, al límite continuo, es necesario pasar las variables discretas  $n$  y  $j$  a las variables continuas  $t$  y  $x$ . Para ello, supondremos que el tiempo que le toma a la partícula moverse en la rejilla de un punto a otro, y la distancia entre dos puntos, estarán dados por  $\Delta t$  y  $\Delta x$ , respectivamente, además  $t = n\Delta t$  y  $x = j\Delta x$ , estas relaciones nos permiten escribir Ec. (1.17) de la siguiente manera.

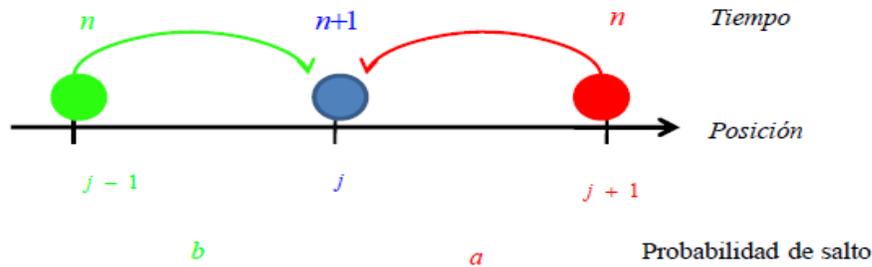


Figura 1.7: En el  $n$ -ésimo paso una partícula Brownianas puede ocupar la posición  $j - 1$  (izquierda) o la posición  $j + 1$  (derecha) y a continuación efectuar un salto (con probabilidad  $b$  o  $a$  respectivamente) para ocupar la posición contigua (centro), en el siguiente paso  $n + 1$ .

$$p(j\Delta x, (n+1)\Delta t) = ap((j+1)\Delta x, n\Delta t) + bp((j-1)\Delta x, n\Delta t) \quad (1.18)$$

$$p(x, t + \Delta t) = ap((x + \Delta x, t)) + bp((x - \Delta x, t)) \quad (1.19)$$

Para pasar al continuo se requiere que  $\Delta x$  y  $\Delta t$  tiendan a cero. Haciendo un desarrollo en series de Taylor de cada miembro de la Ec. (1.18) y la Ec. (1.19), alrededor de cero se tiene que.

$$p(x, t + \Delta t) \approx p(x, t) + \Delta t \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} \quad (1.20)$$

$$p(x \pm \Delta x, t) = p(x, t) \pm \Delta x \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{1}{2} \Delta x^2 \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} + \dots \quad (1.21)$$

Al sustituir las Ecs. (1.20) y (1.21) en la Ec. (1.18) y en la Ec. (1.19) se obtiene.

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = (a - b) \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\Delta t} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} + \dots \quad (1.22)$$

Al tomar el límite cuando  $\Delta x$  y  $\Delta t$  tienden a cero, cortando a segundo orden en las derivadas en  $x$  definiendo.

$$v^* \equiv - \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} (a - b) \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (1.23)$$

Con las definiciones dadas anteriormente podemos escribir Ec. (1.22) de la siguiente forma

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} - v^* \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} \quad (1.24)$$

que es la ecuación de difusión con arrastre; el arrastre está incluido en el segundo término de la derecha de la Ec. (1.24) y es consecuencia de tener una dirección preferencial en el movimiento. Como caso particular podemos hacer  $a = b$  y de la definición para el término de arrastre, se observa que es cero, y en este caso la Ec. (1.24) se convierte en la segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.25)$$

La solución de esta ecuación nos dice la probabilidad de encontrar a la partícula en cada posición a todo tiempo. Si se tiene una partícula Browniana que puede moverse en tres dimensiones siguiendo las mismas reglas descritas para una dimensión, la Ec. (1.25) en coordenadas rectangulares se convierte en

$$\frac{\partial p(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 p(\mathbf{r}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p(\mathbf{r}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p(\mathbf{r}, t)}{\partial z^2} \right] \quad (1.26)$$

donde

$$D = \lim_{\substack{\Delta \mathbf{r} \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{1}{6} \frac{\Delta \mathbf{r}^2}{\Delta t}$$

Para simplificar la notación se define el operador nabla

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

lo que nos permite escribir a la Ec. (1.26) como

$$\frac{\partial p(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 p(\mathbf{r}, t) \quad (1.27)$$

y se define la concentración como

$$c(\mathbf{r}, t) = p(\mathbf{r}, t) N \quad (1.28)$$

sustituyendo la Ec. (1.28) en la Ec. (1.27), se obtiene la ecuación de Fick en tres dimensiones para la concentración

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(\mathbf{r}, t) \quad (1.29)$$

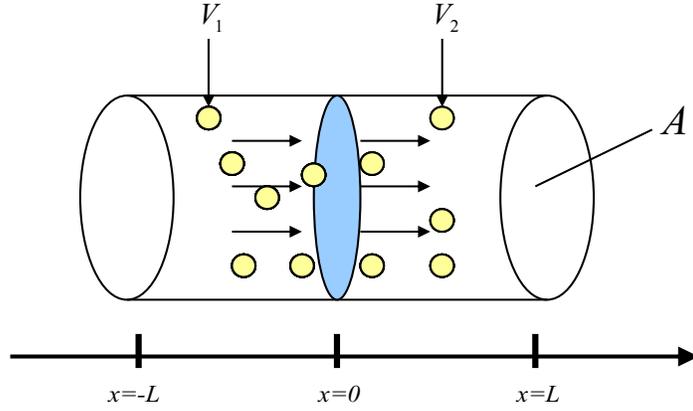


Figura 1.8: Tubo cilíndrico dividido por un plano imaginario en el origen.

### 1.6.2. Difusión: teoría macroscópica

La conservación de las partículas de una especie química se cumple bajo la ausencia de reacciones químicas considérese un tubo de longitud  $2L$  dividido por un plano imaginario, (Figura 1.8) supongamos que al tiempo  $t$  se tienen  $N_1$  partículas en el volumen  $V_1$  y  $N_2$  partículas en el volumen  $V_2$ . Después, en un tiempo  $t'$  se observan  $N_1'$  partículas en el volumen  $V_1$ , y  $N_2'$  partículas en el volumen  $V_2$ . Si la cantidad de partículas no es la misma para tiempos diferentes, entonces se concluye que se tiene un flujo de partículas entre ellos. El flux de partículas se define como el número de partículas que pasan por unidad de tiempo por unidad de área, el flux mide la pérdida de partículas en cada volumen (es decir también existe un flux a la inversa de  $V_2$  a  $V_1$  de partículas que se denota por  $J_2$ ).

$$J_1 = -\frac{N_1' - N_1}{A(t' - t)} = \frac{\Delta N_1}{A\Delta t} \quad (1.30)$$

Por la conservación de partículas se observa que  $J_2 = -J_1$ . Ahora multiplicamos la Ec. (1.30) arriba y abajo por  $\Delta x$ , se tiene.

$$J_1 = -\frac{\Delta x}{\Delta x} \frac{\Delta N_1}{A\Delta t} \quad (1.31)$$

Reagrupando la Ec. (1.31), se encuentra que

$$J_1 = -c(V, t) \frac{\Delta x}{\Delta t} = -vc(V, t) \quad (1.32)$$

donde  $v$  es la velocidad del flujo dad por la Ec. (1.22), la Ec. (1.32) da cuenta de que el flujo se puede encontrar al medir la velocidad de desplazamiento de la concentración. Recordando que la concentración es el número de partículas por unidad de volumen y su relación con  $N_i$ , donde  $N_i$  denota el número de partículas en el  $i$  –ésimo compartimiento esta dada por .

$$N_i = \int_V c(V, t) dV \quad (1.33)$$

donde  $i = 1, 2$ . El cambio de partículas en el tiempo por unidad de área, del compartimiento 1 está dado por,

$$J_1 = -\frac{1}{A} \frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} \int_V c(V, t) dV = -\frac{1}{A} \frac{d}{dt} \int_{-L}^0 Ac(V, t) dx = -\int_{-L}^0 \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} dx \quad (1.34)$$

donde en la Ec. (1.34) se ha supuesto simetría radial con respecto al eje de coordenadas  $y$  y  $z$ .

Sustituyendo la ecuación de difusión (Ec. (1.29)) en la Ec. (1.34), se obtiene que

$$J_1 = -D \int_{-L}^0 \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} dx = -D \left[ \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} - \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L} \right] \quad (1.35)$$

Considerando el flux a través de la pared  $x = -L$  es cero entonces

$$J_1 = -D \left( \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (1.36)$$

generalizando la Ec. (1.36) en tres dimensiones.

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -D \nabla C \quad (1.37)$$

A la Ec. (1.37) se le llama la primera ley de Fick, la Ec. (1.37) da cuenta de que el flux es proporcional al negativo del cambio de concentración, en otras palabras, el flujo siempre va de la mayor a la menor concentración. Aplicando la divergencia en la Ec. (1.37) para obtener

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -D \nabla^2 C(\mathbf{r}, t) \quad (1.38)$$

por lo tanto,

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \quad (1.39)$$

La Ec. (1.39) dice que el cambio de partículas dentro de una envoltura es igual a la divergencia del flujo, en donde la divergencia de un campo vectorial es una cantidad que mide en un punto del espacio el flujo que sale o que entra.

La corriente definida por  $I = AJ$  es sumamente importante para el estudio de la difusión y su relación con la concentración se puede encontrar de la Ec. (1.37) y es.

$$\mathbf{I} = -AD\nabla C \quad (1.40)$$

La importancia de la Ec. (1.40) se refleja en el número de partículas que cruzan el plano por unidad de tiempo.

### 1.6.3. La ecuación de Fick-Jacobs

La ecuación de Fick-Jacobs es una ecuación general que como caso particular recupera la ecuación de difusión sobre una línea cuando la sección transversal no cambia (véase el apéndice B). Además la ecuación de Fick-Jacobs tiene la ventaja que las condiciones de frontera se reducen a especificar los flujos de entrada y salida del sistema. Al resultado de Jacobs, obtenido tras una reducción dimensional, se le conoce en la actualidad como la ecuación de Fick-Jacobs. La virtud del tratamiento de Jacobs es que reduce el problema original a uno en una sola dimensión, lo que puede resultar conveniente y mucho más estable. Por trascendencia y utilidad de la ecuación de Fick-Jacobs, se ofrece dos maneras de deducirla (véase el apéndice B) una heurística debida a (Jacobs [44]) y otra formal debida a (Zwanzig [45]).

### 1.6.4. Solución de la ecuación de Fick-Jacobs para un canal cónico

En esta parte se da uno de los procedimientos para obtener la solución de la ecuación de Fick-Jacobs (para mas detalles sobre la deducción de la ecuación de Fick-Jacobs puede encontrarse en el apéndice B). Al tratarse de una ecuación en derivadas parciales para su solución se requiere de una condicional inicial y de condiciones a la frontera. En esta sección se recurre al método de transformada de Laplace, parte de las deducciones que se presentan se encuentran en Pineda y Dagdug [48]. La condición inicial que se usará es que al tiempo  $t = 0$  la partícula se encuentra dentro del canal en la posición  $x = x_0$ .

$$c(x, 0) = \delta(x - x_0) \quad (1.41)$$

Al desarrollar la ecuación de Fick-Jacobs [Ec. (B.5)] queda de la siguiente forma,

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = D_0 \left\{ c''(x, t) - \left( \frac{w'(x)}{w(x)} \right) c'(x, t) + \left( \frac{w'(x)^2}{w(x)^2} - \frac{w''(x)}{w(x)^2} \right) c(x, t) \right\} \quad (1.42)$$

Suponiedo, por simplicidad, que la constante de difusión en el canal es  $D_0$  y al tomar la transformada de Laplace de Ec. (1.42) resulta.

$$s\hat{c}(x, s) - \delta(x - x_0) = D_0 \left\{ \hat{c}''(x, s) - \left( \frac{w'(x)}{w(x)} \right) \hat{c}'(x, s) + \left( \frac{w'(x)^2}{w(x)^2} - \frac{w''(x)}{w(x)^2} \right) \hat{c}(x, s) \right\} \quad (1.43)$$

donde  $w'(x) = dw(x)/dx$  la misma notación se ha usado para  $\hat{c}'(x, s)$  y  $\hat{c}''(x, s)$ . Ahora se buscará la solución para la Ec. (1.43) en los intervalos  $0 \leq x < x_0$  y  $x_0 < x \leq L$ , para lo cual cumple  $\delta(x - x_0)$ . Aplicando el método de reducción de orden a la Ec. (1.43) con la siguiente sustitución  $\hat{c}'(x, s) = v(x, s)u(x)$ , donde el factor integrante está dado por

$$u(x) = e^{\left[ \frac{1}{2} \int \frac{w'}{w} dx \right]} = \sqrt{w(x)} \quad (1.44)$$

y aplicando la Ec. (1.44) en la Ec. (1.43) se obtiene la forma canónica dada por la siguiente expresión.

$$v''(x, s) + \left( \frac{1}{4} \frac{w'(x)^2}{w(x)^2} - \frac{1}{2} \frac{w''(x)}{w(x)^2} - \frac{s}{D_0} \right) v(x, s) = 0 \quad (1.45)$$

Como se aprecia en la Ec. (1.45), dependiendo de la forma de  $w(x)$  tendrá o no solución.

### 1.6.5. Tiempo promedio de sobrevivencia o de primer arribo

En muchas situaciones resolver la ecuación de difusión de manera analítica no es factible, además para el caso de aplicaciones se requiere saber el tiempo promedio en que las partículas que se difunden alcanzan cierto objetivos de interés. El problema del tiempo de primer arribo se abordan en (Szabo y col. [49], Agmon y Weiss [50]). En esta parte del trabajo se dedujo la ecuación para el tiempo de primer arribo dentro de una región con una constante de difusión  $D_0$  y confinada por paredes con condiciones que pueden ser absorbentes, totalmente reflejantes o combinación de estas últimas.

La probabilidad de que una partícula se encuentre en la posición  $x$  de una región de longitud  $L$  al tiempo  $t$  cuando inicialmente se encontraba en la posición  $x \in (0, L)$  se denota como  $p(x, t | x_0)$ . La región puede pensarse como un canal. Debido a que el desplazamiento cuadrático medio de una caminante al azar es igual a cero, se puede inferir que la posición de las partículas con respecto a un origen es simétrica. Además debe cumplirse la ecuación de difusión con derivada temporal respecto al punto de inicio  $x_0$  que puede ser arbitrario pero fijo, conocida como *ecuación hacia atrás*

$$\frac{\partial p(x, t | x_0)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 p(x, t | x_0)}{\partial x_0^2} \quad (1.46)$$

que es la llamada ecuación hacia atrás, en la que  $p(x, t | x_0)$  describe la probabilidad de encontrar a la partícula en la posición  $x$  al tiempo  $t$ , dado que inicialmente esta en  $x_0$ . La Ec. (1.46) se utiliza para calcular la probabilidad de sobrevivencia así como el tiempo promedio de sobrevivencia de una partícula en el medio.

Para calcular la probabilidad de sobrevivencia integramos la Ec. (1.46) con respecto a  $x$  en un intervalo que caracteriza la dimensión del sistema, por decir de 0 a  $L$ . Por lo que en el lado izquierdo de Ec. (1.46) tenemos que

$$\int_0^L \left( \frac{\partial p(x, t | x_0)}{\partial t} \right) dx = \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_0^L p(x, t | x_0) dx \right) = \frac{\partial S(t | x_0)}{\partial t} \quad (1.47)$$

donde

$$S(t | x_0) = \int_0^L p(x, t | x_0) dx \quad (1.48)$$

$S(t | x_0)$  es la probabilidad de sobrevivencia. Integrando en el lado derecho de la Ec. (1.46) tenemos que

$$D_0 \int_0^L \left( \frac{\partial^2 p(x, t | x_0)}{\partial x_0^2} \right) dx = D_0 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} \left( \int_0^L p(x, t | x_0) dx \right) = D_0 \frac{\partial^2 S(t | x_0)}{\partial x_0^2} \quad (1.49)$$

Introduciendo las Ecs. (1.49) y (1.47) en la Ec. (1.46) obtenemos la siguiente ecuación diferencial.

$$\frac{\partial S(t | x_0)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 S(t | x_0)}{\partial x_0^2} \quad (1.50)$$

Para obtener la ecuación diferencial que obedece el tiempo promedio de sobrevivencia integramos la Ec. (1.50) con respecto del tiempo.

$$\int_0^\infty \frac{\partial S(t | x_0)}{\partial t} dt = D_0 \int_0^\infty \frac{\partial^2 S(t | x_0)}{\partial x_0^2} dt \quad (1.51)$$

$$\int_0^\infty dS(t | x_0) = D_0 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} \left( \int_0^\infty S(t | x_0) dt \right) \quad (1.52)$$

La integral del lado derecho de la Ec. (1.52) es precisamente el tiempo de sobrevivencia, es decir, la probabilidad de sobrevivir en todo intervalo de tiempo, entonces

$$S(t | x_0)|_0^\infty = D_0 \frac{\partial^2 \langle \tau \rangle}{\partial x_0^2} \quad (1.53)$$

Para evaluar la Ec. (1.53) necesitamos saber los valores que toma  $S(t | x_0)$  al tiempo inicial y al tiempo  $t$ . Para el último caso la probabilidad es cero ya que la partícula encontrará la frontera absorbente en un tiempo finito y por definición la partícula se encuentra en el sistema al tiempo inicial, por lo tanto su probabilidad de sobrevivencia a  $t = 0$  es igual a 1. Sustituyendo estas condiciones en la Ec. (1.53) finalmente llegamos a

$$D_0 \frac{\partial^2 \langle \tau \rangle}{\partial x_0^2} = -1 \quad (1.54)$$

Resolviendo la Ec. (1.54) podemos determinar el tiempo medio de sobrevivencia de una partícula en un sistema. Generalizando la Ec. (1.54) a tres dimensiones obtenemos una ecua-

ción tipo Poisson.

$$\nabla^2 \tau(x_0) = -\frac{1}{D_0} \quad (1.55)$$

Para resolver las Ecs. (1.54) o (1.55) se imponen condiciones a la frontera en los extremos del canal, Zwanzig y Szabo [32]. Estas pueden ser paredes absorbentes, parcialmente absorbentes, reflejantes. A continuación se describen las condiciones de fronteras ya mencionadas para un sistema unidimensional.

Una frontera absorbente es aquella capaz de remover del sistema cualquier partícula que entre en contacto con ella, por lo que la concentración de partícula en la frontera, ubicada en  $x = f$ , es igual a cero a todo tiempo, entonces.

$$\tau(x_0) |_{x=f} = 0 \quad (1.56)$$

Una frontera reflejante es aquella en la que, al entrar en contacto con las partículas éstas sufren un cambio de dirección, es decir, el flujo de partículas a través de ellas es cero, por lo que.

$$\frac{\partial}{\partial x} \tau(x_0) |_{x=f} = 0 \quad (1.57)$$

Una frontera parcialmente absorbente es aquella que solo deja pasar un porcentaje de partículas del total que entra en contacto con ella. La eficiencia con la cual la frontera deja pasar a las partículas es una constante de proporcionalidad,  $\kappa$ , por lo que esta condición esta dada por.

$$\frac{\partial}{\partial x} \tau(x_0) |_{x=f} = \frac{\kappa}{D_0} \tau(x_0) \quad (1.58)$$

Como se aprecia las dos condiciones anteriores dadas por las Ecs. (1.56) y (1.57) son casos particulares de la Ec. (1.58), ya que se obtienen haciendo  $\kappa \rightarrow \infty$  y  $\kappa = 0$ , respectivamente.

Con estas fronteras pueden modelarse diferentes sistemas y emular diversas condiciones para después poder obtener el tiempo promedio de sobrevivencia o de primer arribo, dentro de una región. Se debe destacar que el tiempo característico puede determinarse empíricamente mediante simulaciones computacionales.

### 1.6.6. Tiempo promedio de sobrevivencia para un canal cónico

En un canal cónico como se muestra en la Figura B.1 se puede realizar una caminata de dos maneras, desde la región estrecha hacia la ensanchada o en dirección opuesta. Por la asimetría de la caminata se espera que el tiempo de sobrevivencia en cada una de estas direcciones sea diferente y refleje, la dependencia con la inclinación del cono. En vez de resolver la Ec. (1.54), se resolverá aquella relacionada con la ecuación de Fick-Jacobs.

$$\frac{1}{w(x_0)} \frac{\partial}{\partial x_0} w(x_0) \frac{\partial}{\partial x_0} \tau(x_0) = -1 \quad (1.59)$$

sujeta a ciertas condiciones de frontera conocidas. Para el canal cónico de longitud  $L$  vamos a fijar las condiciones siguientes en el caso cuando se lleva acabo la caminata desde la abertura menor hasta la mayor, que denotaremos por  $(n \rightarrow w)$ .

1. La partícula inicia su recorrido en la pared del canal, es decir,  $x_0 = 0$ , por lo tanto no tarda ningún tiempo en regresar a la posición inicial. En este caso se debe cumplir la siguiente condición.

$$\tau(x_0) |_{x_0=0} = 0 \quad (1.60)$$

2. Las partículas que han alcanzado la frontera ubicada en  $x = L$  tardarán un tiempo en regresar a la posición inicial  $x_0 = 0$  que equivale al tiempo de sobrevivencia de la partícula en el canal. Entonces, si las partículas recorren toda la longitud del canal, por definición, pasarán el mayor tiempo posible dentro del canal y  $\tau$  tendrá un máximo en  $x_0 = L$ , por lo tanto la segunda condición de frontera está dada por.

$$\frac{\partial}{\partial x_0} \tau(x_0) |_{x_0=L} = 0 \quad (1.61)$$

Si el recorrido se llevaba a cabo en el sentido opuesto, es decir de  $(w \rightarrow n)$ , de manera análoga al recorrido  $(n \rightarrow w)$  se tienen las siguientes condiciones de frontera.

$$\tau(x_0) |_{x_0=L} = 0 \quad (1.62)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_0} \tau(x_0) |_{x_0=L} = 0 \quad (1.63)$$

Entonces la solución de (1.59) con  $w(x) = \pi(1 + mx)^2$ ,  $m > 0$ , es

$$\tau(x_0) = A - \frac{B}{m(1 + mx)} - \frac{x_0}{3mD_0} - \frac{x_0^2}{6D_0} \quad (1.64)$$

donde las constantes  $A$  y  $B$  se determinan con las condiciones mencionadas arriba. Para el recorrido en la dirección ( $n \rightarrow w$ ), se encuentra que el tiempo medio de sobrevivencia en el canal cónico está dado por.

$$\tau_{(n \rightarrow w)}(x_0) = \frac{L^2(3 + mL)}{6D_0(1 + mL)} \quad (1.65)$$

En contraste, la solución para la dirección opuesta ( $w \rightarrow n$ ), se encuentra que.

$$\tau_{(w \rightarrow n)}(x_0) = \frac{L^2(3 + mL)}{6D_0} \quad (1.66)$$

Como era de esperarse, el tiempo de recorrido del canal depende de la pendiente del canal. Puede verse que el tiempo de primer arribo es mayor en la dirección que va de la abertura pequeña a la grande, ( $n \rightarrow w$ ), que en la dirección opuesta, ( $w \rightarrow n$ ). Lo anterior se debe a que la dirección ( $n \rightarrow w$ ) las partículas que difunden encuentran mayor restricción en las configuraciones posibles, lo que da sentido al concepto de barrera entrópica (Berezhkovskii y col. [51]).

Para el caso del canal cilíndrico, haciendo  $m = 0$ , los tiempos de primer arribo dentro del canal son los mismos independientemente de la dirección del recorrido.

$$\tau_{cil}(x_0) = \frac{L^2}{2D_0} \quad (1.67)$$

Para validar el rango de validez de la ecuación de Fick-Jacobs, Pineda y col. [52] realizaron simulaciones computacionales del tiempo promedio de sobrevivencia dentro de un canal cuando éste se recorre en las dos direcciones ya mencionadas. Pineda y col. [52] tomaron por conveniencia  $D_0 = 1$  y un tamaño de paso  $\Delta t = 10^{-4}$ , por lo que  $\sqrt{2D_0\Delta t} = \sqrt{2} \times 10^{-2} \ll 1$ . Los resultados se presentan en la Figura 1.9. Cuando se comparan los datos obtenidos con las predicciones de la ecuación de Fick-Jacobs puede notarse lo siguiente. Antes que nada, hay que resaltar que el transporte en cada una de las direcciones para el recorrido del cono es diferente, lo que revela la fuerte influencia de la barrera entrópica en el tiempo promedio de primer arribo. Para el recorrido en la dirección ( $n \rightarrow w$ ) existe una buena concordancia entre el modelo teórico y las simulaciones hasta valores de la pendiente de 0.2. En el caso del

recorrido en la dirección opuesta, ( $w \rightarrow n$ ), el ajuste del modelo teórico con las simulaciones puede considerarse bueno incluso hasta valores de la pendiente de 0.4; es decir, el rango de validez para esta dirección es casi el doble al de la dirección contraria. Sin embargo, mas allá de estos valores el modelo de Fick-Jacobs subestima los tiempos promedio de primer arribo. Como conclusión puede verse que el uso de la ecuación de Fick-Jacobs está justificado para canales cuya inclinación es menor que 0.2. Asimismo, en las dos graficas presentadas en la Figura 1.9 se han mostrado las predicciones de otros modelos teóricos que evidentemente tiene mayor rango de validez que la ecuación de Fick-Jacobs, es decir para el caso ( $w \rightarrow n$ ), la ecuación de Fick-Jacobs solo es válida hasta pendiente de 0.25.

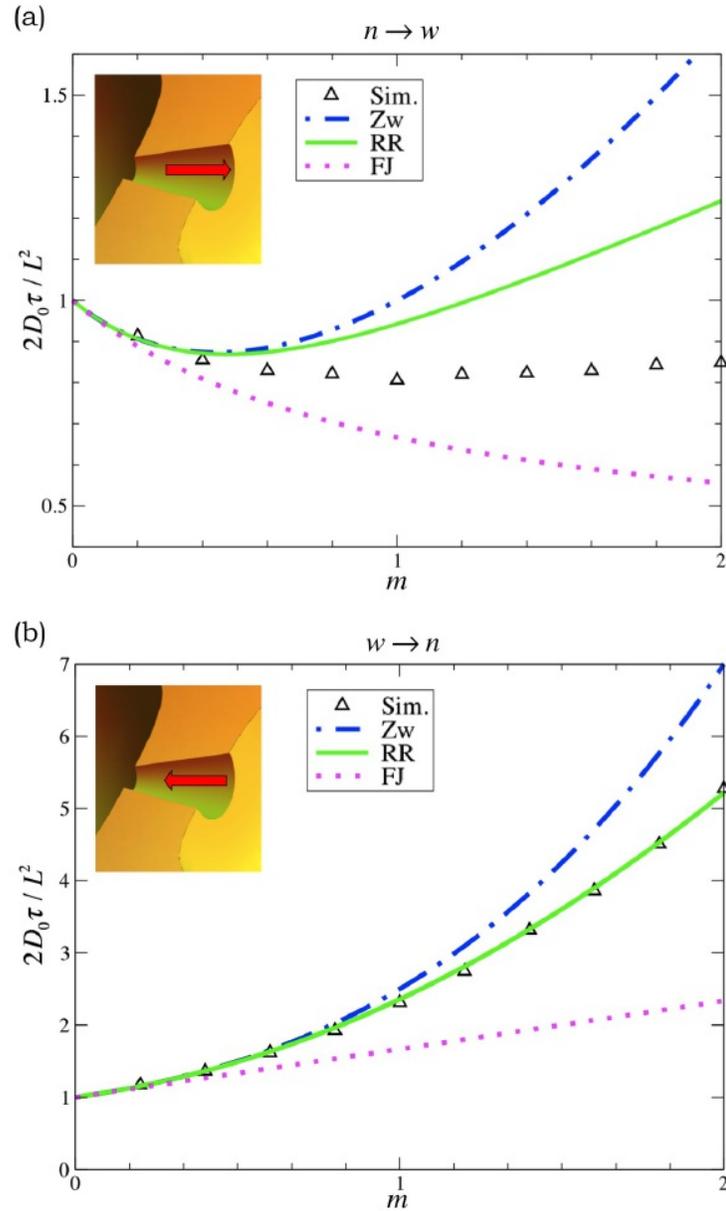


Figura 1.9: Tiempos de sobrevivencia normalizados de partículas Brownianas que se difunden a través de un canal conico. Los triángulos representan los datos obtenidos mediante simulaciones computacionales. Las líneas corresponden a las Ecs. (1.64) y (1.65), usando tres modelos teóricos de difusión: Zwanzig (Zw), Reguera y Rubí (RR) y Fick-Jacobs (FJ). Figura tomada de Pineda y col. [47].

## 1.7. Objetivos

### 1.7.1. Objetivo General

Evaluar las asimetrías en canales tipo serpentina y medios con obstáculos no permeables, a través del uso de simulaciones de dinámica Brownianas.

### 1.7.2. Objetivos particulares

- Comparar las simulaciones de caminatas aleatorias con la ecuación de Kalinay [1] para el canal tipo serpentina.
- Compara las simulaciones de dinámica Browniana de los medios porosos con un modelo macroscópico a través de la ecuación de Fick-Jacobs.

## 1.8. Artículos derivados de la tesis

Cada una de las partes de los resultados se basa en versiones modificadas de artículos publicados, aceptados o enviados para su revisión en revistas o congresos. La organización de los artículos es como sigue:

### Capítulo 1

Levy Inzunza, Leonardo Dagdug y José Álvarez (2013).

Difusión en presencia de obstáculos.

Presentado en el V Leopoldo García-Colín Mexican Meeting on Mathematical and Experimental Physics, México D.F.

### Capítulo 2

J. Alvarez Ramirez, L. Dagdug, L. Inzunza (2014).

Asymmetric Brownian transport in a family of corrugated two-dimensional channels.

Physica A, Aceptado.

### Capítulo 3

J. Alvarez Ramirez, L. Dagdug, L. Inzunza, E. Rodriguez (2014).

Asymmetrical diffusion across a porous medium-homogeneous fluid interphase.

Physica A, Aceptado.

## Capítulo 4

J. Alvarez Ramirez, F. J. Valdes-Parada, E. Rodriguez, L. Dagdug, L. Inzunza, (2014).  
Asymmetric transport of passive tracers across heterogeneous porous media.  
Physica A, Aceptado.

# Capítulo 2

## Canal tipo serpentina

En este caso de estudio nos enfocamos al estudio del transporte asimétrico de partículas Brownianas pasivas confinadas en canales estrechos periódicos tipo serpentina. Este tipo de canales son modelados como canales periódicos limitados por cuellos de botella (Hille [53]). Se ha mostrado que, bajo ciertas condiciones, los canales estrechos corrugados delimitados por paredes suaves pueden ser reducidos a canales cuasi unidimensionales (Daniel y Astruc[54], Corma [55]) la restricción para reducir el transporte de partículas a una dimensión, es que el cambio en el ancho del canal sea suave; sin embargo, en muchos casos esta suposición no se cumple. Diversos estudios teóricos y numéricos han reportado el transporte de partículas Brownianas en geometrías de canales estrechos. La rectificación en canales corrugados ha sido estudiada por Sheppard y Straks [56], Santini y col. [57] mostrando que, para una descripción mesoscopica de los fenómenos de transporte, se requiere de una generalización de la ley de Fick.

En años recientes se han estudiado canales asimétricos, es decir, aquellos cuya línea media no es constante, un limitado número de trabajos teóricos y numéricos están disponibles en la literatura. Estimaciones teóricas del coeficiente de difusión efectivo fueron reportadas recientemente (Burada y Talkner [58], Hänggi y Marchesoni [59], Ghosh y col. [60]) mostrando el rango de aplicación. Tales estimaciones fueron evaluadas numéricamente. Consideramos partículas Brownianas transportadas en dos dimensiones sobre canales estrechos periódicos con línea media curvilínea y variando el ancho del canal. Usando canales con geometría sinusoidal limitados por las paredes del canal, simulaciones numéricas de la ecuación de Langevin revelaron características interesantes sobre este tipo de canales formados por un número finito de celdas; es decir, la aparición de transporte asimétrico, esto es, que las partículas Brownianas son transportadas preferencialmente en una dirección que en la opuesta. En este capítulo se muestra numéricamente que el transporte asimétrico puede ser explicado por efectos combinados de mecanismos de transporte transitorio y la geometría asimétrica del canal.

## 2.1. Descripción del canal tipo serpiente

Consideramos partículas Brownianas sobreamortiguadas moviéndose en un canal periódico bidimensional, con línea media curvilínea y ancho estrecho variable, como se muestra en la Figura 2.1, donde las paredes superior e inferior son modeladas por funciones sinusoidales dada por

$$f_{arriba}(x) = \frac{1}{4} \left[ (L_y + \Delta_y) - (L_y - \Delta_y) \cos \left( \frac{2\pi(x - \Delta_x)}{L_x} \right) \right] \quad (2.1)$$

$$f_{abajo}(x) = -\frac{1}{4} \left[ (L_y + \Delta_y) - (L_y - \Delta_y) \cos \left( \frac{2\pi x}{L_x} \right) \right] \quad (2.2)$$

donde  $\Delta_x$  y  $\Delta_y$  corresponden al desplazamiento horizontal entre las paredes periódicas y la distancia mínima de la pared, respectivamente. El ancho del canal está dado por  $w(x) = f_{up}(x) - f_{low}(x)$ , y la línea media del canal es  $y_0(x) = \frac{(f_{arriba}(x) + f_{abajo}(x))}{2}$ . Cuando  $y_0(x) \rightarrow 0$  y  $\Delta_x \rightarrow 0$ , el canal que se forma corresponde a un canal simétrico.

Se hizo la variación del parámetro  $\Delta_x$  en el rango  $[0, 0.5]$ , dando canales tipo serpiente con línea media diferente de cero, como se muestra en la Figura 2.2. Para  $\Delta_x$  en el rango  $[0.5, 1.0]$ , los canales que resultan son imágenes especulares de los canales del rango  $[0, 0.5]$ . Por ello, es suficiente considerar la serie de canales obtenidos con el desplazamiento horizontal en el rango  $[0, 0.5]$ .

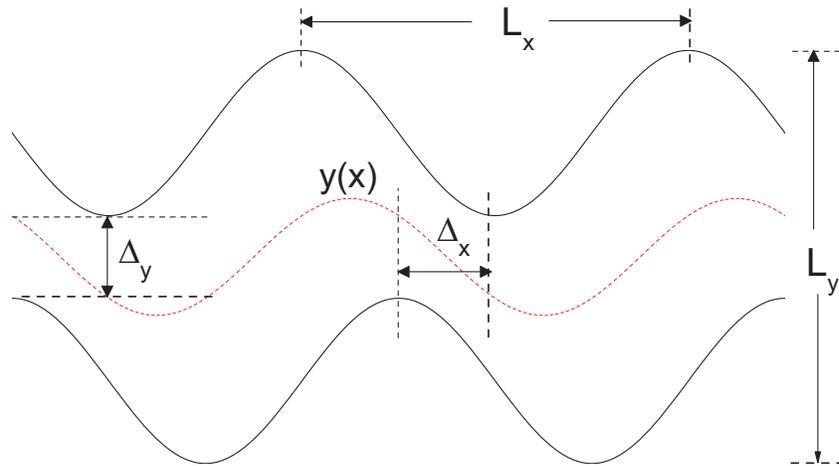


Figura 2.1: Esquema de los canales sinusoidales con desplazamiento vertical  $\Delta_y$  y desplazamiento horizontal  $\Delta_x$ .

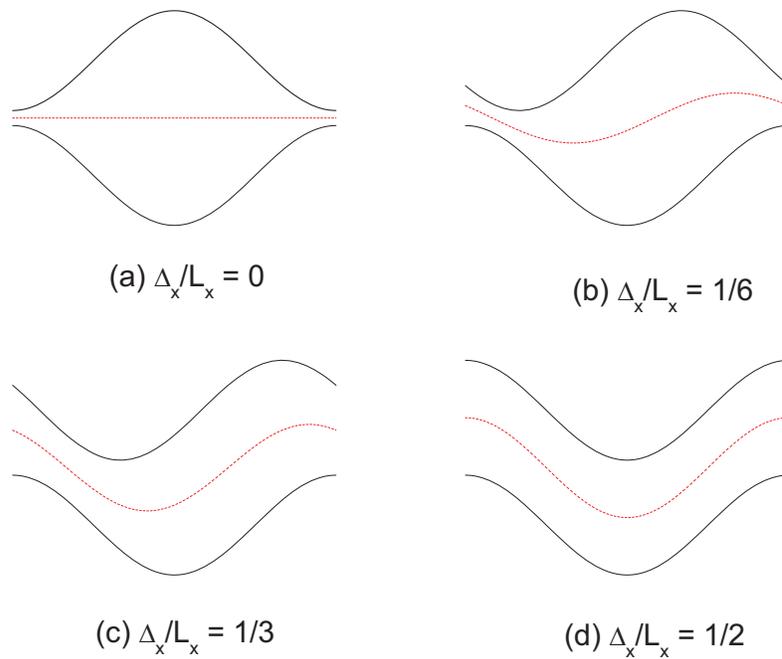


Figura 2.2: Geometría de canales sinusoidales para diferentes desplazamientos  $\frac{\Delta_x}{L_x}$ .

## 2.2. Modelo

Las partículas Brownianas son modeladas a través de la ecuación de Langevin en 2D (para más detalles sobre las simulaciones de dinámica Brownianas véase el apéndice A)

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \sqrt{2D_0}\boldsymbol{\xi}(t) \quad (2.3)$$

donde  $\mathbf{r}(x, y)$  es el vector de coordenadas y  $\boldsymbol{\xi}(t) = [\xi_x(t), \xi_y(t)]$ , tiene promedio cero, con ruido blanco Gaussiano con funciones de autocorrelación dadas por  $\langle \xi_i(t), \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij}\delta(t-t')$  con  $i, j = x, y$ . La Ec. (2.3) fue integrada numéricamente usando el algoritmo de Milstein (Kloeden y Platen [61]). Los promedios estocásticos se obtuvieron para un conjunto de  $10^5$  trayectorias con condiciones iniciales aleatorias.

Se fijaron los parámetros  $\Delta_y, L_x, L_y$  y se estimaron las propiedades de transporte para desplazamientos horizontales en el rango  $[0, 0.5]$ , ya que estamos interesados en evaluar los efectos de la línea media diferente de cero para el transporte de partículas Brownianas en la dirección  $x$ . Para cuantificar las propiedades de transporte se calculó el tiempo de escape denotado por  $T_{FP}$ , el cual es el tiempo requerido para que una partícula cruce el canal de un límite a otro del canal (véase Figura 2.1). El tiempo de escape se calculó mediante la colocación de la partícula en el límite izquierdo o derecho y permitiendo que la partícula se mueva hasta alcanzar el límite contrario del canal. De esta manera, se usaron como condiciones iniciales, que las partículas están distribuidas aleatoriamente en el límite izquierdo del canal ( $x = 0$ ) o en el límite derecho del canal ( $x = L_x$ ). Para cada partícula el tiempo en que se termina la caminata sucede cuando la partícula cruza el límite opuesto donde inició el recorrido. Se calculó el tiempo promedio de escape  $\langle T_{FP} \rangle$  para las  $10^5$  trayectorias, el inverso del tiempo de escape promedio, se define como flujo de partículas, es decir, el número de partículas que cruzan el canal desde un límite a otro del canal,  $J = \frac{1}{\langle T_{FP} \rangle}$ .

### 2.3. Resultados

En la secuencia, sin perder generalidad, se utilizaron las dimensiones ( $L_x = L_y$ ) con un paso de integración de  $10^{-5}$  en unidades de tiempo. La precisión de las simulaciones numéricas se evaluó contra las predicciones teóricas de Kalinay, para el tiempo promedio de primer arribo (MFPT) de canales asimétricos (Kalinay [1]). De esta manera, fijamos  $\Delta x = 0$  con el fin de obtener un canal simétrico (es decir, un canal con línea media recta). De acuerdo con el esquema de la Figura 2.1, la Ec.(2.19) del trabajo de Kalinay para el tiempo de primer arribo puede ser escrita como:

$$T_{MFPT} = \int_0^{L_x} \frac{\Omega(x)}{f(x) D_{ef}(x)} dx \quad (2.4)$$

La Ec.(2.4) se puede obtener a partir de la ecuación de Szabo-Zwanzig [32].

$$\frac{1}{w(x_0)} \frac{\partial}{\partial x_0} w(x_0) \frac{\partial}{\partial x_0} \tau(x_0) = -1 \quad (2.5)$$

donde  $f(x) = -\frac{1}{4} [(L_y + \Delta_y) - (L_y - \Delta_y) \cos(\frac{2\pi x}{L_x})]$  y  $\Omega(x) = \int_0^x f(x') dx'$ . La difusividad efectiva que depende de la posición para canales simétricos se puede tomar de la propuesta por (Reguera and Rubí [3], Kalinay y Percus [62]).

$$D_{ef}^{RR}(x) = \frac{D_0}{\left(1 + \frac{1}{4} f'(x)^2\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (2.6)$$

$$D_{ef}^{KP} = \frac{2D_0}{w'(x)} \operatorname{atan} \left[ \frac{1}{2} w'(x) \right] \quad (2.7)$$

Para resolver la integral de la Ec. (2.4) y la Ec. (2.7) se usó la regla de Simpson. La Figura 2.4 presenta el tiempo medio de primer arribo (MFPT) como función del desplazamiento vertical  $\frac{\Delta y}{L_x}$ . Las predicciones teóricas se comparan con simulaciones numéricas de la ecuación de Langevin (2.3). Como se aprecia en la Figura 2.4 existe una buena concordancia entre las predicciones obtenidas a partir de la predicción de Kalinay [Ec. (2.4)] y las simulaciones de dinámica Browniana. A medida que aumenta el ancho del canal, las partículas Brownianas encuentran menos obstrucciones del canal para moverse libremente antes de golpear con el límite de la salida. De esta manera, como se puede observar en la Figura 2.4, el MFPT disminuye monótonamente con el desplazamiento vertical. La validez de la simulación de dinámica Browniana se puede comprobar con el valor asintótico teórico para un canal sin obstrucciones. En tal caso, el MFPT puede obtenerse de la Ec. (2.4) con  $f(x) = \text{constante}$  y

$D(x) = D_0$ , dando  $\frac{L_x^2}{2D_0} = 0.5$ . Se observa que tanto la simulación de dinámica Browniana y la predicción teórica de Kalinay convergen al valor esperado de 0.5.

En las Figuras 2.2.a y 2.2.d se muestran los canales simétricos con desplazamientos  $\Delta_x/L_x = 0.0$  y  $\Delta_x/L_x = 0.5$ , es decir que la primera mitad del canal es la imagen en el espejo de la segunda mitad, y por lo tanto el tiempo de escape es independiente del límite en el que la partícula inició la caminata. Sin embargo, esto no sucede para los casos asimétricos. En la Figura 2.3 se muestra la variación del ancho del canal  $w(x)$  para cuatro valores diferentes del desplazamiento horizontal  $\Delta_x/L_x$ , y como se observa  $w(x)$  es una función simétrica con respecto al punto medio del canal  $x/L_x = 0.5$  esto solo es cierto para  $\frac{\Delta_x}{L_x} = 0$  y  $\frac{\Delta_x}{L_x} = 0.5$ .

En la Figura 2.3b se presenta el promedio de los anchos como función del desplazamiento horizontal  $\Delta_x/L_x$ , como se puede apreciar el canal tiene asimetría cero para  $\Delta_x/L_x = 0$ , y a  $\Delta_x/L_x = 0.5$ , aumenta con el desplazamiento horizontal a medida que se va alejando de estos valores, llegando a un valor máximo de asimetría para  $\Delta_x/L_x \approx 0.25$ . Los resultados de la Figura 2.3b, sugieren que el transporte asimétrico puede existir en canales sinusoidales. Sospechamos que las partículas se transportan de forma más fácil en la dirección izquierda a derecha (ID) que en la dirección derecha a izquierda (DI). Para evaluar el transporte asimétrico se calcularon los tiempos de escape, así como los flujos, para tres valores diferentes del desplazamiento vertical  $\Delta y/L_x$ , en la Figura 2.3 se presentan las corrientes en las direcciones (ID y DI) como funciones del desplazamiento horizontal.

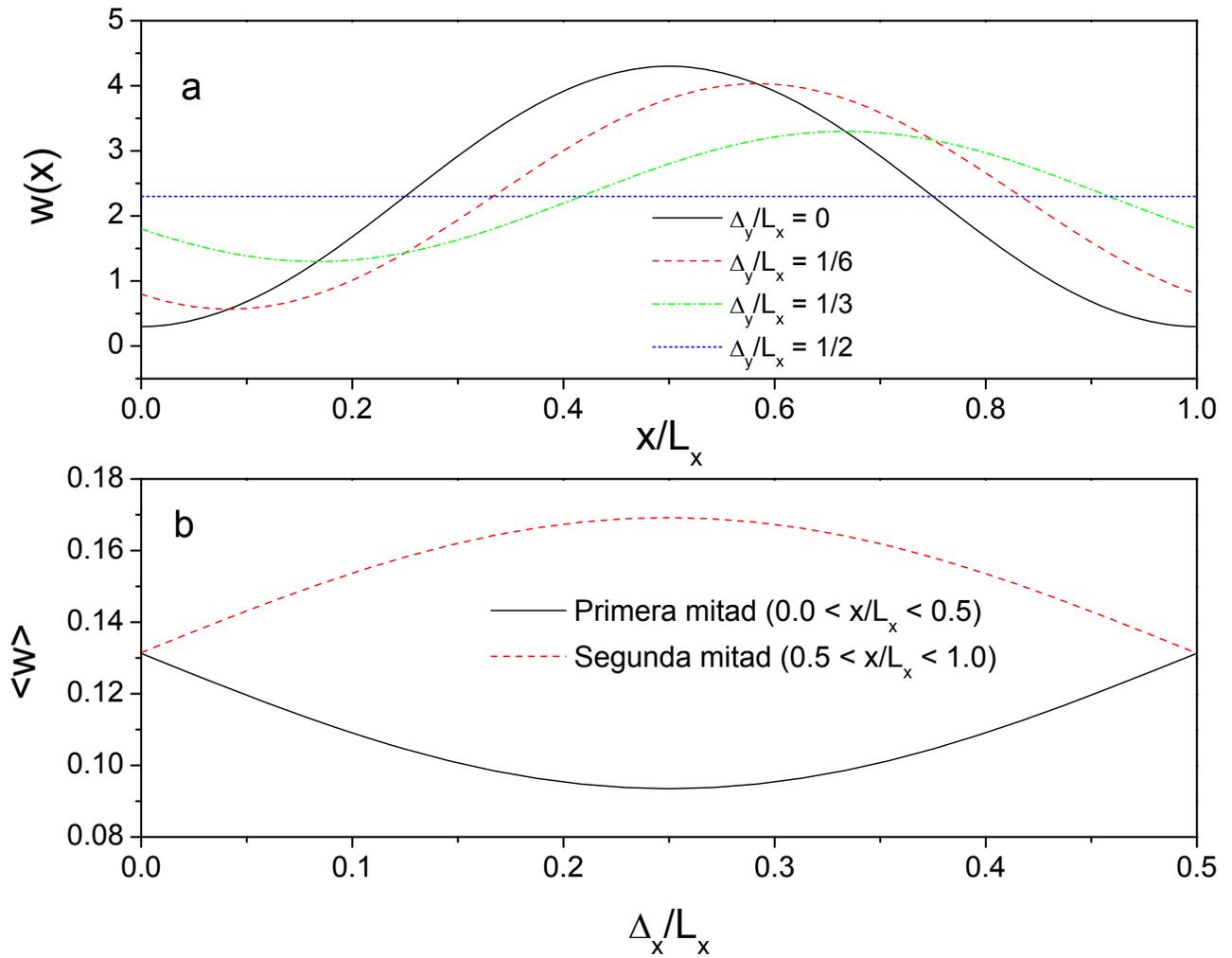


Figura 2.3: (a) Ancho del canal como función del eje horizontal  $x$ , para un desplazamiento vertical  $\Delta_y/L_x = 0.05$ . (b) Promedio del ancho del canal para la primera mitad y segunda mitad del canal como función del desplazamiento horizontal.

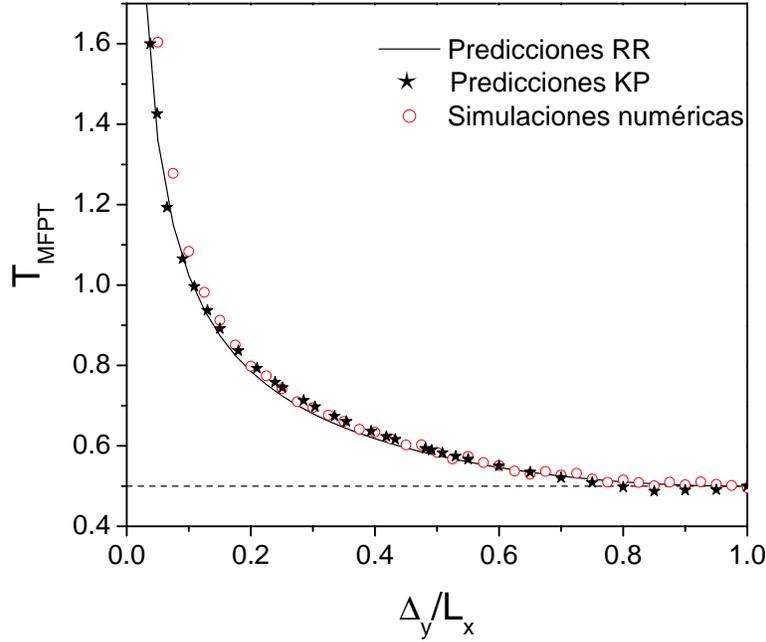


Figura 2.4: Comparación entre el MFPT estimado por simulaciones numéricas de la ecuación de Langevin y predicciones teoricas de Kalinay dadas por la Ec. (2.4).

En la Figura 2.5 se aprecia lo siguiente.

1. Para tres valores del desplazamiento vertical  $\Delta_y/L_x$ , el flujo de partículas en las direcciones izquierda derecha (ID) y derecha izquierda (DI) como se muestra en la Figura 2.5, es no monótono, sin embargo muestra un mínimo para la dirección (DI) y un máximo para la dirección (ID). Lo que nos da una idea de que la máxima obstrucción para el transporte se encuentra en una zona entre el caso simétrico y los casos totalmente asimétricos. Como era de esperar los valores altos para la corriente en la dirección ID que en la dirección DI, ratifica que el desplazamiento horizontal en el canal induce al transporte asimétrico.

2. Se calculó el flujo neto de partículas definido por el término  $|J_{DI} - J_{ID}|$ , ésto con motivo de saber la dirección en la que las partículas se mueven preferencialmente. Los resultados se presentan en la Figura 2.6b mostrando valores de 1.6 para la corriente neta para valores del desplazamiento horizontal igual a  $\Delta_x/L_x \approx 0.25$ , lo que indica que las partículas se mueven hacia una dirección preferencialmente que en la otra.

3. Se obtuvo la relación de los flujos como,  $\frac{J_{ID}}{J_{DI}}$  para cuantificar el transporte asimétrico, los resultados se muestran en la Figura 2.6c, los resultados numéricos indican que el máximo transporte asimétrico está en el valor  $\Delta_x/L_x \approx 0.25$ . Entonces, un canal sinusoidal con desplazamiento horizontal  $\Delta_x/L_x \approx 0.25$  se puede usar como rectificador de masas, es decir, donde las partículas Brownianas se mueven preferencialmente en la dirección en la cual el ancho del canal incrementa.

Se hace notar que la Ec. (2.4) puede ser también utilizada para la predicción del MFPT para canales asimétricos. Para este fin, se debe usar una ecuación de difusividad efectiva que de cuenta de la asimetría del canal. En un trabajo reciente, Dagdug y Pineda [40] utilizaron el método de proyecciones para derivar la siguiente ecuación para la difusividad efectiva en canales asimétricos.

$$D_{ef}(x) = \left[ \frac{\text{atan}\left(y'_0(x) + \frac{w'(x)}{2}\right)}{w'(x)} - \frac{\text{atan}\left(y'_0(x) - \frac{w'(x)}{2}\right)}{w'(x)} \right] D_0 \quad (2.8)$$

donde  $w'(x)$  y  $y'_0(x)$  son las derivadas del ancho del canal  $w(x) = f_{arriba}(x) - f_{abajo}(x)$  y la línea media  $y_0(x) = \frac{f_{arriba}(x) + f_{abajo}(x)}{2}$ , respectivamente. La Ec. (2.8) puede ser usada en la ecuación de Kalinay (2.4) para predecir la asimetría en el flujo de partículas y comparar con las estimaciones numéricas como se muestra en la Figura 2.6. El MFPT en la dirección ID se calculó utilizando directamente la expresión  $D_{ef}(x)$  Ec. (2.8) y para  $w'(x)$  y  $y'_0(x)$  Ecs. (2.1) y (2.2). El MFPT en la dirección DI se calculó de la misma manera después de aplicar cambio de coordenadas  $x \rightarrow -L_x$ . Las integrales se calcularon por medio de la regla de Simpson. En la Figura 4.6 se comparan los resultados numéricos con las predicciones teóricas para los tres valores diferentes del desplazamiento vertical  $\frac{\Delta_y}{L_x}$ . Se obtuvo una buena concordancia entre las estimaciones numéricas y las predicciones teóricas para desplazamientos horizontales más pequeños que aproximadamente 0.25. Para valores mayores del desplazamiento horizontal, las predicciones de las Ecs. (2.4) y (2.8) están por encima de los resultados numéricos para todos los valores del desplazamiento vertical  $\frac{\Delta_y}{L_x}$ . Es decir, las diferencias más elevadas entre las predicciones teóricas y numéricas se encontraron para los canales con altas desviaciones de la línea media central cero. En términos de la geometría del canal mostrado en la Figura 2.2, las desviaciones más grandes se encuentran cuando el canal se acerca al asimétrico con una configuración similar a la de un canal serpentina.

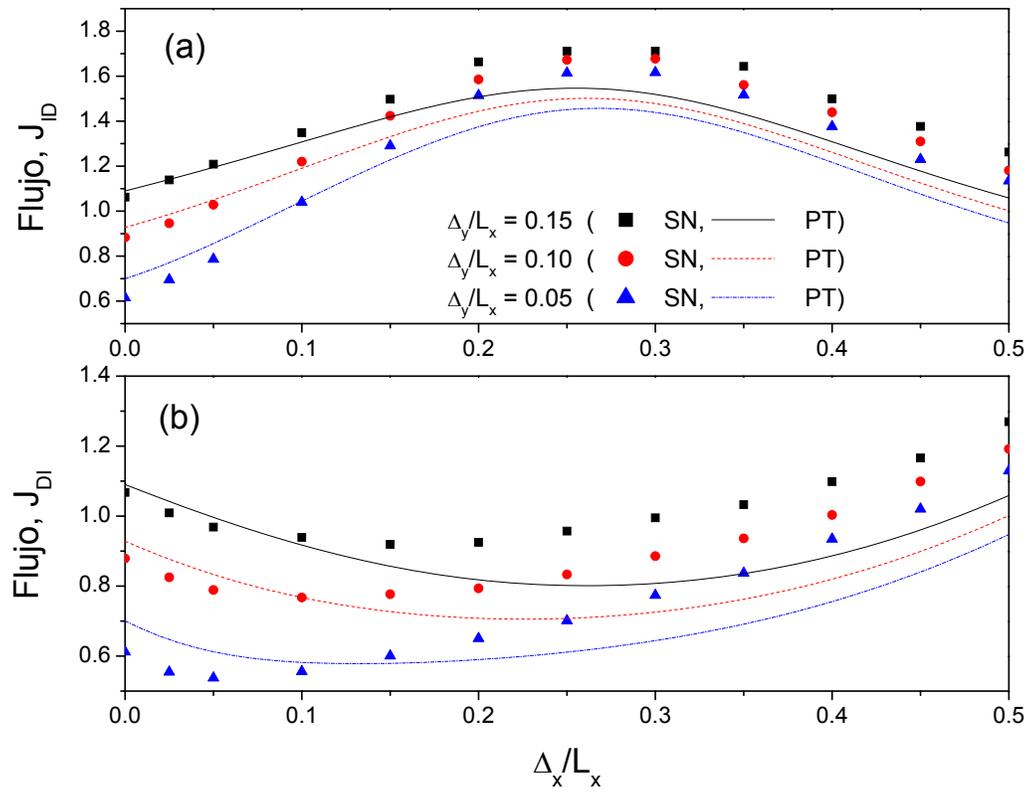


Figura 2.5: Flujo de partículas para las direcciones izquierda a derecha y de derecha a izquierda a través de una celda unitaria, como función del desplazamiento horizontal  $\frac{\Delta_x}{L_x}$ .

Cuando  $\Delta_x/L_x \rightarrow 0$ , el canal llega a bloquearse y las partículas no pueden pasar de una celda a otra, y por ello el flujo de partículas es cero; sin embargo con un pequeño desplazamiento horizontal se remueve el efecto de bloqueo, permitiendo el paso de las partículas entre celda y celda. Cuando  $\Delta_y/L_x \rightarrow \infty$ , los efectos de corrugues desaparecen, en este caso las partículas se mueven sin restricciones de la geometría del canal.

Debemos aclarar que los resultados comentados anteriormente fueron obtenidos por una unidad de celda de longitud finita, donde el equilibrio de transporte Browniano es complicado alcanzarlo. Por ello, el transporte asimétrico se llevaba a cabo por la combinación de mecanismos transitorios y las asimetrías de la geometría del canal. Para tiempos muy largos, el equilibrio tiende a alcanzarse y con ello el transporte asimétrico deberá de desaparecer. En la Figura 2.7 se presentan los resultados de simulaciones numéricas con una, dos y tres celdas para un valor en el desplazamiento vertical igual  $\Delta_y/L_x = 0.05$ . Para una comparación entre canales con diferentes números de unidades de celda, se define el flujo de las partículas normalizadas, dado por  $J = \frac{N_C}{\langle T_{FP} \rangle}$ , donde  $N_C$  es el número de unidades de celda. El flujo asimétrico decrece con el número de unidades de celda para el transporte de partículas en el canal. La disminución del flujo asimétrico es causa por una mezcla de fenómenos de partículas que pueden ir y regresar entre cada unidad de celda; en el límite en el que el número de celdas es mayor a tres, las trayectorias de las partículas son mezcladas, dando como resultado la desaparición del transporte asimétrico.

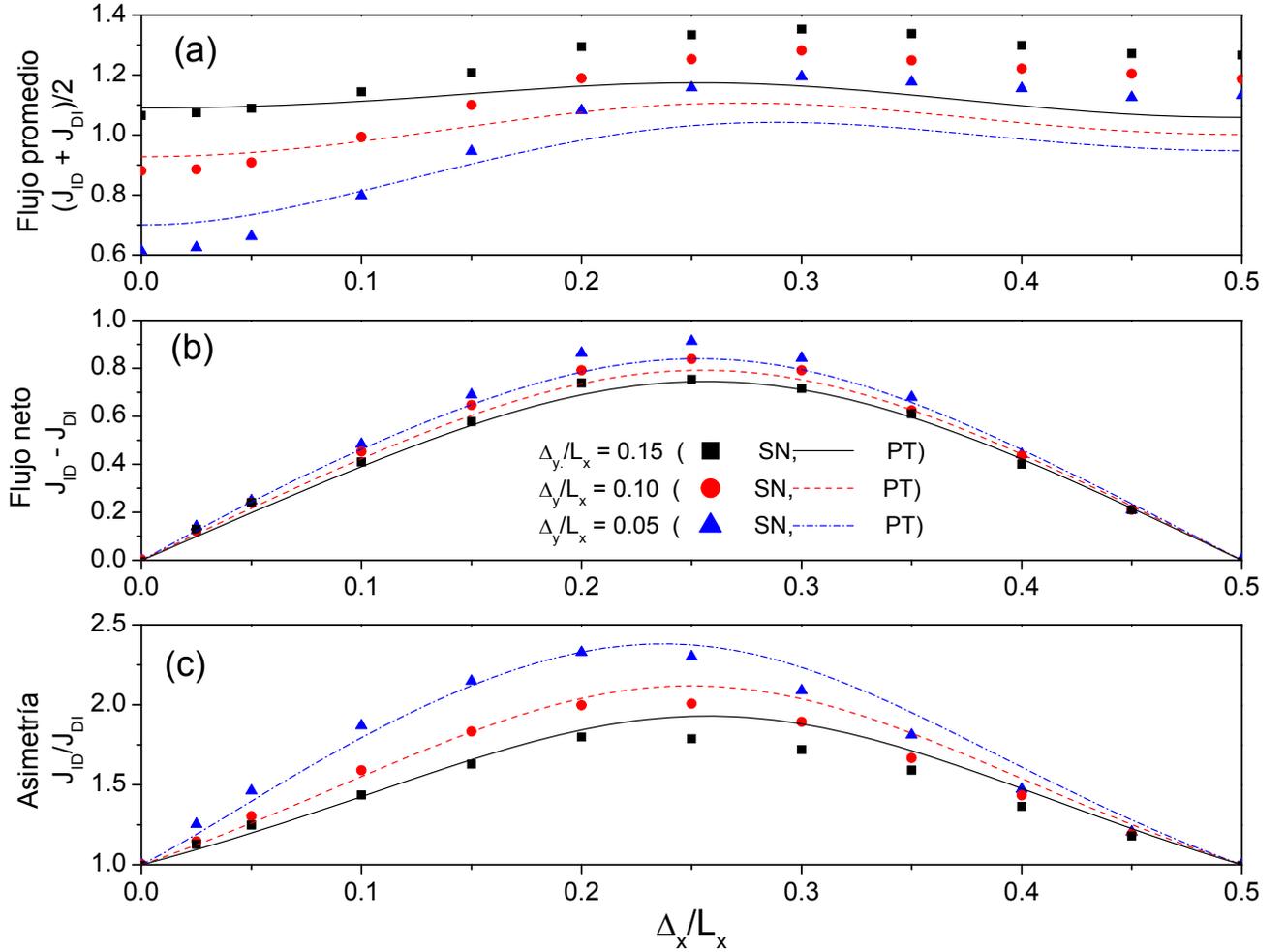


Figura 2.6: (a) Flujo de partículas no direccional a través de una celda unitaria, como función del desplazamiento horizontal. (b) Flujo neto calculada como la diferencia de ambas direcciones. (c) Transporte asimétrico cuantificado como la relación entre las corrientes de izquierda a derecha y de derecha a izquierda.

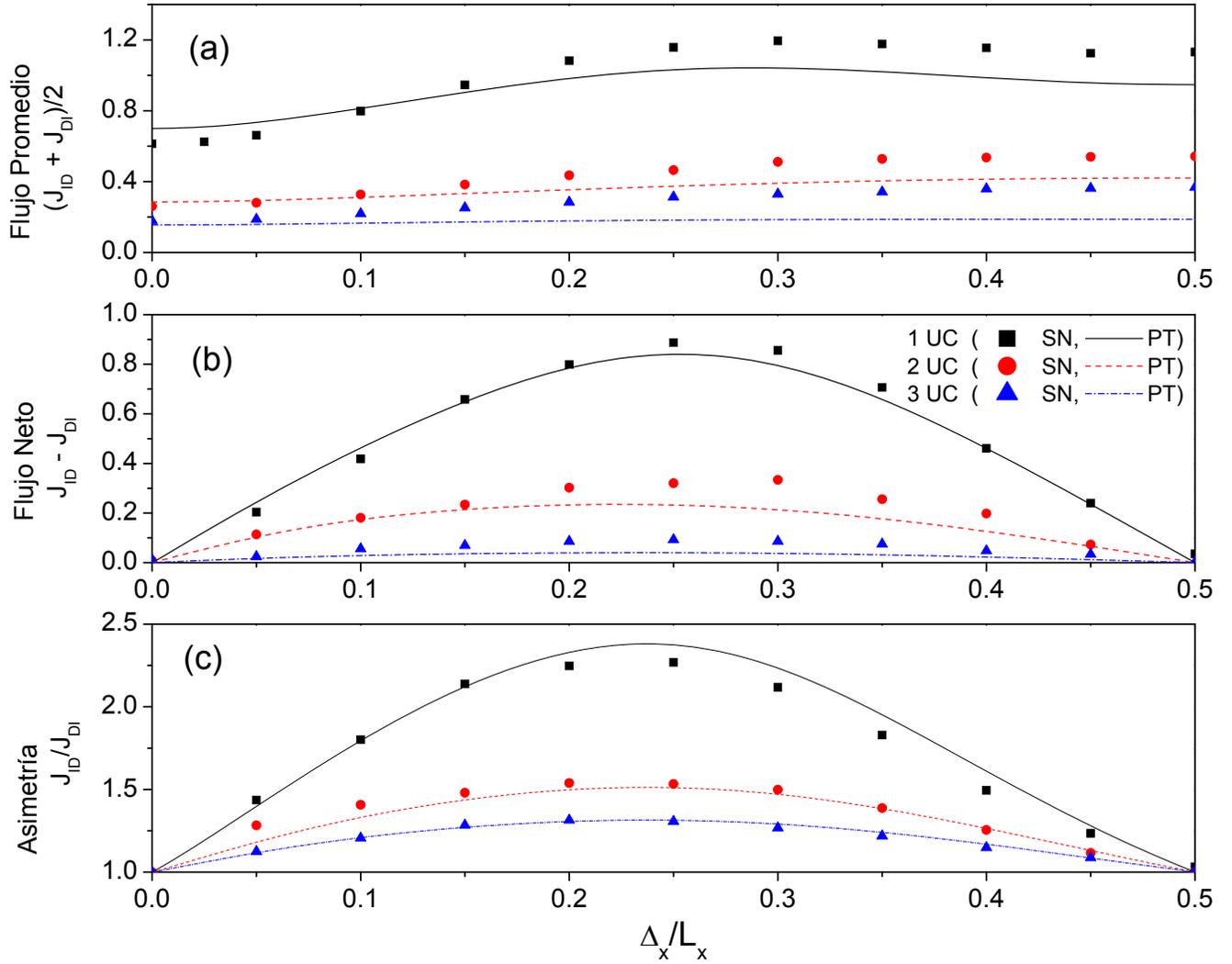


Figura 2.7: Propiedades de transporte para canales con desplazamiento vertical y diferentes valores de celdas unitarias. (a) Flujo de partículas no direccional para uno, dos y tres celdas unitarias. (b) Flujo de partículas neta calculada como la diferencia de corriente en ambas direcciones. (c) Transporte asimétrico calculado como la relación de corrientes entre transporte de izquierda a derecha y de derecha a izquierda.

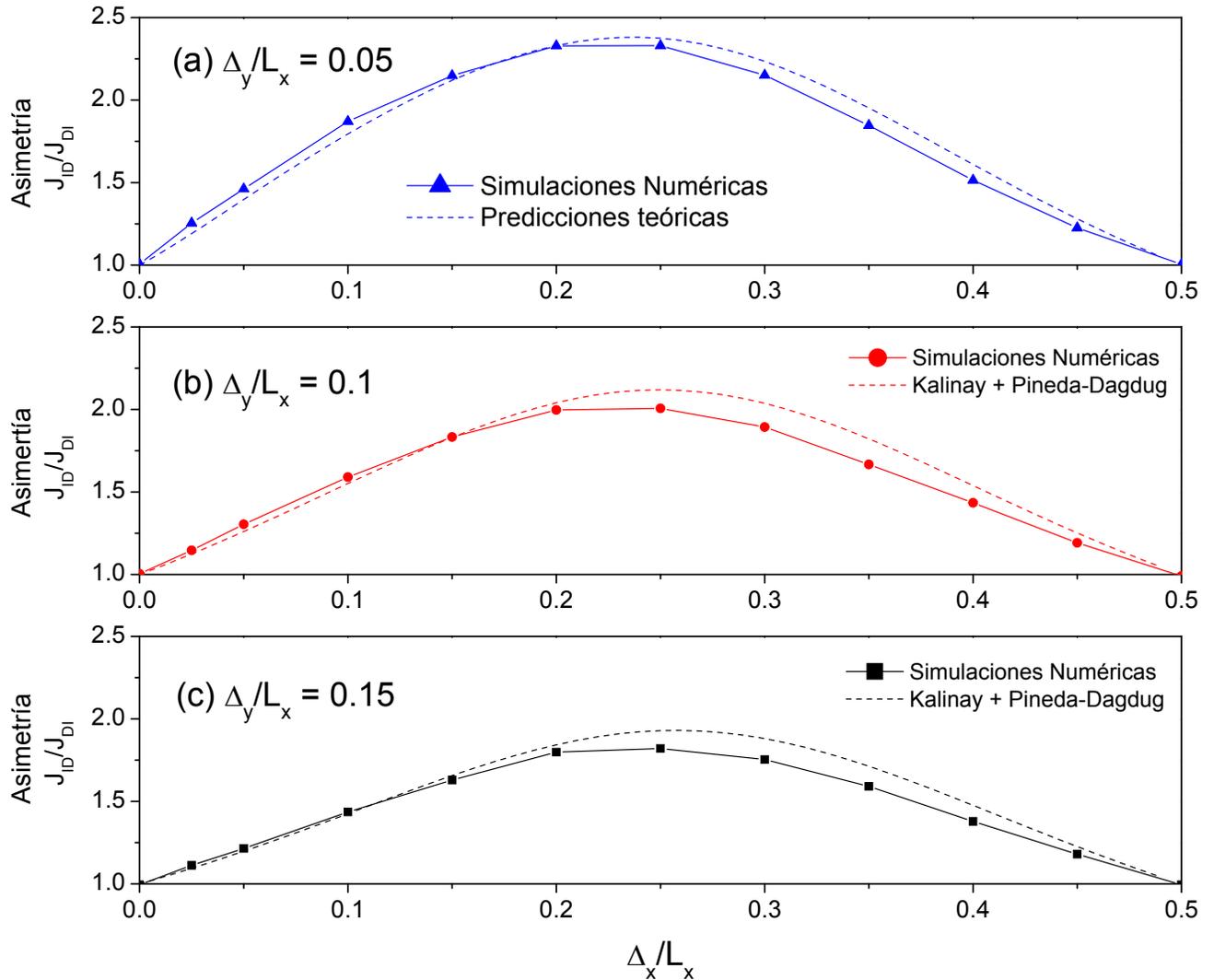


Figura 2.8: Comparación entre simulaciones numéricas descritas en la Figura 2.3.a y predicciones teóricas dada por Kalinay Ec.(2.4) con la estimación de la difusividad efectiva dada por Ec.(2.8).

## 2.4. Conclusiones

- Se mostró que la variación en el ancho del canal induce asimetrías en los flujos de partículas.
- Se encontró que el mayor transporte asimétrico fue encontrado en una zona entre el canal simétrico y el tipo serpentina.
- Se observó que el transporte asimétrico se reduce al aumentar el número de celdas unitarias, llevando con ello una tendencia hacia condiciones de equilibrio.
- Se hizo la comparación entre las simulaciones de caminatas aleatorias y predicciones teóricas usando la ecuación propuesta por Kalinay [1], encontrando concordancia entre simulaciones y predicciones teóricas.

# Capítulo 3

## Difusión asimétrica a través de un fluido homogéneo a un medio poroso

En muchos sistemas naturales y prácticos, el transporte difusivo de masa es llevado a cabo en medios formados por una región de fluido homogéneo unido a un medio poroso saturado por el mismo fluido (Beavers y Joseph [63]). Algunos ejemplos son los procesos de filtración, contaminación del agua subterránea, procesos de secado, separación por medio de membranas, etcétera. Esfuerzos importantes han sido desarrollados por vía experimental (Kim[64], Hoogschagen [65], Currie [66]) y teórica (Wakao y Smith [67], Weissberg [68], Quintard [69]) para la determinación de difusividades efectivas para medios porosos homogéneos. Sin embargo, la descripción de la difusión de partículas alrededor de la inter-región fluido-medio poroso ha tenido menos atención debido a la dificultad de entender los efectos geométricos en la región de transición de los parámetros efectivos de transporte.

Recientemente, resultados experimentales han mostrados evidencia del transporte asimétrico de trazadores a través de las interfases entre diferentes materiales (Schwartz [70], Berkowitz y col. [2]). Los resultados de estos trabajos muestran que la migración de trazadores del medio fino al medio grueso son significativamente más rápidos que en la dirección opuesta. En años recientes se han modelados estos sistemas. El enfoque de un dominio considera al medio poroso como un continuo con coeficientes de transporte efectivos, y la transición del fluido al medio poroso se lleva a cabo a través de propiedades de transición continua, tales como la difusividad y porosidad (Valdés-Parada y col. [71]). En contraste, el enfoque de dos dominios describe el medio poroso y el fluido de acuerdo con las propiedades inherentes de cada región. Contrariamente a la aproximación de un dominio, un problema de la concordancia para modelar el transporte en ambas regiones homogéneas necesita ser tratado, resultando en las llamadas condiciones de salto (Valencia-Lóez y col.[72], Valdés-Parada y col. [73]). Estas condiciones de salto a menudo contienen coeficientes que dependen de la geometría local de la inter-región. Con este fin se han propuesto algunos enfoques aproximados (Chandesris y Jamet [74]). En general, la derivación de los modelos macroscópicos para describir la difusión entre un medio poroso y un fluido homogéneo se hace de técnicas de promediado del volumen,

lo cual conduce a la formulación y solución de problemas de cerradura vinculado a parámetros de transporte efectivo Whitaker [75].

Motivados por los trabajos anteriores el presente capítulo se divide en dos partes:

- Simulaciones de caminatas aleatorias para obtener ideas en los efectos de las interfaces en el transporte difusivo de partículas pasivas. En analogía con experimentos recientes para columnas empacadas (Schwartz et al. [70]), las curvas de penetración muestran que la migración de trazadores del medio poroso hacia el fluido homogéneo es significativamente más rápido que en la dirección opuesta.

- Formular un modelo macroscópico para la difusión asimétrica a través de las interfaces medio poroso- fluido. Esto es mostrando que el transporte asimétrico puede ser modelado como un fenómeno de convección inducido por la porosidad y las transiciones de difusividad efectiva en la vecindad de las interfaces.

En general, los resultados de este trabajo indican, que las transiciones en el medio puede dar lugar a interesantes efectos de transporte, que puede ser explotado para aplicaciones (por ejemplo rectificación de masas).

### 3.1. Métodos

#### 3.1.1. Descripción del sistema

El sistema consiste de un medio poroso saturado en dos dimensiones y un fluido homogéneo. El medio poroso está compuesto por obstáculos circulares que no se traslapan de radio  $R$ , distribuidos al azar en el segmento de la derecha. La Figura 3.1 presenta un esquema del sistema del medio poroso y el fluido. A los trazadores se les permite moverse, ya sea desde la izquierda hacia la derecha o viceversa. Para un medio poroso con obstáculos circulares que no se traslapan, como se muestra en el lado derecho de la Figura 3.1, se calculó la porosidad dada por.

$$\varepsilon_f = \frac{L_x L_y - N_{obs} \pi R^2}{L_x L_y} \quad (3.1)$$

Se observa que  $N_{obs}/L_x L_y$  corresponde al número promedio de obstáculos por unidad de área. En la siguiente sección, será necesario calcular las variaciones del medio poroso a lo largo de la dirección  $x$ . Para este fin, la longitud del dominio  $L_x$ , es dividida en  $N_x$  tiras verticales de ancho  $\Delta x = \frac{L_x}{N_x}$ . Para cada tira, la porosidad debe ser calculada y promediada sobre las  $N_{conf}$  configuraciones del medio poroso. Para el calculo de la porosidad, en las secciones de obstáculos circulares se retienen dentro de una franja dada. De esta manera una ecuación similar a la Ec. (3.1) no puede ser usada. Para abordar esta cuestión se debe tomar ventaja de la geometría rectangular de las tiras verticales para estimar la porosidad por medio de un muestreo aleatorio no correlacionado. Esto se hace la siguiente manera: Generar  $M_{ran}$  pares de números uniformemente distribuidos  $(r_x, r_y)$ , con  $r_x \in (x, x + \Delta x)$  y  $r_y \in (0, L_x)$ . La pareja aleatoria  $(r_x, r_y)$  se utiliza para el muestreo de la tira con respecto a las secciones de los obstáculos circulares retenidos dentro de la tira con limites izquierdo y derecho  $x$  y  $x + \Delta x$ , respectivamente. Sea  $M_{ran}^{obs} < M_{ran}$  el número de números aleatorios que golpean las secciones de los obstáculos circulares situados dentro la tira considerada. Entonces, una estimación de la porosidad está dada por

$$\varepsilon_f = \frac{M_{ran} - M_{ran}^{obs}}{M_{ran}} \quad (3.2)$$

Para un valor suficientemente grande de  $M_{ran}$ , de los pares uniformemente distribuidos el algoritmo ofrece una buena muestra de los obstáculos que aparecen en la tira. Para la obtención de una estimación estadística significativa de la porosidad, la estimación dada por la Ec. (3.2) se promedia sobre un número suficientemente grande de  $N_{conf}$  configuraciones de medio poroso. Después de probar algunos valores para geometrías regulares (por ejemplo, círculos

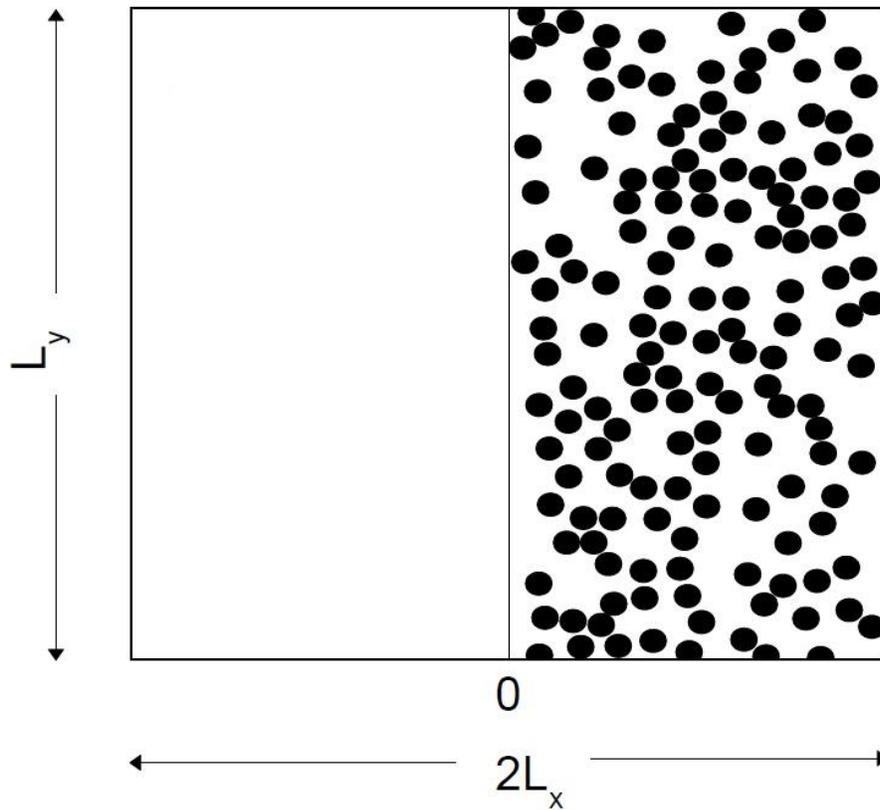


Figura 3.1: Esquema del sistema de transporte. El medio poroso es representado por los obstáculos circulares sin traslape.

y cuadrados), se observó que los valores  $M_{ran} = 10^7$  y  $N_{conf} = 10^3$  pueden proporcionar estimaciones precisas de porosidad.

### 3.1.2. Simulación de trazadores Brownianos

El transporte difusivo es simulado por partículas Brownianas moviéndose libremente en el fluido y siendo reflejadas por los obstáculos. La dinámica de las partículas sobreamotiguadas es modelada a través de la ecuación de Langevin.

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \sqrt{2D_0}\boldsymbol{\xi}(t) \quad (3.3)$$

Los promedios estocásticos se obtuvieron para un conjunto de trayectorias con condiciones iniciales aleatorias. El tamaño de paso fue de  $\Delta t = 10^{-5}$ , así que  $\sqrt{2D_0}\Delta t$ . El valor  $D_0 = 1$  fue usado para las simulaciones numéricas. Para simular las partículas cruzando el fluido homogéneo al medio poroso (FHMP), las condiciones iniciales fueron distribuir las partículas aleatoriamente, en el lado correspondiente para  $x = -L_x$  (resp.-  $x = L_x$ ) para cruzar del fluido homogéneo al fluido heterogéneo, (FHMP) (resp., del medio poroso al fluido homogéneo, (MPFH)). La asimetría se calculó como la relación de tiempos de escape dada por.

$$\alpha = \frac{\langle T_{FHMP} \rangle}{\langle T_{MPFM} \rangle} \quad (3.4)$$

Los tiempos medios de cruce para el transporte del fluido homogéneo al medio poroso  $\langle T_{FHMP} \rangle$  y del medio poroso al fluido homogéneo  $\langle T_{MPFM} \rangle$  fueron calculados para  $10^5$  trazadores y 200 configuraciones del medio poroso con la misma porosidad. Un valor  $\alpha = 1$  indica que a las partículas en, promedio, les toma el mismo tiempo cruzar de un sistema a otro en cualquier dirección.

### 3.2. Resultados y discusiones

En lo que sigue, para una configuración homogénea de medio fluido-poroso tal como se describe por la Figura 3.1, los tiempos promedio de cruce en las direcciones FHMP y MPFH se calculan mediante el procedimiento descrito anteriormente. En principio, los obstáculos de radio  $R$  y la longitud horizontal  $L_x$  y vertical  $L_y$  pueden afectar los resultados de las simulaciones numéricas. Puesto que estamos interesados en el transporte a lo largo de la dirección  $x$  es suficiente fijar un valor grande de  $L_y$  para reducir los efectos de frontera. Para  $L_y/L_x \geq 5$  las estimaciones numéricas de la porosidad apenas se ven afectadas por las fronteras  $y = 0$  y  $y = L_y$ . De esta manera, la longitud  $L_y/L_x = 5$  se utilizó para todas las simulaciones.

Como paso previo, vamos a describir el comportamiento de las curvas para una ejemplo ilustrativo. Considere la longitud  $L_x = 2$ , la porosidad  $\varepsilon_f = 0.80$  y el número de obstáculos  $N_{obs} = 20$ . El radio correspondiente de los obstáculos es  $R = 0.08$ . La Figura 3.2 presenta el perfil de avance para ambas direcciones de transporte FHMP y MPFH. Estas curvas se obtuvieron con la distribución de los tiempos de cruce para  $10^5$  trazadores sobre  $10^3$  configuraciones aleatorias de medios porosos. Además, los tiempos de cruce se normalizaron con respecto al tiempo medio teórico de cruce para el medio no poroso, que está dado por  $T_0 = \frac{L_T^2}{D_0}$  donde  $L_T = 2L_x$  es la longitud total que debe ser cruzada por los trazadores. Las curvas pueden ser descritas como distribuciones Gaussianas que están presentadas por líneas continuas en la Figura 3.2. La curva FHMP tiene un pico más bajo y es más amplio (más dispersa) que el correspondiente a la curva MPFH. Esto sugiere la presencia de un retardo importante de las partículas que se mueven en la dirección HFPM. En otras palabras, los trazadores que migran a través del segmento de fluido homogéneo encuentran una resistencia adicional para el cruce de la interfaz. Por lo tanto, la acumulación de trazadores en la interfaz provoca una lenta liberación en el segmento del medio poroso, que conduce a un retardo de tiempo y una curva más dispersa. El perfil de la concentración promedio de trazadores se denota por  $\langle c \rangle_f$ , y se presentan en la Figura 3.3. Estos perfiles se obtuvieron mediante conteo del número de veces que las partículas pasaban en una posición horizontal dada, y normalizada con respecto al número de trazadores y con respecto a la porosidad local. El procedimiento anterior se promedió sobre  $10^3$  configuraciones de medio poroso. Se observa que la concentración de residencia  $\langle c \rangle_f$  es continua en la interfase para ambas direcciones, lo que indica la conservación de la masa. Cabe señalar que la concentración promedio de trazadores es relativa a todo el espacio (incluyendo obstáculos) denotada por  $\langle c \rangle$ , se utiliza comúnmente para mediciones experimentales (Schwartz y col. [70]). Estas concentraciones promedio están relacionadas por  $\langle c \rangle = \varepsilon_f \langle c \rangle_f$ .

Dada la configuración del sistema de transporte con el cambio brusco de porosidad en la

interfase, es muy probable que las mediciones experimentales de concentración de residencia de trazadores muestre una discontinuidad en la interfase. Sin embargo, al hacer referencia a la concentración de la saturación de fluido, la concentración de trazadores es congruente con los argumentos de conservación de la masa. Los efectos del radio  $R$  y la longitud horizontal  $L_x$  en el transporte asimétrico se evaluaron con respecto a la porosidad del medio poroso. Para una longitud  $L_x = 5$  constante y cuatro diferentes valores para el número promedio de obstáculos por unidad de área  $\frac{N_{obs}}{L_x L_y}$ , la Figura 3.4a presenta el comportamiento del transporte asimétrico con respecto a la porosidad. El transporte asimétrico presenta un comportamiento monótono decreciente con respecto a la porosidad. Conforme mas obstáculos se coloquen en el segmento del medio poroso, el transporte asimétrico muestra un ligero aumento para valores de porosidad alrededor de 0.4. Esto significa que los trazadores encuentran un aumento en la resistencia cuando se mueven en la dirección FHMP que en la dirección MPFH. Este efecto se puede explicar por un aumento en la tortuosidad a medida que crece el número de obstáculos dentro del medio poroso. Como era de esperar, en el límite  $\varepsilon_f \rightarrow 1$  el transporte asimétrico desaparece ( $\alpha = 1$ ). Para  $\frac{N_{obs}}{L_x L_y} = 3$ , en la Figura 4.3b muestra que el sistema con longitud  $L_x$  tiene solo un efecto marginal en el transporte asimétrico. De hecho, el transporte asimétrico  $\alpha$  permanece prácticamente invariable cuando se aumenta la longitud axial, lo que sugiere que la interfase es la responsable de las diferencias de la difusión direccional de trazadores. Los resultados numéricos en la Figura 3.4 indican que, independientemente de la configuración del medio poroso, el transporte de partículas a través de la interfase que implica el fluido homogéneo y el medio poroso es asimétrico. Es evidente que las partículas son sometidas a una resistencia adicional cuando se aproximan a la interfase del segmento de fluido homogéneo. Los resultados anteriores han demostrado que los sistemas heterogéneos con subdominios que tienen diferentes propiedades de difusión pueden inducir asimetrías en el transporte de trazadores. Es decir los trazadores se mueven mas rápido en algunas direcciones donde encuentran la menor resistencia (Lançon y col.[76], Tupper y Yang [77], Marchesoni [78], Alvarez-Ramirez y col. [79]).

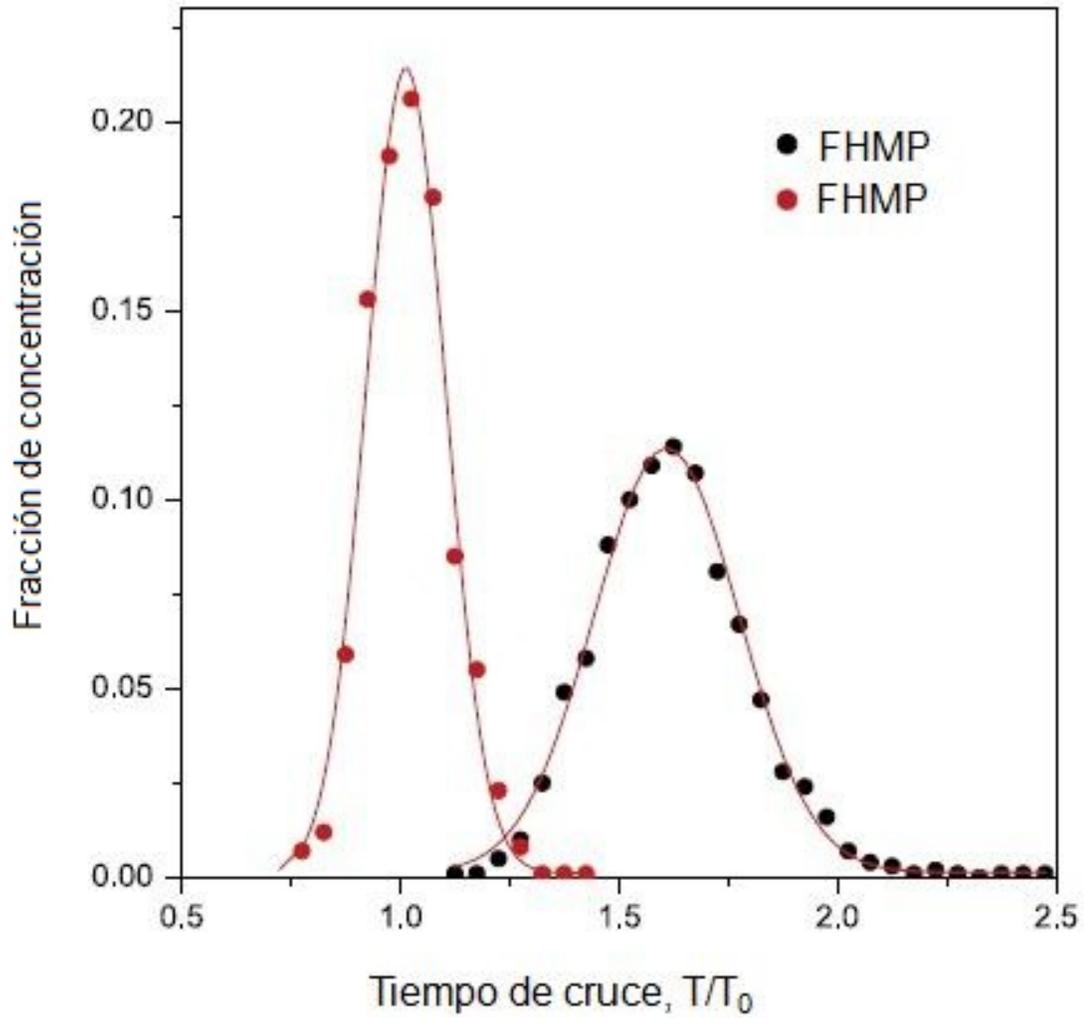


Figura 3.2: Perfil para el transporte en las direcciones FHMP y FHMP. La curva de HFPM es la curva con menor pico y más amplio (mas disperso) que el perfil del transporte PMHF.

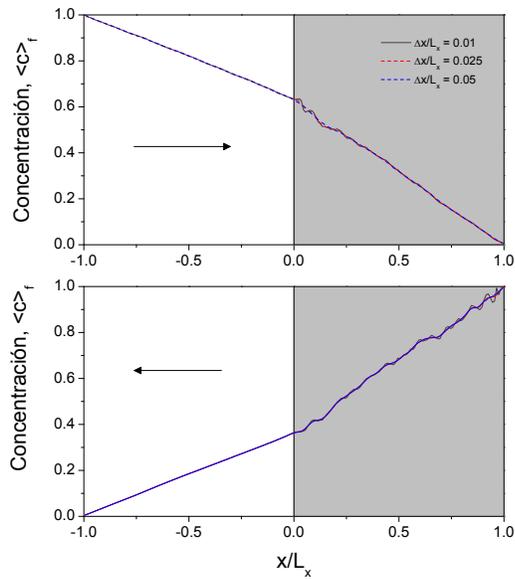


Figura 3.3: Perfiles de la concentración promedio de trazadores relativa al fluido saturado  $\langle c \rangle_f$ .

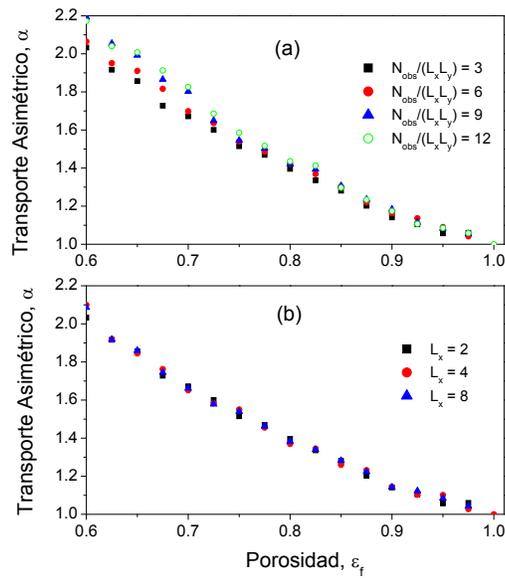


Figura 3.4: Transporte asimétrico con respecto a la porosidad como es afectado por a) el numero de obstáculos, y b) Longitud axial del sistema. La asimetría es alta conforme la porosidad decrece.

### 3.3. Modelado macroscópico

Teniendo en cuenta los resultados descritos anteriormente, una pregunta interesante es ¿cómo contabilizar el transporte asimétrico por medio de un modelo macroscópico de difusión? Para abordar esta cuestión los resultados de aumento de escala para la difusión en medios porosos se describen en Valdés-Parada y col. [71]. El enfoque toma un volumen de promediado, digamos para una localidad arbitraria de un medio poroso donde la difusión tiene lugar. El uso del teorema del transporte (Whitaker [75]) y la solución del problema de cerradura para la concentración de salida con respecto a las concentraciones promediadas conducen a la siguiente ecuación de difusión válida en todas partes en el dominio del sistema.

$$\varepsilon_f(\mathbf{r}) \frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \varepsilon_f(\mathbf{r}) \mathbf{D}_{ef}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \langle c \rangle_f \right) \quad (3.5)$$

Donde  $\mathbf{r}$  es el vector de coordenadas espaciales dentro del sistema de transporte, y  $\mathbf{D}_{ef}(\mathbf{r})$  es el tensor de difusividad efectiva, que se puede obtener a partir de la solución de un problema de Laplace para las variables de cerradura. Se remite al lector las referencias (Valdés-Parada y col. [71], Whitaker [75]) para más detalles de la Ec. (3.5). Básicamente, la Ec. (3.5) describe el comportamiento de la concentración promedio de escalas más grandes que la escala característica porosa. Para un medio isótropo poroso homogéneo donde la porosidad es casi constante, uno tiene que la Ec. (3.5) se convierte en una ecuación de difusión estándar para escalas macroscópicas:  $\frac{\partial c_f}{\partial t} = D_{ef} \nabla^2 c_f$ .

En principio, se deben considerar las coordenadas horizontales y verticales en la Ec. (3.5) para describir el transporte de trazadores en el sistema descrito en la Figura 3.1. Sin embargo, mediante la imposición de las condiciones reflejantes en los límites superior e inferior, se espera que los desplazamientos verticales no tengan efectos en el transporte asimétrico a lo largo de la dirección axial. De esta manera, sólo consideramos la componente  $x$  en el tensor de difusión efectiva para obtener el comportamiento de la concentración a lo largo de la coordenada axial. Al hacer esto, se obtiene la siguiente ecuación restringida a la coordenada  $x$ :

$$\varepsilon_f(x) \frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_f(x) D_{ef}(x) \frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial x} \right) \quad (3.6)$$

la Ec. (3.6) se asemeja a la estructura de la ecuación de Fick-Jacobs que describe la difusión en un canal simétrico de ancho variable  $w(x)$ . Este procedimiento da la siguiente expresión para la concentración proyectada  $c$ .

$$\frac{\partial \langle c \rangle}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ w(x) D_{ef}(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\langle c \rangle}{w(x)} \right] \right\} \quad (3.7)$$

Esta ecuación comparte la misma estructura que la Ec. (3.6) si se utiliza la concentración proyectada en relación con el líquido saturado en el canal, a saber  $c_f = \frac{c}{w(x)}$ . Esto conduce a la siguiente expresión:

$$w(x) \frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ w(x) D_{ef}(x) \frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial x} \right\} \quad (3.8)$$

De esta manera, el ancho del canal  $w(x)$  desempeña el papel de la porosidad punto a punto  $\varepsilon_f(x)$ . Esta similitud no es sorprendente en absoluto, ya que, para una anchura máxima del canal tomando como un valor de referencia,  $w(x)/w^*$  es la fracción de punto a punto del fluido saturado dentro del canal. La principal diferencia entre la Ec. (3.6) y la Ec. (3.8) es que en el modelo anterior la difusividad efectiva  $D_{ef}(x)$  es estimada, resolviendo el problema de cerradura para una celda unitaria, mientras que el último modelo se calcula la difusividad efectiva de la solución del problema de proyección (Zwanzig [45], Reguera y Rubí [3], Kalinay y Percus [62]).

La estimación de las variaciones espaciales de la porosidad se puede obtener de, por ejemplo, métodos de procesamiento de imágenes. Por otro lado, en lugar de tener una expresión directa de  $D_{ef}(x)$ , uno dispone de una expresión de la difusividad efectiva, es decir,  $D_{ef}(\varepsilon_f(x))$ . La Figura 3.5 muestra las variaciones de la difusividad efectiva como función de la porosidad, para cuatro valores del promedio de número de obstáculos, además se hizo la comparación con el resultado de Rayleigh (1892). Aquí, la porosidad fue controlada por el aumento del radio de los obstáculos. Los resultados de la difusividad efectiva se obtuvieron por el método estándar de cálculo de la pendiente del desplazamiento cuadrático medio para un medio poroso dado. Cada estimación se obtuvo promediando sobre las  $10^5$  trayectorias de trazadores moviéndose en un medio poroso aleatorio compuesto de celdas unitarias que contienen  $N_{obs}$  obstáculos circulares distribuidos al azar de radio  $R = \sqrt{\frac{1-\varepsilon_f}{N_{obs}\pi}}$  (véase Ec. (3.1)). Como era de esperar la difusividad efectiva es una función creciente de la porosidad del sistema. Además, se puede observar una ligera disminución de la difusividad efectiva con el número de obstáculos. Este efecto se puede atribuir a un aumento de la tortuosidad en el medio poroso cuando se aumenta el número de obstáculos para el mismo valor de porosidad. La Ec. (3.6) puede ser reescrita como sigue:

$$\frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial t} = -v(x) \frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial x} + \varepsilon_f(x) D_{ef}(x) \frac{\partial^2 \langle c \rangle_f}{\partial x^2} \quad (3.9)$$

donde

$$v(x) = \frac{\left( D_{ef}(x) + \varepsilon_f(x) \frac{dD_{ef}(\varepsilon_f)}{d\varepsilon_f} \right) \frac{d\varepsilon_f(x)}{dx}}{\varepsilon_f(x)} \quad (3.10)$$

Interesantemente, la Ec. (3.9) corresponde al modelo de convección-dispersión donde la velocidad está dada por la Ec. (3.10). Se tiene que  $\frac{dD_{ef}(\varepsilon_f)}{d\varepsilon_f} > 0$ . En la Figura 3.6 se presenta una estimación de las variaciones espaciales de la porosidad en la vecindad de la interfase, lo cual fue obtenido para 200 configuraciones y  $\varepsilon_f = 0.81$  para el medio poroso del bulto. La porosidad muestra un cambio brusco para la transición de  $\varepsilon_f = 1.0$  en el fluido homogéneo hacia  $\varepsilon_f = 0.81$  para el medio poroso. Interesantemente la porosidad fue descrita por una función de Boltzmann, como también se muestra en la Figura 3.6. Para la configuración descrita en la Figura 3.6, uno tiene que  $\frac{d\varepsilon_f}{dx} \leq 0$ . Dado que  $\varepsilon_f > 0$  y  $D_{ef}(\varepsilon_f) > 0$ , se tiene que la velocidad  $v(x) \leq 0$ . Para  $\varepsilon_f = 0.81$  en el medio poroso, la Figura 3.7 ilustra el campo de velocidades para la porosidad y los cambios de la difusión efectiva en la vecindad de la interfase. De esta manera, las partículas migran en la dirección FHMP con un campo de velocidad negativo hacia la vecindad de la interfase, en contraste con las partículas que migran en la dirección FHMP que migran con un campo de velocidad positivo.

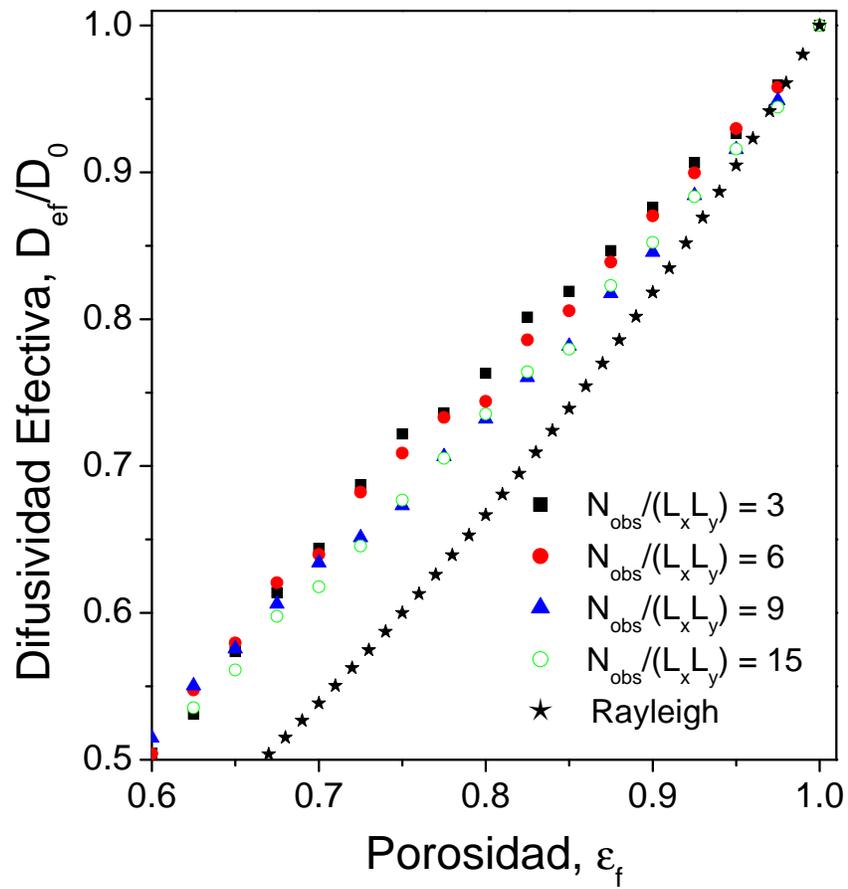


Figura 3.5: Estimación de las variaciones de la difusividad efectiva como función de la porosidad.

El modelo simple de difusión dado por la Ec. (3.6) fue numéricamente resuelto para comparar con los resultados obtenidos a partir de simulaciones de trazadores Brownianos. Para este fin, un dominio normalizado, fue considerado y se utilizó un esquema de diferencias finitas con nodos internos para la discretización del operador espacial. Las ecuaciones diferenciales resultantes fueron integradas por medio del método de Runge-Kutta de orden 4/5 con un tamaño de paso en unidades de tiempo. La condición de impermeabilidad fue impuesta en la frontera de entrada y se utilizó una diferencia finita central para discretizar con un nodo. La condición inicial se establece como cero para todos los nodos, excepto en el nodo de entrada, donde se utilizó una condición inicial distinta de cero. De manera similar a la simulación de dinámica Browniana descrita en la sección 3.1, los trazadores se mueven lejos de la frontera de entrada para ser detectados en el límite de salida opuesto. Para, la Figura 3.8. a presenta el comportamiento de las curvas para el transporte en ambas direcciones. Las líneas de puntos verticales representan la ubicación temporal de la concentración máxima de salida. Similar a los resultados de la simulación Browniana en la Figura 3.2, un transporte asimétrico muestra que refleja el transporte más rápido en la dirección PMHF que en la dirección opuesta. El transporte asimétrico se estimó mediante el cálculo de los tiempos de cruce promedio, los resultados en función de la porosidad se muestran en la Figura 3.8 b. Curiosamente la estimación del modelo macroscópico Ec. (3.6) subestima el transporte asimétrico, con errores máximos del orden de 10 % para valores altos de porosidad. En general los resultados anteriores indican que el transporte asimétrico surge de una especie de resistencia dependiente de la interfaz. A su vez el mecanismo físico subyacente responsable de la asimetría de la difusión parece muy similar a la de barrera entrópica en un canal con ancho variable (Reguera y Rubí [80]).

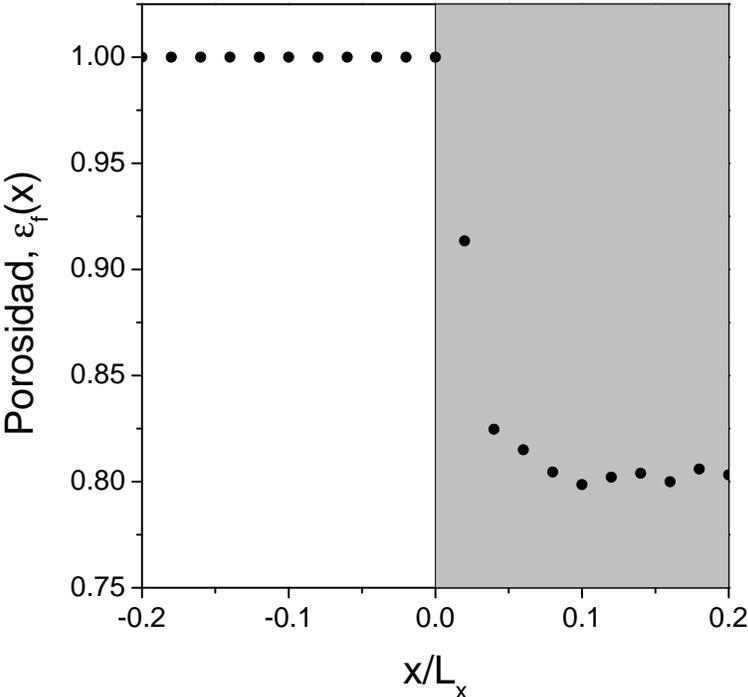


Figura 3.6: Estimación de las variaciones espaciales de la porosidad en la vecindad de la interfase, obtenida para un promedio de  $10^3$  configuraciones con  $\epsilon_f = 0.81$ .

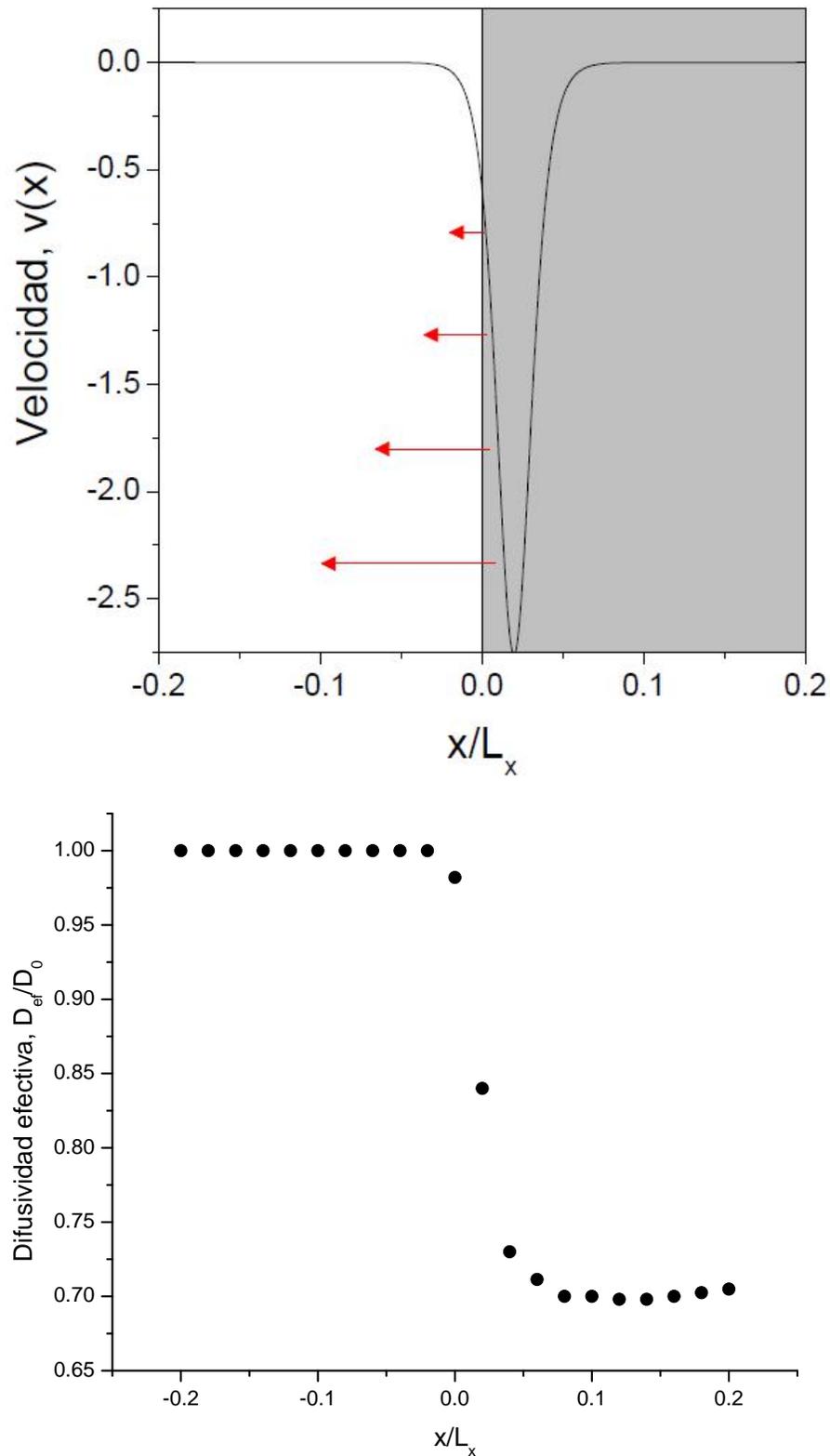


Figura 3.7: Campo de velocidad inducido por la porosidad y las transiciones de la difusividad efectiva en la interfase. El perfil de velocidad corresponde a las variaciones de la porosidad de la Figura 3.6.

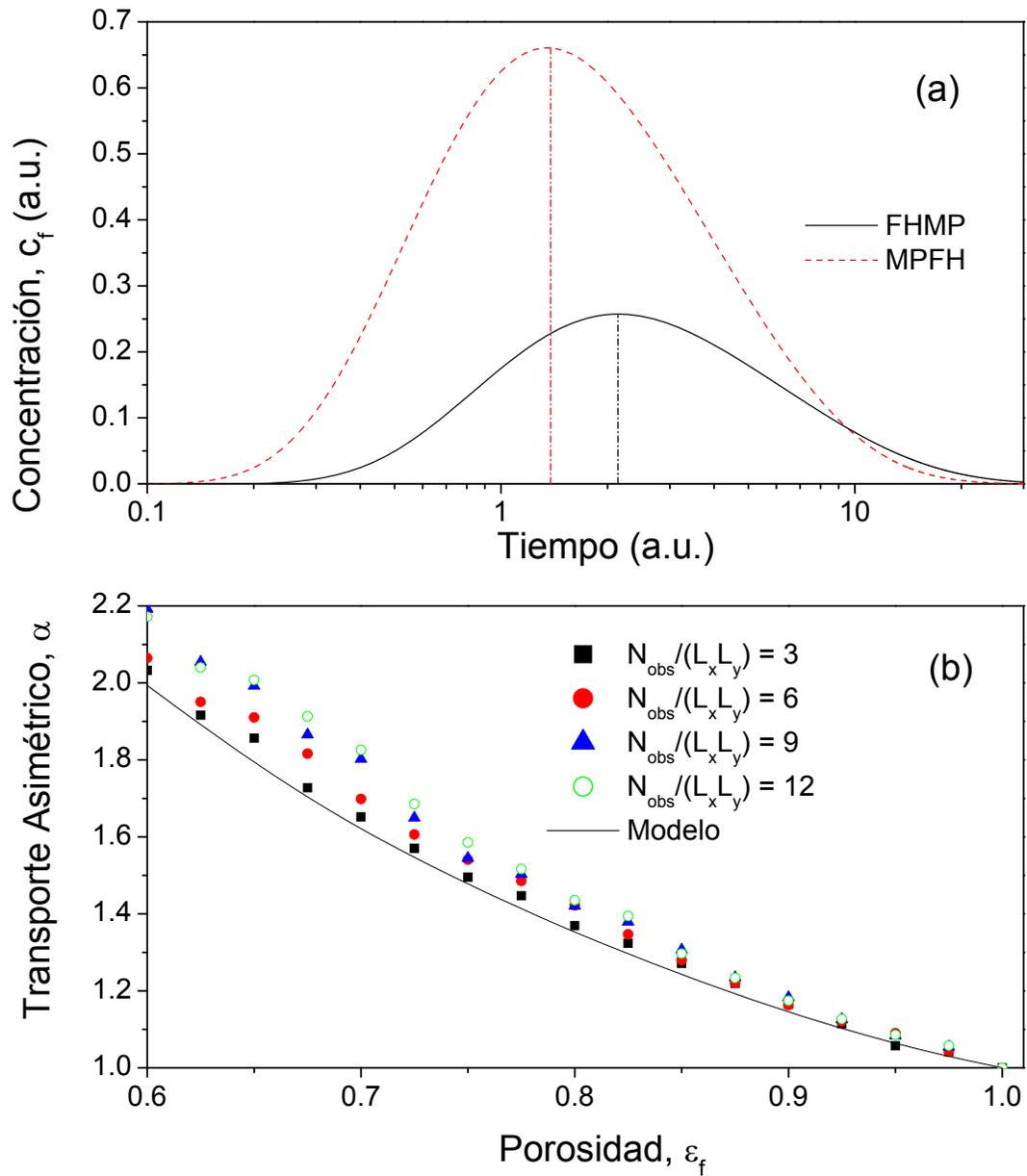


Figura 3.8: a) Curvas obtenidas de la simulación numérica del modelo macroscópico dada por la Ec. (3.6). b) Comparación entre las predicciones de la Ec. (3.6) y las simulaciones de trazadores Brownianos.

### 3.4. Conclusiones

- Usando simulaciones de caminatas aleatorias se mostró que las partículas se mueven más rápido del medio poroso al fluido homogéneo que en la dirección opuesta.
- Usando el método de proyecciones, se mostró que el transporte asimétrico es inducido por cambios en la porosidad y que este modelo se ajusta a las simulaciones de dinámica Browniana con un error máximo del 10 %.
- Se mostró que el transporte asimétrico existe independientemente de la longitud del medio.

# Capítulo 4

## Transporte difusivo asimétrico de trazadores pasivos a través de las interfases de medios porosos heterogéneos

Recientemente, Berkowitz y col. [2] consideraron el caso del transporte de trazadores en una columna porosa la cual consiste de dos segmentos con tamaños diferentes de perlas de vidrio, pero con la misma porosidad (véase la Figura 4.1). Las curvas experimentales fueron medidas para trazadores que migran en dos direcciones, del segmento fino al segmento grueso (FG), o del segmento grueso al segmento fino (GF). A partir de la suposición de que la concentración y el flux son continuos a través de la interfase, se esperaba que las curvas de ruptura en las direcciones FG y GF fueran similares, por que los trazadores experimentaban la misma longitud para el transporte para ambas direcciones. Sorprendentemente, los experimentos revelaron diferentes comportamientos de las curvas de ruptura, con trazadores que migran en la dirección (FG) más rápidos que en la dirección (GF). Berkowitz y col. [2] también demostraron que el uso de las ecuaciones convencionales de advección-dispersión son inadecuadas para describir el comportamiento asimétrico de las curvas de ruptura determinadas experimentalmente. También argumentaron que el perfil de concentraciones a través de la interfaz de la heterogeneidad muestra acumulación del trazador. Posteriormente, Ap-puhamillage y col. [81] desarrollaron una teoría Fickiana para asimetrías para el transporte a través de la interfase. Cortis y Zoia [82] propusieron una definición del flujo de soluto a través de las interfases y exploran la dinámica de partículas microscópicas subyacentes mediante la aplicación de simulaciones Monte Carlo. Curiosamente los resultados fueron consistentes con los resultados reportados por Berkowitz y col. [2]. Las diferencias en las curvas de ruptura reportadas por Berkowitz y col. [2] son inducidas por efectos de transporte, con la participación tanto de advección y mecanismos de difusión. En particular, no está claro si las asimetrías del transporte son causadas por heterogeneidades locales del medio poroso. Particularmente es importante la observación de que las asimetrías del transporte se reducen a medida que aumenta la velocidad de flujo. Esto sugiere que la diferencia en las curvas es causada principal-

mente por el transporte difusivo a través de la interfase. Motivados por esto, el presente caso se estudian los experimentos de Berkowitz y col. [2], pero centrándose únicamente en la difusión y la advección de trazadores a través de la interfaz entre dos medios porosos homogéneos de la misma porosidad. Los resultados derivados de la simulación de trazadores Brownianos en medios porosos aleatorios muestran que, como se observa en los experimentos de Berkowitz y col. [2], la migración de trazadores en la dirección FC arriban más rápido que en la dirección CF. Ecuaciones de medio efectivo se utilizan para explicar las asimetrías de transporte. A su vez, se demuestra que las asimetrías son causadas por un efecto de convección inducido por variaciones bruscas de la difusividad efectiva a través de la interfase.

#### 4.1. Descripción del sistema

Como se muestra en la Figura 4.1 el sistema bajo consideración se compone de dos medios porosos saturados diferentes que tienen el mismo valor de porosidad  $\varepsilon_f$  (es decir, la zona del fluido contenido en el medio poroso con relación a la superficie total dada por  $L_x L_y$ ). Los medios porosos están compuestos por obstáculos circulares, distribuidos al azar que no se traslapan. El transporte por difusión es simulado por partículas Brownianas sobrearmoriguadas moviéndose libremente en el fluido y siendo reflejadas por los obstáculos. La dinámica de sobrearmortiguamiento de las partículas es modelada por medio de la ecuación de Langevin al igual que el problema anterior, se tiene que.

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \sqrt{2D_0}\boldsymbol{\xi}(t) \quad (4.1)$$

Para la simulación de partículas trazadoras siendo transportadas a lo largo del medio poroso compuesto, las condiciones iniciales son que las partículas están uniformemente distribuidas a lo largo de la frontera de entrada que corresponde a  $x = -L_x$  (resp.,  $x = L_x$ ) para el transporte difusivo en la dirección FC (resp., en la dirección CF).

La diferencia entre los tiempos de cruce entre las dos direcciones de transporte se considera como una difusión asimétrica, que se cuantifica como

$$\alpha = \frac{\langle T_{GF} \rangle}{\langle T_{FG} \rangle} \quad (4.2)$$

donde  $\langle T_{GF} \rangle$  y  $\langle T_{FG} \rangle$  son los tiempos promedios de primer arribo (MFPT) en la direcciones GF y FG, respectivamente. De esta manera, los valores  $\alpha \neq 1$  deben indicar la presencia

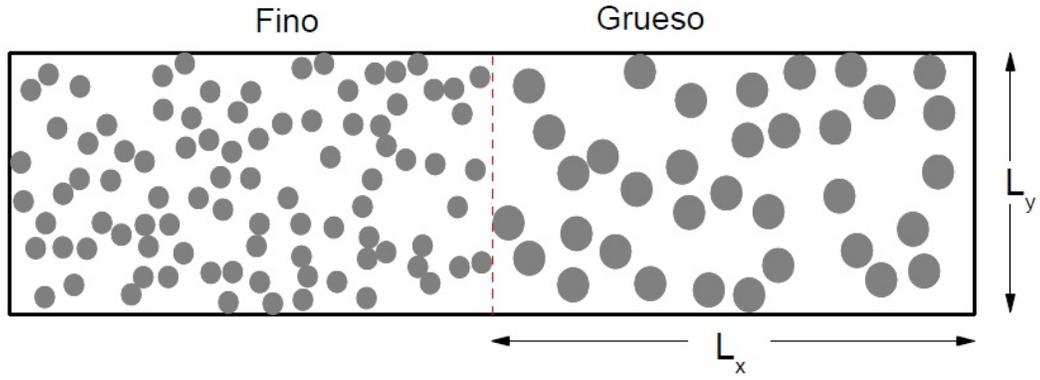


Figura 4.1: Descripción esquemática del transporte por difusión. El medio fino y grueso porosos tienen la misma porosidad.

de difusión asimétrica en el transporte de trazadores a través de la interfaz. El MFPT fue calculado como sigue:

1. Para una porosidad dada  $\varepsilon_f$ , se construye una distribución aleatoria de obstáculos circulares de radio  $R_F$  y  $R_G$ , con  $R_G \neq R_F$ , para las regiones fina y gruesa respectivamente. Dado que la porosidad no varía a lo largo del medio poroso, se tiene que  $N_F R_F^2 = N_G R_G^2$ , donde  $N_F$  y  $N_G$  son el número de obstáculos en las regiones fina y gruesa, respectivamente.
2. Para  $N_{Tr}$  trazadores, colocados inicialmente en el límite de la entrada, para calcular el MFPT como el tiempo transcurrido para alcanzar por primera vez el límite de salida.
3. Para evitar el sesgo inducido por una distribución particular de obstáculos, los dos pasos anteriores se repiten sobre las  $N_{PM}$  configuraciones de medios porosos obtenidos mediante la distribución al azar de los obstáculos en cada región.
4. Calcular el MFPT promediando sobre los  $N_{Tr}$  trazadores y las  $N_{PM}$  configuraciones de medios porosos.

## 4.2. Resultados y discusiones

Los cálculos numéricos se llevaron a cabo para  $L_x = 2$ ,  $N_{Tr} = 10,000$  y  $N_{PM} = 1,000$ . Para una porosidad dada, esto corresponde a la simulación de  $10^7$  trayectorias para cada dirección de transporte (es decir, las direcciones FG y GF). La Figura 4.2 presenta las dos distribuciones direccionales típicas del tiempo de primer arribo normalizado por el tiempo de primer arribo libre de los obstáculos  $T_0 = \frac{L_x^2}{2D_0} = 12.5$ . Los puntos representan los resultados numéricos, mientras que la línea continua es el mejor ajuste a una distribución log-normal. La Figura 4.2a corresponde a  $\varepsilon_f = 0.76$ ,  $\frac{R_F}{L_x} = 0.05$  y  $\frac{R_C}{L_x} = 0.12$ , mientras que la Figura 4.2b corresponde a  $\varepsilon_f = 0.68$ ,  $\frac{R_F}{L_x} = 0.05$ , y  $\frac{R_C}{L_x} = 0.1$  donde. Resultados cualitativos similares se obtuvieron para otros valores de porosidad y otros radios de obstáculos. Como en los experimentos de Berkowitz y col. [2], estos parámetros representan un medio poroso homogéneo, pero con radio de obstáculos diferente. Se tiene que el transporte asimétrico  $\alpha \approx 1.05$  y  $\alpha \approx 1.07$ , respectivamente. Esto significa que, en promedio, a los trazadores les toma 7% más tiempo cruzar en la dirección FG que en la dirección GF. Para otros valores de porosidad y radio, hemos encontrado asimetrías de aproximadamente 11%. Los resultados numéricos que se muestran en la Figura 4.2 indican que, a pesar que el medio poroso tiene la misma porosidad a lo largo de la dirección de transporte, las asimetrías por transporte por difusión pueden surgir como consecuencia de las asimetrías en las configuraciones de los medios porosos.

## 4.3. Concentración de residencia

Hornung y col. [83] emplearon simulaciones de dinámica Browniana para evaluar los efectos de la discontinuidad que surgen en sistemas con solo difusión. Los resultados numéricos mostraron que la masa se puede acumular en la interfaz. La acumulación en la vecindad de la interfaz se evaluó mediante la estimación de la concentración residente. Para este fin, la concentración promedio de trazadores a lo largo de la coordenada horizontal fue calculada dividiendo la longitud del sistema en tiras verticales de ancho  $\Delta x$  y contar el número de veces que las trayectorias se mantienen dentro de una tira vertical dada. Posteriormente, el perfil resultante fue normalizado respecto al valor máximo, el cual resultó estar localizado en la entrada de la frontera. La longitud del medio poroso fue de  $L_x = 1$  para magnificar los efectos de la interfase. Los resultados para  $\varepsilon_f = 0.7$ ,  $\frac{R_F}{L_x} = 0.01$  y  $\frac{R_C}{L_x} = 0.04$  son mostrados en la Figura 4.3 donde el perfil de la concentración de residencia fue calculado para  $\Delta x = 0.01$  sobre las  $N_{Tr} = 10,000$  trayectorias de trazadores y  $N_{PM} = 1,000$  configuraciones aleatorias de medios porosos. Para ambas direcciones de transporte, el perfil de concentración de residencia muestra un rápido decremento a la condición de entrada, lo cual puede ser causado por las

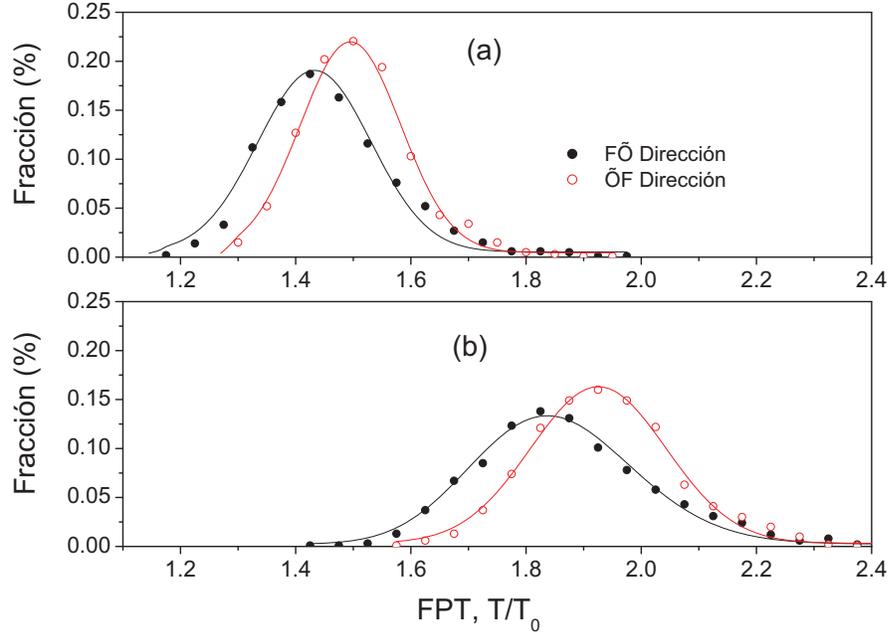


Figura 4.2: Distribución de los tiempos de primer arribo para las direcciones FG y GF. a)  $\varepsilon_f = 0.76$ ,  $\frac{R_F}{L_x} = 0.1$  y  $\frac{R_C}{L_x} = 0.12$ ; b)  $\varepsilon_f = 0.68$ ,  $\frac{R_F}{L_x} = 0.05$ ,  $\frac{R_C}{L_x} = 0.81$ . Para los dos casos  $N_{Tr} = 10,000$  y  $N_{PM} = 1,000$ .

fluctuaciones locales del medio poroso. La característica más importante es la presencia de un máximo en la concentración en la vecindad de la interfase, esto sugiere acumulación de la masa de trazadores Brownianos transitando entre las regiones de los medios porosos.

La concentración residente calculada anteriormente corresponde a una concentración promediada en el volumen de control  $V = L_x L_y \Delta x$ . Es decir, si  $c$  es la concentración puntual de trazadores moviéndose en el fluido saturado y  $\langle c \rangle$  es la concentración residente promedio sobre el volumen  $V$  entonces

$$\langle c \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_f} c dV \quad (4.3)$$

donde  $V_f = \varepsilon_f L_x L_y \Delta x$  es el volumen de fluido saturado en el volumen de control  $V = L_x L_y \Delta x$ .

Sin embargo, la concentración promedio  $\langle c \rangle$  se calcula en relación con el volumen total  $V$ , incluyendo tanto los obstáculos impermeables y el fluido saturado. Una forma más adecuada de calcular la concentración promedio es en términos del fluido saturado solamente.

$$\langle c \rangle_f = \frac{1}{V} \int_{V_f} c_f dV \quad (4.4)$$

Esta concentración se denomina normalmente concentración promedio intrínseca (Whitaker [75]). La relación entre estas dos concentraciones está dada por.

$$\langle c \rangle = \varepsilon_f \langle c \rangle_f \quad (4.5)$$

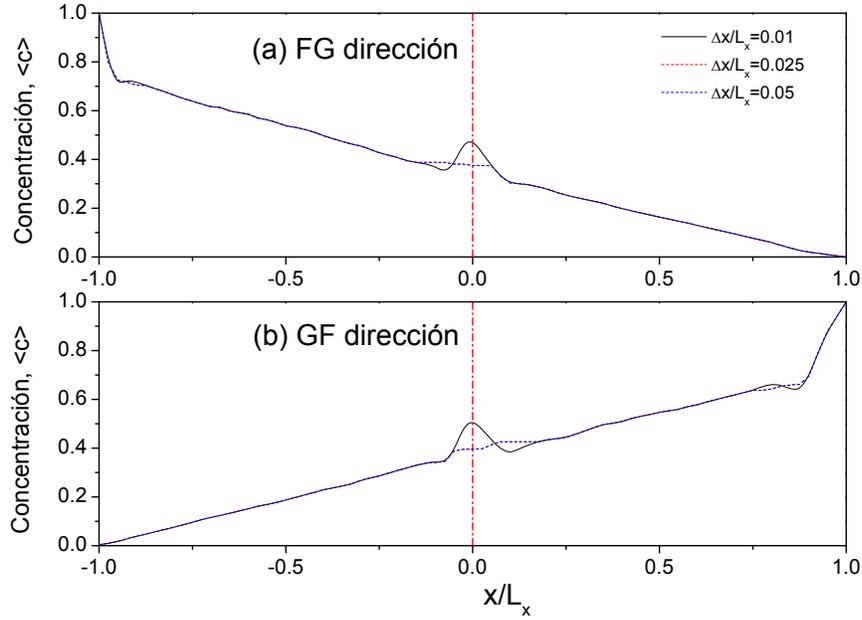


Figura 4.3: Perfiles de concentración de residencia para  $\varepsilon_f = 0.68$ ,  $\frac{R_f}{L_x} = 0.05$ ,  $\frac{R_c}{L_x} = 0.1$ . El máximo localizado en la interfase indica una acumulación de la fase en la vecindad de la interfase.

Para descartar las variaciones locales de la porosidad en las fluctuaciones de las concentraciones residentes, la concentración media intrínseca  $\langle c \rangle_f$  debe ser calculada. De acuerdo con la expresión dada por la Ec (4.5), las variaciones de la porosidad deben estar disponibles. De esta manera, las variaciones de la porosidad  $\varepsilon_f(x)$  con respecto a la coordenada horizontal fueron calculadas de la siguiente manera. Similar al procedimiento para calcular la concentración residente, el dominio horizontal es dividido en  $N_s$  tiras verticales de espesor  $\Delta x$ . Para cada tira, la porosidad se evaluó por los golpes de números aleatorios sobre las tiras verticales y la porosidad correspondiente fue estimada como la fracción de golpes sobre el fluido saturado para  $10^6$  ensayos. El procedimiento fue comprobado con configuraciones simples con un solo obstáculo (por ejemplo, círculo, cuadrado, etc). La Figura 4.5 presenta variaciones espaciales promedio de la porosidad para una porosidad nominal  $\varepsilon_f = 0.68$ , y radio de obs-

táculo  $\frac{R_E}{L_x} = 0.01$  y  $\frac{R_C}{L_x} = 0.04$ . Estos parámetros corresponden al perfil de concentración de residencia representado en la Figura 4.2. En la mayor parte del medio poroso, la porosidad exhibe pequeñas fluctuaciones estadísticas sobre el valor nominal de  $\varepsilon_f = 0.68$ . Curiosamente la interfaz donde las configuraciones se acoplan la porosidad presenta un variación casi simétrica con el máximo con ubicación en la interfaz. Uno puede usar el perfil estimado de la porosidad para calcular la concentración intrínseca como  $\langle c \rangle_f = \langle c \rangle / \varepsilon_f$ . En la Figura 4.6 se presentan los perfiles de la concentración residente intrínseca para ambas direcciones de transporte. Después de corregir las variaciones de la porosidad, la concentración intrínseca presenta un comportamiento monótono, sin valores máximos en la interfaz (Whitaker [75]).

#### 4.4. Efecto de la longitud del canal

Aparentemente, los efectos de discontinuidad en la interfase del medio poroso son causados por el transporte asimétrico. Aquí, las partículas se someten a un cambio en el paso de trayectoria media como consecuencia de la diferencia de la distancia media entre los obstáculos. De esta manera, es de esperar que la longitud del canal tiene un efecto importante en el transporte asimétrico, como el efecto relativo de la interfaz se reduce a medida que aumenta la longitud del canal. Para radios de obstáculos  $R_F = 0.02$  y  $R_G = 0.035$ . La Figura 4.4 presenta el efecto de la longitud del canal en el transporte asimétrico para dos valores diferentes de porosidad. La relación de transporte asimétrico muestra una disminución gradual a medida que el canal aumenta la longitud, lo que indica que la asimetría no es más que un efecto de la interfaz del medio poroso. Para una longitud del canal mayor a cinco, el transporte a lo largo de la mayor parte de medio poroso domina sobre el efecto transitorio inducido por la discontinuidad en la configuración del medio poroso.

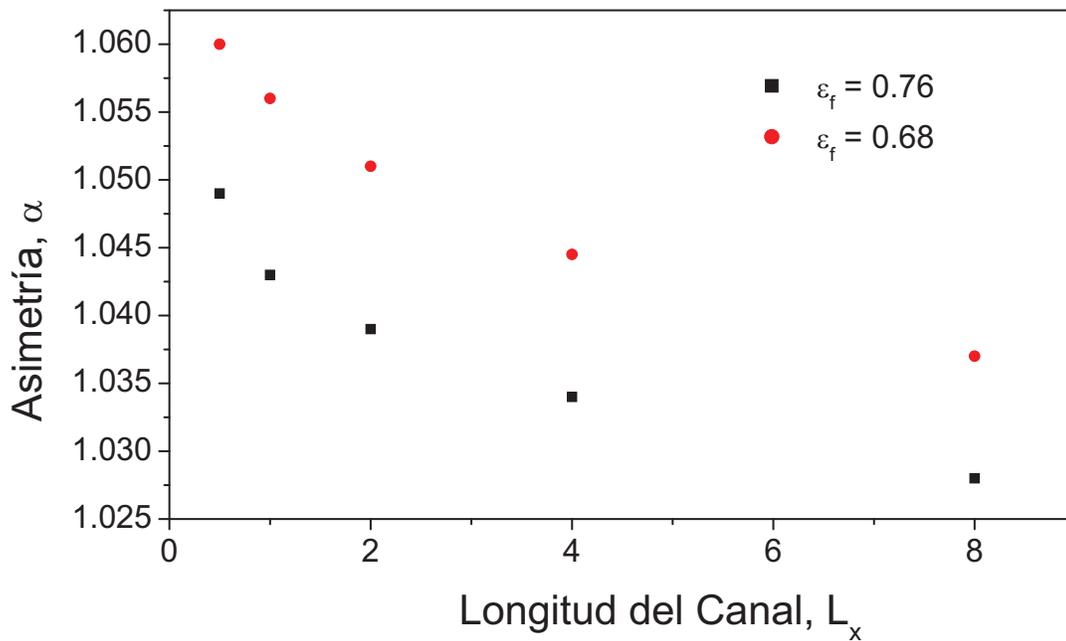


Figura 4.4: Efecto de la longitud del canal en el transporte asimétrico para dos valores diferentes de la porosidad.

## 4.5. Modelado macroscópico

Se ha argumentado que la acumulación de masa aparente en la interfaz heterogénea (veáse Figura 4.3) indica que la clásica ley de Fick no se puede aplicar para describir el transporte por difusión en medios porosos heterogéneos. De hecho, la presencia de un máximo de concentración en la interfase implicaría que la masa puede ser transferida contra gradientes de concentración. Sin embargo, los resultados en la Figura 4.6 sugieren que la ley de Fick se puede utilizar, pero cuando el modelado físico se basa en la concentración residente intrínseca,  $\langle c \rangle_f$ . Una cuestión interesante es si un enfoque de modelado de medio efectivo puede dar cuenta de la transporte asimétrico a través de la interfaz. La ecuación de difusión con la difusividad como función de la posición horizontal se puede escribir como.

$$\frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{ef}(x) \frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial x} \right) \quad (4.6)$$

Si se supone que  $D_{ef}(x)$  es una función diferenciable, entonces uno tiene que Ec. (4.6) se puede escribir como una ecuación de difusión-convección de la siguiente manera.

$$\frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial t} = -v(x) \frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial x} + D_{ef}(x) \frac{\partial^2 \langle c \rangle_f}{\partial x^2} \quad (4.7)$$

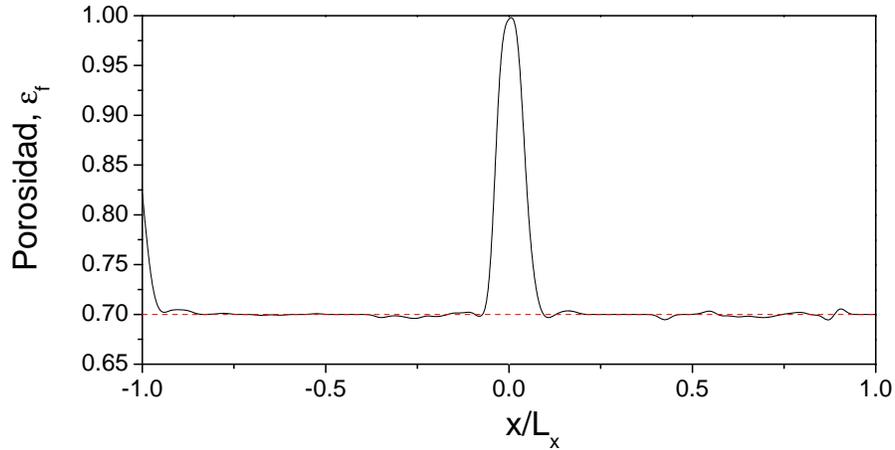


Figura 4.5: Variación espacial de la porosidad para una porosidad nominal de  $\varepsilon_f = 0.68$  y radios de obstáculos  $\frac{R_f}{L_x} = 0.01$ ,  $\frac{R_c}{L_x} = 0.04$ . El máximo en la interfase es causado por la transición el medio fino poroso al medio grueso poroso.

donde  $v(x) = -\frac{dD_{ef}(x)}{dx}$ . Las variaciones espaciales de la difusividad efectiva pueden inducir un efecto de convección. Un gradiente de difusividad positivo (resp., negativo) induce una velocidad negativa (resp., positivo). De esta manera, trazadores moviéndose contra gradientes de difusividad perciben una fuerza motriz positiva, mientras que los trazadores que se desplazan a lo largo de gradientes de difusividad son sometidos a una fuerza de conducción negativa. Esto sugiere que la asimetría de transporte a través de una interfaz heterogénea puede ser causada por variaciones espaciales de la difusividad efectiva. Para la evaluación de este efecto potencial, la Ec. (4.6) fue resuelta numéricamente para un sistema de dos dominios similar a la de la Figura 4.1. Aquí, las subregiones finas y gruesas son consideradas como homogéneas con difusividad  $D_F$  y  $D_G$ , respectivamente.

Se utilizaron diferencias finitas centrales para la discretización del operador de difusión en el lado derecho de la Ec. (4.6). Para simular la curva de avance obtenida por simulación de partículas Brownianas, una cantidad inicial de trazadores fue colocado en el límite de entrada

(ya sea  $x = L_x$  y  $x = -L_x$ ). Las condiciones de no permeabilidad (es decir,  $d\langle c \rangle_f / dx = 0$ ) se impusieron en el límite de entrada. Para  $L_x = 1.0$ ,  $D_F = 1.0$  y  $D_G = 1.05$ , la Figura 4.7a presenta el avance para las direcciones FG y GF. Similar a los resultados de la Figura 4.2, el comportamiento de la curva depende de la dirección de transporte, con trazadores moviéndose más rápido en la dirección FC que en la dirección GF. La asimetría, cuantificada por la Ec. (4.2) es de aproximadamente 1.042. La Figura 4.7b muestra que la difusividad asimétrica es una función creciente de la relación de difusividades. Es decir, cuanto mayor es el cambio de difusividad en la interfaz, mayor es la difusividad asimétrica. Los resultados anteriores indican que el cambio de difusividad en la interfaz heterogénea puede inducir a una difusión asimétrica, con el transporte preferido en la dirección donde los cambios de difusividad van de valores menores a valores más altos. Las diferencias de difusividad efectiva en el medio heterogéneo se esquematiza en la Figura 4.8, estas no son causadas por diferencias de porosidad ya que las regiones, tanto finas y gruesas tienen el mismo valor. Recordemos que la difusividad efectiva de los medios porosos se puede expresar como

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon_f D_0}{\tau} \quad (4.8)$$

donde  $\tau$  es la tortuosidad. Debemos mencionar que el concepto de tortuosidad depende de la aplicación (Clennell [84], Valdés-Parada y col. [85]). En la definición clásica de la difusividad efectiva dada por la Ec.(4.8), la tortuosidad es referida a una tortuosidad difusiva pero otras definiciones pueden aparecer dependiendo de la situación del transporte. De esta manera, para una porosidad dada,  $\varepsilon_f$ , la difusividad efectiva disminuye cuando la tortuosidad aumenta. En cuanto el medio poroso heterogéneo considerado en este trabajo ( Figura 4.17 ), la región fina conserva el mismo valor de porosidad que la región gruesa. Intuitivamente , un mayor número de obstáculos dentro de la misma región debe aumentar la tortuosidad y, por tanto, reducir la difusividad efectiva. La difusividad efectiva de un medio poroso homogéneo se estimó calculando el desplazamiento cuadrático medio. Para dos valores de porosidad diferentes , la Figura 4.24.a presenta la difusividad efectiva como función del radio del obstáculo,  $R$ , normalizado por la longitud de paso medio de los trazadores Brownianos,  $\lambda$ . Es decir,  $\lambda = \sigma \sqrt{2D_0 \Delta t}$ , donde  $\Delta t$ , es el tamaño de paso, y  $\sigma$ , la desviación estándar del generador de números aleatorios Gaussiano. En nuestro caso,  $\Delta t = 10^{-5}$ ,  $\sigma = 1.0$  y  $D_0 = 1.0$  de manera que  $\lambda = 4.47 \times 10^{-2}$ . La difusividad efectiva disminuye para radios menores de obstáculos. Esto indica que las diferencias sutiles de la difusividad efectiva entre configuraciones porosas finas y gruesas se introducen por las diferencias de tortuosidad. La Figura 4.8b presenta la tortuosidad como función del radio obstáculo para los mismos valores de porosidad utilizados en la Figura 4.8a. Se observa que, como se esperaba, la tortuosidad disminuye para las configuraciones porosas finas. Los resultados en las Figuras 4.7 y 4.8 sugieren que las diferencias de las curvas para

el sistema de transporte de difusión descrito en la Figura 4.1 pueden explicarse en gran parte por pequeñas diferencias de difusividad. A su vez, dado que la porosidad es constante, tales diferencias de difusividad se introducen por las diferencias de la configuración (por ejemplo, tortuosidad) entre los medios porosos finos y gruesos.

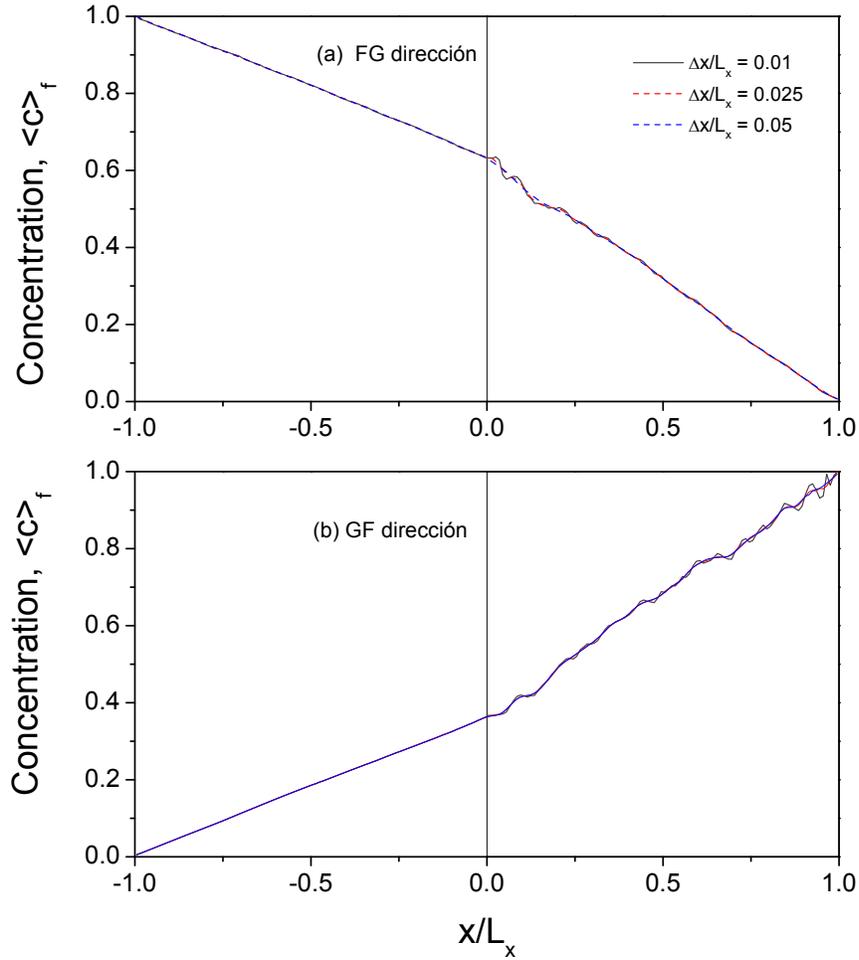


Figura 4.6: Perfiles de la concentración intrínseca  $\langle c \rangle_f = \frac{\langle c \rangle}{\varepsilon_f}$ . Para ambas direcciones. Después de corregir por las variaciones de la porosidad, la concentración de residencia muestra un comportamiento monótono.

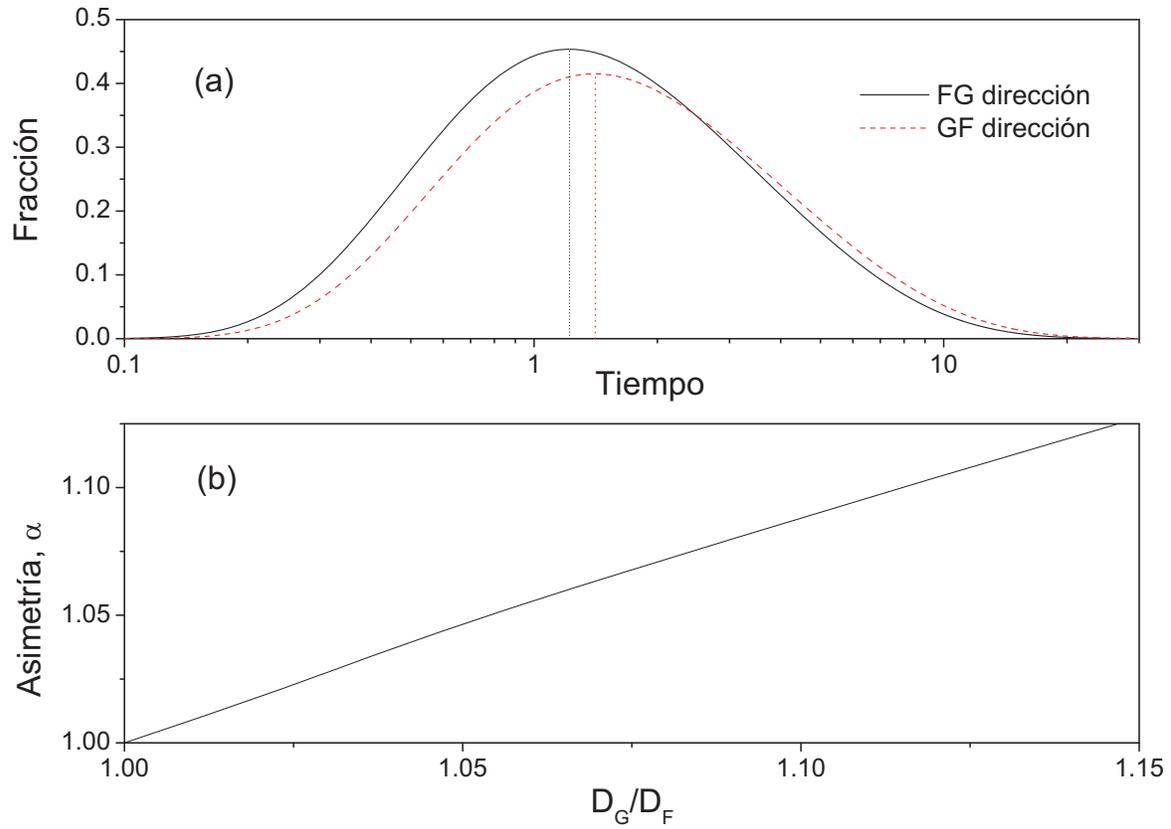


Figura 4.7: a) Curvas obtenidas para el modelo con  $\frac{D_G}{D_F} = 1.05$  b) Difusión asimétrica en función de la relación de difusividades  $\frac{D_G}{D_F}$ .

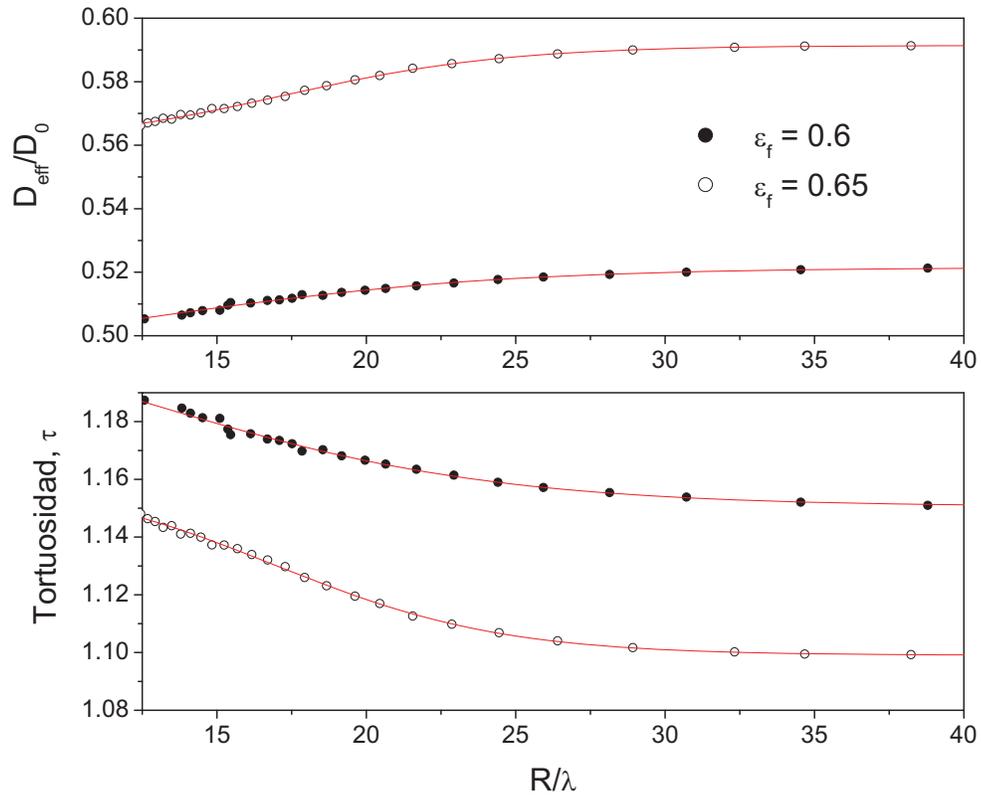


Figura 4.8: a) Difusividad efectiva en función del radio de los obstáculos para dos valores diferentes de la porosidad. La difusividad efectiva decrece a medida que el radio de los obstáculos decrece. b) Tortuosidad estimada del perfil de difusividad efectiva usando la expresión clásica  $\frac{D_{ef}}{D_0} = \frac{\varepsilon_f}{\tau}$

## 4.6. Predicciones usando la ecuación de Fick-Jacobs

Los resultados en la Figura 4.1 sugieren que el transporte asimétrico podría ser causado por las sutiles diferencias en la difusividad efectiva,  $D_{ef}$ , lo cual podría ser atribuido a una diferencia de tortuosidad en las regiones finas y gruesas. Sin embargo, en la Figura 4.5 se muestra la importancia de la variación de la porosidad en la vecindad de la interfase del medio poroso. Se puede hacer una analogía entre el medio poroso en la Figura 4.1 y un canal con ancho variable. En el último caso, la reducción de la concentración a 1D se puede describir a través de la ecuación de Fick-Jacobs (eFJ).

$$\frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{ef}(x) w(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\langle c \rangle_f}{w(x)} \right] \right) \quad (4.9)$$

donde  $w(x)$  es el ancho del canal. El medio poroso puede ser visto como un canal descrito por la eFJ si tomamos el ancho del canal  $w(x)$  como la porosidad  $\varepsilon_f(x)$ . En tal caso, el perfil de porosidad estimado, es como se muestra en la Figura 4.7, se puede ser usar en la Ec.(4.9).

Con respecto a la difusividad efectiva, algunas expresiones han sido propuestas en la literatura para predecir sus cambios con la posición. Una expresión comúnmente utilizada para  $D_{ef}(x)$  es la expresión de Reguera y Rubí [3].

$$D_{ef}(x) = \frac{D_0}{\left(1 + \frac{1}{4}w'(x)\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (4.10)$$

Un esquema numérico similar al usado en la Ec.(4.7) fue usado para resolver numéricamente la Ec.(4.9). La equivalencia  $w(x) = \varepsilon(x)$  fue tomada, y la difusividad efectiva fue estimada por medio de la Ec.(4.10). Con el perfil de la Figura 4.5, la porosidad dependiendo de la posición fue obtenida para un total de 10,000 configuraciones medios porosos aleatorios.

Para  $R_F = 0.02$  y  $R_C = 0.0035$ , en la Figura 4.9 se comparan las predicciones obtenidas con la ecuación de Fick-Jacobs y las simulaciones numéricas de dinámica Browniana. Las asimetrías del transporte predichas por la ecuación de Fick-Jacobs son inducidas por las asimetrías de la porosidad en la interfase (véase Figura 4.7). Las predicciones de la eFJ son menores que las simulaciones de trazadores Brownianos con un 14% de error entre simulaciones numéricas y predicciones. Quizá, todas las asimetrías del transporte observadas en simulaciones de trazadores Brownianos son causadas por las combinaciones de la porosidad y la difusividad efectiva.

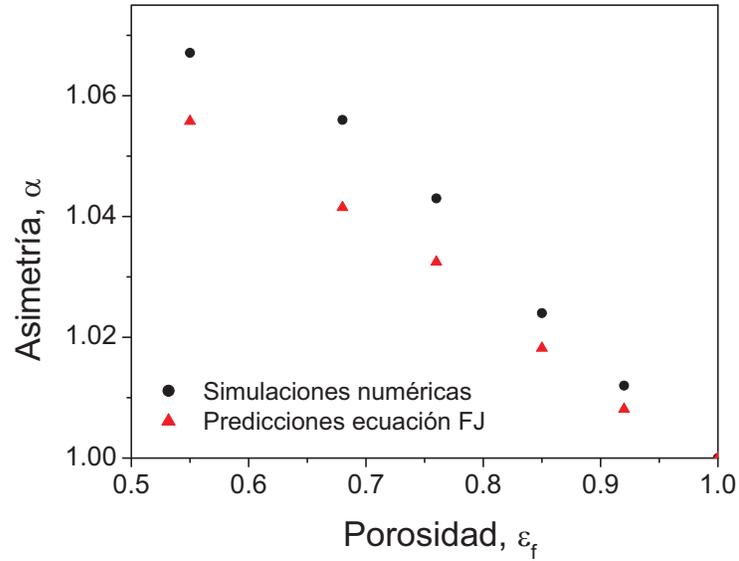


Figura 4.9: Comparación entre simulaciones de trazadores Brownianos y predicciones obtenidas de la ecuación de Fick-Jacobs.

#### 4.6.1. Efecto de una fuerza motriz constante

En los experimentos de Berkowitz y col. [2], se observó que el transporte asimétrico mostró una tendencia a decrecer conforme la velocidad del fluido se incrementaba. Para explorar este efecto en nuestras simulaciones numéricas, una fuerza externa  $\mathbf{F} = (F_x, 0)$ , actuando sobre los trazadores fue añadida a la ecuación de Langevin, que esta dada por.

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{F} + \sqrt{2D_o}\boldsymbol{\xi}(t) \quad (4.11)$$

En términos de una ecuación de transporte macroscópico, la fuerza  $\mathbf{F} = (F_x, 0)$  tiene el efecto de una velocidad contante a lo largo del eje  $x$  (Risken [86]). Para  $R_F = 0.02$  y  $R_C = 0.0035$ , la Figura 4.10 muestra el transporte asimétrico como función de la fuerza  $F_x$ , para dos valores diferentes de la porosidad. Se observa, como en los experimentos, el transporte asimétrico decrece a medida que la fuerza aumenta. Estos resultados son validados por lo reportado en Berkowitz y col. [2], tienen su origen en los efectos difusivos sobre el transporte en la interfase.

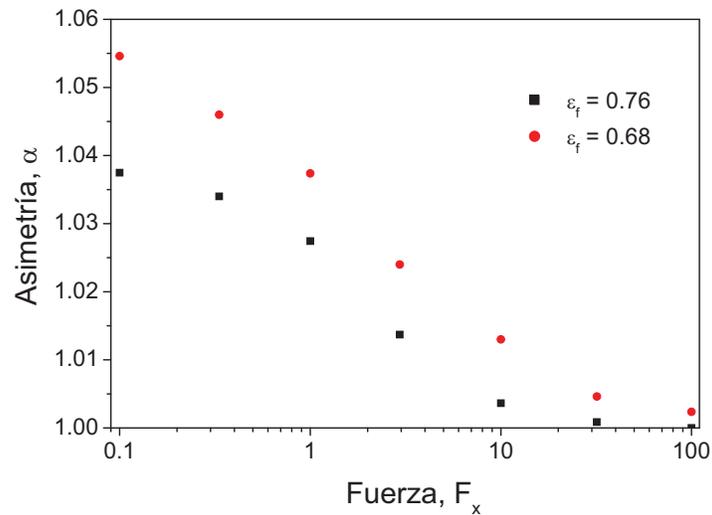


Figura 4.10: Transporte asimétrico como función de añadir una fuerza en la dirección del transporte difusivo. Aquí,  $R_F = 0.02$  y  $R_C = 0.0035$

#### 4.6.2. Conclusiones

- Usando simulaciones de trazadores Brownianos encontramos que los trazadores migran más rápido del medio fino al medio grueso.
- Se compararon las simulaciones de dinámica Browniana con un modelo macroscopico, encontrándose un error del 10 % entre las simulaciones y el modelo.
- Se compararon las simulaciones de dinámica Browniana con predicciones teóricas de ecuación de Fick-Jacobs y se observó que las predicciones teóricas arrojan un comportamiento similar a las simulaciones con un error del 14 %.

# Capítulo 5

## Conclusiones

En este trabajo, se estudiaron tres problemas a través del uso de simulaciones de dinámica Browniana, y se compararon las simulaciones con predicciones teóricas.

Por otro lado, del capítulo dos al capítulo cuatro se incluye una sección para conclusiones, sin embargo, resulta conveniente retomar aquí las conclusiones a las que llegó este trabajo.

- En el caso del estudio de canales tipo serpentin con línea media diferente de cero (capítulo 2), se calcularon los flujos para las direcciones izquierda-derecha (ID) y derecha-izquierda (DI), y con la relación de los tiempos de primer arribo se determinó la asimetría, encontrando que las partículas migran hacia la dirección en donde el ancho del canal aumenta, las simulaciones fueron comparadas por medio de predicciones teóricas a través de la ecuación de Kalinay [1], encontrando una buena concordancia entre simulaciones de caminatas aleatorias y predicciones teóricas.
- Para el fenómeno de difusión entre un fluido homogéneo y un medio poroso con obstáculos circulares no permeables y sin traslape (capítulo 3), se calcularon los flujos de partículas Brownianas para la dirección del fluido homogéneo al medio poroso (FHMP) y para la dirección medio poros al medio homogéneo (MPFH), y con los flujos se estimó la asimetría a través de la relación de los flujos encontrando que las partículas tienden a moverse en la dirección (MPFH), esto se explicó a través de la diferencia de difusividades entre el fluido homogéneo y el medio poroso, encontrando que las partículas migran en la dirección en que la porosidad incrementa.
- El problema que se presentó en el capítulo 4, se estudió la difusión de partículas Brownianas en dos sistemas porosos con la misma porosidad en donde los obstáculos circulares no tienen traslape, se calculó la asimetría como la relación entre el tiempo de primer arribo del medio fino al medio grueso (FG) y el tiempo de primer arribo del medio grueso al medio fino (GF), esto permitió concluir que las partículas migran fácilmente

en la dirección (GF) que en la dirección (FG), este fenómeno se explica a través de una diferencia de tortuosidad entre los medios porosos.

# Capítulo 6

## Trabajo Futuro

Existen varias perspectivas desde las cuales se puede extender el trabajo realizado en esta tesis. A continuación se mencionan algunas.

- Hacer simulaciones de tipo lattice Boltzmann y hacer comparación con dinámica Browniana así como promedio volumétrico.
- Otro aspecto sería que los obstáculos del medio poroso fuesen permeables o bien que los obstáculos fuese absorbentes.
- Otros aspecto sería realizar simulaciones de dinámica Browniana en los casos de estudios mencionados en este trabajo, en donde las partículas en lugar de ser pasivas ahora tengan actividad o bien exista actividad en el fluido.
- Usar los casos de estudio mencionados en el trabajo con partículas Brownianas a las cuales se les ponga una fuerza o bien las partículas tengan actividad.
- Hacer experimentos reales del tercer problema y comparar los resultados que se obtengan con los de dinámica Browniana.

# Apéndice A

## Simulaciones numéricas

Una caminata aleatoria es una sucesión de desplazamientos efectuados por una partícula Browniana, también llamada caminante. Un desplazamiento individual, respecto de una posición inicial  $\mathbf{r}_0$ , ocurre en un intervalo de  $\Delta t$  unidades de tiempo, así la duración total de una caminata está en función del número de desplazamientos, o pasos efectuados:  $\langle T \rangle = n\Delta t$ . El movimiento de una partícula Browniana es complejo. Para representar las características de este movimiento se requiere de un algoritmo computacional que genere números aleatorios, lo cual sirva para simular el azaroso vaivén de las posiciones de la partícula Browniana en el espacio.

### A.1. Números pseudo aleatorios para las simulaciones de dinámicas Brownianas

Los números pseudoaleatorios son la base para las simulaciones de dinámica Browniana, para llevar a cabo estas simulaciones se debe especificar lo siguiente:

1. La especificación de la geometría del espacio donde se llevará a cabo la caminata, incluyendo las condiciones iniciales.
2. La naturaleza de la interacción entre las partículas y las fronteras del sistema.
3. Los algoritmos para el cálculo de las diversas cantidades, como: la nueva posición de una partícula que en mitad de su desplazamiento encuentra una pared oblicua a su trayectoria.
4. Los criterios para diversos eventos, como la finalización de la caminata.

Los números aleatorios (aunque se sabe que no son verdaderamente aleatorios), con sesgo uniforme, son generados dentro de un intervalo especificado, comúnmente de 0 a 1, de modo que todos los números en el intervalo tienen la misma probabilidad de ser escogidos. Para este problema se utilizará una distribución normal (Gaussianas)

$$N[\mu, \sigma] = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{A.1})$$

con media  $\mu = 0$  y desviación estándar  $\sigma = \sqrt{2Dt}$ .

## A.2. Generación de los desplazamientos de la partícula Browniana en una caminata aleatoria

Las posiciones que va tomando una partícula Browniana durante su trayectos son aleatorias, sin embargo, se distribuyen de forma Gaussiana alrededor de una posición inicial, siendo la amplitud de esa distribución igual a  $\sqrt{2D\Delta t}$ . Por lo tanto la posición inicial esta dada por.

$$\mathbf{r}_0 = x_0\hat{\mathbf{e}}_x + y_0\hat{\mathbf{e}}_y + z_0\hat{\mathbf{e}}_z \quad (\text{A.2})$$

La siguiente posición estará dada por

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_0 + \mathbf{r}_{ram} \quad (\text{A.3})$$

donde  $\mathbf{r}_{ram}$  es el vector aleatorio.

### A.3. Cálculo del tiempo de escape o tiempo de primer arribo

En un experimento típico se sigue el movimiento de una partícula Browniana y se recolecta información del proceso de su terminación. La información reunida de este modo adquiere peso estadístico al ser promediada sobre un gran número de eventos (caminatas aleatorias).

El tiempo de escape de la  $i$ -ésima trayectoria se obtiene cuando la partícula llega por primera vez a una frontera, o subregión de ella, adsorbente; entonces la partícula es removida del sistema y se da por terminada la caminata, por esta razón, a  $T_i$  también se le conoce como el tiempo de sobrevivencia de la partícula en el sistema. El valor de  $T_i$  se obtiene al multiplicar el número de pasos  $n$  (dados hasta el momento de alcanzar la frontera adsorbente), por la duración de cada paso  $\Delta t$ .

$$T_i = n\Delta t \quad (\text{A.4})$$

Finalmente, el tiempo promedio de escape se obtiene promediando los valores de  $T_i$ , sobre las  $N$  trayectorias del experimento.

$$\langle T \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i \quad (\text{A.5})$$

### A.4. Cálculo del coeficiente de difusión

Una característica fundamental del movimiento Browniano es que el desplazamiento cuadrático medio es directamente proporcional al tiempo que dura la caminata lo que se escribe como

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (\text{A.6})$$

de esta operación podemos obtener una forma operativa para el cálculo del coeficiente de difusión  $D$  en una simulación de caminatas Brownianas. El método consiste en tabular los desplazamientos cuadráticos medios

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{n_k} \sum_{i=1}^{n_k} (x_i - x_0)^2 \quad (\text{A.7})$$

contra el tiempo  $t = n_k \Delta t$ , donde  $n_k$  es el número de pasos dado por el  $k$ -ésimo caminante; empleando una regresión lineal para obtener la ecuación de la recta  $\langle x^2 \rangle$  vs  $t$ , cuya pendiente  $m$  satisface las relación

$$m = 2D \tag{A.8}$$

# Apéndice B

## Solución de la ecuación de Fick-Jacobs

### B.1. Obtención de la ecuación de Fick-Jacobs a partir de argumentos heurísticos

En esta sección se seguirá el razonamiento heurístico de Jacobs [44] para encontrar una ecuación de difusión para canales con simetría radial.

Considérese un volumen infinitesimal de tubo perpendicular a su eje de simetría, tamaño  $A(x) dx$  (veáse la Figura B.1). Entonces  $C(x, t) dx$ , es la cantidad total de partículas dentro de el elemento de volumen, en la posición  $x$  al instante  $t$ , lo que a su vez es igual a la integral de la concentración sobre el volumen  $A(x) dx$ .

Recordando que la corriente es el flujo de partículas por unidad de tiempo, por lo que la corriente que entra y sale de este volumen sigue el comportamiento establecido por Fick.

$$I = A(x) J(x) = DA(x) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \frac{1}{A(x)} \quad (\text{B.1})$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión y  $C(x, t)/A(x)$  es la concentración volumétrica local. Estableciendo la razón de entrada y salida de partículas que difunden en el canal en  $(x, t)$ , que se puede suponer como la entrada de una rebana infinitesimal, y para  $(x + dx, t + dt)$ , que corresponde a la salida de entrada de esta rebana de grosor  $dx$  en el tiempo  $t + dt$ . Estas razones serán diferentes no sólo porque el gradiente de concentración depende de  $x$ , sino también porque la sección transversal varía a lo largo del canal. En la Ec. (B.1) se observa que las corrientes de entrada y de salida en relación a la rebana infinitesimal están dadas por.

$$I_{ent} = -DA(x) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \frac{1}{A(x)} \Big|_x \quad (\text{B.2})$$

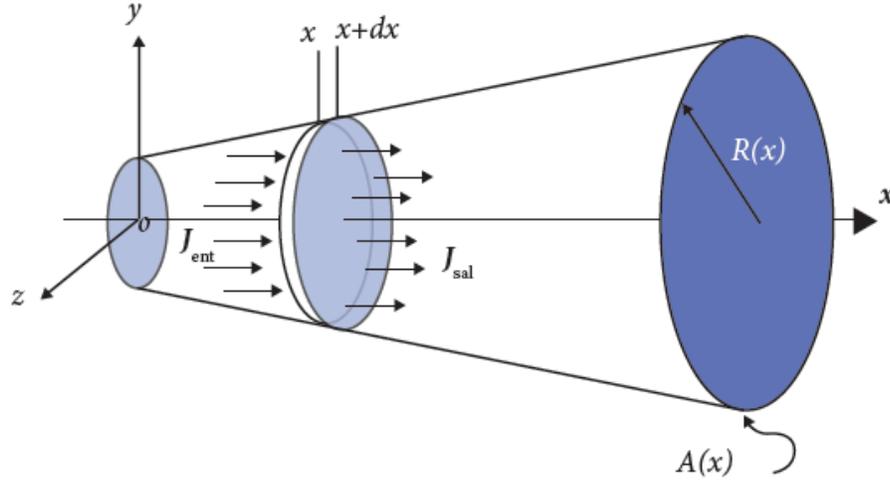


Figura B.1: Elemento diferencial de volumen de un canal de sección transversal,  $A(x)$ , variable de longitud  $L$ .

$$I_{sal} = -DA(x) \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \frac{1}{A(x)} \right|_{x+dx} \quad (\text{B.3})$$

Al realizar un desarrollo en series de Taylor alrededor del punto de entrada se tiene que la corriente a la salida es.

$$I_{sal} = -D_0 \left\{ A(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \frac{1}{A(x)} + \frac{\partial}{\partial x} \left[ A(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \frac{1}{A(x)} \right] dx \right\} \quad (\text{B.4})$$

En la Ec. (B.4) se tomó hasta primer orden en las derivadas, una vez que se hace el balance  $I_{ent} - I_{sal}$  y se iguala la tasa de cambio de partículas por unidad de tiempo  $\partial C(x,t)/\partial x$  se llega a la ecuación de Fick-Jacobs.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial}{\partial x} \left[ A(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \frac{1}{A(x)} \right] \quad (\text{B.5})$$

En esta parte del capítulo se ha considerado que la constante de difusión  $D_0$  es la misma en todas las direcciones, es decir, se ha considerado un medio isótropico. En general, la tasa

de difusión en la sección transversal del canal no es igual que en la dirección longitudinal. Es importante enfatizar que para llegar a la Ec. (B.5) se parte de la hipótesis de que la distribución de las partículas que se difunde es uniforme en todas las secciones transversales del canal. La ventaja de usar la ecuación de Fick-Jacobs sobre la ecuación de Fick es inmediata, ya que un problema en tres dimensiones se mapea a uno en una dimensión, de tal manera que las condiciones de frontera se reducen a especificar el comportamiento en los extremos del canal. En el caso de la Figura 3.1, hay flujos de entrada y salida por los dos extremos, por lo que se tiene condiciones de frontera radiativas. Sin embargo, se deben especificar las situaciones para las cuales puede usarse sin inconvenientes la ecuación de Fick-Jacobs con un coeficiente de difusión constante, dicha aproximación es válida sólo cuando los cambios en la sección transversal del canal tienen variaciones, de lo contrario es necesario introducir un coeficiente de difusión dependiente de la posición  $D(x)$ .

Como primer intento Zwanzig [45] partió de la aproximación del equilibrio local en la sección transversal del canal y estudió las pequeñas desviaciones, de este análisis concluyó que la aproximación de Fick-Jacobs es adecuada si la inclinación del canal es  $\ll 1$  y obtuvo un coeficiente de difusión dependiente de la posición dado por.

$$D(x) \approx D_{Zw}(x) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{12}w'(x)^2} \quad (\text{B.6})$$

Donde  $w'(x)$  es la derivada del cambio del ancho del canal (donde  $D_{Zw}(x)$  es para identificar el coeficiente de Zwanzig). Reguera y Rubí [3] generalizaron el coeficiente de Zwanzig y a partir de argumentos heurísticos, establecieron.

$$D(x) \approx D_{RR}(x) = \frac{D_0}{\left[1 + \frac{1}{14}w'(x)\right]^{1/3}} \quad (\text{B.7})$$

donde  $D_{RR}(x)$  es el coeficiente designado a Reguera-Rubí. Usando el método de las proyecciones, Kalinay y Percus (KP) obtuvieron el siguiente coeficiente.

$$D(x) \approx D_{KP}(x) = 2 \frac{\text{atan}\left(\frac{w'(x)}{2}\right)}{w'(x)} D_0 \quad (\text{B.8})$$

De nuevo  $D_{KP}(x)$  es el coeficiente designado a Kalinay - Percus. Recientemente la expresión (B.8), fue derivada por Martens y col. [87].

## B.2. Deducción a partir de la ecuación de Smoluchowski

Zwanzig [45] dedujo la ecuación de Fick-Jacobs a partir de la ecuación de Smoluchowski, que puede representar la ecuación de difusión en presencia de un potencial. La ecuación de Smoluchowski en dos dimensiones con un potencial  $U(x, y)$  es.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_0 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x, y)} C(x, y, t) + \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x, y)} C(x, y, t) \right\} \quad (\text{B.9})$$

donde  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta a la que se encuentra el sistema y  $c(x, y, t)$  es la concentración en dos dimensiones. Para reducir la Ec. (B.9) a una dimensión se integra en la variable  $y$ ,

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial}{\partial x} \int e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x, y)} C(x, y, t) dy \quad (\text{B.10})$$

donde  $c(x, t)$  es la concentración reducida que se define así.

$$c(x, t) = \int C(x, y, t) dy \quad (\text{B.11})$$

La demostración de Zwanzig supone que la concentración en la dirección transversal llega instantáneamente al equilibrio, además Zwanzig introdujo una energía libre  $F(x)$  que dependía solo de la posición e independientemente del radio del canal, y aprovechando la simetría del tubo, ese nuevo potencial es el responsable de confinar el movimiento de difusión de las partículas dentro del canal, y se representa como.

$$e^{-\beta F(x)} = \int e^{-\beta U(x, y)} dy \quad (\text{B.12})$$

la Ec. (B.12) se emplea para normalizar la probabilidad condicional de que las partículas se encuentran en equilibrio en la coordenada dado que se encuentra en la coordenada  $x$ .

$$p(y | x) = \frac{e^{-\beta U(x, y)}}{e^{-\beta F(x)}} \quad (\text{B.13})$$

la concentración lineal efectiva se escribe de la siguiente forma, considerando desviaciones del

equilibrio local

$$C(x, y, t) \approx c(x, t) p(y | x) \quad (\text{B.14})$$

Con la ayuda de las Ecs. (B.11) a (B.14), la Ec. (B.10) toma la siguiente forma.

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = D_0 \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta F(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta F(x)} c(x, t) \quad (\text{B.15})$$

que bien se aprecia que la Ec.(B.15) es la ecuación de Fick-Jacobs escrita como la forma de Smoluchoswki bajo el potencial que tiene la siguiente forma para un canal de de sección transversal  $w(x)$ ,  $F(x) = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{w(x)}{w_0(x)}$ , donde  $F(x)$  no es función explícita de  $T$ . La Ec. (B.15), describe la difusión a través de una barrera entrópica relacionada con la forma del tubo, además se consideró a  $D_0$ , nótese que no fue necesario imponer condiciones de frontera, ya que se encuentran introducidas en el potencias de confinamiento.

# Bibliografía

- [1] Kalinay, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 194708.
- [2] Brian Berkowitz, I. D., Andrea Cortis; Scher, H. *Water Resources Research* **2009**, *45*.
- [3] Reguera, D.; Rubí, J. M. *Phys. Rev. E.* **2001**, *64*, 061106.
- [4] Vazquez M.-V., D. L. *Contactos* **2010**, *76*, 42.
- [5] Eliezer, B. *Un movimiento en zigzag (La Ciencia Para Todos) (Spanish Edition)*; Fondo de Cultura Económica, 2001.
- [6] Neusius, T.; Sokolov, I. M.; Smith, J. C. *Physical Review E* **2009**, *80*, 011109.
- [7] Berezhkovskii, A.; Sutmann, G. *Phys. Rev. E.* **2002**, *65*, 060201.
- [8] N. F. Durand, M. T., A. Bertsch; Renaud, P. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 203106.
- [9] Ciftci, H.; Cakmak, M. *EPL (Europhysics Letters)* **2009**, *87*, 60003.
- [10] Dagdug, L.; Vazquez, M.-V.; Berezhkovskii, A. M.; Bezrukov, S. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034707.
- [11] Berezhkovskii, A. M.; Dagdug, L. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 124109.
- [12] Kärger, J.; Ruthven, D. M.; Theodorou, D. N. *Diffusion in nanoporous materials*; John Wiley & Sons, 2012.
- [13] Kärger, J.; Ruthven, D. *Handbook of Zeolite Science and Technology* **1992**, 341.
- [14] Freyhardt, C.; Tsapatsis, M.; Lobo, R.; Balkus, K.; Davis, M. *Nature* **1996**, *381*, 295–298.
- [15] Mann, S.; Ozin, G. A. *Nature* **1996**, *382*, 313–318.
- [16] Weitkamp, J.; Puppe, L. *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*; Springer, 1999.
- [17] Okotore, R. *Basic Separation Techniques in Biochemistry*; New Age International, 1998.

- 
- [18] Laachi, N.; Dorfman, K. D. *The Journal of chemical physics* **2010**, *132*, 084108.
- [19] Nedelcu, S.; Sommer, J.-U. *The Journal of chemical physics* **2013**, *138*, 104905.
- [20] Iijima, S. *nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [21] Jiang, K.; Eitan, A.; Schadler, L. S.; Ajayan, P. M.; Siegel, R. W.; Grobert, N.; Mayne, M.; Reyes-Reyes, M.; Terrones, H.; Terrones, M. *Nano Letters* **2003**, *3*, 275–277.
- [22] Li, X.; Shi, Y.; Yang, Y.; Du, H.; Zhou, R.; Zhao, Y. *The Journal of chemical physics* **2012**, *136*, 175101.
- [23] Mutat, T.; Adler, J.; Sheintuch, M. *The Journal of chemical physics* **2012**, *136*, 234902.
- [24] Kannam, S. K.; Todd, B.; Hansen, J. S.; Daivis, P. J. *The Journal of chemical physics* **2013**, *138*, 094701.
- [25] Kalra, A.; Garde, S.; Hummer, G. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2003**, *100*, 10175–10180.
- [26] Verweij, H.; Schillo, M. C.; Li, J. *Small* **2007**, *3*, 1996–2004.
- [27] Hillaireau, H.; Couvreur, P. *Cellular and Molecular Life Sciences* **2009**, *66*, 2873–2896.
- [28] Malam, Y.; Loizidou, M.; Seifalian, A. M. *Trends in pharmacological sciences* **2009**, *30*, 592–599.
- [29] Huertas, C. M. Obtention de nanoparticules à base de polymères: étude fondamentale et application au développement de nanocapsules à usage pédiatrique. Ph.D. thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2011.
- [30] Hill, T. L. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1975**, *72*, 4918–4922.
- [31] Berg, H. C.; Purcell, E. M. *Biophysical journal* **1977**, *20*, 193.
- [32] Zwanzig, R.; Szabo, A. *Biophysical journal* **1991**, *60*, 671–678.
- [33] Dudko, O. K.; Berezhkovskii, A. M.; Weiss, G. H. *The Journal of chemical physics* **2004**, *121*, 1562–1565.
- [34] Fick, A. *Ann. Phys. (Leipzig)* **1855**, *94*, 59.
- [35] Fourier, J. B. J. *Théorie Analytique de la Chaleur*. **1811**,
- [36] Kline, M. *Mathematical Thought from Ancient to Modern Times, Vol. 3*; Oxford University Press, USA, 1990.
-

- 
- [37] Brown, G. *Water Resources Research* **2002**, *38*, 11–1.
- [38] Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*; Cornell University Press, 1953.
- [39] Ben-Avraham, D.; Havlin, S. *Diffusion and reactions in fractals and disordered systems*; Cambridge University Press Cambridge, 2000; Vol. 1.
- [40] Dagdug, L.; Pineda, I. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 024107.
- [41] Ghosh, P. K.; Hänggi, P.; Marchesoni, F.; Martens, S.; Nori, F.; Schimansky-Geier, L.; Schmid, G. *Phys. Rev. E.* **2012**, *85*, 011101.
- [42] Dagdug, L.; Vazquez, M.-V.; Berezhkovskii, A. M.; Zitserman, V. Y.; Bezrukov, S. M. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 204106.
- [43] Klafter, J.; Drake, J. M. *Molecular Dynamics in Restricted Geometries (Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications)*; Wiley-Interscience, 1989.
- [44] Jacobs, M. H. *Diffusion Processes*; Springer, 1967.
- [45] Zwanzig, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3926.
- [46] Kalinay, P.; Percus, J. K. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 204701.
- [47] Leopoldo García-Colín, M. P. E. V., Leonardo Dagdug *Capítulo 14: Difusión en sistemas biológicos*; El colegio nacional, 2010; Vol. 2; p 824.
- [48] I. Pineda, M.-V. V.; Dagdug, L. *Revista Mexicana de Física* **2013**, *59*, 99–105.
- [49] Szabo, A.; Schulten, K.; Schulten, Z. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 4350–4357.
- [50] Agmon, N.; Weiss, G. H. *The Journal of chemical physics* **1989**, *91*, 6937–6942.
- [51] Berezhkovskii, A. M.; Pustovoit, M. A.; Bezrukov, S. M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134706.
- [52] I. Pineda, M. V. V.; Dagdug, L. *Materiales Avanzados* **2009**, *7*, 19.
- [53] Hille, B. *Ion Channels of Excitable Membranes, Third Edition*; Sinauer Associates, Inc., 2001.
- [54] Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chem. Rev* **1997**, *104*, 293.
- [55] Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 293.
-

- [56] N. F. Sheppard, D. J. M.; Straks, S. W. *J. Controlled Release* **1996**, *42*, 15.
- [57] Santini, J. T.; Cima, M. J.; Langer, R. *Nature* **1999**, *397*, 335–338.
- [58] P. S. Burada, F. M. G. S., P. Hänggi; Talkner, P. *Chem. Phys.* **1997**, *10*, 45.
- [59] Hänggi, P.; Marchesoni, F. *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81*, 387–442.
- [60] Ghosh, P. K.; Hänggi, P.; Marchesoni, F.; Nori, F.; Schmid, G. *Phys. Rev. E.* **2012**, *86*, 021112.
- [61] Kloeden, P. E.; Platen, E. *Numerical Solution of Stochastic Differential Equations (Stochastic Modelling and Applied Probability)*; Springer, 1992.
- [62] Kalinay, P.; Percus, J. K. *Phys. Rev. E.* **2006**, *74*, 041203.
- [63] Beavers, G. S.; Joseph, D. D. *Journal of Fluid Mechanics* **1967**, *30*, 197–207.
- [64] Kim, O.-T. J. W. S., J.H. *Transport in Porous Media.* **1987**, *2*, 327–356.
- [65] Hoogschagen, J. *Industrial & Engineering Chemistry* **1955**, *47*, 906–912.
- [66] Currie, J. A. *Br. J. Appl. Phys.* **1960**, *11*, 314–317.
- [67] Wakao, N.; Smith, J. *Chemical Engineering Science* **1962**, *17*, 825–834.
- [68] Weissberg, H. L. *Journal of Applied Physics* **1963**, *34*, 2636.
- [69] Quintard, M. *Transp Porous Med* **1993**, *11*, 187–199.
- [70] Schwartz, R. C.; McInnes, K. J.; Juo, A. S. R.; Wilding, L. P.; Reddell, D. L. *Water Resources Research* **1999**, *35*, 671–681.
- [71] Valdes-Parada, F. J.; Alberto Ochoa-Tapia, J.; Alvarez-Ramirez, J. *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 6054–6068.
- [72] Valencia-Lopez, J. J.; Espinosa-Paredes, G.; Ochoa-Tapia, J. A. *Journal of Porous Media* **2003**, *6*, 33–50.
- [73] Valdes-Parada, F. J.; Goyeau, B.; Ochoa-Tapia, J. A. *Third International Conference on Porous Media and its Applications in Science, Engineering and Industry. Montecatini, Italy. Jun. 2010.* **2010**,
- [74] Chandesris, M.; Jamet, D. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2006**, *49*, 2137–2150.

- 
- [75] Whitaker, S. *The Method of Volume Averaging (Theory and Applications of Transport in Porous Media)*; Springer, 1998.
- [76] Lançon, P.; Batrouni, G.; Lobry, L.; Ostrowsky, N. *EPL (Europhysics Letters)* **2001**, *54*, 28.
- [77] Tupper, P.; Yang, X. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science* **2012**, *468*, 3864–3881.
- [78] Marchesoni, F. *Materials* **2013**, *6*, 3598–3609.
- [79] Alvarez-Ramirez, J.; Dagdug, L.; Meraz, M. *Physica A Statistical Mechanics and its Applications* **2014**, *395*, 193–199.
- [80] Rubi, J.; Reguera, D. *Chemical Physics* **2010**, *375*, 518–522.
- [81] Appuhamillage, T. A.; Bokil, V. A.; Thomann, E.; Waymire, E.; Wood, B. D. *Water Resources Research* **2010**, *46*.
- [82] Cortis, A.; Zoia, A. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*.
- [83] Hornung, G.; Berkowitz, B.; Barkai, N. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*.
- [84] Clennell, M. B. *Geological Society, London, Special Publications* **1997**, *122*, 299–344.
- [85] Valdés-Parada, F. J.; Porter, M. L.; Wood, B. D. *Transport in porous media* **2011**, *88*, 1–30.
- [86] Risken, H. *Fokker-Planck Equation*; Springer, 1984.
- [87] Martens, S.; Schmid, G.; Schimansky-Geier, L.; Hänggi, P. *Phys. Rev. E.* **2011**, *83*, 051135.