



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**DIFUSIVIDAD EFECTIVA EN MEDIOS POROSOS CON
MICROESTRUCTURA HETEROGÉNEA**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**

PRESENTA

JUDITH MIRIAM MUÑOZ LEYVA

2223803292

judithmiriam.ml@gmail.com

ORCID: 0000-0002-2319-8131

ASESOR

DR. JESÚS ALBERTO OCHOA TAPIA

COASESOR

DR. JOSÉ DE JESÚS ÁLVAREZ RAMÍREZ

JURADO:

Presidente

Dr. JESÚS ALBERTO OCHOA TAPIA

Secretario

Dr. OSCAR OVALLE ENCINIA

Vocal

Dr. OSCAR ABEL LUEVANO RIVAS

Iztapalapa, Ciudad de México, a 8 de Mayo 2025

Índice general

AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	IV
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABLAS	XI
NOMENCLATURA	XII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes	4
1.1.1. Conclusión de los antecedentes	10
1.2. Motivación y justificación	11
1.3. Pregunta de investigación	11
1.4. Hipótesis	12
1.5. Objetivos general y específicos	12
1.5.1. Objetivo general	12
1.5.2. Objetivos específicos	12
2. METODOLOGÍA	13
2.1. Ecuación de difusión macroscópica.	15
2.2. Tensor de difusividad efectiva a partir del problema de cerradura local (PCL)	17
2.3. Coeficiente de difusividad efectiva a partir de la solución del problema de difusión local	19
2.4. Análisis y comparación de los modelos PCL y PSS	25
2.5. Difusión y reacción heterogénea de primer orden en medios porosos	29
2.5.1. Factor de efectividad y modulo de Thiele, difusión en partículas catalíticas, transporte intrapartícula	31
2.5.2. Difusión reacción heterogénea de primer orden en régimen transitorio.	34
2.6. Simulaciones numéricas	37

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
3.1. Análisis de las soluciones PCL vs PSS, para el calculo de difusividad efectiva en la microestructura compleja de medios porosos.	39
3.2. Anisotropía	47
3.3. Difusividad efectiva en microestructuras de medios porosos con distribución heterogénea de fases	52
3.3.1. Factor de efectividad y Modulo de Thiele	57
3.3.2. Difusión y reacción transitoria	65
4. CONCLUSIONES	70
4.1. Perspectivas y trabajo a futuro	71
5. APÉNDICE	73
5.1. Desarrollo de ecuaciones de difusión macroscópica	73
5.2. Deducción de la solución para las desviaciones de la concentración	76
5.3. Desarrollo de la solución de difusión y reacción heterogénea.	77
5.4. Difusión y reacción en el régimen transitorio	80
5.4.1. Solución difusión reacción régimen transitorio	81
5.5. Gráficas de distribución de difusividad efectiva	83
BIBLIOGRAFÍA	90

AGRADECIMIENTOS

GENERALES

Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría No. CVU: 1138305.

PERSONALES

A mi asesor Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia, por su apoyo, consejos, correcciones y el conocimiento que he tenido la oportunidad de aprender de su experiencia.

Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez quien fue coasesor de este trabajo, por su apoyo, consejos y sugerencias.

A la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, por la educación de calidad recibida.

A mi familia principalmente a mi madre, Leticia Judith Leyva Vargas por su apoyo a la distancia durante este camino, su afecto y sus palabras. A mi hermano Jesús Yaskin Muñoz Leyva por sus palabras de ánimo, su apoyo y por alegrarse con mis logros.

A mis compañeros quienes se han convertido en mis amigos por hacerme sentir como en casa, por los momentos de diversión y confort.

RESUMEN

En este trabajo se aborda el estudio de transporte por difusión de sustancias a través de medios porosos con microestructura heterogénea, comenzando con el estudio de las ecuaciones de medio efectivo para desarrollar el problema de cerradura local con significado físico para calcular el tensor de difusividad efectiva, el cual se obtiene de cerrar la ecuación de difusión macroscópica mediante el escalamiento de las ecuaciones microscópicas aplicando el método de promedio volumétrico (VAM) por sus siglas en inglés, resaltando la implicación de uso de condiciones periódicas con respecto al uso de otro tipo de condiciones en la frontera en el orden de capturar el efecto de la microestructura en el transporte de sustancias. Se realizó el desarrollo de la expresión matemática para el cálculo de coeficiente mediante el planteamiento de problema de difusión en términos de variables de concentración local y su solución a partir de simulaciones a escala del poro (PSS) por sus siglas en inglés. Posteriormente, se realizó una comparación entre el modelo a partir del problema de difusión con respecto al modelo a partir de VAM correspondiente a la ecuación de difusión macroscópica. Se extiende el estudio al caso de difusión reacción en catalizadores heterogéneos porosos que se visualizan como sistema multiescala dado que satisface una disparidad de escala entre el tamaño promedio de poros con respecto a longitud característica de partícula, donde se plantea y resuelve el problema de difusión reacción para tres tipos de geometrías en régimen estacionario analizando el efecto de distribución de difusividades efectivas en el factor de efectividad y módulo de Thiele, así como el problema de difusión reacción en régimen transitorio con la finalidad de evaluar el impacto de coeficiente de difusividad efectiva en la distribución espacial y temporal de concentración. Se realiza el análisis de efecto de presencia de asimetría en la microestructura en el coeficiente de difusión de sustancias causando la formación de zonas con puntos máximos y mínimos locales de concentración, comparando los modelos PSS, PCL, analizando la confiabilidad de las soluciones numéricas mediante criterio de convergencia de malla. Se estudia la anisotropía en medios porosos, analizando las componentes normal y tangencial del tensor de difusividad efectiva, a partir imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de material polimérico con aplicación en columnas cromatográficas confirmando la presencia de distribución asimétrica de concentración. Se analiza el efecto de distribución heterogenea de la microestructura, mediante la generación de microestructuras generadas aleatoriamente considerando tres tipos de geometría de fase sólida. De esta manera, para un mismo valor de porosidad la difusividad efectiva toma un rango de valores, resultando en una distribución de difusividades efectivas

en función de la microestructura del medio. Posteriormente se estudia su efecto en el factor de efectividad a través del módulo de Thiele. Cerrando el estudio con el análisis de distribución de concentración en estado transitorio para el problema de difusión y reacción; comparando el valor mínimo de difusividad efectiva con el valor máximo calculado a partir de las simulaciones, lo cual se encontró, influye en el rendimiento de la reacción y espacio ocupado por la reacción en la región de medio poroso. Este trabajo aporta conocimiento a nivel fundamental de coeficiente de difusividad efectiva en procesos de escalamiento, su efecto en el factor de efectividad y módulo de Thiele, clarifica el uso de condiciones de frontera apropiadas para reducir el margen de error en el cálculo de coeficientes de medio efectivo en sistemas complejos donde es difícil identificar una celda unitaria representativa.

LISTA DE FIGURAS

2.1. Esquema jerárquico que describe las magnitudes de la disparidad de escalas características que conforman un sistema de medio poroso.	13
2.2. Diagrama de algoritmo de simulación para calcular D_{ef} en diferentes geometrías de partículas y configuraciones espaciales para N número de iteraciones.	38
3.1. Gráficas D_{ef} , adimensional vs porosidad, para a) cilindros valores PCL, PSS y comparación solución Rayleigh (1892). b) Esferas valores PCL, PSS y comparación solución Maxwell (1881).	40
3.2. Perfiles de concentración y de la variable bx adimensionales. Medios porosos compuestos de un acomodo diagonal espejo, a) círculos y b) cuadrados. $\epsilon_\beta=0.5$	42
3.3. a) Perfiles de concentración adimensional PSS Ecs.(2.6.2)-(2.6.7). b) variable bx (PCL) Ecs. (2.4.15)-(2.4.20) y c) variable bx (PCLcp) Ecs. (2.2.13)-(2.4.16). Medio poroso compuesto de círculos con dos tamaños diferentes de partículas, de izquierda a derecha $d_2 = 0.8d_1$, $d_2 = 0.7d_1$, $d_2 = 0.6d_1$, y $d_2 = 0.5d_1$ $\epsilon_\beta=0.5$	43
3.4. Líneas de corriente de flujo para diferencia de diámetros de partícula 50% / 80 %, perfiles de concentración, $\epsilon_\beta=0.5$	44
3.5. Perfiles de concentración adimensional, para diferencia de tamaño de 50 %, compuesto por 10 celdas, $\epsilon_\beta=0.5$	45
3.6. Perfiles de concentración adimensional para un medio poroso periodico compuesto por particulas cuadradas, para valores de porosidad de $\epsilon_\beta=0.4$ y 0.8 , $L = 10l$ celdas	45
3.7. Gráficos de perfiles de concentración adimensional, de izquierda derecha porosidad de 0.31356, 0.51174, 0.70309/ perfiles de concentración de variable bx a partir de PCLcp $\epsilon_\beta = 0.31356$	47
3.8. Imágenes SEM de estructura de material polimérico tratados con diferentes cantidades de lignina (lg); a) SEM1: 0 gr lg, b) SEM2:1gr lg y c) SEM3:2g lg. (Wnuczek y col. 2020).	48
3.9. Perfiles de concentración adimensional para el cálculo de las componentes a) D_{xx} , c) D_{yy} y contorno b) D_{xx} , D_{yy} ; SEM1, $\epsilon_\beta = 0.42562$	49

3.10. Perfiles de concentración adimensional para el cálculo de las componentes a) D_{xx} , c) D_{yy} y contorno b) D_{xx} , D_{yy} ; SEM2, $\varepsilon_\beta = 0.38204$	49
3.11. Perfiles de concentración adimensional para el cálculo de las componentes a) D_{xx} , c) D_{yy} y contorno b) D_{xx} , D_{yy} ; SEM3, $\varepsilon_\beta = 0.34193$	50
3.12. Gráficas de coeficiente de difusividad efectiva D_{ef} , normalizado con la difusividad molecular $D_{A\beta}$, en función de la fracción volumétrica ε_β , en partículas con geometría a) cilíndrica, b) cuadrada y c) esférica.	53
3.13. Distribución de difusividades efectivas D_{ef} (PDF) para porosidades de 0.3-0.9, geometría circular.	54
3.14. Distribución de difusividades efectivas D_{ef} (PDF) para porosidades de 0.3-0.9, geometría cuadrada.	54
3.15. Distribución de difusividades efectivas D_{ef} (PDF) para porosidades de 0.5-0.9, geometría esférica.	55
3.16. Factor de efectividad en función de la longitud característica de partícula. D_{ef} a partir del modelo PSS, promedio: líneas negras, DE: líneas puntadas rojas y PCL: triángulos azules. Para tres coordenadas y tipos de geometría de partículas: placas, cilindros y esferas.	57
3.17. Factor de efectividad η en función del modulo de Thiele Φ , para porosidades de 0.3-0.9, placas.	58
3.18. Factor de efectividad η en función del modulo de Thiele Φ , para porosidades de 0.5-0.9, placas.	58
3.19. Factor de efectividad η en función del modulo de Thiele Φ , para porosidades de 0.5-0.9, geometría esférica.	59
3.20. Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría cilíndrica, $\phi = 0.1$	60
3.21. Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría cilíndrica, $\phi = 1$	60
3.22. Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría cilíndrica, $\phi = 10$	61
3.23. Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría placas, $\phi = 0.1$	61
3.24. Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría placas, $\phi = 1$	62

3.25. Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría placas, $\phi = 10$	62
3.26. Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.5, 0.7 y 0.9, geometría esférica, $\phi = 0.1$	63
3.27. Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.5, 0.7 y 0.9, geometría esférica, $\phi = 1$	63
3.28. Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.5, 0.7 y 0.9, geometría esférica, $\phi = 10$	64
3.29. Perfiles de concentración en el espacio y tiempo, a partir de los valores D_{ef} mínimo (líneas azules), D_{ef} máximo (líneas negras), para tiempos adimensionales de $t^* = 0.01, 0.1, 0.5$ y 1 . $\phi = 10$	65
3.30. Perfiles de concentración en el espacio y tiempo, D_{ef} mínimo (líneas rojas), D_{ef} máximo (líneas negras), para tiempos adimensionales de $t^* = 0.01, 0.1, 0.5$ y 1 . $\phi = 1$	66
3.31. Gráfica de contorno de la distribución de la concentración en el espacio y tiempo, $\varepsilon_\beta = 0.5$, D_{ef} mínimo $\phi = 10$	67
3.32. Gráfica de contorno de la distribución de la concentración en el espacio y tiempo, $\varepsilon_\beta = 0.5$, D_{ef} máximo $\phi = 10$	67
3.33. Gráfica de contorno de la distribución de la concentración en el espacio y tiempo, $\varepsilon_\beta = 0.5$, D_{ef} mínimo $\phi = 1$	68
3.34. Gráfica de contorno de la distribución de la concentración en el espacio y tiempo, $\varepsilon_\beta = 0.5$, D_{ef} máximo $\phi = 1$	69
5.1. Gráfica de Histogramas de distribución D_{ef} $\varepsilon_\beta = 0.5$ / Distribución muestral, cilindros.	83
5.2. Gráfica de Histogramas de distribución D_{ef} $\varepsilon_\beta = 0.8$ / Distribución muestral, cilindros.	84
5.3. Gráfica de Histogramas de distribución D_{ef} $\varepsilon_\beta = 0.3$ / Distribución muestral, Placas.	84
5.4. Gráfica de Histogramas de distribución D_{ef} $\varepsilon_\beta = 0.5$ / Distribución muestral, Placas.	84
5.5. Gráfica de Histogramas de distribución D_{ef} $\varepsilon_\beta = 0.8$ / Distribución muestral, Placas.	85
5.6. Gráfica de Histogramas de distribución D_{ef} $\varepsilon_\beta = 0.7$ / Distribución muestral, esferas.	85

5.7. Gráfica de Histogramas de distribución D_{ef} $\varepsilon_{\beta} = 0.9$ / Distribución muestral, esferas.	85
---	----

LISTA DE TABLAS

1.1. Expresiones heurísticas para calcular el coeficiente de difusividad efectiva. . . .	8
3.1. Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones $D_{ef}PSS$ Ec. (2.3.22) y $D_{ef}PCL$ Ec.(2.4.14), para un medio poroso compuesto por cilindros o círculos centrados y cálculo del error relativo porcentual con respecto a la solución analítica de Rayleigh (1892), Ec. (3.2).	40
3.2. Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones $D_{ef}PSS$ Ec. (2.3.25) y $D_{ef}PCL$ Ec.(2.4.14), para un medio poroso compuesto por esferas centradas y cálculo del error relativo porcentual con respecto a la solución analítica de Maxwell (1881), Ec. (3.1).	40
3.3. Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones $D_{ef}PSS$ mediante la Ec. (2.3.22), $D_{ef}PCL$ Ec.(2.4.14), $D_{ef}PCLcp$ Ec.(2.2.12), para un medio poroso compuesto por círculos en cinco celdas unitarias de acomodo diagonal espejo horizontal.	42
3.4. Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones $D_{ef}PSS$ mediante la Ec. (2.3.22), $D_{ef}PCL$ Ec.(2.4.14), $D_{ef}PCLcp$ Ec.(2.2.12), para un medio poroso compuesto por cuadrados de acomodo diagonal espejo horizontal.	42
3.5. Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones D_{ef} mediante la Ec. (2.3.22), PCL Ec.(2.4.14), $PCLcp$ Ec.(2.2.12), para un medio poroso compuesto por partículas circulares de dos tamaños distintos, relaciones de diámetros $d_2 = 0.8d_1$, $d_2 = 0.7d_1$, $d_2 = 0.6d_1$, y $d_2 = 0.5d_1$. (N.E: Numero de elementos, E.F: Elementos a la frontera).	44
3.6. Resultados y pruebas de convergencia de D_{ef} mediante la Ec. (2.3.22), cálculo de porcentaje de error relativo porcentual utilizando 1, 10 y 100 celdas, para un medio poroso como el mostrado en Fig. 3.5.	45
3.7. Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones D_{ef} mediante la Ec. (2.3.22), $D_{ef}PCLcp$ Ec.(2.2.12), para un medio poroso periódico compuesto por partículas de geometría cuadrada y cálculo del error relativo porcentual para $\varepsilon_\beta=0.4$	46

3.8. Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones D_{ef} mediante la Ec. (2.3.22), $D_{efPCLcp}$ Ec.(2.2.12), para un medio poroso periódico compuesto por partículas de geometría cuadrada y cálculo del error relativo porcentual para $\varepsilon_\beta=0.8$	46
3.9. Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones D_{efPSS} mediante la Ec. (2.3.25), $D_{efPCLcp}$ Ec.(2.2.12), para un medio poroso compuesto por partículas esféricas de tres tamaños distintos en un modelo de celda 3D para tres porosidades $\varepsilon_\beta = 0.3, 0.5$ y 0.7	47
3.10. Comparación de los resultados de las muestras de imágenes 2D: SEM1, SEM2 y SEM3. Para valores de porosidad de $\varepsilon_\beta = 0.4256, 0.382046$ y 0.34193 para cálculo de diferencia porcentual entre las componentes del tensor de difusión D_{xx}, D_{yy}	51

NOMENCLATURA

- $A_{\beta\sigma}$ área de interfase $\beta - \sigma$ contenido en la región de promediado, m^2
 A_e áreas de entradas y salidas en las fronteras de la región de promediado, m^2
 A_{local} área local de muestra, m^2
 A_T área total de muestra, m^2
 a_v área interfacial por unidad de volumen, m^{-1}
 $\mathbf{b}_\beta$ vector de variable de cierre de campo vectorial que mapea $\nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ en $\widetilde{C}_{A\beta}$, m
 b_x componente en la dirección x del vector de la variable de cierre, m
 b_y componente en la dirección y del vector de la variable de cierre, m
 b_z componente en la dirección z del vector de la variable de cierre, m
 $C_{A\beta}$ concentración molar de la especie A en la fase β , $mol \cdot m^{-3}$
 $\langle C_{A\beta} \rangle$ promedio superficial de la concentración de la especie A, $mol \cdot m^{-3}$
 $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ promedio intrínseco de la concentración de la especie A en la fase β , $mol \cdot m^{-3}$
 $\widetilde{C}_{A\beta}$ desviación espacial de la concentración de la especie A en la fase β , mol^{-3}
 C_i concentración molar de la *i*-ésima especie química, $mol \cdot m^{-3}$
 D difusividad molecular, $m^2 s^{-1}$
 d variable de cierre escalar que mapea $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ en $\widetilde{C}_{A\beta}$
 $D_{A\beta}$ difusividad molecular de la especie A en la fase β , $m^2 s^{-1}$
 D_p difusividad efectiva escalar $m^2 s^{-1}$
 $\mathbf{D}_{ef}$ tensor de difusividad efectiva, $m^2 s^{-1}$
 D_{xx} componente longitudinal del tensor de difusividad efectiva, $m^2 s^{-1}$
 D_{yy} componente tangencial del tensor de difusividad efectiva, $m^2 s^{-1}$
 f función propia que depende del tiempo, s
 k coeficiente de velocidad de reacción, s^{-1}
 k_{ef} coeficiente de velocidad de reacción efectivo, $m^{-1} s^{-1}$
 L longitud característica asociada a cantidades macroscópicas en la región de promediado, m
 l_p longitud característica de partícula, m
 L_x longitud total de muestra en la dirección x, m
 L_y longitud total de muestra en la dirección y, m
 L_z longitud total de muestra en la dirección z, m
 $\mathbf{l}_i$ vectores de red que conforman un espacio periódico

l	longitud característica asociada a cantidades microscópica,	m
l_β	longitud característica de la fase β ,	m
l_σ	longitud característica de la fase σ ,	m
l_x	longitud de muestra con respecto a la dirección x,	m
l_y	longitud de muestra con respecto a la dirección y,	m
l_z	longitud de muestra con respecto a la dirección z,	m
$\langle N_{Ax} \rangle$	tasa promedio de transporte difusivo de sustancias en la dirección x,	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$\mathbf{n}_{\beta\sigma}$	vector unitario normal dirigido desde la fase β hacia la fase σ	
q	tasa total de transporte de masa por difusión	$mol s^{-1}$
r_0	longitud característica de volumen de promediado,	m
t	tiempo,	s^{-1}
$\mathcal{V}$	volumen de promediado,	m^3
$\mathcal{V}_\beta$	volumen de la fase β contenido en el volumen de promediado,	m^3
$\mathcal{V}_\sigma$	volumen de la fase σ contenido en el volumen de promediado,	m^3
$\mathbf{x}$	vector de posición que localiza el centroide en la región de promediado	
x, y, z	ejes coordenados cartesianos,	m
$\mathbf{y}_\beta$	vector de posición que localiza puntos en la fase β relativo a $\mathbf{x}$	

SÍMBOLOS Y SÍMBOLOS GRIEGOS

β	fase fluida
δ	función delta de Kronecker definida en intervalos
ε_β	fracción volumétrica de la fase β , se tiene una fase fluida por lo que corresponde a la porosidad ε
η	factor de efectividad
λ_n	valores propios
μ	función propia que depende de la posición m
π	número pi
σ	fase sólida
Φ	Modulo de Thiele de partícula
ϕ	Modulo de Thiele de poro
Ω	dominio de solución
$\in$	pertenencia de conjuntos
ψ	función arbitraria
$\forall$	para todo

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El estudio de transporte de sustancias por difusión en medios porosos se encuentra en aplicaciones de ciencia e ingeniería como, por ejemplo, transporte de nutrientes en células biológicas (Ochoa y col. 1986; Sen, P. N., 2004), transporte en biopelículas (Wood, B. D. y Whitaker, S. 1998), catálisis heterogénea (Wood, y col., 2000), separación cromatográfica (Hlushkou, y col. 2018), conversión de energía (Guo y col. 2008), entre otros sistemas prácticos. En dichos sistemas, la morfología compleja de microestructura de red de distribución espacial de poros influye en sus propiedades de transporte de masa, el cual se caracteriza mediante el coeficiente de difusividad efectiva.

En general los medios porosos en su mayoría son de naturaleza jerárquica y heterogénea, es decir, están compuestos por distintas escalas que pueden ser espaciales y temporales, así como subdominios que pueden poseer baja heterogeneidad o ser homogéneos. Cuando existe disparidad entre las escalas características que conforman el sistema, el proceso de transporte es susceptible de ser modelado mediante técnicas de escalamiento como lo es el método de promedio volumétrico (VAM) por sus siglas en inglés, (Whitaker 1999), el cual se conoce también como enfoque multiescala.

El enfoque multiescala (Whitaker, 1999; Wood, 2009), consiste en transferir información no redundante desde la escala del poro hacia la escala macroscópica, mediante el promediado y el escalamiento de las ecuaciones microscópicas, obteniendo ecuaciones de medio efectivo, en donde la complejidad y el efecto de transporte a través del medio poroso, se captura en sus coeficientes. Conectando de esta manera el transporte que ocurre en la microestructura de medio poroso con el nivel de escala macroscópico. De manera que las ecuaciones, ahora son independientes de la topología del medio, por lo que es un enfoque práctico para el diseño, modelado y optimización de procesos.

Las variables de transporte se pueden entender a través de propiedades y cantidades macroscópicas, como la concentración promedio en un volumen representativo, esta se define según la técnica de medición utilizada (Wood, 2002). Para ello, es crucial determinar adecuadamente el coeficiente de difusividad efectiva, que considera múltiples factores en la microestructura que causan variabilidad de concentración e influye en los resultados observados.

El cálculo y predicción de los coeficientes de medio efectivo se resuelven en un tamaño de dominio adecuado mediante la identificación de un volumen elemental representativo (REV), se define de tamaño tal, que las variables y propiedades de transporte tienen fluctuaciones menores (Bear et al. 1972) y contiene las características esenciales de medio poroso, lo que simplifica la solución del problema a resolverlo en un solo modelo mediante su representación en celdas unitarias, esto reduce el tiempo de cómputo, prediciendo coeficientes de medios efectivos que serán validos en las zonas homogéneas del sistema. Sin embargo, encontrar una única zona que capture el proceso en todo el sistema resulta complicado, suponerlo puede generar incertidumbre y conducir a errores en el cálculo de variables de transporte macroscópicas, así como la necesidad de ajustes y correcciones adicionales que compensen la captura deficiente de información de transporte microscópico, así como del efecto que la microestructura ejerce en el coeficiente de difusividad efectiva. Puesto que, durante un proceso, las variables de transporte cambian continuamente en el espacio, es complicado conocer la distribución espacial de las fases, por lo que resulta difícil identificar una celda unitaria representativa del sistema, debido a los cambios abruptos en varias zonas, causado por la complejidad de la microestructura, como su variabilidad espacial y/o condiciones cambiantes.

La difusividad efectiva es una propiedad promedio proporcional a la tasa de rapidez de difusión en que una cantidad de sustancia se desplaza a través de un sistema de medio poroso. Se ha encontrado entre los principales efectos de estructura y geometría compleja de poros, como la presencia de heterogeneidad (variaciones espaciales) y anisotropía (variaciones en distintas orientaciones espaciales) en la microestructura, influye en la homogenización de transporte de sustancias (Kim y col. 1987) y puede generar fluctuaciones (Torquato 1998), influyendo en el comportamiento del transporte (Autiault y col. 1995). En procesos de difusión reacción, el transporte en partículas catalíticas porosas puede verse influenciado por el transporte por difusión (García y col. 1994). En un reactor catalítico, cuando los gradientes de concentración son significativos en el catalizador poroso, el estudio y análisis se realiza a nivel de la superficie catalítica (Whitaker 1999), cuyo proceso está limitado internamente por el transporte por difusión en la estructura del medio poroso. La difusividad efectiva permite entender el transporte de estas sustancias en la estructura a través de los poros no como caminos rectos, sino como caminos tortuosos, una red intrincada de trayectorias variables.

Se desconoce hasta el momento cuales son los principales características en la microestructura que ejercen efectos en el transporte de sustancias. Además, evaluar si la metodología basada en el VAM, a través de la solución de un problema de cerradura local (PCL), es adecuada para el cálculo del tensor de difusividad efectiva, capturando de manera efectiva los principales efectos que generan gradientes de concentración significativos. En contraste con un modelo a partir de la solución de problemas de difusión en términos de concentración local, cuya resolución se obtiene mediante simulaciones a escala de poro (PSS) por sus siglas en inglés, el cual consiste en modelar y analizar el transporte por difusión en un medio poroso, a un nivel detallado (es-

cala de poros individuales).

Por las razones antes mencionadas, el estudio en este trabajo se centra en la transferencia de masa por difusión en medios porosos con microestructura heterogénea y caracterizar adecuadamente el efecto de la microestructura en el transporte de sustancias. La implementación de modelos de celda que contengan las características principales de la microestructura se espera que proporcione valores precisos del coeficiente de difusión efectivo entre ambas expresiones, así como mejorar el entendimiento a nivel fundamental de coeficiente de difusividad efectiva en procesos multiescala, mediante el análisis de factor de efectividad y módulo de Thiele, en condiciones estado estacionario y conversión-distribución de sustancias en estado transitorio. Con este objetivo, la tesis se organiza de la siguiente manera: el primer capítulo presenta trabajos de investigación concernientes al estudio de coeficiente de difusividad efectiva y avances que se han realizado hasta el momento. Posteriormente se presenta el planteamiento del problema de investigación, justificación y motivación del trabajo, la pregunta de investigación e hipótesis, objetivos generales y específicos. El segundo capítulo describe la metodología de VAM en el desarrollo de ecuaciones de medio efectivo para el transporte de difusión microscópica, a partir de un PCL para calcular el tensor de difusividad efectiva. Por otra parte, se deduce el modelo para calcular el coeficiente de difusividad efectiva a partir de problema de difusión microscópica en términos de concentración local, a partir de realizar PSS. Como caso de estudio, se plantea el problema de difusión reacción en régimen estacionario, incluyendo las ecuaciones implicadas en el cálculo de factor de efectividad en tres tipos de coordenadas, así como el planteamiento y solución analítica de la ecuación de difusión-reacción macroscópica en régimen transitorio. En el tercer capítulo se presenta la discusión de resultados, se comparan el modelo a partir de PCL con respecto al modelo a partir de solución PSS, mediante análisis de convergencia para distintas estructuras. Se realiza un estudio de anisotropía en estructuras de medios porosos a partir de imágenes SEM; posteriormente se presenta los resultados de cálculo de coeficientes de difusión efectivo para N número de configuraciones espaciales de fases de microestructura de medio poroso, considerando tres tipos de geometrías de partícula; a partir de estos resultados, se evalúa el efecto de distribuciones de difusividades efectivas en el cálculo de módulo de Thiele y factor de efectividad en transporte de difusión reacción intrapartícula para régimen estacionario y conversión de sustancias en régimen transitorio. El cuarto capítulo presenta las conclusiones de este trabajo y finalmente la bibliografía consultada.

1.1. Antecedentes

La literatura, proporciona investigaciones relevantes en el análisis y desarrollo de modelos a partir de la solución del problema de difusión para determinar la difusividad efectiva de medios porosos, a partir de los cuales han surgido propuestas de diferentes metodologías y estrategias de solución, partiendo de formulaciones desde las ecuaciones que gobiernan el transporte microscópico. La metodología hasta el momento, presenta aproximaciones derivadas de métodos de escalamiento como el método de promedio volumétrico (VAM) y homogenización, métodos y simulación numéricos como el método de Lattice Boltzmann, método de elemento finito y métodos estocásticos, como el método de Monte Carlo, entre otros. Los trabajos se han centrado en los siguientes aspectos: desarrollo de modelos y estudio de difusión en medios porosos, efecto de la geometría y determinación de difusividad efectiva en estructuras complejas, dominio representativo de solución, difusión y reacción en medios porosos. En los siguientes párrafos se analizará las contribuciones realizadas hasta el momento.

Métodos de escalamiento

Los métodos desarrollados bajo el esquema de la teoría de promedio volumétrico fueron propuestos y desarrollados principalmente por Whitaker, Slattery, Gray., Kaviani, entre otros. La deducción de modelos macroscópicos se efectúa mediante técnicas como lo son: método de promedio volumétrico (Whitaker 1999), método de homogenización (Sánchez y col. 1980; Auriault y col. 2009), teoría del promedio termodinámicamente restringido (Gray y col. 2014), expansión asintótica de dos escalas (Bensoussan y col. 1978), convergencia de dos escalas (Allaire 1992), por mencionar los relevantes como fundamento en este trabajo. Tiene ventajas frente a otros enfoques y métodos de solución, como la capacidad de describir experimentos incorporando procesos que ocurren en la interfase y sus interacciones, a partir de un modelo que representa un medio poroso, el cual captura las principales propiedades de la microestructura como la porosidad, distribución espacial y la geometría. Proporciona una descripción aproximada de parámetros efectivos de transporte, a partir de cerrar el modelo de medio efectivo, mediante el planteamiento y solución de un problema de cierre. En las principales aportaciones en las que destaca los métodos de promedio volumétrico y homogenización respecto a la obtención de modelos de medio efectivo se encuentran:

Chang (1982), determinó la difusividad efectiva en sistemas porosos anisotrópicos, utilizando el método de homogenización de Bensoussan y col. (1979), mediante la utilización de modelos espacialmente periódicos resolviendo el problema de cierre en celdas unitarias de geometría sencilla, demostrando que el coeficiente de difusividad efectivo es independiente de las condiciones reactantes, sin embargo encuentra una dependencia con respecto a propiedades físicas y geometría del medio.

Posteriormente, Ochoa y col. (1993), propusieron una aproximación en la cual se calcula la difusividad efectiva reemplazando la celda periódica unitaria por una celda unitaria de Chang para el problema de cerradura. En este trabajo desarrollaron el teorema de divergencia superficial en un vector de tres dimensiones espaciales utilizando el teorema de Stokes. Obteniendo una expresión para calcular la difusividad superficial evaluando sus efectos, encontrando que la difusión es influenciada por la topología del medio poroso.

Ochoa y col. (1986), estudiaron el problema de difusión y reacción en células biológicas, considerando resistencias interfaciales en la membrana. En este trabajo se plantean las ecuaciones locales en cada una de las dos fases fluidas y desarrollan un modelo de una sola ecuación a partir del principio de equilibrio local de masa; utilizaron el método de promedio volumétrico para desarrollar los problemas de cerradura, permitió la posibilidad de extender la solución a medios porosos no homogéneos, como una primera aproximación a medios porosos anisotrópicos.

La anisotropía ha sido tema de estudio por autores como Kim y col. (1987), quienes a partir de representar la complejidad de la estructura del medio poroso con base a características o longitudes efectivas, respecto a su relación entre el largo y ancho, compuesto por el acomodo irregular de partículas. Realizaron el análisis y cálculo de las componentes del tensor de difusividad efectiva. Al observar las variaciones de las componentes del tensor de difusión efectivo; encontraron que, el medio poroso puede ser isotrópico o anisotrópico con respecto al proceso de difusión. En medios anisotrópicos la fracción volumétrica no es suficiente para la caracterización del medio. De esta manera Plantearon una clara distinción de medio poroso isotrópico y anisotrópico, así como entre medio homogéneo y heterogéneo con base en el análisis de componentes del tensor de difusividad efectiva. Concluyen que la heterogeneidad está asociada a las variaciones espaciales de tensor de difusividad efectiva y la anisotropía con la variabilidad de orientación, donde las componentes normal y tangencial toman valores distintos. Esto tiene implicaciones en la dirección en el que se transportan sustancias a través de la estructura del medio.

Ochoa tapia y col. (1994), extendieron el estudio de difusión en medios porosos, a partir de la celda periódica unitaria de Chang, reemplazando condiciones periódicas en la frontera de la celda, por condiciones tipo Dirichlet, a partir del cual encuentran una solución analítica aproximada para las variables de cerradura, incorporando resistencias interfaciales y compararon los datos teóricos respecto a los resultados experimentales, obteniendo buenas aproximaciones. El modelo es válido para medios porosos anisotrópicos en sistemas espacialmente periódicos, además demostraron que el modelo de Maxwell y la celda unitaria de Chang son isotrópicos.

A partir de los trabajos antes mencionados, se derivaron nuevas investigaciones del estudio del efecto de la microestructura y estrategias para tratar medios porosos con estructuras complejas. Luévano (2010) realizó un estudio del efecto de la microestructura, calculó los coeficientes efectivos de conductividad térmica y de dispersión, para celdas periódicas con complejidad estructural media mediante la solución de PCL. Analizó las componentes tangencial y normal

del coeficiente de dispersión y conducción efectiva, en celdas con configuraciones periódicas, como cuadrados en línea, cilindros, y círculos escalonados. Encontró que, los coeficientes de transporte podrían tender a una mejor aproximación a sistemas reales, si se tiene una descripción lo suficientemente detallada de la microestructura del medio poroso en la celda unitaria. Profundizando en la investigación de la microestructura, Brun y col. (2019), realizaron el estudio del coeficiente de difusividad efectiva dinámico en función de distancia de pilares, la cual consiste en una red de obstáculos mediante microfabricación de litografía blanda, para estudiar el movimiento de microorganismos a través de la red. Aislaron los efectos hidrodinámicos al trabajar con suspensión diluida de estos. Encontraron que la distribución geométrica de manera aislada no describe adecuadamente la difusividad efectiva, en cambio, los efectos anisotrópicos, que dependen de la dirección de orientación en la que se transporta el fluido, los cuales son ejercidos por el ángulo de inclinación de transporte, proporciona un mejor entendimiento de la difusión en medios complejos.

Como parte de elección del dominio de solución, Wood y col. (1998) estudiaron la difusión y reacción en biopelículas, proponiendo un sistema jerárquico de escalas en acuíferos de medio poroso heterogéneo. Formularon ecuaciones para cada fase fluida en un modelo de una sola ecuación, mediante el equilibrio local de masa, y evaluaron la validez de los dominios según la velocidad de transporte en distintas escalas como criterio para elegir el dominio de solución.

Ray y col. (2018), cuantificaron el coeficiente de difusión en un medio poroso. Utilizando métodos de ampliación de escalas para calcular directamente la difusión efectiva total, sin necesidad de parámetros de ajuste. Utilizaron estructuras representativas de medios porosos aleatorios y relaciona la difusión con porosidad, área de superficie y tortuosidad. Los resultados de las simulaciones demostraron buenas aproximaciones para sistemas isotrópicos.

Identificación del REV y caracterización de la microestructura

El tamaño de dominio de promediado se distingue entre los distintos rangos de longitud de escala, en los cuales la porosidad o la propiedad promedio que se estudia presenta oscilaciones mínimas, a lo que se le llama longitud característica. Dicho esto, es posible encontrar más de un tamaño de dominio de promediado, teniendo de esta manera un nivel jerárquico de escalas compuesto por diferentes longitudes de escala característica. El cálculo de coeficientes de medio efectivo se realiza en la identificación de un volumen elemental representativo (REV), por sus siglas en inglés. De acuerdo con la definición de Bear y col. (1972). El REV debe ser de tamaño lo suficientemente grande tal que no contenga variaciones en la microescala y es una muestra del dominio, que contiene la información que representa todo el material poroso en promedio. Por lo que puede ser complicado encontrar una zona donde las variaciones espaciales de transporte son significativas.

Los estudios de Al-Raoush R y col. (2010), demuestran que en la determinación de parámetros multiescala, la definición de REV puede ser de porosidad constante o variable, sin embargo,

debe considerarse la distribución de los volúmenes espaciales locales, es decir en cómo se distribuyen las fases en la estructura del medio poroso, profundizando en la definición (Bear y col.. 1972). Por tal motivo, una manera de representar la microestructura compleja de un medio poroso es mediante modelos de medio poroso aleatorios (Bourbatache y col. 2023), debido a que representa adecuadamente el efecto de distribución espacial de fases de la microestructura como una principal característica.

Métodos Numéricos

El desarrollo de ecuaciones de medio efectivo implica la solución numérica de ecuación de transporte en celdas unitarias, una de las herramientas son los métodos de diferencias finitas, método de elemento finito y método de volúmenes finitos, cuyas características se mencionan a continuación:

- El Método de diferencias finitas (Smith, 1985), es una herramienta numérica basada en series de Taylor, que consiste en aproximar derivadas en ecuaciones algebraicas, a través de la discretización del dominio el cual se divide en N número de nodos, las derivadas se transforman en diferencias entre cada nodo, dividido entre número total de nodos, definido como incremento. La solución se realiza con la simulación de los valores de la función en cada punto del dominio y requiere conocer y dar valores iniciales y valores a la frontera del dominio.
- El Método de elemento finito (Solin, 2005), es un método numérico que se utiliza para obtener soluciones numéricas aproximadas, el cual consiste en dividir el dominio de solución en subdominios más pequeños denominados elementos finitos los cuales están conectados entre sí a través de una malla. El método de elemento finito permite simplificar la solución de ecuaciones diferenciales transformando en ecuaciones algebraicas para cada elemento, que juntos forman el problema completo. El método de elemento finito es útil cuando se quiere simular numéricamente un proceso con geometrías complejas, en dimensiones 2D y 3D. En este trabajo se hará uso de la herramienta computacional software Comsol Multiphysics la cual se fundamenta en este método.
- El Método de volumen finito (Versteeg y Malalasekera, 2007), es una técnica que se utiliza para resolver ecuaciones diferenciales parciales. El método consiste en dividir el dominio en volúmenes de control definidos en una malla donde las ecuaciones de conservación se representan en su forma integral para cada volumen de control utilizando el teorema de la divergencia de Gauss.

Se encuentra también otros métodos de solución que principalmente son el Método de Lattice Boltzmann y método de Montecarlo.

El método de Lattice Boltzmann (LBM), es un método numérico de discretización que simula la colisión e interacción partícula - partícula/superficie, en una red discreta que facilita el manejo de estructuras complejas, a través de la integración de la ecuación de distribución de transporte. Estudios realizados por Álvarez y col. (1995), presentan una solución para determinar el coeficiente de difusividad efectiva utilizando el método de Lattice Boltzmann, el resultado con respecto a la ecuación de Maxwell es aceptable, sin embargo, obtener resultados más precisos implica un mayor costo computacional.

Por otra parte Riley y col. (1996), calcularon los efectos de la difusividad efectiva con el método de Montecarlo, realizando simulaciones con diferentes tamaños y forma geométricas de células biológicas inmóviles encapsuladas en material soportado en gel, calcularon el coeficiente de difusividad efectiva en función de movimiento Browniano de partículas. La simulación resulto tener buena aproximación con la ecuación de Maxwell, encontrando que la difusividad depende de la fracción celular, cuando esta aumenta la difusividad tiende a disminuir, sin considerar resistencias interfaciales en la membrana. Por lo demás, este método proporciona aproximación de valores que requiere de mayor número de iteraciones para aumentar la precisión por lo que demanda mayor tiempo de cómputo, además podría presentar problemas de tipo exploratorio.

Modelos heurísticos

Los modelos heurísticos son comúnmente empleados para calcular y mejorar parámetros efectivos, aunque pueden ofrecer valores aproximados, brindan poca información detallada sobre el problema de difusión. Uno de los modelos es el de Buckingham Burdine Campbell Moldrup et al. (2001), Penman y Curie (1960); ambos provienen de comparaciones de datos experimentales recopilados usando factores o medidas físicas ajustables que se restringen a un rango específico de porosidad. A pesar de esto, todos estos modelos calculan el coeficiente de difusión efectiva como una propiedad única escalar, sin tener en cuenta la dirección predominante y la naturaleza tensorial del coeficiente efectivo.

Tabla 1.1: Expresiones heurísticas para calcular el coeficiente de difusividad efectiva.

Modelo de Buckingham (1904)	$\frac{D_p}{D_0} = \varepsilon_\beta^2 \quad (1.1)$
Marshall (1954)	$\frac{D_p}{D_0} = \varepsilon_\beta^{3/2} \quad (1.2)$
Pennman (1940)	$\frac{D_p}{D_0} = 0,66\varepsilon_\beta \quad (1.3)$
Milington (1959)	$\frac{D_p}{D_0} = \varepsilon_\beta^{4/3} \quad (1.4)$
Currie (1960)	$\frac{D_p}{D_0} = \varphi \varepsilon_\beta^\zeta \quad (1.5)$

D_p es el coeficiente de difusión escalar, D_0 es el coeficiente de difusión molecular, ε_β es la porosidad y $\varphi = 1$ y ζ representan parámetros de ajuste. Estos modelos se aproximan a los

valores experimentales para medios porosos isotrópicos con respecto al transporte por difusión.

Herramientas de Machine Learning

Recientemente las herramientas de Machine Learning se realiza a partir de análisis de datos en el entrenamiento de modelos mediante tratamiento de fenómeno de estudio. Los datos pueden obtenerse a partir de resolver la ecuación de transporte mediante el método de LBM, método de elemento finito (FEM), método de volumen finito (FVM). Wei y col. (2018), obtuvieron modelos predictivos de difusión térmica en materiales poroso-compuestos mediante regresión de vectores de soporte (SVR) y regresión Gaussiana (GPR), capturando las descripciones físicas y utilizaron redes neuronales convolucionales (CNN) para entablar una correlación entre la estructura con propiedades efectivas. Estas metodologías obtienen una predicción precisa al comparar los resultados de los modelos GPR y SVR con LBM. Además, han mencionado que las herramientas de Machine Learning son útiles como un complemento en la caracterización de transporte. Otra contribución se encuentra en el trabajo de Wu y col. (2019), mediante Deep learning, predijeron el coeficiente de difusividad efectiva a partir de imágenes en 2D, los datos obtenidos mediante LBM se utilizan en el entrenamiento de modelos de CNN, con alta capacidad predictiva. Sin embargo, estos modelos aún presentan limitaciones para situaciones de baja porosidad donde el modelo falla, hecho que atribuyen al desconocimiento de las características de la microestructura y su efecto multiescala.

Difusión y reacción en medios porosos

La difusión y reacción en medios porosos ha sido un tema de estudio para comprender el desempeño de partículas catalíticas porosas en reactores químicos (Lúevano y col. 2023). Se ha encontrado que los parámetros efectivos influyen en el diseño de la morfología del catalizador, encontraron que para números de Thiele $\phi \leq 10^{-3}$, la influencia de la geometría de la celda unitaria se vuelve significativa mostrando patrones de flujo complejos. Debido a la diferencia entre la escala del poro y la escala de partículas porosas, se modelan mediante ecuaciones de medio efectivo (Valdés y col. 2017), que se obtienen a partir del VAM (Whitaker 1999). Para valores de número de Thiele menores a la unidad, la difusividad efectiva es función únicamente de la geometría de poro, lo cual se ha demostrado dado que cumple una disparidad y restricción de escala (Valdés y col. 2017), por tal motivo el tensor de difusividad efectiva no depende del término de reacción. Una propiedad que permite conocer el desempeño de un catalizador poroso es el factor de efectividad. El factor de efectividad se utiliza para el análisis y diseño de catalizadores heterogéneos porosos, es una medida de espacio ocupado de catalizador por lo que resulta útil para mejorar su diseño dado que relaciona tanto la reacción química (velocidad de reacción) como la difusión (Álvarez y col. 2005), cuyas resistencias y descripción de transporte se caracteriza mediante el coeficiente de difusividad efectiva.

1.1.1. Conclusión de los antecedentes

Como conclusión de la revisión crítica de antecedentes, se puede encontrar diversos trabajos en la literatura sobre como determinar el coeficiente de difusividad efectivo en medios porosos. Sin embargo, en su mayoría se centran en resolver el problema en zonas homogéneas o donde las propiedades de transporte son constantes, lo que facilita la imposición de condiciones periódicas a las variables de transporte con la finalidad de simplificar la solución al problema de difusión, que puede no capturar adecuadamente el efecto de la microestructura compleja en el transporte de sustancias. A pesar de que lo anterior resuelve el problema de manera pragmática en sistemas complejos se vuelve impreciso, esto puede resultar en errores al calcular los coeficientes efectivos. Los trabajos y artículos de investigación revisados en este apartado han estudiado estos efectos y se han acercado a desarrollar soluciones aplicables en situaciones específicas. Sin embargo, los efectos de la microestructura, las principales características que influyen en el cálculo de coeficiente de difusividad efectiva, no están completamente comprendidos y estudiados adecuadamente. Así como una metodología de solución que pueda ser aplicable para cualquier tipo de microestructura que sea capaz de capturar el efecto y el transporte de sustancias desde la escala microscópica. La solución de problema de difusión mediante el problema de cerradura bajo la metodología de VAM, se ha encontrado que tiene ventaja con respecto a otros métodos al presentar una solución que es generalizable para cualquier tipo de estructuras que satisfacen una disparidad de escala, por lo que abre una brecha para evaluar la capacidad de un PCL con condiciones de frontera adecuadas y por otra parte, compararlo con el desarrollo de un modelo a partir de resolver el problema de difusión mediante PSS. El coeficiente de difusividad efectiva es esencial para calcular el módulo de Thiele macroscópico, para la solución de difusión reacción de catalizadores heterogéneos porosos en reactores químicos, el cual influye en su diseño, que se analiza mediante el factor de efectividad. Sin embargo, aun teniendo una expresión o modelo adecuado para calcular el coeficiente efectivo, se presenta el problema de la elección de dominio de solución dado que durante el proceso es difícil conocer con precisión la localización de las fases, lo que resulta complicado encontrar un solo REV, por lo que este estudio considera la variación espacial de fases que conforman la microestructura de medio poroso.

1.2. Motivación y justificación

La difusión en medios porosos con microestructura heterogénea influye en la distribución y homogenización espacial de sustancias en diversos sistemas en ingeniería química, tales como los procesos de separación o reacción, que involucra el transporte en varias fases. Por ello calcular adecuadamente el coeficiente de difusividad efectiva es esencial para la caracterización de transporte en estructuras de medio poroso reales. Dada la complejidad de dichos sistemas, es difícil identificar una celda unitaria representativa. Una forma de atacar este problema es mediante la representación de la estructura de medio poroso mediante modelos generados aleatoriamente (Bourbatache y col. 2023), donde los coeficientes de medio efectivo pueden calcularse en las zonas no homogéneas del sistema donde ocurren cambios abruptos en las variables de transporte. Ante ello, no se ha encontrado una metodología adecuada para calcular el coeficiente de difusividad efectiva en estructuras complejas. Esto brinda la posibilidad de explorar el planteamiento de dos problemas de valor a la frontera en términos variables de cierre mediante el método de promedio volumétrico. Por otra parte, la solución del problema de difusión en términos de concentración local mediante simulaciones a escala del poro proporciona de manera precisa la difusividad efectiva. La complejidad de la microestructura de sistemas de medio poroso influye en la dirección del flujo, desviándolo de su trayectoria original y alterando la rapidez de transporte de sustancias a través del medio, por lo que en este trabajo se realiza el estudio de difusión en la microestructura heterogénea de medios porosos. A pesar de que los modelos simples pueden ser prácticos, los experimentos muestran que la precisión de la representación es crucial. Una mejor comprensión podría llevar a calcular adecuadamente, propiedades como el módulo de Thiele y factor de efectividad en pellets catalíticos, a partir de una determinación precisa de coeficiente de difusividad efectiva, que en este trabajo se analizan dos métodos para calcularlo. La investigación actual indica que los efectos de la microestructura en la determinación del tensor de difusividad efectiva, así como su influencia en otras propiedades de transporte, es necesario un estudio que proporcione un mejor entendimiento fundamental.

1.3. Pregunta de investigación

¿Un PCL es capaz de determinar de manera precisa la difusividad efectiva en medios porosos que presentan una distribución heterogénea de fases, a diferencia de un modelo que se basa en la solución del problema de difusión utilizando PSS?

1.4. Hipótesis

La implementación de celdas unitarias complejas que representen con precisión la microestructura y que cumplan con las restricciones de escala permitirá realizar predicciones confiables sobre las cantidades promedio en microestructuras heterogéneas de medios porosos.

- Esto se logrará utilizando el VAM a partir de un PCL, en comparación con un modelo a partir de la solución del problema de difusión mediante la solución de PSS.
- Este enfoque facilitará una comprensión de la descripción del transporte en la microestructura compleja, así como en propiedades, como el factor de efectividad y el módulo de Thiele en sistemas de difusión-reacción.

1.5. Objetivos general y específicos

1.5.1. Objetivo general

Determinar el coeficiente de difusividad efectiva en medios porosos con microestructura heterogénea y evaluar la eficacia de la solución mediante un PCL comparado con el desarrollo de un modelo a partir de la solución del problema de difusión microscópica mediante PSS.

1.5.2. Objetivos específicos

- Plantear y revisar el desarrollo de ecuaciones de medio efectivo para el transporte de difusión, difusión-reacción en la formulación de problema de cierre para calcular el coeficiente de difusividad efectiva.
- Deducir la expresión para calcular la difusividad efectiva a partir de la solución al problema de difusión en términos de variables de concentración local, realizando PSS.
- Identificar y capturar los principales efectos de la microestructura porosa como la variación de distribución y orientación espacial de fases en la obtención de coeficiente de difusión efectivo, identificando las principales características que ejerce influencia en el transporte a escala macroscópica.
- Evaluar la predicción que proporciona un PCL en el cálculo de difusividades efectivas en contraste con un modelo a partir de la solución PSS en microestructuras construidas aleatoriamente, para mismos valores de porosidad, tamaño de partícula promedio y su impacto en otras propiedades como el factor de efectividad y módulo de Thiele en sistemas de difusión reacción, en régimen estacionario y evaluar el efecto en régimen transitorio.

Capítulo 2

METODOLOGÍA

En este capítulo se realiza el desarrollo para la obtención de las ecuaciones de medio efectivo y la obtención de las expresiones para calcular el coeficiente de difusividad efectiva a partir del método de promedio volumétrico. A continuación, se describe lo fundamental del método.

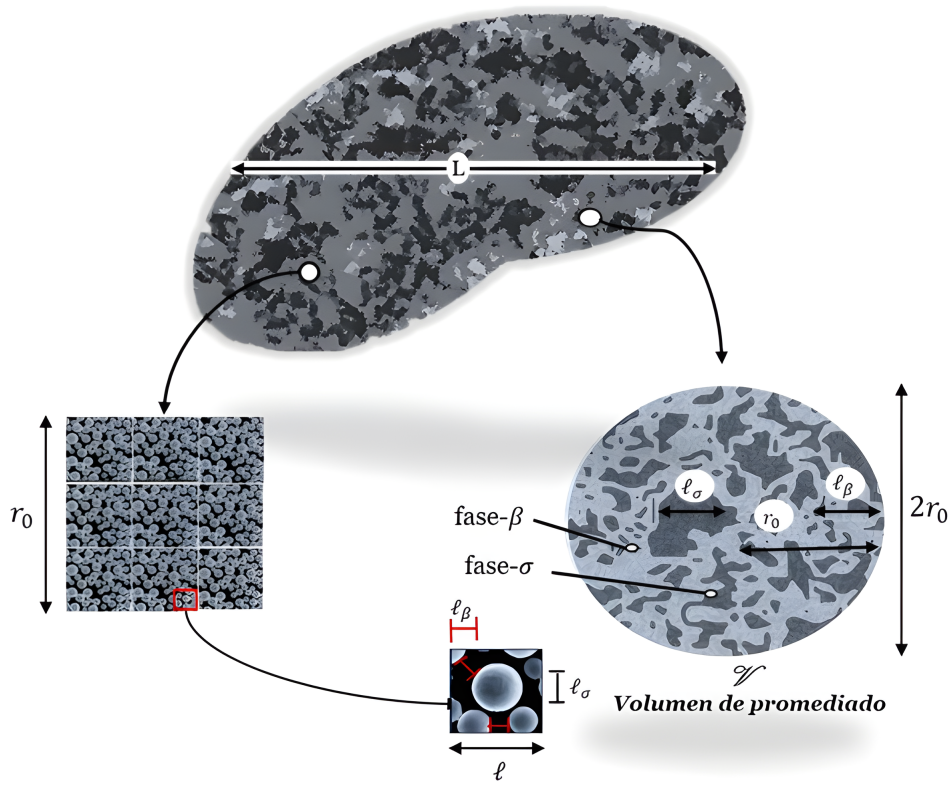


Figura 2.1: Esquema jerárquico que describe las magnitudes de la disparidad de escalas características que conforman un sistema de medio poroso.

La obtención de la ecuación macroscópica de difusión se logra mediante el promediado de las ecuaciones microscópicas, utilizando la técnica de promedio volumétrico a partir de definir un

volumen de promediado. En un sistema compuesto por dos fases, se compone de volumen que ocupada la fase fluida β y volumen que ocupa la fase sólida σ

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_\beta + \mathcal{V}_\sigma \quad (2.1)$$

Tal como se observa en el Fig. 2.1, que representa un sistema de medio poroso heterogéneo de manera general, donde las fases desde la microescala se encuentran distribuidas en cualquier parte del sistema, se define un volumen representativo cuya longitud característica es L , ver Fig. 1. el cual satisface la siguiente disparidad de escalas

$$l_\beta \ll r_0 \ll L \quad (2.2)$$

Donde l_β , es la escala característica de longitud de poro, r_0 , es la longitud de radio característico de volumen de promediado, las cuales constituyen un sistema jerárquico de dominio de escalas. Con el fin de derivar ecuaciones de medio efectivo a partir de las ecuaciones microscópicas, es pertinente definir los siguientes operadores de promediado:

El promediado volumétrico superficial

$$\langle C_{A\beta} \rangle_{\mathbf{x}} = \frac{1}{V} \int_{\mathbf{y}_\beta \in \mathcal{V}_{\beta(\mathbf{x})}} C_{A\beta} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\beta} dV, \quad (2.3)$$

se define como la integración de una cantidad, como lo es la concentración, en el volumen total de promediado.

El Promediado volumétrico intrínseco

$$\langle C_{A\beta} \rangle_{\mathbf{x}}^\beta = \frac{1}{V_{\beta(\mathbf{x})}} \int_{\mathbf{y}_\beta \in \mathcal{V}_{\beta(\mathbf{x})}} C_{A\beta} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\beta} dV \quad (2.4)$$

La concentración de especie A contenida en el volumen de fase fluida, $\mathbf{y}$ es un vector que localiza la fase- β , $\mathbf{x}$ es un vector de posición ubicado en el centroide de V . Dichos vectores son componentes del vector de localización $\mathbf{r} = \mathbf{x} + \mathbf{y}$, en un sistema fijo arbitrario de coordenadas. Ambos promedios se relacionan mediante la fracción volumétrica de la fase- β , como

$$\langle C_{A\beta} \rangle_{\mathbf{x}} = \varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \langle C_{A\beta} \rangle_{\mathbf{x}}^\beta \quad (2.5)$$

La fracción volumétrica $\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})}$ es el volumen que ocupa la fase- β en el volumen de promediado, el cual depende de la posición del vector $\mathbf{x}$ en la región de promediado

$$\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} = \frac{1}{V} \int_{\mathbf{y}_\beta \in \mathcal{V}_{\beta(\mathbf{x})}} 1 dV = \frac{V_{\beta(\mathbf{x})}}{V} \quad (2.6)$$

Es necesario definir también, el teorema espacial de promediado, el cual implica intercambio entre diferenciación espacial e integración de volumen, aplicando la regla de Leibniz se tiene:

El teorema espacial de promediado para el operador de divergencia

$$\langle \nabla \cdot \psi \rangle = \nabla \cdot \langle \psi \rangle + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} \mathbf{n} \cdot \psi|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}\beta} dA \quad (2.7)$$

De manera análoga, en términos del operador gradiente

$$\langle \nabla \psi \rangle = \nabla \langle \psi \rangle + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} \mathbf{n} \psi|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}\beta} dA \quad (2.8)$$

Aquí, $\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}$, representa el área superficial interfacial. Finalmente, la descomposición espacial de Gray permite separar la concentración en su propiedad promedio y desviaciones.

$$C_A|_{\mathbf{r}} = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{r}} + \widetilde{C}_{A\beta}|_{\mathbf{r}} \quad (2.9)$$

2.1. Ecuación de difusión macroscópica.

El modelado matemático para calcular el coeficiente de difusividad efectiva que describe el transporte de una sustancia A , por difusión en un medio poroso busca ser un modelo *a priori*. De acuerdo con la teoría cinética de los gases, la difusión se define como el movimiento de partículas, regido por el movimiento Browniano (descubierto por Robert Brown en 1827, demostrado por Einstein 1905 y Perrin en 1908), desde una zona de alta concentración hacia una zona con baja concentración. Se plantea la ecuación desde escala microscópica, con el fin de aislar este estudio de efectos inerciales y efectos hidrodinámicos, por lo que se trabaja con especies químicas que se encuentran diluidas, es decir aquellas cuya concentración de soluto es mucho menor que la cantidad de fluido en el que están disueltas; así como los flux difusivos de cada especie química son del mismo orden de magnitud (Ochoa Tapia, 1995). Dicho esto, es aplicable la primera y segunda ley de Fick para el transporte por difusión de sustancias, en función de la posición y tiempo a escala del continuo

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot D_i \nabla C_i \quad (2.1.1)$$

donde $i=1, 2, 3, \dots$ es la i -ésima especie química. Considerando la difusión de una sola especie química diluida en una fase fluida β , bajo la premisa anterior la ecuación que gobierna el transporte por difusión en estado estacionario se reescribe como

$$\nabla \cdot (D_{A\beta} \nabla C_{A\beta}) = 0 \quad (2.1.2)$$

La Ec. (2.1.2) describe el transporte difusivo de la sustancia A en la fase- β , esta expresión se conoce como ecuación a escala microscópica, la cual es válida en cualquier parte del dominio de sistema. En este trabajo se plantean y analizan los siguientes casos de estudio:

- Difusión en un medio poroso de partículas sólidas impermeables.
- Difusión y reacción heterogénea de primer orden.

Comenzando con el planteamiento del problema de valor a la frontera para el caso de difusión de partículas sólidas impermeables, considerando que no ocurre intercambio de transporte de sustancias en la interfase fluido-sólido, se coloca una condición de impermeabilidad

$$\nabla \cdot (D_{A\beta} \nabla C_{A\beta}) = 0 \quad \text{en } V_\beta \quad (2.1.3)$$

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (D_{A\beta} \nabla C_{A\beta}) = 0 \quad \text{en } A_{\beta\sigma} \quad (2.1.4)$$

La concentración de entrada y salida por el momento se define como una función de la posición

$$C_{A\beta} = \mathcal{F}(r) \quad \text{en } A_e \quad (2.1.5)$$

Donde A_e , representa el área de entradas y salidas por sus siglas en inglés. La obtención de la ecuación de difusión macroscópica se obtiene implementando el método de promedio volumétrico. A partir de aplicar el operador de promediado superficial e intrínseco, dado en las Ecs. (2.3)-(2.4), sustituyendo la condición a la frontera Ec. (2.1.4), separando la concentración en su promedio y desviaciones, para finalmente cerrar el modelo mediante el planteamiento de la solución para las desviaciones de concentración, se obtiene la siguiente ecuación promedio

$$\nabla \cdot (\epsilon_{\beta(x)} \mathbf{D}_{ef(x)} \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) = 0 \quad (2.1.6)$$

Este modelo, es la ecuación de transporte de difusión macroscópica, donde el tensor de difusividad se calcula a partir de la solución de transporte por difusión de sustancias en la estructura de medio poroso y se define en cantidades promedio y desviaciones, como

$$\frac{\mathbf{D}_{ef}}{D_{A\beta}} \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(x)}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \widetilde{C}_{A\beta} dA \quad (2.1.7)$$

El procedimiento para la obtención del modelo se detalla en el Apéndice (5.1).

2.2. Tensor de difusividad efectiva a partir del problema de cerradura local (PCL)

La obtención del coeficiente de difusión efectivo a partir de la solución del problema de cierre se deriva a partir del planteamiento del problema para las desviaciones de la concentración (ver Apéndice 5.1) y se resume en el siguiente problema de valor a la frontera

$$\nabla \cdot (D_{A\beta} \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) = 0 \quad \text{en } V_\beta \quad (2.2.1)$$

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (D_{A\beta} \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (D_{A\beta} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \quad \text{en } A_{\beta\sigma} \quad (2.2.2)$$

$$\widetilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \widetilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r}) \quad \mathbf{i} = 1, 2, 3 \quad (2.2.3)$$

La restricción para las desviaciones espaciales requiere que el promedio de las desviaciones sea cero, este mismo resultado se obtiene al promediar la Ec. (2.9)

$$\langle \widetilde{C}_{A\beta} \rangle^\beta = 0 \quad (2.2.4)$$

Dado que es un problema lineal, la solución matemática para el problema de las desviaciones de concentración, puede expresarse como una relación en términos de una variable local de cerradura y en función del término fuente identificado en el problema, esta solución también se puede encontrar al plantear un problema análogo en términos de funciones de Green de acuerdo con (Wood B., Valdes Parada, F., 2013), (ver Apéndice 5.2).

$$\widetilde{C}_{A\beta} = \mathbf{b}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (2.2.5)$$

Donde $\mathbf{b}_\beta$ es una variable de cerradura, que mapea la fuente en las desviaciones de concentración en el campo vectorial en V_β . Sustituyendo la expresión en Ec. (2.2.5) en el problema de las desviaciones de concentración, se obtiene el problema para la variable de cerradura, en una celda unitaria que se resuelve en una zona representativa del medio, dicho eso se definen condiciones de periodicidad en el espacio que definen los límites de la celda

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\beta = \mathbf{0} \quad \text{en } V_\beta \quad (2.2.6)$$

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad \text{en } A_{\beta\sigma} \quad (2.2.7)$$

$$\mathbf{b}_\beta(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \mathbf{b}_\beta(\mathbf{r}) \quad \mathbf{i} = 1, 2, 3 \quad (2.2.8)$$

$$\text{Restricción} \quad \langle \mathbf{b}_\beta \rangle^\beta = 0 \quad (2.2.9)$$

Donde $\mathbf{l}_i, i = 1, 2, 3$ son los vectores de la red que conforman el espacio periódico.

Cerrando la ecuación de medio efectivo, Ec. (2.1.6) y sustituyendo la solución de desviaciones

de concentración, Ec. (2.2.5)

$$\nabla \cdot (\epsilon_\beta \mathbf{D}_{ef} \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) = 0 \quad (2.2.10)$$

de esta forma el tensor de difusividad efectiva depende únicamente de la solución del problema de cerradura local, definido en una celda unitaria periódica que contiene las principales características de distribución espacial de fases de la microestructura de medio poroso, de la forma

$$\frac{\mathbf{D}_{ef}}{D_{A\beta}} = \mathbf{I} + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_\beta dA \quad (2.2.11)$$

El significado físico de ecuación Ec. (2.2.11), nos dice que el tensor de difusividad efectiva depende de la geometría de fase sólida, donde se generan los campos de la fuente que mueve el problema para la función de cierre definido en las Ecs. (2.2.6) - (2.2.9), y el efecto de propagación de variaciones espaciales generados por la interacción entre el transporte con la geometría de la estructura del medio. Para ello, se resuelve el problema de cierre, en el cual la fuente en la interfase fluido-sólido ejerce variabilidad del campo representado por la variable $\mathbf{b}_\beta$. Dado que, si la distribución de fases dentro de la celda unitaria exhibe simetría en todas las direcciones, las divergencias positivas y negativas que se produce por el efecto de la fuente se anulan entre sí, equilibrando puntos máximos y mínimos locales. Esto hace que el gradiente de la variable ya sea de cerradura o concentración sea constante, por lo que puede considerarse periódica en esa dirección, por lo tanto es un valor uniforme en el espacio Ec. (2.2.8). No obstante, si la estructura no es simétrica en la celda unitaria, puede no ser acertado considerar condiciones periódicas en las fronteras de la celda, debido a que considera que la distribución espacial de la variable $\mathbf{b}_\beta$ es uniforme, suavizando los efectos de las condiciones a la frontera anulando los efectos de entrada y salida al imponer condiciones periódicas, esto a escala local. El análisis se aborda a detalle en la Sección 3.1. Es pertinente mencionar que si se satisface una disparidad de escalas, el efecto que ejerce la asimetría de la estructura se suaviza espacialmente (Whitaker 1999). Permitiendo el cumplimiento de las restricciones para considerar valores constantes en los límites de solución.

A partir de aquí al modelo definido en Ec. (2.2.11) junto con las ecs. (2.2.6) - (2.2.9) se le denotara como PCLcp, puesto que se ha utilizado condiciones de periodicidad para definir el valor de la variable $\mathbf{b}_\beta$, en las fronteras de la celda.

Planteando el problema en su forma adimensional

$$\frac{\mathbf{D}_{ef}}{D_{A\beta}} = \mathbf{I} + \frac{1}{\epsilon_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}^* dA^* \quad (2.2.12)$$

$$\nabla^{*2} \mathbf{b}^* = \mathbf{0} \quad \text{en} \quad V_\beta \quad (2.2.13)$$

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla^* \mathbf{b}^* = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad \text{en} \quad A_{\beta\sigma} \quad (2.2.14)$$

$$\mathbf{b}^*(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \mathbf{b}^*(\mathbf{r}) \quad \mathbf{i} = 1, 2, 3 \quad (2.2.15)$$

$$\langle \mathbf{b}^* \rangle^\beta = 0 \quad (2.2.16)$$

Donde las variables adimensionales se definieron como:

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{b}_\beta}{l}, \quad \nabla^* = \frac{\nabla}{l}, \quad \epsilon_\beta = \frac{V_\beta}{Ll^2}$$

Donde l es longitud de una celda unitaria. Cada componente de tensor de difusión efectiva: $D_{xx}, D_{yy}, D_{zz}, D_{xy}, D_{yx}, D_{xz}, D_{zx}, D_{yz}, D_{zy}$, en Ec. (2.2.12), se puede escribir en notación indicial

$$\frac{D_{ij}}{D_{A\beta}} = \delta_{ij} + \frac{1}{\epsilon_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} n_i b_j dA \quad (2.2.17)$$

Donde $i, j = 1, 2, 3$., representa la dirección en x, y, z ; mientras que el segundo término de lado izquierdo δ_{ij} representa la función delta de Kronecker respectivamente, definida en intervalos, cuyo valor es 1 cuando $i = j$ y valor nulo cuando $i \neq j$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases}$$

De manera que en total son nueve componentes de tensor de difusividad efectiva en un espacio tridimensional. Sin embargo, si el transporte es isotrópico en ciertas direcciones el numero necesario de componentes se reduce.

2.3. Coeficiente de difusividad efectiva a partir de la solución del problema de difusión local

Comenzaremos por plantear el problema de valor a la frontera, considerando que la longitud intermolecular del fluido es mucho menor que la longitud característica de poros, la ecuación que gobierna el transporte por difusión a escala del continuo, válida en todo el dominio, se define mediante la siguiente ecuación

$$\nabla^2 C_A = 0 \quad \forall \Omega \in R^3 \quad (2.3.1)$$

Para calcular el coeficiente de difusividad efectiva, se requieren tres condiciones de frontera: una en la interfase fluido-sólido, condición de entrada y salida para el transporte en dos dimensiones y una última para el transporte tridimensional. Como condición en la interfase fluido-sólido, la superficie es impermeable

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla C_A = 0 \quad \text{en } A_{\beta\sigma} \quad (2.3.2)$$

Para el caso de transporte en dos dimensiones, se tiene una concentración en la entrada y concentración de salida definida para todo lo que pertenece a y , en $x = 0, x = L_x$

$$\text{en } x = 0, \quad C_A = C_{A0} \quad \forall \in y \quad (2.3.3)$$

$$\text{en } x = L_x, \quad C_A = 0 \quad \forall \in y \quad (2.3.4)$$

donde L_x es la longitud total de dominio en la dirección de flujo. Con condición de simetría de transporte en las entradas y salidas en la dirección y

$$\frac{\partial C_A}{\partial y} = 0 \quad \text{en } y = 0, l_y, \quad \forall \in x \quad (2.3.5)$$

Para el caso de transporte en tres dimensiones, se define condiciones de entrada y salida para todo lo que pertenece al plano yz , en $x = 0, x = L_x$.

$$\text{en } x = 0, \quad C_A = C_{A0} \quad \forall \in y, z \quad (2.3.6)$$

$$\text{en } x = L_x, \quad C_A = 0 \quad \forall \in y, z \quad (2.3.7)$$

con condición en las entradas y salidas en dirección y, z

$$\frac{\partial C_A}{\partial y} = 0 \quad \text{en plano } xz, \quad \text{en } y = 0, l_y \quad (2.3.8)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad \text{en plano } xy, \quad \text{en } z = 0, l_z \quad (2.3.9)$$

Zamel y col. (2009); y más tarde Zhang y col. (2019), proponen una expresión para calcular el coeficiente de difusividad efectiva unidireccional en función de concentración local para su uso en estructuras fractales 3D, a partir de resolver la ecuación de difusión mediante método de diferencias finitas. La formula propuesta Ec. (2.3.10), se define como la difusividad efectiva, igual a la tasa de transporte total de masa por difusión a través de cualquier plano perpendicular a la dirección de flux, multiplicado por la longitud total de muestra L en la dirección de flux, entre el A_{total} , que es el área total de muestra respectivamente, que incluye tanto el área ocupada

por la fase fluida como área ocupada por la fase sólida

$$D_{ef} = \frac{qL}{A_{total}} \quad (2.3.10)$$

Donde q es la tasa total de transporte de masa definida por la Ec. (2.3.11), la cual es el promedio de transporte de difusión en cada área local de muestra

$$q = \sum (D \nabla C_A A_{local}) \quad (2.3.11)$$

A_{local} , representa el área local perpendicular a la dirección de difusión. A pesar de ser una manera práctica de calcular el coeficiente de difusión efectivo en microfracturas cuya aplicación ha sido ampliamente utilizada (Ozden y col. 2019; Arif y col. 2021). Sin embargo, no es generalizable para cualquier geometría dado que no en todas ellas, el área de transferencia, es el área perpendicular. Por ejemplo cilindros con longitud de medida de mayor orden de magnitud que su radio, en los que se tiene una discontinuidad de transporte.

Con el fin de desarrollar una ecuación a partir del modelo planteado por Zamel y col. (2009), para un modelo de geometrías generalizable, en cualquier sección de x , se replantea la deducción de la expresión Ecs. (2.3.10)-(2.3.11), a partir de la tasa promedio de transporte por difusión de sustancias, la cual se obtiene a partir del flux promedio en dirección x , realizando el producto punto entre el vector unitario $\mathbf{i}$ con el operador diferencial nabla.

$$\langle N_{Ax} \rangle = -D_{ef} \frac{\partial \langle C_A \rangle}{\partial x} = -D_{ef} \frac{C_{A0} - C_{AL}}{L_x} \quad (2.3.12)$$

La tasa de transferencia de transporte difusivo en el área total perpendicular a la dirección de flujo, que incluye tanto área de poros como área de fase sólida, se escribe como

$$\langle \tilde{N}_{Ax} \rangle = -D_{ef} \frac{\partial \langle C_A \rangle}{\partial x} A_T = - \left(\sum_{j=1}^{N_y} D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{y,j} A_j \right)_{x_i} \quad (2.3.13)$$

donde A_T representa la suma de cada elemento de área perpendicular a la dirección de flujo en cualquier posición en x_i

$$A_T = \sum_{j=1}^{N_y} A_j \quad (2.3.14)$$

Despejando el coeficiente de difusión efectivo a partir de la Ec. (2.3.13)

$$\frac{D_{ef}|_i}{D_A} = - \frac{\left(\sum_{j=1}^{N_y} \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{y,j} A_j \right)_{x_i} L_x}{C_{Ax=0} - C_{Ax=Lx}} \frac{1}{A_T} = - \frac{\bar{q}_{Ai} L_x}{(C_{Ax=0} - C_{Ax=Lx}) A_T} \quad (2.3.15)$$

El $D_{ef}|_i$ varia con cada valor de x_i , que se elija en el dominio entre $0 < x_i < L_x$ donde la tasa de transporte de una sustancia para cada valor de i es,

$$\bar{q}_{Ai} = - \left(\sum_{j=1}^{N_y} \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{y_j} A_j \right)_{x_i} \quad (2.3.16)$$

Para tratar de considerar todas las secciones transversales de flujo se define un promedio para cada x_i

$$L_x = \sum_{i=1}^{N_x} \Delta x_i \quad (2.3.17)$$

A partir del promedio de la tasa de transporte por difusión $\bar{q}_{Ai}$, es la tasa de transporte en cada longitud local, definido en el intervalo $0 < x_i < L_x$. Para flujo bidimensional, la concentración depende de la dirección x, y ; $C_A = f(x, y)$, por lo tanto $A_j = W \Delta y_j$, donde W es la longitud en la dirección z del plano. Considerando todas las secciones trasversales al realizar un promedio en Ec. (2.3.16) a partir de la definición de la Ec. (2.3.17)

$$\bar{q}_A = - \frac{1}{L_x} \sum_{i=1}^{N_x} \bar{q}_{Ai} \Delta x_i = - \frac{W}{L_x} \sum_{i=1}^{N_x} \left(\sum_{j=1}^{N_y} \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{y_j} \Delta y_j \right) \Delta x_i \quad (2.3.18)$$

Sustituyendo la Ec. (2.3.18) en Ec. (2.3.15), se obtiene la ecuación para calcular el coeficiente de difusividad efectiva

$$\frac{D_{ef}|_i}{D_A} = \frac{W}{A_T} \frac{\sum_{i=1}^{N_x} \left(\sum_{j=1}^{N_y} \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{y_j} \Delta y_j \right) \Delta x_i}{C_{Ax=0} - C_{Ax=L_x}} \quad (2.3.19)$$

sin embargo, esta expresión representa un modelo aproximado, que depende de la evaluación de la derivada definida en cada incremento de dominio de solución tanto en y como en x . En el orden de mejorar la exactitud del modelo se transforman las sumatorias a integrales de Riemann al aproximar los límites a infinito, esto si la función es integrable mediante el criterio de Lebesgue para la integrabilidad de Riemann, que dice que si el conjunto de discontinuidades tiene medida cero, la función es Riemann integrable.

Primero, dado que el tamaño de incremento Δx_i se describe como la longitud de dominio de solución entre número de particiones N_x , en que se divide el sistema, se tiene

$$\Delta x_i = \frac{0 - L_x}{N_x}$$

Si se divide Δx_i en incrementos tan pequeños, al dividir el intervalo en $N_x \rightarrow \infty$

$$\Delta x_i \rightarrow 0$$

De tal manera que al aplicar el límite en los términos de sumatoria en Ec. (2.3.18), cuando N_x, N_y tiende a infinito, se obtiene que

$$\bar{q}_A = -\frac{W}{L_x} \lim_{N_x \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{N_x} \left(\lim_{N_y \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^{N_y} \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{y_j} \Delta y_j \right) \Delta x_i \quad (2.3.20)$$

$$\bar{q}_A = -\frac{W}{L_x} \int_{x=0}^{x=L_x} \int_{y=0}^{y=l_y} \frac{\partial C_A}{\partial x} dy dx \quad (2.3.21)$$

De esta forma, $\bar{q}_A$ está definido en el dominio $0 < x < L_x$, $0 < y < l_y$ entendiendo que la derivada es discontinua en la interfase fluido-sólido al ser la superficie impermeable, dado que el flux o el valor de la derivada en dicha zona es cero. Al sustituir la Ec. (2.3.21) en Ec. (2.3.15) e identificando que $A_T = W l_y$ corresponde a cualquier área perpendicular a la dirección de flux

$$\frac{D_{ef}}{D_A} = \frac{D_{xx}}{D_A} = \frac{1}{l_y} \frac{\int_{x=0}^{x=L_x} \int_{y=0}^{y=l_y} \frac{\partial C_A}{\partial x} dy dx}{C_{Ax=0} - C_{Ax=L_x}} \quad (2.3.22)$$

de esta manera, la difusividad efectiva es el promedio superficial de la tasa de transporte por difusión que captura el efecto de campo de concentración alrededor del obstáculo.

Para el caso de transporte tridimensional donde la concentración es función $C_A = f(x, y, z)$, se reformula la Ec. (2.3.18), donde $A_j = \Delta z_k \Delta y_j$,

$$\bar{q}_A = -\frac{1}{L_x} \sum_{i=1}^{N_x} \left(\sum_{k=1}^{N_z} \sum_{j=1}^{N_y} \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{y_j} \Delta y_j \Delta z_k \right) \Delta x_i \quad (2.3.23)$$

Aplicando el límite en los términos de la sumatoria, cuando N_x, N_z, N_y tienden a infinito

$$\bar{q}_A = -\frac{1}{L_x} \int_{x=0}^{x=L_x} \int_{z=0}^{z=l_z} \int_{y=0}^{y=l_y} \frac{\partial C_A}{\partial x} dy dz dx \quad (2.3.24)$$

De tal manera que el coeficiente de difusividad efectiva para transporte tridimensional es

$$\frac{D_{ef}}{D_A} = \frac{D_{xx}}{D_A} = \frac{1}{l_y l_z} \frac{\int_{x=0}^{x=L_x} \int_{z=0}^{z=l_z} \int_{y=0}^{y=l_y} \frac{\partial C_A}{\partial x} dy dz dx}{C_{Ax=0} - C_{Ax=L_x}} \quad (2.3.25)$$

Las Ecs. (2.3.22) y (2.3.25), se calculan a partir de la solución del problema realizando simulaciones a la escala del poro, por lo que de aquí en adelante se les denotara como $D_{ef}(\text{PSS})$ o simplemente solución PSS para referirse a ellas.

Los modelos en las Ecs. (2.3.22) y (2.3.25), de manera similar al problema PCL el dominio de solución se define en celdas unitarias, de medida de longitud L_x en dirección x , de longitud l

en dirección y , z , que puede ser de longitud de una celda unitaria $l = 1$ y varias celdas unitarias $L_x = nl$, donde n es el número total de celdas.

De manera análoga se reformula el problema de valor a la frontera, Ecs. (2.3.6)-(2.3.9), para calcular las componentes, D_{yy}, D_{zz} , respectivamente

Componente D_{yy} 2D, a partir de calcular el flux promedio en la dirección y , a partir del producto punto del vector unitario $\mathbf{j}$ con el operador nabla, realizando el mismo procedimiento anterior

$$\frac{D_{yy}}{D_A} = \frac{1}{l_x} \frac{\int_{y=0}^{y=L_y} \int_{x=0}^{x=l_x} \frac{\partial C_A}{\partial y} dx dy}{C_{Ay=0} - C_{Ay=L_y}} \quad (2.3.26)$$

$$\text{en } y = 0, \quad C_A = C_{A0} \quad \forall \in x \quad (2.3.27)$$

$$\text{en } y = L_y, \quad C_A = 0 \quad \forall \in x \quad (2.3.28)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0 \quad \text{en } x = 0, l_x, \quad \forall \in y \quad (2.3.29)$$

Componente D_{yy} 3D

$$\frac{D_{yy}}{D_A} = \frac{1}{l_x l_z} \frac{\int_{y=0}^{y=L_y} \int_{z=0}^{z=l_z} \int_{x=0}^{x=l_x} \frac{\partial C_A}{\partial y} dx dz dy}{C_{Ay=0} - C_{Ay=L_y}} \quad (2.3.30)$$

$$\text{en } y = 0, \quad C_A = C_{A0} \quad \forall \in x, z \quad (2.3.31)$$

$$\text{en } y = L_y, \quad C_A = 0 \quad \forall \in x, z \quad (2.3.32)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0 \quad \text{en plano } yz, \quad \text{en } x = 0, l_x \quad (2.3.33)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad \text{en plano } yx, \quad \text{en } z = 0, l_z \quad (2.3.34)$$

Componente D_{zz} 3D, a partir de calcular el flux promedio en la dirección z , a partir del producto del vector unitario $\mathbf{k}$ con el operador nabla

$$\frac{D_{zz}}{D_A} = \frac{1}{l_x l_y} \frac{\int_{z=0}^{z=L_z} \int_{x=0}^{x=l_x} \int_{y=0}^{y=l_y} \frac{\partial C_A}{\partial z} dy dx dz}{C_{Az=0} - C_{Az=L_z}} \quad (2.3.35)$$

$$\text{en } z = 0, \quad C_A = C_{A0} \quad \forall \in x, y \quad (2.3.36)$$

$$\text{en } z = L_z, \quad C_A = 0 \quad \forall \in x, y \quad (2.3.37)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0 \quad \text{en plano } zy, \quad \text{en } x = 0, l_x \quad (2.3.38)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial y} = 0 \quad \text{en plano } zx, \quad \text{en } y = 0, l_y \quad (2.3.39)$$

2.4. Análisis y comparación de los modelos PCL y PSS

A partir del análisis de las ecuaciones (2.2.12) y (2.3.25), se puede inferir que ambos modelos son equivalentes bajo las mismas restricciones de escala, las cuales se explicarán a continuación. Para demostrarlo se comienza con el análisis de modelo PCL (sección 2.2).

$$\frac{\mathbf{D}_{ef}}{D_{A\beta}} = \mathbf{I} + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_\beta \sigma \mathbf{b}_\beta dA \quad (2.2.11)$$

Realizando el producto punto del gradiente de concentración promedio con el tensor de difusión en Ec. (2.2.11)

$$\frac{\mathbf{D}_{ef}}{D_{A\beta}} \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{V_\beta} \int_{V_\beta} \mathbf{n}_\beta \sigma \widetilde{C}_{A\beta} dA \quad (2.4.1)$$

nótese que se ha recuperado la definición de las desviaciones de la concentración, dada previamente en la Ec. (2.2.5)

$$\widetilde{C}_{A\beta} = \mathbf{b}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta$$

Agrupando los términos de lado derecho de la ecuación en una sola integral volumétrica a partir de la definición de teorema espacial de promediado

$$\varepsilon_\beta \frac{\mathbf{D}_{ef}}{D_{A\beta}} \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} (\nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) dV \quad (2.4.2)$$

Aplicando la definición de la concentración local a partir de separación espacial de Gray Ec. (2.9), los términos pueden agruparse en un solo término

$$\varepsilon_\beta \frac{\mathbf{D}_{ef}}{D_{A\beta}} \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \nabla C_{A\beta} dV \quad (2.4.3)$$

La cuál está sujeta a las restricciones de escala para la cuales se dedujo el término de lado izquierdo en la ecuación. En términos de la componente D_{xx} , tomando la componente normal en la dirección x , se obtiene

$$\varepsilon_\beta \frac{D_{xx}}{D_{A\beta}} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial x} = -\frac{1}{V} \iiint_{\Omega} \frac{\partial C_A}{\partial x} dV \quad (2.4.4)$$

Por otra parte el modelo desarrollado a partir de planteamiento por Zamel y col. (2009), puede evaluarse en cualquier parte del sistema, con condiciones de frontera definidas en la longitud total de dominio de solución, con longitud total $L = L_x$ y de medida de longitud l en dirección

y, z, que se obtuvo en la sección anterior

$$\varepsilon_\beta \frac{D_{xx}}{D_A} = \frac{1}{l^2} \frac{\int_{x=0}^{x=L} \int_{z=0}^{z=l} \int_{y=0}^{y=l} \frac{\partial C_A}{\partial x} dy dz dx}{C_{Ax=0} - C_{Ax=L}} \quad (2.3.25)$$

Este modelo requiere conocer las condiciones de entrada y salida de la concentración. Sin embargo, de manera explícita no define una escala o región de dominio específico de validez, lo que puede llevar a inconsistencias en procesos de transporte en múltiples escalas, además que deja de lado la incorporación a una ecuación de medio efectivo para calcular la concentración promedio o incluso el acoplamiento con la reacción heterogénea (que ocurre en interfase fluido-sólido). Sin embargo, si se delimita la Ec. (2.3.25) bajo la misma restricción de escala que la Ec. (2.4.4), se puede incorporar a la ecuación de difusión macroscópica Ec. (2.1.6), donde ambas ecuaciones son equivalentes de acuerdo a lo siguiente:

- Definiendo el volumen de promediado como $V = l^2 L$, donde $L \gg l$, de tal manera que se satisface la restricción de escala de acuerdo con el desarrollo de Ec. (2.2.11).

- De manera similar el diferencial de volumen se constituye de los diferenciales en y, z, x, respectivamente, $dV = dy dz dx$. La Ec.(2.4.4), se reescribe como:

$$\varepsilon_\beta \frac{D_{xx}}{D_{A\beta}} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial x} = - \frac{1}{l^2 L} \int_{x=0}^{x=L} \int_{z=0}^{z=l} \int_{y=0}^{y=l} \frac{\partial C_A}{\partial x} dy dz dx \quad (2.2.4.1)$$

- Al evaluar la derivada desde $x = 0$ a $x = L$,

$$\frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial x} \approx - \frac{C_{Ax=0} - C_{Ax=L}}{L} \quad (2.2.4.2)$$

despejando el coeficiente de difusividad efectiva se llega a la siguiente ecuación

$$\varepsilon_\beta \frac{D_{xx}}{D_A} = \frac{1}{l^2} \frac{\int_{x=0}^{x=L} \int_{z=0}^{z=l} \int_{y=0}^{y=l} \frac{\partial C_A}{\partial x} dy dz dx}{C_{Ax=0} - C_{Ax=L}} \quad (2.2.4.3)$$

lo cual es posible dado la disparidad de escalas y es equivalente a la Ec. (2.3.25)

La pregunta radica si la expresión en las Ecs. (2.3.25) y (2.2.12), puede calcular el coeficiente de difusión capturando el efecto espacial que ejerce la microestructura de medio poroso. Con el fin de dar respuesta a esta pregunta es adecuado replantear el problema de valor a la frontera para las variables de cierre las Ecs. (2.2.6) - (2.2.9) compatible con las C.F (condiciones de frontera). definido en las Ecs. (2.3.6) - (2.3.9). Con el fin de realizar una comparación adecuada, entre ambas expresiones.

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\beta = \mathbf{0} \quad \text{en} \quad V_\beta \quad (2.4.5)$$

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad \text{en } A_{\beta\sigma} \quad (2.4.6)$$

$$\text{Restricción} \quad \langle \mathbf{b}_{\beta} \rangle^{\beta} = 0 \quad (2.4.7)$$

Tomando la componente en x del tensor de difusividad efectiva (Sección 2.2).

$$\frac{D_{xx}}{D_{A\beta}} = 1 + \frac{1}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(x)}} n_x b_x dA \quad (2.4.8)$$

$$\nabla^2 b_x = 0 \quad (2.4.9)$$

$$\frac{\partial b_x}{\partial y} = 0, \quad \text{en } y, z = 0, l \quad (2.4.10)$$

$$\frac{\partial b_x}{\partial z} = 0, \quad \text{en } y, z = 0, l \quad (2.4.11)$$

$$b_x = 0 \quad \text{en } x = 0, L \quad (2.4.12)$$

$$\langle b_x \rangle^{\beta} = 0 \quad (2.4.13)$$

El transporte se genera principalmente en una dirección, se propaga en el espacio en dirección (x, y) transporte bidimensional, así como en (x, y, z) transporte tridimensional. El valor de la concentración en el límite de la frontera del dominio de sistema de solución paralelo a la dirección de transporte principal se aproxima a un valor constante, por lo tanto su derivada es cero en el límite de dominio paralelo en dirección del flux, Ecs. (2.4.10) - (2.4.11). La concentración en los límites de la celda en la dirección principal de transporte son equivalentes al promedio, por consiguiente, las desviaciones de la concentración y en el campo de variable de cierre es cero, Ec. (2.4.12). De tal manera que las condiciones de frontera periódicas son remplazadas por condiciones de simetría y simetría sesgada (Kim y col. 1987, Ochoa Tapía 1989, Ochoa y col. 1994). El problema planteado en las ecs. (2.4.8) - (2.4.13) junto con la condición a la frontera Ec. (2.4.6), representa una manera general de resolver el problema de difusión utilizando el VAM, puesto que no es necesario conocer específicamente las cantidades en la entrada y la salida de concentración, sino la dirección principal de transporte del sistema. No obstante, el uso de condiciones simétricas implica que la estructura es simétrica en la dirección en la que se ha establecido la condición (Ochoa Tapía 1989, Ochoa y col. 1994). Para los fines de este estudio, se utiliza como indicador del efecto de la estructura compleja, las condiciones de frontera y para analizar el comportamiento del transporte por difusión.

En el orden de reducir el error en la solución numérica se plantea el problema en las Ecs. (2.4.8) - (2.4.13) en términos de variables adimensionales:

$$\frac{D_{xx}}{D_{A\beta}} = 1 + \frac{1}{\varepsilon_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(x)}} n_x b^* dA^* \quad (2.4.14)$$

$$\nabla^{*2} b^* = 0 \quad (2.4.15)$$

$$-n_x \frac{\partial b^*}{\partial x^*} = n_x, \quad \text{en } A_{\beta\sigma} \quad (2.4.16)$$

$$\frac{\partial b^*}{\partial y^*} = 0, \quad \text{en } y^*, z^* = 0, l^* \quad (2.4.17)$$

$$\frac{\partial b^*}{\partial z^*} = 0, \quad \text{en } y^*, z^* = 0, l^* \quad (2.4.18)$$

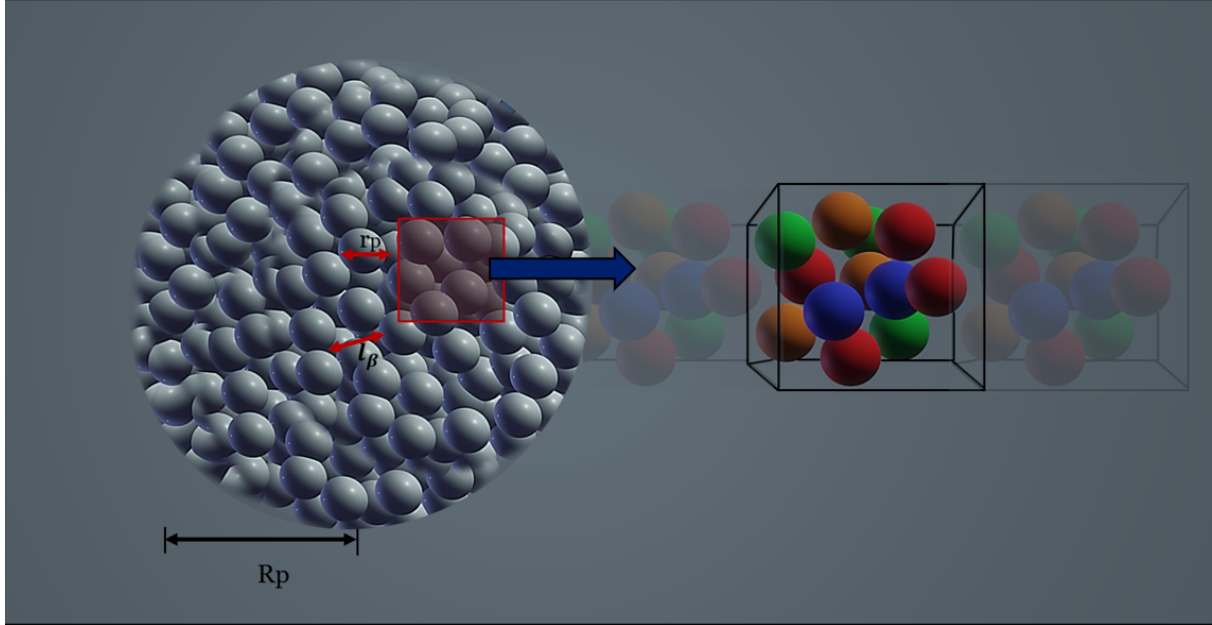
$$b^* = 0 \quad \text{en } x^* = 0, 1 \quad (2.4.19)$$

$$\langle b^* \rangle^\beta = 0 \quad (2.4.20)$$

Donde las variables adimensionales se definieron como:

$$b^* = \frac{b_x}{L}, \quad x^* = \frac{x}{L}, \quad y^* = \frac{y}{L}, \quad z^* = \frac{z}{L}, \quad \varepsilon_\beta = \frac{V_\beta}{Ll^2}$$

2.5. Difusión y reacción heterogénea de primer orden en medios porosos



Como caso de estudio, se plantea el siguiente problema de difusión reacción en partículas catalíticas que pueden describirse como un medio poroso como se observa en la imagen, donde la longitud característica de partícula R_p es varios ordenes de magnitud mayor que la longitud característica de poros l_p . De esta manera los pellets catalíticos se visualizan como sistemas multiescala, donde ocurre transporte de masa por difusión y reacción a través de los poros. En gran cantidad de aplicaciones prácticas, el número de Thiele microscópico suele ser menor a uno, el cuál se define como longitud de poro por la raíz de la constante de velocidad de reacción entre la difusión molecular. Bajo dichas condiciones el coeficiente de difusión efectivo depende únicamente del transporte en la estructura del medio poroso. Esta condición se satisface debido a la disparidad entre la escala de poro y la longitud característica de partícula (Whitaker 1999), de manera que el tensor de difusividad efectiva es independiente del término de reacción (Valdes y col. 2017). A partir de este análisis se plantea el problema de difusión reacción en régimen estacionario:

La ecuación y el problema de valor a la frontera que describe el transporte por difusión a escala local en la fase fluida se escribe de la siguiente manera

$$\nabla \cdot (D_{A\beta} \nabla C_{A\beta}) = 0 \quad \text{en } V_\beta \quad (2.5.1)$$

En catalizadores heterogéneos la reacción, ocurre en la interfase fluido solido $\beta - \sigma$, la cual se

representa en una condición tipo Neumann

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (D_{A\beta} \nabla C_{A\beta}) = kC_A \quad \text{en} \quad A_{\beta\sigma} \quad (2.5.2)$$

donde k es la constante de reacción y el término de lado derecho en Ec. (2.5.2), representa una reacción irreversible de primer orden. Las condiciones de entrada y salida por el momento se definen como una función que depende de la posición

$$C_{A\beta} = \mathcal{F}(r) \quad \text{en} \quad A_e \quad (2.5.3)$$

Promediando la Ec. (2.5.1), siguiendo el procedimiento que se realizó en la sección 2.1, sustituyendo la condición en la interfase, Ec. (2.5.2), separando la concentración local en su promedio y desviaciones

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [(D_{A\beta} \varepsilon_{\beta} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}) + \frac{D_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}|_{\mathbf{r}} - \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}|_{\mathbf{x}} + \widetilde{C}_{A\beta}|_{\mathbf{r}}) dA] \\ = \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} k(\langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}|_{\mathbf{r}} + \widetilde{C}_{A\beta}|_{\mathbf{r}}) dA \end{aligned} \quad (2.5.4)$$

De esta manera ahora se tiene un modelo con dos términos no locales uno difusivo y otro relacionado con la reacción en la superficie. Expandiendo cada uno de los términos $\langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}|_{\mathbf{r}}$ en series de Taylor y mediante análisis de ordenes de magnitud con base en la disparidad de longitud de escala Ec. (2.2), la Ec. (2.5.4), se reduce en el siguiente modelo no cerrado

$$\langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_{\beta}} = \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}|_{\mathbf{x}} \quad (2.5.5)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [(D_{A\beta} \varepsilon_{\beta} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}) + \frac{D_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \widetilde{C}_{A\beta}|_{\mathbf{r}} dA] \\ = ka_v \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}|_{\mathbf{x}} + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} k \widetilde{C}_{A\beta}|_{\mathbf{r}} dA \end{aligned} \quad (2.5.6)$$

Donde el término a_v es el área interfacial por unidad de volumen

$$a_v = \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} (1) dA = \frac{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}}{V}$$

La solución formal para las desviaciones de la concentración es la siguiente

$$\widetilde{C}_{A\beta} = \mathbf{b}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} + d \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} \quad (2.5.7)$$

Al sustituir la solución Ec. (2.5.7) en Ec. (2.5.6) y cerrar el modelo de medio efectivo, la

ecuación macroscópica de transporte por difusión y reacción acoplado se escribe como

$$\nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}_{ef} \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) - k_{ef} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = 0 \quad (2.5.8)$$

$$k_{ef} = \frac{k}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} (1 + d) dA \quad (2.5.9)$$

o bien, de acuerdo a la disparidad de escala $l_\beta \ll L$ (Whitaker 1999), el número de Thiele $\phi^2 = \frac{kl_\beta^2}{D_A} \ll 1$, por lo tanto el coeficiente de reacción efectivo se aproxima al valor de coeficiente de reacción microscópico

$$k_{ef} \approx k$$

Por lo tanto, la Ec. (2.5.9) puede escribirse como

$$\nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}_{ef} \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) - a_v k \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = 0 \quad (2.5.10)$$

$$\frac{\mathbf{D}_{ef}}{D_{A\beta}} = \mathbf{I} + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_\beta \sigma \mathbf{b}_\beta dA$$

en donde para capturar la información de transporte microscópico únicamente es necesario resolver el problema de cierre para la variable $\mathbf{b}_\beta$.

La Ec. (2.5.10), es el modelo macroscópico de difusión reacción, que describe el transporte por difusión y reacción a través de la estructura porosa, donde el segundo término de reacción en el lado derecho de la igualdad representa la generación de gradientes de concentración locales espaciales que dependen del valor de módulo de Thiele macroscópico, cuya definición se explicará en la siguiente sección. Si el coeficiente de difusión efectiva es superior a la velocidad de reacción, el decaimiento de la concentración en el sistema será menor, permitiendo un mayor alcance de transporte a lo largo del catalizador. En caso contrario, si la reacción es más rápida, se observará un mayor consumo cerca de la superficie externa. Por otro lado, si el coeficiente de difusión y la velocidad de reacción están en el mismo orden de magnitud, se alcanzará un equilibrio entre el transporte espacial suavizado y el grado de consumo de reactivo. A la interacción antes descrita se puede calcular y analizar mediante el factor de efectividad, propiedad que se abordará a continuación.

2.5.1. Factor de efectividad y modulo de Thiele, difusión en partículas catalíticas, transporte intrapartícula

La difusividad efectiva en catalizadores heterogéneos porosos mide las resistencias internas al transporte de sustancias a través del medio poroso. La interacción entre lo que ocurre en el interior y la superficie externa se captura mediante el factor de efectividad. La expresión general para calcular el factor de efectividad para cualquier geometría es la siguiente:

$$\eta = \frac{\int_0^1 C_A^* x^{*n} dx^*}{\int_0^1 C_A^*|_{x=1} x^{*n} dx^*} \quad (2.5.11)$$

El factor de efectividad se define como la tasa de rapidez de reacción considerando las resistencias internas al transporte por difusión, entre la tasa de rapidez de reacción sin resistencias internas, donde se supone que la reacción ocurre en la superficie de partículas. En la ec. (2.5.11), n indica el sistema de coordenadas donde $n=0$ para coordenadas cartesianas, $n=1$ cilíndricas y $n=2$ esféricas.

Desarrollando el planteamiento del problema para calcular el factor de efectividad, en tres tipos de geometría de partícula en cantidades adimensionales, para ello se define las siguientes variables adimensionales:

$$x^* = \frac{x}{l_c}, \quad C_A^* = \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad \Phi^2 = l_c^2 \frac{k_{ef}}{\epsilon_\beta D_{ef}} = l_c^2 \frac{ka_v}{\epsilon_\beta D_{ef}} \quad (2.5.12)$$

Nótese que ha aparecido el módulo de Thiele el cual está en función del coeficiente de difusividad efectiva, se define como el módulo de Thiele de partícula Φ o módulo de Thiele macroscópico (Valdés Parada y col. 2011) el cual se diferencia del tradicional módulo de Thiele a escala del poro (Whitaker 1999). Su definición es más cercana a lo planteado por Ernest Thiele en 1939. Se redefine C_A , en la Ec. (2.5.12) como concentración promedio $C_A = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta$, l_c es longitud característica que depende de la geometría de partícula y se ha aplicado la propiedad de simetría del tensor $\mathbf{D}_{ef} = D_{ef} \mathbf{I}$.

De esta forma las ecuaciones de transporte de difusión reacción en tres tipos de geometría de partícula se define en las siguientes ecuaciones:

- Coordenadas cartesianas.

$$\frac{d}{dx^*} \left(\frac{dC_A^*}{dx^*} \right) - \Phi^2 C_A^* = 0 \quad (2.5.13)$$

la concentración en el centro de la partícula

$$x^* = 0 \quad C_A^* = 1 \quad (2.5.14)$$

condición en la superficie de partícula

$$x^* = 1 \quad \frac{dC_A^*}{dx^*} = 0 \quad (2.5.15)$$

su solución formal es

$$C_A^* = \frac{\cosh[\Phi(x^* - 1)]}{\cosh(\Phi)} \quad (2.5.16)$$

sustituyendo e integrando este resultado en la Ec. (2.5.11)

$$\eta = \frac{\tanh(\Phi)}{\Phi} \quad (2.5.17)$$

donde η depende únicamente de módulo de Thiele

- Coordenadas cilíndricas.

$$\frac{1}{x^*} \frac{d}{dx^*} \left(x^* \frac{dC_A^*}{dx^*} \right) - \Phi^2 C_A^* = 0 \quad (2.5.18)$$

condición en la superficie de partícula

$$x^* = 1 \quad C_A^* = 1 \quad (2.5.19)$$

concentración en el centro de la partícula

$$x^* = 0 \quad \frac{dC_A^*}{dx^*} = 0 \quad (2.5.20)$$

La solución formal de la Ec. (2.5.18) y Ec. (2.5.11) para coordenadas cilíndricas son funciones Bessel modificada de primer tipo:

$$C_A^* = \frac{I_0(\Phi x^*)}{I_0(\Phi)} \quad (2.5.21)$$

factor de efectividad

$$\eta = \frac{2 I_1(\Phi)}{\Phi I_0(\Phi)} \quad (2.5.22)$$

- Coordenadas esféricas.

$$\frac{1}{x^{*2}} \frac{d}{dx^*} \left(x^{*2} \frac{dC_A^*}{dx^*} \right) - \Phi^2 C_A^* = 0 \quad (2.5.23)$$

concentración en el centro de partícula

$$x^* = 0 \quad C_A^* = 0 \quad (2.5.24)$$

condición en la superficie

$$x^* = 1 \quad C_A^* = 1 \quad (2.5.25)$$

solución formal

$$C_A^* = \frac{\sinh(\Phi x^*)}{x^* \sinh(\Phi)} \quad (2.5.26)$$

factor de efectividad

$$\eta = \frac{3}{\Phi} \left[\frac{1}{\tanh(\Phi)} - \frac{1}{\Phi} \right] \quad (2.5.27)$$

Los detalles de la solución para cada geometría se desarrolla y describe en el Apéndice (5.3).

2.5.2. Difusión reacción heterogénea de primer orden en régimen transitorio.

Con el propósito de estudiar la variación espacial de fases en modelos de medios porosos de estructuras aleatorias y comparar los modelos, al evaluar los cambios de concentración en espacio y tiempo en pellets catalíticos se plantea el siguiente problema de difusión reacción en régimen transitorio.

Difusión estado transitorio en la fase fluida.

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{A\beta} \nabla C_{A\beta}) \quad \text{en } V_\beta \quad (2.5.28)$$

Condición en la interfase

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (D_{A\beta} \nabla C_{A\beta}) = kC_A \quad \text{en } A_{\beta\sigma} \quad (2.5.29)$$

Aplicando los operadores de promediado superficial e intrínseco, mediante la relación en Ec. (2.4), teorema espacial de promediado Ecs. (2.7) y (2.9), así como separación espacial de Gray para eliminar los términos puntuales Ec. (2.9). Cerrando el modelo mediante el planteamiento de problema para las desviaciones y su solución a través de un problema en términos de variables de cerradura; se llega a la siguiente ecuación de difusión y reacción macroscópica en régimen transitorio

$$\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \mathbf{D}_{ef(\mathbf{x})} \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) - k_{ef} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = 0 \quad (2.5.30)$$

Los detalles para llegar a la Ec. (2.5.30), se pueden consultar en el Apéndice (5.4). La obtención de esta ecuación esta sujeta a la disparidad de escalas Ec. (2.2) lo que permite que el tiempo característico de transporte sea lo suficientemente grande, por lo tanto el transporte a esa escala microscópica se aproxima al régimen estacionario.

Precisando el problema para el transporte en una partícula catalítica, despreciando la curvatura, considerando el transporte unidireccional. Se plantea el problema de valor a la frontera en coordenadas cartesianas; donde las variaciones del tensor de difusividad efectiva dependen úni-

camente de las variaciones de distribución espacial de fases en la microestructura. Utilizado la propiedad de simetría del tensor $\mathbf{D}_{ef} = D_{ef}\mathbf{I}$ y tomando la componente en x aplicando producto punto en ambos lados de la Ec. (2.5.30) por el vector unitario dirigido a x . Se puede escribir de la siguiente manera

$$\epsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon_\beta D_{xx} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial x} \right) - k_{ef} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = 0 \quad (2.5.31)$$

C.F.

El tamaño de longitud característica de partícula l_p corresponde a la mitad de tamaño de región de medio poroso y siendo la superficie, donde la concentración de especie A es una concentración conocida

$$x = l_p \quad \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = C_{A0} \quad (2.5.32)$$

En el centro de partícula, se considera que desde el punto central el transporte de un lado con respecto a lado opuesto es simétrico

$$x = 0 \quad \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial x} = 0 \quad (2.5.33)$$

Se plantea una condición inicial que sea compatible con las C.F., Ecs. (2.5.32) - (2.5.33)

$$t = 0 \quad \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = C_{A0} \frac{x^2}{l_p^2} \quad (2.5.34)$$

Para adimensionar las Ecs. (2.5.31)-(2.5.34), se definen las siguientes variables adimensionales

$$t = \frac{D_{ef} t}{l_p^2}, \quad C_A^* = \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{C_{A0}}, \quad x^* = \frac{x}{l_p}, \quad \Phi^2 = l_p^2 \frac{k_{ef}}{\epsilon_\beta D_{ef}}, \quad D_{ef}^* = \frac{D_{ef}}{D_\beta} \quad (2.5.35)$$

adimensionando las ecuaciones

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial x^{*2}} - \Phi^2 C_A^* \quad (2.5.36)$$

C.F.

$$x^* = 1 \quad C_A^* = 1 \quad (2.5.37)$$

$$x^* = 0 \quad \frac{\partial C_A^*}{\partial x^*} = 0 \quad (2.5.38)$$

condición inicial

$$t^* = 0 \quad C_A^* = x^{*2} \quad (2.5.39)$$

Para la solución del problema, una vez determinado el valor de coeficiente de difusividad efec-

tiva para N número de simulaciones en estructuras generadas de manera aleatoria, se desarrolla la solución analítica mediante una superposición compuesto por dos contribuciones: solución en estado transitorio y solución en estado estacionario, los detalles y el desarrollo de la solución se describen en el Apendice (5.4.1). La solución analítica al problema de difusión reacción transitorio resulta ser

$$C_A^*(x^*, t^*) = \frac{\cosh(\Phi x^*)}{\cosh(\Phi)} + \sum_{n=1}^{\infty} 2 \left[\frac{2(-1)^n}{(n\pi)^2} - \frac{(-1)^n \Phi \tanh(\Phi)}{\Phi^2 + (n\pi)^2} \right] \cos(n\pi x^*) \exp[-(n^2 \pi^2 + \Phi) t^*] \quad (2.5.40)$$

En esta ecuación C_A^* es la concentración promedio adimensional, donde el primer término de lado derecho de la igualdad corresponde a la contribución de la solución en estado estacionario mientras que el segundo termino corresponde a la contribución transitoria que ejerce el efecto en el tiempo. De acuerdo al termino definido en la expresión exponencial, si se incrementa el módulo de Thiele macroscopico (Φ), El proceso alcanzará el régimen estacionario más rápidamente dado que la función tiende a cero, mientras que cuando decrece el proceso llegará al régimen estacionario a tiempos más grandes.

2.6. Simulaciones numéricas

Con la finalidad de estudiar la difusión considerando de la distribución y variación espacial de fases se realizó la construcción de microestructura de medio poroso generadas de manera aleatoria en celdas unitarias de longitud 1x1 2D y 1x1x1 3D. El sistema de ecuaciones EDO para calcular el coeficiente de difusividad efectiva D_{ef} para cada iteración, se resolvió bajo esquema numérico implementando el método de elemento finito. Nuevamente para reducir el margen de error en la solución numérica, se plantea el problema de valor a la frontera en términos de variables adimensionales

$$\frac{D_{ef}}{D_A} = \frac{1}{l^2} \frac{\sum_{i=1}^{N_x} \left(\sum_{k=1}^{N_z} \sum_{j=1}^{N_y} \frac{dC_A}{dx} |_{y_j} \Delta y_j \Delta z_k \right) \Delta x_i}{C_{Ax=0} - C_{Ax=L}} \quad (2.6.1)$$

La exactitud de la Ec. (2.6.1), dependerá del tamaño de cada elemento, un menor tamaño de elementos en la malla aproximará la solución a valores más precisos de acuerdo con el desarrollo para llegar a ec. (2.3.25), la estabilidad de la solución mediante criterio de convergencia de malla. Donde la ecuación se calcula en las zonas donde la derivada toma valores diferentes de cero.

Planteamiento de problema en su forma adimensional

$$\nabla^2 C_A^* = 0 \quad \forall \Omega \in R^3 \quad (2.6.2)$$

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla^* C_A^* = 0 \quad \text{en } A_{\beta\sigma} \quad (2.6.3)$$

$$\text{en } x^* = 0, \quad C_A^* = 1 \quad \forall \in y^*, z^* \quad (2.6.4)$$

$$\text{en } x^* = 1, \quad C_A^* = 0 \quad \forall \in y^*, z^* \quad (2.6.5)$$

$$\frac{dC_A^*}{dy^*} = 0 \quad \text{en plano } x^* z^*, \quad \text{en } y^* = 0, l^* \quad (2.6.6)$$

$$\frac{dC_A^*}{dz^*} = 0 \quad \text{en plano } x^* y^*, \quad \text{en } z^* = 0, l^* \quad (2.6.7)$$

Definición de variables adimensionales

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad x^* = \frac{x}{L}, \quad y^* = \frac{y}{L}, \quad z^* = \frac{z}{L}$$

Se realizó el cálculo para N número de configuraciones espaciales distribuidas aleatoriamente para tres tipos de geometría de partículas circular, cuadrada y esférica, en modelos de celda cuadrada 2D como Figura 3.3 y cúbica 3D de la forma de Figura 3.7, respectivamente.

Como parámetros de entrada se tiene el radio o longitud de partículas r_p , porosidad ε_β , longitudes espaciales de celda como su tamaño l , ubicación espacial (x, y, z) , número de configuraciones y/o simulaciones totales N . Como limites espaciales se definió las fronteras de la celda, dos li-

mites en celda 2D y tres limites en celdas 3D, en donde las fases se encuentran uniformemente distribuidas en el espacio, esto quiere decir, que tienen la misma probabilidad de estar en cualquier parte dentro de la celda y cambian de posición con cada iteración, cuyo diagrama se visualiza en la Figura 2.2.

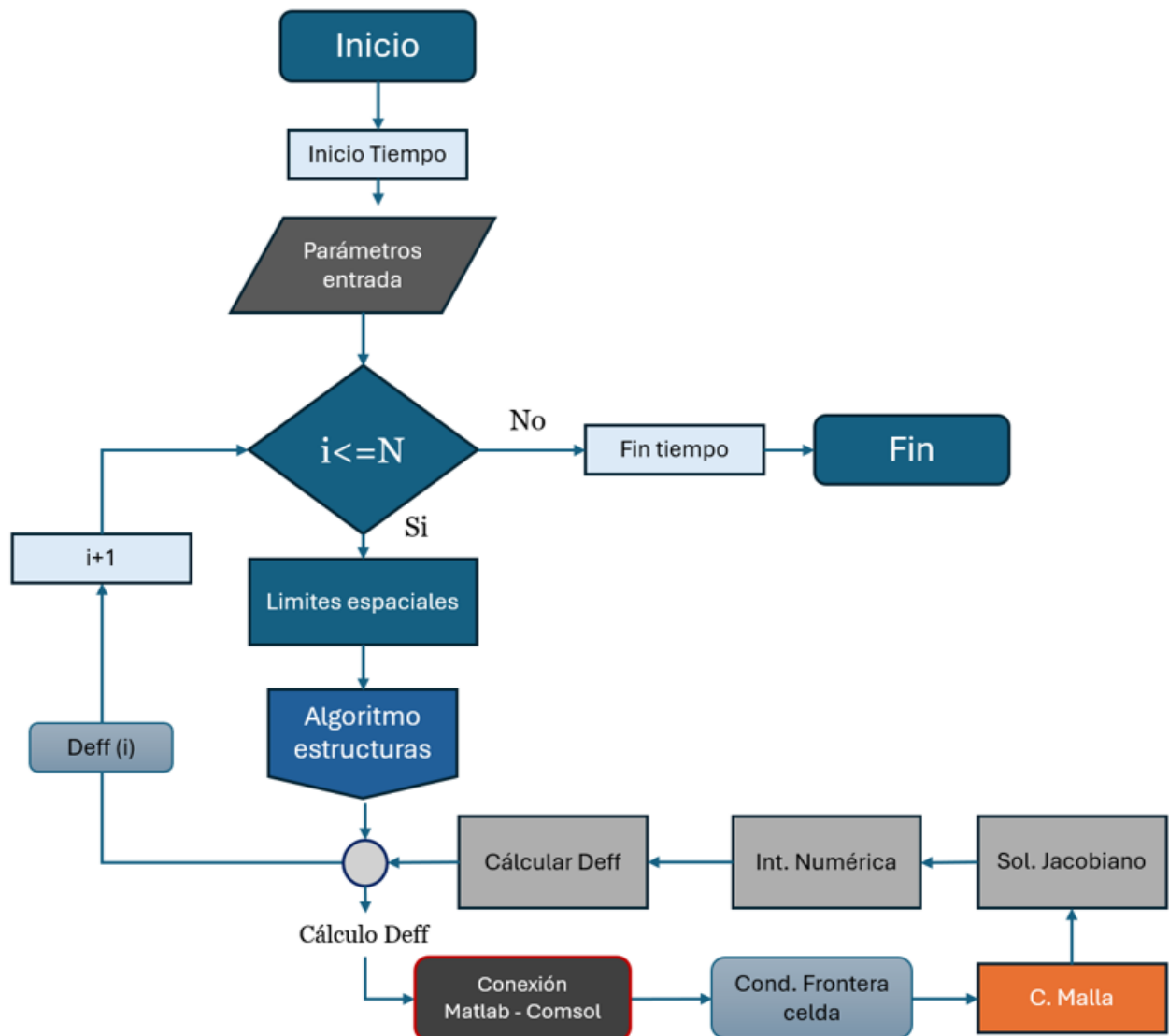


Figura 2.2: Diagrama de algoritmo de simulación para calcular D_{ef} en diferentes geometrías de partículas y configuraciones espaciales para N número de iteraciones.

El programa general consiste primero en la construcción y generación de la estructura considerando tres tipos de geometría de partícula: cuadrados, círculos y esferas. Generada la estructura se realiza la simulación enlazando Comsol multiphysics con Matlab, se resuelve el problema de difusión Ec.(2.6.2) bajo las condiciones de frontera Ecs. (2.6.3)-(2.6.7) y se calcula la difusividad efectiva a partir de la evaluación de la integral en Ec. (2.6.1), esto se repite hasta completar el número total de simulaciones N .

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis de las soluciones PCL vs PSS, para el calculo de difusividad efectiva en la microestructura compleja de medios porosos.

Cuando se utilizan métodos numéricos para aproximar soluciones es necesario realizar pruebas de convergencia e independencia de malla, para evaluar la precisión y confiabilidad de los resultados. Las pruebas de convergencia consisten en verificar si los resultados se estabilizan y se acerca a un valor constante a medida que se va refinando la malla. Se realizaron pruebas estándar de convergencia e independencia de malla, con el fin de garantizar la independencia de los parámetros con respecto al tamaño de malla. Se evaluó la estabilidad de ambas soluciones con base en la cantidad del número mínimo de elementos necesarios tal que la solución numérica se estabilice, aumentando gradualmente el número de elementos hasta que el error relativo porcentual entre el valor anterior D_{ef}^i y el nuevo valor D_{ef}^{i+1} sea menor que la tolerancia mínima, 1×10^{-5} . Primero se realizó el análisis comparativo entre el modelo desarrollado a partir de solución de PSS y solución PCL con respecto a las soluciones analíticas para geometrías cilíndricas, ecuación de Rayleigh (1892) y geometrías esféricas, ecuación de Maxwell (1881), cuyos modelos se encuentran en función de la fracción volumétrica.

Modelo propuesto por Maxwell, (1881):

$$\frac{D_{ef}}{D_{AB}} = \frac{2}{3 - \epsilon_\beta} \quad (3.1)$$

Modelo propuesto por Rayleigh, (1892):

$$\frac{D_{ef}}{D_{AB}} = \frac{\epsilon_\beta}{2 - \epsilon_\beta} \quad (3.2)$$

$$\%D_{ef}Error = \frac{ABS(D_{ef}^i - D_{ef}^{i+1}) \cdot 100}{D_{ef}^{i+1}} \quad (3.3)$$

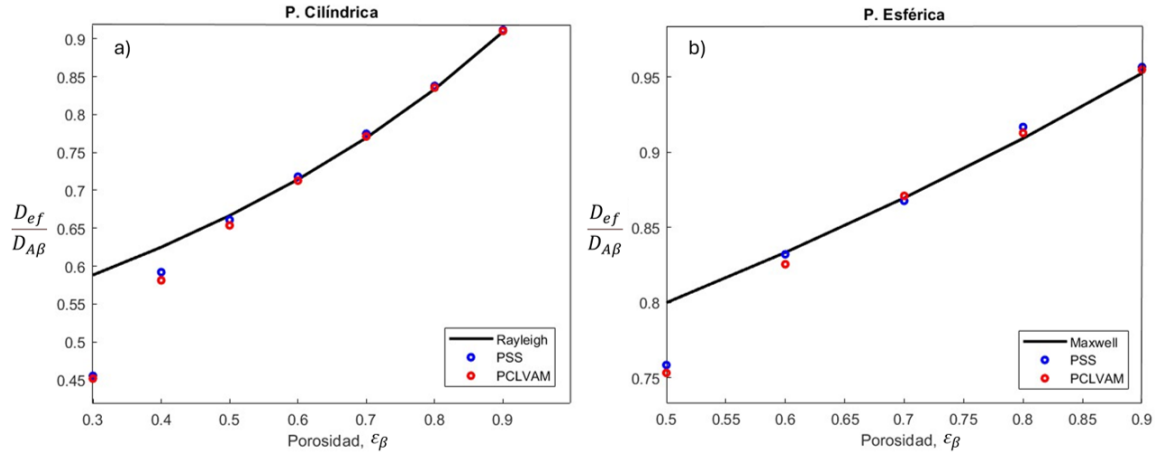


Figura 3.1: Gráficas D_{ef} , adimensional vs porosidad, para a) cilindros valores PCL, PSS y comparación solución Rayleigh (1892). b) Esferas valores PCL, PSS y comparación solución Maxwell (1881).

Tabla 3.1: Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones D_{ef} PSS Ec. (2.3.22) y D_{ef} PCL Ec.(2.4.14), para un medio poroso compuesto por cilindros o círculos centrados y cálculo del error relativo porcentual con respecto a la solución analítica de Rayleigh (1892), Ec. (3.2).

ε_β	Rayleigh	D_{ef}	D_{ef} PCL	No. Elementos D_{ef}	No. Elementos PCL	Elementos de frontera D_{ef}	Elementos de frontera PCL
0.5	0.66666667	0.66113	0.65369	212	212	76	76
0.6	0.71428571	0.71798	0.7128	284	284	76	76
0.7	0.76923077	0.77459	0.77107	408	412	80	80
0.8	0.83333333	0.83777	0.83557	580	582	84	84
0.9	0.90909091	0.91154	0.91032	894	1696	88	132
	%Errorprom	0.56924	0.55944				

Tabla 3.2: Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones D_{ef} PSS Ec. (2.3.25) y D_{ef} PCL Ec.(2.4.14), para un medio poroso compuesto por esferas centradas y cálculo del error relativo porcentual con respecto a la solución analítica de Maxwell (1881), Ec. (3.1).

ε_β	Maxwell	D_{ef}	D_{ef} PCL	No. Elementos D_{ef}	No. Elementos PCL	Elementos de frontera D_{ef}	Elementos de frontera PCL
0.5	0.8	0.75857	0.75333	22318	22894	11238	11292
0.6	0.83333333	0.83211	0.82553	7437	6951	2744	2574
0.7	0.86956522	0.86764	0.87094	179339	8101	12496	1848
0.8	0.90909091	0.91672	0.91267	8738	9307	1464	1620
0.9	0.95238095	0.9565	0.95475	12439	12039	1454	1372
	%Errorprom	1.36373	1.51414				

La comparación con las ecuaciones de Rayleigh (1892) y Maxwell (1881), presentan aproximaciones razonables con errores porcentuales en promedio de 5×10^{-1} y 1×10^{-1} , respectivamente, con una ligera mejor aproximación por parte de la solución a partir de PSS. Los errores se atribuyen a las condiciones de frontera aproximada en la fronteras de celda de los modelos analíticos; los autores mencionan que la ecuación de Rayleigh para cilindros falla para bajas porosidades, mientras que la ecuación de Maxwell, presenta resultados más confiables para altas porosidades, debido a la aproximación de valores de la concentración a la frontera. Una vez se ha evaluado la fiabilidad de las soluciones con respecto a las soluciones analíticas, se comienza el análisis de estudio del efecto de distribución espacial de fases de la microestructura en el valor de D_{ef} . Un aspecto que menciona la literatura es la simetría, identificado como el factor que produce efectos en el coeficiente de difusión efectivo. Vazquez y Dagdug (2010), mediante simulación numérica han demostrado que geometrías asimétricas pueden generar efectos de difusión asimétrica. Entre los tipos de simetría se pueden plantear los siguientes principalmente:

- Simetría de traslación. Cuando una propiedad que es invariante ante acciones de desplazamiento (Saldivar F. 2006), deslocalización de fases, medios poroso dispersos.
- Simetría de rotación. Cuando una propiedad es invariante ante acciones de rotación u orientación, respecto a su posición inicial, cuyo efecto puede encontrarse en el transporte anisotrópico (Kim y col. 1987), que bien implícitamente involucra que el coeficiente de difusión efectivo varía espacialmente de acuerdo al ángulo de orientación de transporte de sustancias, tema que se profundiza en la Sección 3.2.

Partiendo de la premisa, se realiza el análisis de la simetría en modelos de celda unitaria, considerando la definición, la simetría puede perderse bajo los siguientes escenarios: 1. Deslocalización de partículas en la celda (distribución dispersa). 2. Partículas de distinto tamaño (polidispersión).

Para representar la microestructura compleja de medios porosos se han utilizado modelos de medios porosos desordenados (Whitaker 1999), periódicos y cuasi periódicos. Davit, y., Quintard, M. (2017), mostraron que medios porosos periódicos pueden presentar fluctuaciones espaciales de transporte, como una manera de suavizar las fluctuaciones se menciona que, la longitud característica del poro debe ser mucho menor que la longitud de la celda, de modo que se cumpla la siguiente restricción de longitud de escala (Quintard M. y Whitaker, S., 1994).

$$l_\beta \ll l \quad (3.4)$$

Para comprobar el postulado anterior, se realiza la construcción de modelos de medios porosos compuestos por cinco celdas unitarias, con dos partículas sólidas en cada celda en un arreglo diagonal espejo en cada celda con respecto a la primera para cilindros y cuadrados; modelos

de cinco celdas con una sola partícula (círculos y cuadrados) cada partícula acomodada en el lado opuesto de la celda, de tal manera que se incremente la distancia de longitud de poro en ambos tipos de acomodos para porosidad de 0.7. Se realizaron pruebas de convergencia e independencia de malla con el fin de comparar el modelo como se muestra en la Fig. 3.2. mediante un problema de cerradura local (PCL), problema de cerradura utilizando condiciones periódicas en las fronteras (PCLcp) y el modelo mediante la solución PSS. En la Fig. 3.2. se muestran los gráficos de campo de concentración a partir del modelo en Ec. (2.3.22) mediante (PSS), así como se el campo de la variable de cerradura a partir del PCL.

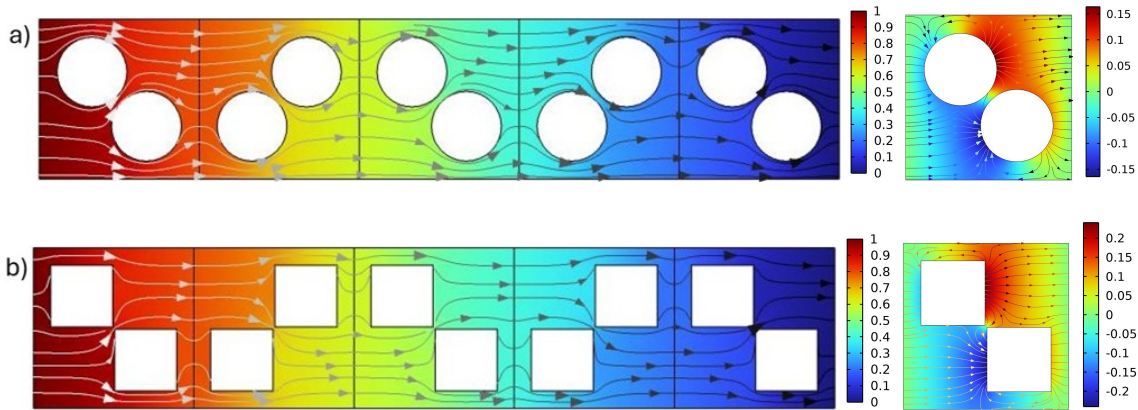


Figura 3.2: Perfiles de concentración y de la variable bx adimensionales. Medios porosos compuestos de un acomodo diagonal espejo, a) círculos y b) cuadrados. $\varepsilon_\beta=0.5$.

Tabla 3.3: Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones $D_{ef}PSS$ mediante la Ec. (2.3.22), $D_{ef}PCL$ Ec.(2.4.14), $D_{ef}PCLcp$ Ec.(2.2.12), para un medio poroso compuesto por círculos en cinco celdas unitarias de acomodo diagonal espejo horizontal.

ε_β	D_{ef}	$D_{ef}PCLcp$	$D_{ef}PCL$
0.7	0.71875	0.74616	0.71512
No. Elementos	3748	834	732
Elementos de frontera	576	136	128
	%Error	3.8	0.50

Tabla 3.4: Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones $D_{ef}PSS$ mediante la Ec. (2.3.22), $D_{ef}PCL$ Ec.(2.4.14), $D_{ef}PCLcp$ Ec.(2.2.12), para un medio poroso compuesto por cuadrados de acomodo diagonal espejo horizontal.

ε_β	D_{ef}	$D_{ef}PCLcp$	$D_{ef}PCL$
0.7	0.66576	0.69126	0.66644
No. Elementos	2914	834	834
Elementos de frontera	669	115	115
	%Error	3.8	0.1

Las Tablas 3.3-3.4, muestran los resultados de porosidad con valor de 0.7, cuya longitud máxima de poro es del tamaño de una celda unitaria. Se obtuvo errores de 0.5 % para círculos y 0.1 % para cuadrados, mientras que el modelo PCLcp tiene una diferencia de 3.8 %, tablas 3.3-3.4, un error de la misma magnitud se obtiene con un modelo de partícula centrado simétrico.

Como se observa en la Figura 3.2 las líneas de trayectoria en el dominio de concentración siguen un camino lineal hasta chocar con el obstáculo, en el caso de partículas sólidas de geometría circular son rodeadas siguiendo la trayectoria curva, una vez rodeado el obstáculo retoman su trayectoria horizontal. Se observa un patrón similar con partículas cuadradas con excepción de que el choque es abrupto en comparación con la geometría circular continuando con una trayectoria recta en el eje de las abscisas. En el dominio de la variable b_x , se observa el campo vectorial alrededor del obstáculo, en las Fig. 3.2 a) y b), las líneas de trayectoria del vector ingresan en la interfase desde la frontera izquierda y salen de la interfase de lado derecho de la frontera, en ambas partículas, generando un patrón cíclico, el cual es el efecto de la fuente sobre el campo vectorial presente en la Ec. (2.2.14).

Para evaluar la polidispersión, se utilizaron modelos de celda compuesto por cuatro partículas de geometría circular, considerando dos tamaños distintos de partículas, a partir de definir el diametro de dos partículas d_1 . se tomó el tamaño de las segundas: $d_2 = 0.8d_1$, $d_2 = 0.7d_1$, $d_2 = 0.6d_1$, y $d_2 = 0.5d_1$, con respecto a los tamaños de las primeras, porosidad de $\varepsilon_\beta=0.5$, los resultados se muestran en la Figura 3.3

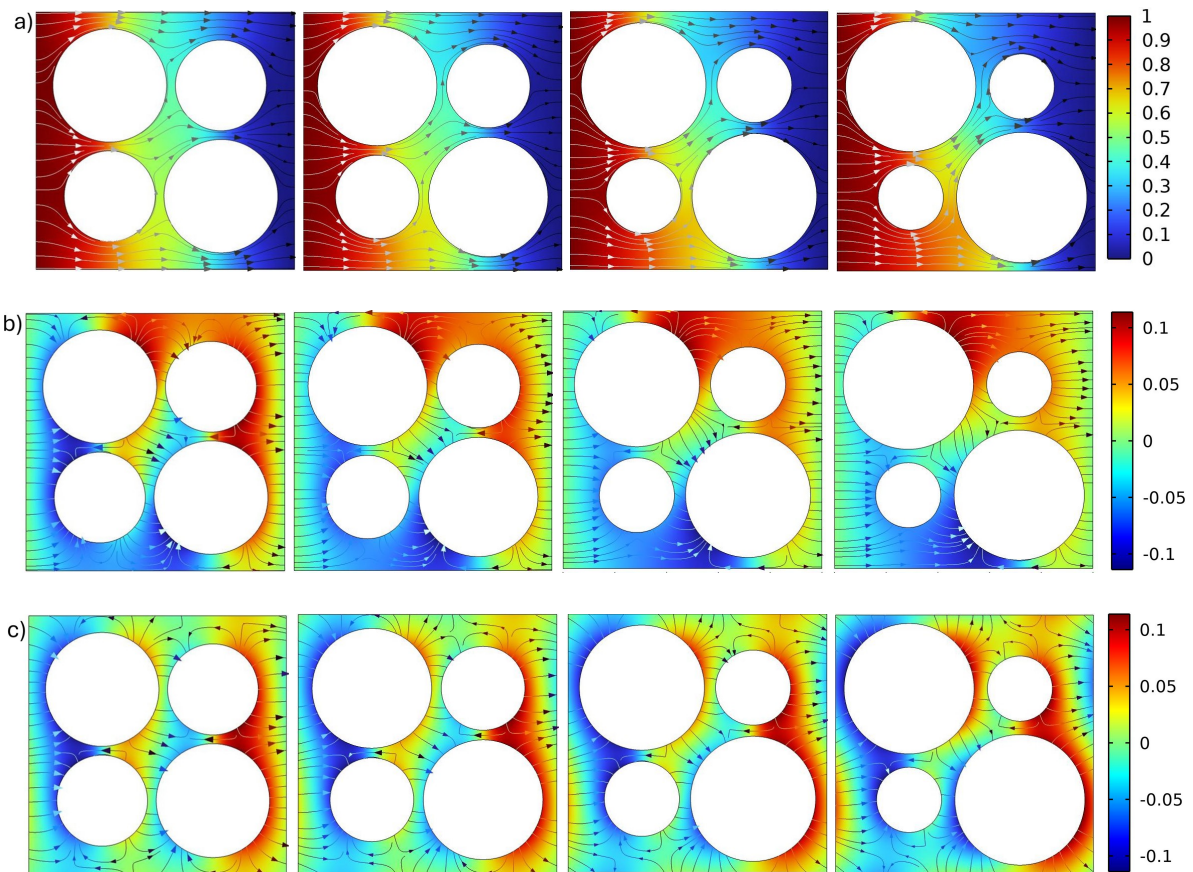


Figura 3.3: a) Perfiles de concentración adimensional PSS Ecs.(2.6.2)-(2.6.7). b) variable b_x (PCL) Ecs. (2.4.15)-(2.4.20) y c) variable b_x (PCLcp) Ecs. (2.2.13)-(2.4.16). Medio poroso compuesto de círculos con dos tamaños diferentes de partículas, de izquierda a derecha $d_2 = 0.8d_1$, $d_2 = 0.7d_1$, $d_2 = 0.6d_1$, y $d_2 = 0.5d_1$ $\varepsilon_\beta=0.5$.

Tabla 3.5: Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones D_{ef} mediante la Ec. (2.3.22), PCL Ec.(2.4.14), PCLcp Ec.(2.2.12), para un medio poroso compuesto por partículas circulares de dos tamaños distintos, relaciones de diámetros $d_2 = 0.8d_1$, $d_2 = 0.7d_1$, $d_2 = 0.6d_1$, y $d_2 = 0.5d_1$. (N.E: Numero de elementos, E.F: Elementos a la frontera).

$\varepsilon_\beta = 0.5$	$d_1/2$	$d_2/2$	D_{ef}	$D_{ef}PCLcp$	$D_{ef}PCL$	%ErrorPCLcp	%ErrorPCL	N. E D_{ef}	E. F D_{ef}	N. E PCLcp	E. F PCLcp	N. E PCL	E. F PCL
$d_1=0.8d_2$	0.22028	0.17622	0.63623	0.63986	0.62947	0.57	1.06	908	214	912	214	908	214
$d_1=0.7d_2$	0.2311	0.16177	0.62777	0.64599	0.62118	2.9	1.05	990	220	956	216	990	220
$d_1=0.6d_2$	0.24189	0.14514	0.61287	0.65256	0.60669	6.48	1	1102	226	1096	226	1100	226
$d_1=0.5d_2$	0.25231	0.12616	0.58922	0.65821	0.58332	11.7	1	1278	236	13244	2200	1280	238

El PCLcp exhibe diferencias de 11 % Tabla 3.5, para una diferencia de tamaño de partículas de 50 %, con respecto al modelo PSS Ec. (2.3.22) y un error máximo de 3 %, para diferencia de tamaños de 60 % con respecto al PCL. Esto se debe a que conforme aumenta la diferencia entre los radios de partícula el efecto se vuelve perceptible debido a que se pierde la simetría. En el campo de la variable de cierre se observa patrones de trayectoria de línea de vector similares con una diferencia en el centro entre las dos partículas de mayor tamaño donde las líneas siguen una trayectoria más extensa cuando la diferencia entre dos tamaños de partícula es el doble, de manera similar se observa la gráfica de campo de concentración local. Las líneas de camino al rodear obstáculos de un radio mayor siguen una trayectoria de camino mas largo (ver Figura 3.4). De acuerdo a los patrones de flujo, a pesar que ambos contienen un mismo valor de porosidad el camino es mas tortuoso al aumentar la diferencia entre los tamaños de partícula dado que trayectoria de camino que tiene que recorrer las líneas de flujo es mas extenso.

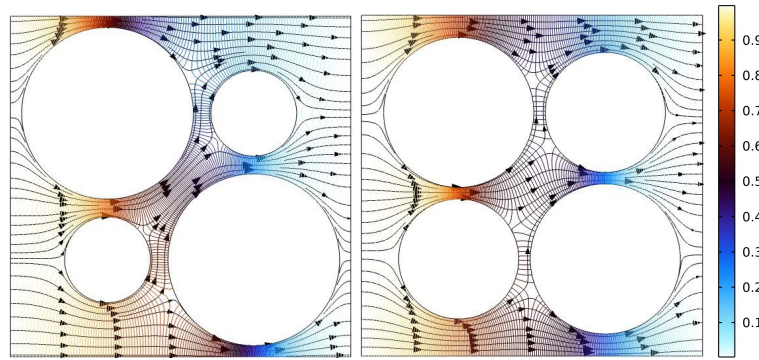


Figura 3.4: Líneas de corriente de flujo para diferencia de diámetros de partícula 50 % / 80 %, perfiles de concentración, $\varepsilon_\beta=0.5$.

Posteriormente, se analizó el modelo de 4 partículas con diferencia de radios de partícula de 50 % en modelos periódicos 10 celdas y 100 celdas. De acuerdo a los resultados no se observa diferencias significativas, con respecto al modelo de una celda, mostrada en la Figura 3.5, lo cual indica que el modelo PSS, representa de manera satisfactoria modelos periódicos en una dirección utilizando una sola celda.

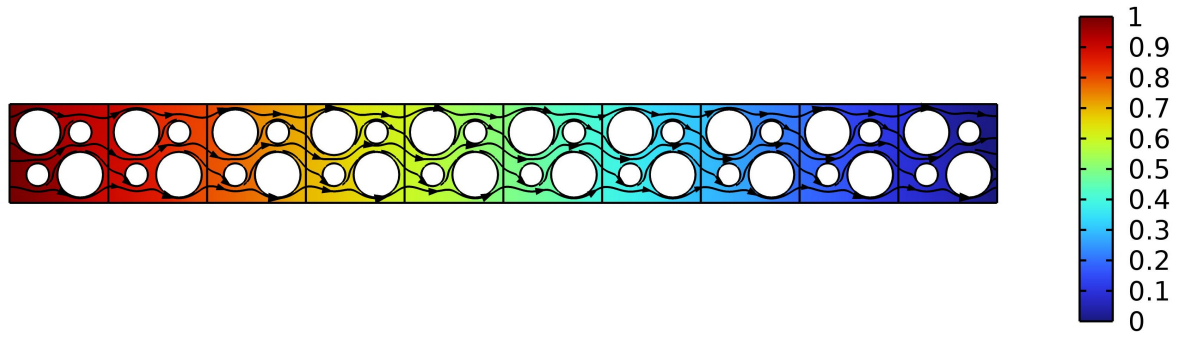


Figura 3.5: Perfiles de concentración adimensional, para diferencia de tamaño de 50 %, compuesto por 10 celdas, $\varepsilon_\beta=0.5$.

Tabla 3.6: Resultados y pruebas de convergencia de D_{ef} mediante la Ec. (2.3.22), cálculo de porcentaje de error relativo porcentual utilizando 1, 10 y 100 celdas, para un medio poroso como el mostrado en Fig. 3.5.

$\varepsilon_\beta = 0.5$	$D_{ef}(1 \text{ celd})$	$D_{ef}(10 \text{ celd})$	$D_{ef}(100 \text{ celd})$
$r_2=0.5r_1$	0.58922	0.57171	0.56994
N. E	1278	13244	132948
E. F	236	2200	21820
	%Error	2.9	3.3

Con el propósito de analizar el efecto de la geometría, se realizó el análisis para otro modelo periódico de cuadrados con valores de porosidad de 0.4 y 0.8, para 1 celda, 10 celdas y 100 celdas. Similares a modelos de macroporo y microporo propuesto por Wakao y Smith (1962, 1964). Comparando con el modelo de una sola celda mediante PCLcp donde se obtiene una diferencia de 13 % para porosidad de 0.4, debido al área de obstrucción respecto a la dirección en la que se transporta el flujo, por lo demás, la diferencia entre los valores del coeficiente para 1, 10 y 100 celdas utilizando la Ec. (2.3.22) son pequeños.

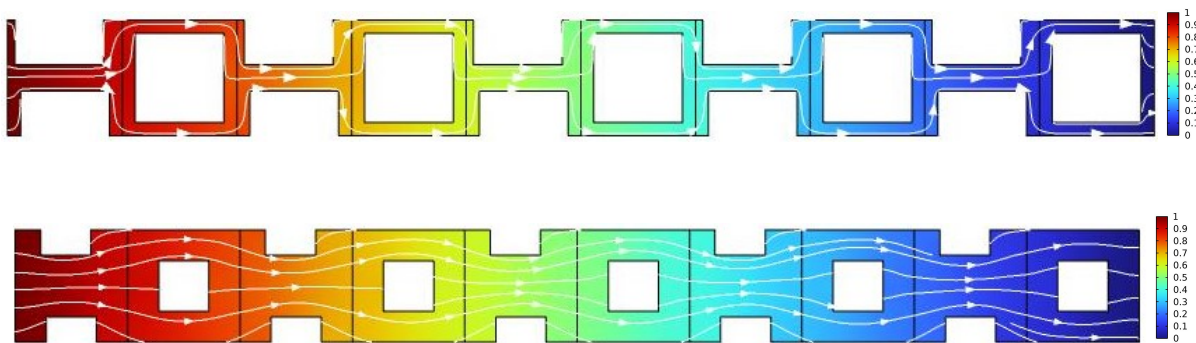


Figura 3.6: Perfiles de concentración adimensional para un medio poroso periodico compuesto por particulas cuadradas, para valores de porosidad de $\varepsilon_\beta=0.4$ y 0.8, $L = 10l$ celdas

Tabla 3.7: Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones D_{ef} mediante la Ec. (2.3.22), D_{ef} PCLcp Ec.(2.2.12), para un medio poroso periódico compuesto por partículas de geometría cuadrada y cálculo del error relativo porcentual para $\varepsilon_\beta=0.4$.

$\varepsilon_\beta = 0.5$	$D_{ef}(1 \text{ celd})$	$D_{ef}(10 \text{ celd})$	$D_{ef}(100 \text{ celd})$
$r_2=0.5r_1$	0.58922	0.57171	0.56994
N. E	1278	13244	132948
E. F	236	2200	21820
	%Error	2.9	3.3

Tabla 3.8: Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones D_{ef} mediante la Ec. (2.3.22), D_{ef} PCLcp Ec.(2.2.12), para un medio poroso periódico compuesto por partículas de geometría cuadrada y cálculo del error relativo porcentual para $\varepsilon_\beta=0.8$.

$\varepsilon_\beta = 0.8$	$D_{ef}(10 \text{ celd})$	$D_{ef}(100 \text{ celd})$	D_{ef} PCLcp
	0.81066	0.83194	0.83211
N. E	2875	6750	100
E. F	506	2455	36
	%Error	2.6	2.65

El uso de condiciones periódicas en el dominio de variable de cierre presenta menores diferencias entre los valores PCLcp y PSS, cuando la distribución espacial de fases en la estructura de medio poroso representadas en la celda, poros y partículas sólidas, tienen una configuración simétrica; suavizando espacialmente las fluctuaciones del efecto de propagación de la fuente en la interfase fluido-sólido β - σ y los que produce las condiciones a la frontera. Las condiciones a la frontera periodicas son adecuadas cuando la estructura no es simétrica y el sistema de medio poroso satisface una disparidad de escala. Por otra parte, el coeficiente de difusividad efectiva es independiente del tamaño de dominio de solución en régimen estacionario dado que la tasa de transporte de masa es constante.

Finalmente se construyeron modelos 3D con 27 partículas con tres tamaños distintos de geometría esférica de acomodo aleatorio de partículas, se realizaron 100 configuraciones aleatorias de partículas para porosidad de 0.7, 0.5. Para porosidad de 0.3, 10 configuraciones. Se encontró una diferencia de 27 %, lo que indica que para bajas porosidades el PCLcp, presenta mayor error con respecto al modelo PSS. Esto se atribuye a la asimetría que genera la dispersión de partículas en el medio poroso, efecto que un PCL utilizando condiciones periódicas en los limites de la celda, no captura al estar mas cerca de las fronteras.

Tabla 3.9: Resultados y pruebas de convergencia de las expresiones $D_{ef}PSS$ mediante la Ec. (2.3.25), $D_{ef}PCLcp$ Ec.(2.2.12), para un medio poroso compuesto por partículas esféricas de tres tamaños distintos en un modelo de celda 3D para tres porosidades $\varepsilon_\beta = 0.3, 0.5$ y 0.7 .

ε_β	D_{ef}	$D_{ef}PCLcp$	%Error	No. Elementos D_{ef}	No. Elementos $PCLcp$	Elementos de frontera D_{ef}	Elementos de frontera $D_{ef}PCLcp$	$d_1/2$	$d_2/2$	$d_3/2$
0.31356	0.60054	0.76745	27.8	495403	119783	202704	27918	0.24432	0.19545	0.12216
0.51174	0.7442	0.75333	1.2	540008	22894	188846	11292	0.20085	0.16068	0.10042
0.70309	0.86234	0.87094	1	435207	8101	138026	1848	0.1694	0.13552	0.0847

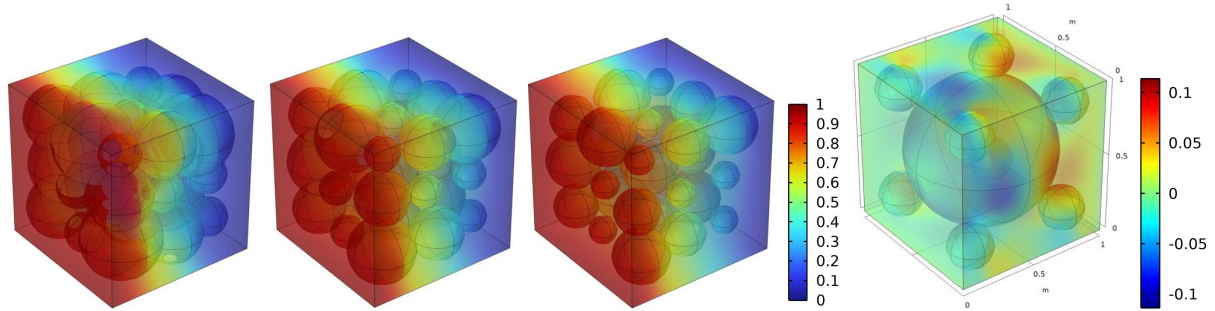


Figura 3.7: Gráficos de perfiles de concentración adimensional, de izquierda derecha porosidad de 0.31356, 0.51174, 0.70309/ perfiles de concentración de variable bx a partir de $PCLcp$ $\varepsilon_\beta = 0.31356$.

3.2. Anisotropía

La presencia de anisotropía en medios porosos, genera gradientes de concentración en diferentes orientaciones y direcciones. Esta característica influye la trayectoria del flujo de sustancias, puede ser causada por la disposición asimétrica de partículas; tanto en la ubicación, distribución espacial así como de tamaño. Kim y col. (1987), calcularon el tensor de difusividad efectiva utilizando distintas geometrías de partículas, incluyendo esferas de vidrio, partículas de mica, y un medio poroso artificial compuesto por discos, su estrategia consistió en manejar la complejidad del medio mediante características efectivas de la microestructura basadas en medidas efectivas de geometría de partículas como la longitud, ancho y distancia o tamaño de poros comprendido entre partículas, incorporando estas medidas físicas en la expresión de tensor de difusión. En sistemas de medios porosos reales complejos, es complicado conocer con precisión esta información.

La anisotropía en el proceso de difusión se calcula por medio de evaluar la diferencia entre las componentes del tensor de difusión efectivo, bajo distintas orientaciones de transporte de sustancias. De acuerdo a Kim y col. (1987) el proceso de difusión es isotrópico cuando las componentes transversal y normal son equivalentes o toman valores aproximados $D_{xx} = D_{yy}$, cuando esta igualdad no se cumple se dice que el medio poroso es anisotrópico con respecto al transporte por difusión de sustancias.

En el orden de estudiar e identificar que características en microestructuras de medios porosos reales ejercen en el transporte anisotrópico, se realizan simulaciones a escala del poro en un material polimérico que contienen distintas cantidades de lignina. Mediante la digitalización y reconstrucción en 2D de imágenes obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), de acuerdo con el estudio por Wnuczek y col. (2020). El coeficiente de difusión se calculó en diferentes ángulos de orientación, a partir de realizar rotaciones de $\theta = 90^\circ$, que corresponde al transporte principalmente en dirección de la componente en x correspondiente a 0° y 180° ; dirección de flux en la componente en y correspondiente a 90° y 270° . Los coeficientes se calculan a partir de las Ecs. (2.3.22) y (2.3.26), resolviendo el problema de valor definido en las Ecs. (2.3.1)-(2.3.5), Ecs. (2.3.1), (2.3.27)-(2.3.29) y a partir de PSS, implementando el método de elemento finito a partir de las muestras de imágenes SEM.

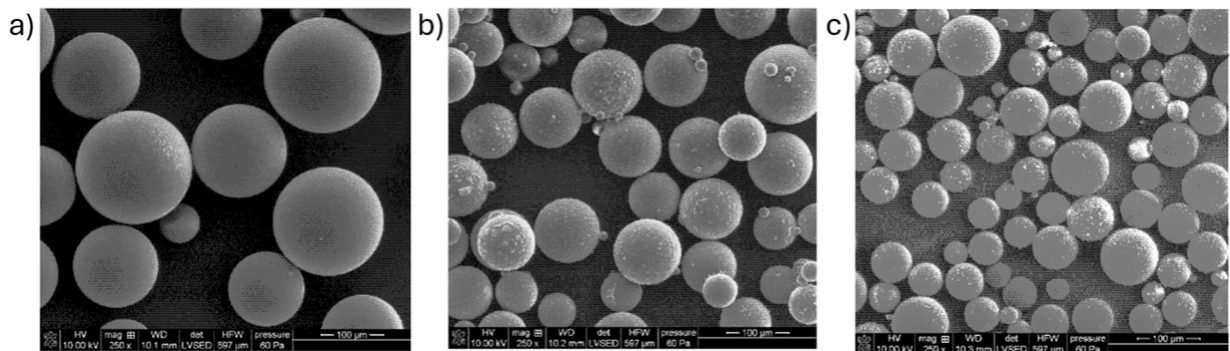


Figura 3.8: Imágenes SEM de estructura de material polimérico tratados con diferentes cantidades de lignina (lg); a) SEM1: 0 gr lg, b) SEM2:1gr lg y c) SEM3:2g lg. (Wnuczek y col. 2020).

En las Figs. 3.9-3.11, se muestra el perfil de concentración en cada una de las muestras SEM, se observan variaciones y desviaciones en distintas direcciones. La presencia de obstáculos influye en los patrones de flujo, creando vórtices alrededor, que se forman debido a imperfecciones en las partículas sólidas y distribución asimétrica de partículas, lo que produce una fuerte anisotropía. Los efectos oscilatorios en las líneas alrededor de los obstáculos causa resistencias al transporte, debido a la aglomeración de partículas.

De acuerdo a la Figura 3.11, la imagen SEM3 se observa un mayor numero de oscilaciones alrededor del obstáculo debido a una mayor cantidad de partículas aglomeradas, formando una barrera al transporte en los cuatro ángulos de orientación. En los gráficos de contorno Fig. 3.11, se pueden observar puntos máximos de gradientes de concentración, los valores de las componentes del tensor D_{xx} y D_{yy} (Tabla 3.10), son pequeños con respecto a las dos muestras.

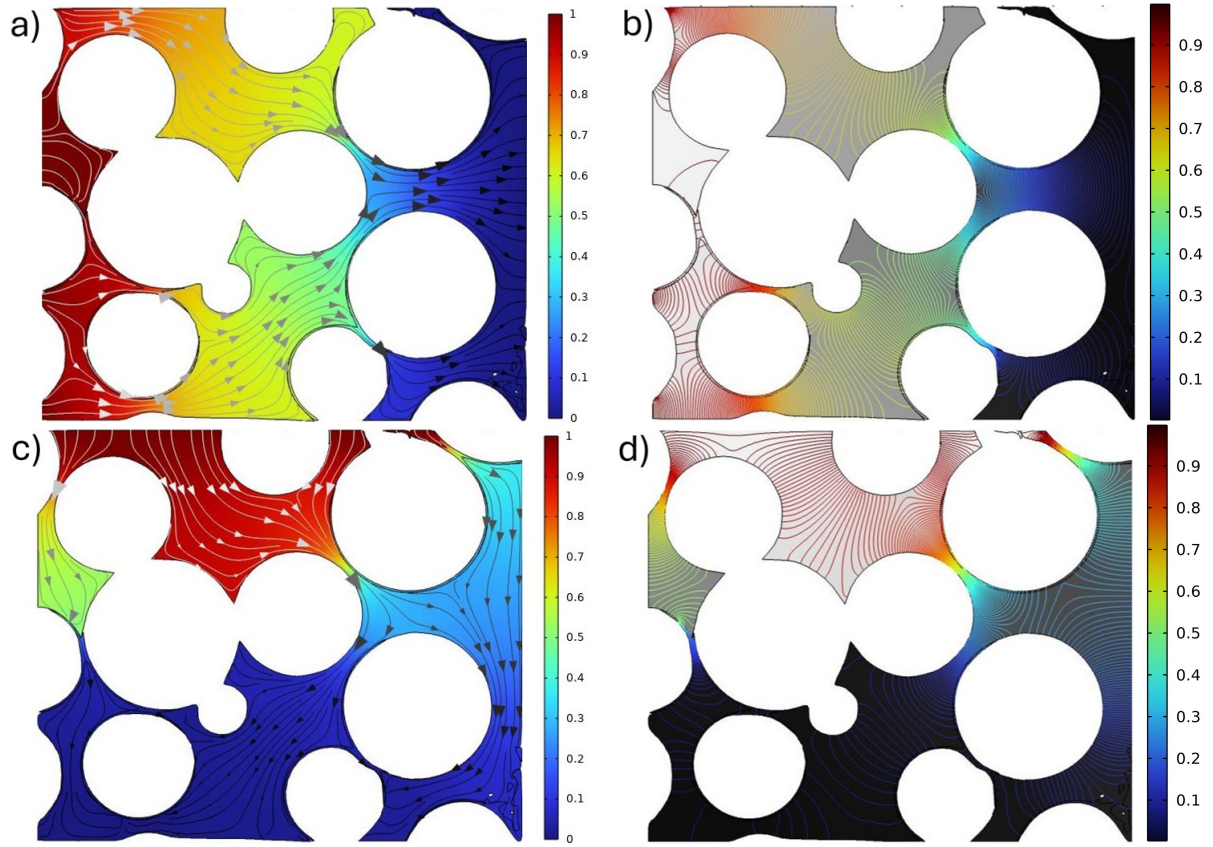


Figura 3.9: Perfiles de concentración adimensional para el cálculo de las componentes a) D_{xx} , c) D_{yy} y contorno b) D_{xx} , D_{yy} ; SEM1, $\varepsilon_\beta = 0.42562$.

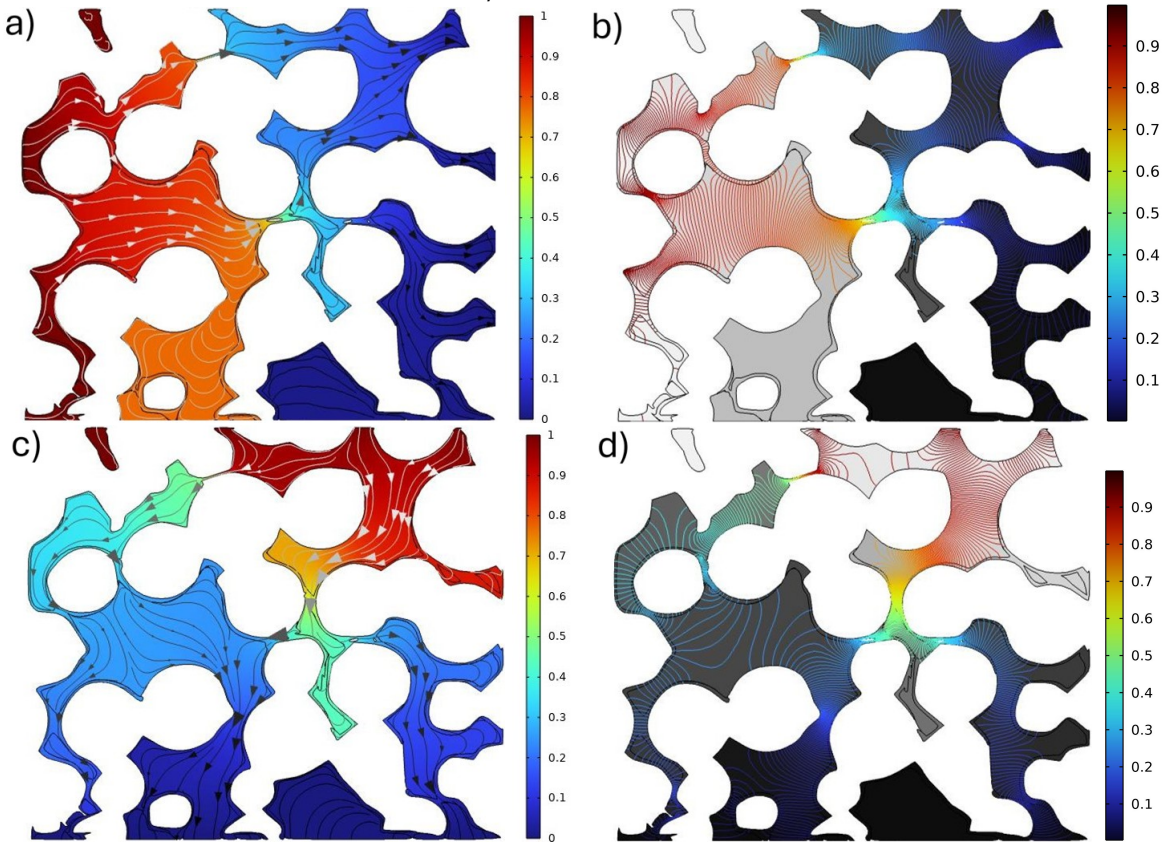


Figura 3.10: Perfiles de concentración adimensional para el cálculo de las componentes a) D_{xx} , c) D_{yy} y contorno b) D_{xx} , D_{yy} ; SEM2, $\varepsilon_\beta = 0.38204$.

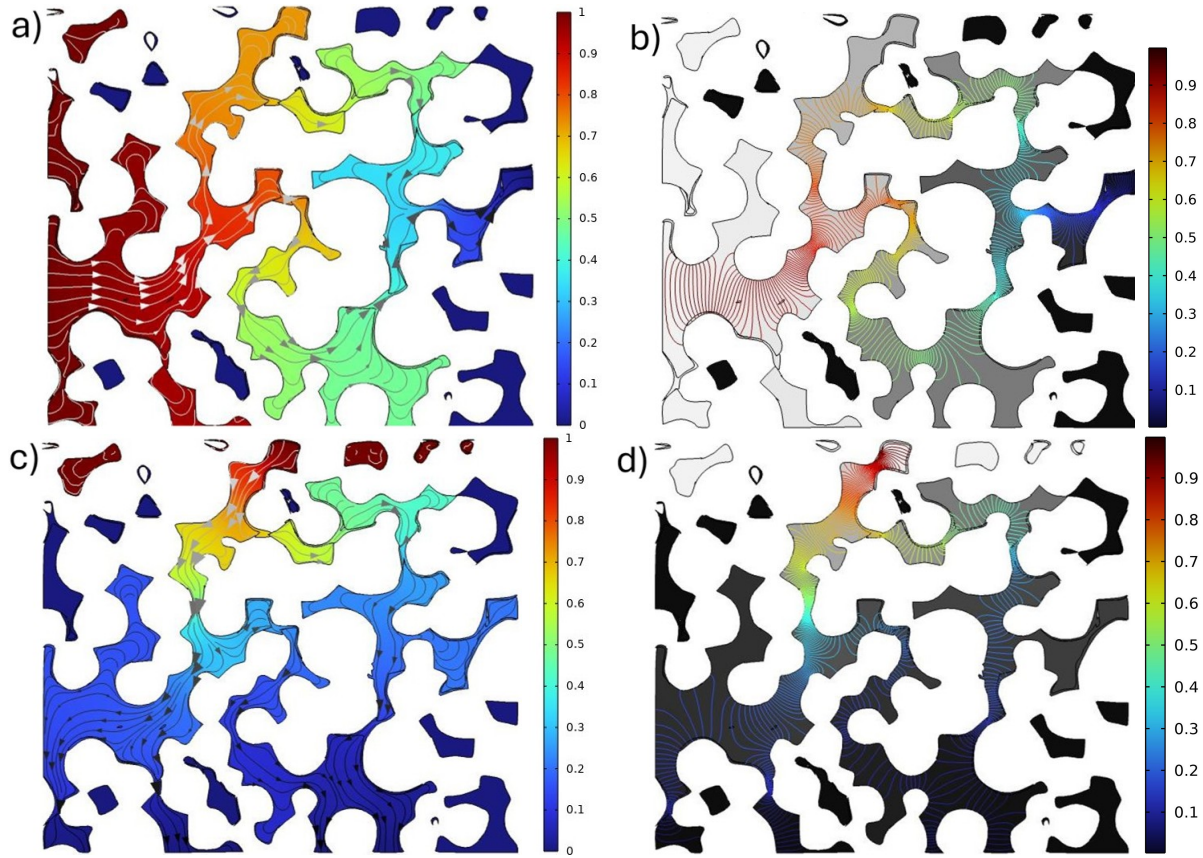


Figura 3.11: Perfiles de concentración adimensional para el cálculo de las componentes a) D_{xx} , c) D_{yy} y contorno b) D_{xx} , D_{yy} ; SEM3, $\varepsilon_\beta = 0.34193$.

Por otra parte, la muestra SEM2 Fig. 3.10, exhibe mayor variedad de tamaños, con distribución de partículas dispersas espacialmente (este ultimo aspecto se analizó con mayor detalle en la sección 3.3), lo que, a pesar de no reflejar un acomodo uniforme simétrico, permite un mejor paso de flujo, los componentes del tensor de difusión presentan valores más elevados en comparación con la muestra SEM3. Es decir, el camino libre es menos tortuoso en esta configuración con respecto a la muestra SEM3 Fig. 3.11. La tortuosidad está directamente relacionada con la difusividad efectiva; a medida que la difusividad efectiva aumenta, la tortuosidad decrece de acuerdo a la relación propuesta por Zhang y col. 2019; Valdés y col. (2010).

Por otra parte, la muestra SEM1 Fig. 3.9, contiene mayores tamaños de partícula ($130 \mu m$) con respecto a las muestras SEM2 y SEM3 ($28-53 \mu m$), de acuerdo a la descripción cuantitativa de las mediciones microscópicas (Wnuczek y col. 2020). Para este caso, la difusividad efectiva toma valores mas altos en esta muestra (tabla 10), además el valor de componentes D_{xx} , D_{yy} , son los que más se aproximan entre si de entre las tres imágenes de acuerdo a la diferencia porcentual Ec. (3.5), esto se debe a que las partículas mantienen una distancia entre ellas permitiendo el transporte alrededor y a través de ellas, con una cantidad menor de partículas en contacto; mostrando un camino menos tortuoso de acuerdo a los patrones de líneas de flujo y gráficos de contorno.

Los resultados de calculo de tensor de difusión se presentan en la tabla 3.10. El grado de anisotropía se mide mediante la diferencia porcentual entre ambos valores, Ec. (3.5).

Tabla 3.10: Comparación de los resultados de las muestras de imagenes 2D: SEM1, SEM2 y SEM3. Para valores de porosidad de $\varepsilon_\beta = 0.4256$, 0.382046 y 0.34193 para cálculo de diferencia porcentual entre las componentes del tensor de difusión D_{xx}, D_{yy} .

	ε_β	D_{xx}	D_{yy}	%Dif	No. Elementos D_{xx}	No. Elementos D_{yy}	Elementos de frontera D_{xx}	Elementos de frontera D_{yy}
SEM1	0.42562	0.38356	0.30929	21.4	493989	493989	12197	12197
SEM2	0.38204	0.23757	0.18941	22.6	457034	180067	16514	11265
SEM3	0.34193	0.090557	0.14749	47.8	378370	937428	19362	31175

La diferencia porcentual para evaluar el grado de anisotropía, se ha calculado con la siguiente fórmula:

$$\%Dif = \frac{ABS(D_{xx} - D_{yy})100}{(D_{xx} + D_{yy})/2} \quad (3.5)$$

En la table 3.10, se observan los valores de cada componente calculados para las tres imágenes. Se observan diferencias significativas entre los valores SEM1 con respecto a SEM2 y SEM2 con respecto a SEM3, aun cuando los valores de porosidad son cercanos con una diferencia entre las muestras de 0.04. Por otra parte, la diferencia porcentual que refleja el grado de anisotropía del material, este tiende a aumentar conforme la fracción volumétrica disminuye, teniendo un 22.6 % para $\varepsilon_\beta = 0.38$ a mas de la mitad, 47.8 % para $\varepsilon_\beta = 0.34$.

En conclusión este estudio demuestra la importancia de modelar con precisión la microestructura para capturar los efectos de transporte no uniforme, mostrando para los tres casos distribuciones asimétricas de concentración de sustancia, como lo muestran las diferencias entre las componentes del tensor en cada muestra (tabla 3.10) y los perfiles de concentración y contorno Figs. 3.9-3.11. De acuerdo a los valores calculados de las componentes, se deduce que la porosidad es un parámetro insuficiente para caracterizar estos sistemas de medios porosos, en donde el efecto de la microestructura compleja es mas fuerte para bajos valores de porosidad de $\varepsilon_\beta \leq 0.4$. Dado que las muestras contienen valores similares de porosidad pero la magnitud de D_{ef} presenta diferencias. Además, se destaca que la dispersión asimétrica de fases en la estructura, como se observa en los patrones de flujo, disminuye la tasa de rapidez a la que se transporta una sustancia en un medio poroso de acuerdo a la muestra SEM3 y SEM2 al formar una barrera al transporte, en los cuatro ángulos de orientación. Esto sucede, cuando las partículas se sitúan en un mismo espacio del medio, dando lugar a una mayor cantidad de partículas que están en contacto.

3.3. Difusividad efectiva en microestructuras de medios porosos con distribución heterogénea de fases

En esta sección se presentan los resultados del cálculo de la difusividad efectiva, obtenidos a partir de simulaciones a escala de poro realizadas con microestructuras de medio poroso generadas aleatoriamente. Se calculó el coeficiente de difusividad efectiva para cada una de las estructuras generadas. Las ecuaciones se resolvieron numéricamente implementando el método de elemento finito. Se utilizó el software Comsol Multiphysics 5.5 y Matlab 2024a, encontrando la solución al sistema de ecuaciones mediante el resolutor PARDISO, sin embargo también son eficientes para este problema otros resolutores como MUMPS. Se construyó mallas de tipo triangular no estructurada y se realizaron pruebas de convergencia de malla que consistió en ir aumentando gradualmente el número de elementos de la malla hasta que se cumpliera la tolerancia 1×10^{-5} , tal como en la Sección 3.1. En total se evaluaron 1000 configuraciones espaciales para porosidades que van de 0.3-0.9, para partículas con geometría circular 2D, cuadrado 2D y esférica 3D, el criterio de convergencia para elegir el número de simulaciones se eligió de acuerdo al valor de parámetros estadísticos como la media, varianza y desviación estándar, cuando estos tuvieran variaciones no significativas con respecto a los números de simulaciones menores con un tiempo de simulación del orden de 6×10 min., para cada porosidad ε_β . Se utilizaron celdas cuadradas y cúbicas de longitud adimensional $l = 1$. Los datos obtenidos mediante la simulación se trataron estadísticamente obteniendo modelos de distribución de difusividad efectiva donde ahora el coeficiente son funciones de distribución de valores para cada geometría en rango de porosidad de 0.3-0.9. Se comparó el valor promedio de los datos obtenidos con el valor que se obtiene mediante PCLcp, los resultados de la media, desviación estándar se observan en las siguientes gráficas Figs. (3.12) para tres geometrías.

En las tres gráficas la difusividad efectiva se incrementa conforme aumenta la fracción volumétrica. De acuerdo a las gráficas los valores que proporciona el PCLcp, se encuentran dentro del rango de confianza trazado por líneas punteadas azules que corresponde a la desviación estándar (DE) con respecto a la media de los datos (puntos rojos), por lo que son valores confiables para el estudio de difusión en medios porosos con distribución aleatoria en la mayoría de casos. Sin embargo, en algunos puntos se encuentra en la línea límite de DE, incluso para partículas esféricas Fig. 3.12 c), se observa que el valor PCLcp no se encuentra en el rango de predicción para bajas porosidades. Este caso se contempla en el análisis del efecto de la microestructura en la sección anterior de este trabajo, debido a las condiciones de frontera impuestas para resolver el modelo PSS.

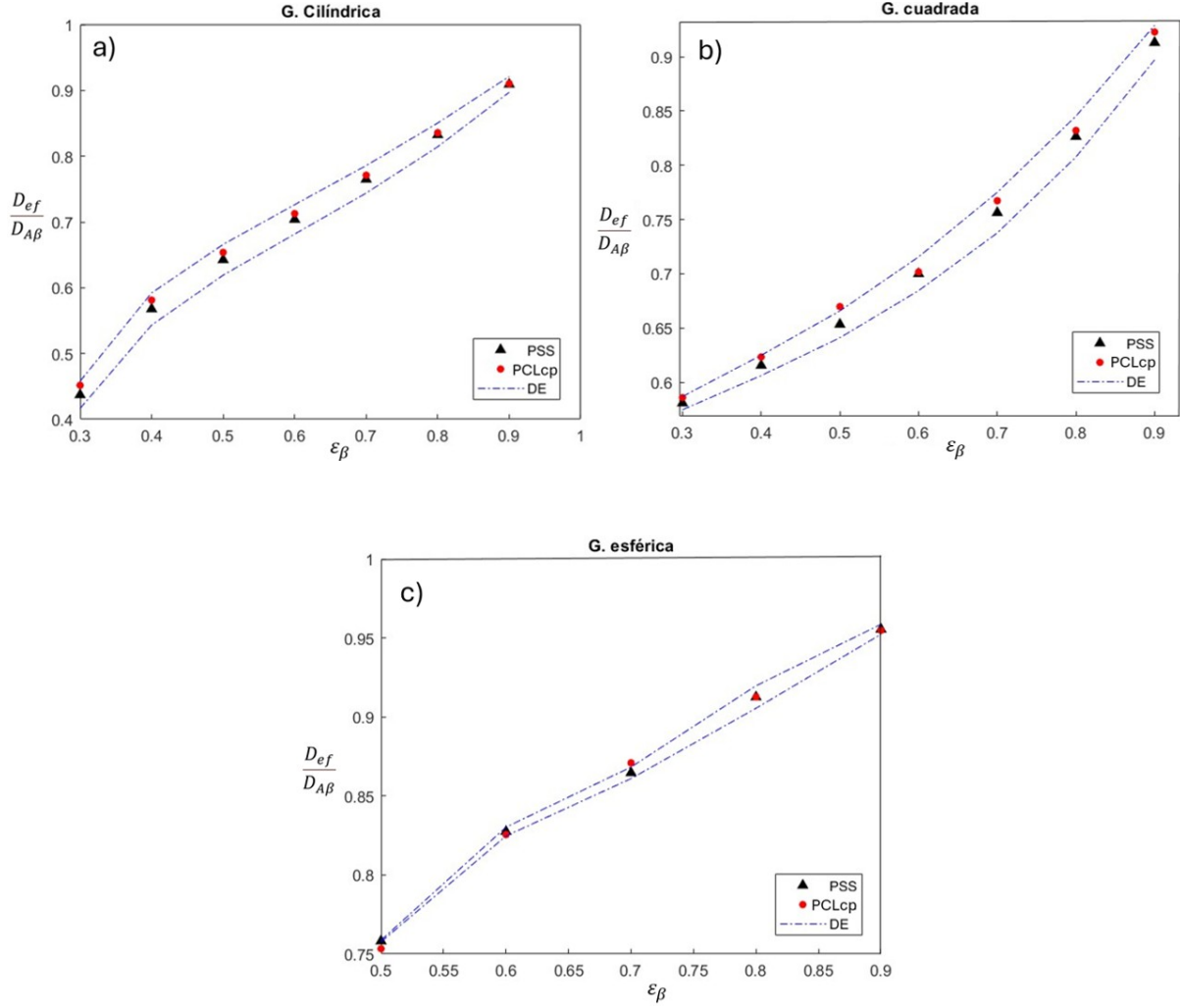


Figura 3.12: Gráficas de coeficiente de difusividad efectiva D_{ef} , normalizado con la difusividad molecular $D_{A\beta}$, en función de la fracción volumétrica ε_β , en partículas con geometría a) cilíndrica, b) cuadrada y c) esférica.

Las gráficas para geometrías cilíndricas Figs. 3.12 a) y esféricas c) presentan un comportamiento lineal con un punto de inflexión en $\varepsilon_\beta=0.4$ para geometrías cilíndricas y $\varepsilon_\beta=0.6$ para el caso de geometrías esféricas, lo cual indica un cambio de comportamiento de la difusividad efectiva a partir de estos valores. Esto debido a dos factores: el tamaño de partícula y la fracción volumétrica, que representa aquellas zonas de medio libre de obstáculos donde se transportan las sustancias. Donde se observa un comportamiento creciente tipo exponencial en una curva cóncava hacia arriba en la gráfica para geometrías cuadradas o placas. El valor D_{ef} aumenta conforme incrementa la fracción volumétrica.

El análisis estadístico, como se mencionó, proporcionó para cada porosidad y geometría, una función de densidad de probabilidad (PDF) por sus siglas en inglés. Obteniendo distribuciones de Difusividades efectivas, en función de la microestructura. Las gráficas de cada función se muestra en las siguientes Figs. 3.13-3.15, integrando la totalidad de valores.

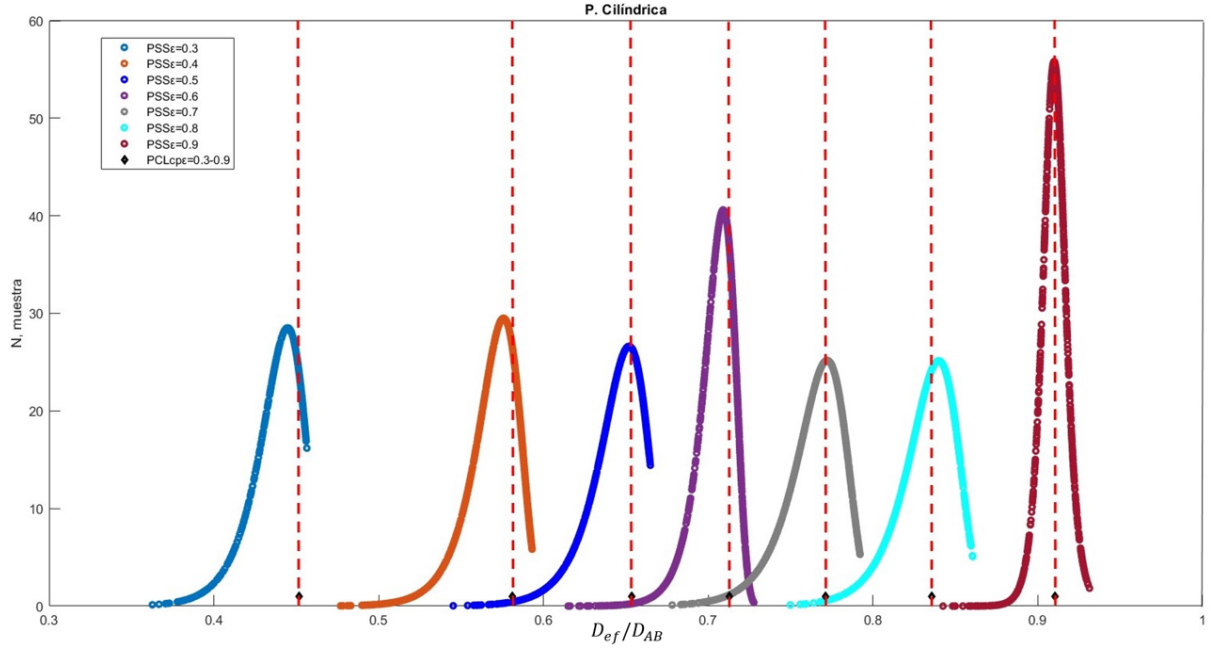


Figura 3.13: Distribución de difusividades efectivas D_{ef} (PDF) para porosidades de 0.3-0.9, geometría circular.

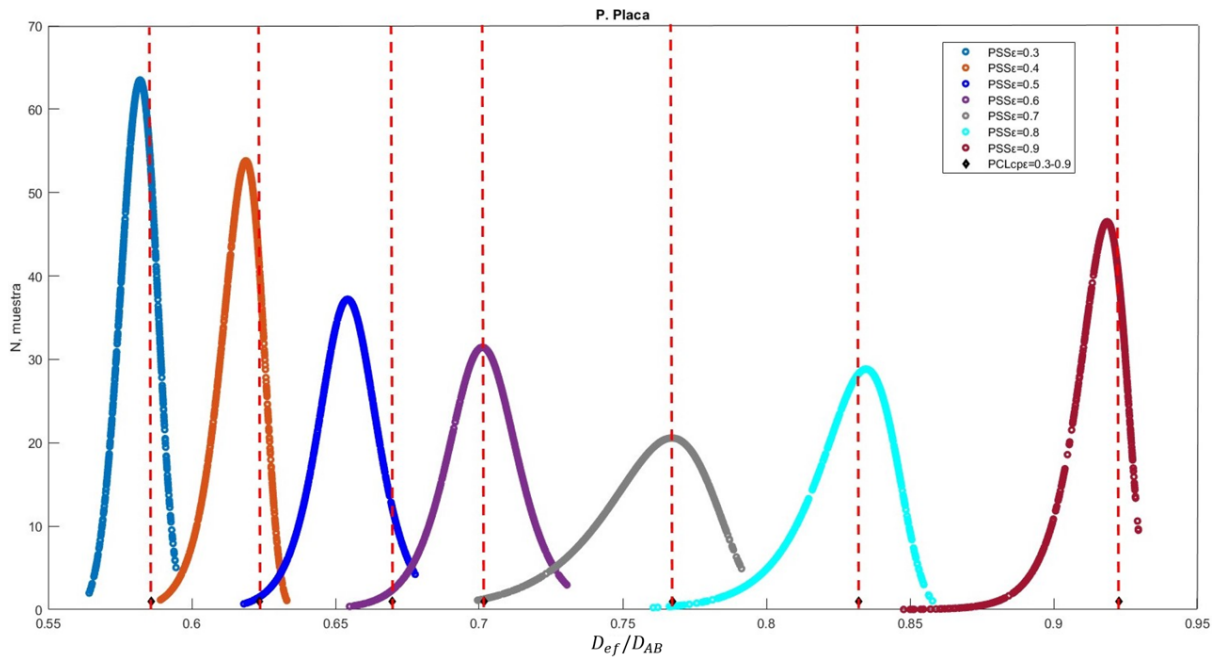


Figura 3.14: Distribución de difusividades efectivas D_{ef} (PDF) para porosidades de 0.3-0.9, geometría cuadrada.

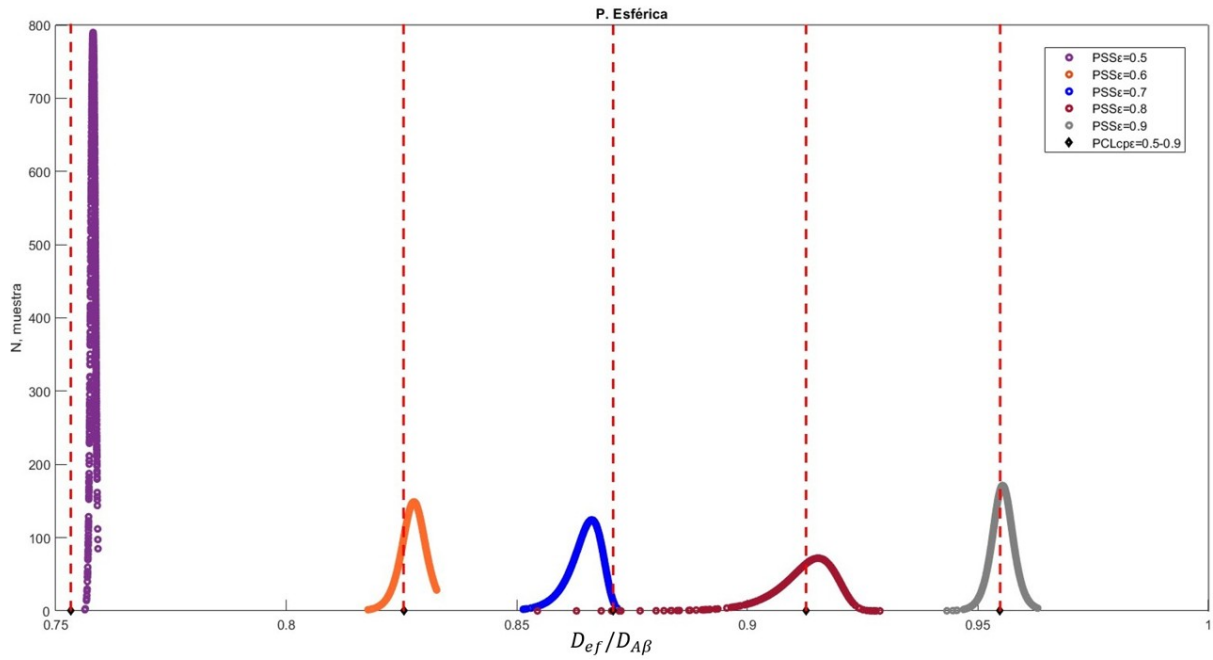


Figura 3.15: Distribución de difusividades efectivas D_{ef} (PDF) para porosidades de 0.5-0.9, geometría esférica.

Las gráficas de funciones de distribución son distribuciones muestrales de toda la población, con un 95 % de confianza corresponden principalmente a modelos de funciones de distribución de tipo, geometría cilíndrica: valor extremo mas pequeño $\varepsilon_\beta = 0.3 - 0.7$, weibull $\varepsilon_\beta = 0.8$, logística $\varepsilon_\beta = 0.9$; Placas: weibull $\varepsilon_\beta = 0.3 - 0.4$ y 0.7 , valor extremos mas pequeño $\varepsilon_\beta = 0.8 - 0.9$, logística $\varepsilon_\beta = 0.5 - 0.6$; esférica: normal $\varepsilon_\beta = 0.5$, logística $\varepsilon_\beta = 0.5 - 0.6$ y 0.9 , valor extremo mas pequeño $\varepsilon_\beta = 0.7 - 0.8$, denotado en un rango de valores de frecuencia (Apéndice 5.5).

Los valores de coeficiente de difusividad efectiva que se obtiene a partir de PCLcp comparado con la distribución de difusividades efectivas Figs. 3.13-3.15, denotados con puntos negros que siguen las líneas punteadas rojas, se encuentran por debajo de la curva, por lo que son predicciones de valores que estarán en los posibles valores de D_{ef} que pueden presentar estructuras de medios porosos de distribución aleatoria en este rango de porosidades, con excepción de bajas porosidades para partículas esféricas. Cabe resaltar que se encontró que, los datos en su conjunto podrían no seguir la suposición del teorema de limite central. Además que no refleja un comportamiento gaussiano, para ninguno de los casos de estudio, tal como lo mencionan los autores Autiault y col. (1995); esto, de acuerdo con la prueba de Anderson-Darling, incluso para todas las transformaciones de normalización que se realizaron. El hecho de que la distribución no corresponda a un modelo de distribución normal, da pie a distribuciones asimétricas. Esto tiene repercusiones, al solo tomar el valor promedio, que podría no representar adecuadamente el comportamiento del modelo de estudio. Bien se observa en las gráficas el error con respecto a la media de los datos es pequeño, sin embargo, en el momento de realizar las medi-

ciones el valor calculado se encontrará en las mediciones, pero puede que no represente el valor o valores que sean representativos del proceso en el sistema de estudio, como una causa por la cual se presentan diferencias entre los valores teóricos con los valores observados, de acuerdo a los resultados en Figs. 3.13-3.15.

Finalmente mencionar que para geometrías cilíndricas, la difusividad efectiva resulta en un rango mas amplio de valores, incluso en valores mas bajos para porosidades medias y altas como se observa en la Figura 3.13, este comportamiento es generado por dispersión de caminos fluctuantes entre los espacios por donde se transportan las sustancias, que se visualizan de manera similar al caso en la Sección (3.2) como obstáculos que generan resistencia al transporte.

En conclusión, la microestructura heterogenea de medios porosos resulta en una distribución de difusividades efectivas incluso para un mismo valor de fracción volumétrica (Figs. 3.13-3.15), donde se ha demostrado que no se trata de un único coeficiente efectivo. El modelado y análisis a partir de la distribución de difusividades efectivas, proporciona certidumbre dado que integra la información del transporte desde la microescala.

Para el problema de difusión-reacción en reactores químicos, debido a que la difusividad efectiva cuantifica las resistencias y describe el transporte en la región de medio poroso, la distribución de difusividades efectivas, resulta en una distribución de conversiones y distribución espacial de concentraciones, incluso para una misma velocidad de reacción. Esto se puede analizar mediante el factor de efectividad que es una medida del desempeño de catalizadores heterogéneos mediante el módulo de Thiele, el cual esta en función del coeficiente de difusividad efectiva E_c . (2.5.12), esta cuestión se analiza en las Secciones 3.3.1 y 3.3.2.

3.3.1. Factor de efectividad y Modulo de Thiele

En esta sección se estudia el efecto de variación espacial de distribución de fases en la microestructura de medios porosos, a partir de los resultados en Sección 3.3 de este trabajo, se llega a la conclusión que la difusividad efectiva no es un solo valor sino un rango de valores. Para estudiar el caso de difusión y reacción en partículas catalíticas porosas, se analiza el factor de efectividad, que representa una medida del desempeño de la reacción heterogénea. Este análisis considera el transporte en el interior de la partícula, el cual depende de la estructura del medio poroso. A través de los valores de difusividad efectiva en función del módulo de Thiele macroscópico, se evalúan tres velocidades de reacción, en tres tipos de partículas: placas o cuadrados 2D, partículas cilíndricas y partículas esféricas. En la Figura 3.16, se presentan los resultados de la media y desviación estándar de los valores calculados de factor de efectividad en función de longitud característica de partícula, comparando los valores a partir de la solución PSS para calcular la Ec. (2.6.1), en comparación con la predicción de PCLcp Ec. (2.2.12). Como se observa, la solución a partir de PCLcp se aproxima al valor promedio de las simulaciones con errores de 1 % para partículas cilíndricas y bajas porosidades, mientras que presenta errores menores en las geometrías restantes para distintos tamaños de partícula en tres tipos de geometría. Se sitúan ligeras bifurcaciones en los límites de las líneas de desviación estándar para partículas cilíndricas y esféricas de mayor tamaño como se observa en la Fig. 3.16.

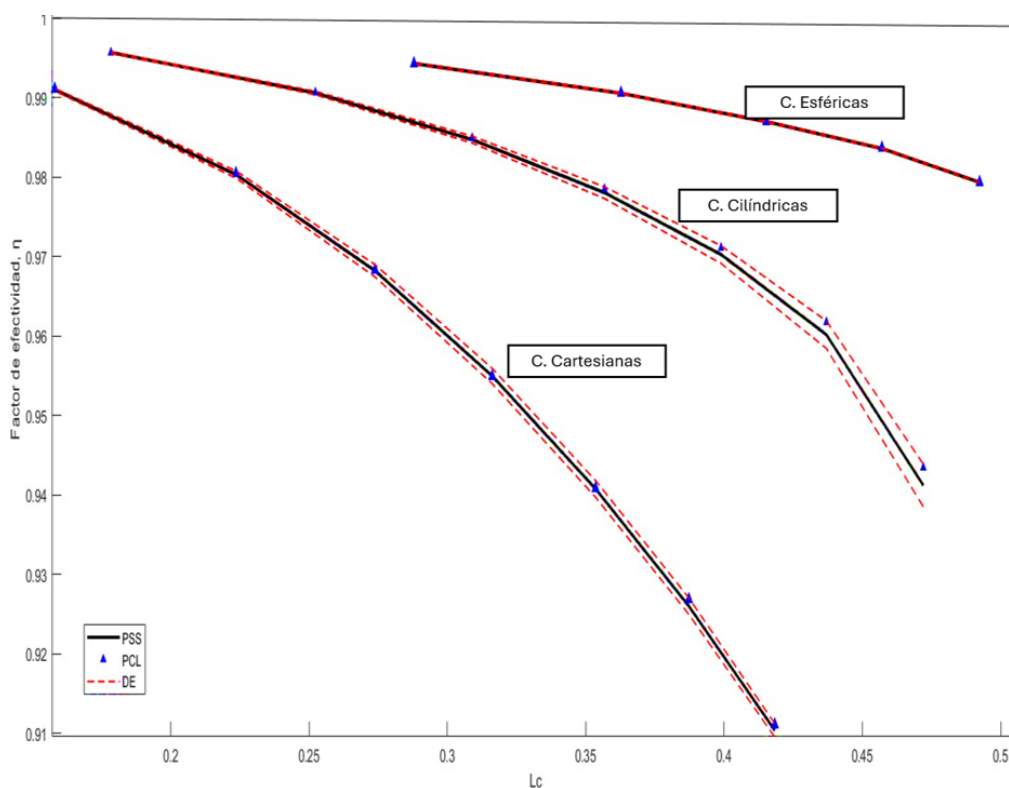


Figura 3.16: Factor de efectividad en función de la longitud característica de partícula. D_{ef} a partir del modelo PSS, promedio: líneas negras, DE: líneas puntadas rojas y PCL: triángulos azules. Para tres coordenadas y tipos de geometría de partículas: placas, cilindros y esferas.

A partir de las distribuciones de difusividades efectivas se obtuvieron distribuciones de factor de efectividad en función de módulo de Thiele, resolviendo la ecuación de difusión reacción Ec. (2.5.10), para las geometrías de estudio y tomando un valor de numero de Thiele $\phi = 1$.

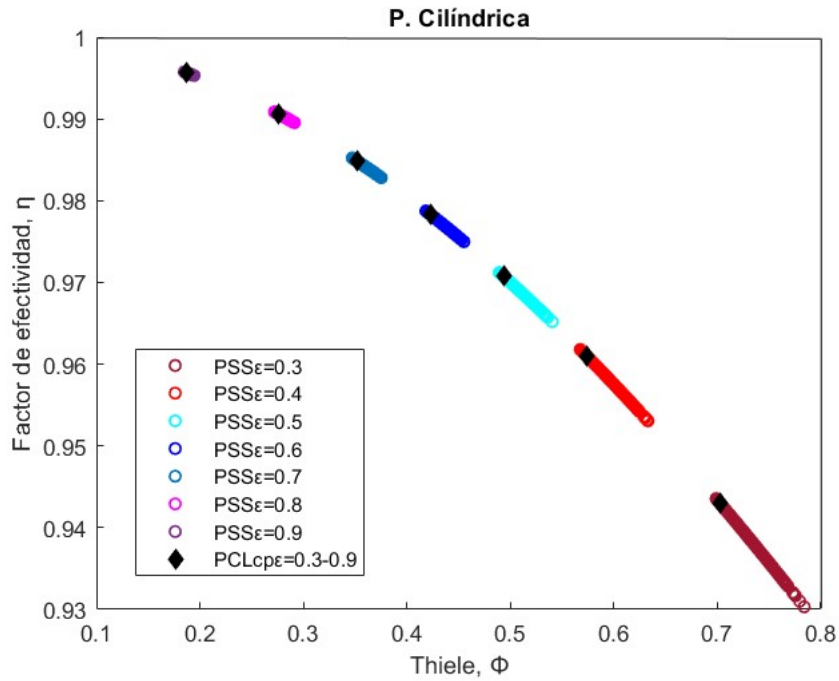


Figura 3.17: Factor de efectividad η en función del modulo de Thiele Φ , para porosidades de 0.3-0.9, placas.

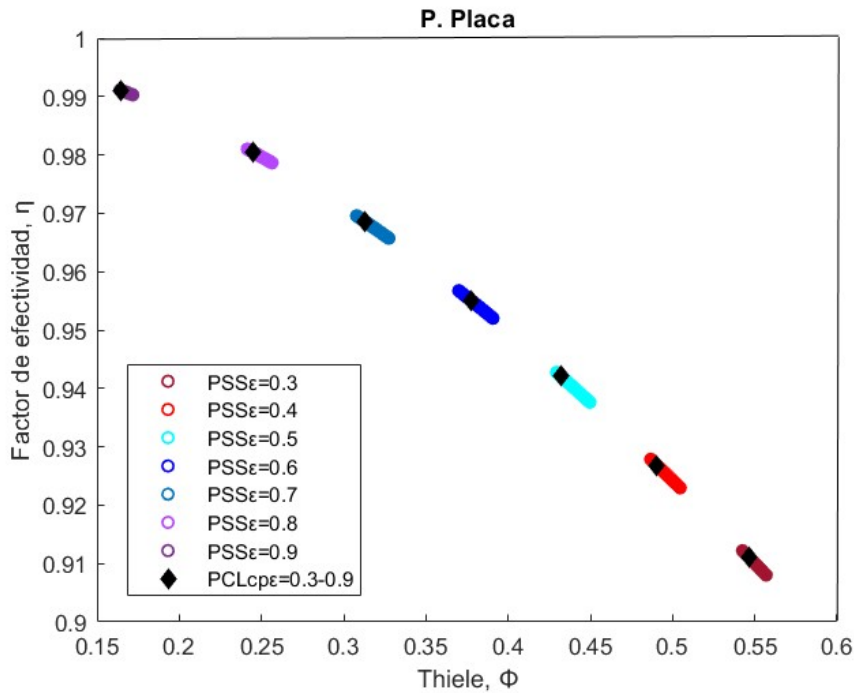


Figura 3.18: Factor de efectividad η en función del modulo de Thiele Φ , para porosidades de 0.5-0.9, placas.

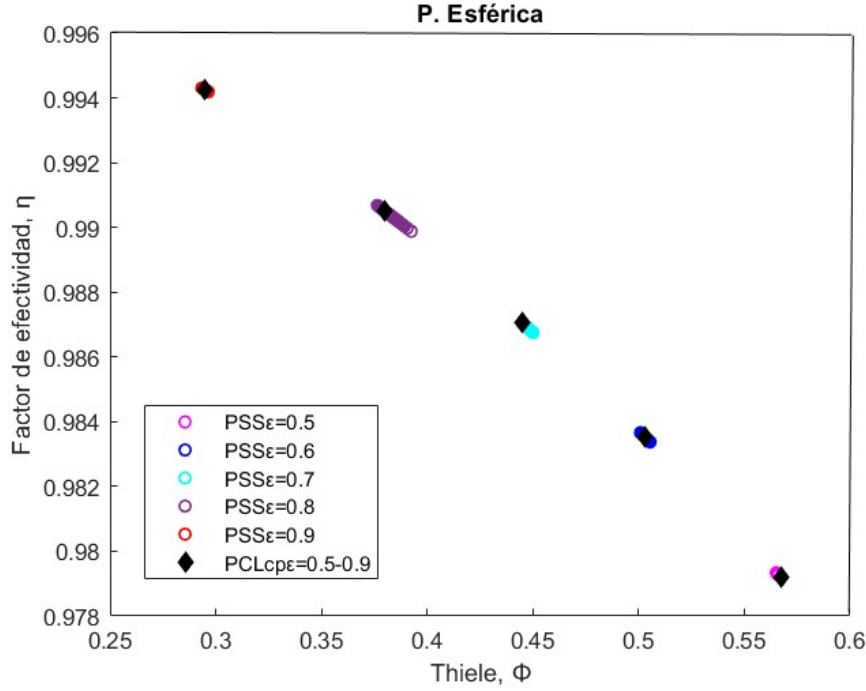


Figura 3.19: Factor de efectividad η en función del modulo de Thiele Φ , para porosidades de 0.5-0.9, geometría esférica.

El factor de efectividad disminuye conforme aumenta el módulo de Thiele, mostrando una gama de valores. En las Figuras 3.17-3.19, la solución a partir de PCLcp toma valores más altos de factor de efectividad, próximos al valor máximo en cada caso. Para partículas con geometría cilíndrica Fig. 3.17, se observa que para porosidades medias (0.5-0.6) y bajas (0.3-0.4) incrementa la distancia entre los valores de factor de efectividad tomando valores mas amplios de modulo de Thiele con una tendencia curva, una mayor cantidad de fase sólida resulta en la formación de caminos más estrechos. Mientras que para porosidades cercanas a la unidad los datos tienden a concentrarse hacia un solo valor.

Por otra parte en el caso de placas Fig. 3.18, se observa un patrón de comportamiento variable, para porosidades medias (0.5-0.6) y medias altas ($0.6 < \epsilon_\beta \leq 0.7$), puesto que pueden encontrarse puntos mas altos y bajos para una misma porosidad como es el caso de $\epsilon_\beta = 0.3-0.7$. En el caso de partículas esféricas, Fig. 3.19, los valores de factor de efectividad confluyen entre sí, aproximandose a un solo valor, puesto que el efecto es mas suave en superficies curvas; en este escenario para valor de fracción volumétrica $\epsilon_\beta = 0.8$, presenta mayores variaciones.

Además, cabe resaltar que superficies planas como placas o cubos los valores calculados a partir de PCLcp tienen un mayor margen de error al tener un comportamiento mas caótico con respecto a los otros dos casos, tal como se observa en la Fig. 3.18, comparado con las Figs. 3.17 y 3.19, mostrando valores mas bajos de factor de efectividad por lo que es la que presenta mayores resistencias al transporte debido una mayor área de obstrucción respecto a la dirección de transporte. Estos resultados muestran que una distribución de valores D_{ef} . Esto resulta en una distribución de valores del módulo de Thiele y del factor de efectividad.

Con el propósito de estudiar el efecto considerando distintas velocidades de reacción, partiendo de los valores máximos, mínimos y promedio de difusividad efectiva para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8 para partículas cilíndricas y placas; 0.5, 0.7 y 0.9 para partículas esféricas, se muestran en Figs. 3.20-3.22, los resultados para valores de número de Thiele (microscópico) $\phi = 0.1, 1$ y 10 en el factor de efectividad en función de modulo de Thiele.

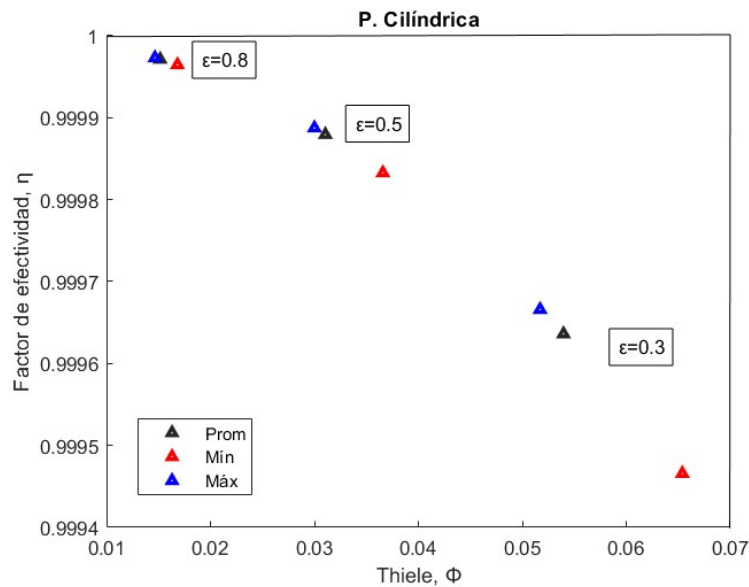


Figura 3.20: Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría cilíndrica, $\phi = 0.1$.

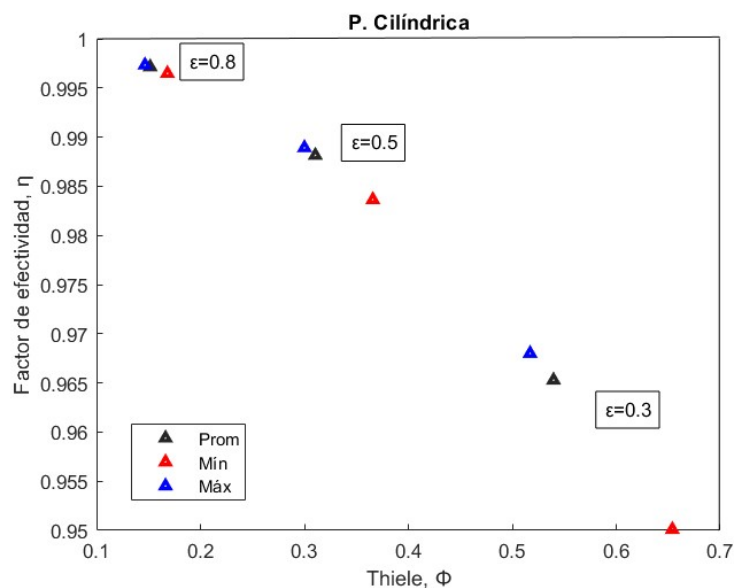


Figura 3.21: Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría cilíndrica, $\phi = 1$.

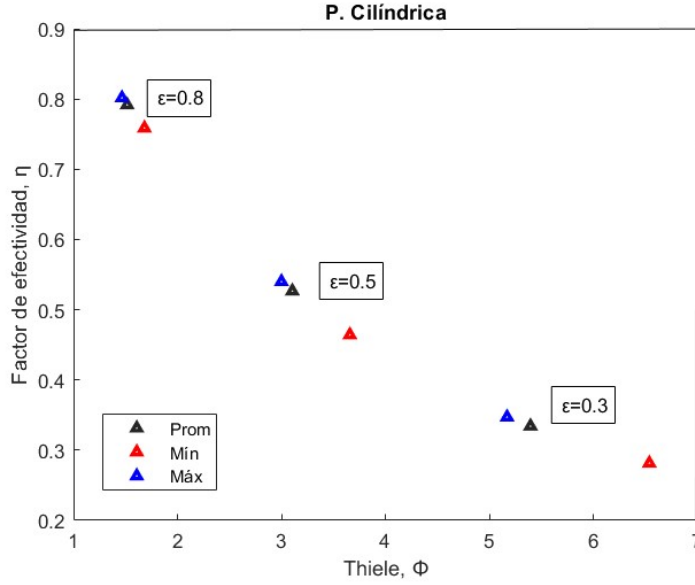


Figura 3.22: Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría cilíndrica, $\phi = 10$.

Los resultados de partículas cilíndricas Figs. 3.20-3.22, muestran variaciones de factor de efectividad y modulo de Thiele claramente en las tres velocidades de reacción, con un efecto más abrupto para números de Thiele $\phi = 10$, donde se observa diferencias hasta del 20%, para porosidad media $\epsilon_\beta = 0.5$ y baja $\epsilon_\beta = 0.3$, con un comportamiento curvo decreciente cóncavo hacia abajo en velocidades de reacción lenta Fig 3.20 y media Fig.3.21, mientras que el comportamiento para números de Thiele $\phi = 10$, los puntos toman un comportamiento decreciente cóncavo hacia arriba abarcando un mayor rango de valores de factor de efectividad y modulo de Thiele, donde el valor promedio de las simulaciones se aproxima a los valores máximo.

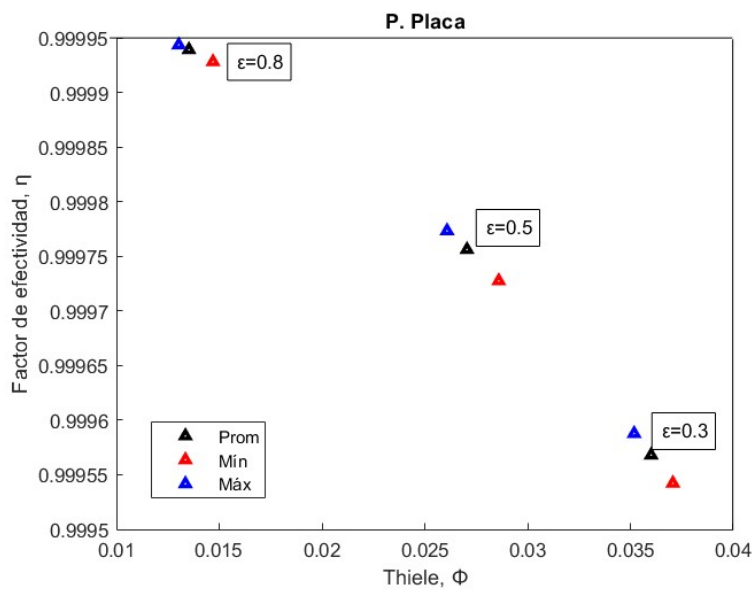


Figura 3.23: Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría placas, $\phi = 0.1$.

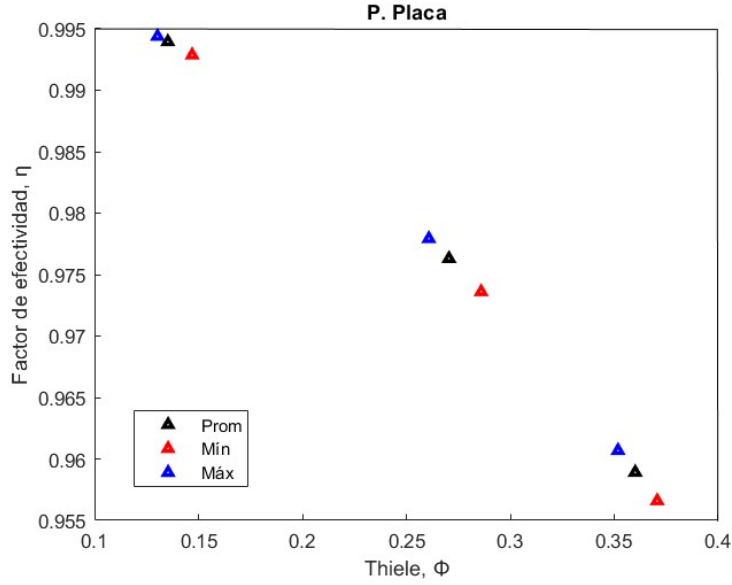


Figura 3.24: Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría placas, $\phi = 1$.

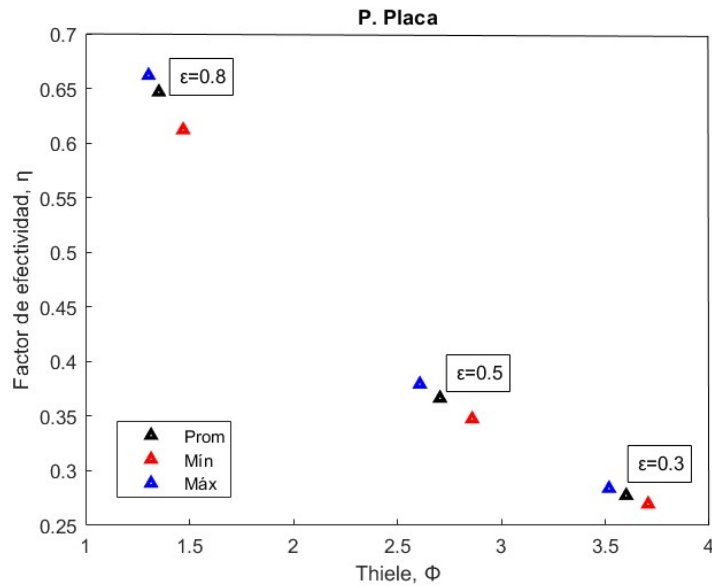


Figura 3.25: Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.3, 0.5 y 0.8, geometría placas, $\phi = 10$.

El factor de efectividad en este caso, presenta diferencias menores para números de Thiele $\phi = 0.1, 1$, mientras que para numero de Thiele de $\phi = 10$, se observa una mayor diferencia entre los valores máximo y mínimo, en contraste al caso anterior el factor de efectividad toma un valor máximo próximo a 0.7. De entre las tres geometrías es la que continene valores mas bajos de factor de efectividad para las mismas porosidades, lo que sugiere que esta geometría presenta mayores resistencias al transporte.

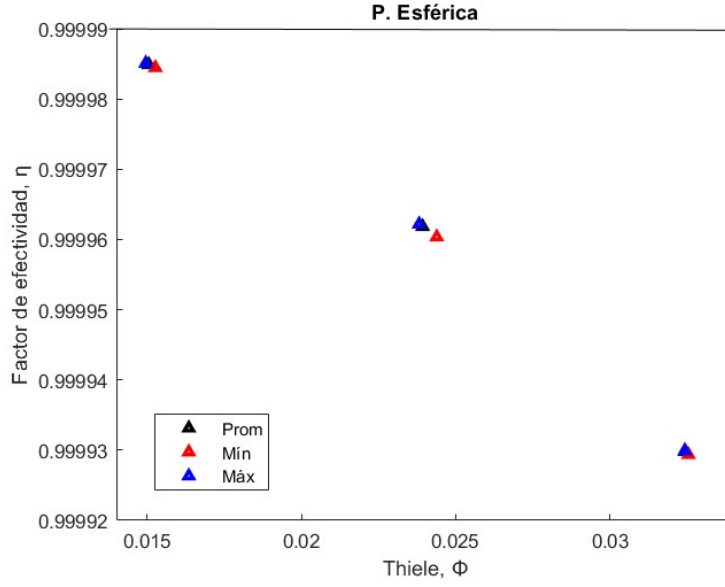


Figura 3.26: Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.5, 0.7 y 0.9, geometría esférica, $\phi = 0.1$.

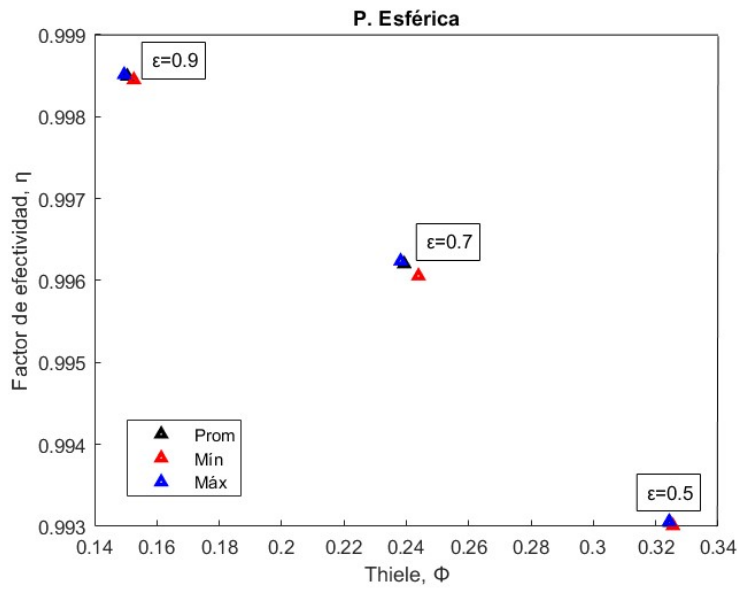


Figura 3.27: Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.5, 0.7 y 0.9, geometría esférica, $\phi = 1$.

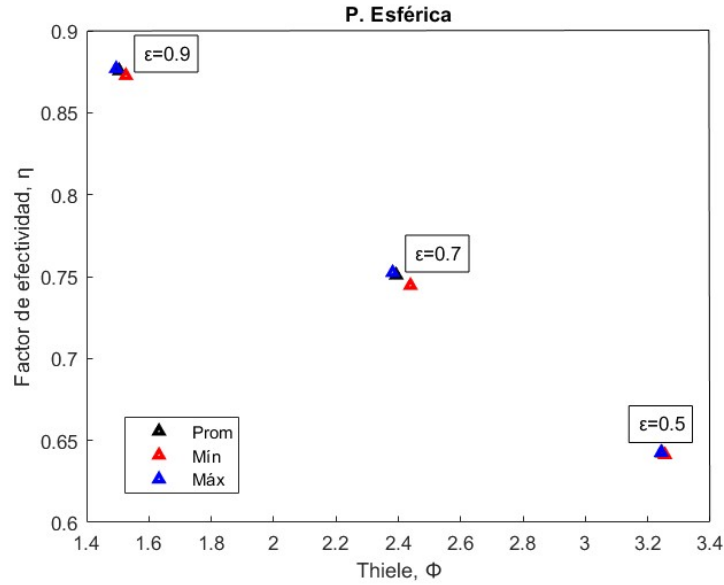


Figura 3.28: Factor de efectividad η vs modulo de Thiele Φ , tomando los valores máximos, mínimos y promedio de D_{ef} , para porosidades de 0.5, 0.7 y 0.9, geometría esférica, $\phi = 10$.

Finalmente las partículas esféricas es el caso con mejor aproximación entre los valores máximos, mínimos y promedio de difusividad efectiva en los tres escenarios con una tendencia donde los tres puntos convergen en un solo valor, en los tres casos.

A partir del estudio y análisis de los resultados, se concluye que la simplificación de la microestructura puede dar lugar a discrepancias entre las observaciones y los valores teóricos. Esto ocurre al estimar un único valor del coeficiente de difusividad efectiva, considerando únicamente la geometría de la partícula y la fracción volumétrica. Este efecto se vuelve más notable a medida que la reacción se acelera. Por lo tanto, es crucial considerar estas variaciones y sus efectos en los modelos que se utilizan para representar la microestructura para evitar conclusiones erróneas en el análisis de validación de modelos. En la siguiente sección se analiza el efecto en el consumo de especies químicas en función del tiempo y espacio ocupado en el catalizador a partir de la evaluación de la solución analítica, Ec. (2.5.40), cuyos resultados se discutirán mas adelante.

3.3.2. Difusión y reacción transitoria

Como se analizó en la sección 3.3, la difusión en medios porosos, al considerar la variación espacial de la microestructura, se caracteriza por una distribución de valores del coeficiente de difusividad efectiva. Analizando el problema de difusión-reacción la distribución suscita valores máximos, mínimos y valores de conversión entre este rango para distintas porosidades. Por tal motivo en esta sección se analiza y comparan los casos de valores máximos de coeficiente de difusividad efectiva comparado con los valores mínimos, obteniendo de esta manera toda la gama de conversiones. Para ello se evaluó la solución analítica de la Ec. (2.5.40) en distintos tiempos adimensionales t^* . Las Figuras 3.29-3.34, obteniendo una distribución de concentración en el espacio y tiempo. Se muestran los resultados de comparaciones considerando una porosidad $\varepsilon_\beta = 0.5$, para un numero de Thiele microscópico de $\phi = 10$ y $\phi = 1$, respectivamente.

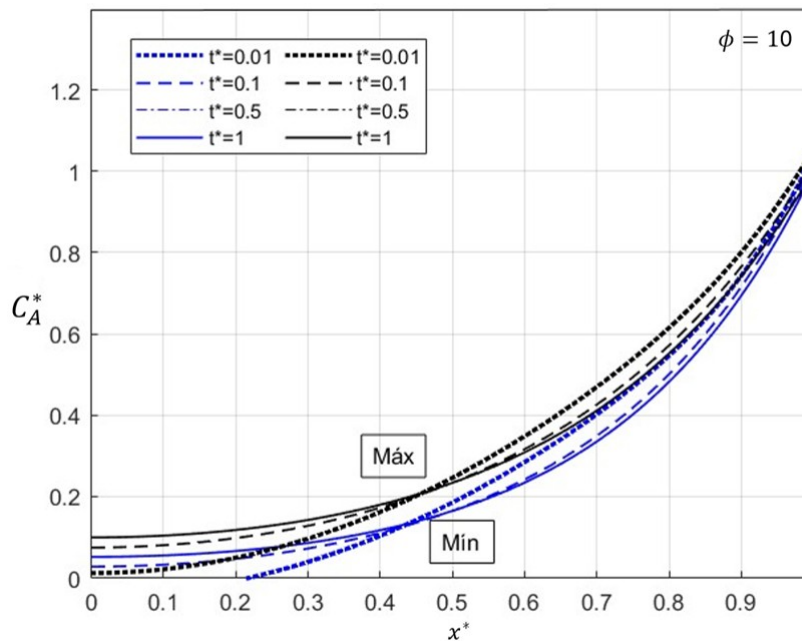


Figura 3.29: Perfiles de concentración en el espacio y tiempo, a partir de los valores D_{ef} mínimo (líneas azules), D_{ef} máximo (líneas negras), para tiempos adimensionales de $t^* = 0.01, 0.1, 0.5$ y 1 . $\phi = 10$.

En la Figura 3.29, se muestra los perfiles de concentración para distintos tiempos adimensionales representados en cada línea punteada, las líneas azules corresponden al valor mínimo, mientras que las líneas negras corresponden al valor máximo del coeficiente de difusividad efectiva de las simulaciones respectivamente. La concentración decrece conforme avanza al centro de partícula, en una curva exponencial cóncava hacia arriba. En el tiempo, la concentración decrece desde la superficie hasta el punto $x^* = 0.4$, a partir de este punto la concentración incrementa en el tiempo debido a que conforme avanza el tiempo, mas cantidad de reactivo avanza hacia el interior del medio. En ambos casos la función llega rápidamente al estado estacionario en tiempos cortos de acuerdo al análisis de la Ec. (2.5.40) debido a la contribución

transitoria tendera a valor cero cuando el termino exponencial tome valores grandes, esto ocurre a valores de modulo de Thiele mayores como en este caso. Se observa una clara diferencia entre ambas gráficas mostrando un menor consumo en el valor máximo de difusividad efectiva.

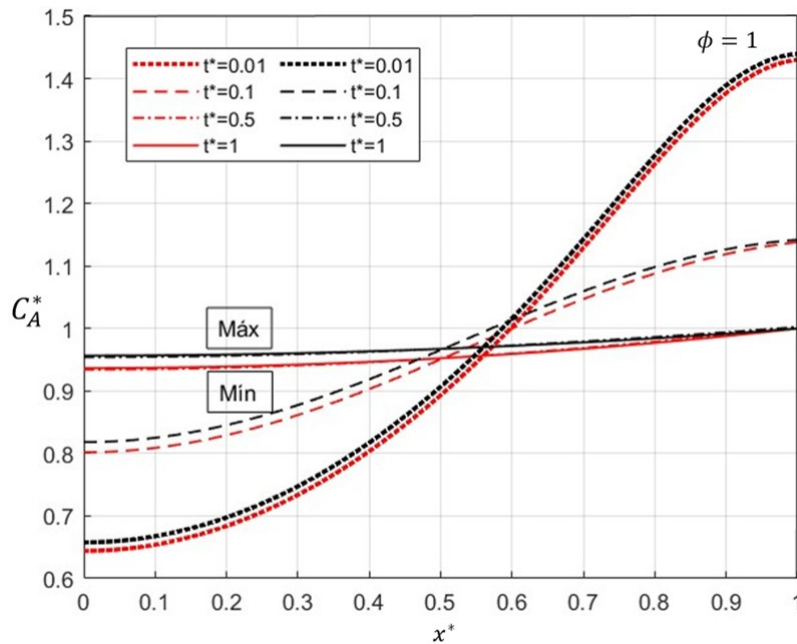


Figura 3.30: Perfiles de concentración en el espacio y tiempo, D_{ef} mínimo (líneas rojas), D_{ef} máximo (líneas negras), para tiempos adimensionales de $t^* = 0.01, 0.1, 0.5$ y 1 . $\phi = 1$.

Por otra parte, para un numero $\phi = 1$, la gráfica presentada en la Fig. 3.30, los perfiles de concentración para distintos tiempos adimensionales representados en cada línea punteada, las líneas negras corresponden al valor máximo y las líneas rojas al valor mínimo, para este caso la solución tarda en llegar al estado estacionario. A partir de $t^* = 0.5$, las líneas convergen conforme se acercan a la entrada. Cambios abruptos de concentración se observa para tiempos cortos con una comportamiento definido en una curva sigmoidea en tiempos $t^* = 0.01$ reflejando una rápida aceleración de la función. Conforme avanza el tiempo la curva comienza a suavizarse aproximándose a comportamiento lineal con un perfil de concentración mas plano al llegar al estado estacionario, mostrando nuevamente un mayor consumo de reactivo en el valor mínimo. Se realizaron gráficas que se muestran en las Figs. 3.31-3.32 para estudiar la distribución de concentración en el tiempo y el espacio, evaluación del valor mínimo vs valor máximo para $\varepsilon_\beta = 0.5$, $\phi = 10$. Se obtuvo las siguientes gráficas de contorno de perfiles de concentración en cada posición del catalizador evaluados desde tiempo adimensional $t^* = 0.1$ a $t^* = 1$.

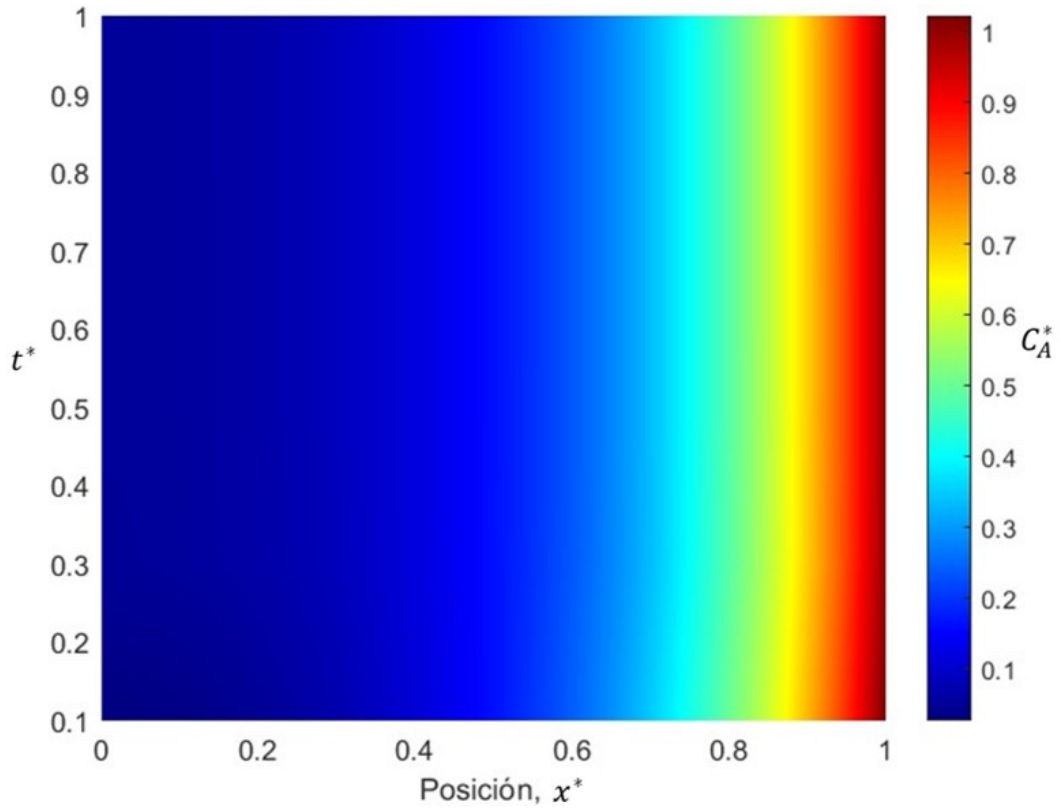


Figura 3.31: Gráfica de contorno de la distribución de la concentración en el espacio y tiempo, $\varepsilon_\beta = 0.5$, D_{ef} mínimo $\phi = 10$.

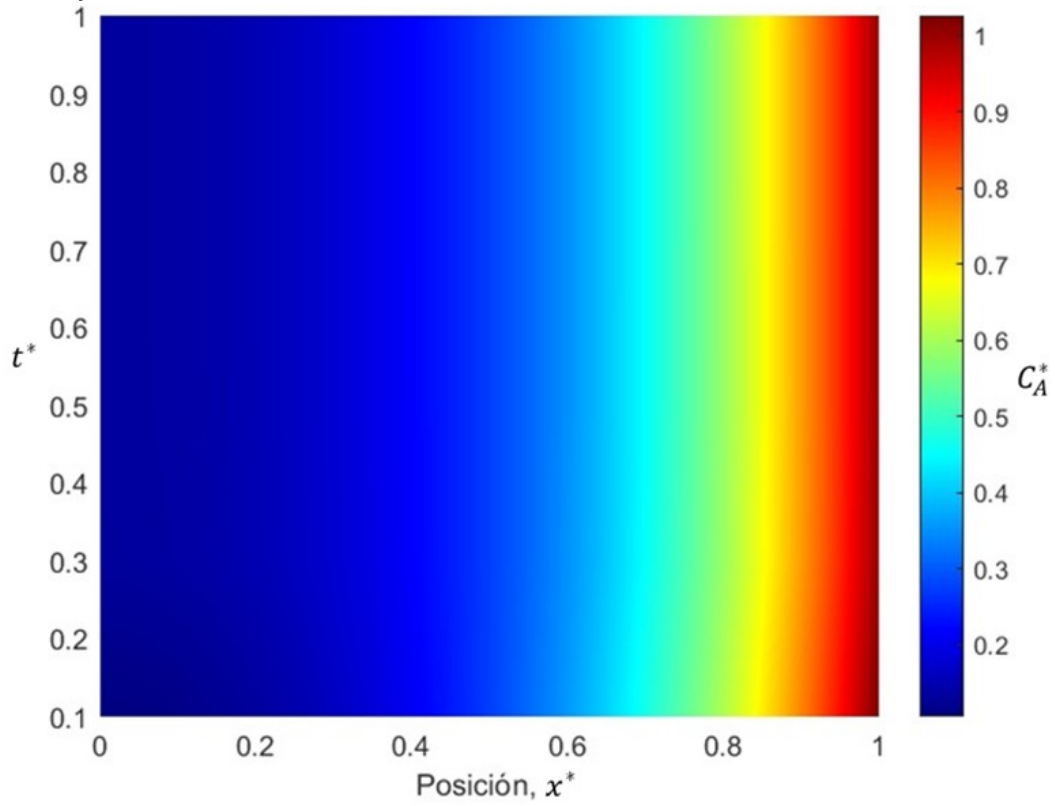


Figura 3.32: Gráfica de contorno de la distribución de la concentración en el espacio y tiempo, $\varepsilon_\beta = 0.5$, D_{ef} máximo $\phi = 10$

Como se observa en la Figura 3.31, la mayor conversión se logra cerca de la entrada del catalizador donde la concentración decrece por completo antes de llegar a la mitad del trayecto en $x^* = 0.75$. En contraste en la Fig. 3.32, se observa una mayor distribución de concentración donde la reacción ocurre en una región más amplia de medio poroso $x^* = 0.65$. Es oportuno mencionar que la difusividad efectiva aun considerando un solo valor de velocidad de reacción, tiene un efecto en el rendimiento de la reacción, que depende de las características de microestructura del material. Cabe señalar que el proceso para este valor de coeficiente de reacción alcanza el estado estacionario a tiempos cortos por lo que el proceso esencialmente se aproxima al comportamiento estacionario nuevamente.

Por otra parte se analiza la distribución de concentración en el tiempo a lo largo de pellet catalítico, evaluando el valor mínimo vs valor máximo para una porosidad de 0.5, $\phi = 1$. En las Figuras 3.34-3.35, Se presentan las gráficas de contorno de perfil de concentración en función de la posición en el catalizador, evaluado a distintos tiempos adimensionales desde $t^* = 0$ a $t^* = 1$.

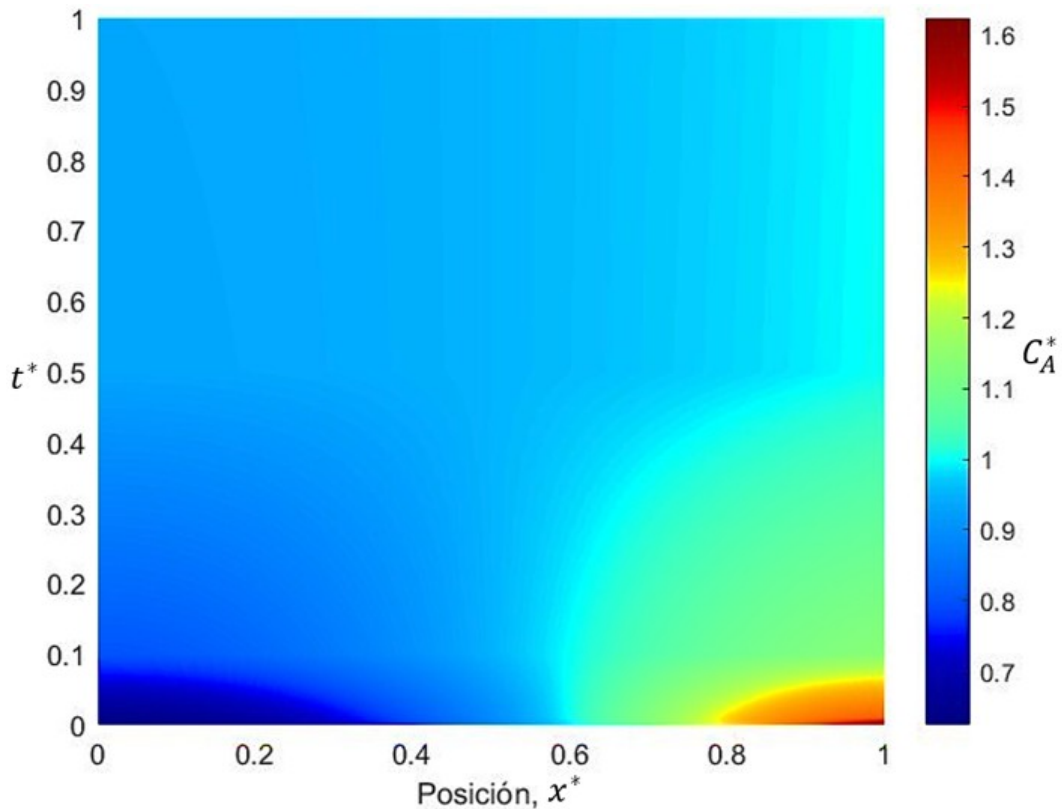


Figura 3.33: Gráfica de contorno de la distribución de la concentración en el espacio y tiempo, $\varepsilon_\beta = 0.5$, D_{ef} mínimo $\phi = 1$.

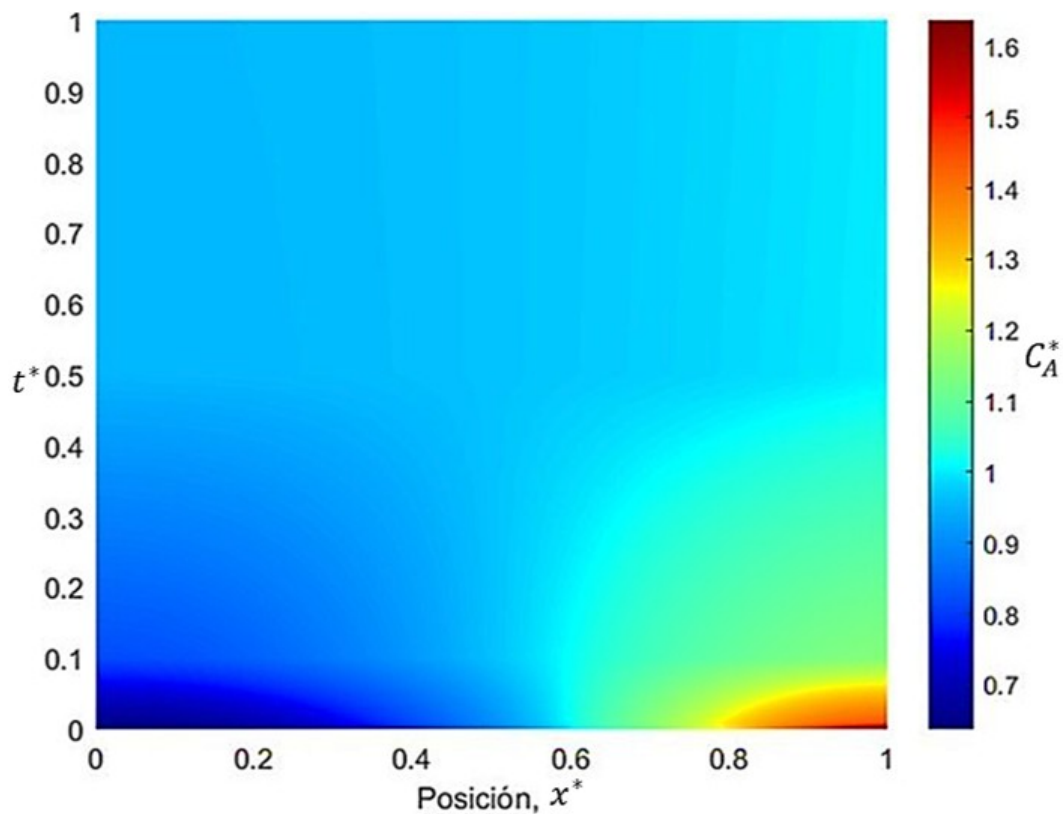


Figura 3.34: Gráfica de contorno de la distribución de la concentración en el espacio y tiempo, $\epsilon_\beta = 0.5$, D_{ef} máximo $\phi = 1$.

De acuerdo a la Figura 3.33, la mayor actividad se observa cerca de la frontera superior con un decaimiento de concentración de reactivo A que se extiende en todo el rango de tiempo visualizando la mayor conversión al inicio del proceso. Mientras que la Figura 3.34 muestra un comportamiento similar a la Figura 3.33 que corresponde al valor de difusividad efectiva mínimo desde tiempo adimensional de $t^* = 0$ a $t^* = 0.5$. A partir de este tiempo la concentración es constante en todo el espacio. En ambas gráficas de contorno se observa un decrecimiento rápido en el punto $x^* = 0.6$ en tiempos cortos, señalar que la mayor actividad ocurre en dicha zona, pero las variaciones de concentración son más suaves en este caso. El proceso alcanza el estado estacionario para $t^* \geq 0.5$ por lo que es esencialmente transitorio.

En conclusión, la difusividad efectiva permite la homogenización de sustancias en el sistema de medio poroso, esto tiene implicaciones en sistemas de difusión reacción dado que favorece el transporte a lo largo del sistema reactante y como resultado permite utilizar mayor espacio del catalizador, lo que repercute en un mejor diseño de material. Además, en la dinámica del proceso de difusión-reacción, la tasa de variación de concentración se mantiene constante para números de Thiele elevados $\phi = 10$. En contraste, para números de Thiele bajos $\phi = 1$, se observa una dependencia temporal. Esto implica una relación entre el tiempo característico del proceso con el modulo de Thiele Φ .

Capítulo 4

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha determinado el coeficiente de difusividad efectiva en la descripción de transporte de sustancias en medios porosos con microestructura heterogénea, a partir de planteamiento de dos problemas de valor a la frontera en términos de variables de cerradura con significado físico, derivados del cierre de la ecuación macroscópica de difusión a partir de escalamiento de las ecuaciones microscópicas aplicando el método de promedio volumétrico (VAM), así como del desarrollo de un modelo para calcular el coeficiente en términos de variables de concentración local mediante la solución de problema de difusión a partir de simulaciones a escala del poro (PSS). Los resultados demostraron que dos características principales de la microestructura origina puntos máximos y mínimos locales de concentración relacionadas con la asimetría en la distribución de fases: asimetría de traslación y de rotación. Como principal causa del transporte anisotrópico donde el coeficiente de difusividad efectiva no solo dependiente de la fracción volumétrica sino también depende de la orientación de transporte, donde geometrías con asimetría rotacional, principalmente, generan este efecto. Se encontró que el uso de condiciones periódicas en las fronteras de dominio de solución mediante un PCL no captura el efecto de microestructuras de medios porosos con estas características cuando se encuentra cerca de las fronteras, debido a que las condiciones periódicas suavizan el efecto de propagación de fluctuaciones espaciales generadas por la fuente. Sin embargo este efecto se suaviza espacialmente cuando se satisface una disparidad y restricción de escalas para valores de porosidad de $\varepsilon_\beta \geq 0.5$. En régimen estacionario, la tasa de flux es constante, por lo tanto, es independiente del tamaño de la muestra. Por otra parte, la solución de problema de difusión mediante PSS, ha mostrado resultados ligeramente más estables numéricamente, de acuerdo al criterio de convergencia. Bajo restricciones de escala esta expresión pertenece a la ecuación que domina el transporte a escala macroscópica.

Analizando los resultados, el transporte simétrico se pierde cuando las fases en el sistema varían espacialmente, esto se representa mediante medios porosos con distribución aleatoria de partículas solidas que pueden estar localizadas en cualquier parte de la celda unitaria. De acuerdo a los resultados de los posibles escenarios, el coeficiente de difusividad efectiva es una distribución de difusividades efectivas, esencialmente distribuciones asimétricas, lo que des carta el comportamiento Gaussiano tal como lo mencionan Autiault y col. (1995). El modelado

a partir de modelos estadísticos proporciona cierto grado de certidumbre del comportamiento de proceso en el sistema de estudio. De acuerdo a los resultados de la difusividad efectiva en función de la microestructura, el coeficiente de difusividad efectiva no es un solo valor sino un conjunto de valores, una distribución de difusividades efectivas. El análisis fundamentado en la distribución de difusividades efectivas proporciona certidumbre, al integrar la información del transporte desde la microescala. Para modelar, analizar y predecir la difusión en medios porosos. Esta integración permite una evaluación más precisa del transporte en la estructura compleja.

Un modelo teórico que no considera adecuadamente estas posibilidades puede reproducir resultados que no son representativas del sistema real, lo que puede explicar la discrepancia entre los modelos teóricos y las observaciones experimentales. En sistemas de difusión-reacción como en catalizadores heterogéneos porosos en reactores químicos un cálculo que parte de un valor promedio puede subestimar o sobrestimar las resistencias al transporte lo que puede implicar errores en la concentración en el sistema de estudio. Dado que la distribución de difusividades efectivas implica una distribución de concentraciones tanto en el espacio como en el tiempo. La difusividad efectiva cuantifica las resistencias al transporte en sistemas reactantes y describe la distribución espacial, ya que es una propiedad macroscópica que facilita la homogenización del flujo de sustancias en un medio poroso. Esto se aplica incluso cuando la velocidad de reacción es constante. Por lo tanto, un modelo teórico es adecuado si incorpora el coeficiente de medio efectivo correcto.

Finalmente, el coeficiente de difusividad efectiva proporciona una descripción de transporte de sustancias en sistemas de medios porosos que describe la tasa de cambio de concentración macroscópica, por lo que es pertinente considerar que en sistemas complejos la difusividad efectiva son valores denotados en un rango incluso para una misma fracción volumétrica (transporte anisotrópico), para representar el transporte en sistemas de varias fases, en procesos de reacción, separación y sistemas biológicos, a partir de la escala del continuo.

4.1. Perspectivas y trabajo a futuro

Los resultados obtenidos en esta investigación han demostrado que el método de promedio volumétrico a partir de un problema de cerradura captura eficazmente el efecto de la microestructura de medio poroso, así como un modelo desarrollado mediante la solución de problema de difusión local y su solución a partir de simulaciones a escala del poro, el cual proporciona una solución mas estable numéricamente. Ambas metodologías implementadas en este trabajo mostraron que la presencia de asimetría en la estructura de medio poroso tiene repercusiones en el transporte macroscópico. En sistemas reactantes el coeficiente de difusividad efectiva cuantifica las resistencias al transporte en la estructura de medio poroso (distribución espacial de fases), el cual esta intrínsecamente relacionado con las propiedades del medio como la fracción volumétrica y le microestructura. Por lo que se espera que este estudio y metodología propuesta

en este trabajo se implemente para estudiar los siguientes aspectos como trabajo a futuro:

- Extender el estudio a reacciones de orden n .
- Como se ha demostrado, ambas metodologías son apropiadas para el estudio de transporte en estructuras heterogéneas de medio poroso, por lo que se explorará su implementación en sistemas de múltiples fases.
- Se realizará el modelado de transporte para diseño de materiales poroso compuesto.

Se reconoce las limitantes que pueda presentar la exactitud de la solución numérica para calcular la difusividad efectiva, sin embargo el error al implementar el método de solución para las ecuaciones diferenciales de transporte a escala microscópica, son errores menores que no influirán en la predicción de la concentración promedio de estos sistemas, dado que se realizó un estudio riguroso y cuidadoso de convergencia para garantizar una mejor precisión en el cálculo de coeficiente efectivo que al implementar otros métodos de solución se prevé que la comparación presente ligeras diferencias, siempre y cuando el estudio de transporte cumplan con la suposición de escala del continuo. También se reconoce que la imposición de condiciones a la frontera para el problema de difusión en términos de concentración local puede incurrir en errores similares a los que se observan en los modelos de Maxwell y Rayleigh, para bajas porosidades.

Capítulo 5

APÉNDICE

5.1. Desarrollo de ecuaciones de difusión macroscópica

Aplicando el operador de promediado superficial ec.(2.3) en ec. (2.1.3)

$$\nabla \cdot \langle D_{A\beta} \nabla C_{A\beta} \rangle = 0 \quad \text{en} \quad V_\beta \quad (5.1)$$

Aplicando el teorema espacial de promediado ec.(3.8)

$$\nabla \cdot \langle D_{A\beta} \nabla C_{A\beta} \rangle + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(x)}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_{A\beta} \nabla C_{A\beta} |_{\mathbf{r}} dA = 0 \quad (5.2)$$

Sustituyendo la condición de frontera en la interfase ec.(2.1.4), al mismo tiempo aplicando de nuevo el operador de promediado espacial en el primer término de lado izquierdo de la igualdad, considerando que $D_{A\beta}$ es una cantidad constante en el volumen de promediado

$$\nabla \cdot [D_{A\beta} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle] + \frac{D_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(x)}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} C_{A\beta} |_{\mathbf{r}} dA = 0 \quad (5.3)$$

En términos de promedio intrínseco mediante la relación entre ambos tipos de promediado definido en ec.(2.5)

$$\nabla \cdot [D_{A\beta} \varepsilon_{\beta(x)} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + \frac{D_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(x)}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (C_{A\beta} |_{\mathbf{r}} - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta |_{\mathbf{x}}) dA = 0 \quad (5.4)$$

donde se considero el resultado al emplear el teorema de promediado espacial

$$\nabla \varepsilon_{\beta(x)} = -\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(x)}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} dA \quad (5.5)$$

en orden de eliminar la concentración puntual en la integral geométrica de ec.(5.4), se utiliza la descomposición espacial de Gray ec.(2.9), escribiendo el resultado en forma mas general

$$\nabla \cdot [(D_{A\beta} \varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + \frac{D_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{r}} - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{x}} + \widetilde{C}_{A\beta}|_{\mathbf{r}}) dA] = 0 \quad (5.6)$$

Nótese que la ecuación, contiene dos términos no locales que complican la solución del problema. Para que estos términos no aparezcan en la ecuación, se ha implementado la expansión en series de Taylor en el segundo término en ec. (5.6) en torno al centroide $\mathbf{x}$, truncando a partir del tercer término la serie

$$\langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\beta} = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\beta \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{x}} + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\beta \mathbf{y}_\beta : \nabla_{\mathbf{x}} \nabla_{\mathbf{x}} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (5.7)$$

Estimando el orden de magnitud de cada término

$$\begin{aligned} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{x}} &= O(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \\ \mathbf{y}_\beta \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{x}} &= O\left(\frac{r_o}{L} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta\right) \\ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\beta \mathbf{y}_\beta : \nabla_{\mathbf{x}} \nabla_{\mathbf{x}} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{x}} &= O\left(\frac{r_o^2}{L^2} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta\right) \end{aligned}$$

Considerando que el sistema de medio poroso satisface la siguiente disparidad de longitud de escalas

$$l_\beta^2 \ll r_o^2 \ll L^2 \quad (5.8)$$

Aquí, l_β es la longitud característica de poro, r_o , es el radio característico de volumen de promediado y L , es la longitud característica macroscópica.

Bajo este fundamento, la siguiente desigualdad es válida, de acuerdo a la disparidad de escalas

$$\frac{r_o}{L} \ll 1$$

Siendo consistente con ello, se puede prescindir de segundo y tercer término de la serie, con ello al mismo tiempo se demuestra la igualdad

$$\langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\beta} = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{x}} \quad (5.9)$$

Sustituyendo este resultado en ec. (3.19)

$$\nabla \cdot [(D_{A\beta} \varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + \frac{D_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \widetilde{C}_{A\beta}|_{\mathbf{r}} dA] = 0 \quad (5.10)$$

La ec. (5.10) se le conoce como modelo no cerrado, en el orden de cerrar el modelo, se plantea

el problema para conocer las desviaciones de la concentración, mediante la definición

$$\widetilde{C}_{A\beta}|_{\mathbf{r}} = C_A|_{\mathbf{r}} - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta|_{\mathbf{r}} \quad (5.11)$$

Como siguiente paso se divide la ec. (5.10) entre la porosidad y el resultado se resta a ec. (2.1.3)

$$\nabla \cdot (D_{A\beta} \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) - \frac{1}{\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})}} \nabla \varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \cdot D_{A\beta} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \frac{1}{\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})}} \nabla \cdot \left[\frac{D_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \widetilde{C}_{A\beta}|_{\mathbf{r}} dA \right] = 0 \quad (5.12)$$

Reduciendo términos mediante análisis de ordenes de magnitud, identificando el significado de cada termino

Término difusivo

$$\nabla \cdot (D_{A\beta} \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) = O \left(\frac{D_{A\beta} \widetilde{C}_{A\beta}}{l_\beta^2} \right) \quad (5.13)$$

Fuente difusiva

$$\frac{1}{\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})}} \nabla \varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \cdot D_{A\beta} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = O \left(\frac{D_{A\beta} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} L^2} \right) \quad (5.14)$$

Término no local

$$-\frac{1}{\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})}} \nabla \cdot \left[\frac{D_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \widetilde{C}_{A\beta}|_{\mathbf{r}} dA \right] = O \left(\frac{D_{A\beta} \widetilde{C}_{A\beta}}{\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} l_\beta L} \right) \quad (5.15)$$

Puesto que se cumple una disparidad de escala entre la longitud característica de poro y longitud característica macroscópica $l_\beta \ll L$, en base a la diferencia entra las longitudes características del sistema, la ec. (5.12) se reduce a lo siguiente

$$\nabla \cdot (D_{A\beta} \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) = 0 \quad (5.16)$$

en las condición de frontera ec. (2.1.4) se utiliza la separación espacial de Gray

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (D_{A\beta} \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (D_{A\beta} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \quad (5.17)$$

La condiciones de entrada y salida se reemplaza por condición periódica de desviaciones de concentración, esto es posible si se define el problema en una zona representativa del medio poroso

$$\widetilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \widetilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r}) \quad (5.18)$$

Dada la disparidad de escalas, el promedio de las desviaciones de la concentración es $\langle \widetilde{C}_{A\beta} \rangle^\beta$

$$\langle \widetilde{C}_{A\beta} \rangle^\beta = 0 \quad (5.19)$$

De modo que las ecs.(5.16) a (5.19), constituyen el problema para las desviaciones de la concentración

5.2. Deducción de la solución para las desviaciones de la concentración

La deducción de ec. (2.2.5) se obtiene a partir de planteamiento de problema para las desviaciones de concentración, debido a que contiene un término no homogéneo es conveniente plantear a su vez su problema análogo en término de funciones de Green (Wood B., Valdes Parada, F., 2013)

$$\nabla \cdot (D_{A\beta} \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) = 0 \quad (5.20)$$

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (D_{A\beta} \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (D_{A\beta} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \quad (5.21)$$

problema en término de funciones de Green

$$\nabla^2 G = 0 \quad (5.22)$$

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla G = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \quad (5.23)$$

$$G(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = G(\mathbf{r}) \quad (5.24)$$

$$\langle G \rangle^\beta = 0 \quad (5.25)$$

ambas funciones pueden relacionarse mediante la segunda identidad de Green

$$\int_{\mathcal{V}} (\phi \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \phi) dV = \int_{\mathcal{A}} n \cdot (\phi \nabla \psi - \psi \nabla \phi) dA \quad (5.26)$$

sustituyendo las funciones $G, \widetilde{C}_{A\beta}$ en la segunda identidad de Green

$$\int_{\mathcal{V}} (\widetilde{C}_{A\beta} \nabla^2 G - G \nabla^2 \widetilde{C}_{A\beta}) dV = \int_{\mathcal{A}} n \cdot (\widetilde{C}_{A\beta} \nabla G - G \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) dA \quad (5.27)$$

Sustituyendo las ecs. (5.20), (5.22), junto con las condiciones de frontera ecs. (5.23), (5.21) en ec. (5.27)

$$\int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}(\mathbf{x})} [\widetilde{C}_{A\beta} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) - \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (G \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] dA = 0 \quad (5.28)$$

Realizando las operaciones de integración correspondientes, se obtiene la solución en términos

de funciones de green y termino fuente

$$\widetilde{C}_{A\beta} = \left[\int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(x)}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} G(x, x_0) dA(x_0) \right] \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (5.29)$$

donde se utilizo la propiedad de Delta de Dirac, junto con la propiedad de simetría de la función de Green

$$\int_{\mathcal{A}} \delta(x, x_0) dA = 1 \quad (5.30)$$

El término integral en ec.(5.28), puede definirse en términos de una variable de cerradura local como

$$\mathbf{b}_\beta = \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(x)}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} G(x, x_0) dA(x_0) \quad (5.31)$$

Donde $\mathbf{b}_\beta$ es una variable de cerradura, la cual tiene influencia en la región de tamaño l_β . De esta forma, es práctico escribir la ec. (5.29) en términos de la variable de cerradura

$$\widetilde{C}_{A\beta} = \mathbf{b}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (5.32)$$

justificando de esta manera la solución para las desviaciones de la concentración en ec. (2.2.5)

5.3. Desarrollo de la solución de difusión y reacción heterogénea.

- Coordenadas cartesianas.

$$\frac{d}{dx^*} \left(\frac{dC_A^*}{dx^*} \right) - \Phi^2 C_A = 0 \quad (5.33)$$

$$x^* = 0 \quad C_A^* = 1 \quad (5.34)$$

$$x^* = 1 \quad \frac{dC_A^*}{dx^*} = 0 \quad (5.35)$$

La solución formal a la ec. (5.33) es

$$C_A^* = A \sinh(\Phi x^*) + B \cosh(\Phi x^*) \quad (5.36)$$

Las constantes A y B se conocen a partir de utilizar las C.F. ecs. (5.34) y (5.35). Utilizando la primera condición de frontera se encuentra la constante B=1. Derivando la ecuación y

utilizando la C.F ec. (5.35) se obtiene el valor de la constante A

$$A = -\frac{\sinh(\Phi)}{\cosh(\Phi)} \quad (5.37)$$

Sustituyendo A y B en ec. (5.36)

$$C_A^* = \frac{\cosh(\Phi x^*)\cosh(\Phi) - \sinh(\Phi x^*)\sinh(\Phi)}{\cosh(\Phi)} \quad (5.38)$$

Mediante la definición de Cosh ec. (5.40), la ec. (5.38) puede reducirse en un término compacto

$$C_A^* = \frac{\cosh[\Phi(x^* - 1)]}{\cosh(\Phi)} \quad (5.39)$$

$$\cosh(x \pm y) = \cosh(x)\cosh(y) \pm \sinh(x)\sinh(y) \quad (5.40)$$

Integrando la solución encontrada en la definición del factor de efectividad

$$\eta = \frac{\int_0^1 C_A^* dx^*}{\int_0^1 dx^*} \quad (5.41)$$

Cuya solución de la integral es:

$$\int_0^1 C_A^* dx^* = \int_0^1 \frac{\cosh[\Phi(x^* - 1)]}{\cosh(\Phi)} dx^* = \frac{\sinh(\Phi[x^* - 1])}{\Phi \cosh(\Phi)} \Big|_0^1 = \frac{\sinh(\Phi)}{\Phi \cosh(\Phi)} \quad (5.42)$$

$$\eta = \frac{\tanh(\Phi)}{\Phi} \quad (5.43)$$

• Coordenadas cilíndricas.

$$\frac{1}{x^*} \frac{d}{dx^*} \left(\frac{dC_A^*}{dx^*} \right) - \Phi^2 C_A = 0 \quad (5.44)$$

$$x^* = 1 \quad C_A^* = 1 \quad (5.45)$$

$$x^* = 0 \quad \frac{dC_A^*}{dx^*} = 0 \quad (5.46)$$

su solución se representa en funciones de Bessel modificada de primer y segundo tipo

$$C_A^* = AI_0(\Phi x^*) + BK_0(\Phi x^*) \quad (5.47)$$

aplicando la C.F ec. (5.46)

$$0 = AI_1(0) - BK_1(0) \quad (5.48)$$

donde se utilizó la formula de derivación de función de Bessel modificada de primer y segundo

tipo

$$\frac{dx^{-n}I_n(x)}{dx} = x^{-n}I_{n+1}(x) \quad \frac{dx^{-n}K_n(x)}{dx} = -x^{-n}K_{n+1}(x)$$

dado que la función de Bessel modificada tiende a tomar valores infinitos cuando

$$k_n(0) \rightarrow \infty, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad B = 0 \quad (5.49)$$

aplicando la C.F ec. (5.45)

$$1 = AI_0(\Phi x^*)$$

$$A = \frac{1}{I_0(\Phi x^*)}$$

Por lo tanto, al sustituir las constantes

$$C_A^* = \frac{I_0(\Phi x^*)}{I_0(\Phi)} \quad (5.50)$$

Encontrando el factor de efectividad a partir de sustituir este resultado y realizando las operaciones correspondientes

$$\eta = \frac{\int_0^1 C_A^* x^* dx^*}{\int_0^1 x^* dx^*} = \frac{2I_1(\Phi)}{\Phi I_0(\Phi)} \quad (5.51)$$

$$\int_0^1 C_A^* x^* dx^* = \int_0^1 \frac{I_0(\Phi x^*)}{I_0(\Phi)} x^* dx^* = \frac{I_1(\Phi)}{\Phi I_0}$$

$$\int_0^1 x^* dx^* = \frac{1}{2}$$

• Coordenadas esféricas.

$$\frac{1}{x^{*2}} \frac{d}{dx^*} \left(x^{*2} \frac{dC_A^*}{dx^*} \right) - \Phi^2 C_A^* \quad (5.52)$$

$$x^* = 0 \quad C_A^* = 0 \quad (5.53)$$

$$x^* = 1 \quad C_A^* = 1 \quad (5.54)$$

Su solución es

$$C_A^* = \frac{A}{x^*} \sinh(\Phi x^*) + \frac{B}{x^*} \cosh(\Phi x^*) \quad (5.55)$$

Encontrando las ctes. A y B aplicando las condiciones de frontera

$$0 = A \sinh(0) + B \cosh(0), \quad B = 0$$

$$1 = A \sinh(\Phi), \quad A = \frac{1}{\sinh(\Phi)}$$

de manera que la solución es

$$C_A^* = \frac{\sinh(\Phi x^*)}{x^* \sinh(\Phi)} \quad (5.56)$$

Determinando el factor de efectividad

$$\eta = \frac{\int_0^1 C_A^* x^{*2} dx^*}{\int_0^1 x^{*2} dx^*} = \frac{3}{\Phi} \left[\frac{1}{\tanh(\Phi)} - \frac{1}{\Phi} \right] \quad (5.57)$$

donde se integró por partes el termino en el numerador en ec. (5.57)

$$\begin{aligned} \int_0^1 C_A^* x^{*2} dx^* &= \int_0^1 \frac{\sinh(\Phi x^*)}{x^* \sinh(\Phi)} x^{*2} dx^* = \frac{1}{\Phi} \left[\frac{1}{\tanh(\Phi)} - \frac{1}{\Phi} \right] \\ \int_0^1 x^{*2} dx^* &= \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (5.58)$$

5.4. Difusión y reacción en el régimen transitorio

Difusión estado transitorio en la fase fluida.

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{A\beta} \nabla C_{A\beta}) = 0 \quad \text{en } V_\beta \quad (5.59)$$

Condición en la interfase

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (D_{A\beta} \nabla C_{A\beta}) = k C_A \quad \text{en } A_{\beta\sigma} \quad (5.60)$$

Aplicando el operador de promediado superficial en la ec. (5.59), junto con el teorema de promediado espacial

$$\frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot [(D_{A\beta} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle) + \frac{D_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} C_{A\beta} |_{\mathbf{r}} dA] \quad (5.61)$$

Sustituyendo la condición en interfase, separando la concentración local en su promedio y desviaciones, aplicando nuevamente el teorema de promediado espacial

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot [(D_{A\beta} \varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + \frac{D_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta |_{\mathbf{r}} - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta |_{\mathbf{x}} + \widetilde{C}_{A\beta} |_{\mathbf{r}}) dA] \\ &\quad - \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} k (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta |_{\mathbf{r}} + \widetilde{C}_{A\beta} |_{\mathbf{r}}) dA \end{aligned} \quad (5.62)$$

donde se ha utilizado la relación entre ambos tipos de promediado. Como se ha demostrado el promedio de la concentración es una propiedad macroscópica con esto se eliminan los términos en la primera integral geométrica, mientras que al aproximar el valor $k_{ef} \approx k$, debido a la

disparidad de escalas entre la longitud característica de partícula catalítica y la longitud de poro, se llega al siguiente modelo no cerrado

$$\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot [(D_{A\beta} \varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{D_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma(\mathbf{x})}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \widetilde{C}_{A\beta}|_{\mathbf{r}} dA] - k_{ef} a_v \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (5.63)$$

En el orden de cerrar la ecuación y plantear el problema para las desviaciones en términos de una variable de cerradura y termino fuente, se resta la ec. (5.63) a ec. (2.59), en base a la disparidad de escalas

$$\frac{\partial \widetilde{C}_{A\beta}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{A\beta} \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) \quad (5.64)$$

Es apropiado mencionar que el transporte macroscópico es transitorio, sin embargo, en la microescala este término es lo suficientemente pequeño dado que satisface la siguiente restricción de escala

$$t^* \gg \frac{l_\beta^2}{D_{A\beta}}$$

el cual se conoce como estado cuasi estacionario, indica que tiene que pasar una longitud de tiempo considerable para que se aprecie un cambio en la escala macroscópica.

Sustituyendo la solución para las desviaciones de la concentración en ec. (5.63), se obtiene finalmente la ecuación de transporte de difusión reacción transitorio

$$\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_{\beta(\mathbf{x})} \mathbf{D}_{eff}(\mathbf{x}) \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) - k_{ef} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (5.65)$$

5.4.1. Solución difusión reacción régimen transitorio

En el orden de generar condiciones de frontera homogéneas para resolver el problema Sturm-Liouville asociado por el método de separación de variables la solución general se compone de dos contribuciones: solución en estado estacionario y solución en estado transitorio.

$$C_A^*(x^*, t^*) = C_{As}^* + C_{At}^* \quad (5.66)$$

Para la solución en estado estacionario se plantea el siguiente problema

$$\frac{\partial^2 C_{As}^*}{\partial x^{*2}} - \Phi^2 C_{As}^* = 0 \quad (5.67)$$

C.F

$$x^* = 1 \quad C_{As}^* = 1 \quad (5.68)$$

$$x^* = 0 \quad \frac{\partial C_{As}^*}{\partial x^*} = 0 \quad (5.69)$$

solución formal

$$C_{As}^* = C_1 \cosh(\Phi x^*) + C_2 \sinh(\Phi x^*) \quad (5.70)$$

aplicando las condiciones a la frontera, Ecs (5.68) - (5.69), se encuentra el valor de las constantes C_1, C_2 , por lo tanto, la solución en estado estacionario es

$$C_{As}^* = \frac{\cosh(\Phi x^*)}{\cosh(\Phi)} \quad (5.71)$$

Problema en estado transitorio

$$\frac{\partial C_{At}^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C_{At}^*}{\partial x^{*2}} - \Phi^2 C_{At}^* \quad (5.72)$$

C.F

$$x^* = 1 \quad C_{At}^* = 0 \quad (5.73)$$

$$x^* = 0 \quad \frac{\partial C_{At}^*}{\partial x^*} = 0 \quad (5.74)$$

condición inicial

$$t^* = 0 \quad C_{At}^* = x^{*2} - C_{As}^* \quad (5.75)$$

Su solución se encuentra implementando el método de separación de variables

$$C_{At}^* = f(t^*)\mu(x^*) \quad (5.76)$$

sustituyendo en la Ec. (5.76), la solución para las funciones f, μ

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t^*} + \Phi^2 = \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^{*2}} = -\lambda_n^2 \quad (5.77)$$

$$f(t^*) = \exp[-(\lambda_n^2 + \Phi)t^*] \quad (5.78)$$

C.F

$$x^* = 1 \quad \mu = 0 \quad (5.79)$$

$$x^* = 0 \quad \frac{\partial \mu}{\partial x^*} = 0 \quad (5.80)$$

$$\mu(x^*) = C_3 \cos(\lambda_n x^*) + C_4 \sin(\lambda_n x^*) \quad (5.81)$$

Aplicando las condiciones de frontera se encuentra la solución

$$0 = \cos(\lambda_n) \quad (5.82)$$

$$C_{At}^* = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(n\pi x^*) \exp[-(\lambda_n^2 + \Phi)t^*] \quad (5.83)$$

Encontrando la constante A_n , aplicando la condición inicial

$$x^{*2} - C_{As}^* = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(n\pi x^*) \quad (5.84)$$

Multiplicando ambos lados por $\cos(n\pi x^*)$ e integrando en el dominio definido desde $x^* = 0$ a $x^* = 1$

$$A_n = \frac{\int_0^1 (x^{*2} - C_{As}^*) \cos(n\pi x^*) dx^*}{\int_0^1 \cos^2(n\pi x^*) dx^*} \quad (5.85)$$

Resolviendo las integrales

$$\int_0^1 x^{*2} \cos(n\pi x^*) dx^* = \frac{2(-1)^n}{(n\pi)^2} \quad (5.86)$$

$$\int_0^1 \frac{\cosh(\Phi x^*)}{\cosh(\Phi)} \cos(n\pi x^*) dx^* = \frac{(-1)^n \Phi \tanh(\Phi)}{\Phi^2 + (n\pi)^2} \quad (5.87)$$

$$\int_0^1 \cos^2(n\pi x^*) dx^* = \frac{1}{2} \quad (5.88)$$

Sustituyendo el resultado, la solución analítica al problema de difusión reacción en estado transitorio resulta ser

$$C_A^*(x^*, t^*) = \frac{\cosh(\Phi x^*)}{\cosh(\Phi)} + \sum_{n=1}^{\infty} 2 \left[\frac{2(-1)^n}{(n\pi)^2} - \frac{(-1)^n \Phi \tanh(\Phi)}{\Phi^2 + (n\pi)^2} \right] \cos(n\pi x^*) \exp[-(n^2 \pi^2 + \Phi) t^*] \quad (5.89)$$

5.5. Gráficas de distribución de difusividad efectiva

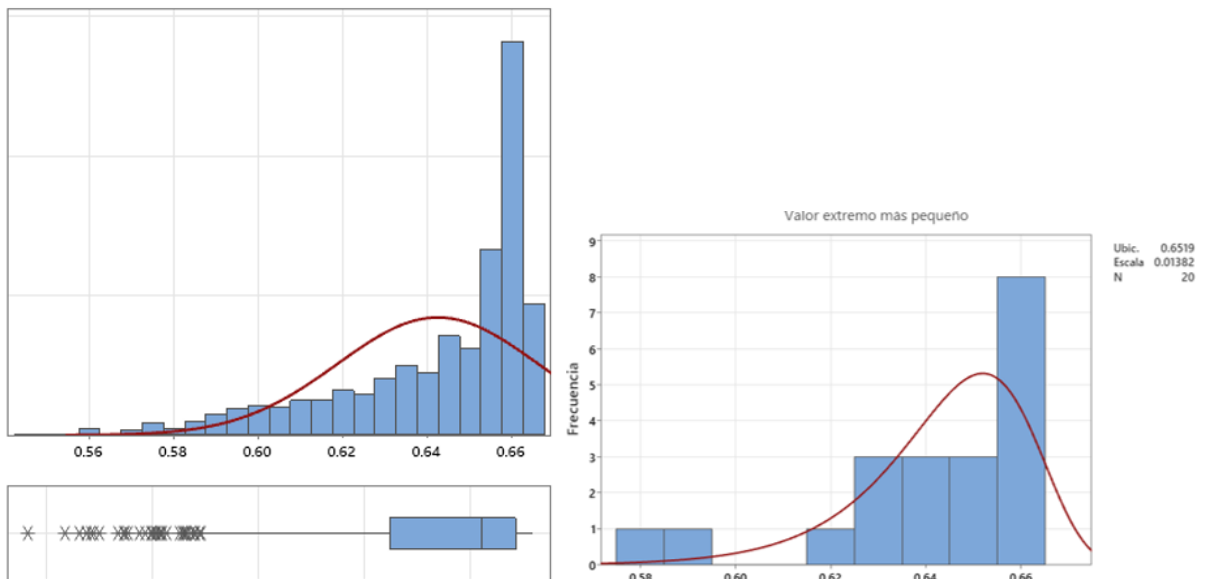


Figura 5.1: Gráfica de Histogramas de distribución D_{ef} $\varepsilon_\beta = 0.5$ / Distribución muestral, cilindros.

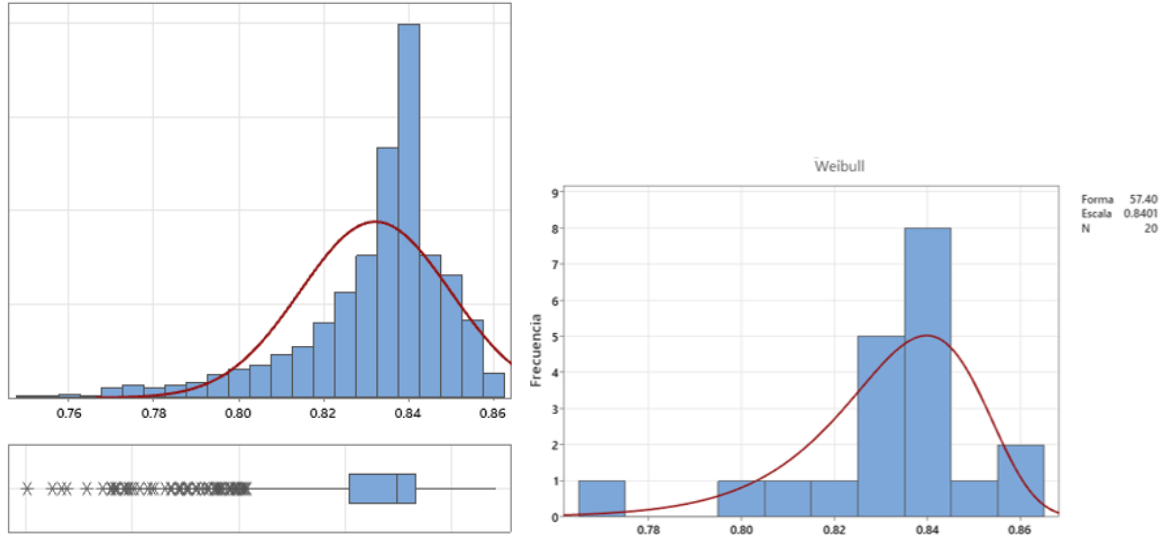


Figura 5.2: Gráfica de Histogramas de distribución $D_{ef} \epsilon_{\beta} = 0.8$ / Distribución muestral, cilindros.

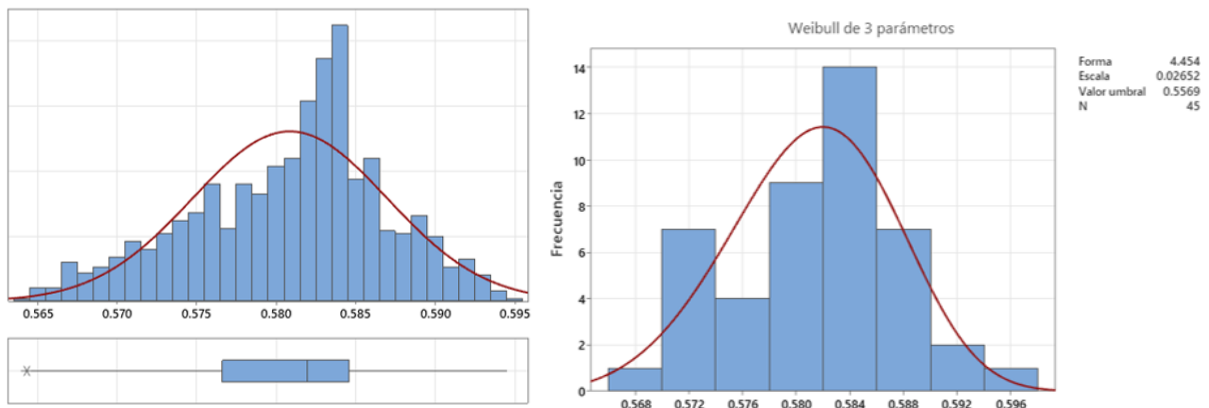


Figura 5.3: Gráfica de Histogramas de distribución $D_{ef} \epsilon_{\beta} = 0.3$ / Distribución muestral, Placas.

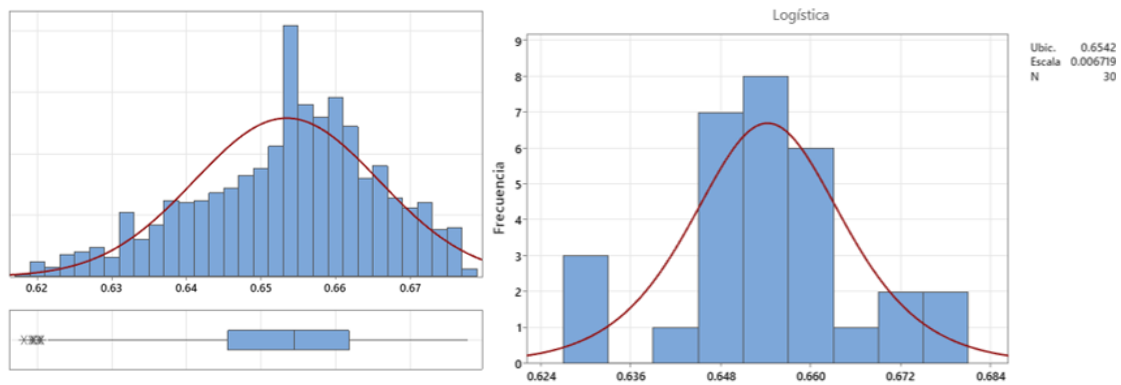


Figura 5.4: Gráfica de Histogramas de distribución $D_{ef} \epsilon_{\beta} = 0.5$ / Distribución muestral, Placas.

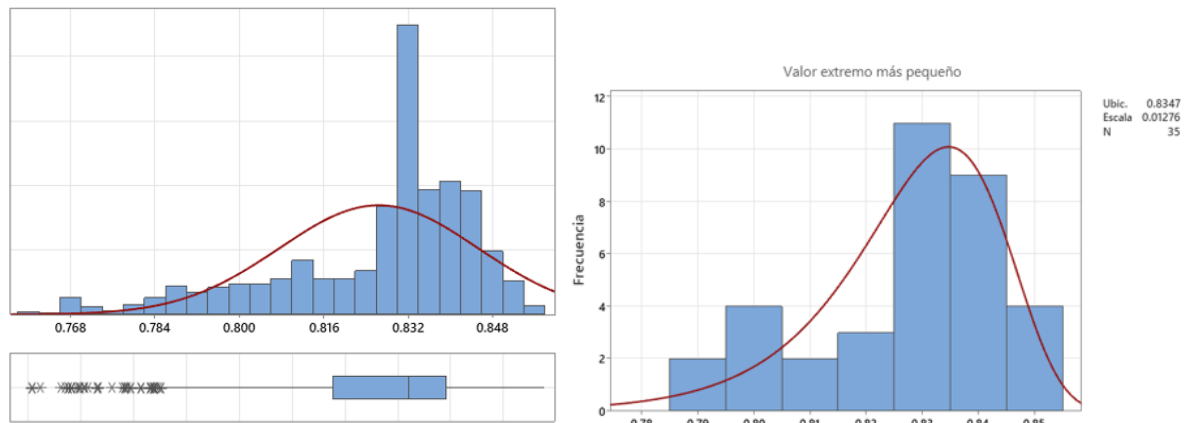


Figura 5.5: Gráfica de Histogramas de distribución $Def \epsilon_{\beta} = 0.8$ / Distribución muestral, Placas.

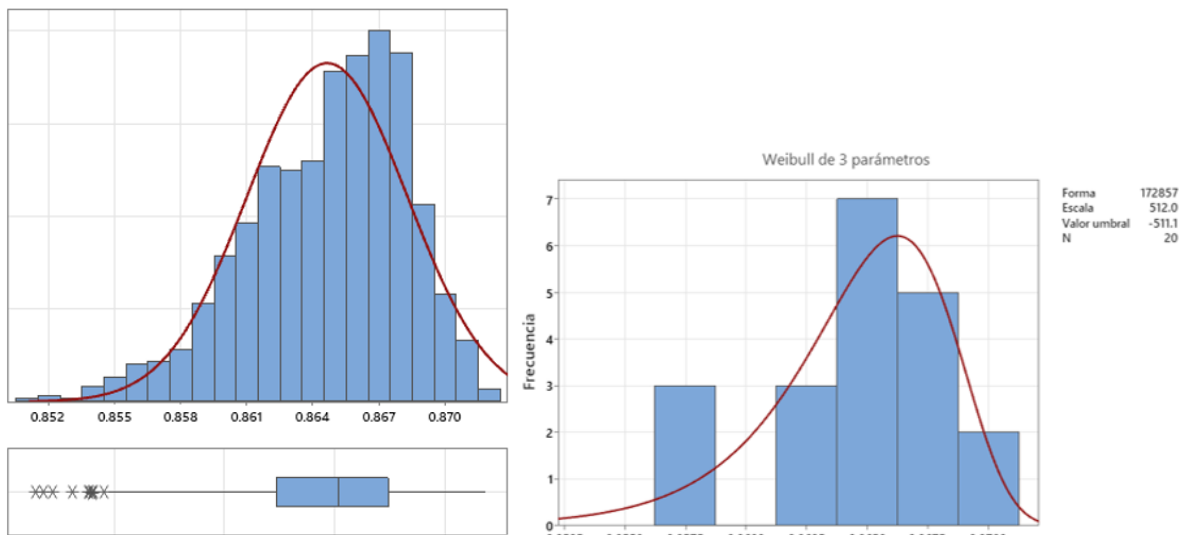


Figura 5.6: Gráfica de Histogramas de distribución $Def \epsilon_{\beta} = 0.7$ / Distribución muestral, esferas.

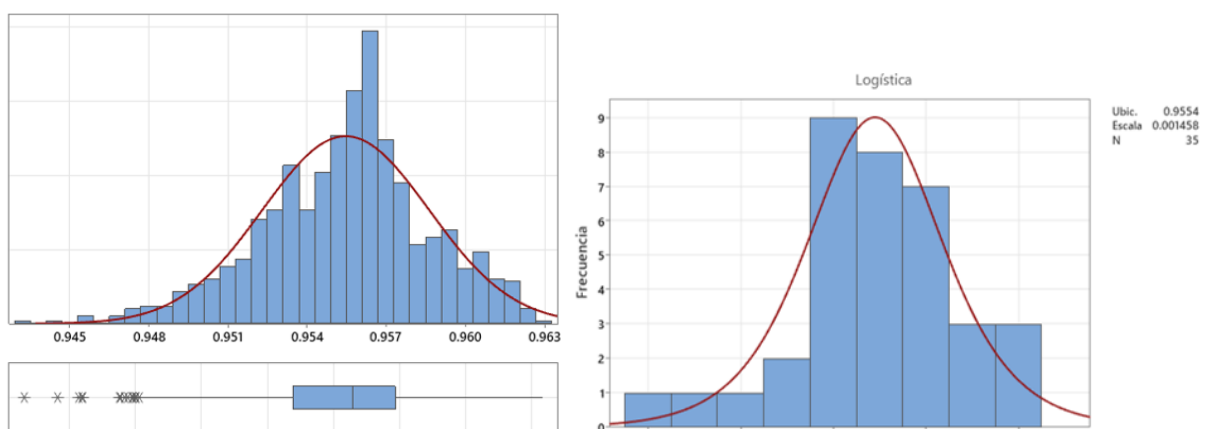


Figura 5.7: Gráfica de Histogramas de distribución $Def \epsilon_{\beta} = 0.9$ / Distribución muestral, esferas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ochoa, J. A., Stroeve, P., Whitaker, S. (1986). "Diffusion and reaction in cellular media". *Chemical Engineering Science*, 41(12), 2999–3013.
- [2] Sen, P. N. (2004). "Diffusion and tissue microstructure". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(44), S5213–S5220.
- [3] Wood, B. D. & Whitaker, S. (1998). "Diffusion and reaction in biofilms", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 53, (3), pp. 397–425.
- [4] Wood, B. D., Quintard, M. & Whitaker, S. (2000). "Jump conditions at non-uniform boundaries: the catalytic surface". *Chemical Engineering Science*, 55(22), 5231–5245.
- [5] Hlushkou, D., & Tallarek, U. (2018). "Analysis of microstructure–effective diffusivity relationships for the interparticle pore space in physically reconstructed packed beds". *Journal of Chromatography A*, 1581–1582, 173–179.
- [6] Guo, Y.G., Hu, J.-S., & Wan, L.J. (2008). "Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices". *Advanced Materials*, 20(15), 2878–2887.
- [7] Whitaker, S. (1999). "The Method of Volume Averaging". Springer Netherlands.
- [8] Wood, B. D. (2009). "The role of scaling laws in upscaling". *Advances in Water Resources*, 32(5):723–736.
- [9] Wood, B., Whitaker, S. (2000). "Multi-species diffusion and reaction in biofilms and cellular media". *Chem. Eng. Sci.* 55, 3397–3418.
- [10] Bear, J., (1972). "Dynamics of Fluids in Porous Media". Courier Corporation.
- [11] Kim, J. H., Ochoa, J. A. & Whitaker, S. (1987). "Diffusion in anisotropic porous media", *Transp. Porous Media*, vol. 2, n.º 4.
- [12] Torquato, S. (1991). "Random Heterogeneous Media: Microstructure and Improved Bounds on Effective Properties". *Applied Mechanics Reviews*, 44(2), 37.
- [13] García-Ochoa, F., & Santos, A. (1994). "Effective diffusivity under inert and reaction conditions". *Chemical Engineering Science*, 49(18), 3091–3102. doi:10.1016/0009-2509(94)e0124-9

- [14] Sanchez-Palencia, E. (1980). “Non-Homogeneous Media and Vibration Theory“. volume 127 of Lecture Notes in Physics. Springer Berlin Heidelberg.
- [15] Auriault, J.-L., Boutin, C., and Geindreau, C. (2009). “Homogenization of Coupled Phenomena in Heterogenous Media“. ISTE Wiley.
- [16] Gray, W. G. and Miller, C. T. (2014). “Introduction to the Thermodynamically Constrained Averaging Theory for Porous Medium Systems“. Springer International Publishing
- [17] Bensoussan, A., Lions, J.-L., Papanicolaou, G., & Caughey, T. K. (1979). “Asymptotic Analysis of Periodic Structures“. *Journal of Applied Mechanics*, 46(2), 477.
- [18] Allaire, G. (1992). “Homogenization and Two-Scale Convergence“. *SIAM Journal on Mathematical Analysis*, 23(6), 1482–1518.
- [19] Chang H. C. (1982). “Multi-scale analysis of effective transport in periodic heterogeneous media”, *Eng. Commun.*, vol. 15, n.º 1-4, pp. 83–91.
- [20] Ochoa, J. A., J. Del Rio Portilla, A. & Whitaker, S. (1993). “Bulk and surface diffusion in porous media: An application of the surface-averaging theorem”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 48, n.º 11, pp. 2061–2082.
- [21] Ochoa, J. A., Stroeve, P. & Whitaker, S. (1986). “Diffusion and reaction in cellular media”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, n.º 12, pp. 2999–3013.
- [22] Kim, J. H., Ochoa, J. A. & Whitaker, S. (1987). “Diffusion in anisotropic porous media”, *Transp. Porous Media*, vol. 2, n.º 4.
- [23] Ochoa, J. A., Stroeve, P. & Whitaker, S. (1994). “Diffusive transport in two-phase media: spatially periodic models and maxwell’s theory for isotropic and anisotropic systems”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, n.º 5, pp. 709–726.
- [24] Luévano Rivas O. A. “Predicción de Coeficientes Efectivos de Transporte en Medios Porosos de Microestructura de Complejidad Media”. Tesis de Maestría, Posgrado de Ing. Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-I. diciembre de 2010.
- [25] Wood, B. D. & Whitaker, S. (1998). “Diffusion and reaction in biofilms”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 53, n.º 3, pp. 397–425.
- [26] Ray, N., Rupp, A., Schulz, R. & Knabner, P. (2018). “Old and New Approaches Predicting the Diffusion in Porous Media”, *Transp. Porous Media*, vol. 124, n.º 3, pp. 803–824.
- [27] Brun, M., Bruny, C., Bertin, E., Coasne, B., Peyla, P. & Rafai, S. (2019). “Effective diffusivity of microswimmers in a crowded environment”. *The Journal of Chemical Physics*, 150(10), 104901.

- [28] Smith, G. (1985). “Numerical Solution of Partial Differential Equations”. OUP Oxford.
- [29] Solin (2005). “Finite Element Method”. John Wiley Sons.
- [30] Versteeg, H., Malalasekera, W. (2007). “An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method”, (2nd Edition). Pearson.
- [31] Al-Raoush, R., & Papadopoulos, A. (2010). “Representative elementary volume analysis of porous media using X-ray computed tomography”. Powder Technology, 200(1-2), 69–77. doi:10.1016/j.powtec.2010.02.011
- [32] Bourbatache, M.K., Millet, O. & Moyne, C. (2023). “Upscaling coupled heterogeneous diffusion reaction equations in porous media”. Acta Mech 234, 2293–2314.
- [33] Alvarez Ramírez, J., Nieves Mendoza, S. & González Trejo, J. (1996). “Calculation of the effective diffusivity of heterogeneous media using the lattice-Boltzmann method”. Physical Review E, 53(3), 2298–2303. doi:10.1103/physreve.53.2298
- [34] Riley, M. R., Muzzio, F. J., Buettner, H. M. & Reyes, S. C. (1995). “Diffusion in heterogeneous media: Application to immobilized cell systems”. AIChE Journal, 41(3), 691–700. doi:10.1002/aic.690410326
- [35] Buckingham, E.(1904). “Contributions to Our Knowledge of the Aeration of Soils“. vol. 25. U.S. Dept. of Agriculture, Bureau of Soils, Washington, D.C.
- [36] Marshall, T.(1959). “The diffusion of gases through porous media“. J. Soil Sci. 10(1), 79–82.
- [37] Penman, H.L.(1940). “Gas and vapor movements in soil, 1. The diffusion of vapors through porous solids“. A. Agric. Sci. 30, 437–463.
- [38] Millington, R.J.(1959). “Gas diffusion in porous media“. Science 130(3367), 100–102.
- [39] Wei, H., Zhao, S., Rong, Q., & Bao, H. (2018). “Predicting the effective thermal conductivities of composite materials and porous media by machine learning methods“. International Journal of Heat and Mass Transfer, 127, 908–916.
- [40] Wu, H., Fang, W. Z., Kang, Q., Tao, W. Q., & Qiao, R. (2019). “Predicting effective diffusivity of porous media from images by deep learning“. Scientific reports, 9(1), 20387.
- [41] Luévano-Rivas O.A., Quiroz-Ramírez J.J., Suarez-Toriello V.A., Huerta-Rosas B., Sánchez-Ramírez E. & Segovia-Hernández J.G. (2023). “Upscaling of mass and heat transport applied to reactive packing catalytic porous media“. Chemical Engineering Science, Volume 265, 118206. ISSN 0009-2509.

- [42] Valdés-Parada, Francisco J., Lasseux, Didier & Whitaker, Stephen (2017). "Diffusion and Heterogeneous Reaction in Porous Media: The Macroscale Model Revisited". *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 15, no. 6, pp. 20170151.
- [43] Álvarez-Ramírez, J., Ochoa-Tapia, J. A., & Valdés-Parada, F. J. (2005). "Dynamic Effectiveness Factor for Catalyst Particles". *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(21), 11058–11064.
- [44] Shaw, R. S., Packard, N., Schroter, M., & Swinney, H. L. (2007). "Geometry-induced asymmetric diffusion". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(23), 9580–9584.
- [45] Ochoa-Tapia, J. A. (1995). "El método del promedio volumétrico para el estudio de difusión en sistemas de varias componentes". *Revista Mexicana de Física*, 41(3), 451-470.
- [46] Wood, B., Valdés Parada, F.: Volume averaging: local and nonlocal closures using a Green's function approach. *Adv. Water Resour.* 51, 139–167 (2013).
- [47] Zhang, Y., Mostaghimi, P., & Armstrong, R. T. (2019). "Multiscale characterization of shale diffusivity using time-lapsed X-ray computed tomography and pore-level simulations". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 182, 106271.
- [48] Zamel, N., Li, X., Shen, J., (2009). Correlation for the effective gas diffusion coefficient in carbon paper diffusion media. *Energy Fuels* 23, 6070–6078.
- [49] Ozden, A., Shahgaldi, S., Li, X., & Hamdullahpur, F. (2019). "A review of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells—With a focus on characteristics, characterization techniques, materials and designs". *Progress in Energy and Combustion Science*, 74, 50–102. doi:10.1016/j.peccs.2019.05.002
- [50] Arif, M., Mahmoud, M., Zhang, Y., & Iglauer, S. (2021). "X-ray tomography imaging of shale microstructures: A review in the context of multiscale correlative imaging". *International journal of coal geology*, 233, 103641.
- [51] Ochoa, J.A. "Thesis, Diffusion and reaction in heterogeneous media", PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of California at Davis. 1989.
- [52] Valdés-Parada, F. J., Aguilar-Madera, C. G., & Álvarez-Ramírez, J. (2011). "On diffusion, dispersion and reaction in porous media". *Chemical Engineering Science*, 66(10), 2177–2190. doi:10.1016/j.ces.2011.02.016
- [53] Vázquez, M.-V., & Dagdug, L. (2010). "Numerical study assessing the applicability of the reduction to effective one-dimensional description of diffusion in a hemispherical shaped tube". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 165(17-18), 987–991.
- [54] Zaldívar, Felipe. (2012). "Introducción a la Teoría de Números". 1ra edición. Editorial Fondo de Cultura Económica. México.

- [55] Davit, Y., & Quintard, M. (2017). “Technical Notes on Volume Averaging in Porous Media I: How to Choose a Spatial Averaging Operator for Periodic and Quasiperiodic Structures“. *Transport in Porous Media*, 119(3), 555–584.
- [56] Maxwell, J.e. (1881). ”Treatise on Electricity and Magnetism”, Vol. I, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, reprinted by Dover, New York (1954).
- [57] Rayleigh, L. (1892). .On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium”. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 34(211), 481–502.
- [58] Quintard, M., Whitaker, S. (1994). “Transport in ordered and disordered porous media II: Generalized volume averaging“. *Transp Porous Med* 14, 179–206.
- [59] Auriault, J.L., Lewandowska, J. (1995). “Non-gaussian diffusion modeling in composite porous media by homogenization: Tail effect“. *Transp Porous Med* 21, 47–70.
- [60] Wakao, N., & Smith, J. M. (1964). “Diffusion and Reaction in Porous Catalysts“. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 3(2), 123–127.
- [61] Wnuczek, K., Podkościelna, B., Sobiesiak, M., Szajnecki, Ł., & Goliszek, M. (2020). ”Synthesis and Modification by Carbonization of Styrene–Ethylene Glycol Dimethacrylate–Lignin Sorbents and their Sorption of Acetylsalicylic Acid”. *Materials*, 13(7), 1761.
- [62] Valdés-Parada, F. J., Porter, M. L., Wood, B. D. (2010). ”The Role of Tortuosity in Upscaling”. *Transport in Porous Media*, 88(1), 1–30.

pdfpages



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00164

Matrícula: 2223803292

DIFUSIVIDAD EFECTIVA EN
MEDIOS POROSOS CON
MICROESTRUCTURA HETEROGÉNEA.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 13:00 horas del día 8 del mes de mayo del año 2025 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA
DR. OSCAR ABEL LUEVANO RIVAS
DR. OSCAR OVALLE ENCINIA

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:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: JUDITH MIRIAM MUÑOZ LEYVA

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

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



JUDITH MIRIAM MUÑOZ LEYVA
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

VOCAL

DR. OSCAR ABEL LUEVANO RIVAS

SECRETARIO

DR. OSCAR OVALLE ENCINIA