

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA.

CBI

**CALCULO DE DIFUSIVIDADES EFECTIVAS EN SISTEMAS  
HETEROGENEOS CON ESTRUCTURAS COMPLEJAS  
EMPLEANDO LA TECNICA DE AUTOMATA CELULAR TIPO  
LATTICE-BOLTZMANN.**



TRABAJO DE TESIS QUE PRESENTA PARA OBTENER EL GRADO  
DE MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA.

SALVADOR NIEVES MENDOZA

ASESOR Dr. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ

INVIerno 95

**RESUMEN**

La difusión en medios heterogéneos reactivos ó en sistemas de múltiples fases es un problema importante para ingenieros involucrados en los procesos de la industria química y en campos afines. Algunos de los problemas más comunes son las transformaciones químicas de especies, por ejemplo, en emulsiones, catalizadores porosos y el tratamiento de corrientes fluidas empleando lechos empacados, torres de burbujeo ó torres de platos. Como muchos de los sistemas físicos de interés práctico son más bien de naturaleza heterogénea que homogénea, los problemas no son exclusivos de la ingeniería química, en campos tales como la ingeniería bioquímica, fisiología, ingeniería civil, agricultura existen ejemplos físicos de difusión y reacción en sistemas de múltiples fases. Para el entendimiento de los fenómenos que ocurren en estos tipos de problemas son necesarios derivar modelos que puedan permitir el diseño y optimización de procesos químicos.

En esta tesis se emplea el método de autómatas celulares, el cual representa una técnica alternativa, como estructura teórica para estimar coeficientes de transporte efectivos en medios heterogéneos. Dado que este método ofrece algunas ventajas sobre métodos de solución tradicionales (esquemas de elemento finito, diferencias finitas, etc.). En este método no se requiere especificar la geometría del sistema de una manera muy rigurosa, la representación de la variable dependiente es muy clara y se especifica de acuerdo a un conjunto de reglas bien definidas, las restricciones (condiciones de fronteras complejas, sistemas de más de una fase, etc.) que deben ser cumplidas, de acuerdo al problema físico en estudio, surgen de una manera muy natural cuando se construye el modelo.

En el capítulo I se presenta una breve descripción del proceso de difusión en sistemas homogéneos y heterogéneos y del proceso del cual surge el fenómeno de difusión.

En el capítulo II se construye el modelo de autómatas celulares tipo lattice-Boltzmann para el problema de difusión en un medio heterogéneo, el cual está compuesto de dos fases (una fase fluida y una fase sólida).

En el capítulo III el modelo de autómatas celulares tipo lattice-Boltzmann construido es usado para estimar coeficientes de transporte efectivos en un medio heterogéneo de dos fases. También se presenta una comparación de resultados obtenidos de difusividades efectivas con las técnicas de Monte Carlo (Reyes, S. *et al.*, 1994), el método de promedio volumétrico (Kim *et al.*, 1987) y por una aproximación teórica deducida por Maxwell (1881).

En el capítulo IV se presentan las conclusiones del trabajo realizado y el tratamiento de posibles trabajos a futuro que pueden ser atacados por la técnica desarrollada en esta tesis.

**INDICE**

## RESUMEN

<b>1 INTRODUCCION</b>	1
1.1 PROCESO DE DIFUSION	3
1.2 SISTEMAS ISOTROPICOS	5
1.3 SISTEMAS ANISOTROPICOS	7
1.4 ANTECEDENTES	9
1.5 DEFINICION DEL PROBLEMA	19
1.6 OBJETIVOS	21
<b>2 AUTOMATA CELULAR</b>	
2.1 INTRODUCCION	23
2.2 DESCRIPCION GENERAL	24
2.3 AC TIPO LATTICE-GAS	26
2.4 AC TIPO LATTICE-BOLTZMANN	31
2.5 ESTRUCTURA DEL MODELO	34
2.5.1 A.C. TIPO L.B. PARA LA ECUACION DE DIFUSION	34
2.5.2 EL TERMINO DE COLISION	37
2.5.3 LA ECUACION MACROSCOPICA	39

## RESUMEN

<b>3 ANALISIS DE RESULTADOS</b>	44
3.1 INTRODUCCION	44
3.2 ESTRATEGIA NUMERICA	46
3.3 SIMULACIONES CON INCLUSIONES IMPERMEABLES	50
3.4 SIMULACIONES CON INCLUSIONES PERMEABLES	56
3.5 SIMULACIONES EN SISTEMAS PERIODICOS	60
3.5.1 INTRODUCCION	60
3.5.2 TEORIA	61
3.5.3 RESULTADOS	66
<b>4 CONCLUSIONES</b>	72
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	74

## 1 INTRODUCCION

La difusión en medios heterogéneos es un problema de interés en diseño de reactores químicos (Satterfield, 1970; Jackson, 1977; Luss, 1977) y en una gran variedad de operaciones de transferencia de masa (Cussler, 1984). El transporte de metano en lechos de carbón, la difusión de sustancias reactivas en catalizadores y el transporte de nutrientes en tejidos celulares son ejemplos donde la difusividad esta íntimamente involucrada en sistemas de naturaleza heterogénea. Bajo ciertas circunstancias el porcentaje de secado es controlado por la difusión de vapor de agua a través de un medio poroso (Whitaker, 1977) y cuando el secado involucra materiales biológicos, la estructura del medio puede ser muy compleja (Crapiste, 1986). A causa de la complejidad del proceso difusional que tiene lugar, por ejemplo, en medios porosos, existe una extensa literatura relacionada con ambas determinaciones, experimentales y teóricas, para estimar coeficientes de transporte efectivos. La complejidad consiste en la existencia simultánea de distintos regímenes de difusión (bulk, knudsen y difusión superficial) en sistemas dispersos que son difíciles de ser caracterizados (Dullien, 1979), por modelos teóricos. En sistemas reales la difusión tiene lugar en presencia de adsorción, reacción química, gradientes de temperatura y de transporte convectivo causado por un cambio en el número de moles asociados con reacción química, impuestos por gradientes de presión. Además, uno debe a veces tratar con cambios estructurales que ocurren durante el proceso (Gavalas y Kim, 1981; Bhatia y Perlmutter, 1983). Las aproximaciones teóricas son tan diversas como los problemas, donde se involucra éste fenómeno. estas incluyen, modelos de esferas aleatorias (Strieder y Aris, 1973), modelos de tubos capilares no uniformes (Foster y Butt, 1966), modelos de tubos capilares aleatorios (Johnson y Stewart, 1965; Gavalas y

Kim, 1981), Métodos estadísticos generales (Beran, 1968; Batchelor, 1974), teoría de medios efectivos (Webman, 1982), etc. El método empleado en la presente tesis esta basado en una importante clase de esquema numérico, denominado Autómata Celular. Este método representa una técnica alternativa de reciente interés para modelar procesos físicos de interés en ingeniería, tradicionalmente modelados por ecuaciones diferenciales parciales ó con técnicas numéricas tradicionales (diferencias finitas, elemento finito, etc.). El esquema esta basado en un tipo especial de Autómata Celular, llamado lattice-Boltzmann. Este método potencialmente puede ser capaz de implementar en su construcción complicados requerimientos (ser implementado en un sistema de dos ó tres dimensiones, manejar complicadas condiciones de frontera, implementar fácilmente interfaces sólido-fluido, fluido-fluido, manejar sistemas con más de una fase, etc.) que surgen comúnmente en sistemas físicos de interés en ingeniería química y en otros campos afines. En este trabajo se resuelve el problema de difusión en el régimen de difusión tipo "bulk", bajo condiciones de soluciones diluidas. Realizando las siguientes simplificaciones físicas, considerando que la presión y temperatura son constantes y que tampoco existe adsorción ni reacción química en la interface sólido-fluido. Bajo estas condiciones se pretende estimar valores de los coeficientes de difusividades efectivas en un medio heterogéneo (poroso o no poroso) en dos dimensiones con condiciones de fronteras complicadas. La estimación de los coeficientes de transporte de masa efectivos son calculados como una función de la geometría de la fracción inclusión (considerando fracciones inclusión permeables y no permeables) y de la porosidad del medio (para medios con distribuciones aleatorias ó sistemas espacialmente periódicos).

## 1.1 PROCESO DE DIFUSION

La difusión es el proceso por el cual la materia es transportada de una zona a otra dentro de un sistema, como un resultado de movimientos moleculares aleatorios. Esto es usualmente ilustrado por un experimento clásico (Figura 1). En un vaso cilíndrico su parte baja es llenada con una solución de yodo, por ejemplo, y una columna de agua es vertida cuidadosa y lentamente, así que no hay corrientes convectivas en el sistema. Primero la parte coloreada es separada de la clara por una frontera bien definida. Después de un cierto tiempo la solución entera aparece uniformemente coloreada. Existe evidentemente una transferencia de moléculas de yodo desde la parte inferior del vaso hacia la parte superior, que tuvo lugar en ausencia de corrientes convectivas. Por lo tanto se puede establecer que la solución de yodo se difundió en el agua como consecuencia de un gradiente de concentración que existía en el medio y del tiempo.

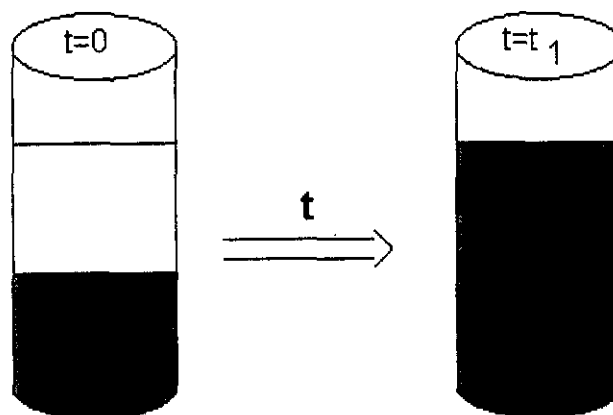


Figura 1. Proceso de Difusión



Las ideas modernas del concepto de difusión, son debidas principalmente a dos hombres. Thomas Graham y Adolf Fick. Graham mostró que la difusión en líquidos (trabajando con soluciones diluidas) fue mucho menor, del orden de un tiempo de mil, que la difusión en gases. Más importante aún, el concluyo de sus resultados obtenidos durante los años de 1828 a 1833 que el flux causado por difusión es proporcional a la diferencia de concentración de una substancia que se difunde. Por otro lado, el mayor aporte a la teoría de difusión surgió del trabajo de Fick, en su primer trabajo de difusión, Fick (1855a) codifico los experimentos de Graham, a través de teorías cualitativas, analogías casuales y experimentos cualitativos. La introducción de la idea básica de Fick es al menos casual. *La difusión de un material disuelto...es dejado completamente a la influencia básica de fuerzas moleculares para la misma ley...para el calor expandido en un conductor, la cual es aplicada para la expansión de la electricidad. En otras palabras, la difusión de un material puede ser descrito por las mismas bases matemáticas de la ley de Fourier, para la conducción del calor ó de la ley de Ohm, para la conducción de la electricidad. Estas analogías permanecen actualmente como una útil herramienta pedagógica.* Fick, apoyo sus resultados a nivel cualitativo con una variedad de argumentos basados en la teoría cinética. Aunque estos argumentos no son citados, ellos mostraron soportes físicos que pueden ser excepcionales en medicina hoy en día y en otros campos. Por ejemplo, Fick reconoció que la difusión es un proceso molecular dinámico. El entendió la diferencia entre un equilibrio real y un estado estacionario. Usando esta hipótesis básica, Fick desarrollo las leyes de difusión por medio de las analogías con el trabajo de Fourier. El definió un flux unidimensional como:

$$J_1 = A j_1 = -A D \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad \dots(1.1)$$

A es el área transversal donde ocurre la difusión,  $j_1$  es el flux por unidad de área,  $C_1$  es la concentración y Z es la distancia. Esta ecuación (1.1) es conocida como la primera

ley de la difusión de Fick. Donde la cantidad  $\mathcal{D}$  fue llamada la constante dependiente de la naturaleza de las sustancias, ó más conocida comúnmente como el coeficiente de difusión.

Fick también desarrollo la ecuación de conservación más general análoga a la ecuación de Fourier (de la conducción del calor):

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \mathcal{D} \left( \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} + \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial Z} \frac{\partial C_1}{\partial Z} \right) \quad \dots(1.2)$$

Cuando el área  $A$  es constante, esta es la ecuación básica unidimensional para la difusión en estado transiente, algunas veces llamada la segunda ley de Fick. Cuando Fick comparo sus cálculos (obtenidos de sus teorías matemáticas) con sus resultados experimentales, el encontró buen acuerdo. Estos resultados fueron la verificación inicial de la ley de Fick.

## 1.2 SISTEMAS ISOTROPICOS

Por un medio isotrópico se entiende aquel cuyas propiedades físicas son invariantes a la rotación en cualquier coordenada, es decir, la transferencia de la *substancia difundida en cualquier dirección es la misma*. La teoría matemática de la difusión en sistemas isotrópicos' esta basada en la hipótesis de que la tasa de transferencia de *substancia difundida a través de una sección de área unitaria, es proporcional al gradiente de concentración medido normal a la sección, por ejemplo:*

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \dots(1.3)$$

donde  $F$  es la tasa de transferencia de sección por unidad de área,  $C$  es la concentración de la substancia difundida,  $x$  es la coordenada espacial medida normal a la sección y  $D$  es el coeficiente de difusión. En algunos casos, como la difusión en soluciones diluidas,  $D$  puede ser razonablemente tomado como constante, mientras que en otros casos, por ejemplo, la difusión en polímeros, este coeficiente de transporte depende muy marcadamente de la concentración. Si  $F$ , la cantidad de material difundido y  $C$ , la concentración, ambos son expresados en términos de la misma unidad de cantidad, por ejemplo, en gramos, entonces esta claro que de la ecuación anterior (1.3), que  $D$  es independiente de esta unidad y tiene dimensiones de  $(\text{longitud})^2 (\text{tiempo})^{-1}$ . Por ejemplo,  $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ . El signo negativo de la ecuación (1.3), surge a causa de que la difusión ocurre en la dirección opuesta al del incremento en la concentración. Debe enfatizarse que el estado matemático de la ecuación anterior (1.3), es en general consistente solamente para medios isotrópicos. Cuyas estructuras y propiedades de difusión en la vecindad de cualquier punto son las mismas relativas a todas las direcciones. A causa de esta simetría, el flujo de la substancia difundida en cualquier punto es normal a lo largo de la superficie de concentración constante. Como se vera más adelante, esto no necesariamente es valido en un medio anisotrópico, donde las propiedades de la difusión dependen de la dirección en donde ellas sean medidas. Cabe mencionar que los sistemas de interés físico no pueden ser representados fácilmente como medios isotrópicos, por ejemplo, un sistema heterogéneo compuesto de dos fases.

### 1.3 SISTEMAS ANISOTROPICOS

En medios anisotrópicos las propiedades físicas tienen diferentes valores, por ejemplo, en sistemas heterogéneos. Algunos ejemplos de materiales en la cual ocurre este proceso, se encuentran los cristales, fibras textiles y películas de polímeros, en donde las moléculas tienen una dirección preferencial de orientación. El proceso de extrusión quizás sea la causa de anisotropía en pastillas de catalizadores (Satterfield, 1970) y los resultados experimentales de Currie (1960) sugieren que cualquier catalizador a base de caolín puede exhibir un comportamiento anisotrópico. Minerales naturales tales como el barro, piedras de arena tienden a tener efectos anisotrópicos (Muskat, 1949), como casi todos los sistemas celulares también. La madera es un ejemplo clásico de un material orgánico anisotrópico, esto es de consecuencias importantes en el proceso de secado (Spolek y Plumb, 1980). Como se estableció anteriormente para medios isotrópicos, la dirección de flujo de la substancia difundida en cualquier punto es normal a la superficie de concentración constante. Esto significa que la ecuación (1.3) descrita para sistemas isotrópicos, debe ser reemplazada en general por las siguientes suposiciones, cuando se considere un sistema anisotrópico:

$$\left. \begin{aligned} -F_x &= D_{11} \frac{\partial C}{\partial x} + D_{12} \frac{\partial C}{\partial y} + D_{13} \frac{\partial C}{\partial z} \\ -F_y &= D_{21} \frac{\partial C}{\partial x} + D_{22} \frac{\partial C}{\partial y} + D_{23} \frac{\partial C}{\partial z} \\ -F_z &= D_{31} \frac{\partial C}{\partial x} + D_{32} \frac{\partial C}{\partial y} + D_{33} \frac{\partial C}{\partial z} \end{aligned} \right\} \dots(1.4)$$

Así  $F_x$ , por ejemplo, no solamente depende de  $\frac{\partial C}{\partial x}$  sino que también depende de  $\frac{\partial C}{\partial y}$  y

$\frac{\partial C}{\partial z}$ . La  $D_s$  tiene el significado que  $D_{13} \frac{\partial C}{\partial z}$  es la contribución a la tasa de transferencia en la dirección x, debido a la componente del gradiente de concentración en la dirección z. Por lo tanto, sustituyendo la ecuación (1.4) en la ecuación (1.2), se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} = & D_{11} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_{33} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \\ & (D_{23} + D_{32}) \frac{\partial^2 C}{\partial y \partial z} + (D_{31} + D_{13}) \frac{\partial^2 C}{\partial z \partial x} + (D_{12} + D_{21}) \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial y} \end{aligned} \quad \dots(1.5)$$

Por otro lado, realizando una transformación a coordenadas rectangulares, y eligiendo un valor arbitrario de  $D$  resulta de la ecuación (1.5):

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2} \right) \quad \dots(1.6)$$

Esta última ecuación tiene la forma de la ecuación (1.2) para medios isotrópicos, por lo tanto, ciertos problemas en medios anisotrópicos puede ser reducido a problemas correspondientes en medios isotrópicos.

## 1.4 ANTECEDENTES

En las ecuaciones de transporte que describen el fenómeno de difusión, la estimación de los coeficientes de difusión muchas veces son difíciles de ser obtenidos de manera directa, además, estos dependen de la naturaleza intrínseca del sistema en estudio, por lo tanto su extrapolación a otras condiciones es sumamente difícil. Por ejemplo, en sistemas heterogéneos con estructura porosa, donde el término de difusión es importante, la estructura del poro comúnmente es modelada como un paquete de tubos capilares de forma cilíndrica de diferentes diámetros pero de igual longitud. Este tipo de modelos no incluyen efectos de bifurcación de poros, sin salidas y fluctuaciones en el tamaño de poro. Como resultado, el empleo de este tipo de modelos requiere factores de tortuosidad empíricos que incorporen no solamente la geometría intrínseca de la estructura del poro, sino también correcciones para las inadecuaciones inherentes de los modelos respectivos. Estimaciones a priori de difusividades efectivas en sistemas porosos requiere el conocimiento de importantes descripciones detalladas de la geometría y de propiedades topológicas, tal como fluctuaciones locales en el tamaño del poro, forma y conectividad de los mismos, que no pueden ser medidas directamente con las técnicas de caracterización disponibles. La expresión para la difusividad efectiva para este tipo de modelos está representada por:

$$\frac{D_e}{D_g} = \frac{1 - \phi_c}{\tau^2} \quad \dots(1.7)$$

donde  $\phi_c$  es la fracción volumen del material sólido y  $\tau$  representa la tortuosidad, definida como el porcentaje de la longitud real de poro a la longitud de un poro hipotético recto. Varias expresiones relacionan la tortuosidad con la porosidad (Akanni, 19879). No obstante, la tortuosidad de diferentes medios varía dentro de un gran rango

y ninguna de estas ecuaciones es de validez general. Bastantes modelos para diferentes estructuras en medios heterogéneos consideran al material involucrado como una colección de obstáculos al proceso de difusión, consistiendo empíricamente de esferas o cilindros. J. C. Maxwell (1881) inicio el estudio teórico de procesos de transferencia en sistemas de varios componentes con su investigación en la conducción de la corriente eléctrica. Lord Rayleigh (1892) considero la conducción de calor en un medio arreglado en forma rectangular con obstrucciones en forma de cilindros. Escribiendo el potencial interno y externo en un cilindro en una serie de cosenos y empleando el teorema de Green, el dedujo una ecuación que relaciona la conductividad calorífica del medio con la fracción volumen del cilindro a aquella que rodea el medio. La ecuación diferencial que describe la conducción de calor en sólidos es análoga a la ecuación diferencial para la contra-difusión equimolar de gases. Para fracciones inclusión (fase sólida del sistema heterogéneo) en forma de cilindros que no son conductivos, la condición frontera en la superficie del cilindro establece que no hay flux de calor dentro o fuera del cilindro. Análogamente, en el proceso de difusión alrededor de cilindros impermeables no hay flux de la especie difundida dentro o fuera de los cilindros. Como ambas ecuaciones diferenciales y las condiciones de frontera en la superficie son análogas en los dos casos, los resultados de Lord Rayleigh para la conducción de calor alrededor de cilindros no conductivos pueden directamente ser aplicadas a la difusión de gases alrededor de cilindros impermeables (no porosos). La cual se representa por la siguiente expresión:

$$\frac{D_e}{D_g} = 1 - \frac{2\phi}{1 + \phi + 0.3054\phi^4} \approx \frac{1 - \phi}{1 + \phi} \quad \dots(1.8)$$

El método deducido por Lord Rayleigh ha permitido calcular propiedades de transporte en un medio conteniendo cilindros impermeables arreglados en forma cuadrada y hexagonal (Perrins et al, 1979).

En la literatura se encuentran expresiones empíricas que han sido desarrolladas para estimar difusividades efectivas, que pueden ser aplicadas a diferentes sistemas (medios porosos, sistemas celulares, etc.). A continuación se resumen algunos de estos modelos.

1). **Modelo de esperas impermeables suspendidas.** Este modelo es representado por la ecuación.

$$\frac{D_e}{D_o} = \frac{1 - \phi_c}{1 + \left(\frac{\phi_c}{2}\right)} \quad \dots(1.9)$$

donde  $\phi_c$  representa la porosidad del medio continuo. El origen de esta ecuación fue derivado por Maxwell para la conductividad eléctrica de una dispersión diluida aleatoria de esferas no conductivas en un medio conductivo.

2). **Modelo de esferas permeables suspendidas.** Si las esferas suspendidas son permeables, esta representa una forma más completa de la ecuación anterior que puede ser derivada de la siguiente forma:

$$\frac{D_e}{D_o} = \frac{\frac{1}{D_c} + \frac{1}{D_o} - 2\phi_c \left(\frac{1}{D_c} - \frac{1}{D_o}\right)}{\frac{1}{D_c} + \frac{1}{D_o} + \phi_c \left(\frac{1}{D_c} - \frac{1}{D_o}\right)} \quad \dots(1.10)$$

donde  $D_c$  representa la difusividad de la fase inclusión (esferas). La predicción de valores para  $D_c$  representa un tópico complicado y difícil de estimar en forma experimental ó teórica. En una investigación en un medio de fermentación, Ho y Ju



(1988) encontraron que,  $0.20 < D_c/D_{aq} < 0.30$ , donde  $D_{aq}$  representa la difusividad del medio continuo (solución acuosa). Esta ecuación también ha sido usada para correlacionar coeficientes de difusión experimentales en gels y suspensiones (Libicki, Salmon, Robertson, 1988).

3). **Modelo de exclusión.** Donde  $D_c$  es tomado como cero, por lo tanto, solamente permanece el término de la fracción volumen disponible para el flux difusivo. Este representa un efecto de exclusión, es decir cuando el efecto de obstrucción no es apreciable (se tiene un medio altamente poroso), resultando:

$$\frac{D_c}{D_o} = 1 - \phi_c \quad \dots(1.11)$$

Esta ecuación ha sido usada por Axelsson y Persson (1988) para correlacionar coeficientes de difusión experimentales en biorreactores con enzimas inmovilizadas.

4). **Modelos capilares.** Una aproximación común para la predicción de propiedades de transporte efectivas para sólidos porosos es encontrar expresiones del factor de tortuosidad de la ecuación:

$$\frac{D_c}{D_o} = \frac{\varepsilon}{\tau} \quad \dots(1.12)$$

donde  $\varepsilon$  representa la porosidad del medio y  $\tau$  es el término de tortuosidad. El concepto de tortuosidad surgió del trabajo de Kozeny, quien describió al sólido poroso como tubos capilares uniformes. Wakao y Smith extendieron este modelo capilar a un modelo de macro y micro poro. Cuando este modelo es adaptado a gels conteniendo células, las células constituyen la fase sólida impermeable del medio, por ejemplo,  $D_c = 0$ ,

recuperando la ecuación del modelo de exclusión.

$$\frac{D_e}{D_o} = (1 - \phi_c)^2 \quad \dots(1.13)$$

Por otro lado, en la literatura existen diversas técnicas experimentales para poder medir coeficientes de difusividades efectivas en medios heterogéneos. Las técnicas más usadas son.

a).- **La técnica diafragma de celda de Stokes.** Esta consiste de dos compartimentos separados por una delgada placa de vidrio ó por una membrana porosa (Stokes, 1950; Mills *et al.*, 1968; Choy *et al.*, 1974). Inicialmente los dos compartimentos son llenados con soluciones de diferente concentración. Luego los dos compartimentos son puestos en contacto y después de un cierto tiempo las concentraciones de ambas soluciones son medidas. El coeficiente de difusión es calculado con la siguiente expresión:

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{\beta t} \ln \left[ \frac{(C_{1,\text{fondo}} - C_{1,\text{cima}})_{\text{inicial}}}{(C_{1,\text{fondo}} - C_{1,\text{cima}})_{\text{al tiempo } t}} \right]$$

donde  $\beta$  (en  $\text{cm}^2$ ) es una constante.

b).- **Técnica de Acoplado Infinito.** Este tipo de geometría experimental, la cual esta limitada a sólidos, consiste de dos barras sólidas de diferente composición (Matano, 1933; Reed-Hill, 1973). Para comenzar un experimento, las dos barras son ensambladas y elevadas a la temperatura donde se realiza el experimento. Después de un cierto tiempo, las barras son separadas y la composición es medida como una función de la posición. El perfil de concentración medido es ajustado numéricamente usando mínimos cuadrados para encontrar luego el coeficiente de difusión.

c).- **Método de Dispersión de Taylor.** Esta técnica, la cual es valida para gases y líquidos, emplea un tubo largo que es llenado con un solvente de concentración conocida. Un pulso de soluto es inyectado cerca de un lado del tubo, cuando este llega al otro lado su forma es medida con un refractometro diferencial. El perfil de concentración encontrado en este aparato está relacionado con la siguiente expresión:

$$C_1 = \frac{M}{\pi R_0^2} \frac{e^{-z^2/4Et}}{\sqrt{4\pi Et}}$$

donde M es la cantidad de soluto inyectado,  $R_0$  representa el radio del tubo,  $v^0$  es la velocidad promedio del solvente y E es un coeficiente de dispersión dado por:

$$E = \frac{(v^0 R_0)^2}{48D}$$

Dado que el índice de refracción varía linealmente con la concentración, por lo tanto, conociendo el perfil del índice de refracción, este puede ser usado para encontrar el perfil de concentración y después el coeficiente de difusión.

d).- **Método Capilar.** Esta técnica es adecuada para mediciones con trazadores radioactivos (Dunlop *et al.*, 1972). Este método usa una pequeña celda de difusión hecha de tubos capilares de boro, quizás de 3 cm de largo por 0.05 cm de diámetro. Un extremo de la celda es sellado. Después la celda es llenada con una solución de concentración conocida, luego el extremo abierto es puesto en contacto con una solución de concentración conocida. La transferencia de la substancia difundida se lleva a cabo durante un cierto tiempo, después del cual, la celda es dividida en pequeñas secciones, en las cuales se determina el perfil de concentración promedio. El

coeficiente de difusión puede ser encontrado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{C_1}{C_{10}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-\pi^2(2n-1)^2(Dt/4l^2)}$$

donde  $C_{10}$  y  $C_1$  son las concentraciones promedio en la celda al tiempo cero y  $t$ , respectivamente y  $l$  es la longitud de la celda (tubo capilar).

e).- **Celda de Difusión.** Esta técnica es una de las más usadas para estimar experimentalmente coeficientes de difusión. Se compone de una cámara principal y de dos cámaras mezcladoras. Por ejemplo, en la cámara principal se pone una muestra de tejido celular y por las cámaras adyacentes a la muestra se hace pasar un medio acarreador del soluto ó solutos de interés. Aplicando un balance de masa, con las concentraciones medidas, en las cámaras se puede estimar el coeficiente de difusión del medio. Dado que se trabaja en sistemas multicomponente tradicionalmente, el coeficiente de difusión estimado es el efectivo.

Existen aproximaciones numéricas que predicen difusividades efectivas en materiales de múltiples fases, incluyendo simulaciones de Monte Carlo (Reyes, S. *et al.*, 1994) de partículas trazador, el método de promedio volumétrico (Kim *et al.*, 1987), modelo teórico de celda unitaria (Nilsson *et al.*, 1993). En la primera aproximación previa (Método de Monte Carlo) para determinar difusividades de moléculas, las partículas trazador imitan un recorrido aleatorio simulado a través de la representación estructural del medio. La difusividad molecular en la fase continua es descrita como una serie de direcciones aleatorias de pasos con longitud  $\lambda = \lambda_0 \ln \varepsilon$ , donde  $\varepsilon$  representa un número aleatorio con probabilidad uniforme en el intervalo  $[0,1]$  y  $\lambda_0$  representa la longitud de paso en la fase continua. Las partículas dentro de la fase inclusión tienen longitudes de paso  $\lambda = -\gamma \lambda_0 \ln \varepsilon$ , donde  $\gamma = D_e/D_0$  es una constante menor de 1,

reflejando el decaimiento en la difusividad dentro de la fase inclusión ( $D_e$ ) relativa a la de la fase continua ( $D_o$ ). La difusividad efectiva es calculada por el monitoreo de la distancia transversal recorrida por la partículas trazador en un cierto tiempo. El desplazamiento en línea recta entre la posición inicial y final de cada partícula trazador es usado para calcular el desplazamiento medio cuadrado  $\langle x^2 \rangle$  para un número grande de partículas trazador. Para muchos pasos, la difusividad efectiva es calculada usando la relación:

$$D_e = \frac{\langle x^2 \rangle}{2d \sum \lambda} \quad \dots(1.14)$$

donde  $d$  representa la dimensión del sistema y  $\sum \lambda$ , la longitud total de recorrido que es proporcional al tiempo total debido a las trayectorias de las partículas trazador. A causa de que en cada fase las partículas trazador tiene asignado diferentes longitudes medias de paso. Para obtener diferentes difusividades en cada fase, es necesario conocer a todo tiempo en cual fase están localizadas las partículas trazador. Para lograr esto, el dominio de la simulación es discretizado dentro de un arreglo matricial lógico de un millón de nodos (1000x1000 para simulaciones en 2D y de 1000x1000x1000 para simulaciones en 3D). Además, esta técnica es muy flexible y puede ser usada para investigar cualquier tipo de estructura, inclusiones con morfología variable (esferoides, cilindros, inclusiones de forma irregular) ó grupos de arreglos espaciales distintos (fracciones inclusión que se sobreponen ó no se sobreponen), pueden ser descritos por esta técnica. Sin embargo debido a la naturaleza estocástica, las simulaciones con la técnica de Monte Carlo necesitan una gran cantidad (del orden de  $10^4$ ) de partículas trazador para obtener estimaciones exactas de difusividades efectivas.

En la derivación de una ecuación de transporte para la difusión en un medio poroso heterogéneo empleando el método de promedio volumétrico (MPV, Kim *et al*, 1987), se parte de la definición de la especie A, en un sistema formado por un fluido (fase  $\gamma$ ) y un sólido (fase  $\kappa$ ), y en términos del problema de valor a la frontera (pvf):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (D_A \nabla C_A), \quad \text{en la fase } -\gamma \quad (1)$$

$$\text{C.F. 1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot D_A \nabla C_A = 0, \quad \text{en} \quad \alpha_{\gamma\kappa} \quad (2.a)$$

$$\text{C.F. 2} \quad C_A = \mathcal{F}(r, t), \quad \text{en} \quad \alpha_{\gamma\kappa} \quad (2.b)$$

Aquí  $D_A$  es el coeficiente de difusión de la especie A en la fase  $\gamma$ . La condición frontera (ecuación 2.a) en el área interfacial del sistema  $\alpha_{\gamma\kappa}$ , junto con el vector unitario normal  $\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$ , indican que no hay adsorción ni penetración de la especie A en el sólido. La condición frontera dada por la ecuación (2.b) indica alguna concentración conocida en el fluido a la entrada y salida del medio poroso  $\alpha_{\gamma\kappa}$ , como una función de la posición ( $r$ ) y del tiempo ( $t$ ). Si se asume que el medio heterogéneo es espacialmente periódico y que las variaciones sobre las difusividades locales dentro de la celda periódica son despreciables, entonces es posible tomar el volumen promediado de la ecuación de difusión para obtener una representación de la ecuación de transporte sin limitaciones geométricas.

La idea del promedio volumétrico esta asociada con la cantidad de muestra que debe ser tomada para determinar la concentración promedio. Por lo tanto, realizando un escalamiento que permita que un sistema heterogéneo pueda ser descrito como uno homogéneo promedio (medio efectivo). Este método ofrece una ventaja principal sobre

otros métodos. En este se obtiene un algoritmo para el cálculo del tensor del coeficiente de transporte efectivo. No obstante esta aproximación está restringida solo a medios espacialmente periódicos. Kim *et al.*, (1986) compararon las difusividades efectivas obtenidas con el procedimiento del promedio volumétrico y las difusividades efectivas determinadas experimentalmente en medios porosos transversalmente isotrópicos. Tal comparación entre la teoría y la experimentación muestran buen acuerdo y claramente se indica la influencia de la estructura global sobre el coeficiente de transporte efectivo.

En el modelo de celda unitaria (Nilsson *et al.*, 1993), son deducidas expresiones teóricas para describir un medio fibroso relacionando la difusividad efectiva del gas a la fracción volumen de las fibras de forma cilíndrica así como también en forma de franjas rectangulares. Este modelo está basado en la solución de la ecuación de difusión, empleando el método de separación de variables, considerando a las fibras como inclusiones impermeables. En este método se asume que la difusión macroscópica ocurre solamente en la dirección del espesor de la placa y que todas las fibras están alineadas en forma perpendicular a la dirección macroscópica del proceso de difusión. Esto por lo tanto, involucra la división del sistema en un número de subsistemas (celda unitaria) equidimensionales y calcula el flujo del fluido en cualquier subsistema. El flujo en el subsistema seleccionado es tomado entonces a ser el flujo representativo del material macroscópico. A pesar de la forma sumamente esquemática de la descripción del material y de muchas aproximaciones inherentes en el modelo, la relación entre la permeabilidad y la fracción volumen de las fibras obtenidas concuerdan con mediciones de permeabilidades para medios porosos fibrosos (Jackson y James, 19869).

## **1.5 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA**

En la literatura se encuentra una gran cantidad de datos experimentales de difusividades efectivas, pero la extrapolación de estas mediciones a otros sistemas y condiciones, es generalmente difícil. Varias aproximaciones han sido usadas por otros investigadores para predecir difusividades en materiales de múltiples fases. Por otro lado, existen métodos teóricos para un número de modelos, pero la aplicación de estos modelos esta frecuentemente limitada por restricciones sobre la geometría de las estructuras y la fracción volumen de las inclusiones. Por estas razones, es necesario desarrollar nuevas técnicas que permitan superar las limitaciones de los métodos numéricos tradicionales.

Las ecuaciones de difusión recientemente han sido aproximadas empleando la técnica de Autómata Celular tipo lattice-gas (LG's). Este método ha sido capaz de reproducir fenómenos físicos observados en sistemas donde se involucra la difusividad. Este método provee un algoritmo computacional eficiente para resolver este tipo de ecuaciones. La mayor ventaja del método sobre técnicas numéricas tradicionales (entre otras), tales como esquemas de diferencias finitas, elemento finito, es que este método describe las dinámicas microscópicas fundamentales de los sistemas físicos investigados, en cambio los métodos tradicionales solo se enfocan en la solución macroscópica de las ecuaciones diferenciales parciales (EDP's). Por otro lado, esta técnica (LG's) es mucho más rápida que simulaciones completas de dinámica molecular, por que esta involucra grados de rigidez acotados que permiten el estudio de la evolución del proceso para tiempos característicos grandes, en un afán en tratar



requieren una gran cantidad de variables booleanas para describir el sistema físicos en estudio, lo cual repercute en tener que tratar con arreglos matriciales muy grandes y en requerir arquitecturas computacionales con grandes capacidades de memoria. Para mejorar el esquema numérico se puede simular directamente el comportamiento global reemplazando los números booleanos mediante números de punto flotante, los cuales representan la población promedio de partículas, empleando una función de distribución. Este tipo de Autómata Celular se conoce como lattice-Boltzmann (LB). Este método conserva las mejores características de los esquemas de punto flotante y de los Autómatas Celulares tipo lattice-gas. En este esquema se puede recuperar la ecuación de difusión para una variedad de consideraciones físicas (condiciones de fronteras complejas, fronteras irregulares). La simple base física para construir modelos de Autómatas Celulares (AC), hace ello comparable directamente para incluir entonces, muchos de los efectos físicos que ocurren en los experimentos de flujo de fluidos actuales.

*Por tal motivo, en este trabajo, se construye un nuevo método para resolver las EDP's que describen el proceso de difusión en dos dimensiones, el AC tipo LB. En este esquema se pretende recuperar la ecuación de transporte que permita estimar valores numéricos de difusividades efectivas, en sistemas heterogéneos (de múltiples fases). Con el planteamiento de este algoritmo numérico se pretende cumplir los siguientes objetivos.*

## **1.6 OBJETIVOS**

### **1.6.1 OBJETIVO GENERAL**

Partiendo de descripciones a nivel microscópicas, se pretende describir el comportamiento macroscópico de sistemas de flujo en medios heterogéneos, poniendo especial interés en aquellos comportamientos que las simulaciones con métodos numéricos convencionales son incapaces de simular ó describir (condiciones de frontera complejas, fronteras irregulares, etc.). Con este enfoque, se implementara una técnica de Autómata Celular tipo lattice-Boltzmann para describir sistemas de flujos en medios porosos heterogéneos, y con cambios de estructuras. Además, Plantear una metodología que permita recuperar a nivel cuantitativo la información generada por las simulaciones con Autómatas Celulares y relacionarlas con parámetros característicos de los sistemas estudiados (en este caso, en cálculos de coeficientes efectivos de difusividades).

### **1.6.2 OBJETIVO PARTICULAR**

Calcular la difusividad efectiva en sistemas heterogéneos de estructura variable y de condiciones de fronteras complejas. En base al planteamiento de simulación que se construye con la técnica de Autómata Celular del tipo lattice-Boltzmann, se realizarán cálculos de difusividades efectivas con los siguientes tipos de estructuras en el sistema.

- a) Estructuras Impermeables(no porosas)
- b) Estructuras Permeables(porosas)
- c) Estructuras periódicas(impermeables)

Las difusividades se calcularán para inclusiones tipo elípticas y para inclusiones de forma rectangular. Los arreglos presentados para las inclusiones serán del tipo determinístico y aleatorio. Se empleará también una distribución periódica considerando condiciones de simetría.

## 2 AUTOMATA CELULAR

### 2.1 INTRODUCCION

Las ecuaciones diferenciales parciales forman convenientemente la base de modelos matemáticos para describir sistemas continuos de interés físico. Pero solamente en circunstancias muy simples pueden ser encontradas soluciones matemáticas para tales ecuaciones. Dado que existen muchas dificultades en simular numéricamente fluidos con múltiples fases ó fluidos inmiscibles. Estos flujos incluyen, por ejemplo, un flujo de una mezcla de agua y vapor ó una mezcla de agua y aceite. Por otro lado, no solamente diferentes fases pueden unirse, separarse o romperse, ellas pueden también cambiar de una fase a otra durante un proceso de transición de fases. Muchos estudios actuales de fluidos dinámicos estan basados en simulaciones por computadoras digitales, las cuales usan aproximaciones discretizadas para las ecuaciones diferenciales parciales, con técnicas numéricas convencionales (como esquemas de elemento finito, diferencias finitas, etc.) y han brindado muy buenos resultados. Sin embargo, con sistemas de naturaleza heterogénea, se vuelve extremadamente difícil de resolver problemas con estos esquemas, dado que no es fácil implementar situaciones complejas, como las descritas anteriormente.

Los medios porosos por otro lado, representan una clase amplia de materiales que son de suma importancia en muchos procesos industriales, la mayor parte de los cuales involucra el transporte de fluidos. Los reactores químicos emplean catalizadores porosos para mejorar el contacto de reactivos; el confinamiento de residuos nucleares y

químicos dependen de la baja permeabilidad de las barras de concreto, etc. El estudio de los medios porosos se ha descrito tradicionalmente bajo las disciplinas de ingeniería química y mecánica principalmente, las cuales emplean las ecuaciones diferenciales parciales como modelos matemáticos para realizar tales estudios. Sin embargo estos también tienen soluciones matemáticas muy sencillas, por lo tanto, muchos aspectos de interés permanecen sin resolver.

En años recientes ha existido un creciente interés en la simulación de flujos complejos empleando métodos de partículas (dinámica molecular y autómatas celulares). La unificación del problema de interés es la aplicación de métodos poco convencionales a problemas de procesos de transporte complejos. Por lo tanto en esta tesis se plantea la utilización de una técnica alternativa para simular por computadora procesos complejos (medios porosos, sistemas granulares, etc.). Esta técnica es la de simulación con **Autómata Celular (AC)**. La cual provee una aproximación alternativa eficiente para modelar fluidos y otros sistemas continuos complejos de interés.

## **2.2 DESCRIPCION GENERAL**

Los **AC** son sistemas dinámicos que son discretizados (en espacio, tiempo y variable dependiente), determinísticos y de interacciones locales. Esto distingue a los **AC** de las ecuaciones diferenciales parciales (**EDP's**), en donde la coordenada espacial, temporal y la variable dependiente son cantidades continuas y de las aproximaciones de esquemas numéricos tradicionales (diferencias finitas, elemento finito, etc.), en donde las variables espacial y temporal son discretizadas pero la variable dependiente es continua. Empleando la técnica de (**AC**), la discretización de la variable dependiente significa que esta puede ser representada por unos números de

bits discretos en cada sitio de la malla. Este número puede ser finito o infinito, pero el punto principal de investigación con **AC**, es que fenómenos de interés puedan ser modelados cuando el número uniforme de bits en cada sitio sea pequeño. En cualquier evento, es obvio que representaciones de **AC** en computadoras digitales con capacidad de memoria finita debe usarse un número finito de bits por sitio, por lo tanto debe restringirse la discusión de **AC** cuyas variables dependientes sean representadas en un conjunto discreto de bits finito. La discretización de la variable espacial significa que los sitios son arreglados en alguna clase de malla; por lo tanto, existe un concepto de sitios vecinos. La discretización en tiempo significa que la evolución dinámica procede en *pasos de tiempo*. Así, las dinámicas del sistema son especificadas por una regla que determine como la variable dependiente (todos los bits en un sitio dado) puede estar en el *paso de tiempo siguiente como una función de la variable dependiente en el mismo sitio*, así como también de algún otro número de otro sitio (usualmente vecino), en el presente paso de tiempo. Esta regla es aplicada simultáneamente a todos los sitios en la malla para su evolución con la variable temporal discretizada.

Los **AC** representan arreglos de su constituyente básico "*células*" discretas e idealmente provistas para simulaciones por computadoras digitales. Aun conjuntos de grandes números de estas células pueden mostrar comportamientos totalmente continuos. Con reglas apropiadas para células individuales, el comportamiento obtenido imita aquel descrito por **EDP's** para fluidos. En general los **AC** muestran comportamientos macroscópicos continuos. Ellos pueden así potencialmente emplearse como modelos para sistemas continuos, tales como flujo de fluidos. En un nivel microscópico, los fluidos también consisten de partículas discretas. Pero en una escala grande, ellos, también parecen continuos y pueden ser descritos por las ecuaciones diferenciales parciales hidrodinámicas. La forma de estas ecuaciones son en realidad completamente insensibles a detalles microscópicos. Cambios en las leyes de interacción molecular pueden afectar parámetros tales como la viscosidad, pero no alteran la forma básica de las ecuaciones macroscópicas. Como un resultado, el

comportamiento de los fluidos puede ser encontrado exactamente sin reproducir los detalles de la dinámica molecular microscópica. Las células en un arreglo son conectadas por nodos de un numero limitado de partículas discretas. Las partículas se mueven en espacio y pasos de tiempo de acuerdo a un juego fijo de reglas determinísticas. En muchos casos, las reglas son elegidas, de tal manera que cantidades tales como el número de partículas y el momentum se conservan en cada colisión. Variaciones macroscópicas de tales cantidades pueden entonces ser descritas por ecuaciones continuas. Aunque la forma completa de las ecuaciones macroscópicas pueden ser establecidas por argumentos completamente generales. Los coeficientes específicos, los cuales aparecen en ellas dependen de los detalles del modelo fundamental. En muchos casos, tales coeficientes de transporte son encontrados con simulaciones explícitas ó empleando una aproximación de Boltzmann para la ecuación gobernante. Esto es posible para obtener resultados exactos de los coeficientes, potencialmente validos en el limite de baja densidad.

### 2.3 TIPO LATTICE-GAS

En años recientes una importante clase de **AC** conocida como lattice-gas (**LG's**) ha tenido un uso exitoso para modelar una variedad de sistemas físicos. Tradicionalmente modelados por ecuaciones diferenciales parciales. Las ecuaciones de Navier-Stokes en 2D y en 3D para una sola fase, en flujos de múltiples fases y con resistencia interfacial, las ecuaciones de Burgers' y varios tipos de ecuaciones de difusión-reacción, son ejemplos de problemas que pueden ser tratados con este tipo de **AC**.

Los **AC** del tipo **LG's** son sistemas dinámicos de muchos cuerpos (partículas),

los cuales se describen por variables discretizadas en espacio y tiempo. El estado microscópico de tal sistema esta completamente especificado por pequeñas cantidades enteras en cada sitio de una malla. El sistema es actualizado según las dinámicas de las partículas del **LG's**, las cuales son usualmente determinadas solamente por la información local. En los **LG's** existe una asociación entre los bits (usualmente denominados como partículas) en un sitio y los sitios vecinos en la malla. Por ejemplo, uno puede considerar una malla cuadrada en 2D con cuatro bits por sitio (nodo) ó una malla triangular en 2D con seis bits por sitio, etc. Usualmente es natural pensar en bits como partículas cuyos movimientos son asociados con sus correspondientes direcciones en la malla. El numero total de bits en un sitio puede ser denotado por  $N_i$ .

La evolución de un **LG's** en un paso de tiempo, puede entonces ser dividido en dos subpasos: (1) **Una fase de translación**, en donde el valor de cada  $N_i$  bit se mueve al sitio vecino con el cual esta asociado (el resto de las partículas no tienen movimiento) y (2) **una fase de colisión** donde cada  $N_i$  bit recién llegado del nodo vecino altera su valor. Usualmente, el valor del bit en cada sitio después de la fase de colisión depende solamente de su valor anterior; esto es, la colisión es un mapeo de los  $N_i$  bits a los  $N_i$  bits en cada sitio. Existe, no obstante, el **LG's** cuyo paso de colisión es estocástico (por ejemplo, el **AC** para la ecuación de Burgers'), un **LG's** cuyo resultado de la colisión depende del nuevo valor de su vecino (el **LG's** en dos fases para la ecuación de Navier-Stokes), etc. La característica que distingue a los **LG's**, es la presencia de algunos números de cantidades aditivas que son conservadas y que son lineales con los valores de los bits. Por ejemplo, en algunos **LG's**, el número total de partículas es una cantidad que se conserva; esta claramente es conservada por la fase de translación en el paso de tiempo, y se pueden elegir las reglas de colisión que conserven también el número total de partículas. Los sistemas que han sido exitosamente modelados con **LG's** son sistemas disipativos con cantidades conservativas, son de la forma general:



$$\frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot J_{\alpha}$$

donde  $\alpha = 1, \dots, N_{cc}$ , donde  $N_{cc}$  es el número de cantidades conservativas presentes. Aquí  $\rho_{\alpha}$ , es la densidad de la  $\alpha$ -ésima cantidad conservativa y  $J_{\alpha}$  es su flux. Algunas veces existe un débil término de fuente/sumidero presente en el lado derecho de la ecuación. Aunque el número y tipo de cantidades conservativas difieren de caso a caso. En general un **LG's** puede tener exactamente el mismo número de cantidades conservativas como las **EDP's**, no más y no menos. Como se puede observar, poner en vigor esta regla no es una tarea fácil. La mayoría de los **LG's** representan a las variables dependientes de las **EDP's** por un promedio de alguna combinación de los  $N_i$  bits sobre una región local de espacio y tiempo. Esto es, se simula el **LG's** sobre una micromalla muy fina. Encima de esta, hay definida un macromalla, sobre la cual las variables dependientes de las **EDP's** están definidas. El valor de las variables dependientes en un punto sobre la macromalla son obtenidas promediando alguna combinación de los bits sobre todos los correspondientes sitios en la micromalla. Se pueden definir a las variables en la micromalla (los  $N_i$  bits del **LG's**) como variables cinéticas y a las variables en la macromalla como variables hidrodinámicas. Por ejemplo, suponer que se tiene un **AC** que conserva la cantidad de partículas, por lo tanto se puede definir una densidad hidrodinámica que es obtenida sumando el valor de los  $N_i$  bits sobre el bloque de espacio-tiempo correspondiente, en un punto de la macromalla y entonces dividir el volumen espacial y el número de pasos en tiempo en el bloque.

El primer modelo del tipo **LG's** fue introducido en 1986 por Frisch, Hasslacher y Pomeau (**FHP**). El modelo **FHP** simula el comportamiento de fluidos y, en el límite de

bajos números de Mach, obedece las ecuaciones de Navier-Stokes. Este modelo representa una aproximación alternativa para modelar fluidos en dos dimensiones con fronteras complejas de materiales. El modelo bidimensional de **FHP** consiste de partículas idénticas sobre una malla hexagonal, con malla constante. Todas las partículas tienen la misma masa y velocidad y por lo tanto la misma energía cinética y ellas residen solamente en los sitios de la malla hexagonal. Existen seis posibles estados de las partículas en cada sitio de la malla, los cuales pueden estar asociados con las direcciones de la siguiente forma:

$$\hat{e}_\alpha = \cos\left(\frac{2\pi\alpha}{6}\right), \text{sen}\left(\frac{2\pi\alpha}{6}\right)$$

Se puede establecer una regla de exclusión, de tal manera que no existe más de una partícula en un sitio dado que ocupa un estado en la malla. Esto es, si denotamos  $N_\alpha(x)$ , ( $\alpha = 1, \dots, 6$ ) la ocupación de las partículas de estado  $\alpha$  en el sitio  $x$ , entonces  $N_\alpha = 0$  o  $1$ . Aplicando el paso de translación del **AC** del tipo **LG's** general, una partícula de estado  $\hat{e}_\alpha$  se mueve de su sitio actual al sitio vecino en la dirección  $\hat{e}_\alpha$ . En el paso de colisión se redistribuyen las partículas en un solo sitio entre los seis posibles estados, de tal forma que el número total de partículas  $\left(= \sum_{\alpha=1}^6 N_\alpha\right)$  y el momentum total  $\left(= \sum_{\alpha=1}^6 \hat{e}_\alpha N_\alpha\right)$  son conservados. Como todas las partículas tienen la misma masa y velocidad, la conservación de energía es equivalente a la conservación de partículas. La evolución microdinámica del sistema **FHP** es también determinado por las dos fases anteriores (translación y colisión), la cual puede estar descrita exactamente por la siguiente ecuación microscópica.

$$N_\alpha(x + \hat{e}_\alpha, t + 1) = N_\alpha(x, t) + \Lambda_\alpha \quad \alpha = 1, \dots, 6$$

donde  $\Lambda_\alpha$  representa la creación o desaparición de una partícula en un estado  $\hat{e}_\alpha$  debido a la fase de translación o de colisión. Los resultados dependen solamente de la información local disponible del sitio  $x$  al tiempo  $t$ . La conservación de partículas y momentum son obtenidos si:

$$\sum_{\alpha=1}^6 \Lambda_\alpha = 0 \quad \text{y} \quad \sum_{\alpha=1}^6 \hat{e}_\alpha = 0$$

El valor de  $\Lambda_\alpha$  depende de las reglas de colisión. Después promediando la ecuación microscópica, se obtiene la ecuación de lattice-Boltzmann para un comportamiento a gran escala de espacio y tiempo. En la implementación de un AC del tipo (FHP) lattice-gas se emplean variables booleanas  $N_l$ ,  $0 \leq l \leq 24$  asociadas con cada sitio de la malla. Por otro lado, en lugar de usar un AC tipo LG's enteramente discreto, se puede simular directamente el comportamiento global reemplazando los números booleanos de llenado del AC mediante números de punto flotante, los cuales representan la población promedio de partículas sobre una de las direcciones de la malla en cada uno de sus nodos. Aplicando este concepto en el modelo de FHP se obtiene:

$$\frac{\partial f_\alpha(x,t)}{\partial t} + \hat{e}_\alpha \cdot \nabla f_\alpha(x,t) = \Omega_\alpha$$

donde  $f_\alpha(x,t) \equiv \langle N_\alpha \rangle$  representa la función de distribución,  $\Omega_\alpha \equiv \langle \Lambda_\alpha \rangle$  el término de colisión, y  $\langle \rangle$  denota el conjunto promedio. Empleando las definiciones standard para la densidad de flujo  $\left( \rho = \sum_{\alpha=1}^6 f_\alpha \right)$  y la velocidad  $\left( \rho v = \sum_{\alpha=1}^6 \hat{e}_\alpha f_\alpha \right)$  y aplicando una expansión de Chapman-Enskog, esto puede mostrar que el sistema obedece las siguientes

ecuaciones para fluidos.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = 0$$

$$\frac{\partial (\rho v)}{\partial t} + \nabla \cdot [\rho g(\rho) v] = -\nabla P + \nu \nabla^2 (\rho v)$$

$$P = \frac{1}{2} [\rho - g(\rho) v^2]$$

Donde  $g(\rho) = \frac{(\rho - 3)}{\rho - 6}$  y  $\nu$  es la viscosidad. Que representan a las ecuaciones recuperadas de Navier-Stokes en el limite de bajos números de Mach, si las variables temporal, presión y viscosidad son reescaladas por el factor  $g$  para problemas de baja densidad.

## 2.4 TIPO LATTICE-BOLTZMANN

Dada una estructura de un medio heterogéneo arriba de una cierta escala microscópica detallada, se pueden estimar difusividades efectivas resolviendo la ecuación de continuidad (difusión) para el sistema y simular mediciones de concentración ya sea en régimen transiente o en régimen de estado estacionario como en el aparato experimental propuesto por Kim *et al.*, (1987). Luego, los datos experimentales son ajustados a la ecuación de continuidad en el caso homogéneo

$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \nabla^2 C$ , para el caso transiente ó para la ley de Fick  $N = D_{\text{eff}} \nabla C$  para el régimen de estado estacionario. En este trabajo se emplea la ultima aproximación para estimar

difusividades efectivas en medios heterogéneos. Para resolver la ecuación de difusión, se emplea el método de Automata Celular tipo lattice-Boltzmann.

El objetivo de este trabajo es calcular los coeficientes efectivos macroscópicos por medio de simulaciones numéricas en sistemas heterogéneos (mas de una fase), con complicadas condiciones de frontera y para estructuras complejas de los materiales (medios porosos, impermeables y permeables), para esto se emplea una técnica alternativa de AC del tipo lattice-Boltzmann (LB). El modelo de AC tipo LB, es una aproximación que esta basada en los métodos de LG's. Así en la practica, la misma clase de malla es empleada, pero en lugar de usar otro  $N_i$  bits en cada sitio, hay  $N_i$  números de punto flotante, que representan la función de distribución  $f_\alpha(x, t)$  promedio de partículas. Como en los LG's, este método evoluciona en dos pasos: Primero se tiene una fase de translación, donde las partículas se propagan en toda la malla e interactuan con otras, como se muestra en la siguiente figura 2.

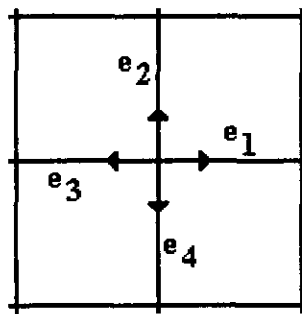


Figura 2.- Fase de translación

Entonces el termino de colisión se establece como segundo paso. Después de la colisión las partículas son redistribuidas en todas las direcciones posibles de la malla (figura 3), conservando la cantidad de partículas (masa) y la cantidad de momentum.

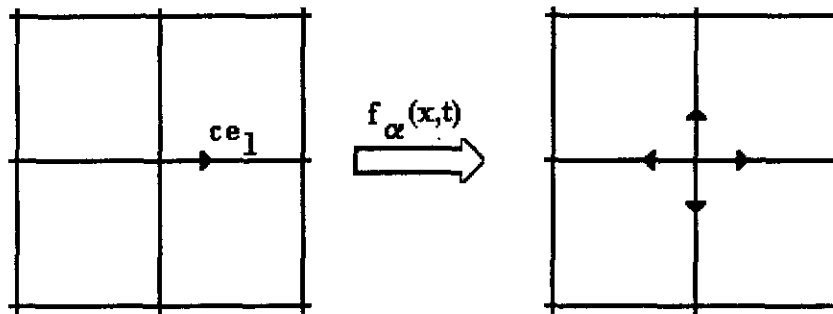


Figura 3. Fase de Colisión

**Donde el movimiento de las partículas esta gobernado por las siguientes reglas.**

Existe al menos una partícula por estado, donde un estado es especificado por la posición y la velocidad de la misma. Por lo tanto, existe al menos  $2d$  partículas por nodo, donde  $d$  representa la dimensión del sistema.

En ambos pasos (translación y colisión), se debe conservar la cantidad de partículas y su cantidad de momentum, como una función de la función de distribución.

En este método, se describe el tiempo de evolución de la densidad de la población de partículas suponiendo una distribución local de Boltzmann. A continuación se plantea la construcción del modelo.

## 2.5 ESTRUCTURA DEL MODELO

### 2.5.1 Autómata Celular tipo lattice-Boltzmann para la Ecuación de Difusión.

El modelo esta basado en las siguientes características:

En una malla (L) cuadrada regular, en un arreglo de dos dimensiones,  $\Omega = [0, L_1] \times [0, L_2]$ , con cuatro direcciones por nodo, cada dirección tiene una longitud unitaria  $\Delta x$  y pasos de tiempo en unidades de  $\Delta t$ , donde x y t son las escalas espacial y temporal, respectivamente, Definiendo.

$f_\alpha(x, t)$ : Distribución de Partículas en la dirección  $e_\alpha$

$e_\alpha$ : Vector unitario en la dirección  $\alpha$ .

$\hat{x}$ : Posición

$\hat{t}$ : Tiempo

x: Posición adimensional

t: Tiempo adimensional

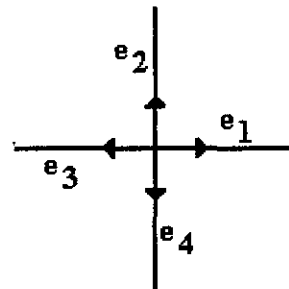
El sitio en el centro de cada célula (nodo) esta conectado a sus vecinos por

nodos correspondientes a los vectores unitarios  $e_\alpha$ , el cual es de la forma:

$$e_\alpha = \cos\left(\frac{(\alpha-1)\pi}{2}\right) u_1 + \text{sen}\left(\frac{(\alpha-1)\pi}{2}\right) u_2, \quad 1 \leq \alpha \leq 4$$

donde  $u_1$  y  $u_2$  son los vectores unitarios a lo largo de las direcciones  $x_1$  y  $x_2$ , respectivamente. A cada paso de tiempo, cero ó una partícula se encuentra en cada dirección del nodo. Suponiendo tamaños de pasos unitarios y masas de partículas unitarias, la velocidad y momentum de cada partícula esta dado simplemente por su vector  $e_\alpha$ . En este modelo, por lo tanto, todas las partículas tienen igual energía cinética y cero energía potencial. La configuración de la evolución de las partículas se da en una secuencia de pasos en tiempos discretos. A cada paso, cada partícula primero se mueve por un desplazamiento igual a su velocidad  $e_\alpha$ , entonces las partículas en los nodos de cada sitio son reacomodadas de acuerdo a un juego de reglas bien definidas. Estas reglas son elegidas para conservar el numero y el momentum total de las partículas.

En la construcción del AC tipo LB aplicado a la geometría de la malla definida anteriormente, para cada nodo en la malla se tienen 4 estados (direcciones), como se describe en la siguiente figura 4:



**Figura 4.** Direcciones en la malla

La ecuación de lattice-Boltzmann para la función de distribución  $f_\alpha(\hat{x}, \hat{t})$  de una



partícula con velocidad  $e_\alpha$  a un tiempo  $\hat{t}$  y posición  $\hat{x}$ , que describe la evolución de la ecuación microscópica, puede ser escrita como:

$$f_\alpha(\hat{x} + \lambda e_\alpha, \hat{t} + \tau) - f_\alpha(\hat{x}, \hat{t}) = \Omega_\alpha(\hat{x}, \hat{t}) \quad \dots(2.1)$$

Donde  $\Omega_\alpha$  es el operador de colisión que depende de la función de distribución  $f_\alpha(\hat{x}, \hat{t})$ .  $\lambda$  representa la escala espacial y  $\tau$  representa la escala de tiempo. Para una malla grande e intervalos de tiempos largos, la posición  $\hat{x}$  y el tiempo  $\hat{t}$  pueden ser aproximadas por variables continuas y asumiendo que  $f_\alpha(\hat{x}, \hat{t})$  tiene variación sobre una escala espacial  $L \gg \lambda$  y una escala de tiempo  $T \gg \tau$ . Tomando las siguientes variables adimensionales:

$$\hat{x} = Lx \quad \hat{t} = Tt \quad \dots(2.2)$$

En términos de estas variables, la ecuación (2.1) resulta:

$$f_\alpha\left(x + \frac{\lambda}{L} e_\alpha, t + \frac{\tau}{T}\right) - f_\alpha(x, t) = \Omega_\alpha(x, t) \quad \dots(2.3)$$

Como las ecuaciones de transporte en un nivel macroscópico tienen una forma diferencial, la ecuación (2.3) debe expresarse en una ecuación diferencial. Por lo tanto, primero reemplazando a la ecuación (2.3) por una expansión en series de Taylor, considerando que las variaciones de  $f_\alpha(x, t)$  en todas las direcciones son pequeñas, se obtiene una forma condensada de esta:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left( \frac{\tau}{T} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\lambda}{L} e_{\alpha i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^n f_{\alpha} = \Omega_{\alpha} \quad \dots(2.4)$$

donde  $e_{\alpha i}$  representa la  $i$ -ésima entrada del vector  $e_{\alpha}$ . Suponiendo que:

$$\frac{\lambda}{L} \equiv \varepsilon \ll 1 \quad \dots(2.5)$$

Además, como el propósito del modelo es describir los efectos difusivos, se impone la siguiente condición de simetría.

$$\frac{\tau}{T} = \varepsilon^2 \quad \dots(2.6)$$

Así, sustituyendo las ecuaciones (2.5 y 2.6) en la ecuación (2.4) se tiene:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left( \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial t} + \varepsilon e_{\alpha i} \frac{\partial}{\partial x_i} \right)^n f_{\alpha} = \Omega_{\alpha} \quad \dots(2.7)$$

### **2.5.2 El término de Colisión $\Omega_{\alpha}$ .**

Las colisiones pueden cambiar aún en sistemas uniformes y su efecto puede ser complicado. Los detalles de las colisiones son, no obstante, irrelevantes en la derivación de ecuaciones macroscópicas. Como un resultado, se puede asumir que el completo cambio debido a colisiones en una función de distribución  $f_{\alpha}(x, t)$  de una partícula puede estar resumido en un término de colisión  $\Omega_{\alpha}(x, t)$ . En este modelo  $\Omega_{\alpha}(x, t)$  es local y no depende directamente de funciones de distribución derivativas, es decir, solo depende de funciones de distribución  $f_{\alpha}(x, t)$  de una sola partícula.

En particular, uno puede hacer la suposición de un caos molecular, en donde todos los juegos de partículas son estadísticamente no correlacionadas antes de cada colisión. Así, funciones de distribución de múltiples partículas pueden ser escritas como productos de una sola partícula. La función de distribución  $f_\alpha(x, t)$  de una partícula típicamente determina cantidades macroscópicas promediadas. En particular, el número total de partículas (densidad), esta definida como:

$$\rho(x, t) = \sum_{\alpha=1}^{2d} f_\alpha(x, t) \quad \dots(2.8)$$

Por otro lado, si el sistema esta cercano al equilibrio, el operador de colisión  $\Omega_\alpha(x, t)$ , puede ser linealizado alrededor de una distribución de equilibrio local. Después de la linealización  $\Omega_\alpha(x, t)$  aparece como una matriz actuando en la desviación de  $f_\alpha(x, t)$  de su distribución de equilibrio  $f_\alpha^{eq}(x, t)$ . Además se puede tomar un término de aproximación del tiempo de relajación (**BGK**), el cual se define como:

$$\Omega_\alpha(x, t) = - \frac{f_\alpha(x, t) - f_\alpha^{eq}(x, t)}{\tau} \quad \dots(2.9)$$

Si existe equilibrio local, entonces las funciones de distribución  $f_\alpha(x, t)$  dependen en promedio solamente de los parámetros macroscópicos  $\rho(x, t)$  y  $\rho(x, t)v(x, t)$  y de sus derivadas. En general, esta dependencia puede ser muy complicada, pero en procesos hidrodinámicos,  $\rho$  y  $v$  varían solamente muy poco con la posición y el tiempo. Con estas suposiciones uno puede aproximar la  $f_\alpha(x, t)$  por una expansión de Chapman-Enskog en las variables macroscópicas, donde la distribución de equilibrio  $f_\alpha^{eq}(x, t)$  depende de  $x, t$ . El método de Chapman-Enskog se emplea para obtener una solución de perturbación a la ecuación de lattice-Boltzmann cercana a la distribución de

equilibrio  $f_{\alpha}^{eq}(x, t)$ . Resultando las siguiente condiciones impuesta para  $f_{\alpha}^{eq}(x, t)$ .

$$\sum_{\alpha} f_{\alpha}(x, t) = \sum_{\alpha} f_{\alpha}^{eq}(x, t) = \rho(x, t) \quad \dots(2.10)$$

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha} f_{\alpha}^{eq}(x, t) = \rho(x, t) v(x, t) \quad \dots(2.11)$$

Donde,  $v(x, t)$  representa la velocidad local. Para un sistema de equilibrio uniforme, con  $v = 0$ , así, se puede asumir que:

$$f_{\alpha}^{eq} = \frac{\rho(x, t)}{4} \quad \dots(2.12)$$

### **2.5.3 La Ecuación Macroscópica.**

Sustituyendo estas ecuaciones (2.8 a 2.10) y las condiciones impuestas para  $f_{\alpha}^{eq}(x, t)$  de la expansión de Chapman-Enskog. La ecuación (2.7) toma la forma siguiente, tomando hasta el segundo orden ( $n=2$ ):

$$\varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial t} f_{\alpha} + \varepsilon e_{\alpha i} \frac{\partial}{\partial x_i} f_{\alpha} + \frac{\varepsilon^2}{2} e_{\alpha}^T \frac{\partial^2 f_{\alpha}(x, t)}{\partial x \partial x} e_{\alpha}^T = - \frac{(f_{\alpha}(x, t) - f_{\alpha}^{eq}(x, t))}{\tau} \quad \dots(2.13)$$

Asumiendo que  $f_{\alpha}(x, t)$  es una pequeña desviación de su función de distribución de equilibrio  $f_{\alpha}^{eq}(x, t)$ , se tiene por lo tanto que la ecuación (2.13), satisface

$$|f_{\alpha}(x, t) - f_{\alpha}^{eq}(x, t)| \ll f_{\alpha}^{eq}(x, t) \quad \dots(2.14)$$

Por lo tanto  $f_\alpha(x, t)$  puede ser expandida alrededor de su función de equilibrio  $f_\alpha^{\text{eq}}(x, t)$ .

$$f_\alpha(x, t) \approx f_\alpha^{\text{eq}}(x, t) + \varepsilon f_\alpha^1(x, t) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad \dots(2.15)$$

Sustituyendo la ecuación (2.15) en la ecuación (2.13), se tiene:

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial t} f_\alpha^{\text{eq}} + \varepsilon e_{\alpha x} \frac{\partial}{\partial x} f_\alpha^{\text{eq}} + \frac{\varepsilon^2}{2} e_\alpha^\tau \frac{\partial^2 f_\alpha^{\text{eq}}(x, t)}{\partial x \partial x} e_\alpha + \varepsilon^3 \frac{\partial}{\partial t} f_\alpha^{(1)} + \\ \varepsilon^2 e_{\alpha x} \frac{\partial}{\partial x} f_\alpha^{(1)} + \frac{\varepsilon^3}{2} e_\alpha^\tau \frac{\partial^2 f_\alpha^{(1)}(x, t)}{\partial x \partial x} e_\alpha = -\varepsilon \frac{f_\alpha^{(1)}(x, t)}{\tau} \end{aligned} \quad \dots(2.16)$$

Entonces la ecuación (2.16) puede ser separada en dos términos, correspondientes a las variaciones en  $\varepsilon$  y  $\varepsilon^2$ . Despejando los términos  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon^2$ , se tiene:

$$\varepsilon: \quad e_\alpha^\tau \cdot \frac{\partial}{\partial x} f_\alpha^{\text{eq}}(x, t) = -\frac{f_\alpha^1(x, t)}{\tau} \quad \dots(2.17)$$

$$\varepsilon^2: \quad \frac{\partial}{\partial t} f_\alpha^{\text{eq}}(x, t) + e_\alpha^\tau \frac{\partial}{\partial x} f_\alpha^1(x, t) + \frac{1}{2} e_\alpha^\tau \frac{\partial^2 f_\alpha^{\text{eq}}(x, t)}{\partial x \partial x} e_\alpha = 0 \quad \dots(2.18)$$

De la ecuación (2.17) se encuentra que:

$$f_\alpha^1(x, t) = -\tau e_\alpha^\tau \frac{\partial}{\partial x} f_\alpha^{\text{eq}} \quad \dots(2.19)$$

La ecuación (2.19) puede ser interpretada como una analogía a la ley de Fick del transporte de masa, donde  $f_\alpha^1(x, t)$  representa el flux de masa en la  $i$ -ésima dirección y  $\tau$  representa al coeficiente de difusión. Sustituyendo la ecuación (2.19) en la ecuación

(2.18), se obtiene.

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{\alpha}^{\text{eq}}(x, t) - \tau e_{\alpha}^{\top} \frac{\partial}{\partial x} \left( e_{\alpha}^{\top} \frac{\partial}{\partial x} f_{\alpha}^{\text{eq}}(x, t) \right) + \frac{1}{2} e_{\alpha}^{\top} \frac{\partial^2 f_{\alpha}^{\text{eq}}(x, t)}{\partial x \partial x} e_{\alpha} = 0, \quad \dots(2.20)$$

Sumando sobre  $i$  y tomando en cuenta que.

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha i} e_{\alpha j} = 2\delta_{ij} \quad \dots(2.21)$$

Se tiene que:

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} f_{\alpha}^{\text{eq}}(x, t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) \quad \dots(2.22)$$

$$\tau \sum_{\alpha} e_{\alpha}^{\top} \frac{\partial}{\partial x} \left( e_{\alpha}^{\top} \frac{\partial}{\partial x} f_{\alpha}^{\text{eq}} \right) = \frac{\tau}{4} \frac{\partial}{\partial x} \left( e_{\alpha}^{\top} \frac{\partial}{\partial x} \rho \right) e_{\alpha}^{\top} = \frac{2\tau}{4} \nabla^2 \rho(x, t) \quad \dots(2.23)$$

Por lo tanto, sustituyendo las ecuaciones (2.22 y 2.23) en la ecuación (2.20), se llega a:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) - \frac{1}{2} \left( \tau - \frac{1}{2} \right) \nabla_x^2 \rho(x, t) = 0 \quad \dots(2.24)$$

Consecuentemente  $D_L$ , es el coeficiente de difusión de la malla.

$$D_L = \frac{1}{2} \left( \tau - \frac{1}{2} \right) \quad \dots(2.25)$$

Si la ecuación de Difusión es.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\hat{x}, \hat{t}) - \hat{D} \nabla_{\hat{x}}^2 \rho(\hat{x}, \hat{t}) = 0 \quad \dots(2.26)$$

Entonces,  $D_L$  se relaciona al coeficiente de difusión físico  $D$  por.

$$D = \frac{\hat{D}\tau}{\lambda} = \frac{1}{2} \left( \tau - \frac{1}{2} \right) \quad \dots(2.27)$$

Si el coeficiente de difusión  $D$  varía con la posición, uno simplemente elige un valor de  $\tau$  como una función  $x$  de acuerdo con la ecuación (2.27). Esta metodología será empleada para estimar difusividades efectivas en medios heterogéneos, como una función del parámetro  $\tau$ .

**RESUMEN**

La ecuación de transporte de masa es modelada como un modelo de Autómata Celular, el cual describe el movimiento de moléculas sobre una malla regular. Empleando este tipo de esquema numérico (Autómata Celular tipo lattice-Boltzmann), las difusividades efectivas son calculadas para estructuras impermeables distribuidas en una fase continua con difusividad  $D_C$  ó con inclusiones permeables (con difusividad  $D_I$ ), empleando un arreglo en dos dimensiones, donde la fracción inclusión (con formas elípticas y rectangulares) esta distribuida aleatoriamente ó periódicamente en una malla regular. Las difusividades efectivas en medios heterogéneos son calculadas numéricamente como una función de la fracción inclusión y de su geometría. Comparaciones con técnicas de Monte Carlo y el método de promedio volumétrico, muestran buen acuerdo con las estimaciones de difusividades efectivas obtenidas con el Autómata Celular.



### **3 ANALISIS DE RESULTADOS**

#### **3.1 INTRODUCCION**

Como se menciona anteriormente, los sistemas heterogéneos son de gran importancia en la industria química y en campos afines. Por ejemplo, la mayor parte de los procesos de reacción química requieren un catalizador sólido. Por otro lado, los límites de las fases inherentes a los sistemas heterogéneos, por ejemplo, requieren que en diseño de reactores se tomen en cuenta los procesos de transporte (transferencia de masa y calor). Para esto es necesario formular expresiones para cada una de las etapas del proceso. Esta se puede llevar a cabo de la siguiente forma, considerando un sistema sólido-fluido.

- 1.- El transporte del fluido a la interface fluido-sólido (por ejemplo en la superficie externa de un catalizador)
- 2.- El transporte del fluido hacia el interior de la partícula (si es porosa).
- 3.- La adsorción en puntos internos de la partícula.
- 4.- Reacción química de los reactantes adsorbidos formando productos (reacción superficial).
- 5.- Desorción de los productos adsorbidos.
- 6.- Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula.
- 7.- Transporte de los productos de la interface fluido-sólido a la corriente del fluido global.

En condiciones de estado estacionario, las velocidades de las diferentes etapas individuales serán idénticas.

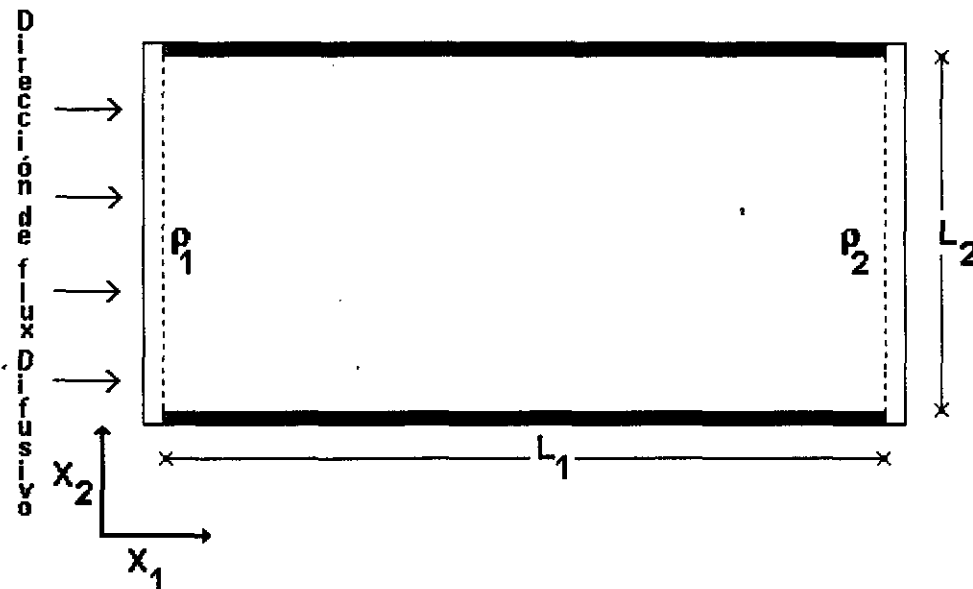
En este trabajo se consideran únicamente los puntos 1 y 2 con las siguientes restricciones. Se considera que la presión y la temperatura son constantes y que no existe adsorción ni reacción química dentro del sistema. Dada la complejidad de las trayectorias de flujo alrededor de una partícula suspendida en una corriente fluida y además, cuando esta interacciona con otras partículas, por ejemplo, tal como sucede en reactores de lecho empacado, el problema de predecir ó correlacionar las velocidades locales de transporte de masa y calor es muy complejo. Por lo tanto, las velocidades de transporte se definen por lo general en términos de un coeficiente promedio ó efectivo, tanto de transporte de masa como de calor. Aun cuando los datos experimentales muestran que existen variaciones, se supondrá también que el coeficiente promedio puede aplicarse a toda la superficie de la partícula. Con estas suposiciones es posible usar un solo valor del coeficiente de transporte de masa ó calor, para describir las velocidades de transferencia entre el fluido y la superficie de las partículas.

### 3.2 ESTRATEGIA NUMERICA

Las estimaciones de difusividades efectivas obtenidas por el método de Autómata Celular tipo lattice-Boltzmann descrito anteriormente, se realizaron en el siguiente esquema experimental de transporte de masa en estado estacionario descrito por Kim *et al.*, (1987). El cual consiste de una celda de difusión, compuesta por una cámara principal y dos cámaras mezcladoras.

Las cámaras mezcladoras individuales son puestas en contacto con la cámara principal para generar flux difusivo ortogonal dentro de la cámara. Como se muestra en la Figura 5.

Figura 5. Esquema Experimental.



**El cual tiene las siguientes situaciones físicas.**

- a) Las fronteras superior e inferior son impermeables (no hay transporte de masa a través de ellas)
- b). Las concentraciones en los extremos de la cámara son constantes e iguales a  $\rho_1$  y  $\rho_2$ , respectivamente. Correspondientes a las cámaras mezcladoras.

Por lo tanto, en términos de las coordenadas de trabajo de la Figura 5, se tiene que resolver la siguiente ecuación de transporte.

$$\nabla(\mathcal{D}\nabla\rho) = 0 \quad \dots(3.1)$$

Con las siguientes condiciones de frontera:

$$\frac{\partial\rho}{\partial x_2} = 0 \quad \text{en} \quad x_2 = 0 \quad \text{y} \quad x_2 = L_2 \quad 0 \leq x_1 \leq L_1 \quad \dots(3.2)$$

$$\rho = \rho_1 \quad \text{en} \quad x_1 = 0 \quad 0 \leq x_2 \leq L_2 \quad \dots(3.3)$$

$$\rho = \rho_2 \quad \text{en} \quad x_1 = L_1 \quad 0 \leq x_2 \leq L_2$$

Para poder determinar las difusividades efectivas en el medio heterogéneo se plantea lo siguiente. Denominando a  $\mathcal{D}_c$  como la difusividad de la fase continua y a  $\mathcal{D}_I$  como la difusividad de la fase sólida. De acuerdo con la ley de Fick de la difusión, el flux de masa  $\mathcal{F}$  en estado estacionario cuando no se incluye la fase sólida (medio homogéneo) esta dado por:

$$\mathcal{F} = \mathcal{D}_c G \quad \dots(3.4)$$

Donde:

$$G = \int_0^{L_2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_1} \right)_{x_1=L_1} dx_2 \quad \dots(3.5)$$

Es el gradiente asociado a la distribución de concentración. El cual, para el caso homogéneo es constante, es decir, se tiene una diferencia de concentración a lo largo del sistema constante. La siguiente expresión representa esta situación.

$$\frac{\partial \rho}{\partial x_1} = \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_1} \right)_{x_1=L_1} = \frac{(\rho_2 - \rho_1)}{L_1} \quad \dots(3.6)$$

Así, la distribución de concentración esta dada por la siguiente ecuación.

$$\rho(x_1, x_2) = \frac{(\rho_2 - \rho_1)}{L_1} x_1 + \rho_1 \quad \dots(3.7)$$

Por lo tanto, se tiene que:

$$G = \frac{(\rho_2 - \rho_1)L_2}{L_1} \quad \text{y} \quad \mathcal{F} = \mathcal{D}_c \frac{(\rho_2 - \rho_1)L_2}{L_1} \quad \dots(3.8)$$

Por otro lado, considerando un medio heterogéneo (con inclusiones) y asumiendo que bajo todo el gradiente de concentración:

$$\frac{(\rho_2 - \rho_1)}{L_1} \dots(3.9)$$

El flux de masa en estado estacionario es  $\mathcal{F}^*$ . Entonces, la difusividad efectiva  $D_{\text{eff}}$  del medio heterogéneo esta definida como el número positivo que es apropiado a la ecuación  $\mathcal{F}^* = D_{\text{eff}} G$ . Esta definición junto con la ecuación (3.4) representa la difusividad relativa  $D_r$ .

$$D_r = \frac{D_{\text{eff}}}{D_c} = \frac{\mathcal{F}^*}{\mathcal{F}} \dots(3.10)$$

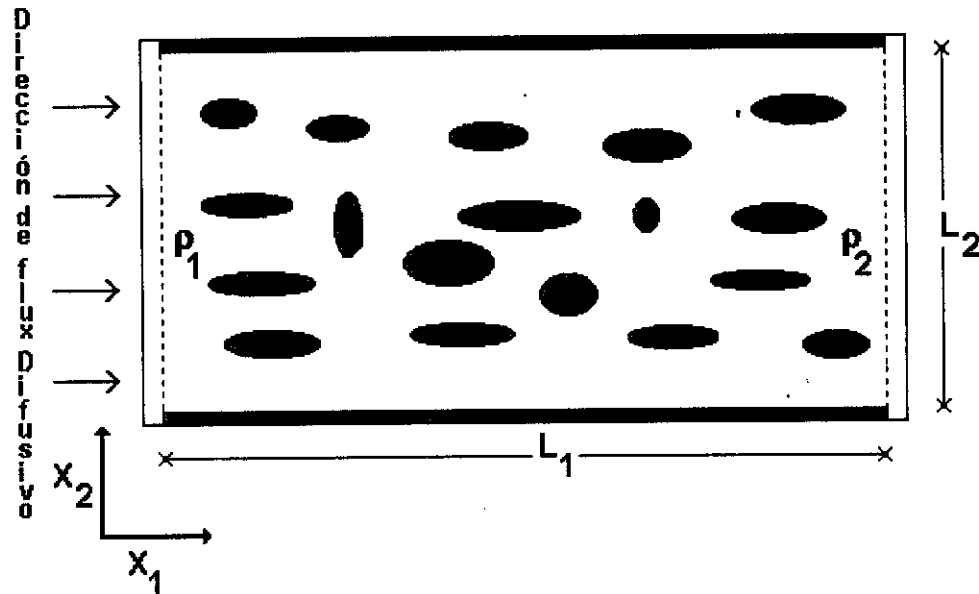
Dado que en cada fase se asignan diferentes difusividades (ó diferentes valores del parámetro  $\tau$ , relacionado con la técnica de lattice-Boltzmann), ya que es necesario conocer a todo tiempo la posición de las fases. Por lo tanto, el dominio de la simulación es discretizado en un arreglo matricial lógico de nodos (típicamente de 500x500 para simulaciones en dos dimensiones). La malla es empleada para discretizar la estructura espacial, además de representar en ella la variable dependiente, es decir, la distribución de las fases (continua e inclusión) en los nodos puede hacerse aleatoriamente ó determinísticamente. Los nodos pertenecientes a la fase inclusión tienen asignado un valor lógico de **VERDADERO** y todos los demás nodos tienen asignado un valor **FALSO**. Para determinar la fase en donde el fenómeno difusivo tiene lugar, el algoritmo recalcula el valor de los nodos, regresando un valor de **VERDADERO** cuando la masa se encuentre en la fase inclusión, mientras que regresara un valor de **FALSO** cuando la masa se encuentre en la fase continua. Además, en todas las simulaciones la masa difundida es conservada por imposición de una diferencia de concentraciones transversal al medio. Para cada tipo de configuración de la fase inclusión, el sistema fue llevado al estado estacionario como una función de la discretización en pasos de tiempo (aproximadamente en 8000 pasos

en tiempo), obteniendo entonces, la estimación del flux de masa (la difusividad relativa  $D_r$ ). Con este tipo de análisis se realizaron las siguientes simulaciones, para determinar la difusividad relativa  $D_r$ .

### **3.3 Simulaciones con inclusiones impermeables**

El modelo de autómata celular derivado en la sección anterior es empleado para determinar difusividades efectivas con fracciones inclusión impermeables con geometría elíptica y rectangular, en un sistema bidimensional. Donde se considera únicamente el proceso de difusión tipo bulk. En esta primera estimación de difusividades efectivas, se estableció una diferencia de concentraciones en las cámaras que están conectadas a la cámara principal. Además, es importante establecer que todas las estimaciones realizadas fueron hechas bajo condiciones de soluciones diluidas.

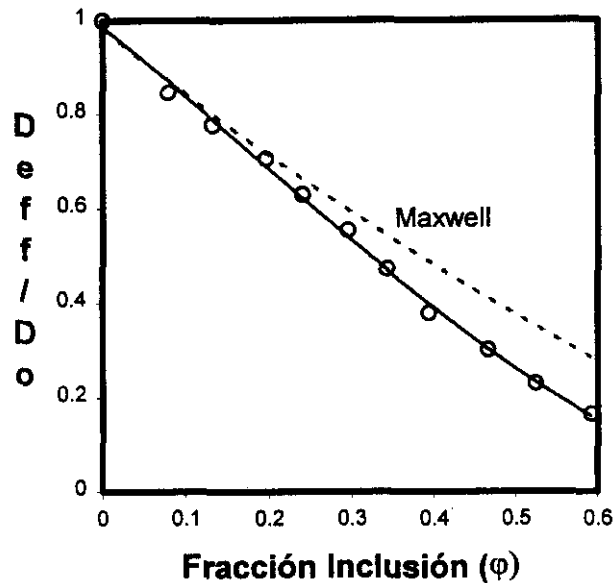
En la figura 5. se muestra el esquema experimental empleado para determinar difusividades efectivas. En el cual se emplean inclusiones impermeables elípticas distribuidas determinísticamente en el sistema, es decir, la fracción inclusión fue arreglada de manera tal que apareciera en una parte del sistema, por ejemplo, en la forma que se presenta en la figura 1a. Para generar un proceso isotrópico.



**Figura 6.** Esquema Experimental con inclusiones con geometría elíptica.

La determinación de  $\mathcal{D}_r$ , en este caso, se realizó como una función de la fracción inclusión, es decir, para simular el esquema experimental, la fracción inclusión fue introducida en pequeñas cantidades (como una función del número de elipses introducidas al sistema), y de esta manera se realizaron las estimaciones de  $\mathcal{D}_r$ , para cada porosidad. Como se muestra en la gráfica 1. En el cálculo de  $\mathcal{D}_r$  para el tipo de inclusión impermeable, se implementó la condición de choque y rebote en la frontera entre las regiones permeables y no permeables del esquema experimental. Los resultados que se presentan en la gráfica 1 son realizados para fracciones inclusión en el rango de  $0 \leq \phi \leq 1$ . Donde  $\phi$  representa la porosidad del medio.





Gráfica. 1.- Estimación de Difusividades Efectivas para fracciones inclusión impermeables distribuidas en forma determinística en el sistema con forma elíptica

En esta se puede observar a medida que se aumenta la fracción inclusión la difusividad del medio muestra un decaimiento suave, alcanzando cuando  $D_r \rightarrow 0$ , una región no accesible al proceso difusivo, como resultado de una disminución de la porosidad del medio. También se observó que cuando la fracción inclusión pasa el valor de 0.6; en el sistema se formaron zonas de obstrucción al transporte de masa. En esta gráfica se presenta también una curva deducida por una ecuación de Maxwell (1881), la cual está basada en un modelo en tres dimensiones que fue restringido solo para valores de porosidad ( $\phi$ ) cercanos a la unidad. Este modelo genera un proceso isotrópico con respecto al proceso de difusión. Hashim y Shtrikman, (1962) demostraron que el modelo de Maxwell provee una cota superior para  $D_r$ .

$$D_r = \frac{2(1-\phi)}{2+\phi} \quad \dots(3.11)$$

En la comparación con los cálculos realizados con el autómata, esta concuerda, como se establece en la literatura, solo para valores pequeños de  $0 \leq \phi \leq 0.2$ , es decir en medios muy porosos.

Empleando el mismo esquema experimental, pero ahora simulando fracciones inclusión rectangulares impermeables distribuidas aleatoriamente, las cuales son alineadas con los ejes coordenados  $x_1$  y  $x_2$ , de acuerdo con la nomenclatura presentada en la Figura 7.

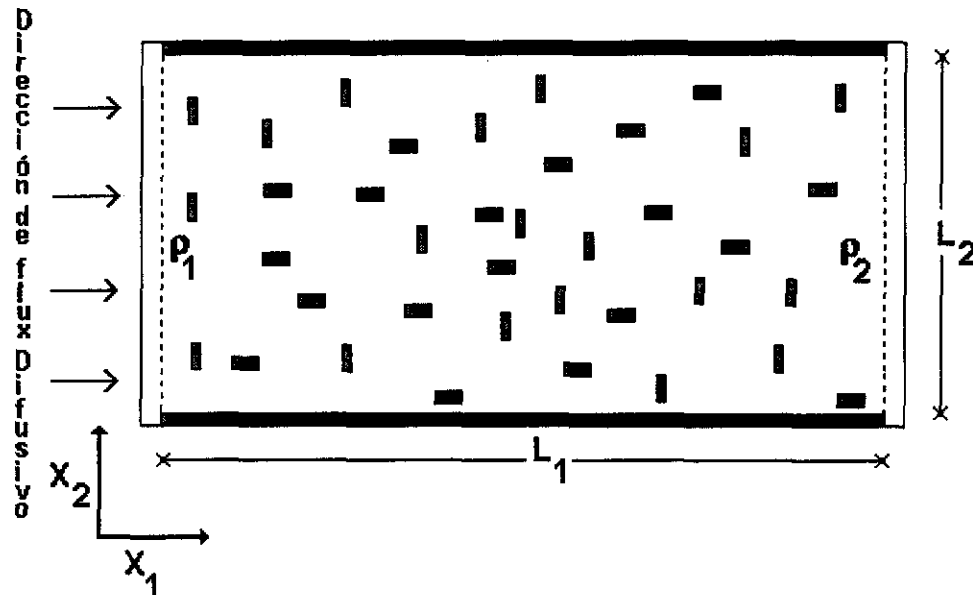
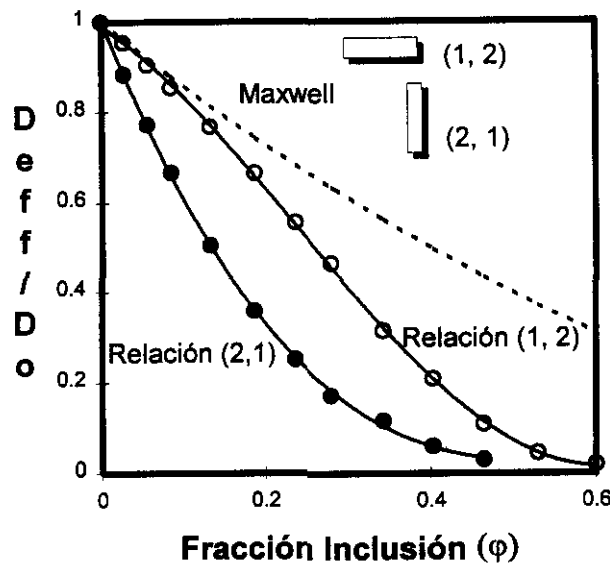


Figura 7. Esquema Experimental con inclusiones con geometría rectangular.

Además, si  $r_1$  y  $r_2$  representan el tamaño de los rectángulos de la fase inclusión, se puede tomar a  $r_1$  en el rango de 1 a 5 en unidades espaciales de lattice y el cociente de  $\frac{r_1}{r_2}$  en el rango de  $0.25 \leq \frac{r_1}{r_2} \leq 5$ . En la gráfica 2 se presentan estimaciones de la difusividad efectiva para este tipo de geometría, donde se muestran resultados de difusividades efectivas para el porcentaje de  $\frac{r_1}{r_2} = 0.5$  y  $\frac{r_1}{r_2} = 2$ .



Gráfica. 2.- Estimación de Difusividades Efectivas para fracciones inclusión impermeables distribuidas aleatoriamente con forma rectangular

En esta se observa que para el arreglo de  $\frac{r_1}{r_2} = 2$  se tienen estimaciones de difusividades efectivas mayores que para el caso de  $\frac{r_1}{r_2} = 0.5$ . Esto es una consecuencia de que, para  $\frac{r_1}{r_2} = 2$  la fase inclusión esta alineada con la dirección del transporte difusivo, tal que se crean canales de transporte preferenciales.

Caso contrario, para  $\frac{r_1}{r_2} = 0.5$  la fracción inclusión es alineada ortogonalmente con la dirección del transporte difusivo, lo cual se opone al proceso difusional. En esta gráfica, también se incluye la curva de difusividades efectivas debida a la ecuación de Maxwell, para inclusiones tipo esferas.

$$D_r = \frac{D_{\text{eff}}}{D_c} = \frac{2(1-\phi)}{2+\phi} \quad \dots(3.11)$$

Como se esperaba, de la literatura, la aproximación obtenida por el método de lattice-Boltzmann concuerda con las predicciones de Maxwell, solo para altas porosidades ( $0 \leq \phi \leq 0.2$ ), no obstante, tal acuerdo es mejor para el caso de  $\frac{r_1}{r_2} = 2$ . De esta gráfica se puede observar, como en el caso anterior, que existe una fracción inclusión crítica, es decir,  $\phi^* < 1$ , para cuando  $D_{\text{eff}} = 0$ , donde  $\phi^*$  depende principalmente de la geometría de las inclusiones.  $\phi^*$  es la fracción inclusión límite, en la cual no hay transporte de masa transversal al sistema, es decir, a  $\phi^*$  la porosidad accesible del medio tiende a cero. Se puede establecer de las observaciones realizadas en las dos primeras gráficas como un resultado, que la ecuación de Maxwell es de validez general tanto para fracciones inclusión tipo elipsis como de forma rectangular.

### **3.4 Simulaciones con inclusiones permeables**

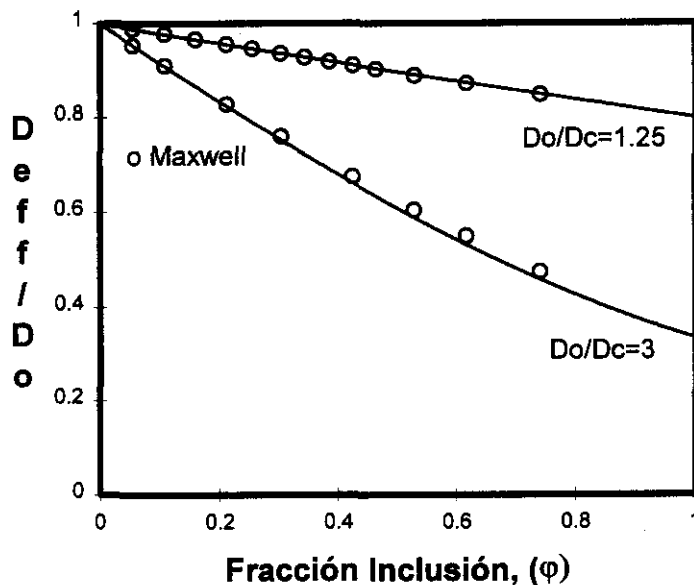
En esta sección del trabajo el modelo de autómatas celulares es empleado para determinar difusividades efectivas con fracciones inclusión permeables (pero las tasas de transporte de ellas son más bajas que las de la fase continua) con geometría rectangular que se superponen unas con otras. Además, se realiza una comparación de estas estimaciones con la técnica de Monte Carlo y con una expresión deducida por Maxwell (1881).

Para simular las fracciones inclusión permeables, la masa fue trasladada a través de las fronteras entre las regiones (medio continuo y la fracción inclusión) con diferentes coeficientes  $\tau$ , el cual está asociado con el método de lattice-Boltzmann, con esto, el paso de colisión es tomado de acuerdo al valor de  $\tau$  correspondiente en el nodo. Específicamente  $\tau = 2\delta_c + 1/2$ , si los nodos pertenecen a la fase continua, es decir, cuando se le asigna un valor de **VERDADERO**, y  $\tau = 2\delta_i + 1/2$  si los nodos pertenecen a la fase inclusión, cuando se le asigna un valor de **FALSO**. En esta forma, el nodo actual es conservado a través de la frontera entre las regiones (fase continua ó fracción inclusión) con diferentes coeficientes de difusión, es decir, diferentes valores del parámetro  $\tau$ . Para la fase continua se tomó un valor de uno del parámetro  $\tau$  y para la fase inclusión el parámetro  $\tau$  fue variado de acuerdo a la siguiente relación.

$$\tau_{int} = \frac{1+r}{2r}$$

Donde  $\tau_{int}$  representa el valor del parámetro  $\tau$  asociado con la técnica de lattice-Boltzmann, el cual proporciona la relación de porosidad (la difusividad) de la fase inclusión con respecto a la fase continua, de acuerdo a la siguiente expresión  $\tau = 2\delta_I + 1/2$  y  $r = D_C/D_I$  es un parámetro asociado con las relaciones 1.25, 2, 3 y 4 que representan la relación de difusividades de la fase continua y de la fase inclusión.

En la gráfica 3 se presentan estimaciones de difusividades efectivas para inclusiones de forma rectangular que se sobreponen.



Gráfica. 3.- Estimación de Difusividades Efectivas para fracciones inclusión permeables distribuidas aleatoriamente con forma rectangular

Los resultados son presentados en el rango de porosidades de  $0 \leq \phi \leq 1$  y para porcentajes de  $\frac{D_C}{D_I}$  en el rango de 1.25 y 3. Las inclusiones son distribuidas aleatoriamente, las cuales son alineadas con los ejes coordenados  $x_1$  y  $x_2$ . Además, si  $r_1$  y  $r_2$  representan el tamaño de los rectángulos correspondientes a la fase inclusión, se

puede tomar a  $r_1$  en el rango de 1 a 5 en unidades espaciales de lattice y al cociente de  $\frac{r_1}{r_2}$  en el rango de  $0.25 \leq \frac{r_1}{r_2} \leq 5$ . También en la gráfica 3 se incluyen los valores predichos por la ecuación de Maxwell. La cual fue derivada suponiendo que la fase inclusión ocupa una pequeña fracción del volumen total y consiste de inclusiones esféricas que no se sobrepone, distribuidas aleatoriamente en la fase continua. En el contexto de difusividades efectivas, la ecuación de Maxwell puede ser escrita como:

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_C} = \frac{2D_C + D_I - 2\phi(D_C - D_I)}{2D_C + D_I + \phi(D_C - D_I)} \quad \dots(3.12)$$

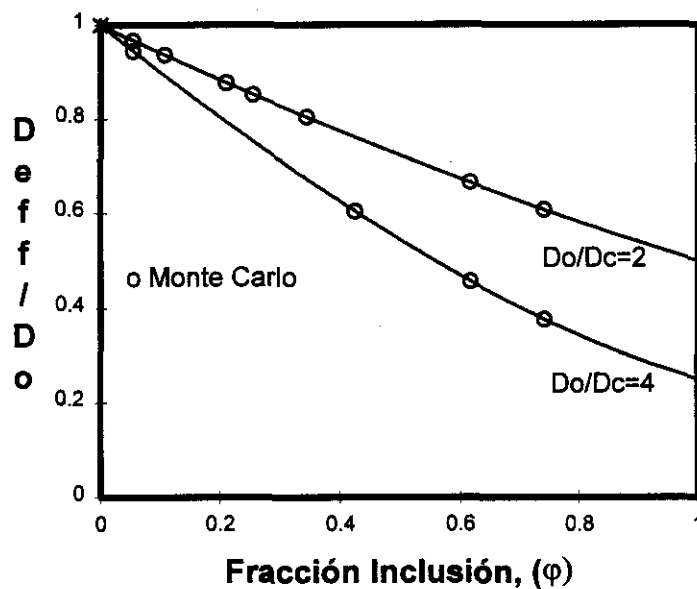
Donde  $D_{\text{eff}}$  es la difusividad efectiva macroscópica,  $D_C$  es la difusividad molecular de la fase continua,  $D_I$  y  $\phi$  representan la difusividad molecular y la fracción volumen de la fase discreta, respectivamente.

Se puede observar que las predicciones obtenidas con el método de lattice-Boltzmann y las predicciones obtenidas por Maxwell, se ajustan bastante bien para todas las porosidades en el medio.

En la comparación con la técnica de Monte Carlo, se calculó la difusividad relativa  $D_r$  por medio del método Reyes, S. *et al.*, (1993). Donde las partículas trazador imitan un recorrido aleatorio simulado a través de la representación estructural. En este método, la difusividad molecular de la fase continua es descrita como una serie de direcciones aleatorias de pasos con longitud  $\lambda = \lambda_0 \ln \varepsilon$ , donde  $\varepsilon$  es un número aleatorio con probabilidad uniforme en el intervalo  $[0,1]$  y  $\lambda_0$  representa la longitud de paso en la fase continua. Las partículas dentro de la fase inclusión tienen longitudes de paso  $\lambda = -\gamma \lambda_0 \ln \varepsilon \gamma$ , donde  $\gamma = \frac{D_e}{D_o}$ . En esta forma, el valor actual es conservado a través

de las fronteras entre las regiones con diferentes coeficientes de difusión.

Los resultados obtenidos vía método de Monte Carlo y la técnica de lattice-Boltzmann muestran buen acuerdo de las estimaciones de difusividades efectivas, como se muestra en la gráfica 4.



Gráfica. 4.- Estimación de Difusividades Efectivas para fracciones inclusión permeables distribuidas aleatoriamente con forma rectangular

A causa de que  $\frac{D_c}{D_I} > 1$ , las estimaciones de difusividades efectivas son menores

cuando la fracción inclusión aumenta, además, en estas gráficas se puede observar ha medida que la difusividad de la fase inclusión disminuye, es decir, cuando disminuye la porosidad de la inclusión, se obtienen difusividades efectivas menores.



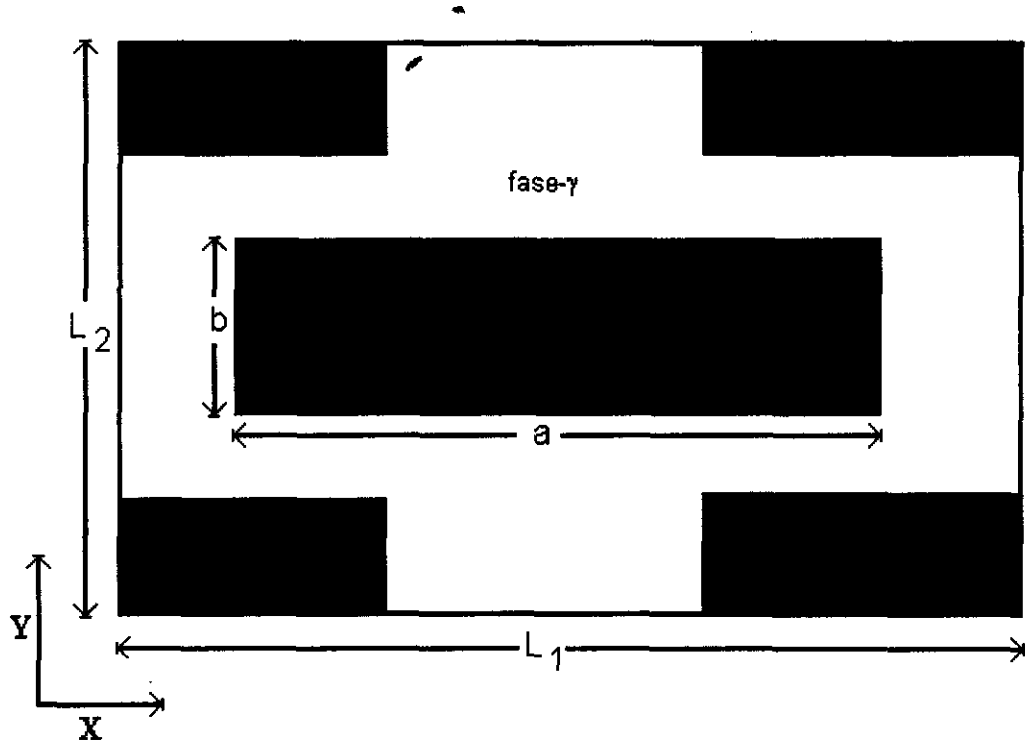
### 3.5 Simulaciones en sistemas periódicos

#### 3.5.1 INTRODUCCION

En este caso, el modelo de autómatas celulares es empleado para realizar estimaciones de difusividades efectivas en sistemas espacialmente periódicos. Se realizaron comparaciones de difusividades efectivas en sistemas heterogéneos anisotrópicos estimados por la solución de la ecuación de difusión para contra-difusión equimolar en estado estacionario representada en una celda unitaria, la cual describe un sistema periódico, y por la solución del problema de cerradura asociado con el método de promedio volumétrico (**MPV**), (Kim *et al.*, 1987). Este método (**MPV**) provee una eficiente representación del tensor de difusividad efectiva en dos dimensiones, el cual es empleado para realizar estimaciones de difusividades en las direcciones paralela (eje x) y perpendicular al plano (eje y) del sistema experimental. Las estimaciones obtenidas, mostraron buen acuerdo entre los coeficientes de transportes efectivos predichos por ambas aproximaciones.

Kim *et al.* (1987) reportaron datos experimentales en sistemas compuestos de esferas de vidrio, partículas de mica y de discos hechos de placas mylar. Por otro lado, ellos emplearon el método de promedio volumétrico (**MPV**), para estimar los dos componentes del tensor de difusividad efectiva considerando un sistema espacialmente periódico en dos dimensiones, con estructuras heterogéneas. Ellos resolvieron la ecuación de continuidad (difusión) en una celda periódica (figura 8) con adecuadas condiciones de frontera. En esta, el medio poroso puede ser descrito en términos de la fracción vacía, la geometría de las partículas y de los distintos vectores del lattice.

Figura 8 Celda unitaria representación periódica



### 3.5.2 TEORIA

En la derivación de una ecuación de transporte para la difusión en un medio poroso empleando el MPV, se parte de la definición de la especie A, en un sistema formado por una fase fluida (fase- $\gamma$ ) y una fase sólida (fase- $\kappa$ ), y en términos del problema de valor a la frontera (pvf), esta se puede representar de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (D_A \nabla C_A), \quad \text{en la fase } -\gamma \quad \dots(3.13)$$

con las siguientes condiciones de frontera

$$\text{C.F. 1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{D}_A \nabla C_A = 0, \quad \text{en} \quad \alpha_{\gamma k} \quad \dots(3.14)$$

$$\text{C.F. 2} \quad C_A = f(r, t), \quad \text{en} \quad \alpha_{\gamma k} \quad \dots(3.15)$$

Aquí  $\mathcal{D}_A$  es el coeficiente de difusión de la especie A en la fase- $\gamma$ . La condición frontera (ecuación 3.14) en el área interfacial del sistema  $\alpha_{\gamma k}$  junto con el vector unitario normal  $\mathbf{n}_{\gamma k}$ , indican que no hay adsorción ni penetración de la especie A en el sólido. La condición frontera dada por la ecuación (3.15) indica que existe alguna concentración conocida en el fluido a la entrada y salida del medio poroso  $\alpha_{\gamma k}$ , como una función de la posición ( $r$ ) y del tiempo ( $t$ ). Del procedimiento de promediado y de cerradura descrito por Carbonell y Whitaker (1984) se obtiene la siguiente ecuación de transporte promediada:

$$\varepsilon \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot [\varepsilon \mathcal{D}_{\text{eff}} \nabla \langle C_A \rangle^\gamma] \quad \dots(3.16)$$

donde  $\langle C_A \rangle^\gamma$ , es la concentración promedio,  $\varepsilon$  es la fracción vacía, y  $\mathcal{D}_{\text{eff}}$  es el tensor de difusividad efectiva que esta definido como:

$$\varepsilon \mathcal{D}_{\text{eff}} = \varepsilon \mathcal{D}_A \left[ I + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \mathbf{f} dA \right] \quad \dots(3.17)$$

donde el volumen de la fase fluida  $V_\gamma$  y la interfase  $A_{\gamma k}$  están contenidas en el volumen promedio. El vector  $\mathbf{f}$  es la variable de cerradura. Este puede ser obtenido del siguiente pvf, derivado del problema de cerradura de las ecuaciones (3.13) y (3.14).

$$\nabla^2 \mathbf{f} = 0, \quad \text{en la fase } -\gamma \quad \dots(3.18)$$

con las siguientes condiciones de frontera.

$$\mathbf{C.F. 1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\mathbf{k}} \cdot \nabla \mathbf{f} = \mathbf{n}_{\gamma\mathbf{k}}, \quad \text{en la interface } \gamma - \kappa \quad \dots(3.19)$$

$$\text{Condición de Periodicidad} \quad \mathbf{f}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \mathbf{f}(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad \dots(3.20)$$

Un número de consideraciones son hechas para obtener las ecs. (3.16)-(3.20). Las más significativas son:

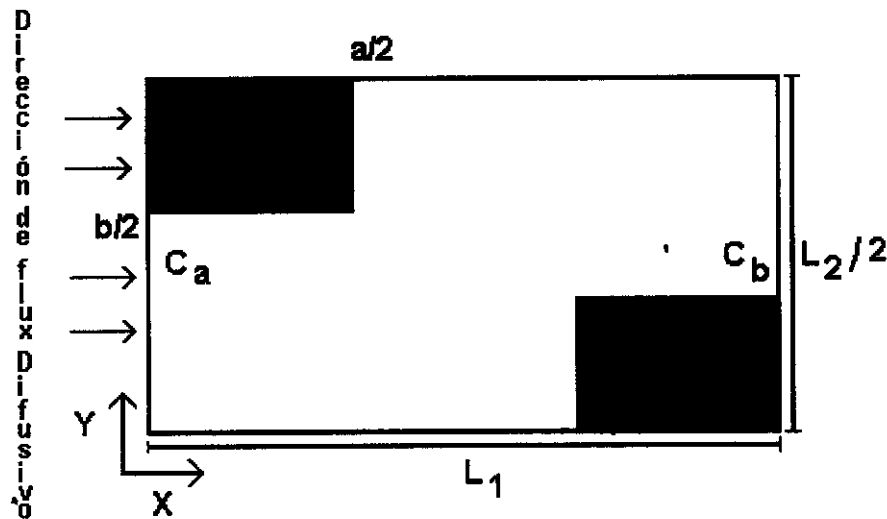
- a) El coeficiente de difusión y la variable promediada son tomados como constantes en el volumen promediado
- b) La suposición de estado cuasiestacionario es impuesto en el problema para el vector  $\mathbf{f}$ .
- c) En las regiones con estructura uniforme la fracción vacía es independiente del tamaño del volumen promediado.

En este trabajo se considera otra aproximación (ecuación 3.10) para estimar los elementos de la diagonal del tensor de difusividad efectiva  $\varepsilon D_{\text{eff}}$ . Esta ecuación (3.10) provee una forma alternativa para estimar  $D_{\text{eff}, j}$ . Uno simplemente necesita calcular  $\mathcal{F}_j$  para una estructura heterogénea dada dentro de la celda unitaria.

Considerando el caso bidimensional estudiado por Kim *et al.*, (1987) para una celda unitaria anisotrópica con dimensiones  $0 \leq x \leq L_1$  y  $0 \leq y \leq L_2$ . En este método (LB) se emplea una celda unitaria, la cual aprovechando las ventajas de simetría que

se establecen en el método de promedio volumétrico, se resuelve únicamente un cuarto del dominio original, que esta representado por una configuración de cuerpo centrado de un medio poroso. Donde la geometría del medio se describe en términos de la fracción vacía, de la geometría de las partículas y por los porcentajes de las longitudes de la celda  $L_1/2L_2$  y por las dimensiones de la relación  $a/b$ , que describe a la fracción inclusión. Como se muestra en la figura 9.

Figura 9. lattice bidimensional con estructura periódica.



Para calcular el flux molar macroscópico  $\mathcal{F}_j$  en la dirección  $j$ , es decir, para el caso de  $j = x$ , tal calculo puede ser realizado por medio del siguiente pvf:

$$\nabla \cdot (\beta \nabla C_A) = 0 \quad \dots(3.21)$$

con las siguientes condiciones de frontera.

$$\frac{\partial C_A}{\partial y} = 0, \quad \text{en} \quad y=0 \text{ y } y=L_2, \quad 0 \leq x \leq L_1 \quad \dots(3.22)$$

$$C_A = C_{A1}, \quad \text{en} \quad x=0, \quad 0 \leq y \leq L_2 \quad \dots(3.23)$$

$$C_A = C_{A2}, \quad \text{en} \quad x=L_1, \quad 0 \leq y \leq L_2$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D} \nabla C_A = 0, \quad \text{sobre} \quad \alpha_{\gamma\kappa} \quad \dots(3.24)$$

donde  $\mathcal{D}$  es la difusividad efectiva del dominio heterogéneo.  $\mathcal{F}_x$  es evaluado de acuerdo con la ecuación:

$$\mathcal{F}_x = \int_0^{L_2} -\mathcal{D} \left( \frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=L_1} dy \quad \dots(3.25)$$

Como la difusividad  $\mathcal{D}_A$  de la especie A no depende de las concentraciones (esto se puede establecer dado que se trabaja bajo condiciones de soluciones diluidas), las concentraciones frontera  $C_{A1}$  y  $C_{A2}$  (con  $C_{A1} \neq C_{A2}$ ) pueden ser seleccionadas arbitrariamente. Notese que en el caso  $\varepsilon = 1$  (caso homogéneo),  $\mathcal{F}_x^* = \frac{\mathcal{D}_A (C_{A2} - C_{A1})}{L_1}$ .

Como  $\mathcal{D} = 0$  en la fase- $\kappa$ , y  $\mathcal{D} = \mathcal{D}_A$  en la fase- $\gamma$ , la difusividad efectiva esta dada como.

$$\varepsilon \frac{\mathcal{D}_{\text{eff},x}}{\mathcal{D}_A} = \frac{\left[ \int_0^{L_2} - \left( \frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=L_1} dy \right] L_1}{(C_{A2} - C_{A1}) L_2} \quad \dots(3.26)$$

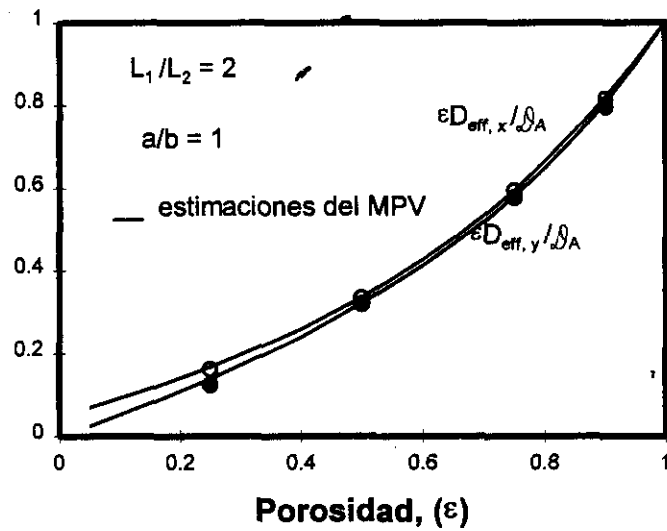
Expresiones análogas para el caso  $j = y$ , se pueden tener. Nosotros empleamos la ec. (3.10) para estimar difusividades efectivas en un medio poroso periódico compuesto de una celda unitaria periódica. Para evaluar la expresión (3.10), es necesario resolver el **pvf** (3.21)-(3.24) para la componente  $x$  del tensor de difusividad efectiva (y la correspondiente para el caso de la componente  $y$ ). Por otro lado, las soluciones numéricas de las ecuaciones (3.21)-(3.23) deben confrontar la implementación de la condición frontera (3.24) en dominios complejos. En este trabajo, se empleo el método de lattice-Boltzmann para resolver el **pvf**. La integral de la ecuación (3.26) (y la correspondiente integral en el caso de  $j = y$ ) fue evaluada usando una cuadratura de Simpson.

### **3.5.3 RESULTADOS**

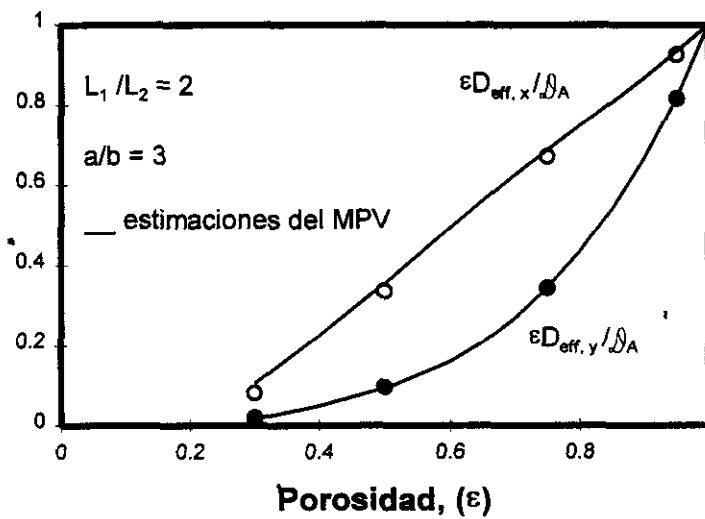
Bajo estas consideraciones y empleando la nomenclatura usada en la figura 4, se simularon 4 casos, para la determinación de los componentes del tensor de difusividad efectiva derivado del método de promedio volumétrico. Los casos son para:

$\frac{a}{b} = 1, 3, 5, 15$  con  $\frac{L_1}{L_2} = 2$  y  $\frac{L_1}{L_2} = 30$ . Las gráficas de la 5 a la 9 muestran las

difusividades efectivas estimadas para el rango de porosidades de  $0 \leq \varepsilon \leq 1$ . En estas gráficas la componente en la dirección  $x$  representa una dirección de transporte de masa preferencial y la componente en la dirección  $y$  representa una fuerte obstrucción al transporte difusivo.

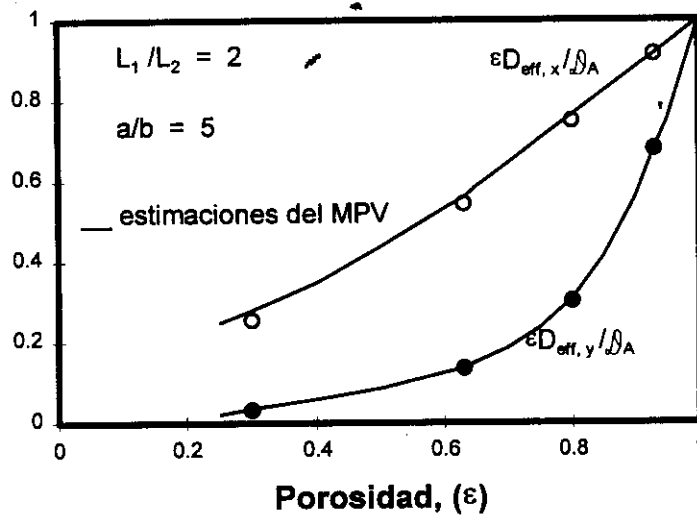


Gráfica 5.- Influencia de la geometría de la fracción inclusión sobre las Difusividades Efectivas normal y paralelo al plano en sistemas espacialmente periódicos

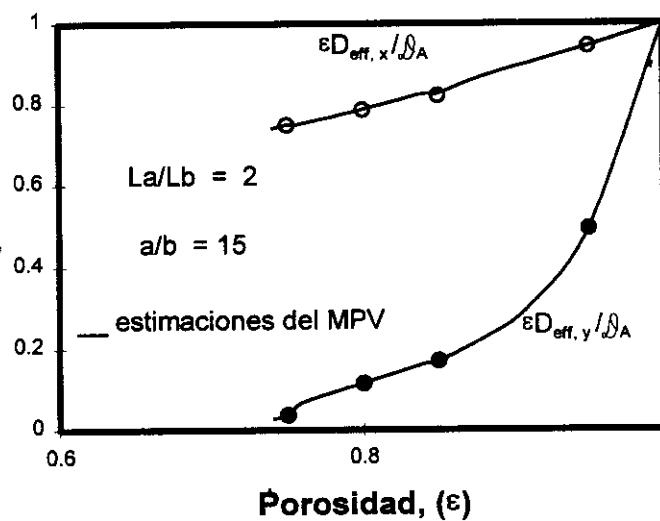


Gráfica 6.- Influencia de la geometría de la fracción inclusión sobre las Difusividades Efectivas normal y paralelo al plano en sistemas espacialmente periódicos





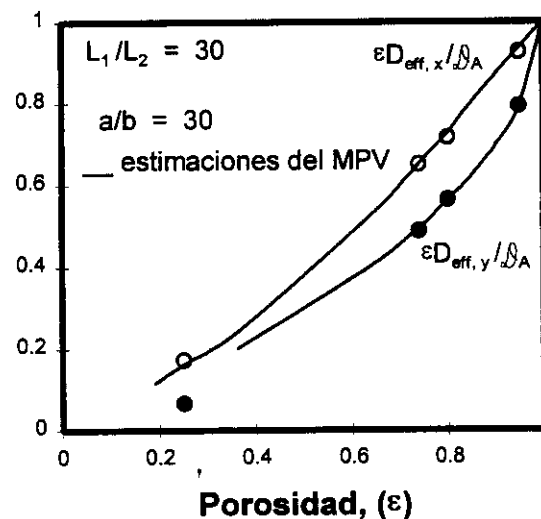
Gráfica 7.- Influencia de la geometría de la fracción inclusión sobre las Difusividades Efectivas normal y paralelo al plano en sistemas espacialmente periódicos



Gráfica 8.- Influencia de la geometría de la fracción inclusión sobre las Difusividades Efectivas normal y paralelo al plano en sistemas espacialmente periódicos

En estas gráficas, se observa que cuando se favorece el transporte difusivo (dirección paralela)  $\frac{\epsilon D_{\text{eff},x}}{D_0}$ , se tienen estimaciones de difusividades más grandes que cuando las inclusiones son arregladas en forma ortogonal al proceso difusivo  $\frac{\epsilon D_{\text{eff},y}}{D_0}$ .

Este comportamiento se acentúa aun más cuando el término  $\frac{a}{b}$  se incrementa, en estos casos se forman canales preferenciales de transporte difusivo. Como se observa en el caso de la gráfica (8). Donde las difusividades efectivas obtenidas en la dirección preferencial de transporte  $\frac{\epsilon D_{\text{eff},x}}{D_0}$ , son mucho mayores a las obtenidas cuando las inclusiones son arregladas en forma perpendicular  $\frac{\epsilon D_{\text{eff},y}}{D_0}$  al transporte difusivo.



Gráfica 9.- Influencia de la geometría de la fracción inclusión sobre las Difusividades Efectivas normal y paralelo al plano en sistemas espacialmente periódicos

La gráfica 9 representa un arreglo similar al de la gráfica 1, es decir, se construyó en base al mismo porcentaje de las dimensiones de la celda y de la fracción inclusión, en esta se puede observar que el grado de anisotropía es mayor relativo al de la gráfica 1. Esto es una consecuencia de la fuerte influencia que ejerce la fase discreta en el medio.

En estas gráficas también se presentan las estimaciones de las difusividades efectivas obtenidas por el método de promedio volumétrico. Cuando se resuelve el problema de cerradura dado por las ecuaciones (3.18)-(3.20), se encontró (Ryan, 1984) que:

$$D_{xx} = D_{yy} \quad \text{y} \quad D_{xy} = D_{yx} = 0$$

Por lo tanto, se considera que el sistema es transversalmente isotrópico con respecto al proceso de difusión. Esta metodología fue empleada en el MPV para representar los componentes de  $D_{eff}$ , donde se considero que los componentes fuera de la diagonal principal son cero. Esto significa que el proceso es esencialmente isotrópico, aunque el camino de la difusión en la dirección  $y$  sea más tortuoso relativo al de la dirección  $x$ . En este método el grado de anisotropía fue arbitrariamente caracterizado por la relación  $a/b$ . La comparación realizada por ambos métodos fue muy buena. Donde se puede establecer claramente la influencia de la estructura global sobre las estimaciones de los coeficientes de difusividades efectivas. Por otro lado, mientras la teoría y la experimentación indican que sistemas isotrópicos son insensibles a los detalles de la geometría, esta claro, como una conclusión de los resultados aquí mostrados que en sistemas anisotrópicos no es el caso. En sistemas isotrópicos se puede establecer que conociendo la fracción vacía, es suficiente para poder estimar  $D_{eff}$ , para el único componente del tensor de difusividad efectiva. Mientras que los sistemas anisotrópicos son difíciles de ser caracterizados simplemente con la geometría de la fracción

inclusión, con la porosidad del medio. En estos casos, se necesitan más detalles de la geometría de los sistemas anisotrópicos, que deben ser incorporados en los cálculos teóricos de coeficientes de transporte efectivos.

Lo resultados mostrados en las gráficas anteriores proveen evidencias numéricas de la equivalencia en los cálculos de las difusividades efectivas  $D_{\text{eff},x}$ ,  $D_{\text{eff},y}$  por medio del **MPV** y de los cálculos de tales coeficientes de transporte en la celda unitaria vía la solución de la ec. (3.10). Tal equivalencia se debe al hecho de que, si las restricciones asociadas con el **MPV**, son cumplidas, el calculo del tensor  $\varepsilon D_{\text{eff}}$  puede ser hecho en condiciones de estado estacionario. Mientras que el **MPV** provee una solución de la ecuación de transporte en una forma muy rigurosa y solo bajo ciertas consideraciones, la aproximación de **LB** aquí propuesta representa un procedimiento eficiente en una forma simplificada para la estimación de propiedades de transporte efectivos.

#### **4 CONCLUSIONES**

En este trabajo se ha presentado una estrategia numérica eficiente que usa la técnica de lattice-Boltzmann para estimar difusividades efectivas en sistemas heterogéneos. Los resultados presentados fueron realizados para esferas o rectángulos distribuidos aleatoriamente y en condiciones de dominios espacialmente periódicos. Las comparaciones de difusividades efectivas con métodos teóricos (aproximación de Maxwell) y técnicas numéricas formales (técnica de Monte Carlo), los resultados estimados por parte del método, mostraron excelente concordancia con las estimaciones de ellos. El método tratado, implementado en sistemas espacialmente periódicos, los cuales describen un sistema anisotrópico, reprodujo las estimaciones de difusividades efectivas obtenidas por la técnica del promedio volumétrico, mostrando excelente acuerdo. Las diferencias en las estimaciones obtenidas por ambos métodos son debido a errores que surgen en la solución numérica de las ecuaciones del método del promedio volumétrico y la solución numérica del problema de valor a la frontera, los cuales están implícitos en el propio método de volumen promediado.

En este trabajo se obtuvieron resultados solamente para las geometrías de la fase inclusión descritas arriba, no obstante, esta metodología se pueden implementar en una gran variedad de geometrías de la fase inclusión. Tal como esferas y formas irregulares. Esta técnica potencialmente puede ser implementada en un arreglo en tres dimensiones, tratar sistemas de difusión-reacción. Dado que puede fácilmente ser implementada en, y además tiene la capacidad de manejar dominios complejos que se encuentran comúnmente en sistemas heterogéneos, como sistemas porosos de más de una fase.

Siempre que la física del problema pueda ser representada por ecuaciones diferenciales parciales que involucren un gran número de partículas ó otros componentes con interacciones locales, se puede esperar derivar un eficiente esquema numérico de **AC**. Por ejemplo, campos electromagnéticos ó gravitacionales.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] D. M. Smith and F. L. Williams, *SPE J.*, **24**, 529(1984). Jackson R., *Transport in Porous Catalysts.*, (Elsevier, New York, 1977).
- [2] N. Wakao and J. M. Smith, *Chem. Engng. Sci.*, **17**, 825(1962).
- [3] B. A. Westrin and A. Axelsson, *Biotechnology and Bioengineering*, **38**, 439 (1991).
- [4] J. H. Kim, J. A. Ochoa and S. Whitaker, *Transp. Porous Media*, **2**, 327 (1987).
- [5] M. R. Riley, F. J. Muzzio, H. M. Buettner and S. C. Reyes, *Physical Review E*, **49**, 3500 (1994). S. Reyes and K. F. Jensen, *Chem. Engng. Sci.*, **40**, 1723 (1985)
- [6] F. Higuera, S. Succi and R. Benzi, *Europhysics Lett.*, **9**, 345 (1989).
- [7] R. D. Kingdom, P. Schofield and L. White, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **25**, 3559 (1992).
- [8] S. Ponce-Dawson, S. Chen, and G. D. Doolen, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1514 (1993).
- [9] T. Karapiperis and B. Blankleider, *Physica D*, **78**, 30 (1989). P. Papatzacos, *Complex Systems.*, **3**, 383 (1989).
- [10] E. J. Garboczi and D. P. Bentz, *J. Materials Sci.* **27**, 2083 (1992).
- [11] D.H. Rothman, *J. Stat. Phys.*, **52**, 1119(1988).
- [12] R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley, New York, (1960).

- [13] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 3rd. Ed. (Dover, New York, 1954) vol. I.
- [14] M. Sahimi and M. A. Knackstedt, *J. Phys. I France*, **4**, 1269(1994). J. P. Stokes, D. A. Weitz, J. P. Gollub, A. Dougherty, M. O. Robbins, P. M. Chaikin, and H. M. Lindsay, *Phys. Rev. Letter*, **57**, 1718(1986). D. A. Weitz, J. P. Stokes, R. C. Ball and A. P. Kushnick, *Phys. Rev. Letter*, **59**, 2967(1987). J. A. M. S. Duarte, M. Sahimi and J. M. de Carvalho, *J. Phys. II France*, **2**, 1 (1992)
- [15] L. Nilsson and G. Stenstrom, *Chem. Engng. Sci.*, **50**, 361(1995).
- [16] P. B. Tinker, in J. G. Gregorg (ed.) *Sorption and Transport Processes in Soils*, S. C. I. Monograph No. 37, (Society of Chemistry Industry, London, 1970).
- [17] D. M. Smith and F. L. Williams, *SPE J.*, **24**, 529(1984).
- [18] A. Hallström and R. Wimmerstedt, *Chem. Engng. Sci.*, **38**, 1507 (1983).
- [19] S. Reyes and K. F. Jensen, *Chem. Engng. Sci.*, **40**, 1723 (1985).
- [20] S. P. Friedman and N. A. Seaton, *Chem. Engng. Sci.*, **50** 897 (1995).
- [21] R. G. Carbonell and S. Whitaker, in J. Bear and M. Y. Corapcioglu (eds.), *Mechanics of Fluids in Porous Media* (Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1984). Whitaker, S. in *Concepts Design of Chemical Reactor*, A. E. Cassano and S. Whitaker (eds) (Gordon and Breach, New York, 1986).
- [22] R. D. Kingdom, P. Schofield and L. White, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **25**, 3559 (1992). J. Alvarez-Ramírez, S. Nieves and J. Gonzalez, *Submitted* (1995).
- [23] Bell, R. P. and Crank, J., *J. Inst. Math. and its Appl.* **12**, 37 (1973).