



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Posgrado en Ingeniería Química

**"Formulación integral de la solución de problemas de
cerradura en el escalamiento de sistemas multifásicos"**

Tesis para obtener el grado académico de
Doctora en Ciencias (Ingeniería Química)

Que presenta
M. en C. Helen Denise Lugo Méndez

Matrícula: 203382071
Correo electrónico: hlugo@cua.uam.mx
ORCID: 0000-0002-4418-7896
Director: Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia

Jurado

Presidente: Dr. Miguel Ángel García Alvarado
Secretario: Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez
Vocal: Dra. Elizabeth Maritza Salinas Barrios
Vocal: Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
Vocal: Dr. Carlos Gilberto Aguilar Madera

Iztapalapa, Ciudad de México, 1 de febrero de 2017

Formulación integral de la solución
de problemas de cerradura en el escalamiento
de sistemas multifásicos

Tesis que presenta
Helen Denise Lugo Méndez
para obtener el grado de
Doctora en Ciencias (**Ingeniería Química**)
Asesor: Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia

Agradecimientos

- En primer lugar quiero ofrecer un sincero y especial agradecimiento a mi asesor, el Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia, por su comprensión, paciencia y apoyo, a lo largo del desarrollo de esta investigación.
- Quiero agradecer al Dr. José Francisco Valdés Parada, por motivarme a emprender con entusiasmo este proyecto doctoral. Gracias Paco por tu apoyo y contribución a este trabajo.
- A mi familia: Sabina, Tristán y Gustavo, porque en este largo proceso su cariño y apoyo siempre estuvo presente.
- Mi más profundo agradecimiento a los doctores Miguel Ángel García Alvarado, José de Jesús Álvarez Ramírez, Elizabeth Maritza Salinas Barrios y Carlos Gilberto Aguilar Madera por las discusiones para mejorar este trabajo.
- A mis padres mi más sincero agradecimiento por su cariño y apoyo incondicional en todas las acciones que he emprendido a lo largo de mi vida.
- Agradezco también a todos los miembros de Planta Piloto 2 y T-041 de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por su apoyo brindado y por acogerme en este proceso.
- Asimismo, mi más profundo agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico recibido durante todo el proceso de formación doctoral.

A todos, muchas gracias.

Resumen

Este trabajo aborda el proceso de escalamiento, mediante el uso del método del promedio volumétrico, de la transferencia de masa difusiva de un soluto que sufre una reacción homogénea en un medio poroso con cinética lineal o no lineal, con el fin de

- Desarrollar una metodología para obtener la formulación integral basada en funciones de Green de la solución formal del problema de desviaciones espaciales en el escalamiento con fuentes lineales y/o no lineales (problema de cerradura).
- Determinar las restricciones de escala, a partir de la metodología desarrollada, que permitan obtener los coeficientes de medio efectivo para dilucidar la dependencia de la reacción química en el coeficiente de difusividad efectiva.
- Establecer claramente las condiciones necesarias que conducen a un modelo de la macroescala de interés práctico, con una estructura parecida a la de su contraparte en la microescala.
- Validar el modelo de la macroescala al compararlo con simulaciones a escala de poro del modelo de transporte en la microescala.
- Aplicar y extender la metodología desarrollada a los procesos acoplados de difusión y reacción irreversible (transporte facilitado) del acarreador, la especie permeante y el complejo producido que ocurren en una membrana líquida soportada.

En el Capítulo 1 se exponen los pasos establecidos por el método del promedio volumétrico para escalar el proceso de transferencia de masa y reacción homogénea en la fase fluida de un medio poroso homogéneo con el fin de obtener el problema de cerradura que permita cerrar el modelo macroscópico. Así como, los pasos para validar el modelo escalado de conservación de masa, resultante de la aplicación de la metodología desarrollada, mediante comparaciones con simulaciones numéricas directas a escala de poro.

Las suposiciones y restricciones que sustentan la simplificación del problema de cerradura se enuncian en el Capítulo 2. Para atender la no linealidad de la velocidad de reacción no lineal, en este mismo capítulo, se propone su linearización a partir de su expansión de

Taylor alrededor de la concentración promedio en el volumen promediante. La información redundante es filtrada para establecer las condiciones que permiten aproximar el problema de cerradura por uno local, periódico, cuasi-estacionario/transitorio y lineal.

Dada la naturaleza lineal de los operadores diferenciales de los problemas de cerradura en las diferentes etapas del proceso de escalamiento, en el Capítulo 3, se formula la solución integral de las desviaciones espaciales de la concentración mediante el uso de la teoría de las funciones de Green. Las principales ventajas de este enfoque son: la función de Green es independiente de los términos fuente del problema y la formulación integral de la solución del problema de cerradura resulta ser una combinación lineal de integrales de productos de la función de Green con los términos no homogéneos del problema permitiendo así un mejor manejo numérico de la solución. Esto último, para el problema de cerradura local, periódico, cuasi-estacionario/transitorio y lineal, conduce a una expresión para las desviaciones espaciales como la suma de productos de variables de cerradura con las fuentes (vistas como funciones de cantidades promedio). Sin embargo, si el problema de cerradura es no local la definición de estas variables resulta imposible.

La información de la microestructura, tan compleja o simple según se requiera, es capturada en la formulación integral de las desviaciones espaciales de la concentración, la cual permite además cerrar el problema de balance de masa macroscópico. En el Capítulo 4 se demuestra que en todas las etapas del escalamiento, el modelo escalado resulta estar siempre acoplado al problema de cerradura, sea cual sea su grado de simplificación. Si la cinética es lineal, el modelo escalado es análogo al modelo que rige la transferencia de masa en la microescala. Mientras que si la cinética es no lineal, su linearización conlleva a que las desviaciones espaciales de la concentración derivadas de la solución del problema de cerradura local, lineal y periódico, permitan cerrar explícitamente la ecuación de balance de masa macroscópica. Este modelo queda expresado en términos del tensor efectivo de difusión-reacción cuya estructura es similar a la del modelo microscópico. Sin embargo, esta semejanza es únicamente aplicable a la expresión velocidad de reacción, ya que el coeficiente efectivo de difusión-reacción resulta ser, en general, la suma de la difusividad efectiva pasiva (independiente de la reacción y proveniente de la condición de frontera interfacial) y la difusividad efectiva reactiva (proveniente de la fuente volumétrica reactiva) que es una función no lineal y no trivial de la velocidad de reacción.

En el Capítulo 5 se evalúa la capacidad del modelo escalado asociado al problema de cerradura cuasi-estacionario, local, lineal y periódico. La evaluación del modelo se basa en la solución del problema de difusión-reacción escalado utilizando los coeficientes efectivos cuasi-estacionarios obtenidos en celdas unitarias periódicas y no periódicas de Chang, bi y tri dimensionales. El tensor efectivo de difusión-reacción es una función de la velocidad

de reacción y esta dependencia se demuestra por métodos numéricos y analíticos. Las concentraciones promedio obtenidas del modelo escalado estacionario se comparan con aquellas obtenidas a partir de simulación numéricas directas del problema de difusión-reacción microscópico en un medio poroso espacialmente periódico bidimensional. Siempre que se cumplan los límites de aplicabilidad las predicciones de ambos perfiles de concentración resultan estar empatadas.

Finalmente, en el Capítulo 6 se presenta una aplicación de la metodología desarrollada a la difusión y reacción en membranas líquidas soportadas. En este capítulo se aplica la metodología presentando en los capítulos anteriores para escalar las ecuaciones que gobiernan el transporte difusivo de la especie permeante, el acarreador y el complejo resultante de la reacción irreversible entre la especie permeante y el acarreador en un medio poroso. Las ecuaciones de balance de masa macroscópicas de las especies involucradas en la reacción, cerradas a partir de la solución formal de las desviaciones espaciales de la concentración de la especie involucradas, resultan estar expresada en términos de dos coeficientes de medio efectivos, uno correspondiente a la difusión de cada una de las especies y el otro a la difusión de todas las especies que reaccionan y/o se consumen en la celda representativa de la membrana líquida soportada. Su estructura difiere a su contraparte microscópica, por la presencia del término de difusión de las especies consumidas y generadas en la reacción.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	V
Índice de figuras	X
Índice de tablas	XIII
Introducción	1
1 Escalamiento del proceso de difusión y reacción en un medio poroso homogéneo	5
1.1 Descripción del medio poroso	5
1.2 Ecuaciones microscópicas	6
1.3 Ecuación de balance de masa promedio	6
1.4 Problema de cerradura	10
1.5 Ecuación promedio-cerrada de balance de masa	11
1.6 Validación de la ecuación de balance de masa escalada	11
2 Problemas de cerradura en el escalamiento	15
2.1 Problema inicial y de valores a la frontera para $\tilde{c}_{A\gamma}$	15
2.2 Simplificación del problema de cerradura	18
2.2.1 Despreciar las contribuciones no locales que involucran a $\tilde{c}_{A\gamma}$	18
2.2.2 Despreciar la influencia de las fronteras macroscópicas	19
2.2.3 Suponer la existencia de un volumen representativo	21
2.2.4 Modelar el volumen representativo como un medio poroso espacialmente periódico	23
2.2.5 Localizar el problema de cerradura	25
2.2.6 Problema de cerradura cuasi-estacionario	28
2.2.7 Linealizar el término fuente no lineal	30
2.3 Consecuencias de las simplificaciones	36

3	Solución formal del problema de cerradura	41
3.1	Formulación integral general de la solución del problema de cerradura . . .	42
3.2	Formulación integral de la solución del problema de cerradura no-local, lineal y transitorio	47
3.3	Formulación integral de la solución del problema de cerradura local, lineal, periódico y transitorio en la celda unitaria representativa	50
3.4	Formulación integral de la solución del problema de cerradura local, lineal, periódico y cuasi-estacionario en la celda unitaria representativa	56
3.5	Comentarios sobre las variables de cerradura	58
4	Ecuación de balance de masa promedio	61
4.1	Ecuación cerrada de balance de masa promedio local y acoplada al problema de cerradura	63
4.2	Ecuación de balance de masa promedio cerrada analíticamente	67
5	Resultados y discusión	71
5.1	Coefficientes efectivos de transporte en celdas unitarias periódicas y en celdas unitarias de Chang	71
5.1.1	Definición de la celda unitaria de Chang	72
5.1.2	Solución del problema de cerradura cuasi-estacionario, local, periódico y lineal en celdas unitarias de Chang cilíndricas y esféricas	73
5.1.3	Coefficientes de medio efectivo en la celda unitaria de Chang	74
5.1.4	Comparación de los coeficientes de medio efectivo obtenidos en celdas periódicas y en celdas no periódicas de Chang	76
5.2	Simulaciones numéricas directas para el problema de difusión y reacción . . .	83
5.2.1	Problema microscópico	83
5.2.2	Volumen representativo y concentración promedio discreta	86
5.3	Modelo escalado	89
5.3.1	Comparación entre el modelo escalado y las simulaciones numéricas directas a escala del poro	90
5.4	Perfiles de concentración obtenidos del DNS y del modelo escalado	93
5.4.1	Influencia de la porosidad en los perfiles de concentración promedio adimensional	95
5.4.2	Influencia de la velocidad de reacción en la concentración promedio adimensional	96
5.5	Zona de cambios importantes de la concentración promedio adimensional . .	97
5.6	Distancia de agotamiento de la especie <i>A</i> para una velocidad de reacción de primer orden	102
5.7	Evaluación del desempeño del modelo escalado	104

5.7.1	Influencia del tamaño del volumen promediante en los perfiles de concentración promedio adimensional	109
6	Una aplicación: Difusión y reacción en membranas líquidas soportadas	113
6.1	Membranas líquidas soportadas	113
6.2	Ecuaciones microscópicas que gobiernan la transferencia de masa en una membrana líquido soportada	115
6.3	Escalamiento de las ecuaciones microscópicas	117
6.4	Desacoplamiento de los problemas de cerradura en estado cuasi-estacionario	118
6.5	Término fuente no lineal	120
6.6	Solución formal del problema de cerradura cuasi-estacionario, local, periódico y lineal	123
6.7	Ecuaciones de balance de masa cerradas	125
	Conclusiones	129
	Referencias	135
A	Formulación integral de la solución de un problema de valores a la frontera en términos de funciones de Green	143
A.1	Problema de valores a la frontera con condición inicial	144
A.2	Operador adjunto y su fórmula de Green	145
A.3	La función de Green y sus propiedades	147
A.4	Formulación integral de la solución en términos de la función de Green . . .	148
B	Construcción de la función de Green de un problema de Sturm-Liouville con condiciones de frontera de tipo Robin (tercer tipo)	149
C	Celda cilíndrica de Chang	153
C.1	Series de Fourier en $\cos m\theta$ y $\sin m\theta$	153
C.1.1	Transformada finita de Fourier del Laplaciano	153
C.1.2	Problema de valores a la frontera	154
C.2	Solución a los problemas de cerradura	157
C.2.1	Problema de cerradura para b	157
D	Celda esférica de Chang	161
D.1	Series de Fourier en $P_n^m(\cos\theta)\cos m\phi$ y $P_n^m(\cos\theta)\sin m\phi$	161
D.1.1	Transformada finita de Fourier del Laplaciano	161
D.1.2	Problema de valores a la frontera	162
D.1.3	Solución a los problemas de cerradura	166

E	Valores del coeficiente efectivo de difusión-reacción en función del módulo de Thiele de la cerradura obtenido en celdas unitarias 2D y 3D, periódicas y de Chang	169
F	% Error máximo del modelo escalado con respecto al DNS para cinéticas de primer orden, segundo orden y Michaelis-Menten	173

Índice de figuras

1.1	Región macroscópica y volumen promediante.	6
2.1	Periodicidad local: a) región macroscópica, b) volumen promedio tomado de una región representativa, c) volumen promedio modelado como un medio poroso homogéneo espacialmente periódico y d) celda unitaria representativa.	20
2.2	Velocidad de reacción vista como una composición de funciones	31
5.1	a) Celda unitaria representativa del volumen promediante modelado como un medio poroso espacialmente periódico y b) celda unitaria de Chang como una aproximación no-periódica de la celda unitaria representativa.	72
5.2	Campo de la variable de cerradura b_R para diferentes módulos de Thiele en a) una celda periódica y b) una celda cilíndrica de Chang de porosidad $\varepsilon_\gamma = 0.5$.	75
5.3	a) Celda unitaria 2D periódica (cuadrados concéntricos) y no periódica (celda de Chang cilíndrica) y b) celda unitaria 3D periódica (cubos concéntricos) y no periódica (celda de Chang cilíndrica) esférica.	76
5.4	Efecto del número de Thiele de la cerradura y la porosidad en el coeficiente efectivo de difusión-reacción en celdas unitarias 2D y 3D de arreglos periódicos de cilindros y esferas, y en celdas unitarias de Chang cilíndricas y esféricas.	77
5.5	Efecto del módulo de Thiele y de la porosidad en las desviaciones entre los coeficientes efectivos de difusión-reacción en celdas unitarias 2D y 3D de arreglos periódicos de cuadrados y cubos; y de Chang de arreglos de cilindros y esferas en línea.	78
5.6	Efecto de la cinética, número de Thiele microscópico y porosidad en el coeficiente efectivo de difusión y reacción predicho en celdas unitarias espacialmente periódicas, en arreglo de cilindros y celdas unitarias cilíndricas de Chang.	82
5.7	Medio poroso espacialmente periódico: a) región macroscópica y b) dominio representativo del medio poroso macroscópico.	84
5.8	Dominio microscópico y condiciones a la frontera para el DNS del proceso de difusión-reacción: a) medio poroso macroscópico espacialmente periódico y simétrico y b) dominio de solución reducido a una banda de $N/2$ celdas.	86

5.9	Campo de concentración adimensional obtenido de la DNS para $\varepsilon_\gamma = 0.7$, $\phi_M = 10$, $L = N\ell$ con $N = 50$, usando una cinética a) lineal, b) de segundo orden y c) de Michaelis-Menten con $k_{\max}/c_0=1$	87
5.10	Volúmenes representativos sobre un medio poroso espacialmente periódico.	88
5.11	Esquema de evaluación del modelo escalado asociado al problema de cerradura cuasi-estacionario, local, periódico y lineal.	92
5.12	Perfiles de concentración promedio adimensional para cinéticas de primer orden, segundo orden y de Michaelis-Menten para $K_m/c_0 = 1$, obtenidos del DNS y de modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada y una celda cilíndrica de Chang, para diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 , y diferentes módulos de Thiele macroscópicos, $\phi_M = 1, 2, 3, 5, 10$ y 100	94
5.13	Perfil de concentración promedio adimensional para una cinética de primer orden obtenido del DNS definido en un arreglo de $N = 50$ cuadrados en línea, y del modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada y una celda cilíndrica de Chang, para diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 , y diferentes módulos de Thiele macroscópicos, $\phi_M = 1, 2, 5$ y 10	95
5.14	Perfiles de concentración promedio adimensional obtenidos del DNS en un arreglo de $N = 400$ cuadrados en línea, y del modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada y una celda cilíndrica de Chang de porosidad $\varepsilon_\gamma = 0.3$, para cinéticas de primer orden, segundo orden y Michaelis-Menten para $K_m/c_0 = 1$, y diferentes módulos de Thiele macroscópicos, $\phi_M = 2, 5$ y 100	97
5.15	Longitud característica adimensional asociada a la zona de cambios importantes de la concentración promedio adimensional, L_c/L , en función del módulo de Thiele macroscópico para diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 y diferentes números de celdas que conforman el medio poroso macroscópico, $N = 200, 400, 600, 800$ y $1\ 000$, para a) cinéticas de primer y b) segundo orden.	98
5.16	Perfiles de la relación ℓ/L_c y de la concentración promedio adimensional asociados a la zona de cambios importantes de la concentración promedio adimensional en función del módulo de Thiele macroscópico para diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 ; y diferentes números de celdas que conforman el medio poroso macroscópico, $N = 200, 400, 600, 800$ y $1\ 000$; para cinéticas de a) primer y b) segundo orden;	100
5.17	a) Distancia de agotamiento adimensional ℓ_a/L y b) relación ℓ_a/ℓ en función del módulo de Thiele macroscópico, obtenida por simulación numérica directa en un arreglo conformado por $N = 200, 400, 600, 800$ y $1\ 000$ cuadrados en línea para una reacción de primer orden y diferentes porosidades $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7	103

5.18	Perfiles de error, para cinéticas de primer orden, segundo orden y de Michaelis-Menten para $K_m/c_0 = 1$, del modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada, con respecto al DNS en arreglos de $N = 100, 200$ y 400 cuadrados en línea, para $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 y $\phi_M = 1, 1$ y 100	105
5.19	Perfiles de error, para cinéticas de primer orden, segundo orden y de Michaelis-Menten para $K_m/c_0 = 1$, del modelo macroscópico escalado usando una cilíndrica de Chang con respecto al DNS en arreglos de $N = 100, 200$ y 400 cuadrados en línea, para $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 y $\phi_M = 1, 3, 10$ y 100	107
5.20	Comparación de los perfiles de error, para las cinéticas de estudio, del modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada y una cilíndrica de Chang con respecto al DNS en arreglos de $N = 100, 200$ y 400 cuadrados en línea, para $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 y $\phi_M = 0.1, 1$ y 100	108
5.21	Comparación de los perfiles de error para las cinéticas de estudio, del modelo macroscópico escalado usando un volumen representativo de $n = 1, 2, 3$ y 4 celdas periódicas cuadradas, con respecto al DNS en arreglos de $N = 100, 200$ y 400 cuadrados en línea, para $\varepsilon_\gamma = 0.3$ y $\phi_M = 0.1, 1$ y 100	110
5.22	Comparación de los perfiles de error para las cinéticas de estudio, del modelo macroscópico escalado usando un volumen representativo de $n = 1, 2, 3$ y 4 celdas cilíndricas de Chang, con respecto al DNS en arreglos de $N = 100, 200$ y 400 cuadrados en línea, para $\varepsilon_\gamma = 0.3$ y $\phi_M = 0.1, 1$ y 100	111
6.1	Esquema de una membrana líquido soportada con transporte facilitado como mecanismo de transporte.	114

Índice de tablas

2.1	Implicaciones de las simplificaciones sobre el problema de cerradura.	37
2.2	Resumen de los problemas de cerradura en las diferentes etapas del escalamiento.	38
2.3	Resumen de los problemas de cerradura lineales obtenidos en este trabajo. .	40
3.1	Operadores diferenciales lineales involucrados en los problemas de cerradura en las diferentes etapas del escalamiento, sus adjuntos y sus fórmulas de Green asociadas.	43
5.1	Valores de los coeficientes de la mejor aproximación de $D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}$, obtenido en celdas periódicas 2D y 3D, en función del módulo de Thiele de cerradura para diferentes porosidades.	79
5.2	Módulo de Thiele de cerradura asociado a diferentes velocidades de reacción.	80
5.3	Velocidades de reacción adimensionales.	85
5.4	Valores de los coeficientes de la mejor aproximación potencial de la relación de escalas ℓ/L_c para una cinética de primer y segundo orden en función del módulo de Thiele macroscópico, $\ell/L_c = A_c \phi_M^{m_c}$, obtenida a partir de simulaciones a escala del poro.	101
5.5	Valores de los coeficientes de la mejor aproximación potencial de la relación ℓ_a/ℓ para una cinética de primer orden en función del módulo de Thiele macroscópico, $\ell_a/\ell = A_a \phi_M^{N m_a}$, obtenida a partir de simulaciones a escala del poro.	104
6.1	Velocidades de reacción para los diferentes casos de estudio del proceso de difusión-reacción en las membranas líquidas soportadas.	117
6.2	Expresiones de los términos $-\mathbf{D}_\gamma^{-1} \boldsymbol{\nu} \cdot \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)$ y $\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma$ para los casos de estudio.	122
6.3	Escala de criticidad para evaluar la capacidad predictiva del modelo escalado.	132
6.4	Matriz de criticidad de la capacidad predictiva del modelo escalado para una cinética de primer orden.	133
6.5	Matriz de criticidad de la capacidad predictiva del modelo escalado para una cinética de segundo orden.	134

6.6	Matriz de criticidad de la capacidad predictiva del modelo escalado para una cinética de Michaelis-Menten.	134
A.1	Adjuntos de algunos operadores diferenciales simples y sus fórmulas de Green	146
E.1	Valores del coeficiente efectivo de difusión-reacción, $\varepsilon_\gamma D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}/\mathcal{D}_\gamma$, en función del módulo de Thiele de la cerradura, en celdas unitarias, bidimensionales, periódicas y de Chang para $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7	170
E.2	Valores del coeficiente efectivo de difusión-reacción, $\varepsilon_\gamma D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}/\mathcal{D}_\gamma$, en función del módulo de Thiele de la cerradura, en celdas unitarias tridimensionales, periódicas y de Chang para $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7	171
F.1	% Error máximo del modelo escalado con respecto al DNS para una cinética de primer orden.	174
F.2	% Error máximo del modelo escalado con respecto al DNS para una cinética de segundo orden	177
F.3	% Error máximo del modelo escalado con respecto al DNS para una cinética de Michaelis-Menten.	180

Nomenclatura

Lista de símbolos

\mathbf{a}	$\mathbf{a} : V_\gamma \rightarrow \mathbb{R}^n$ es una función vectorial suave a pedazos	(-)
A	Especie química presente en la fase fluida que satura un medio poroso; que es transportada por difusión y que sufre una reacción química en la fase fluida. También denota la especie permeante, especie que se busca separar en una membrana líquida soportada por transporte facilitado al reaccionar irreversiblemente con el acarreador (especie B)	(-)
a	Radio del cilindro o esfera interior que corresponde a la fase sólida de la celda de Chang cilíndrica o esférica respectivamente, $0 < a$	(m)
$A_{\gamma e}$	Superficie de entradas y salidas del volumen representativo V o de la celda unitaria representativa Ω	(-)
$\mathcal{A}_{\gamma e}$	Superficie de entradas y salidas de la región macroscópica	(-)
$\mathcal{A}_{\gamma e}^*$	Superficie de entradas y salidas del subdominio de la región macroscópica ($\mathcal{V}^* \subset \mathcal{V}$), en la que las condiciones de frontera en las entradas y salidas de la región macroscópica no tienen impacto	(-)
$A_{D, \gamma e}$	Fronteras de entradas y salidas de D	(-)
$A_{\gamma \kappa}$	Interface sólido-fluido contenida en el volumen promediante	(-)
$\mathcal{A}_{\gamma \kappa}$	Interface sólido-fluido contenida en la región macroscópica	(-)

$\mathcal{A}_{\gamma\kappa}^*$	Interface sólido-fluido contenida en un subdominio de la región macroscópica ($\mathcal{V}^* \subset \mathcal{V}$), en la que las condiciones de frontera en las entradas y salidas de la región macroscópica no tienen impacto	(-)
$A_{D,\gamma\kappa}$	Interfase sólido-fluido contenida en D	(-)
$A_{F,D}$	Término de propagación de las fuentes volumétricas difusivas locales y no locales que actúan en $[0, t]$ de la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ asociada al operador transitorio de difusión-reacción con cinética de primer orden, ver ec. (3.11a)	(mol m ⁻⁶ s ⁻¹)
$A_{\mathcal{N},D}$	Término de propagación de la fuente volumétrica difusiva no local que actúan en $[0, t]$ de la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ asociada al operador transitorio de difusión-reacción con cinética de primer orden, ver ec. (3.11b)	(mol m ⁻⁶ s ⁻¹)
B	Acarreador que es una especie química disuelta en un solvente y contenida en una membrana líquida soportada	(-)
b	Radio del cilindro o esfera exterior de la celda de Chang cilíndrica o esférica respectivamente, $0 < a < b$	(m)
b_D	Componente de interés del vector de cerradura adimensional $\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff}}/\ell$, $b_D = \mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff}}\ell \cdot \mathbf{e}_x$	(-)
$\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff}}$	$\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff}} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}^3$ es el vector de cerradura que captura la influencia de la condición de frontera interfacial sobre el transporte difusivo de la especie A en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.29a)	(m)
$\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff-rxn}}$	$\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff-rxn}} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}^3$ es el vector de cerradura que refleja la respuesta de la condición a la frontera en la interfase $\gamma\text{-}\kappa$ sobre el transporte difusivo-reactivo en la celda unitaria representativa, ecs. (3.30) y (3.32)	(m)
$\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{rxn}}$	$\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{rxn}} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}^3$ es el vector de cerradura que captura la influencia de la condición de frontera interfacial sobre el transporte reactivo de la especie A en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.29b)	(m s)
\mathbf{b}_{G_R}	$\mathbf{b}_{G_R} : \Omega_\gamma \times [0, \infty] \rightarrow \mathbb{R}^3$ es el vector de cerradura transitorio que captura la influencia de la condición de frontera interfacial sobre el transporte difusivo reactivo de la especie A en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.24a)	(m s)

$\mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}}$	$\mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ es el vector de cerradura de difusión-reacción cuasi-estacionario asociado a la condición de frontera interfacial del transporte facilitado que ocurre en una membrana líquida soportada, ver ecs. (6.28), (6.30a) y (6.42)	(m)
\mathbf{b}_{∇^2}	$\mathbf{b}_{\nabla^2} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}_{3 \times 1}$ es el vector de cerradura del operador de Laplace, ver ecs. (6.15) y (6.40)	(m)
\mathbf{b}_{rxn}	$\mathbf{b}_{\text{rxn}} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ es el vector de cerradura de reacción cuasi-estacionario que captura la influencia de la condición de frontera interfacial sobre el transporte difusivo y reactivo de las especies involucradas en el transporte facilitado en la celda unitaria representativa de la membrana líquida soportada, ver ecs. (6.31), (6.33) y (6.41)	m^3
b_R	Componente de interés del vector de cerradura adimensional $\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{rxn}}/\ell$, $b_R = \mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff-rxn}}/\ell \cdot \mathbf{e}_k$	(-)
$\mathbf{b}_{t,\gamma\kappa,\text{diff}}$	$\mathbf{b}_{t,\gamma\kappa,\text{diff}} : \Omega_\gamma \times [0, \infty] \rightarrow \mathbb{R}^3$ es el vector de cerradura transitorio que captura la influencia de la condición de frontera interfacial sobre el transporte difusivo de la especie A en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.24a)	(m)
$\mathbf{b}_{t,\gamma\kappa,\text{rxn}}$	$\mathbf{b}_{t,\gamma\kappa,\text{rxn}} : \Omega_\gamma \times [0, \infty] \rightarrow \mathbb{R}^3$ es el vector de cerradura transitorio que captura la influencia de la condición de frontera interfacial sobre el transporte reactivo de la especie A en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.24b)	(m)
$B_{\gamma e,D}$	Término de propagación de la condición de frontera en las entradas y salidas de D que actúa en $[0, t]$, ver ec. (3.12b), de la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ asociada al operador transitorio de difusión-reacción con cinética de primer orden	$(\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1})$
$B_{\gamma\kappa,D}$	Término de propagación de la condición de frontera en la interfase $\gamma\text{-}\kappa$ que actúa en $[0, t]$, ver ec. (3.12a), de la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ asociada al operador transitorio de difusión-reacción con cinética de primer orden	$(\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1})$
C	Complejo que se produce en la reacción irreversible entre el acarreador (especie B) y la especie permeante (especie A) en una membrana líquida soportada	(-)
c_0	Concentración característica de la especie A tal que $c_{A\gamma}/c_0 \in [0, 1]$	(mol m^{-3})

$c_{A\gamma}$	$c_{A\gamma} : \mathcal{V}_\gamma \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ es la concentración molar de la especie A en la fase- γ , o bien la concentración molar de la especie permeante en la fase- γ de la membrana líquida soportada	(mol m ⁻³)
$c_{B\gamma}$	Concentración molar del acarreador en la fase- γ de la membrana líquida soportada	(mol m ⁻³)
$c_{C\gamma}$	Concentración molar del complejo en la fase- γ de la membrana líquida soportada	(mol m ⁻³)
$\tilde{\mathbf{c}}_\gamma$	$\tilde{\mathbf{c}}_\gamma \in \mathbb{R}_{m \times 1}$ es el vector de desviaciones espaciales de las concentraciones de las especies presentes en la fase- γ de la membrana líquida soportada. Ver ec. (6.17)	(mol m ⁻³)
$\tilde{c}_{A\gamma}$	$\tilde{c}_{A\gamma} : D \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ es la desviación espacial de la concentración molar de la especie A en la fase- γ y es una función cuadrado integrable en $D \times (0, \infty)$ con primera derivada parcial temporal y segundas derivadas parciales continuas a pedazos e integrables. $\tilde{c}_{A\gamma} = c_{A\gamma} - \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$	(mol m ⁻³)
$\tilde{c}_{i\gamma}$	$\tilde{c}_{i\gamma} : D \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ es la desviación espacial de la concentración molar de la especie i involucrada en la reacción irreversible que ocurre en la fase γ de una membrana líquida soportada, $i = A, B$ y C	(mol m ⁻³)
\mathbf{c}_γ	$\mathbf{c}_\gamma \in \mathbb{R}_{m \times 1}$ es el vector-fila de concentraciones cuyas componentes son las concentraciones de las especies presentes en la fase- γ de la membrana líquida soportada, donde m es el número de especies involucradas en la reacción	(mol m ⁻³)
$c_{i\gamma}$	Concentración molar la especie i involucrada en la reacción irreversible que ocurre en la fase γ de una membrana líquida soportada, $i = A, B$ y C	(mol m ⁻³)
$\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma$	$\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma \in \mathbb{R}_{m \times 1}$ es el vector de promedios intrínsecos de las concentraciones de las especies presentes en la fase- γ de la membrana líquida soportada	(mol m ⁻³)
$\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$	$\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma : \mathcal{V} \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ es el promedio intrínseco de la concentración molar de la especie A en la fase- γ , definido en cualquier parte del medio poroso macroscópico	(mol m ⁻³)
$\langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma$	$\langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma : \mathcal{V} \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ es el promedio intrínseco de la concentración molar de la especie i en la fase- γ , definido en cualquier parte del medio poroso macroscópico, $i = A, B$ y C	(mol m ⁻³)

$c_{S\gamma}$	Concentración molar del sustrato	(mol m ⁻³)
D	Dominio espacial en el que está definido el problema de cerradura y asociado a cada una de las etapas del escalamiento, $D = \Omega, V, \mathcal{V}^*, \mathcal{V}$, tales que $\Omega \subset V \subset \mathcal{V}^* \subset \mathcal{V}$	(-)
\mathcal{D}_γ	Coeficiente de difusión de la mezcla para la especie A en la fase- γ	(m ² s ⁻¹)
$\mathcal{D}_{i\gamma}$	Coeficientes de difusividad de la mezcla para la especie i involucrada en la reacción irreversible que ocurre en la fase γ de una membrana líquida soportada, $i = A, B$ y C	(m ² s ⁻¹)
$\mathbf{D}_{\text{eff}}^{\text{diff}}$	Coeficiente de difusividad efectiva cuasi-estacionario, ver ec. (4.9a)	(m ² s ⁻¹)
$\mathbf{D}_{\text{eff}}^{\text{diff-rxn}}$	Tensor efectivo cuasi-estacionario de difusión-reacción, ver ecs. (4.16) y (4.17)	(m ² s ⁻¹)
$D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}$	Componente xx del tensor efectivo cuasi-estacionario de difusión-reacción, ver ecs. (4.16) y (4.17)	(m ² s ⁻¹)
$D_{\text{eff},xx}^{\text{diff}}$	Componente xx del coeficiente de difusividad efectiva cuasi-estacionario, ver ec. (4.9a)	(m ² s ⁻¹)
$\mathbf{D}_{i,\text{eff}}^{\text{diff}}$	Coeficiente de difusividad efectiva para la especie i involucrada en la reacción que ocurre en la membrana líquida soportada, ver ec. (6.37a)	(m ² s ⁻¹)
\mathbf{D}_γ	$\mathbf{D}_\gamma \in \mathbb{R}_{m \times m}$ es la matriz diagonal de las difusividades de las m especies involucradas en una reacción que ocurre en un medio poroso	(m ² s ⁻¹)
$\mathbf{D}_{\text{eff},t}^{\text{diff}}$	Coeficiente transitorio de difusividad efectiva, ver ec. (4.7a)	(m ² s ⁻¹)
$\mathbf{D}_{\text{eff},t}^{\text{diff-rxn}}$	Coeficiente efectivo transitorio de difusión-reacción, ver ec. (4.13a)	(m ² s ⁻¹)
\mathcal{F}	$\mathcal{F} : \mathcal{V}_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ es la función que describe la condición inicial del problema microscópico de difusión y reacción de la especie A	(mol m ⁻³)
F	Función de desviación espacial entre las cantidades locales y no locales involucradas, ver ec. (2.3)	(mol m ⁻³ s ⁻¹)
F_{s,∇^2}	Función que involucra las fuentes difusivas y/o reactivas locales y/o no locales	(mol m ⁻³ s ⁻¹)

\mathcal{G}	$\mathcal{G} : \mathcal{A}_{\gamma e} \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ es la función de superficie en las entradas y salidas del medio poroso macroscópico que describe la condición de frontera en $\mathcal{A}_{\gamma e}$ del problema microscópico de difusión y reacción de la especie A	(mol m ⁻³)
$G_{\text{diff},\Omega_\gamma}$	$G_{\text{diff},\Omega_\gamma} : \Omega_\gamma \times \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ es la función de Green asociada al operador de difusión definida en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.26)	(m ⁻³)
G_{∇^2}	$G_{\nabla^2} : \Omega_\gamma \times \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ es la función de Green asociada al problema de valores a la frontera para $\tilde{\omega}_{ij}$ y también corresponde a la función de Green del operador de Laplace en Ω_γ , ver ec. (6.13)	(m ⁻³)
$G_{\text{rxn},\Omega_\gamma}$	$G_{\text{rxn},\Omega_\gamma} : \Omega_\gamma \times \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ es la función de Green asociada al operador de difusión-reacción definida en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.27)	(m ⁻³)
$G_{s,D}$	$G_{s,D} : (D \times [0, \infty)) \times (D \times [0, \infty)) \rightarrow \mathbb{R}$ es la función de Green asociada al problema de cerradura definida en D , ver ec. (3.1)	(mol m ⁻³)
$G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}$	$G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma} : (\Omega_\gamma \times [0, \infty)) \times (\Omega_\gamma \times [0, \infty)) \rightarrow \mathbb{R}$ es la función de Green asociada al operador transitorio de difusión definida en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.14)	(m ⁻³ s ⁻¹)
$G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}$	$G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma} : (\Omega_\gamma \times [0, \infty)) \times (\Omega_\gamma \times [0, \infty)) \rightarrow \mathbb{R}$ es la función de Green asociada al operador transitorio de difusión-reacción definida en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.15)	(m ⁻³ s ⁻¹)
\mathbf{H}	$\mathbf{H} \in \mathbb{R}_{m \times m}$ es la matriz Hessiana de segundas derivadas $D_{ij}R_A(\mathbf{c}_\gamma)$ evaluadas en $\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma$, ver ec. (6.20)	(mol ⁻¹ m ³ s ⁻¹)
\mathcal{I}	Condición inicial para $c_{A\gamma}$	(mol m ⁻³)
\mathbf{I}	Tensor identidad	(-)
I_n	Funciones Bessel modificadas de primer especie de orden n	(-)
I_D	Término de propagación de la condición inicial de la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ asociada al operador transitorio de difusión-reacción con cinética de primer orden	(mol m ⁻⁶)
k	Constante de la velocidad de reacción de orden n	(mol ⁻¹ m ³ s ⁻¹ , s ⁻¹)
k_1	Constante de la velocidad de reacción directa de R_A	(mol ⁻¹ m ³ s ⁻¹ s ⁻¹)

k_1^*	Constante de la velocidad de reacción directa de R_A para el caso en el que el acarreador B está en exceso y por lo tanto, su concentración es mucho mayor que las concentraciones de la especie permeante A y del complejo C , ver ec. (6.7)	(s ⁻¹)
K_m	Constante de Michaelis que corresponde a la concentración del sustrato para una velocidad de reacción igual a un medio de V_{\max} , es decir, $R(K_m) = V_{\max}/2$	(mol m ⁻³ s ⁻¹)
k_{-1}	Constante de la velocidad de reacción inversa de R_A	(s ⁻¹)
K_n	Funciones Bessel modificadas de segunda especie de orden n	(-)
$\mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}}$	Coefficiente efectivo de reacción en la membrana líquida soportada, ver ec. (6.37b); o tensor efectivo cuasi-estacionario de reacción, ver ec. (4.18)	(m ²)
$\mathbf{K}_{\text{eff},t}^{\text{rxn}}$	Coefficiente efectivo transitorio de difusión-reacción, ver ec. (4.14a)	(m ²)
ℓ	Longitud característica de la celda unitaria Ω	(m)
L	Longitud característica de la macroescala	(m)
L_{c1}	Longitud asociada con la primera derivada de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$	(m)
L_c	Longitud característica asociada a los cambios importantes de la concentración	(m)
L_ε	Longitud de escala asociada a la porosidad. Si el medio poroso es homogéneo y la porosidad es uniforme entonces $L_\varepsilon = \infty$	(m)
ℓ_γ	Longitud característica de la microescala	(m)
\mathbf{l}_i	Vectores unitarios de lattice que generan la región representativa espacialmente periódica, $i = 1, 2, 3$	(m)
\mathcal{L}_s	Operador diferencial espacial	(-)
$\mathcal{L}_{\text{diff}}$	Operador de difusión $\mathcal{L}_{\text{diff}} = \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla$	(-)
\mathcal{L}_{rxn}	Operador de difusión-reacción, $\mathcal{L}_{\text{rxn}} = \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla + \alpha^2$	(-)
$\mathcal{L}_{t,\text{diff}}$	Operador transitorio de difusión $\mathcal{L}_{t,\text{diff}} = \frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla$	(-)
$\mathcal{L}_{t,\text{rxn}}$	Operador transitorio de difusión-reacción, $\mathcal{L}_{t,\text{rxn}} = \frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla + \alpha^2(t)$	(-)

m	Número de especies involucradas en una reacción química que ocurre en la fase fluida de un medio poroso	(-)
\mathcal{N}	Término integral de difusión no local, $\mathcal{N}\{\tilde{c}_{A\gamma}\} = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{ V } \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{x} + \mathbf{y}, t) dA(\mathbf{y}) \right)$	(mol m ⁻³ s ⁻¹)
N	Número de celdas unitarias que conforman el medio poroso macroscópico modelado como espacialmente periódico	(-)
n	Número de celdas que conforman el volumen representativo $V_{n,i} \subset \mathcal{V}$	(-)
\mathbf{n}	Vector normal unitario a las fronteras de Ω	(-)
$\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$	Vector normal unitario a la interfase sólido-fluido que apunta de la fase- γ a la fase- κ	(-)
F_n^m	Polinomios asociados de Legendre de grado n y de orden m	(-)
r	Coordenada radial o radio de la convergencia de la serie de Taylor de la velocidad de reacción R , en ambos casos $r > 0$	(m)
R	$R : \mathcal{V}_\gamma \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$, $R = R(c_{A\gamma})$ es la velocidad de reacción molar de la reacción química homogénea	(mol m ⁻³ s ⁻¹)
r_0	Radio del volumen promediante	(m)
R_A	Velocidad de reacción de la reacción química que ocurre en la fase fluida de la membrana líquida soportada, $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$, ver ec. (6.2)	(mol m ⁻³ s ⁻¹)
\tilde{R}_A	Desviaciones espaciales de la velocidad de reacción R_A	(mol m ⁻³ s ⁻¹)
$\langle R_A \rangle^\gamma$	Promedio intrínseco de la velocidad de reacción R_A	(mol m ⁻³ s ⁻¹)
$\tilde{R}(c_{A\gamma})$	$\tilde{R} : \mathcal{V}_\gamma \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ es la desviación espacial de la velocidad de reacción molar de la reacción química homogénea	(mol m ⁻³ s ⁻¹)
$\langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma$	$\langle R(c_{A\gamma}) \rangle : \mathcal{V} \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ es el promedio intrínseco de la velocidad de reacción molar de la reacción química homogénea, definido en cualquier parte del medio poroso macroscópico	(mol m ⁻³ s ⁻¹)

\mathbf{s}_{∇^2}	$\mathbf{s}_{\nabla^2} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ es el vector de cerradura de difusión cuasi-estacionario relacionado con la fuente volumétrica, $\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \tilde{\mathbf{c}}_\gamma$, del problema de cerradura dado por la ec. (6.25a), ver ec. (6.32a)	(m^3)
$\mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}}$	$\mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ es el vector de cerradura de difusión-reacción cuasi-estacionario relacionado con la fuente volumétrica, $\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \tilde{\mathbf{c}}_\gamma$, del problema de cerradura dado por la ec. (6.25a), ver ecs. (6.29) y (6.30b)	(m^3)
t, t_0	Tiempo	(s)
$t_{\tilde{\mathbf{c}}_{A\gamma}}^*$	Tiempo característico del problema de cerradura	(s)
$t_{\langle \mathbf{c}_{A\gamma} \rangle^\gamma}^*$	Tiempo característico de la ecuación de balance de masa promedio	(s)
u	$u : [0, \infty) \times \Omega_\gamma \rightarrow [0, 1]$ es la concentración adimensional en la fase- γ de las especie reactiva A , ver ec. (5.9)	(-)
$\langle u \rangle^\gamma$	Promedio intrínseco de la concentración adimensional u	(-)
$\langle u \rangle_i^\gamma$	Concentración promedio obtenida del modelo escalado en $(X_i^*, Y_i^*) = \left(\frac{\ell}{L} \left(i - \frac{1}{2} \right), \frac{1}{2} + \frac{\ell}{2L} \right)$	(-)
$\mathbf{u}_0^{\text{diff}}(t)$	Coefficiente efectivo de propagación de la condición inicial de $\tilde{\mathbf{c}}_{A\gamma}$, ver ec. (4.7b)	($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$\mathbf{u}_0^{\text{diff-rxn}}$	Coefficiente efectivo transitorio de propagación de la condición inicial para $\tilde{\mathbf{c}}_{A\gamma}$, ver ec. (4.13b)	($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$\langle u \rangle_{n,i}^\gamma$	Concentración promedio obtenida de la simulación numérica a escala del poro en volumen representativo, $V_{n,i} \subset \mathcal{V}$	(-)
$\mathbf{u}_{\text{rxn},t}^{\text{diff}}$	Coefficiente efectivo transitorio de propagación de la reacción homogénea, ver ec. (4.7c)	($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$\mathbf{u}_0^{\text{rxn}}$	Coefficiente efectivo transitorio de propagación de la condición inicial para $\tilde{\mathbf{c}}_{A\gamma}$, ver ec. (4.14b)	($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$\mathbf{u}_{\text{rxn}}^{\text{diff}}$	Coefficiente efectivo cuasi-estacionario de propagación de la reacción homogénea, ver ec. (4.7c)	($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
\mathcal{V}	Medio poroso macroscópica	(-)

V	Volumen promediante, también llamado volumen representativo, $V(\mathbf{x}) = \{\mathbf{y} \in \mathcal{V} : \ \mathbf{y} - \mathbf{x}\ < r_0\}$ y $V = V_\gamma \cup V_\kappa$	(-)
v	Constantes radiales de Fourier, tanto para la celda unitaria de Chang cilíndrica como esférica, ver ec. (5.2)	(mol m ⁻²)
V_κ	Región ocupada por la fase- κ dentro del volumen promediante V	(-)
V_γ	Región ocupada por la fase- γ dentro del volumen promediante V	(-)
v_{GR}	$v_{GR} : \Omega_\gamma \times [0, \infty] \rightarrow \mathbb{R}^3$ es el vector de cerradura transitorio que captura la influencia de la condición inicial sobre el transporte difusivo reactivo de la especie A en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.25b)	
V_{\max}	Velocidad máxima en la que todas las enzimas han formado un complejo con el sustrato	(s ⁻¹)
$V_{n,i}$	Volumen representativo del medio poroso macroscópico espacialmente periódico conformado por n celdas unitarias representativas y con centro en el punto $(X_i^*, Y_i^*) = \left(\frac{\ell}{L}(i - \frac{1}{2}), \frac{1}{2} + \frac{\ell}{2L}\right)$, ver ec. (5.14)	(-)
$v_{t_0,\text{diff}}$	$v_{t_0,\text{diff}} : \Omega_\gamma \times [0, \infty] \rightarrow \mathbb{R}^3$ es el vector de cerradura transitorio que captura la influencia de la condición inicial sobre el transporte difusivo de la especie A en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.24c)	(mol m ⁻³)
$v_{t_0,\text{rxn}}$	$v_{t_0,\text{rxn}} : \Omega_\gamma \times [0, \infty] \rightarrow \mathbb{R}^3$ es el vector de cerradura transitorio que captura la influencia de la condición inicial sobre el transporte reactivo de la especie A en la celda unitaria representativa, ver ec. (3.24d)	(mol m ⁻³ s)
\mathbf{x}	Vector de posición que localiza el centroide del volumen promediante	(m)
x	Abscisa del plano cartesiano	(m)
y	Ordenada del plano cartesiano	(m)
X	Abscisa adimensional del plano cartesiano	(-)
Y	Ordenada adimensional del plano cartesiano	(-)

\mathbf{y}_0 Vector de posición que localiza los puntos en la fase- γ dentro de la celda unitaria representativa (m)

\mathbf{y}_γ Vector de posición que localiza los puntos en la fase- γ dentro del volumen promediante (m)

Símbolo griegos

α $\alpha^2 = R' (\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma (\mathbf{x}, t))$ (s⁻¹)

$\alpha_{\tilde{R}}$ $\alpha_{\tilde{R}} = \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}}$ (s⁻¹)

δ Función delta de Dirac (-)

ε_γ Fracción volumétrica de la fase- γ contenida en el volumen promediante, también conocida como porosidad, $\varepsilon_\gamma (\mathbf{x}) = |V_\gamma (\mathbf{x})| / |V (\mathbf{x})|$ (-)

ε_κ Fracción volumétrica de la fase- κ contenida en el volumen promediante, $\varepsilon_\kappa (\mathbf{x}) = |V_\kappa (\mathbf{x})| / |V (\mathbf{x})| = 1 - \varepsilon_\gamma$. Para la celdas de Chang cilíndrica y esférica, $\varepsilon_\kappa = a^2/b^2$ y $\varepsilon_\kappa = a^3/b^3$ respectivamente (-)

Γ $\Gamma \subset \mathbb{R}^3$ describe una celda unitaria de Chang conformada por dos regiones concéntricas homotéticas $\Gamma_a \subset \Gamma_b$ (-)

γ Identifica la fase fluida del medio poroso (-)

Γ_a Conjunto de puntos que describen la fase sólida de la celda unitaria de Chang, Γ (-)

Γ_b Conjunto de puntos homotético a Γ_a , tal que $\Gamma_a \subset \Gamma_b$ (-)

κ Identifica la fase sólida del medio poroso (-)

$\lambda_{F,D}$ Término de encendido y apagado de la contribución de las fuentes volumétricas difusivas locales y no locales en la expresión de la formulación integral para \tilde{c}_{A_γ} asociada al operador transitorio de difusión-reacción con cinética de primer orden. $\lambda_{F,D} = 1$ para $D = \mathcal{V}_\gamma, \mathcal{V}_\gamma^*, V_\gamma$ y $\lambda_{F,D} = 0$ para $D = \Omega_\gamma$. (-)

$\lambda_{\mathcal{N},D}$	Término de encendido y apagado de la contribución de difusión no local en la expresión de la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ asociada al operador transitorio de difusión-reacción con cinética de primer orden. $\lambda_{\mathcal{N},D} = 1$ para $D = \mathcal{V}_\gamma$ y cero en cualquier otro caso	(-)
ν_i	Coefficientes estequiométricos (negativos para los reactivos y positivos para los productos) de la especie i involucrada en la reacción irreversible, $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$, que ocurre en la fase γ de una membrana líquida soportada, $i = A, B$ y C	(-)
$\boldsymbol{\nu}$	$\boldsymbol{\nu} \in \mathbb{R}_{m \times 1}$ es el vector-fila de coeficientes estequiométricos de las m especies involucradas en una reacción que ocurre en un medio poroso	(-)
$\boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}}$	$\boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} \in \mathbb{R}_{m \times 1}$ es el vector-fila definido por $\boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} = \mathbf{D}_\gamma^{-1} \boldsymbol{\nu}$	(m ⁻² s)
Ω	Dominio que define la celda unitaria representativa del volumen representativo modelado como un medio poroso espacialmente periódico, $\Omega \subset \mathbb{R}^3$	(-)
Ω_γ	Dominio que define la fase fluida de la celda unitaria representativa Ω	(-)
Ω_i	i -ésima celda unitaria representativa que conforma el medio poroso macroscópico modelado como espacialmente periódico	(-)
ω_{ij}	$\omega_{ij} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ es la transformación de desacoplamiento basada en la especie $i = A$ o B o C y definida en la celda unitaria representativa de la membrana líquida soportada, para $j \neq i$, ver ec. (6.11)	(mol m s ⁻¹)
$\tilde{\omega}_{ij}$	Desviaciones espaciales de ω_{ij} , ver ecs. (6.12) y (6.14)	(mol m s ⁻¹)
$\langle \omega_{ij} \rangle^\gamma$	Promedio intrínseco de ω_{ij}	(mol m s ⁻¹)
Φ	Módulo de Thiele del problema de la cerradura, $\Phi^2 = \frac{R'(c_{A\gamma}/c_0) \ell^2}{\mathcal{D}_\gamma}$	(-)
ϕ	Módulo de Thiele microscópico o coordenada angular azimutal, $\phi \in [0, 2\pi]$	(-, rad)
ϕ_M	Módulo de Thiele macroscópico, $\phi_M = N\phi$	(-)



ψ_γ	$\psi_\gamma : \mathcal{V}_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ es una propiedad de transporte descrita por una función suave a pedazos, definida en cualquier parte de la fase- γ	
$\langle \psi_\gamma \rangle^\gamma$	$\langle \psi_\gamma \rangle^\gamma : \mathcal{V} \rightarrow \mathbb{R}$ es el promedio intrínseco de la propiedad de transporte ψ definido en cualquier parte del medio poroso macroscópico	
σ	Desviación estándar de los valores resultantes de las integrales de superficie de $\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{A\gamma}$ de n realizaciones independientes	
τ	Tiempo adimensional, ver ec. (5.9)	(-)
θ	Coordenada angular polar	(rad)
ϑ	$\vartheta = \varepsilon_\kappa^{\frac{1}{2}} \Phi$ y $\vartheta = \varepsilon_\kappa^{\frac{1}{3}} \Phi$ son los argumentos para el cálculo de las componentes xx de los coeficientes efectivos cuasi-estacionarios de difusión-reacción obtenidos en las celdas de Chang cilíndricas y esféricas respectivamente	(-)

Introducción

En aplicaciones de interés práctico, para describir el transporte de masa y reacción en sistemas multifásicos-multiescala a escala macroscópica, se emplean comúnmente y de manera empírica las ecuaciones de conservación de masa microscópicas con coeficientes de medio efectivo, las cuales suponen *à priori* escalas características de longitud y tiempo asociadas a los fenómenos de transporte de que en ellos ocurren (difusión, convección y reacción para el caso de transferencia de masa). Sin embargo, este promediado intuitivo, no toma en cuenta la física de la microescala, y conduce a una descripción incorrecta y frecuentemente carente de sentido físico de los efectos de difusión/mezclado en la escala microscópica, así como, de los términos de acumulación y reacción en las ecuaciones de conservación promediadas. Dentro de las principales aplicaciones que emplean estos modelos, se encuentran el diseño, simulación, optimización y control de reactores y procesos multifásicos a partir de variables promedio y medibles [17, 12, 82, 3, 10, 73, 23, 80], a pesar de la falta de identificación de los límites de aplicabilidad de dichos modelos, los cuales, como se mencionó, no contemplan ni la física de la microescala ni el posible acoplamiento no lineal existente entre el transporte y la reacción en la microescala, y en muchos casos, no disponen de valores o expresiones confiables para estimar los coeficientes de medio efectivo.

En el otro extremo, abandonando las ecuaciones de conservación empíricas promedio en sistemas multifásicos y multiescala, se recurre a modelos muy detallados que incorporan las ecuaciones de conservación en la microescala y sus condiciones inicial y de frontera asociadas, para describir los procesos de transporte en dichos sistemas, que son resueltos utilizando procedimientos numéricos. Este procedimiento numérico, que tiene como objetivo resolver las ecuaciones de transporte en microescala sobre su dominio, es conocido como simulación numérica directa, DNS por sus siglas en inglés (Direct Numerical Simulation) [15]. A pesar de que la simulación numérica directa permite entender e investigar los fenómenos de transporte fundamentales que ocurren en la microescala de un sistema multiescala, y de los avances en las capacidades computacionales actuales, la DNS no es todavía una herramienta factible, para modelar un sistema macroscópico completo a partir de formulaciones microscópicas [76], debido principalmente a los grandes requerimientos computacionales. En caso de que fuera posible realizar el modelado de dichos sistemas por DNS, mitigando los esfuerzos computacionales mediante por ejemplo la reducción de dimensionalidad o la explotación de simetrías



del sistema [15, 11], surge el cuestionamiento de cómo aplicar de manera útil y práctica la información proporcionada por el DNS [15], para el diseño, optimización y control de reactores y procesos multifásicos de interés práctico.

Existe un enfoque intermedio y sistemático, el escalamiento de procesos de transporte en sistemas multiescala, el cual permite derivar directamente modelos con un nivel intermedio de resolución entre la microescala y la macroescala [76]. En el escalamiento, los modelos a escala promedio, son el resultado de filtrar la información de la microescala. El filtrado sistemático de la información de la escala más pequeña, se lleva a cabo mediante la identificación de restricciones de escala espaciales y temporales, así como de la adopción de postulados de escalamiento [76] o leyes de escalamiento [75], que permiten reducir el número de grados de libertad y establecer claramente los límites de aplicabilidad del modelo promedio escalado [75, 76]. Para un medio poroso, este filtrado conduce a una pérdida de información que incluye, velocidades a escala del poro, textura y área superficial del medio poroso [35]. Dentro de las técnicas de escalamiento determinísticas, se encuentra el método del promedio volumétrico [71], el cual permite obtener, a partir de la definición de operadores de promediado en un volumen promediante, la aplicación de postulados de escalamiento y la consideración de periodicidad local en la microescala, ecuaciones válidas en cualquier punto del sistema multiescala en términos de propiedades medibles. Para obtener las ecuaciones macroscópicas cerradas analíticamente, es decir, ecuaciones expresadas en términos únicamente de propiedades promedio y coeficientes de medio efectivo locales, es necesario

- establecer la formulación de problemas de cerradura locales y lineales en una celda unitaria representativa de la región macroscópica modelada por un sistema espacialmente periódico, cuya solución conduce a la predicción de los coeficientes de medio efectivo locales, estrechamente relacionados con la microescala; y
- expresar las fuentes volumétricas y superficiales del problema de cerradura en función de las propiedades promedio.

La forma cerrada de las ecuaciones escaladas está basada en la homogeneización de primer orden [21], es decir, en la linearización de las propiedades promedio y de sus gradientes alrededor del centroide del volumen promediante [71], la cual conduce al establecimiento de los postulados de escalamiento a partir del análisis de la estimación de órdenes de magnitud que permiten desprestigiar los términos de órdenes mayores que uno. Estos modelos pueden ser validados por medio de DNS para un amplio rango de valores de los parámetros adimensionales. Esta formulación continua escalada, en conjunto con los límites de aplicabilidad del modelo, representan un área de oportunidad para el diseño [72], optimización [5] y control [1, 2] de procesos y sistemas multiescala fundamentado en los fenómenos de transporte microscópicos que en ellos ocurren.

En caso de que, los límites de aplicabilidad del modelo macroscópico escalado no se cumplan, o que se busque identificar los regímenes de flujo y transporte en los que los modelos escalados no son válidos, y/o estudiar algunos de los fenómenos de transporte que dichos modelos no capturan [60], es posible recurrir a modelos híbridos, aunque sean poco atractivos para aplicaciones prácticas. El modelado híbrido utiliza las ecuaciones de la macro y microescala en diferentes partes de un dominio computacional, acoplados por medio de condiciones de continuidad y/o condiciones de salto en las interfaces entre los modelos que rigen los subdominios [64]. De esta manera, al combinar los modelos que describen el transporte en diferentes escalas de un medio poroso, el modelado híbrido ofrece una descripción con amplio dominio de validez.

La no linealidad de las ecuaciones que gobiernan el transporte en medios porosos dificulta el escalamiento de los fenómenos que en ellos ocurren. Para hacer frente a esta problemática, en el proceso de escalamiento se recurre a una linearización y/o aproximaciones de los términos no lineales, cuya exactitud y validez no pueden ser determinadas a priori. Esta simplificación pueden conducir a modelos macroscópicos completamente desconectados de sus homólogos microscópicos [44, 6, 30].

En el escalamiento de procesos de transporte en sistemas multiescala con el método del promedio volumétrico, las no linealidades de los modelos microscópicos son acarreadas al problema de cerradura, y en general, las desviaciones espaciales de las propiedades de transporte no tienen una solución formal explícita. De esta manera, en este proyecto de investigación se desarrolla una metodología para obtener la formulación integral basada en funciones de Green de la solución formal del problema de desviaciones espaciales en el escalamiento con fuentes lineales y/o no lineales. Dicha metodología es utilizada para el transporte reactivo, modelado como primera aproximación por el fenómeno de difusión y reacción, en un medio poroso. Este modelo aparece en amplia gama de disciplinas científicas e ingenieriles, incluyendo ingeniería petrolera, hidrología del subsuelo, biología, entre otras. En la mayoría de los modelos escalados aparecen coeficientes de medio efectivo que capturan la información esencial de la microescala. Para la transferencia de masa por difusión y reacción en medios porosos, los principales coeficientes de medio efectivo son la difusividad efectiva y los parámetros efectivos de reacción (ver por ejemplo la ec.(1.4-68) en [71]). La difusividad efectiva refleja la habilidad de las moléculas a ser transportadas, así como la obstrucción impuesta por la red porosa [68].

Saber si la difusividad efectiva es la misma en ausencia o en presencia de reacción química ha sido estudiado por décadas. Existen resultados experimentales que indican cambios significativos del coeficiente de difusividad efectiva en presencia de reacción química [70, 66, 50], resultados que se contraponen con otros, en donde no hay indicios de diferencias [20]. Simulaciones realizadas, sugieren que la discrepancia de los resultados experimentales, puede



deberse a la complejidad de la estructura porosa, en conjunto con la no linealidad de la cinética que describe la reacción [13]. Por otra parte, los resultados teóricos para una reacción de primer orden, utilizando el método del promedio volumétrico [71] como técnica de escalamiento, indican que la difusividad efectiva es un parámetro independiente de la reacción química, si la reacción es heterogénea [61]. Mientras que para el caso de reacción homogénea, el coeficiente de difusividad efectiva presenta diferencias con respecto al proceso no reactivo, conforme el módulo de Thiele aumenta [68]. Recientemente, se ha demostrado [67] que los coeficientes de medio efectivo de difusión y dispersión en medios porosos dependen, en general, de la naturaleza y la magnitud de la velocidad de reacción. Estos estudios muestran que la dependencia de la reacción química en el coeficiente de difusividad efectiva es todavía una pregunta abierta, y por tal razón, en este proyecto se buscará dar respuesta a dicha pregunta.

En algunos de los modelos escalados de difusión y reacción, el término de reacción preserva la misma forma matemática que la velocidad de reacción del modelo a escala del poro [13, 22, 29, 69], más aún, la estructura del modelo macroscópico es la misma que su contraparte en la microescala. Esto es consecuencia de aproximaciones que deben ser validadas para asegurar la exactitud de los modelos macroscópicos derivados del escalamiento. De esta manera, en este proyecto de investigación, basado en el método del promedio volumétrico, se identifican las restricciones de escala de longitud y tiempo que permiten utilizar el modelo escalado con la misma estructura del modelo microscópico para describir el transporte de masa por difusión de una especie que sufre una reacción homogénea en un medio poroso homogéneo.

La validación de los modelos escalados obtenidos a partir del método del promedio volumétrico, utilizando la formulación integral basada en funciones de Green de las soluciones de los problemas de cerradura, se lleva a cabo mediante la comparación entre los resultados predichos por el modelo escalado y aquellos obtenidos por simulación numérica directa.

Capítulo 1

Escalamiento del proceso de difusión y reacción en un medio poroso homogéneo

El escalamiento del proceso de transferencia de masa y reacción en un medio poroso ha sido y sigue siendo ampliamente estudiado en la literatura [13, 16, 18, 42, 28, 32, 53]. A pesar de los avances computacionales, que permiten llevar a cabo simulaciones del transporte reactivo a escala del poro [33, 39, 51], es común recurrir al desarrollo de teorías de escalamiento de procesos microscópicos que permitan reducir el número de grados de libertad para simular numéricamente un proceso y eliminar la información de la microescala que no es de principal interés.

En este capítulo, se presentan, por un lado, los pasos a seguir para llevar a cabo el escalamiento de un proceso de transferencia de masa y reacción homogénea en la fase fluida de un medio poroso homogéneo, siguiendo lo establecido en el método del promedio volumétrico [71, 68, 76]; y, por otro lado, los pasos a seguir para la validación del modelo escalado de conservación de masa mediante comparaciones con simulaciones numéricas directas.

1.1 Descripción del medio poroso

En este trabajo se estudia un proceso de difusión y reacción en un medio poroso impermeable y saturado por la fase fluida, representado por \mathcal{V} y mostrado en la Figura 1.1. El fluido del medio poroso es representado por la fase- γ y el sólido se representa por la fase- κ .

Suposición 1.1.1 *Las suposiciones asociadas a cada fase del medio poroso son:*

- *La fase- κ es un sólido rígido e impermeable a la transferencia de masa.*
- *La fase- γ es una solución diluida de la especie A, que se comporta como un fluido newtoniano, incompresible e isotérmico.*

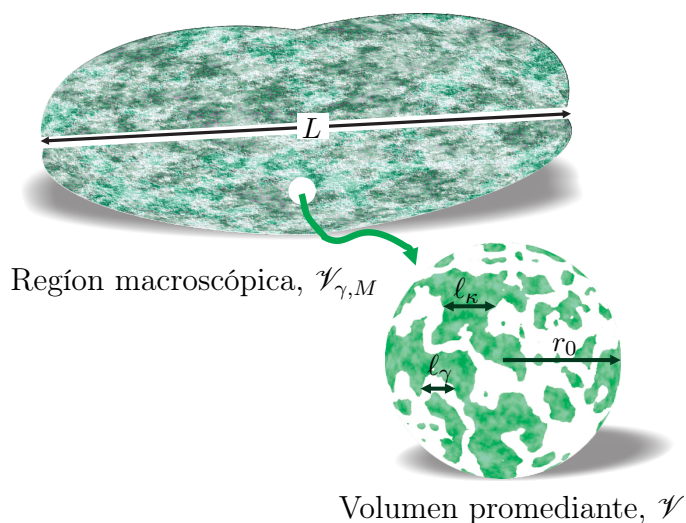


Figura 1.1: Región macroscópica y volumen promediante.

1.2 Ecuaciones microscópicas

La ecuación de conservación de masa para la especie A , la condición inicial y las condiciones a la frontera para la concentración de la especie A en el proceso de difusión y reacción en el medio poroso \mathcal{V} , están dadas por

$$\frac{\partial c_{A\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{\gamma} \nabla c_{A\gamma}) - R(c_{A\gamma}), \text{ en la fase-}\gamma \quad (1.1a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{\gamma} \nabla c_{A\gamma} = 0, \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (1.1b)$$

$$c_{A\gamma} = \mathcal{G}(\mathbf{r}, t), \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (1.1c)$$

$$c_{A\gamma} = \mathcal{F}(\mathbf{r}), \text{ en } t = 0 \quad (1.1d)$$

donde $c_{A\gamma}$ es la concentración molar de la especie A en la fase- γ , R es la velocidad de reacción molar debida a la reacción química homogénea, y \mathcal{D}_{γ} es el coeficiente de difusión de la mezcla para la especie A en la fase- γ . En esta ecuación, $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ representa el área interfacial entre las fases γ - κ contenida en la región macroscópica, mostrada en la Figura 1.1. Por otro lado, $\mathcal{A}_{\gamma e}$ se identifica como el área de entradas y salidas de la fase- γ en la frontera de la región macroscópica.

1.3 Ecuación de balance de masa promedio

En el escalamiento de los procesos de transporte en sistemas multiescala mediante el método del promedio volumétrico, el primer paso consiste en asignar un volumen promediante, V , a

cada punto de la región macroscópica, \mathcal{V} . La longitud característica del volumen promediante es r_0 , y está compuesto tanto por una fracción de la fase- γ como de la fase- κ , es decir, $V = V_\gamma \cup V_\kappa$ (ver Figura 1.1). V_γ y V_κ son las regiones ocupadas por las fases γ y κ respectivamente dentro del volumen promediante [71]. Para cada $\mathbf{x} \in \mathcal{V}$, el volumen promediante se define como:

$$V(\mathbf{x}) = \{\mathbf{y} \in \mathcal{V} : \|\mathbf{y} - \mathbf{x}\| < r_0\}$$

El radio, r_0 , del volumen promediante es normalmente mucho mayor que la longitud característica de la microescala ℓ_γ y mucho menor que la longitud característica de la macroescala L , es decir, $\ell_\gamma \ll r_0 \ll L$. Como podrá verse después, esta restricción de escala es consecuencia de un análisis de estimados de órdenes de magnitud para localizar la ecuación macroscópica escalada (ver Suposición 4.1.1).

Las suposiciones asociadas al volumen promediante para llevar a cabo el proceso de escalamiento con el método del promedio volumétrico, se presentan en la Suposición 1.3.1.

Suposición 1.3.1 *En el método del promedio volumétrico, las suposiciones asociadas al volumen promediante son*

- *V no varía ni respecto al espacio ni al tiempo, al considerar la fase- κ del medio poroso como rígida.*
- *Las variaciones de las propiedades físicas de cada una de las fases involucradas en los procesos de transporte, como la difusividad y las constantes de la velocidad de reacción, entre otras, son despreciables dentro del volumen promediante, V .*

En el método del promedio volumétrico, para una función suave a pedazos, definida en cualquier parte de la fase- γ , $\psi_\gamma : \mathcal{V}_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$, se define el operador de promediado intrínseco sobre el volumen promediante, de acuerdo a:

$$\langle \psi_\gamma \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} = \frac{1}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y}_\gamma \in V_\gamma(\mathbf{x})} \psi_\gamma |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} dV(\mathbf{y}_\gamma) \quad (1.2)$$

donde \mathbf{x} es el centroide del volumen promediante y \mathbf{y}_γ localiza los puntos en la fase- γ dentro del mismo.

Los pasos establecidos para escalar las ecuaciones microscópicas de acuerdo al método del promedio volumétrico [71, 76] se presentan a continuación:

1. Aplicar el operador de promediado intrínseco, definido en la ec. (1.2), a la ecuación microscópica dada por la ec. (1.1a). En este punto, como V_γ es independiente del tiempo al ser el volumen promediante invariante respecto al tiempo (ver Suposición 1.3.1), es

entonces posible intercambiar la integración espacial y la diferenciación temporal en el término de acumulación promediado, para así obtener

$$\frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla c_{A\gamma}) \rangle^\gamma - \langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma \quad (1.3)$$

Es importante señalar, que si y solo sí, R es una función lineal de $c_{A\gamma}$, entonces debido a las propiedades lineales del operador de integración se tiene que $\langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma = R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)$, y en cualquier otro caso la identidad no es cierta.

2. Intercambiar la diferenciación espacial y la integración espacial en el segundo término de la ec. (1.3), mediante la aplicación del teorema de promediado espacial para el promedio intrínseco [71], que establece que para cualquier función vectorial suave a pedazos, $\mathbf{a} : V_\gamma \rightarrow \mathbb{R}^n$

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{a} \rangle^\gamma = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{a} \rangle^\gamma) + \frac{1}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathbf{a} dA(\mathbf{y}) \quad (1.4)$$

donde ε_γ es la fracción volumétrica de la fase- γ contenida en el volumen promediante, *i.e.*, $\varepsilon_\gamma(\mathbf{x}) = \frac{|V_\gamma(\mathbf{x})|}{|V|}$; $A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})$ es la superficie de la interfase sólido-fluido contenida en el volumen promediante $V(\mathbf{x})$; y $\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$ es el vector normal unitario a la interfase sólido-fluido que apunta de la fase- γ a la fase.

Después de aplicar el teorema del promediado espacial a la ec. (1.3), se obtiene que

$$\frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \langle \mathcal{D}_\gamma \nabla c_{A\gamma} \rangle^\gamma) + \frac{1}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_{A\gamma} dA(\mathbf{y}) - \langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma \quad (1.5)$$

En acuerdo con la Suposición 1.3.1, se considera que las variaciones de la difusividad molecular son despreciables en el volumen promediante, permitiendo establecer que $\langle \mathcal{D}_\gamma \nabla c_{A\gamma} \rangle^\gamma = \mathcal{D}_\gamma \langle \nabla c_{A\gamma} \rangle^\gamma$. De esta manera, para seguir avanzando en el proceso de escalamiento, es necesario aplicar una vez más el teorema del promediado espacial para una propiedad escalar, al segundo y tercer término de la ec. (1.5), teniendo en cuenta la suposición antes mencionada.

$$\frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle c_A \rangle^\gamma + \langle c_A \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{\varepsilon_\gamma}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} c_A dA(\mathbf{y}) \right) \right] + \frac{1}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_{A\gamma} dA(\mathbf{y}) - \langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma \quad (1.6)$$

3. Sustituir la condición de frontera en la interfase $\gamma\text{-}\kappa$, dada por la ec. (1.1b), en el término integral que la involucra en la ecuación resultante de la implementación del paso 2.
4. Descomponer la concentración $c_{A\gamma}$, en términos de una concentración promedio, $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, y sus desviaciones espaciales $\tilde{c}_{A\gamma}$ de acuerdo con [27], está dada por

$$c_{A\gamma} = \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{c}_{A\gamma} \quad (1.7)$$

Al seguir los pasos previamente enlistados, la ecuación de escalamiento no cerrada válida en cualquier parte del medio poroso \mathcal{V} resulta como sigue

$$\frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma dA(\mathbf{y}) + \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} dA(\mathbf{y}) \right) \right] - \langle R(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \rangle^\gamma \quad (1.8)$$

La ec. (1.8) es la ecuación de balance de masa promediada obtenida sin haber realizado suposición y aproximación alguna sobre la propiedad de transporte, $c_{A\gamma}$, está expresada en términos de:

- la concentración promedio intrínseca, $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, evaluada en el centroide del volumen promediante, identificado por \mathbf{x} ;
- integrales de superficie, una para la concentración promedio intrínseca y otra para las desviaciones espaciales de la concentración de la especie A , $\tilde{c}_{A\gamma}$, respecto al vector de posición \mathbf{y} que ubica los puntos de la fase- γ en la interfase sólido-fluido del volumen promediante; y
- del promedio intrínseco de la velocidad de reacción, $\langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma$, que en caso de que la función $R(c_{A\gamma})$ sea no lineal es imposible expresarlo explícitamente en términos de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$.

Este hecho hace que la ecuación de balance de masa promediada sea no cerrada, altamente no local y esté completamente acoplada al balance de masa microscópico. En la ec. (1.8) ningún grado de libertad ha sido eliminado, por lo que dicha ecuación no ofrece ventaja alguna con respecto al uso de la ecuación original de conservación de masa microscópica, ec. (1.1a).

1.4 Problema de cerradura

El proceso para cerrar la ecuación de balance de masa promediada consiste en expresar el campo de desviaciones espaciales de la concentración, $\tilde{c}_{A\gamma}$, en términos de las fuentes (incluyendo las funciones de la concentración promedio, $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$) y las condiciones de frontera e inicial [71]. De acuerdo a lo establecido en [76], los pasos a seguir para determinar el campo de las desviaciones son los siguientes:

1. Obtener el problema de valor inicial y de frontera para $\tilde{c}_{A\gamma}$. La ecuación que gobierna $\tilde{c}_{A\gamma}$ en la fase- γ del medio poroso \mathcal{V} , es el resultado de restar la ecuación de balance de masa promediada para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, dada por la ec. (1.8), a la ecuación de balance de masa microscópica para $c_{A\gamma}$, dada por la ec. (1.1a).
2. Simplificar el problema obtenido en el paso 1 mediante la imposición de postulados de escalamiento, siempre y cuando puedan ser aplicables. De acuerdo a Wood y Valdés-Parada, los postulados de escalamiento son proposiciones sobre las cantidades geométricas, estadísticas o integrales (espaciales) de los campos microscópicos que permiten realizar simplificaciones en el proceso de escalamiento. Estas proposiciones se asumen como verdaderas, deben estar en acuerdo con datos o modelos experimentales para el sistema de estudio, pero no pueden ser generalmente probadas.

Las simplificaciones a las que se recurren en este trabajo en el proceso de cerradura se enlistan a continuación:

- i Despreciar las contribuciones no locales que involucran a $\tilde{c}_{A\gamma}$, con el fin de obtener una ecuación diferencial para $\tilde{c}_{A\gamma}$, en lugar de una integro-diferencial.
- ii Despreciar la influencia de las fronteras macroscópicas, lo que es equivalente a imponer periodicidad en las fronteras macroscópicas.
- iii Suponer la existencia de un volumen representativo, que puede ser o no modelado como un medio poroso, espacialmente periódico.
- iv Localizar el problema de cerradura.
- v Linealizar la velocidad de reacción, R , en caso de que sea no lineal, para obtener una aproximación para $\tilde{R}(c_{A\gamma})$.
- vi Suponer condiciones de estado cuasi estacionario.



3. Determinar la formulación funcional general de la solución de $\tilde{c}_{A\gamma}$ en términos de la condición inicial, de las condiciones de frontera y de las fuentes del problema de cerradura vía el uso de las funciones de Green.
4. Resolver el problema de cerradura analítica o numéricamente, para lo cual es necesario:
 - i Definir la estructura de poros en el volumen representativo.
 - ii Determinar analítica o numéricamente la función de Green asociada al problema de cerradura para la geometría adoptada para describir la fase fluida contenida en el volumen representativo.
 - iii Obtener el campo de desviaciones a partir de la convolución de la función de Green con las fuentes de las desviaciones.

1.5 Ecuación promedio-cerrada de balance de masa

Una vez expresado el campo de desviaciones espaciales de la concentración, $\tilde{c}_{A\gamma}$, en términos de las fuentes ($\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$) y las condiciones de frontera e inicial, los pasos a seguir en este trabajo para cerrar la ecuación que gobierna a $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ son los siguientes [71]:

1. Localizar los términos no locales de la ecuación de balance de masa promedio, despreciando las variaciones de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ con respecto al tiempo y al espacio dentro del volumen promediante.
2. Linealizar la velocidad de reacción, R , en caso de que sea no lineal, para obtener una aproximación para $\langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma$.
3. Filtrar la información redundante, es decir, establecer la influencia de las simplificaciones realizadas en el problema de cerradura sobre la ecuación de balance de masa macroscópica.
4. Definir los coeficientes de medio efectivo, a partir del cálculo de las cantidades integrales expresadas en términos de $\tilde{c}_{A\gamma}$ que aparecen en la ecuación del balance de masa de la macroescala.
5. Obtener la ecuación macroscópica cerrada para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ en términos de los coeficientes de medio efectivo.

1.6 Validación de la ecuación de balance de masa escalada

La validación del modelo macroscópico escalado se basa en un estudio comparativo de experimentos numéricos a escala del poro [49, 76, 26], para diferentes parámetros característicos

de los procesos de transporte, cinéticas de reacción y parámetros geométricos asociados a la microestructura. La validación se realiza de acuerdo a los pasos siguientes:

1. Definir la estructura del medio poroso del medio macroscópico.
 - i Modelar el medio poroso mediante un arreglo bi o tridimensional
 - periódico de geometrías simples (cuadrados, discos, cubos, cilindros, esferas, etc.),
 - aleatorio de geometrías simples (cuadrados, discos, cubos, cilindros, esferas, etc.),
 - periódico del volumen representativo con una estructura porosa, simple o compleja, entre otros.
 - ii Definir el volumen representativo del medio poroso que cumpla con las restricciones de escala de longitud requeridas para simplificar el problema de cerradura y obtener la ecuación cerrada de balance de masa escalada.
2. Establecer los valores de los parámetros físico-químicos asociados a la fase-fluida, tales como, el coeficiente de difusión molecular, y las constantes involucradas en la expresión de la cinética de reacción. O en caso de trabajar con modelos adimensionales, establecer los valores de los números adimensionales que en ellos aparecen.
3. Determinar el campo de referencia de concentraciones promedio intrínsecas para la especie A , $\langle c_{A\gamma} \rangle_{\text{DNS}}^\gamma$, mediante simulación numérica directa.
 - i Obtener el campo de concentraciones microscópicas, resolviendo numéricamente el problema microscópico asociado al proceso de difusión y reacción, dado por las ecs. (1.1a)-(1.1d), en el medio poroso definido en el paso 1.
 - ii Calcular el promedio intrínseco de $c_{A\gamma}$, para un conjunto de puntos del medio poroso definido en el paso 1, $\Gamma = \{\mathbf{x}_i \in \mathcal{V} : i = 1, \dots, n\}$, sobre el volumen representativo con centro en $\mathbf{x} \in \Gamma$, de acuerdo a la ec. (1.2), *i.e.*, calcular $\langle c_{A\gamma} \rangle_{\text{DNS}}^\gamma|_{(\mathbf{x}_i, t)}$.
4. Determinar el campo de concentraciones promedio intrínsecas para la especie A , $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, resolviendo el problema macroscópico escalado para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$.
 - i Definir el dominio macroscópico pseudo-homogéneo del problema macroscópico escalado, el cual está acotado por las fronteras externas del medio poroso macroscópico definido en el paso 1.
 - ii Determinar las condiciones inicial y/o de frontera asociadas a la ecuación de balance de masa escalada.
 - iii Resolver el problema macroscópico escalado para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ analítica o numéricamente.



- iv Determinar el conjunto de concentraciones promedio intrínsecas para los puntos de Γ , *i.e.*, determinar $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{(\mathbf{x}_i, t)}$.
5. Evaluar las desviaciones de las concentraciones promedio intrínsecas para la especie A obtenidas del modelo macroscópico escalado (obtenidas en el paso 4) con respecto a las obtenidas por simulación numérica directa (obtenidas en el paso 3).

Capítulo 2

Problemas de cerradura en el escalamiento

En el método del promedio volumétrico, el problema de cerradura es la vía para relacionar la microescala con la macroescala [71, 38]. Este es un problema inicial de valores a la frontera para las desviaciones, definido sobre una región representativa del medio poroso. La solución para las desviaciones en términos de las fuentes que involucran las funciones de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y las condiciones de frontera e inicial, permite cerrar la ecuación macroscópica de balance masa, dada por la ec. (1.8), y capturar la información más relevante de la microescala.

En este capítulo, se enuncian las suposiciones y postulados de escalamiento que permiten simplificar el problema de cerradura, siguiendo los pasos 1 y 2 de la Sección 1.4.

2.1 Problema inicial y de valores a la frontera para $\tilde{c}_{A\gamma}$

La ecuación que gobierna las desviaciones espaciales de la concentración en la fase- γ del medio poroso \mathcal{V} , se obtiene al restar la ec. (1.8) a la ecuación de balance de masa microscópico dada por la ec. (1.1a). Así, la ecuación diferencial para $\tilde{c}_{A\gamma}$ resulta estar dada por

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{c}_{A\gamma}}{\partial t}}_{\text{acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma})}_{\text{término difusivo local}} + \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} dA(\mathbf{y}) \right)}_{\text{término difusivo no local}} - \underbrace{F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma)}_{\text{fuente difusiva neta función de la porosidad}} - \underbrace{\tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{fuente reactiva}}, \text{ en } \mathcal{V}_\gamma \quad (2.1)$$

donde $\tilde{R}(c_{A\gamma})$ es la desviación espacial de la velocidad de reacción dada por

$$\tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = R(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) - \langle R(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \rangle^\gamma \quad (2.2)$$

Si la velocidad de reacción es lineal, $R(c_{A\gamma}) = kc_{A\gamma}$, entonces $\tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = k\tilde{c}_{A\gamma}$.

$F : \mathcal{V} \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ es la fuente difusiva neta que involucra tanto la fuente difusiva local como la no local para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, y está definida por la siguiente expresión

$$F(\mathbf{x}, t) = F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon_\gamma, \nabla \varepsilon_\gamma) = \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \varepsilon_\gamma \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{fuente difusiva local}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma dA(\mathbf{y}) \right) \right]}_{\text{fuente difusiva no local}} \quad (2.3)$$

Esta función puede también concebirse como una desviación espacial entre las cantidades locales y no locales involucradas, para cualquier $\mathbf{x} \in \mathcal{V}$, así como una medida del impacto de la microestructura en los efectos difusivos netos. Como esta función es un término fuente volumétrico en la ecuación diferencial parcial que define a $\tilde{c}_{A\gamma}$, ver ec. (2.1), en dicha ecuación corresponde al efecto de propagación de esta desviación sobre el campo de desviaciones espaciales de la concentración de la especie A .

Para obtener la condición de frontera en la interfase $\gamma - \kappa$ para $\tilde{c}_{A\gamma}$, se parte de su homóloga para $c_{A\gamma}$ dada por la ec. (1.1b), en la que se sustituye la descomposición espacial de $c_{A\gamma}$ expresada en términos de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\tilde{c}_{A\gamma}$ y dada por la ec. (1.7). De esta manera, la condición de frontera interfacial para $\tilde{c}_{A\gamma}$ resulta como sigue

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} = \underbrace{\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{fuente difusiva}}, \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (2.4)$$

Al sustituir la ec. (1.7) en las ecs. (1.1c) y (1.1d) respectivamente, la condición de frontera en las entradas y salidas del medio poroso y la condición inicial quedan dadas por

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \underbrace{\mathcal{H}(\mathbf{x}, t, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{fuente}}, \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (2.5)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \underbrace{\mathcal{I}(\mathbf{x}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{fuente}}, \text{ a } t = 0 \quad (2.6)$$

Donde los términos fuente de la condición de frontera en $\mathcal{A}_{\gamma e}$, ec. (2.5) y la condición inicial, ec. (2.6), están dados respectivamente por

$$\mathcal{G}(\mathbf{x}, t, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \mathcal{H}(\mathbf{x}, t) - \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \quad (2.7a)$$

$$\mathcal{J}(\mathbf{x}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \mathcal{F}(\mathbf{x}) - \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{(\mathbf{x}, 0)} \quad (2.7b)$$

La estructura del problema inicial y de valores a la frontera para $\tilde{c}_{A\gamma}$ hace que el problema de cerradura esté acoplado a:

- la concentración promedio intrínseca en todo el medio poroso, y
- los valores de la concentración promedio intrínseca en las entradas y salidas del medio poroso macroscópico, las cuales generalmente no son conocidas *a priori*.

Además, dicho problema es no local y no lineal aun cuando la velocidad de reacción R sea lineal.

De la ec. (2.3) se observa que la fuente difusiva no local de la ecuación diferencial parcial para $\tilde{c}_{A\gamma}$ se obtiene al restar la función F , que corresponde a la fuente difusiva neta, a la fuente difusiva local

$$\underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma dA(\mathbf{y}) \right) \right]}_{\text{fuente difusiva no local}} = \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \varepsilon_\gamma \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{fuente difusiva local}} - \underbrace{F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon_\gamma, \nabla \varepsilon_\gamma)}_{\text{fuente difusiva neta}} \quad (2.8)$$

La fuente difusiva no local puede entenderse como una medida de la desviación de las cantidades $\int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma dA(\mathbf{y})$ con respecto a $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA(\mathbf{y})$ para cualquier $\mathbf{x} \in \mathcal{V}$, de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma dA(\mathbf{y}) = \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma dA(\mathbf{y}) - \frac{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA(\mathbf{y}) \quad (2.9)$$

Es decir, esta desviación permite cuantificar que tan válido es aproximar la concentración promedio intrínseca en cualquier punto de la interfase γ - κ del volumen representativo V por la concentración promedio intrínseca evaluada en el centroide de V . También puede entenderse como la medida de que tan importante es el término no local $\int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma dA(\mathbf{y})$, con respecto al término local $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA(\mathbf{y})$ para cualquier $\mathbf{x} \in \mathcal{V}$.

Al observar la ecuación diferencial parcial para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, dada por la ec. (1.8), resulta que el término difusivo no local que en ella aparece, corresponde a la fuente difusiva no local de la ecuación diferencial parcial para $\tilde{c}_{A\gamma}$. De esta manera, sustituyendo la ec. (2.8) en la

ec. (1.8), se tiene que la ecuación para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ puede reescribirse como sigue

$$\frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} dA(\mathbf{y}) \right) \right] + \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \varepsilon_\gamma \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma - F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma)}_{\text{término difusivo no local}} - \langle R(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \rangle^\gamma, \text{ en } \mathcal{V} \quad (2.10)$$

Si bien la ec. (2.10) no ofrece ninguna ventaja con respecto al uso de la ecuación original de conservación de masa microscópica, ec. (1.1a), debido a que ningún grado de libertad asociado a la ecuación original ha sido eliminado, esta ecuación junto con el problema de cerradura permiten entender los efectos de la microescala sobre la macroescala.

En la siguiente sección se presentan los postulados de escalamiento necesarios para simplificar el problema de cerradura y sus consecuencias sobre la ecuación promedio de conservación de masa.

2.2 Simplificación del problema de cerradura

2.2.1 Despreciar las contribuciones no locales que involucran a $\tilde{c}_{A\gamma}$

En la macroescala, los efectos no locales pueden contribuir de manera importante en la ecuación de balance promediada (ver las referencias de [76]), sin embargo, en la microescala, los efectos no locales pueden ser importantes, como en el caso de los campos altamente no estacionarios [76].

En algunos casos, en el método del promedio volumétrico, para resolver el problema de cerradura, los términos de transporte no locales son despreciados con respecto a su contraparte local [71]. Esto debido esencialmente a que los términos no locales involucran integrales superficiales del campo de desviaciones en el volumen promediante, mientras que, los locales son generados por diferenciaciones de las desviaciones evaluadas en el centroide del volumen promediante (ver ec. (2.1)).

Suposición 2.2.1 *En sistemas que presenten una disparidad de escalas de longitud entre la microescala (ℓ_γ) y la macroescala (L), i.e., $\ell_\gamma \ll L$, se supone que la escala de longitud característica para $\tilde{c}_{A\gamma}$ es la escala de longitud ℓ_γ .*

Whitaker establece que la influencia del término no local en el problema de cerradura asociado al proceso de transporte de difusión y reacción, puede ser despreciado cuando exista una separación de escalas de longitud entre la microescala (ℓ_γ) y la macroescala (L), y cuando los cambios importantes en $\tilde{c}_{A\gamma}$ ocurran sobre distancias del orden de ℓ_γ (ver Cap. 1 de [71])

y Suposición 2.2.1). El postulado de escalamiento asociado a esta simplificación se establece en la Proposición 2.2.1.

Proposición 2.2.1 *Sí $\ell_\gamma \ll L$, el término de difusión no local es despreciable con respecto al término de difusión local en la ecuación, es decir,*

$$\underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{x} + \mathbf{y}, t) dA(\mathbf{y}) \right)}_{\text{término difusivo no local}} \ll \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma})}_{\text{término difusivo local}}$$

y por lo tanto, la ecuación gobernante de $\tilde{c}_{A\gamma}$ dada por la ec. (2.1), resulta como sigue

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{c}_{A\gamma}}{\partial t}}_{\text{acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma})}_{\text{término difusivo local}} - \underbrace{\tilde{R}(c_{A\gamma})}_{\text{fuente reactiva}} - \underbrace{F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma)}_{\text{fuente difusiva neta}}, \text{ en } \mathcal{V}_\gamma \quad (2.11)$$

sujeta a las condiciones de frontera dadas por los ecs. (2.4)-(2.6)

2.2.2 Despreciar la influencia de las fronteras macroscópicas

Con el fin de obtener un modelo para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ con las siguientes características:

- que involucre coeficientes de medio efectivos independientes de valores particulares de la misma variable dependiente (por ejemplo, valores de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ en las fronteras del medio poroso macroscópico),
- que preserve la física esencial del problema, y
- que ofrezca ventajas sobre la solución directa de la variable microscópica $c_{A\gamma}$,

es necesario identificar las restricciones de escala de longitud que permitan suponer que, las condiciones de frontera en las entradas y salidas de la región macroscópica influyen a las desviaciones únicamente en una delgada capa cercana a las fronteras de la región macroscópica. Existen estudios que han reportado que para algunos procesos en medios porosos aleatorios, el espesor de esta capa es del orden de $3\ell_\gamma$ a $10\ell_\gamma$ [38, 76]. De esta manera, con base en la Suposición 2.2.1, se asume que las condiciones de frontera macroscópicas en las entradas y salidas del medio poroso tienen poca influencia en la solución del problema para $\tilde{c}_{A\gamma}$. Por consiguiente, dichas condiciones de frontera son despreciadas, permitiendo entonces resolver el problema de cerradura en un subconjunto (\mathcal{V}^*) del medio poroso macroscópico, $\mathcal{V}^* \subset \mathcal{V}$, que excluya la región de influencia de las condiciones de frontera macroscópicas, mediante la imposición de condiciones de frontera periódicas en las entradas y salidas de dicho subconjunto.

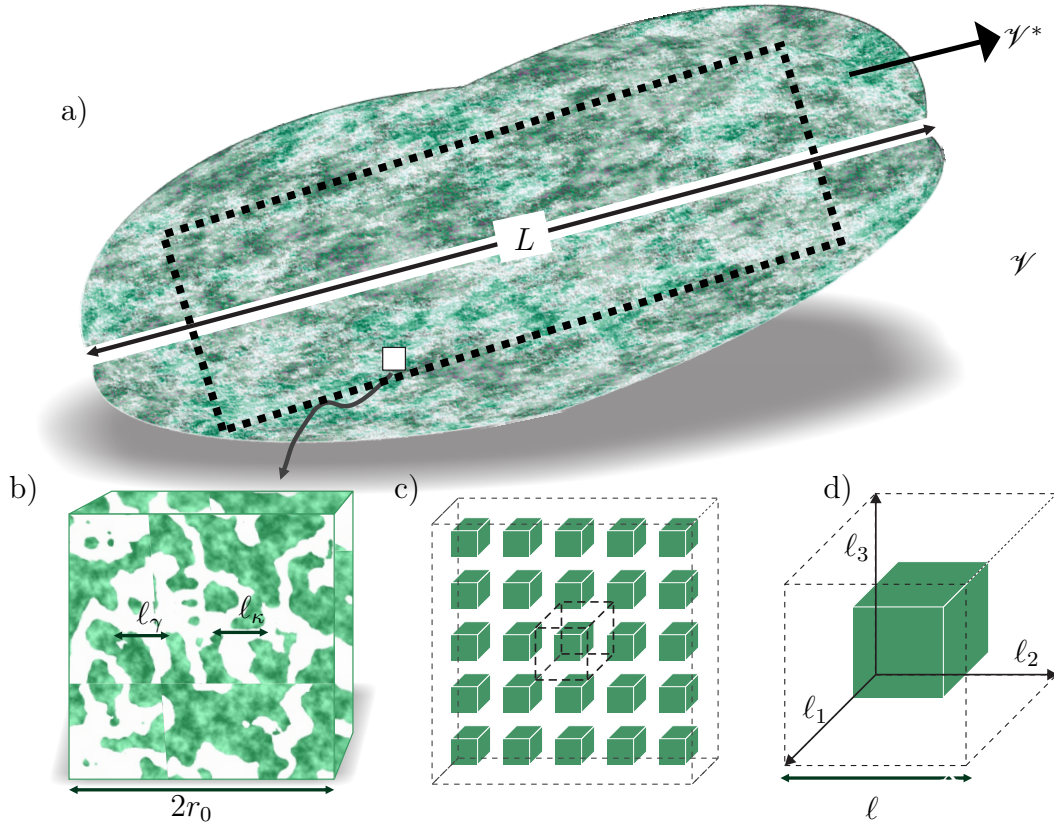


Figura 2.1: Periodicidad local: a) región macroscópica, b) volumen promedio tomado de una región representativa, c) volumen promedio modelado como un medio poroso homogéneo espacialmente periódico y d) celda unitaria representativa.

En el método del promedio volumétrico, la imposición de condiciones de periodicidad en las fronteras externas de \mathcal{V}^* , denotadas por $\mathcal{A}_{\gamma^*}^e$, conduce a que \mathcal{V}^* pueda ser concebido como un paralelepípedo rectangular.

Suposición 2.2.2 *En sistemas que presenten una disparidad de escalas de longitud entre la microescala (l_γ) y la macroescala (L), i.e., $l_\gamma \ll L$, y en los que los cambios importantes de $\tilde{c}_{A\gamma}$ ocurran en distancias del orden de l_γ , entonces es razonable suponer que:*

i las condiciones de frontera para $\tilde{c}_{A\gamma}$ en las entradas y salidas del medio poroso tienen una débil influencia sobre la solución para $\tilde{c}_{A\gamma}$ y, por lo tanto, son despreciadas,

ii el problema de cerradura puede resolverse en un subdominio (\mathcal{V}^) del medio poroso macroscópico, $\mathcal{V}^* \subset \mathcal{V}$, tal que:*

- \mathcal{V}^* excluya la región de influencia de las condiciones de frontera en las entradas y salidas del medio poroso macroscópico, y
- las condiciones de frontera para $\tilde{c}_{A\gamma}$ en las fronteras externas de \mathcal{V}^* , $\mathcal{A}_{\gamma e}^*$, sean periódicas.

La imposición de la Suposición 2.2.2 hace que la ecuación macroscópica no sea técnicamente válida cerca del medio poroso macroscópico, \mathcal{V} , sin embargo, este hecho no representa una limitación de esta técnica de escalamiento, en la medida que, se realizan esfuerzos separados para determinar las condiciones de frontera adecuadas asociadas a la ecuación escalada para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ que incluyen la región excluida en \mathcal{V}^* .

Las principales implicaciones de las Suposiciones 2.2.1 y 2.2.2 sobre el problema de cerradura se establecen en la Proposición 2.2.2.

Proposición 2.2.2 *Sí $l_\gamma \ll L$, entonces el problema de cerradura para $\tilde{c}_{A\gamma}$ simplificado (despreciando las contribuciones no locales de $\tilde{c}_{A\gamma}$) y definido en $\mathcal{V}^* \subset \mathcal{V}$, concebido como un paralelepípedo rectangular, resulta como sigue:*

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{c}_{A\gamma}}{\partial t}}_{\text{acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma})}_{\text{término difusivo local}} - \underbrace{\tilde{R}(c_{A\gamma})}_{\text{fuente reactiva}} - \underbrace{F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma)}_{\text{fuente difusiva neta}}, \text{ en } \mathcal{V}_\gamma^* \quad (2.12a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} = \underbrace{\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{fuente difusiva}}, \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma\kappa}^* \quad (2.12b)$$

$$\underbrace{\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{x} + \mathbf{L}_i, t) = \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{x}, t)}_{\text{periodicidad}}, \mathbf{x} \in \mathcal{A}_{\gamma e}^* \quad (2.12c)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \underbrace{\mathcal{I}(\mathbf{x}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{fuente}}, \text{ a } t = 0 \quad (2.12d)$$

donde \mathbf{L}_i es un conjunto único de vectores de lattice que permiten asegurar la periodicidad de $\tilde{c}_{A\gamma}$ en $\mathcal{A}_{\gamma e}^*$.

2.2.3 Suponer la existencia de un volumen representativo

El propósito del problema de cerradura es cerrar la ecuación de balance escalada de masa, dada por la ec. 1.8, en la que las desviaciones aparecen únicamente en una integral de área sobre el área interfacial del volumen promediante. Lo cual implica que, para determinar $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ en cualquier punto $\mathbf{x} \in \mathcal{V}$, no se necesita la solución para $\tilde{c}_{A\gamma}$ en todo el medio poroso macroscópico, sino únicamente en el volumen promediante asociado a $\mathbf{x} \in \mathcal{V}$. Sin embargo, una vez aceptada como válida la Suposición 2.2.2, es posible resolver el problema de cerradura sobre dominios de las mismas dimensiones que el mismo volumen promediante

[76], es decir, dichos volúmenes deben tener la misma longitud característica que la del volumen promediante (r_0). Este dominio, de acuerdo a Wood [75], debe ser un *volumen representativo*, $V \subset \mathcal{V}^*$ (ver Figura 2.1-a), en el sentido que para cualesquiera n realizaciones independientes (para cualesquiera $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, correspondientes a los términos fuente de la ec. (2.15a)) de la integral superficial de $\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma}$ sobre el área interfacial del volumen representativo, existe $\phi > 0$ tal que:

$$\sigma \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma,j} (\langle c_{A\gamma} \rangle_j^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle_j^\gamma) dA(\mathbf{y}) \right) \leq \phi, j = 1, \dots, n \quad (2.13)$$

donde σ es la desviación estándar de los valores resultantes de las integraciones superficiales.

En esencia, la idea del volumen representativo radica en el hecho de que aunque $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ puedan cambiar drásticamente en el problema, la solución para $\tilde{c}_{A\gamma}$ no varíe drásticamente de punto a punto. Así, con base en la suposición de la existencia de un volumen representativo y la Suposición 2.2.2, el problema de cerradura se resuelve en el volumen representativo, en el que, al igual que para el volumen macroscópico \mathcal{V}^* , se le imponen condiciones de periodicidad en las fronteras externas del volumen representativo.

En este punto es importante destacar que la imposición de periodicidad en las condiciones de frontera externas del volumen representativo, no implica necesariamente que el medio poroso sea espacialmente periódico (ver Figura 2.1-b) [74, 76]. Si no más bien, dicha celda unitaria representa un modelo razonable para la estructura de poros, que aunque abstraída de la realidad, es consistente con la representación física de un medio poroso. En el método del promedio volumétrico, la existencia de un volumen representativo está sujeta a la restricción de escala $\ell_\gamma \leq r_0$, *i.e.*, la ec. (2.13) se cumple bajo esta restricción [71].

Suposición 2.2.3 *Existe un volumen representativo $V \subset \mathcal{V}^* \subset \mathcal{V}$, con longitud característica r_0 , en el que la solución para $\tilde{c}_{A\gamma}$ no varía drásticamente de punto a punto, con cambios bruscos en $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ (fuentes del problema de cerradura). Para resolver el problema de cerradura en V , se imponen condiciones de periodicidad en las fronteras externas del volumen representativo, denotadas por $A_{\gamma e}$. En el método del promedio volumétrico, este volumen debe cumplir con la restricción de escala $\ell_\gamma \leq r_0$.*

Las principales consecuencias de las Suposiciones 2.2.1, 2.2.2 y 2.2.5 sobre el problema de cerradura se presentan en la Proposición 2.2.4.

Proposición 2.2.3 *Si $\ell_\gamma \ll L$ y $\ell_\gamma \leq r_0$, el problema de cerradura simplificado y definido en el volumen representativo, V , del medio poroso macroscópico, y con condiciones de frontera*

periódicas en las fronteras de V , resulta como sigue:

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{c}_{A\gamma}}{\partial t}}_{\text{acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma})}_{\text{término difusivo local}} - \underbrace{\tilde{R}(c_{A\gamma})}_{\text{fuente reactiva}} - \underbrace{F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma)}_{\text{fuente difusiva neta}}, \text{ en } V_\gamma \text{ y } t > 0$$

$$- \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} = \underbrace{\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{fuente difusiva}}, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (2.14a)$$

$$\underbrace{\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{x} + \mathbf{l}_i, t) = \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{x}, t)}_{\text{periodicidad}}, \mathbf{x} \in A_{\gamma e} \quad (2.14b)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \underbrace{\mathcal{I}(\mathbf{x}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{fuente}}, \text{ a } t = 0 \quad (2.14c)$$

donde \mathbf{l}_i es un conjunto único de vectores de lattice que permiten asegurar la periodicidad de $\tilde{c}_{A\gamma}$ en $A_{\gamma e}$.

2.2.4 Modelar el volumen representativo como un medio poroso espacialmente periódico

Para resolver el problema de cerradura, el método del promedio volumétrico ha modelado tradicionalmente el volumen representativo, V , como un medio poroso espacialmente periódico (ver Figura 2.1-a y b), generado por una celda unitaria representativa, $\Omega \subset V$, de longitud característica ℓ (ver Figura 2.1-c y Suposición 2.2.4) [71]. De manera análoga a lo establecido para el problema de cerradura definido en el volumen representativo V , a dicho problema se le imponen condiciones de periodicidad en las fronteras externas de la celda unitaria representativa Ω .

Suposición 2.2.4 Sea V el volumen representativo de un medio poroso \mathcal{V} , con longitud característica r_0 . Para resolver el problema de cerradura, el volumen representativo V puede ser modelado como un medio poroso espacialmente periódico, generado por la celda unitaria representativa Ω de longitud característica ℓ , la cual debe satisfacer la restricción $\ell \leq r_0$. Si Ω es definida por los vectores unitarios de lattice $\{\mathbf{l}_i : i = 1, 2, 3\}$, los cuales también generan la región representativa espacialmente periódica V , entonces

i. Para cada $\mathbf{r} \in V$, existe $\mathbf{y} \in \Omega$ tal que

$$\mathbf{r} = \mathbf{y} + \alpha_i \mathbf{l}_i, \text{ para } i = 1, 2, 3, \text{ y } \alpha_i \in \mathbb{N}$$

ii. El vector normal unitario a la interfase $\gamma\text{-}\kappa$ contenida en V es periódico, i.e.

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y} + \alpha_i \mathbf{l}_i) = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}), \text{ para } i = 1, 2, 3, \alpha_i \in \mathbb{N}, \text{ y } \mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa} \subset \Omega$$

donde $A_{\gamma\kappa}$ identifica la interfase $\gamma\text{-}\kappa$ contenida en la celda unitaria Ω .

iii. La fracción volumétrica de la fase- γ asociada al volumen representativo V es igual a la de la celda unitaria Ω , su valor es conocido y constante, una vez establecida la geometría de la celda.

La celda unitaria representativa puede ser compleja o simple, ordenada o desordenada, bi o tridimensional, siempre y cuando sea consistente con el medio poroso macroscópico periódico, o bien para representar una aproximación simplificada del medio poroso no periódico [54, 55, 56, 45, 25, 75, 67].

Una de las ventajas del uso de celdas simples es que pueden conducir a expresiones analíticas del campo de desviaciones y de sus consecuentes coeficientes de medio efectivo [45, 75].

Si bien, el modelar el volumen representativo como medio poroso espacialmente periódico, ha sido y sigue siendo de gran importancia en el escalamiento de procesos multifásicos con el método del promedio volumétrico, el uso de esta aproximación no implica que:

- el medio poroso macroscópico sea necesariamente espacialmente periódico, ni que
- las ecuaciones cerradas, derivadas a partir de dicha simplificación, sean válidas únicamente en medios porosos periódicos [74].

Las principales consecuencias de las Suposiciones 2.2.1, 2.2.2 y 2.2.5 sobre el problema de cerradura definido en la celda unitaria, se presentan en la Proposición 2.2.4.

Proposición 2.2.4 *Sea V una región representativa del medio poroso \mathcal{V} , modelado como un medio poroso espacialmente periódico generado por la celda unitaria Ω de longitud característica ℓ y descrita por los tres vectores unitarios \mathbf{l}_i , $i = 1, 2, 3$. Si $\ell \leq r_0$, $\ell_\gamma \ll L$ y $\ell_\gamma \leq r_0$, entonces el problema de cerradura simplificado, definido en la celda unitaria, Ω , y con condiciones de frontera periódicas en las fronteras de Ω , resulta como sigue:*

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{c}_{A\gamma}}{\partial t}}_{\text{acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma})}_{\text{término difusivo local}} - \underbrace{\tilde{R}(c_{A\gamma})}_{\text{fuente reactiva}} - \underbrace{F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma)}_{\text{fuente difusiva neta}}, \text{ en } \Omega_\gamma \text{ y } t > 0$$

$$- \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} = \underbrace{\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{fuente difusiva}}, \text{ en } A_{\Omega, \gamma\kappa} \quad (2.15a)$$

$$\underbrace{\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{x} + \mathbf{l}_i, t) = \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{x}, t)}_{\text{periodicidad}}, \mathbf{x} \in A_{\Omega, \gamma e} \quad (2.15b)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \underbrace{\mathcal{I}(\mathbf{x}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{fuente}}, a t = 0 \quad (2.15c)$$

donde \mathbf{l}_i es un conjunto único de vectores de lattice que genera el volumen representativo espacialmente periódico.

2.2.5 Localizar el problema de cerradura

El método del promedio volumétrico se ha caracterizado por desarrollar problemas macroscópicos locales en el tiempo y el espacio. Esto es posible mediante la identificación de restricciones de escala que permiten considerar a $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y sus gradientes como invariantes con respecto al espacio en el volumen representativo o en la celda unitaria que lo genera, en caso de considerarlo como un medio poroso espacialmente periódico. La determinación de las restricciones espaciales están basadas en:

- las expansiones en series de Taylor de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ alrededor del centroide del volumen promediante, \mathbf{x} , y
- la aplicación de los teoremas geométricos que permiten calcular integrales de volumen en lugar de integrales superficiales (ver sección 2.1 de [55]), como es el caso de la siguiente relación

$$\frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA(\mathbf{y}) = -\nabla \varepsilon_\gamma(\mathbf{x}) \quad (2.16)$$

Es importante remarcar que aunque el volumen representativo se asume como un medio poroso espacialmente periódico, el problema de cerradura definido en dicho dominio, no es necesariamente un problema inicial de valores a la frontera periódico. Para que esto ocurra, los términos fuente del problema de cerradura que involucran a $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ deben ser ambos constantes o espacialmente periódicos en V . Las restricciones de escala requeridas para tratar los términos fuente, $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, de las ecuaciones (2.1) y (2.4) como invariantes con la posición en el volumen representativo o en su celda unitaria asociada, se establecen en la Proposición 2.2.5.

Proposición 2.2.5 *Sea V el volumen representativo del medio poroso \mathcal{V} , de longitud característica r_0 .*

- *Si $\ell_\gamma \leq r_0 \ll L_c$, $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ puede ser considerada como invariante en el espacio dentro del volumen representativo V , y su valor corresponde a la concentración promedio intrínseca evaluada en el centroide del volumen representativo, es decir,*

$$\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}, \quad \forall \mathbf{y}_\gamma \in V(\mathbf{x})$$

- *Si $\ell_\gamma \leq r_0 \ll L_{c1}$, las variaciones espaciales de $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ pueden ser despreciadas en el volumen representativo V , y su valor se aproxima a $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ evaluado en el centroide del volumen representativo, es decir,*

$$\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} \approx \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}, \quad \forall \mathbf{y}_\gamma \in V(\mathbf{x})$$

Donde L_c y L_{c1} son ambas funciones del tiempo en el proceso transitorio de transporte, y por lo tanto pueden presentar cambios importantes a lo largo de la longitud de escala L .

Si el volumen representativo es modelado como un medio poroso espacialmente periódico, la Proposición 2.2.5 sigue siendo válida en la celda unitaria representativa, $\Omega(\mathbf{x})$. Las restricciones de escala se mantienen reemplazando ℓ_γ por la longitud característica de la celda ℓ , debido a que $\ell \approx \ell_\gamma \leq r_0$. Las principales consecuencias de la Proposición 2.2.5 se establecen en el siguiente corolario.

Corolario 2.2.1 *Sea V una región representativa espacialmente periódica del medio poroso \mathcal{V} , generado por la celda unitaria Ω de longitud característica $\ell \leq r_0$ con centro en $\mathbf{x} \in V$. Si $\ell \leq r_0 \ll \min(L_c, L_{c1})$ entonces $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ se pueden tratar como constantes en Ω y, por lo tanto,*

- $\tilde{c}_{A\gamma}|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = c_{A\gamma}|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} - \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}$, para $\mathbf{y}_\gamma \in \Omega_\gamma$.
- $\langle \tilde{c}_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}} = 0$.
- $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma dA(\mathbf{y}) = 0$, para $\mathbf{y}_\gamma \in \Omega_\gamma$.
- $F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma) = 0$, para $\mathbf{y}_\gamma \in \Omega_\gamma$ (ver ec. (2.3)).

La proposición anterior establece que si se cumplen las restricciones de escala que permiten considerar la concentración promedio y sus gradientes como invariantes en el tiempo en la celda unitaria, el término fuente no local difusivo corresponde a la función cero en la celda unitaria representativa. Sin embargo, es importante que para establecer la restricción de escala temporal que permita además suponer que las cantidades promedio son invariantes en el tiempo y en la escala en la que está definido el problema de cerradura, el término de acumulación de la ecuación diferencial para $\tilde{c}_{A\gamma}$ debe ser mucho menor que el término de acumulación de la ecuación de balance de masa macroscópica, es decir,

$$\frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2} \ll \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}^*}{L_c L_{c1}} \Rightarrow \frac{t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{t_{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}^*} \ll \frac{\ell_\gamma^2}{L_c L_{c1}} \quad (2.17)$$

donde $t_{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}^*$ y $t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*$ son los tiempos característicos de la ecuación de balance de masa promedio y del problema de cerradura respectivamente. De la ec. (2.17), es claro que $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ es considerada como independiente del tiempo siempre y cuando $\ell_\gamma \ll \min\{L_c, L_{c1}\}$. Es decir, esta restricción de escala temporal se satisface si se cumple la restricción de escala que permite suponer las cantidades promedio como invariantes en el espacio dentro del volumen representativo o en la celda unitaria representativa, ver Proposición 2.2.6.

Proposición 2.2.6 *Las cantidades $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ pueden ser tratadas como independientes del tiempo y el espacio en el volumen promediante y en la celda unitaria representativa siempre que $\ell_\gamma \ll \min\{L_c, L_{c1}\}$.*

Este hecho permite simplificar de manera sustancial el problema de cerradura definido en la celda unitaria representativa, tal y como se establece en la Proposición 2.2.7.

Proposición 2.2.7 *Sea V una región representativa del medio poroso \mathcal{V} . Si $\ell_\gamma \ll L_{\tilde{c}}$ y V es modelado como un medio poroso espacialmente periódico generado por la celda unitaria Ω de longitud característica $\ell \leq r_0$, tal que $\ell \leq r_0 \ll \min(L_c, L_{c1})$, y descrito por los tres vectores unitarios \mathbf{l}_i , $i = 1, 2, 3$, entonces el problema de cerradura es local en el espacio y en el tiempo, periódico y en estado transitorio, tal y como se describe a continuación*

$$\frac{\partial \tilde{c}_{A\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma}) - \tilde{R}(c_{A\gamma}), \text{ en } \Omega_\gamma \text{ y } t > 0 \quad (2.18a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (2.18b)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i) = \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.18c)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \mathcal{I}(\mathbf{y}), \text{ en } t = 0 \quad (2.18d)$$

$$\langle \tilde{c}_{A\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (2.18e)$$

Estimado de orden de magnitud de las desviaciones espaciales

El análisis de órdenes de magnitud de la ecuación diferencial parcial para $\tilde{c}_{A\gamma}$, dada por la ec. (2.18a), se presenta a continuación

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{c}_{A\gamma}}{\partial t}}_{\mathbf{o}\left(\frac{\tilde{c}_{A\gamma}}{t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}\right) = \frac{\Delta \tilde{c}_{A\gamma}}{t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma})}_{\mathbf{o}\left(\frac{\mathcal{D}_\gamma \tilde{c}_{A\gamma}}{\ell_\gamma^2}\right) = \frac{\mathcal{D}_\gamma \Delta \tilde{c}_{A\gamma}}{\ell_\gamma^2}} - \underbrace{\tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}_{\mathbf{o}(\tilde{R}) = \tilde{R}}, \text{ en } \Omega_\gamma \quad (2.19)$$

De la ec. (2.19) se tiene que el siguiente estimado de órdenes de magnitud

$$\mathbf{O}\left(\frac{\ell_\gamma^2}{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}\right) \approx \mathbf{O}\left(1 + \frac{\ell_\gamma^2 \tilde{R}}{\mathcal{D}_\gamma \Delta \tilde{c}_{A\gamma}}\right) \quad (2.20)$$

En la ec. (2.20), el término $\frac{\ell_\gamma^2 \tilde{R}}{\mathcal{D}_\gamma \Delta \tilde{c}_{A\gamma}}$ corresponde al módulo de Thiele del problema de cerradura, denotado por Φ^2 . La ec. (2.20) puede entonces reescribirse como sigue

$$1 \approx \mathbf{O}\left[\left(1 + \Phi^2\right) \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2}\right] \quad (2.21)$$

En general, el módulo de Thiele es un número adimensional que corresponde a la relación entre los efectos reactivos y difusivos.

Por otro lado, de la condición a la frontera de la interfase $\gamma - \kappa$, ec. (2.18b), el estimado de orden de magnitud para la desviación espacial de la concentración resulta como sigue

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{O} \left(\frac{\ell_\gamma}{L_c} \Delta \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) \approx \mathbf{O} \left(\frac{\ell_\gamma}{L_c} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) \implies \mathbf{O} \left(\frac{\ell_\gamma}{L_c} \frac{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\tilde{c}_{A\gamma}} \right) \approx 1 \quad (2.22a)$$

Finalmente, la condición inicial, ec. (2.10), conduce al siguiente estimado

$$\mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{I}}{\tilde{c}_{A\gamma}} \right) \approx 1 \quad (2.23)$$

Combinando las ecs. (2.20), (2.21) y (2.22a), y despejando $\tilde{c}_{A\gamma}$, el estimado de órdenes de magnitud para $\tilde{c}_{A\gamma}$ a partir del problema de cerradura establecido en la Proposición 2.2.7 es

$$\tilde{c}_{A\gamma} \approx \mathbf{O} \left[\frac{\frac{\ell_\gamma}{L_c} + \frac{\mathcal{I}}{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{(1 + \Phi^2) \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2}} \right] \quad (2.24)$$

2.2.6 Problema de cerradura cuasi-estacionario

Una simplificación comúnmente usada para cerrar la ec. (2.10), es considerar que el problema de cerradura ocurre en estado cuasi-estacionario. La condición de estado cuasi-estacionario

- indica que la influencia de la condición inicial para $\tilde{c}_{A\gamma}$, dada por la ec. (2.18b), es despreciable sobre el campo $\tilde{c}_{A\gamma}$ a cualquier instante, y
- permite considerar $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y sus derivadas como constantes en la escala de tiempo de $\tilde{c}_{A\gamma}$.

La condición bajo la cual el problema de cerradura de difusión-reacción puede considerarse como cuasi-estacionario, corresponde a la restricción que permite despreciar el término de acumulación de la ecuación diferencial para $\tilde{c}_{A\gamma}$. De la ec. (2.20), se obtiene que dicha restricción es

$$\frac{1}{1 + \Phi^2} \ll \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2} \quad (2.25)$$

De esta manera, sí:

- $1 \ll \Phi^2$, el proceso difusivo es despreciable con respecto al transporte reactivo y entonces el término de acumulación puede despreciarse siempre que $\frac{\Delta \tilde{c}_{A\gamma}}{R} \ll t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*$.



- $\Phi^2 \ll 1$, el proceso de transporte es dominado por la difusión y, por lo tanto, la restricción de escala para considerar el problema de cerradura en estado cuasi-estacionario se reduce a $\frac{\ell_\gamma^2}{\mathcal{D}_\gamma} \ll t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*$.

En la Proposición 2.2.8 se presentan las implicaciones del cumplimiento de la condición de estado cuasi-estacionario sobre el problema de cerradura para el problema de difusión-reacción.

Proposición 2.2.8 *Sea V una región representativa del medio poroso \mathcal{V} de longitud característica r_0 , modelado como un medio poroso espacialmente periódico y generado por la celda unitaria Ω , descrita por tres vectores unidireccionales \mathbf{l}_i , $i = 1, 2, 3$, y de longitud característica $\ell \leq r_0$, es decir, $\ell \leq r_0 \ll \min(L_c, L_{c1})$. Si además el tiempo característico adimensional para $\tilde{c}_{A\gamma}$ satisface la restricción*

$$\frac{1}{1 + \frac{\ell_\gamma^2 \tilde{R}}{\mathcal{D}_\gamma \Delta \tilde{c}_{A\gamma}}} \ll \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2} \text{ entonces:}$$

- *la influencia de la condición inicial para $\tilde{c}_{A\gamma}$ es despreciable sobre el campo $\tilde{c}_{A\gamma}$ definido en la celda unitaria representativa y en cualquier instante de tiempo, y*
- *$\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y sus derivadas pueden considerarse como constantes en la escala de tiempo de $\tilde{c}_{A\gamma}$ y en la celda unitaria representativa.*

El problema de cerradura simplificado puede ser tratado entonces como local, periódico, en estado cuasi-estacionario y no lineal, permitiendo así tener el siguiente problema de valores a la frontera

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma}) - \tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma}) = 0, \text{ en } \Omega_\gamma \quad (2.26a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \text{ at } A_{\gamma\kappa} \quad (2.26b)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i) = \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.26c)$$

$$\langle \tilde{c}_{A\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (2.26d)$$

Estimado de orden de magnitud de las desviaciones espaciales

De la ecuación diferencial para $\tilde{c}_{A\gamma}$, ec. (2.26a), se tiene el siguiente estimado de órdenes de magnitud

$$\mathbf{O} \left(\frac{\ell_\gamma^2 \tilde{R}}{\mathcal{D}_\gamma \tilde{c}_{A\gamma}} \right) \approx 1 \implies \mathbf{O}(\Phi^2) \approx 1 \quad (2.27)$$

Combinado los estimados órdenes de magnitud derivados de la condición de frontera interfacial, ec. (2.22a), y de la ecuación diferencial que define a $\tilde{c}_{A\gamma}$, ec. (2.27), resulta el siguiente estimado de órdenes de magnitud

$$\mathbf{O} \left(\frac{\ell_\gamma \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{L_c \tilde{c}_{A\gamma}} + \Phi^2 \right) \approx 1 \quad (2.28)$$

Despejando $\tilde{c}_{A\gamma}$ de la ecuación anterior, se obtiene el estimado de orden de magnitud de las desviaciones espaciales

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{O} \left(\frac{\ell_\gamma \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{L_c (1 + \Phi^2)} \right) \quad (2.29)$$

Esta ecuación muestra que el estimado de orden de magnitud para $\tilde{c}_{A\gamma}$ es la contribución de los estimados de orden de magnitud para $\tilde{c}_{A\gamma}$ de cada una de las ecuaciones que involucran las fuentes del problema que define a $\tilde{c}_{A\gamma}$.

2.2.7 Linealizar el término fuente no lineal

Hasta este punto, se ha presentado un conjunto de suposiciones y restricciones de escala que conducen a la obtención de un problema de cerradura local y simplificado definido en el volumen representativo del medio poroso, V , o bien, en la celda unitaria representativa, Ω . Sin embargo, para el problema de Reacción y Difusión en el medio poroso considerado en este trabajo, esta teoría local no resuelve la presencia de:

- por un lado, el promedio intrínseco de la velocidad de reacción, $\langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma$, en la ecuación macroscópica no cerrada;
- y, por otro lado, las desviaciones espaciales de la velocidad de reacción $\tilde{R}(c_{A\gamma}) = R(c_{A\gamma}) - \langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma$, en el problema de cerradura.

Dada la naturaleza no lineal del problema de cerradura del proceso de reacción-difusión, causada por la no linealidad de los términos escalados asociados a la velocidad de reacción, se tiene que recurrir a esquemas numéricos para determinar la solución al problema de cerradura y poder entonces cerrar la ecuación escalada de conservación de masa. Si bien, esto no es imposible de realizar, la pérdida de practicidad para la aplicación del modelo resulta inevitable. Para atender esta problemática, en esta sección se propone linealizar la velocidad de reacción, entendida como una función de la concentración y definida en el volumen promediante, siguiendo los siguientes pasos:

- usar la expansión de Taylor de R alrededor de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, y
- filtrar la información redundante llevando a cabo un análisis de órdenes de magnitud basado en las restricciones de escala establecidas en la teoría local presentadas en la sección anterior.

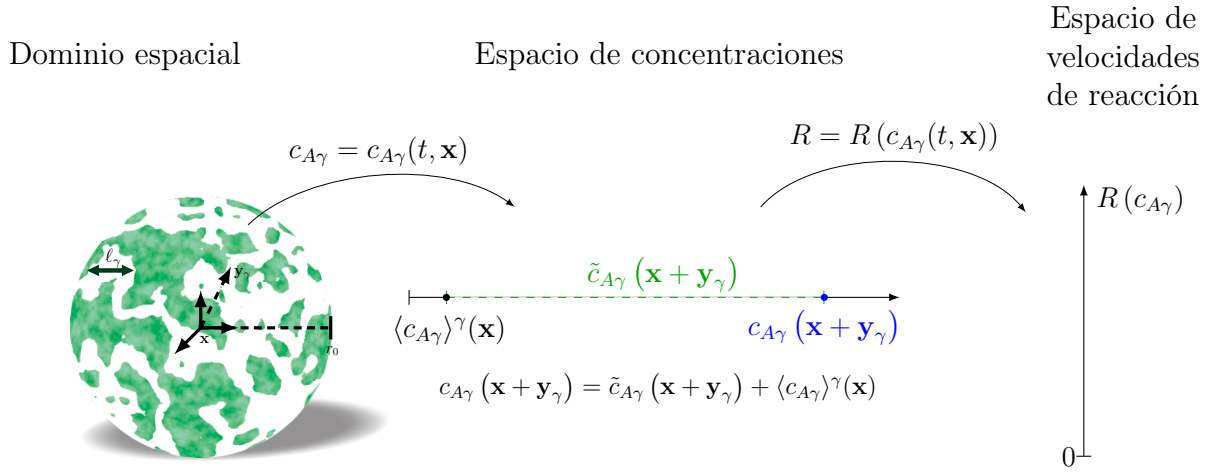


Figura 2.2: Velocidad de reacción vista como una composición de funciones

La velocidad de reacción de las especies involucradas en el proceso de Reacción y Difusión, $R : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}$, es una función real valuada no lineal de $c_{A\gamma}$, $R = R(c_{A\gamma})$, y puede ser entendida también como una función compuesta $R \circ c_{A\gamma} = R(c_{A\gamma}(\mathbf{r}_\gamma))$ definida en la fase- γ del medio poroso macroscópico, es decir, es válida para toda $\mathbf{r}_\gamma \in \mathcal{V}_\gamma$. Si $R \in C^\infty(\mathbb{R}^+)$, R es una función infinitamente diferenciable en D , entonces puede expresarse localmente mediante una serie de potencias convergente determinada por series de Taylor. Esto significa que para cada $c_{A\gamma}^* \in \mathbb{R}^+$ existe $r > 0$, conocido como el radio de la convergencia de la serie, tal que para cada $c_{A\gamma} \in (c_{A\gamma}^* - r, c_{A\gamma}^* + r) \subset \mathbb{R}^+$ la velocidad de reacción está dada por

$$R(c_{A\gamma}) = R(c_{A\gamma}^*) + \frac{dR}{dc_{A\gamma}}(c_{A\gamma}^*)(c_{A\gamma} - c_{A\gamma}^*) + \frac{1}{2!} \frac{d^2R}{dc_{A\gamma}^2}(c_{A\gamma}^*)(c_{A\gamma} - c_{A\gamma}^*)^2 + \dots, \quad |c_{A\gamma} - c_{A\gamma}^*| < r \quad (2.30)$$

La teoría local del método del promedio volumétrico está basada en la suposición de la periodicidad local, Proposición 2.2.5, la descomposición espacial de la concentración $c_{A\gamma}$ en la celda unitaria $\Omega(\mathbf{x})$ se expresa localmente como $c_{A\gamma}|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \tilde{c}_{A\gamma}|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}$ para $\mathbf{x} \in V$ y $\mathbf{y}_\gamma \in \Omega_\gamma$, donde $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}$ es la concentración promedio celular. Haciendo $c_{A\gamma}^* = \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}$, para cada $c_{A\gamma}$, existe $r > 0$ tal que la velocidad de reacción puede ser localmente definida para $c_{A\gamma} \in (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma - r, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + r)$ por la expansión en series de Taylor alrededor de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}$. Como además $\tilde{c}_{A\gamma}|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = c_{A\gamma}|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} - \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}$, la serie puede expresarse entonces como sigue

$$R(c_{A\gamma}|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}) = R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) + \frac{dR}{dc_{A\gamma}}(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \tilde{c}_{A\gamma}|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} + \frac{1}{2!} \frac{d^2R}{dc_{A\gamma}^2}(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \tilde{c}_{A\gamma}^2|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} + \dots, \quad |\tilde{c}_{A\gamma}| < r(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \quad (2.31)$$

Del Corolario 2.2.1, la velocidad de reacción promedio resulta estar dada por

$$\langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} = R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) + \frac{1}{2!} \frac{d^2 R}{dc_{A\gamma}^2} (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) \langle \tilde{c}_{A\gamma}^2 \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} + \dots, \quad |\tilde{c}_{A\gamma}| < r(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \quad (2.32)$$

Al restar la ec. (2.32) a la ec. (2.31), las desviaciones espaciales de la velocidad de reacción en la celda unitaria Ω pueden escribirse como sigue

$$\tilde{R}(c_{A\gamma}) |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \frac{dR}{dc_{A\gamma}} (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) \tilde{c}_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} + \frac{1}{2!} \frac{d^2 R}{dc_{A\gamma}^2} (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) \left(\tilde{c}_{A\gamma}^2 |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} - \langle \tilde{c}_{A\gamma}^2 \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} \right) + \dots, \quad |\tilde{c}_{A\gamma}| < r(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \quad (2.33)$$

Por otra parte, el teorema de Taylor asegura que si R es una función suave y real-valuada, entonces la velocidad de reacción puede expresarse en términos de su aproximación lineal, de acuerdo a

$$R(c_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}) = R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) + \frac{dR}{dc_{A\gamma}} (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) \tilde{c}_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} + \text{Res}(c_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) \quad (2.34)$$

donde la función $\text{Res}(c_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}})$ es el residuo de la aproximación lineal de R en $c_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}$ alrededor de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}$ y está dado por

$$\text{Res}(c_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) = \int_{c_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}}^{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}} \frac{1}{2!} \frac{d^2 R}{dc_{A\gamma}^2} (c^*) (c_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} - c^*)^2 dc^* \quad (2.35a)$$

o bien

$$\text{Res}(c_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) = \frac{1}{2!} \frac{d^2 R}{dc_{A\gamma}^2} (c^*) \tilde{c}_{A\gamma}^2 |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}, \quad \text{con } |c^*| < r(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \quad (2.35b)$$

De acuerdo con el teorema del valor medio, c^* es algún número contenido en el radio de convergencia de la serie de Taylor, de tal manera que $c^* \approx \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}$. Con este enfoque, el promedio intrínseco y las desviaciones espaciales de la velocidad de reacción, para cualquier $\tilde{c}_{A\gamma}$ y algún c^* tales que $|\tilde{c}_{A\gamma}, c^*| < r(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)$, resultan estar dados por

$$\langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} = R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) + \frac{1}{2!} \frac{d^2 R}{dc_{A\gamma}^2} (c^*) \langle \tilde{c}_{A\gamma}^2 \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} \quad (2.36)$$

$$\tilde{R}(c_{A\gamma}) |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \frac{dR}{dc_{A\gamma}} (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) \tilde{c}_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} + \frac{1}{2!} \frac{d^2 R}{dc_{A\gamma}^2} (c^*) \left(\tilde{c}_{A\gamma}^2 |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} - \langle \tilde{c}_{A\gamma}^2 \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} \right) \quad (2.37)$$

Análisis de órdenes de magnitud

Al sustituir la ec. (2.33) en la ec. (2.18) o (2.26b), se aprecia que la expansión en series de Taylor de la velocidad de reacción no resuelve la no linealidad del problema de cerradura, ni tampoco permite cerrar analíticamente la ecuación macroscópica. Para estos propósitos y basándose en el tratamiento tradicional de los problemas de cerradura mediante la metodología de promedio volumétrico, se lineariza el problema de cerradura considerando únicamente el término no lineal de la serie de Taylor y para esto se tiene que satisfacer la siguiente desigualdad

$$\frac{1}{2!} \frac{d^2 R}{dc_{A\gamma}^2} \Big|_{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}} \left(\tilde{c}_{A\gamma}^2 |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} - \langle \tilde{c}_{A\gamma}^2 \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} \right) \ll \frac{dR}{dc_{A\gamma}} \Big|_{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}} \tilde{c}_{A\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} \quad (2.38)$$

Para derivar una restricción de longitud de escala que sustente dicho postulado de escalamiento, el estimado de órdenes de magnitud de la ec. (2.33) permite obtener el siguiente resultado

$$\mathbf{O} \left(\frac{R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}{(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)^2} (\tilde{c}_{A\gamma}^2 - \langle \tilde{c}_{A\gamma}^2 \rangle^\gamma) \right) \ll \mathbf{O} \left(\frac{R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma} \tilde{c}_{A\gamma} \right) \implies \frac{\tilde{c}_{A\gamma}^2 - \langle \tilde{c}_{A\gamma}^2 \rangle^\gamma}{\tilde{c}_{A\gamma}} \ll \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \quad (2.39)$$

Para seguir avanzando, se requiere el estimado de orden de magnitud para $\tilde{c}_{A\gamma}$. En las ecs. (2.24) y (2.29) se presentan los estimados de órdenes de magnitud para los problemas de cerradura locales, periódicos, no lineales, en estado transitorio y cuasi-estacionario, respectivamente. Al sustituir dichas ecuaciones en la desigualdad (2.39), se llega respectivamente a las siguientes restricciones de escala:

- Problema de cerradura local, periódico, no lineal y transitorio

$$\frac{\ell_\gamma}{L_c} + \frac{\mathcal{I}}{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma} \ll (1 + \Phi^2) \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2} \quad (2.40)$$

- Problema de cerradura local, periódico, no lineal y cuasi-estacionario

$$\frac{\ell_\gamma}{L_c} \ll 1 + \Phi^2 \quad (2.41)$$

Estos estimados de órdenes de magnitud permiten afirmar que el intervalo de convergencia de la expansión en series de Taylor, dada por la ec. (2.31), influye directamente en el tamaño de la celda unitaria representativa. Intuitivamente, si el medio poroso presenta una disparidad de escalas, es decir $\ell_\gamma/L_c \ll 1$, las restricciones de escala dadas por las ecs. (2.40) y (2.41) se satisfacen cuando la reacción homogénea es lo suficientemente lenta respecto al proceso de difusión.

Estos resultados, además de ser postulados de escalamiento adicionales que permiten, por un lado, aproximar la velocidad de reacción no lineal por su aproximación lineal, derivada de su serie de Taylor, por otro lado, conducen a que $\tilde{c}_{A\gamma} \ll \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$. Si bien estas restricciones limitan el uso del modelo escalado, permiten linealizar las desviaciones espaciales de la velocidad de reacción para el problema de cerradura transitorio y cuasi-estacionario, la cual puede ser aproximada por la siguiente expresión

$$\tilde{R}(c_{A\gamma})|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \frac{dR}{dc_{A\gamma}} (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \tilde{c}_{A\gamma}|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} \quad (2.42)$$

De esta manera, si la longitud característica de la celda unitaria o del volumen representativo cumple la restricción de escala dadas por la ec. (2.40) o (2.41), el problema de cerradura en estado transitorio o cuasi-estacionario puede considerarse como lineal. En las Proposiciones 2.2.9 y 2.2.10 se resumen las implicaciones de estos postulados de escalamiento.

Proposición 2.2.9 *Sea V una región representativa del medio poroso \mathcal{V} . Si $\ell_\gamma \ll L_{\bar{c}}$ y V es modelado como un medio poroso espacialmente periódico generado por la celda unitaria Ω de longitud característica $\ell \leq r_0$, tal que $\ell \leq r_0 \ll \left[(1 + \Phi^2) \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2} - \frac{\mathcal{I}}{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right] \min(L_{\bar{c}}, L_{c1})$, y descrito por los tres vectores unitarios \mathbf{l}_i , $i = 1, 2, 3$, entonces el problema de cerradura transitorio es local en el espacio y en el tiempo, periódico y lineal, tal y como se describe a continuación*

$$\frac{\partial \tilde{c}_{A\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma}) - \frac{dR}{dc_{A\gamma}} (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \tilde{c}_{A\gamma}, \text{ en } \Omega_\gamma \text{ y } t > 0 \quad (2.43a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (2.43b)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i) = \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.43c)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \mathcal{I}(\mathbf{y}), \text{ en } t = 0 \quad (2.43d)$$

$$\langle \tilde{c}_{A\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (2.43e)$$

Proposición 2.2.10 *Sea V una región representativa del medio poroso \mathcal{V} de longitud característica r_0 , modelado como un medio poroso espacialmente periódico generado por la celda unitaria Ω definida por los tres vectores unitarios \mathbf{l}_i , $i = 1, 2, 3$ y de longitud característica ℓ , tal que $\ell \leq r_0$. Si el tiempo característico $t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*$ es lo suficientemente grande, tal que $(1 + \Phi^2)^{-1} \ll \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2}$ y la longitud de escala asociada a los poros ℓ_γ satisface la restricción $\ell_\gamma \leq r_0 \ll \min\{L_{\bar{c}}, L_c\} (1 + \Phi^2)$, entonces el problema de cerradura en estado*

cuasi-estacionario es local, periódico y lineal.

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma}) - \frac{dR}{dc_{A\gamma}} (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \tilde{c}_{A\gamma} = 0, \text{ en } \Omega_\gamma \quad (2.44a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (2.44b)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i) = \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.44c)$$

$$\langle \tilde{c}_{A\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (2.44d)$$

Para ilustrar el proceso de linearización de la velocidad de reacción vía la serie de Taylor, se consideran la velocidad de reacción de orden n y una reacción tipo Michaelis-Menten.

Tasa de reacción de orden n

Sea $R(c_{A\gamma}) = kc_{A\gamma}^n$ la velocidad de reacción de orden n , para $n \in \mathbb{N}$. Su expansión en series de Taylor en función de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ corresponde a la fórmula del binomio de Newton, $k(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)^n$, permitiendo así tener la siguiente expresión

$$R(c_{A\gamma}) = kc_{A\gamma}^n = k \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma n} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} \left(\frac{\tilde{c}_{A\gamma}}{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right)^m, \quad \tilde{c}_{A\gamma} \in \mathbb{R} \quad (2.45)$$

donde k es la constante de la velocidad de reacción y $\binom{n}{m}$ es un entero positivo conocido como coeficiente binomial y definido por

$$\binom{n}{m} = \frac{n(n-1)(n-2)\cdots(n-m+1)}{m!} \quad (2.46a)$$

$$\binom{n}{0} = 1 \quad (2.46b)$$

Con base en la Proposición 2.2.10, si la reacción es homogénea y $\ell_\gamma \ll L_c$ entonces $\frac{\tilde{c}_{A\gamma}}{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma} \ll 1$, entonces la expansión en series de Taylor asociada a la velocidad de reacción de orden n puede ser truncada en el término de primer orden.

Ecuación de Michaelis-Menten

La expresión de la velocidad de reacción de una reacción enzima-sustrato catalizada es conocida como la ecuación de Michaelis-Menten y está dada por

$$R(c_{S\gamma}) = \frac{V_{\max} c_{S\gamma}}{K_m + c_{S\gamma}} \quad (2.47)$$

donde $c_{S\gamma}$ es la concentración del sustrato; V_{\max} es la velocidad máxima en la que esencialmente todas las enzimas han formado un complejo con el sustrato; y K_m es la constante de Michaelis que corresponde a la concentración del sustrato para una velocidad de reacción igual a un medio de V_{\max} , es decir, $R(K_m) = V_{\max}/2$. Los valores de V_{\max} y K_m pueden ser determinados experimentalmente.

Al realizar la división sintética de la ecuación (2.47) y llevar a cabo manipulación algebraica, resulta que la ecuación de Michaelis-Menten puede ser escrita como sigue

$$R(c_{S\gamma}) = V_{\max} \left[1 - \left(\frac{K_m}{K_m + \langle c_{S\gamma} \rangle^\gamma} \right) \left(\frac{1}{1 + \frac{\tilde{c}_{S\gamma}}{K_m + \langle c_{S\gamma} \rangle^\gamma}} \right) \right] \quad (2.48)$$

En la ecuación (2.48), el segundo término encerrado entre paréntesis puede ser expresado como $(1+x)^\alpha$ con $x = \frac{\tilde{c}_{S\gamma}}{K_m + \langle c_{S\gamma} \rangle^\gamma}$ y $\alpha = -1$. Es decir, corresponde a la expansión en series de Taylor alrededor de $x = 0$ de la serie binomial para $\alpha = -1$ que es convergente para $|x| < 1$. Esto permite obtener la expansión en series de Taylor de la ecuación de Michaelis-Menten, de acuerdo a

$$R(c_{S\gamma}) = V_{\max} \left[1 - \frac{K_m}{K_m + \langle c_{S\gamma} \rangle^\gamma} \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n \left(\frac{\tilde{c}_{S\gamma}}{K_m + \langle c_{S\gamma} \rangle^\gamma} \right)^n \right], \quad |\tilde{c}_{S\gamma}| < K_m + \langle c_{S\gamma} \rangle^\gamma \quad (2.49)$$

La restricción $|\tilde{c}_{S\gamma}| < K_m + \langle c_{S\gamma} \rangle^\gamma$ se satisface siempre que $\ell_\gamma \ll L_c$, permitiendo despreciar los términos de orden mayor a dos de la ecuación (2.49). De los ejemplos presentados, se puede observar que en ambos casos la aproximación lineal de la velocidad de reacción se satisface siempre que $\tilde{c}_{A\gamma} \ll \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$.

2.3 Consecuencias de las simplificaciones

La Tabla 2.3 corresponde a una matriz de simplificación del problema de cerradura. En las columnas de dicha tabla se presentan las diferentes simplificaciones abordadas en este trabajo y en las filas las implicaciones sobre el problema de cerradura. Por ejemplo, si no realiza ninguna simplificación, las características del problema de cerradura son las siguientes:

- Está definido en el medio poroso macroscópico.
- La ecuación que define a las desviaciones espaciales de la velocidad es una ecuación integro-diferencial.
- Es problema de valor inicial, es decir, transitorio.
- Está acoplado a los valores de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ en $\mathcal{A}_{\gamma e}$, que son *a priori* desconocidos.
- Es un problema no local.



- Es un problema no lineal.

Si se implementan las cinco simplificaciones consideradas en la Tabla 2.3, el problema de cerradura se simplifica considerablemente, volviéndose lineal, local, periódico, en estado cuasi-estacionario, y definido en una celda representativa del medio poroso

Tabla 2.1: Implicaciones de las simplificaciones sobre el problema de cerradura.

Características del problema de cerradura	Simplificaciones						
	0 Ninguna	1 Despreciar las contribuciones no locales que involucran a $\tilde{c}_{A\gamma}$	2 Despreciar la influencia de las fronteras macroscópicas	3 Existencia de un volumen representativo	4 Localizar el problema de cerradura	5 Linealizar la velocidad de reacción	6 Condiciones de estado cuasi estacionario
Definido en el medio poroso macroscópico	0	1	2	3	4	5	6
Definido en el volumen representativo del medio poroso	0	1	2	3	4	5	6
Ecuación que gobierna a $\tilde{c}_{A\gamma}$ es una ecuación integro-diferencial	0	1	2	3	4	5	6
Transitorio	0	1	2	3	4	5	6
Acoplado a los valores de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ en $\mathcal{A}_{\gamma e}$, desconocidos <i>a priori</i>	0	1	2	3	4	5	6
No local	0	1	2	3	4	5	6
No lineal si y solo sí R es no lineal	0	1	2	3	4	5	6
Condiciones de frontera periódicas en las fronteras externas del dominio	0	1	2	3	4	5	6

Tabla 2.2: Resumen de los problemas de cerradura en las diferentes etapas del escalamiento.

Problema de cerradura	Características	Suposiciones y restricciones de escala temporales y espaciales
$ \begin{aligned} (\mathcal{L} + \mathcal{N}) \{ \tilde{c}_{A_\gamma} \} &= -\tilde{R}(c_{A_\gamma}) - F, \text{ en } \mathcal{V}_\gamma \\ -\mathbf{n}_{\gamma/\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A_\gamma} &= \mathbf{n}_{\gamma/\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma/\kappa} \\ \tilde{c}_{A_\gamma} &= \mathcal{H}(\mathbf{y}, t, \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma), \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma e} \\ \tilde{c}_{A_\gamma} &= \mathcal{J}(\mathbf{y}, \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma), \text{ a } t = 0 \end{aligned} $	<ul style="list-style-type: none"> - Ecuación integro-diferencial - Definido en el medio poroso macroscópico - Transitorio - No local - No lineal - Acoplado a $\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma$ en $\mathcal{A}_{\gamma e}$ (desconocido) 	
$ \begin{aligned} \mathcal{L} \{ \tilde{c}_{A_\gamma} \} &= -\tilde{R}(c_{A_\gamma}) - F, \text{ en } \mathcal{V}_\gamma \\ -\mathbf{n}_{\gamma/\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A_\gamma} &= \mathbf{n}_{\gamma/\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma/\kappa} \\ \tilde{c}_{A_\gamma} &= \mathcal{H}(\mathbf{y}, t, \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma), \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma e} \\ \tilde{c}_{A_\gamma} &= \mathcal{J}(\mathbf{y}, \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma), \text{ a } t = 0 \end{aligned} $	<ul style="list-style-type: none"> - Definido en el medio poroso macroscópico - Transitorio - No local - No lineal - Acoplado a $\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma$ en $\mathcal{A}_{\gamma e}$ (desconocido) 	<p>Sea \mathcal{V} un medio poroso con una disparidad de escalas de longitud entre la microescala (ℓ_γ) y la macroescala (L). Si $\ell_\gamma \ll L$, el término de difusión no local es despreciable con respecto al término de difusión local.</p>
$ \begin{aligned} \mathcal{L} \{ \tilde{c}_{A_\gamma} \} &= -\tilde{R}(c_{A_\gamma}) - F, \text{ en } \mathcal{V}_\gamma^* \\ -\mathbf{n}_{\gamma/\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A_\gamma} &= \mathbf{n}_{\gamma/\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma/\kappa}^* \\ \tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i, t) &= \tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{y}, t), \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma e}^* \\ \tilde{c}_{A_\gamma} &= \mathcal{J}(\mathbf{y}, \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma), \text{ a } t = 0 \end{aligned} $	<ul style="list-style-type: none"> - Definido en un subdominio de \mathcal{V} sin la influencia de las fronteras externas de \mathcal{V} - Transitorio - No local - No lineal - Periodicidad en las fronteras externas 	<p>Si $\ell_\gamma \ll L$ y los cambios importantes de \tilde{c}_{A_γ} ocurren en distancias del orden de ℓ_γ, entonces el problema de cerradura puede resolverse en un subdominio $\mathcal{V}^* \subset \mathcal{V}$. \mathcal{V}^* excluye la región de influencia de las condiciones de frontera en $\mathcal{A}_{\gamma e}$, y las condiciones de frontera para \tilde{c}_{A_γ} en las fronteras externas de \mathcal{V}^*, $\mathcal{A}_{\gamma e}^*$, son periódicas.</p>

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L} &= \frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla, \quad \mathcal{N} \{ \tilde{c}_{A_\gamma} \} = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{|\mathbf{V}|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma/\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma/\kappa} \tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{x} + \mathbf{y}, t) dA(\mathbf{y}) \right) \\
 F &= \underbrace{\left(\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon_\gamma \nabla \varepsilon_\gamma \right)}_{\text{fuente difusiva local}} = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \varepsilon_\gamma \cdot \nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma - \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\underbrace{\mathcal{D}_\gamma \left(\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{|\mathbf{V}|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma/\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma/\kappa} \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma dA(\mathbf{y}) \right)}_{\text{fuente difusiva no local}} \right]
 \end{aligned}$$



Problema de cerradura	Características	Suposiciones y restricciones de escala temporales y espaciales
$\mathcal{L}\{\tilde{c}_{A_\gamma}\} = -\tilde{R}(c_{A_\gamma}) - F, \text{ en } V_\gamma$ $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A_\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } A_{\gamma\kappa}$ $\tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i, t) = \tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{y}, t), \text{ en } A_{\gamma e}$ $\tilde{c}_{A_\gamma} = \mathcal{J}(\mathbf{y}, \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma), \text{ a } t = 0$	<ul style="list-style-type: none"> - Definido en el volumen representativo - Transitorio - No local - No lineal - Periodicidad en las fronteras externas 	<p>Si $l_\gamma \ll L$ y \exists un volumen representativo $V \subset \mathcal{V}^* \subset \mathcal{V}$ de longitud característica $r_0 \geq l_\gamma$ donde la solución para \tilde{c}_{A_γ} no varía drásticamente de punto a punto con cambios bruscos en $\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma$. Para resolver el problema de cerradura en V, se imponen condiciones de periodicidad en las fronteras externas del volumen</p>
$\mathcal{L}\{\tilde{c}_{A_\gamma}\} = -\tilde{R}(c_{A_\gamma}), \text{ en } \Omega_\gamma$ $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A_\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } A_{\gamma\kappa}$ $\tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i, t) = \tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{y}, t), \text{ en } A_{\gamma e}$ $\tilde{c}_{A_\gamma} = \mathcal{J}(\mathbf{y}, \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma), \text{ a } t = 0$	<ul style="list-style-type: none"> - Definido en la celda unitaria - Transitorio - No local - No lineal - Periodicidad en las fronteras externas 	<p>Sean $l_\gamma \ll L$ y $l_\gamma \leq r_0$. V es modelado como un medio poroso espacialmente periódico generado por la celda unitaria Ω de longitud característica l, tal que $l \leq r_0$. La porosidad de V y Ω es la misma. Sin embargo el problema de cerradura no necesariamente es periódico.</p>
$\mathcal{L}\{\tilde{c}_{A_\gamma}\} = -\tilde{R}(c_{A_\gamma}), \text{ en } \Omega_\gamma$ $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A_\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } A_{\gamma\kappa}$ $\tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i, t) = \tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{y}, t), \text{ en } A_{\gamma e}$ $\tilde{c}_{A_\gamma} = \mathcal{J}(\mathbf{y}, \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma), \text{ a } t = 0$ $\langle \tilde{c}_{A_\gamma} \rangle^\gamma = 0$	<ul style="list-style-type: none"> - Definido en la celda unitaria - Transitorio - Local - No lineal - Periódico 	<p>Si $l \leq r_0 \ll \min(L_c, L_{cl})$ entonces $\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma$ pueden ser tratadas como invariantes el tiempo y en V y Ω.</p>
$\mathcal{L} = \frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla, \quad \mathcal{N}\{\tilde{c}_{A_\gamma}\} = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{ V } \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{x} + \mathbf{y}, t) dA(\mathbf{y}) \right)$ $F(\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon_\gamma, \nabla \varepsilon_\gamma) = \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \varepsilon_\gamma \cdot \nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma - \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{ V } \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma dA(\mathbf{y}) \right) \right]}_{\text{fuente difusiva local}} \underbrace{\left. \right]}_{\text{fuente difusiva no local}}$		

Tabla 2.3: Resumen de los problemas de cerradura lineales obtenidos en este trabajo.

Problema de cerradura	Características	Suposiciones y restricciones de escala temporales y espaciales
<p style="text-align: center;">*</p> $\begin{aligned} \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma} &= -\tilde{R}(c_{A\gamma}), \text{ en } \Omega_\gamma \\ -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} &= \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \\ \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i, t) &= \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t), \text{ en } A_{\gamma e} \\ \langle \tilde{c}_{A\gamma} \rangle^\gamma &= 0 \end{aligned}$	<ul style="list-style-type: none"> - Definido en la celda unitaria de V - Cuasi-estacionario - Local - No lineal - Periódico 	<p>Si $\ell \leq r_0 \ll \min(L_c, L_{cl})$ y el tiempo característico para $\tilde{c}_{A\gamma}$ satisfice</p> $\frac{1}{1 + \Phi^2} \ll \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2}$ <p>entonces la influencia de la condición inicial es despreciable sobre $\tilde{c}_{A\gamma}$ definida en Ω. $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ se consideran constantes en la escala de tiempo de $\tilde{c}_{A\gamma}$ y en Ω.</p>
<p style="text-align: center;">*</p> $\begin{aligned} \mathcal{L} \{ \tilde{c}_{A\gamma} \} &= -\frac{dR}{dc_{A\gamma}} (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \tilde{c}_{A\gamma}, \text{ en } \Omega_\gamma \\ -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} &= \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \\ \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i, t) &= \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t), \text{ en } A_{\gamma e} \\ \tilde{c}_{A\gamma} &= \mathcal{J}(\mathbf{y}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma), \text{ a } t = 0 \\ \langle \tilde{c}_{A\gamma} \rangle^\gamma &= 0 \end{aligned}$	<ul style="list-style-type: none"> - Definido en la celda unitaria de V - Transitorio - Local - Lineal - Periódico 	<p>Si la longitud característica de Ω es tal que $\ell \leq r_0 \ll \min(L_c, L_{cl})$ y la longitud característica de los poros cumple que $\ell_\gamma \leq r_0 \ll$</p> $\left[(1 + \Phi^2) \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2} - \frac{\mathcal{J}}{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right] \min(L_{\tilde{c}}, L_{cl})$ <p>entonces $\tilde{c}_{A\gamma} \ll \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$.</p>
<p style="text-align: center;">*</p> $\begin{aligned} \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma} &= -\frac{dR}{dc_{A\gamma}} (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \tilde{c}_{A\gamma}, \text{ en } \Omega_\gamma \\ -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} &= \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \\ \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i) &= \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}), \text{ en } A_{\gamma e} \\ \langle \tilde{c}_{A\gamma} \rangle^\gamma &= 0 \end{aligned}$	<ul style="list-style-type: none"> - Definido en la celda unitaria de V - Cuasi estacionario - Local - Lineal - Periódico 	<p>Si $\ell \leq r_0 \ll \min(L_c, L_{cl})$, $\ell_\gamma \leq r_0 \ll (1 + \Phi^2) \min(L_{\tilde{c}}, L_{cl})$ entonces $\tilde{c}_{A\gamma} \ll \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$; y si el tiempo característico para $\tilde{c}_{A\gamma}$ satisfice $\frac{1}{1 + \Phi^2} \ll \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2}$, entonces la influencia de la condición inicial es despreciable sobre Ω.</p>

$$\mathcal{L} = \frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla$$

(*) Aplicable también al volumen representativo V

Capítulo 3

Solución formal del problema de cerradura

Como se ha visto en el capítulo anterior, si un medio poroso presenta una disparidad de escalas de longitud, el método del promedio volumétrico permite filtrar la información desde las escalas más pequeñas mediante la adopción de suposiciones sobre las fases del medio poroso y la identificación de restricciones de escala espacio-temporales. Esto para desarrollar ecuaciones de transporte promedio, vía la solución de los problemas de cerradura simplificados, cuya solución conducen a la predicción de los coeficientes transporte de medio efectivo que en ellas aparecen. En este trabajo, dada la naturaleza lineal de los operadores diferenciales de los problemas de cerradura en las diferentes etapas del proceso de escalamiento, es posible obtener la formulación integral de las desviaciones espaciales de la concentración mediante el uso de la teoría de las funciones de Green. Matemáticamente, la función de Green es la función Kernel de un operador integral, que corresponde al inverso de un operador lineal diferencial dado. Físicamente, la función de Green representa la respuesta de un sistema en un punto \mathbf{x} al tiempo t , a la aplicación de una fuente unitaria aplicada en el punto \mathbf{x}_0 al tiempo t_0 ($t > t_0$) [59]. Las principales ventajas del uso de las funciones de Green para determinar la formulación integral de la solución de un problema de valores inicial y de frontera dado, son las siguientes:

- la función de Green es independiente de los términos fuente del problema,
- la formulación integral de la solución del problema es una combinación lineal de integrales de productos de la función de Green con los términos no homogéneos del problema, y
- la formulación integral de la solución del problema permite un mejor manejo numérico de la solución.

3.1 Formulación integral general de la solución del problema de cerradura

Los problemas de cerradura en las diferentes etapas del escalamiento, presentados en las Tablas 2.2 y 2.3, pueden resumirse en el siguiente problema de valores inicial y de frontera para la función $\tilde{c}_{A\gamma} : D \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ cuadrado integrable en $D \times (0, \infty)$ con primera derivada parcial temporal y segundas derivadas parciales continuas a pedazos e integrables

Ecuación diferencial:

$$\mathcal{L}_s\{\tilde{c}_{A\gamma}\} = -F_s, \mathbf{x} \in D \text{ y } t > 0 \quad (3.1a)$$

Condición de frontera interfacial:

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \mathbf{y} \in A_{D,\gamma\kappa} \text{ y } t > 0 \quad (3.1b)$$

Condición de frontera externa:

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \mathcal{H}_D(\mathbf{y}, t, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \begin{cases} \mathcal{H}(\mathbf{y}, t, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma), & \mathbf{y} \in A_{D,\gamma e}, t > 0 \text{ y } D = \mathcal{V}_\gamma \\ \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{1}_{D,i}, t), & \mathbf{y} \in A_{D,\gamma e}, t > 0 \text{ y } D = \mathcal{V}_\gamma^*, V_\gamma, \Omega_\gamma \end{cases} \quad (3.1c)$$

Condición inicial:

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \mathcal{I}_D(\mathbf{y}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma), \mathbf{y} \in D \text{ a } t = 0 \quad (3.1d)$$

donde D es el dominio espacial en el que está definido el problema de cerradura, el cual puede corresponder a la fase fluida de:

- el medio poroso macroscópico \mathcal{V}_γ ,
- un subdominio de \mathcal{V} sin la influencia de las fronteras externas de \mathcal{V} , denotado por \mathcal{V}_γ^* ,
- el volumen representativo V_γ ,
- la celda unitaria representativa, Ω_γ , que supone a V como espacialmente periódico.

Los diferentes dominios asociados a cada una de las etapas del escalamiento se presentan en la Figura 2.1 y guardan la siguiente relación de contención: $\Omega \subset V \subset \mathcal{V}^* \subset \mathcal{V}$. Las fronteras de D están conformadas por la interfase sólido-fluido contenida en D y las fronteras de entradas y salidas de D , denotadas por $A_{D,\gamma\kappa}$ y $A_{D,\gamma e}$ respectivamente, *i.e.* $\delta D = A_{D,\gamma\kappa} \cup A_{D,\gamma e}$.

De acuerdo a la estructura de los problemas de cerradura presentados en las Tablas 2.2 y 2.3, el operador diferencial \mathcal{L}_s está compuesto de un operador diferencial temporal y uno espacial para el caso transitorio, o bien únicamente de un operador lineal espacial para el caso cuasi-estacionario, es decir

$$\mathcal{L}_s = \begin{cases} \mathcal{L}_{s,t} - \mathcal{L}_{s,\text{esp}} & \text{caso transitorio} \\ \mathcal{L}_{s,\text{esp}} & \text{caso cuasi-estacionario} \end{cases} \quad (3.2)$$

Tabla 3.1: Operadores diferenciales lineales involucrados en los problemas de cerradura en las diferentes etapas del escalamiento, sus adjuntos y sus fórmulas de Green asociadas.

Nombre del operador	Operador \mathcal{L}_s	Operador adjunto \mathcal{L}_s^*	Fórmula de Green $(\mathcal{L}_s^* \{v\}, u) - (v, \mathcal{L}_s \{u\})$
Transitorio			
Difusión $\mathcal{L}_{t,\text{diff}}$	$\frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla$	$-\frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla$	$-\int_D uv _{t_i}^{t_f} dV$
Difusión reac- ción $\mathcal{L}_{t,\text{rxn}}$	$\frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla + \alpha^2(t)$	$-\frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla + \alpha^2(t)$	$+\int_{t_i}^{t_f} \int_{\partial D} \mathcal{D}_\gamma (u \nabla v - v \nabla u) \cdot \mathbf{n} dA dt$
Cuasi-estacionario			
Difusión \mathcal{L}_{∇^2}	$\nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla$	$\nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla$	$\int_{\partial D} \mathcal{D}_\gamma (u \nabla v - v \nabla u) \cdot \mathbf{n} dA$
Difusión- reacción \mathcal{L}_{rxn}	$\nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla - \alpha^2$	$\nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla - \alpha^2$	
α está definido por $\alpha^2 = R' (\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma)$ $(u, v) = \int_0^\infty \int_\Omega uv dV dt$, para el caso transitorio $(u, v) = \int_\Omega uv dV$, para el caso cuasi-estacionario \mathbf{n} es el vector normal unitario exterior a ∂D , es decir, $\mathbf{n} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$			

Donde el operador diferencial espacial de \mathcal{L}_s puede ser concebido como un operador plenamente difusivo o como un operador de difusión-reacción,

1. operador de difusión: $\mathcal{L}_{s,\text{esp}} = \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla$; y
2. operador de difusión y reacción: $\mathcal{L}_{s,\text{esp}} = \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla - \alpha(t)$, donde $\alpha^2 = R' (\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma (\mathbf{x}, t)) = \frac{dR}{dc_{A_\gamma}} (\mathbf{x}, t)$.

El operador de difusión-reacción es útil principalmente para el caso en el que la cinética es de primer orden o bien para el caso en el que el problema de cerradura es lineal y local. Como

se verá más adelante, la descomposición del operador diferencial espacial de los problemas de cerradura, permitirá identificar las contribuciones de los efectos difusivos y reactivos en el campo $\tilde{c}_{A\gamma}$. En la Tabla 3.1, se presentan los operadores lineales involucrados en los problemas de cerradura en las diferentes etapas del proceso de escalamiento, sus operadores adjuntos y sus fórmulas de Green asociadas. La fuente volumétrica de la ec. (3.1a), $F_s : D \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$, es una función cuadrado integrable en $D \times (0, \infty)$ y para los problemas de cerradura en las diferentes etapas del escalamiento puede tomar las siguientes expresiones

$$F_{s,D} = \begin{cases} F_{s,\nabla^2} & \text{si } \mathcal{L}_s = \mathcal{L}_{t,\text{diff}} \text{ o } \mathcal{L}_s = \mathcal{L}_{\nabla^2} \\ -\alpha^2 \tilde{c}_{A\gamma} & \text{si } \mathcal{L}_s = \mathcal{L}_{\nabla^2} \\ 0 & \text{si } \mathcal{L}_s = \mathcal{L}_{\text{rxn}} \end{cases} \quad (3.3)$$

La función F_{s,∇^2} involucra las fuentes difusivas y/o reactivas locales y/o no locales y dependiendo de las simplificaciones adoptadas (ver Tabla 2.3) puede estar definida por

$$F_{s,\nabla^2} = \begin{cases} \underbrace{\tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{fuente reactiva local y no local}} + \underbrace{F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma)}_{\text{fuente difusiva local y no local}} + \underbrace{\mathcal{N}\{\tilde{c}_{A\gamma}\}}_{\text{fuente difusiva no local}} & \text{si } \begin{aligned} D &= \mathcal{V}_\gamma \\ \mathcal{L}_s &= \mathcal{L}_{t,\text{diff}} \end{aligned} \\ \underbrace{\tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{fuente reactiva local y no local}} + \underbrace{F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma)}_{\text{fuente difusiva local y no local}} & \text{si } \begin{aligned} D &= \mathcal{V}_\gamma, \mathcal{V}_\gamma^*, V_\gamma \\ \mathcal{L}_s &= \mathcal{L}_{t,\text{diff}} \end{aligned} \\ \underbrace{\tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{fuente reactiva local y no local}} & \text{si } \begin{aligned} D &= V_\gamma, \Omega_\gamma \\ \mathcal{L}_s &= \mathcal{L}_{t,\text{diff}} \end{aligned} \\ \underbrace{\frac{dR}{dc_{A\gamma}}(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \tilde{c}_{A\gamma}}_{\text{fuente reactiva local}} & \text{si } \begin{aligned} D &= V_\gamma, \Omega_\gamma \\ \mathcal{L}_s &= \mathcal{L}_{\nabla^2} \end{aligned} \end{cases} \quad (3.4)$$

La primera expresión de la función F_{s,∇^2} es la fuente volumétrica de las desviaciones espaciales para el caso en el que ninguna simplificación ha sido adoptada para tratar el problema de cerradura definido en todo el medio poroso macroscópico, siendo este un problema integro-diferencial, no local, transitorio y no lineal (siempre que la cinética sea no lineal). Si el medio poroso presenta disparidades de escala, tales que las restricciones de escala presentadas en la Proposición 2.2.10 sean enteramente satisfechas, es posible desprestigiar los términos no locales tanto difusivos como reactivos, permitiendo así obtener una expresión sencilla para la fuente F_{s,∇^2} , como es el caso de la última expresión de dicha función. Esta última expresión implica la adopción de las cinco simplificaciones presentadas en la Tabla 2.3.

La función de Green $G_{s,D} : (D \times [0, \infty)) \times (D \times [0, \infty)) \rightarrow \mathbb{R}$, asociada al problema de cerradura, dado por la ecs. (3.1a)-(3.1d), está definida por el siguiente problema

Ecuación diferencial:

$$\mathcal{L}_s^* \{G_{s,D}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0)\} = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0) \delta(t - t_0), \quad \mathbf{y} \in D \times D_0 \text{ y } t > 0 \quad (3.5a)$$

Condición de frontera interfacial:

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla G_{s,D}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = 0, \quad \mathbf{y} \in A_{D,\gamma\kappa} \text{ y } t > 0 \quad (3.5b)$$

Condición de frontera externa: (3.5c)

$$G_{s,D}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathbf{y} \in A_{D,\gamma e}, t > 0 \text{ y } D = \mathcal{V}_\gamma \\ G_{s,D}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_{D,i}, t; \mathbf{y}_0, t_0) & \text{si } \mathbf{y} \in A_{D,\gamma e}, t > 0 \text{ y } D = \mathcal{V}_\gamma^*, V_\gamma, \Omega_\gamma \end{cases}$$

Condición inicial:

$$G_{s,D}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = 0, \quad \mathbf{x} \in D \times D_0 \text{ a } t = 0 \quad (3.5d)$$

Tradicionalmente, a partir de los problemas de cerradura locales, el método del promedio volumétrico se distingue por expresar las desviaciones de las propiedades de estudio como una combinación lineal de variables de cerradura afectadas por las fuentes locales, que en general corresponden a expresiones que involucran $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y su gradiente evaluados en el centroide del volumen representativo o de la celda unitaria representativa. Este tratamiento permite cerrar el modelo escalado analíticamente dando lugar a la aparición de los coeficientes de medio efectivo en términos de variables de cerradura [71].

En caso de que el problema de cerradura sea no local, la definición de dichas variables resulta imposible, tal y como puede apreciarse a partir de la formulación integral más general de la solución del problema de cerradura en términos de la función de Green para el operador transitorio de difusión, dada por la ec. (3.6) [7].

La ec. (3.6) indica que $\tilde{c}_{A\gamma}$ corresponde a la contribución de los términos de propagación de las siguientes fuentes del problema de cerradura:

- Fuentes reactivas locales y/o no locales que actúan en el intervalo de tiempo $[0, t]$ y sobre el dominio D .
- Fuentes difusivas locales y/o no locales que actúan en el intervalo de tiempo $[0, t]$ y sobre el dominio D .
- Condición de frontera en la interfase $\gamma\text{-}\kappa$ que actúa en el intervalo de tiempo $[0, t]$ y sobre la interfase $\gamma\text{-}\kappa$ contenida en el dominio D .
- Condición de frontera en las entradas y salidas del dominio D que actúan en el intervalo de tiempo $[0, t]$ y sobre las entradas y salidas del dominio D .

- Condición inicial que actúa en el tiempo $t = 0$ y sobre todo el dominio D .

$$\begin{aligned}
\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t) = & \underbrace{- \int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in D} G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, t_0) + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_0, t_0)) dV(\mathbf{y}_0) dt_0}_{\text{término de propagación de las fuentes reactivas locales y/o no locales que actúa en el intervalo de tiempo } [0, t]} \\
& - \underbrace{\lambda_{F,D} \int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in D} G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) F(\tilde{c}_{A\gamma}, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon_\gamma, \nabla \varepsilon_\gamma)_{(\mathbf{y}_0, t_0)} dV(\mathbf{y}_0) dt_0}_{\text{término de propagación de las fuentes difusivas locales y/o no locales que actúa en el intervalo de tiempo } [0, t]} \\
& - \underbrace{\lambda_{\mathcal{N},D} \int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in D} G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \mathcal{N}\{\tilde{c}_{A\gamma}\}(\mathbf{y}_0, t_0) dV(\mathbf{y}_0) dt_0}_{\text{término de propagación de las fuentes difusivas no locales que actúa en el intervalo de tiempo } [0, t]} \\
& + \underbrace{\int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in A_{D,\gamma\kappa}} \mathcal{D}_\gamma G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_0, t_0) \cdot \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_0) dA(\mathbf{y}_0) dt_0}_{\text{término de propagación de la condición de frontera en la interfase } \gamma\text{-}\kappa \text{ que actúa en el intervalo de tiempo } [0, t]} \\
& + \underbrace{\int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in A_{D,\gamma e}} \mathcal{D}_\gamma \nabla G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \mathcal{H}_D(\mathbf{y}_0, t_0, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_0, t_0)) \cdot \mathbf{n}_{\gamma e}(\mathbf{y}_0) dA(\mathbf{y}_0) dt_0}_{\text{término de propagación de la condición de frontera en las entradas y salidas de } D \text{ que actúa en el intervalo de tiempo } [0, t]} \\
& + \underbrace{\int_{\mathbf{y}_0 \in D} G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t) \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, 0) dV(\mathbf{y}_0)}_{\text{término de propagación de la condición inicial}} \tag{3.6}
\end{aligned}$$

En la ec. (3.6), $\lambda_{\mathcal{N},D} = 1$ para $D = \mathcal{V}_\gamma$ y cero en cualquier otro caso, mientras que $\lambda_{F,D} = 1$ para $D = \mathcal{V}_\gamma, \mathcal{V}_\gamma^*, V_\gamma$ y $\lambda_{F,D} = 0$ para $D = \Omega_\gamma$.

Es en este punto, la complejidad de los modelos escalados y la valorización de la imposición de restricciones de escala espaciales y temporales resulta evidente. En las secciones posteriores se presenta la demostración de la ec. (3.6), aplicando la teoría de las funciones de Green a los problemas de cerradura locales.

3.2 Formulación integral de la solución del problema de cerradura no-local, lineal y transitorio

Para clarificar la influencia de la reacción sobre $\tilde{c}_{A\gamma}$, se considera una velocidad de reacción lineal, es decir, una reacción química homogénea de primer orden, de donde

$$\tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = k\tilde{c}_{A\gamma} \quad (3.7)$$

Al considerar una cinética de primer orden, es decir, sustituyendo la ec. (3.7) en la ec. (3.6), se tiene que la expresión más general de la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ está dada por:

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t) = & \underbrace{- \int_0^t \int_{\mathbf{y} \in D} k G_{t, \text{diff}, D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, t_0) dV(\mathbf{y}_0) dt_0}_{\text{término de propagación de la fuente reactiva local que actúa en el intervalo de tiempo } [0, t]} \\ & - \underbrace{\lambda_{F, D} \int_0^t \int_{\mathbf{y} \in D} G_{t, \text{diff}, D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon_\gamma, \nabla \varepsilon_\gamma)_{(\mathbf{y}_0, t_0)} dV(\mathbf{y}_0) dt_0}_{\text{término de propagación de las fuentes difusivas locales y no locales que actúan en } [0, t]} \\ & - \underbrace{\lambda_{\mathcal{N}, D} \int_0^t \int_{\mathbf{y} \in D} G_{t, \text{diff}, D}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) \mathcal{N}\{\tilde{c}_{A\gamma}\}(\mathbf{y}_0, t_0) dV(\mathbf{y}_0) dt_0}_{\text{término de propagación de la fuentes difusiva no local que actúa en el intervalo de tiempo } [0, t]} \\ & + \underbrace{\int_0^t \int_{\mathbf{y} \in A_{D, \gamma\kappa}} \mathcal{D}_\gamma G_{t, \text{diff}, D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_0, t_0) \cdot \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_0) dA(\mathbf{y}_0) dt_0}_{\text{término de propagación de la condición de frontera en la interfase } \gamma\text{-}\kappa} \\ & + \underbrace{\int_0^t \int_{\mathbf{y} \in A_{D, \gamma e}} \mathcal{D}_\gamma \nabla G_{t, \text{diff}, D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \mathcal{H}_D(\mathbf{y}_0, t_0, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_0, t_0)) \cdot \mathbf{n}_{\gamma e}(\mathbf{y}_0) dA(\mathbf{y}_0) dt_0}_{\text{término de propagación de la condición de frontera en las entradas y salidas de } D} \\ & + \underbrace{\int_{\mathbf{y} \in D} G_{t, \text{diff}, D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t) \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, 0) dV(\mathbf{y}_0)}_{\text{término de propagación de la condición inicial}} \quad (3.8) \end{aligned}$$

Para el caso de cinética de primer orden y dada la linealidad de los operadores, es posible obtener también una formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ haciendo uso del operador transitorio de

difusión-reacción, es decir, haciendo $\mathcal{L}_s = \mathcal{L}_{t,\text{rxn}}$ se tiene que

$$\begin{aligned}
\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t) = & \underbrace{-\lambda_{F,D} \int_0^t \int_{\mathbf{y} \in D} G_{t,\text{rxn},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_1, t-t_1) F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon_\gamma, \nabla \varepsilon_\gamma)_{(\mathbf{y}_1, t_1)} dV(\mathbf{y}_1) dt_1}_{\text{término de propagación de las fuentes difusivas locales y no locales que actúan en } [0, t]} \\
& - \underbrace{\lambda_{\mathcal{N},D} \int_0^t \int_{\mathbf{y} \in D} G_{t,\text{rxn},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_1, t-t_1) \mathcal{N}\{\tilde{c}_{A\gamma}\}(\mathbf{y}_1, t_1) dV(\mathbf{y}_1) dt_1}_{\text{término de propagación de la fuente difusiva no local que actúa en el intervalo de tiempo } [0, t]} \\
& + \underbrace{\int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in A_{D,\gamma\kappa}} \mathcal{D}_\gamma G_{t,\text{rxn},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_1, t-t_1) \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_1, t_1) \cdot \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_1) dA(\mathbf{y}_1) dt_1}_{\text{término de propagación de la condición de frontera en la interfase } \gamma\text{-}\kappa} \\
& + \underbrace{\int_0^t \int_{\mathbf{y} \in A_{D,\gamma e}} \mathcal{D}_\gamma \nabla G_{t,\text{rxn},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_1, t-t_1) \mathcal{H}_D(\mathbf{y}_1, t_1, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_1, t_1)) \cdot \mathbf{n}_{\gamma e}(\mathbf{y}_1) dA(\mathbf{y}_1) dt_1}_{\text{término de propagación de la condición de frontera en las entradas y salidas de } D} \\
& + \underbrace{\int_{\mathbf{y} \in D} G_{t,\text{rxn},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_1, t) \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_1, 0) dV(\mathbf{y}_1)}_{\text{término de propagación de la condición inicial}} \tag{3.9}
\end{aligned}$$

Si el problema de cerradura admite una única solución, es posible sustituir la expresión de la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ asociada al operador transitorio de difusión-reacción, ec. (3.9), en el primer término de la expresión de la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ asociada al operador de difusión transitorio, ec. (3.8). Esto conduce a la siguiente formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ que permite distinguir claramente la contribución de los efectos difusivos y reactivos en cada uno de los términos de propagación

$$\begin{aligned}
\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t) = & - \int_0^t \int_{\mathbf{y} \in D} [\lambda_{F,D} A_{F,D}(\mathbf{y}_0, t_0) + \lambda_{\mathcal{N},D} A_{\mathcal{N},D}(\mathbf{y}_0, t_0)] dV(\mathbf{y}_0) dt_0 \\
& + \int_0^t [B_{\gamma\kappa,D}(\mathbf{y}, t; t_0) + B_{\gamma e,D}(\mathbf{y}, t; t_0)] dt_0 + \int_{\mathbf{y} \in D} I_D(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0) dV(\mathbf{y}_0) \tag{3.10}
\end{aligned}$$

Las fuentes volumétricas $A_{F,D}$ y $A_{\mathcal{N},D}$ que aparecen en la ec. (3.10), corresponden a las contribuciones de los términos de reacción no local, de difusión local y no local, y de difusión no local respectivamente. Estas fuentes pueden descomponerse como la suma de un término

plenamente difusivo y uno de difusión-reacción de acuerdo a las ecs. (3.11a)-(3.11b).

$$\begin{aligned}
A_{F,D}(\mathbf{y}_0, t_0) &= G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon_\gamma, \nabla \varepsilon_\gamma)_{(\mathbf{y}_0, t_0)} \quad (3.11a) \\
&- k G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \int_0^{t_0} \int_{\mathbf{y}_0 \in D} G_{t,\text{rxn},D}(\mathbf{y}_0, \mathbf{y}_1, t_0 - t_1) F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon_\gamma, \nabla \varepsilon_\gamma)_{(\mathbf{y}_1, t_1)} dV(\mathbf{y}_1) dt_1 \\
A_{\mathcal{N},D}(\mathbf{y}_0, t_0) &= G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \mathcal{N}\{\tilde{c}_{A\gamma}\}(\mathbf{y}_0, t_0) \\
&- k G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \int_0^{t_0} \int_{\mathbf{y}_0 \in D} G_{t,\text{rxn},D}(\mathbf{y}_0, \mathbf{y}_1, t_0 - t_1) \mathcal{N}\{\tilde{c}_{A\gamma}\}(\mathbf{y}_1, t_1) dV(\mathbf{y}_1) dt_1 \quad (3.11b)
\end{aligned}$$

Es importante destacar, que para los problemas de cerradura locales, dadas las restricciones de escala, los términos $A_{F,D}$ y $A_{\mathcal{N},D}$ son despreciables, permitiendo así una importante simplificación de la expresión de la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$.

Las fuentes superficiales $B_{\gamma\kappa,D}$ y $B_{\gamma e,D}$ que aparecen en la ec. (3.10), corresponden a las contribuciones de las condiciones de frontera en la interfase $\gamma\text{-}\kappa$ y en las entradas y salidas de D respectivamente. Estas fuentes también pueden descomponerse como la suma de un término plenamente difusivo y uno de difusión-reacción de acuerdo a las ecs. (3.12a)-(3.12b).

$$\begin{aligned}
B_{\gamma\kappa,D}(\mathbf{y}, t; t_0) &= \int_{\mathbf{y} \in A_{D,\gamma\kappa}} G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_0) \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_0, t_0) dA(\mathbf{y}_0) \\
&- \int_{\mathbf{y} \in D} k G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \int_0^{t_0} \int_{\mathbf{y}_0 \in A_{D,\gamma\kappa}} G_{t,\text{rxn},D}(\mathbf{y}_0, \mathbf{y}_1, t_0 - t_1) \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_1) \cdot \\
&\quad \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_1, t_1) dA(\mathbf{y}_1) dt_1 dV(\mathbf{y}_0) \quad (3.12a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{\gamma e,D}(\mathbf{y}, t; t_0) &= \int_{\mathbf{y} \in A_{D,\gamma e}} \mathcal{D}_\gamma \nabla G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \mathcal{H}_D(\mathbf{y}_0, t_0, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_0, t_0)) \cdot \mathbf{n}_{\gamma e}(\mathbf{y}_0) dA(\mathbf{y}_0) \\
&- \int_{\mathbf{y} \in D} k G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \int_0^{t_0} \int_{\mathbf{y}_0 \in A_{D,\gamma e}} \mathcal{D}_\gamma \nabla G_{t,\text{rxn},D}(\mathbf{y}_0, \mathbf{y}_1, t_0 - t_1) \cdot \mathbf{n}_{\gamma e}(\mathbf{y}_1) \\
&\quad \mathcal{H}_D(\mathbf{y}_1, t_1, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_1, t_1)) dA(\mathbf{y}_1) dt_1 dV(\mathbf{y}_0) \quad (3.12b)
\end{aligned}$$

Como se verá más adelante, para el caso en el que el problema de cerradura sea local en el tiempo y el espacio y esté definido en una región con condiciones de frontera periódicas en la entrada y salida de la misma, la función $B_{\gamma\kappa,D} : D \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ dará lugar a la definición de los coeficientes de medio efectivo del proceso de difusión y reacción en un medio poroso.

De manera análoga para la fuente asociada a la condición inicial, I_D , su descomposición

está dada por la ec. (3.13).

$$I_D(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0) = G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t) \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, 0) - \int_0^t k G_{t,\text{diff},D}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \int_{\mathbf{y}_0 \in D} G_{t,\text{rxn},D}(\mathbf{y}_0, \mathbf{y}_1, t_0) \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_1, 0) dV(\mathbf{y}_1) dt_0 \quad (3.13)$$

Para cerrar el modelo promedio para el caso más general, es decir, para $D = \mathcal{V}_\gamma$, es necesario sustituir la expresión de las desviaciones de la concentración dada por la ec. (3.6) en la ec. (2.1). Sin embargo, esto nos conduciría a un sistema de ecuaciones diferenciales parciales para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y $\tilde{c}_{A\gamma}$ no lineal y no local en el tiempo y el espacio, con la desventaja, además de tener que resolver el problema de cerradura microscópico en todo dominio macroscópico. Bajo estas condiciones, podría ser más viable resolver directamente el problema microscópico, dado por las ecs. (1.1a)-(1.1d), vía simulaciones a escala del poro, para entonces llevar a cabo el promediado de la concentración.

Desafortunadamente, esta vía requiere del completo conocimiento de la geometría microscópica en cualquier parte del medio poroso macroscópico, lo cual no siempre es ni posible ni manejable. Por estas razones, es que los procesos de escalamiento se vuelven relevantes para reducir los grados de libertad del modelo mediante la imposición de restricciones de escala espaciales y temporales (ver por ejemplo [75] y [76]).

Como en este trabajo se busca desarrollar un modelo escalado, cerrado y práctico para el problema de difusión reacción con cinética no lineal homogénea, así como identificar claramente sus límites de aplicación. En las siguientes dos secciones de este capítulo se presenta detalladamente como obtener la formulación integral de las desviaciones de la concentración en términos de las funciones de Green para los casos más simples que corresponden a los problemas de cerradura locales en el tiempo y el espacio, y definidos en la celda unitaria representativa. Dichas formulaciones permiten obtener formulaciones integrales de los coeficientes de medio efectivo y modelos escalados cerrados analíticamente.

3.3 Formulación integral de la solución del problema de cerradura local, lineal, periódico y transitorio en la celda unitaria representativa

Para obtener la formulación integral de la solución del problema de cerradura transitorio, local, periódico y lineal, presentado en la Proposición 2.2.9, mediante el uso de la teoría de las funciones de Green, se asume que la desviación espacial de la concentración es una función cuadrado integrable en $\Omega_\gamma(\mathbf{x}) \times (0, \infty)$ con segundas derivadas parciales espaciales y temporales continuas por pedazos e integrables.

La función de Green asociada al operador transitorio de difusión, $G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma} : [\Omega_\gamma(\mathbf{x}) \times (0, \infty)] \times [\Omega_\gamma(\mathbf{x}) \times (0, \infty)] \rightarrow \mathbb{R}$, está definida por el siguiente problema de valor inicial

$$\frac{\partial}{\partial t} G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) + \delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0) \delta(t - t_0), \text{ en } \Omega_\gamma(\mathbf{x}) \times \Omega_\gamma(\mathbf{x}) \quad (3.14a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = 0, \text{ en } A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x}) \quad (3.14b)$$

$$G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i, t; \mathbf{y}_0, t_0) = G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.14c)$$

$$G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = 0, \text{ a } t = 0 \quad (3.14d)$$

$$\langle G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (3.14e)$$

La función de Green del operador de difusión-reacción transitorio, $G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma} : [\Omega_\gamma \times (0, \infty)] \times [\Omega_\gamma \times (0, \infty)] \rightarrow \mathbb{R}$, es la solución al siguiente problema de valor inicial

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) &= \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) (\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) \\ &\quad - R'(\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{x}, t)) G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) + \delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0) \delta(t - t_0), \text{ en } \Omega_\gamma(\mathbf{x}) \times \Omega_\gamma(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (3.15a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = 0, \text{ en } A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x}) \quad (3.15b)$$

$$G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i, t; \mathbf{y}_0, t_0) = G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.15c)$$

$$G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = 0, \text{ a } t = 0 \quad (3.15d)$$

$$\langle G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (3.15e)$$

Las funciones de Green definidas arriba, satisfacen las propiedades enlistadas en la Proposición 3.3.1, las cuales son empleadas para resolver el problema de cerradura.

Proposición 3.3.1 *Las funciones de Green $G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}$ y $G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma} : [\Omega_\gamma \times (0, \infty)] \times [\Omega_\gamma \times (0, \infty)] \rightarrow \mathbb{R}$ satisfacen las siguientes condiciones [24]*

1. *Reciprocidad espacial:* $G(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = G(\mathbf{y}_0, t; \mathbf{y}, t_0)$.

El efecto en \mathbf{y} de una fuente aplicada en \mathbf{y}_0 es la misma que el efecto en \mathbf{y}_0 de la misma fuente aplicada en \mathbf{y} .

2. *Causalidad:* $G(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = 0$ para $t_0 > t$.

La fuente aplicada al tiempo $t_0 > t$ no afecta el campo \tilde{c}_{A_γ} al tiempo t .

3. *Traslación:* $G(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = G(\mathbf{y}, t - t_0; \mathbf{y}_0, 0)$.

La respuesta en el tiempo t de una fuente concentrada en el tiempo t_0 depende únicamente de del tiempo transcurrido $t - t_0$. Esta propiedad es válida porque \mathcal{D}_γ se considera como constante en Ω_γ .

Proposición 3.3.2 Sean $u, v : \Omega_\gamma(\mathbf{x}) \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R} \in L^2(\Omega_\gamma(\mathbf{x}) \times (0, \infty))$ con segundas derivadas parciales y temporales continuas por partes e integrables. El operador adjunto del operador de difusión transitoria $\mathcal{L}_{t,\text{diff}} = \partial/\partial t - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla$, y del operador de difusión-reacción transitoria $\mathcal{L}_{t,\text{rxn}} = \partial/\partial t - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla + \alpha(t)$ están respectivamente dadas por

$$\mathcal{L}_{t,\text{diff}}^* = -\frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \quad (3.16a)$$

$$\mathcal{L}_{t,\text{rxn}}^* = -\frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla + \alpha(t) \quad (3.16b)$$

Las fórmulas de Green para $\mathcal{L}_{t,\text{diff}}$ y $\mathcal{L}_{t,\text{rxn}}$ están dadas respectivamente por

$$\int_{t_i}^{t_f} \int_{\Omega_\gamma(\mathbf{x})} (u \mathcal{L}_{t,\text{diff}}\{v\} - v \mathcal{L}_{t,\text{diff}}^*\{u\}) dV dt = -uv|_{t_i}^{t_f} + \int_{t_i}^{t_f} \int_{\partial\Omega_\gamma(\mathbf{x})} \mathcal{D}_\gamma (u \nabla v - v \nabla u) \cdot \mathbf{n} dAdt \quad (3.17a)$$

$$\int_{t_i}^{t_f} \int_{\Omega_\gamma(\mathbf{x})} (u \mathcal{L}_{t,\text{rxn}}\{v\} - v \mathcal{L}_{t,\text{rxn}}^*\{u\}) dV dt = -uv|_{t_i}^{t_f} + \int_{t_i}^{t_f} \int_{\partial\Omega_\gamma(\mathbf{x})} \mathcal{D}_\gamma (u \nabla v - v \nabla u) \cdot \mathbf{n} dAdt \quad (3.17b)$$

donde \mathbf{n} es el vector normal unitario a la frontera $\Omega_\gamma(\mathbf{x})$ denotada por $\partial\Omega$.

Para obtener la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ en términos de la función de Green del operador transitorio de difusión, se realizan los siguientes pasos:

1. Sustituir $u = \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t)$ y $v = G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0)$ en la ec. (3.17a),

2. Identificar que

- $\mathcal{L}_{t,\text{diff}}\{\tilde{c}_{A\gamma}\} = -R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \tilde{c}_{A\gamma}$ y
- $\mathcal{L}_{t,\text{diff}}\{G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}\} = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0) \delta(t - t_0)$

3. Usar la propiedad de reciprocidad de la función de Green $G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}$ enunciada en la Proposición 3.3.1 y las propiedades básicas de la función delta de Dirac, y

4. Sustituir la condición de frontera en la interfase $\gamma\text{-}\kappa$ y la condición inicial dadas por las ecs. (2.44b) y (2.44d).

De esta manera, la formulación integral de las desviaciones de la concentración en la celda unitaria representativa resulta estar dada por la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t) = & \int_0^t \left[- \int_{\mathbf{y} \in \Omega_\gamma(\mathbf{x})} G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{x}, t_0)) \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, t_0) dV(\mathbf{y}_0) \right. \\
& + \left. \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_0) dA(\mathbf{y}_0) \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{x}, t_0) \right] dt_0 \\
& + \int_{\mathbf{y} \in \Omega_\gamma(\mathbf{x})} G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t) \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, 0) dV(\mathbf{y}_0) \quad (3.18)
\end{aligned}$$

La ec. (3.18) muestra como el campo $\tilde{c}_{A\gamma}$ es afectado por tres términos fuente: 1) la reacción homogénea, 2) la condición a la frontera interfacial y 3) la condición inicial. Al comparar dicha ecuación con la ec. (3.6) se puede apreciar que la imposición de las restricciones de escala espaciales que permiten despreciar las contribuciones difusivas y reactivas no locales, llevan al problema de cerradura simplificado, lineal y local en el espacio y hacen que la formulación sea más simple.

A pesar de dichas simplificaciones, la ec. (3.18) continúa siendo una formulación integral implícita expresada en términos de sí misma a través del término de reacción. Para hacer frente a este problema y dada la naturaleza lineal de ambos problemas, se procede de la misma manera, pero esta vez considerando el operador transitorio de difusión-reacción. Este hecho conduce a una formulación integral para el campo de desviaciones en términos de la función de Green de difusión-reacción que no depende del mismo campo.

De manera análoga para el operador transitorio de difusión reacción, tomando $u = \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t)$ y $v = G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0)$ en la ec. (3.17b), y reconociendo que $\mathcal{L}_{t,\text{rxn}}\{\tilde{c}_{A\gamma}\} = 0$ y $\mathcal{L}_{t,\text{rxn}}\{G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}\} = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0) \delta(t - t_0)$, se tiene que la formulación integral para $\tilde{c}_{A\gamma}$ en términos de la función de Green asociada al operador de difusión y reacción transitorio

$$\begin{aligned}
\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t) = & \int_0^t \left[\int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_0) dA(\mathbf{y}_0) \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{x}, t_0) \right] dt_0 \\
& + \int_{\mathbf{y} \in \Omega_\gamma(\mathbf{x})} G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}_0, \mathbf{y}, t) \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, 0) dV(\mathbf{y}_0) \quad (3.19)
\end{aligned}$$

La solución formal para $\tilde{c}_{A\gamma}$ dada por la ec. (3.19) es explícita, y es influenciada solamente por la condición de frontera en la interfase $\gamma\text{-}\kappa$ y la condición inicial, esto debido a que el efecto de la reacción homogénea queda incluido en la función de Green $G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}$.

En este punto, para obtener una formulación integral par $\tilde{c}_{A\gamma}$ en la que los efectos difusivos y

reactivos sean claramente distinguibles, podríamos proceder como en la introducción a este capítulo, es decir, sustituir la ec. (3.19) en la ec. (3.18). Sin embargo, se determina una relación entre las funciones de Green difusiva y difusiva-reactiva, restando el problema que define a $G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}$, dado por las ecs. (3.14), al problema que define a $G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}$, dado por las ecs. (3.15), obteniendo así un problema para $G_{t,\text{diff-rxn},\Omega_\gamma} = G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma} - G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}$ dado por

$$\frac{\partial}{\partial t} G_{t,\text{diff-rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla G_{t,\text{diff-rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) - R'(\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{x}, t)) G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0), \text{ en } \Omega_\gamma(\mathbf{x}) \quad (3.20a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla G_{t,\text{diff-rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = 0, \text{ en } A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x}) \quad (3.20b)$$

$$G_{t,\text{diff-rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i, t; \mathbf{y}_0, t_0) = G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.20c)$$

$$G_{t,\text{diff-rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) = 0, \quad \text{a } t = 0 \quad (3.20d)$$

$$\langle G_{t,\text{diff-rxn},\Omega_\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (3.20e)$$

El problema para $G_{t,\text{diff-rxn},\Omega_\gamma}$ presenta la misma estructura que el problema de cerradura definido mediante el operador de difusión transitoria, por lo que su función de Green asociada es la solución al problema para $G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}$, dado por las ecs. (3.14), de donde resulta que las funciones de Green $G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}$ y $G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}$ están relacionadas a través de la siguiente expresión:

$$G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) = G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) - \int_0^t \int_{\mathbf{y} \in \Omega_\gamma(\mathbf{x})} R'(\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{x}, t_1)) G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_1, t - t_1) G_{t,\text{rxn},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_0, t_1 - t_0) dV(\mathbf{y}_1) dt_1 \quad (3.21)$$

La función de Green del problema transitorio de difusión-reacción para \tilde{c}_{A_γ} en la celda unitaria representativa, indica que el campo \tilde{c}_{A_γ} es generado por la cantidad difundida de la especie A menos lo que se difunde y reacciona debido a las diversas fuentes del problema de cerradura (volumétricas, superficiales y la condición inicial) dentro y a través de la celda unitaria representativa. Al sustituir la ec. (3.21) en la ec. (3.19), se recupera la expresión dada por la ec. (3.10), con $k = R'(\langle c_{A_\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{x}, t))$, sin el término de condición de frontera de entradas y salidas de la celda debido a la condición de periodicidad, y sin los términos que involucran las fuentes volumétricas $A_{\langle \tilde{c}_{A_\gamma} \rangle^\gamma, D}$, $A_{F, D}$ y $A_{\mathcal{N}, D}$ correspondientes a las contribuciones no locales de reacción y difusión.

$$\tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{y}, t) = \int_0^t [B_{\gamma\kappa, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; t_0) + B_{\gamma e, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; t_0)] dt_0 + \int_{\mathbf{y} \in \Omega_\gamma} I_{\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0) dV(\mathbf{y}_0) \quad (3.22)$$

En la proposición 2.2.6 se establece la restricción de longitud de escala que permite considerar el término $\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, que aparece en $B_{\gamma\kappa, \Omega_\gamma}$ y $B_{\gamma e, \Omega_\gamma}$, ecs. (3.12a) y (3.12b), como invariante en el tiempo y el espacio en el volumen promediante y en la celda unitaria representativa. De esta manera, con base en la Proposición 2.2.6 y la ec. (3.22), se obtiene una expresión explícita de la desviación espacial de la concentración en términos de los vectores de cerradura

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t) = & [\mathbf{b}_{t, \gamma\kappa, \text{diff}}(\mathbf{y}, t) + R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \mathbf{b}_{t, \gamma\kappa, \text{rxn}}(\mathbf{y}, t; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)] \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \\ & + v_{t_0, \text{diff}}(\mathbf{y}, t) + R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) v_{t_0, \text{rxn}}(\mathbf{y}, t; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \end{aligned} \quad (3.23)$$

donde $\mathbf{b}_{t, \gamma\kappa, \text{diff}}$ y $v_{t_0, \text{diff}}$, $\mathbf{b}_{t, \gamma\kappa, \text{rxn}}$ y $v_{t_0, \text{rxn}}$ son los vectores de cerradura que capturan la influencia de la condición de frontera interfacial e inicial respectivamente sobre el transporte difusivo y reactivo de la especie A .

$$\mathbf{b}_{t, \gamma\kappa, \text{diff}}(\mathbf{y}, t) = \int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in A_{\gamma\kappa}} G_{t, \text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_0) \mathcal{D}_\gamma dA(\mathbf{y}_0) dt_0 \quad (3.24a)$$

$$\mathbf{b}_{t, \gamma\kappa, \text{rxn}}(\mathbf{y}, t; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = - \int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{t, \text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \mathbf{b}_{G_R}(\mathbf{y}_0, t_0; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) dV(\mathbf{y}_0) dt_0 \quad (3.24b)$$

$$v_{t_0, \text{diff}}(\mathbf{y}, t) = \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{t, \text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t) \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, 0) dV(\mathbf{y}_0) \quad (3.24c)$$

$$v_{t_0, \text{rxn}}(\mathbf{y}, t; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = - \int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{t, \text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) v_{G_R}(\mathbf{y}_0, t_0; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) dV(\mathbf{y}_0) dt_0 \quad (3.24d)$$

Las expresiones de los vectores de cerradura asociados a la reacción química $\mathbf{b}_{t, \gamma\kappa, \text{rxn}}$ y $v_{t_0, \text{rxn}}$ son afectados a su vez por los vectores de cerradura \mathbf{b}_{G_R} y v_{G_R} respectivamente. Dichos vectores se definen en la ec. (3.25), en donde claramente puede apreciarse que contienen la influencia de la condición a la frontera interfacial $\gamma-\kappa$ y la condición inicial.

$$\mathbf{b}_{G_R}(\mathbf{y}, t; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in A_{\gamma\kappa}} G_{t, \text{rxn}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t - t_0) \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_0) dA(\mathbf{y}_0) dt_0 \quad (3.25a)$$

$$v_{G_R}(\mathbf{y}, t; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{t, \text{rxn}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, t) \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, 0) dV(\mathbf{y}_0) \quad (3.25b)$$

3.4 Formulación integral de la solución del problema de cerradura local, lineal, periódico y cuasi-estacionario en la celda unitaria representativa

Para obtener la solución formal del problema de cerradura cuasi-estacionario, ver Proposición 2.2.8, se sigue el procedimiento expuesto en la Sección 3.3, considerando los operadores de difusión y reacción estacionarios, definidos por $\mathcal{L}_{\text{diff}} = \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla$ y $\mathcal{L}_{\text{rxn}} = \nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla - \alpha^2$, respectivamente. La función de Green asociada al operador de difusión se denota por $G_{\text{diff}, \Omega_\gamma}$ y está definida por el siguiente problema de valores a la frontera

$$\nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla G_{\text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0) = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0), \text{ en } \Omega_\gamma \quad (3.26a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla G_{\text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0) = 0, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (3.26b)$$

$$G_{\text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i; \mathbf{y}_0) = G_{\text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.26c)$$

$$\langle G_{\text{diff}, \Omega_\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (3.26d)$$

La función de Green asociada al operador de difusión-reacción se denota por $G_{\text{rxn}, \Omega_\gamma}$ y está definida por el siguiente problema de valores a la frontera

$$\nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla G_{\text{rxn}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0) - R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{x})) G_{\text{rxn}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0) = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0), \text{ en } \Omega_\gamma \quad (3.27a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla G_{\text{rxn}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0) = 0, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (3.27b)$$

$$G_{\text{rxn}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i; \mathbf{y}_0) = G_{\text{rxn}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.27c)$$

$$\langle G_{\text{rxn}, \Omega_\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (3.27d)$$

Ambas funciones satisfacen la propiedad de reciprocidad espacial establecida en la Proposición 3.3.1. Procediendo de manera análoga a la sección anterior, la solución formal para $\tilde{c}_{A\gamma}$ en términos de los vectores de cerradura, está dada por

$$\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}) = [\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}}(\mathbf{y}) + R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}}(\mathbf{y}, R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}))] \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}} \quad (3.28)$$

donde $\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}}$ y $\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}}$ son los vectores de cerradura que capturan la influencia de la condición de frontera interfacial sobre el transporte difusivo de A y la reacción homogénea de la especie A respectivamente. Estos vectores se definen como sigue,

$$\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}}(\mathbf{y}) = - \int_{\mathbf{y}_0 \in A_{\gamma\kappa}} G_{\text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0) \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_0) \mathcal{D}_\gamma dA(\mathbf{y}_0) \quad (3.29a)$$

$$\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}}(\mathbf{y}, R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}})) = \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{\text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0) \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}}(\mathbf{y}_0, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) dV(\mathbf{y}_0) \quad (3.29b)$$

donde $\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}}$ es el vector de cerradura que refleja la respuesta de la condición a la frontera en la interfase $\gamma\text{-}\kappa$ sobre el transporte difusivo y reactivo en la celda unitaria representativa. El vector de cerradura de difusión-reacción que aparece en la ec. (3.29b) está definido por

$$\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}}(\mathbf{y}, R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}})) = - \int_{\mathbf{y}_0 \in A_{\gamma\kappa}} G_{\text{rxn}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0) \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_0) \mathcal{D}_\gamma dA(\mathbf{y}_0) \quad (3.30)$$

Del problema de cerradura en estado cuasi-estacionario, definido mediante el operador de difusión-reacción se tiene que la formulación para las desviaciones espaciales de la concentración en la celda unitaria representativa resultan estar dadas por

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}}(\mathbf{y}, R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}})) \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} \quad (3.31)$$

Como el problema de cerradura cuasi-estacionario es lineal y admite una única solución no trivial, las ecs. (3.31) y (3.28) deben ser iguales, por lo tanto, la relación entre los tres vectores de cerradura involucrados en la solución del problema de cerradura cuasi-estacionario es

$$\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}}(\mathbf{y}, R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}})) = \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}}(\mathbf{y}) + R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}}(\mathbf{y}, R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}})) \quad (3.32)$$

Para desarrollar un problema de valores a la frontera para $\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}}$ en la celda unitaria representativa, se sustituye la representación del campo $\tilde{c}_{A\gamma}$ dado por la ec. (3.31) en el problema de cerradura cuasi-estacionario definido por las ecs. (2.44a), para obtener

$$\nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}} - R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}} = 0, \text{ en } \Omega_\gamma \quad (3.33a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (3.33b)$$

$$\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i) = \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}}(\mathbf{y}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.33c)$$

$$\langle \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}} \rangle^\gamma = 0 \quad (3.33d)$$

También es posible establecer problemas de valores a la frontera para los vectores de cerradura $\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}}$ y $\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}}$ considerando la ecuación diferencial que define a $\tilde{c}_{A\gamma}$, dada por la ec. (2.44a), como una ecuación no homogénea en la que el término de la reacción es la fuente volumétrica. Sustituyendo la ec. (3.28) en el término difusivo de la ec. (2.44a) y también en la ec. (2.44b), y expresando la fuente volumétrica de reacción en términos de la ec. (3.31), se tienen los siguientes problemas de cerradura para $\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}}$ y $\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}}$

$$\nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}} = 0, \text{ en } \Omega_\gamma \quad (3.34a)$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (3.34b)$$

$$\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i) = \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}}(\mathbf{y}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.34c)$$

$$\langle \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}} \rangle^\gamma = 0 \quad (3.34d)$$

$$\nabla \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}} = \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}}, \text{ en } \Omega_\gamma \quad (3.35a)$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}} = 0, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (3.35b)$$

$$\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}}(\mathbf{y}) = \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_i), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.35c)$$

$$\langle \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}} \rangle^\gamma = 0 \quad (3.35d)$$

3.5 Comentarios sobre las variables de cerradura

Del desarrollo anterior se puede concluir que para los problemas de cerradura locales, lineales y periódicos:

- Una variable de cerradura puede definirse para un problema de cerradura local, y es una función definida en un subdominio del medio poroso macroscópico en el que las cantidades promedio puedan considerarse como constantes con respecto a la posición y el tiempo, tal como es el caso de la celda unitaria representativa del medio poroso.
- Una variable de cerradura puede entenderse como la respuesta de las fuentes del problema de cerradura a un tiempo y posición dada, y es el resultado de la integración del producto de las fuentes del problema de cerradura y su función de Green asociada, ver ecs. (3.24), (3.25), (6.31) y (3.30), misma que captura la principal información de la microescala.
- Las variables de cerradura derivadas de los problemas de cerradura locales permiten obtener una expresión explícita de las desviaciones espaciales de la concentración, como una combinación lineal de dichas variables y de las fuentes promedio, ver ecs. (3.23), (3.28) y (3.31).
- Como consecuencia del principio de superposición, cada una de las variables de cerradura es también la solución a un problema de valores a la frontera y/o de condición inicial con una sola fuente relacionada con una de las fuentes del problema de cerradura original.
- Para el caso de estudio de este trabajo, transporte difusivo y reactivo en un medio poroso, el operador diferencial de la ecuación diferencial parcial que define a las desviaciones espaciales puede ser concebido un operador de difusión o uno de difusión-reacción, dando lugar a dos familias de variables de cerradura (cada una asociada a una fuente no homogénea) relacionadas entre ellas debido a la linealidad del problema cerradura original que implica la unicidad de la solución, ver ecs. (3.33), (3.34) y (3.35).

- La función de Green asociada a cada una de las variables de cerradura corresponde a la función de Green del problema de cerradura original.
- La principal ventaja que ofrece el simplificar el problema de cerradura a un problema local, lineal y periódico reside en que su solución es independiente de la solución del problema macroscópico para la concentración promedio, además, como se verá más adelante, permite cerrar analíticamente la ecuación macroscópica para la concentración promedio.

Para los problemas de cerradura no locales, ninguna cantidad promedio puede considerarse como constante y, por lo tanto, no es posible definir variables de cerradura con las características antes presentadas. Sin embargo, la formulación integral de las desviaciones espaciales de la concentración en términos de las funciones de Green permite extender la definición de las variables de cerradura como el resultado de la integral en el tiempo y en el dominio de definición del problema de cerradura del producto de la función y las fuentes de las cantidades volumétricas y superficiales ya sean locales y/o no locales e independientes de $\tilde{c}_{A\gamma}$, y de la condición inicial, tal y como lo muestra la ec. (3.6). Con este nuevo enfoque, cada término de propagación de las fuentes de las cantidades promedio que actúa en el intervalo de tiempo $[0, t]$ en el dominio en el que está definida $\tilde{c}_{A\gamma}$ o en sus fronteras (interfase $\gamma\text{-}\kappa$ contenida en el dominio y entradas y salidas del dominio), así como el término de propagación de la condición inicial en el dominio para $\tilde{c}_{A\gamma}$ corresponden cada uno a una variable de cerradura. Con este nuevo enfoque de las variables de cerradura en combinación con la formulación integral de las desviaciones espaciales de la concentración en términos de las funciones de Green para el caso no local y no lineal, conduce a una ecuación integral no lineal (aun cuando la cinética sea de primer orden), no local y no homogénea para determinar a $\tilde{c}_{A\gamma}$ en una posición e instante dado, con las siguientes características

- El término no homogéneo corresponde a la suma de los términos de propagación de las fuentes promedio y de la condición inicial.
- Está acoplada con el problema de valores a la frontera y/o de condición inicial para la concentración macroscópica promedio.
- Requiere el completo conocimiento de la microestructura del dominio en el que está definido el problema de cerradura, lo cual es generalmente imposible de conocer.

Para el caso de cinética lineal, aunque las desviaciones espaciales de la concentración no pueden expresarse explícitamente, sí se puede apreciar claramente la contribución de los efectos difusivos y difusivos-reactivos en cada uno de los términos de propagación, ver ec. (3.10).

Capítulo 4

Ecuación de balance de masa promedio

Existen en la literatura modelos escalados de difusión y reacción en medios porosos con la misma estructura del modelo microscópico, sin establecer claramente las restricciones de escala y tiempo que permiten la aplicabilidad de tal similitud [40, 41, 52, 19, 9, 79, 14]. Para el caso más general (sin adoptar simplificación alguna), la ecuación gobernante para la concentración promedio intrínseco definida en cualquier punto del medio poroso macroscópico, ec. (2.10), y la ecuación diferencial para las desviaciones espaciales de la concentración definida en la fase fluida del medio poroso macroscópico, ec. (2.1), pueden reescribirse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) - R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \\ &+ \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} dA(\mathbf{y}) \right) - F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma) \\ &- \langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma + R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma), \text{ en } \mathcal{V} \end{aligned} \quad (4.1a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{c}_{A\gamma}}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_{A\gamma}) - \tilde{R}(c_{A\gamma}) \\ &+ \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} dA(\mathbf{y}) \right) - F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma), \text{ en } \mathcal{V}_\gamma \end{aligned} \quad (4.1b)$$

La ec. (4.1a) demuestra que si se considera que la estructura de la ecuación de balance de masa promedio es la misma que la de su contraparte en la microescala, se está dejando de lado información importante resultante del proceso de escalamiento del problema microscópico del transporte difusivo y reactivo en un medio poroso. Dicha información está contenida en los siguientes términos de la ec. (4.1a),

$$\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} dA(\mathbf{y}) \right) - F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon, \nabla \varepsilon_\gamma) - \langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma + R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma), \text{ en } \mathcal{V} \quad (4.2)$$

Este término puede entenderse como el error al que se incurre por considerar que la ecuación diferencial para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ guarda la misma estructura que la ecuación para $c_{A\gamma}$, es decir, incluye el error por no considerar la siguiente información de la microescala:

- La microestructura de la microescala, capturada en la integral de superficie en la interfase $\gamma\text{-}\kappa$ contenida en el volumen promediante del producto del vector normal unitario a dicha superficie y $\tilde{c}_{A\gamma}$, así como en la misma $\tilde{c}_{A\gamma}$.
- Las contribuciones de las fuentes volumétricas/superficiales y de la condición inicial del problema microscópico, que dan lugar a la ocurrencia de los procesos de difusión y reacción en la microescala.
- Las restricciones de escala y tiempo que permiten despreciar los términos locales de la ecuación de balance de masa promedio y de la ecuación diferencial para las desviaciones espaciales de la concentración.
- Las restricciones de escala y tiempo que permiten aproximar el promedio intrínseco de la velocidad de reacción no lineal como $\langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma \approx R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)$.

Del proceso de escalamiento, para el caso más general, se tiene que para determinar el campo de concentraciones promedio se debe resolver un sistema de problema de valores a la frontera y/o condición inicial, uno correspondiente al problema de cerradura y el otro correspondiente al problema macroscópico de conservación de masa. En dicho sistema, el término difusivo no local de la ecuación integro-diferencial parcial para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, dada por la ec. (4.1a), corresponde a la fuente difusiva no local de la ecuación integro-diferencial parcial para $\tilde{c}_{A\gamma}$. De esta manera, estos problemas integro-diferenciales no locales y no lineales están acoplados vía el término correspondiente a la ec. (4.2), y por lo tanto deben resolverse de manera simultánea, lo cual resulta poco práctico y en muchas ocasiones imposibles de realizar debido al desconocimiento preciso de la microestructura.

En el capítulo 2 se presentaron una serie de postulados de escalamiento que permiten establecer un problema de cerradura local, lineal y periódico. La principal ventaja de este problema de cerradura es que permite obtener una ecuación de balance de masa cerrada explícitamente, en el que la información de la microestructura, tan compleja o simple según se requiera, queda capturada en los vectores de cerradura que dan lugar a las desviaciones espaciales de la concentración. De esta manera, en este capítulo se presentan las consecuencias de los postulados de escalamiento adoptados en la simplificación del problema de cerradura sobre la ecuación de balance de masa promedio.

4.1 Ecuación cerrada de balance de masa promedio local y acoplada al problema de cerradura

Para localizar la ecuación de balance de masa macroscópica es necesario establecer las restricciones de escala en el tiempo y el espacio que permitan despreciar la fuente difusiva neta correspondiente a la función F de la ec. (4.1a) y definida en la ec. (2.3). En la proposición 4.1.1 se establecen los postulados de escalamiento que permiten realizar la aproximación $F \approx 0$, a partir de la expansión en series de Taylor de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}$ alrededor de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}$, y en el empleo de los teoremas geométricos que permiten evaluar en el volumen promediante las integrales de volumen en lugar de integrales de área [57, 58].

Proposición 4.1.1 *Sea r_0 la longitud característica de la región representativa V . Sí, r_0 satisface las siguientes restricciones de escala*

- $l_\gamma \ll r_0$: *La fase- γ está uniformemente distribuida alrededor del centroide, y la longitud característica de V es mucho mayor que la longitud característica de la fase- γ .*
- $r_0^2 \ll L_\varepsilon L_{c1}$: *Donde L_{c1} representa la longitud asociada con la primera derivada de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, y L_ε es la longitud de escala asociada a la porosidad. Sí el medio poroso es homogéneo y la porosidad es uniforme entonces $L_\varepsilon \rightarrow \infty$,*

entonces

$$\frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y}_\gamma \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} dA(\mathbf{y}_\gamma) \approx \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y}_\gamma \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA(\mathbf{y}_\gamma) \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}} = -\nabla \varepsilon_\gamma \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$$

y, por lo tanto,

$$F(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma, \varepsilon_\gamma, \nabla \varepsilon_\gamma) = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \varepsilon_\gamma \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma - \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma dA(\mathbf{y}) \right) \right] = 0$$

Así, sí $l_\gamma \ll r_0 \ll L$, donde L se concibe como la más pequeña longitud de escala asociada con el problema, o bien $l_\gamma \ll r_0 \ll \min(L_c, L_{c1})$, entonces la ecuación de balance de masa local válida en cualquier punto del medio poroso se simplifica de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} dA(\mathbf{y}) \right) \right] - \langle R(c_{A\gamma}) \rangle^\gamma \quad (4.3)$$

Si el medio poroso presenta una disparidad de escalas, es decir, si se satisface restricción de escala $\ell_\gamma \ll r_0 \ll \min(L_c, L_{c1})$, entonces es posible

- Localizar la ecuación de balance de masa macroscópica, ver Proposición 4.1.1.
- Localizar el problema de cerradura, definido en el volumen representativo o en la celda unitaria representativa del medio poroso, en el espacio (cuasi-estacionario) y en el tiempo (transitorio), siempre que esté definido en el volumen promediante o en la celda unitaria representativa, ver Proposición 2.2.5 y Corolario 2.2.1.

Si bien la restricción de escala $\ell_\gamma \ll r_0 \ll \min(L_c, L_{c1})$, permite localizar el problema de cerradura en estado transitorio y cuasi-estacionario, ver Proposiciones 2.2.7 y 2.2.8, así como la ecuación de balance de masa macroscópico, ver ec. (4.3). Sin embargo, ambos problemas están acopados mediante sus respectivas fuentes reactivas volumétricas no lineales que involucran tanto a $\tilde{c}_{A\gamma}$ como a $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$.

De acuerdo con la ec. (3.9), la solución formal en términos de la función de Green de difusión del problema de cerradura local, periódico, no lineal y definido en la celda unitaria representativa, considerando a $\tilde{R}(\tilde{c}_A + \langle c_A \rangle^\gamma)$ como una fuente volumétrica, está dada por

- Caso transitorio: solución al problema de cerradura de la Proposición 2.2.7

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}, t) = & - \int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{t, \text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) \tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, t_0) + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}, t)) dV(\mathbf{y}_0) dt_0 \\ & + \mathbf{b}_{t, \gamma\kappa, \text{diff}}(\mathbf{y}, t) \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}, t) + v_{t_0, \text{diff}}(\mathbf{y}, t) \end{aligned} \quad (4.4)$$

donde $\mathbf{b}_{t, \gamma\kappa, \text{diff}}(\mathbf{y}, t)$ y $v_{t_0, \text{diff}}(\mathbf{y}, t)$ son variables de cerradura transitorias definidas en la celda unitaria representativa y dadas respectivamente por las ecs. (3.24a) y (3.24c).

- Caso cuasi-estacionario: solución al problema de cerradura de la Proposición 2.2.8

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}) = & - \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{\text{diff}, \Omega_\gamma}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0) \tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0) + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}_0, t)) dV(\mathbf{y}_0) \\ & + \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}}(\mathbf{y}) \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{y}, t) \end{aligned} \quad (4.5)$$

donde $\mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}}(\mathbf{y})$ es la variable de cerradura definida por la ec. (3.29b).

Para cerrar la ecuación de balance de masa promedio, se sustituye la ec. (4.4) o (4.5) en la ec. (4.3), obteniendo la siguiente ecuación

- Caso transitorio:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{\text{eff},t}^{\text{diff}} \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) + \nabla \cdot [\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{\text{rxn},t}^{\text{diff}} (\tilde{c}_A + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)] \\ &\quad + \mathbf{u}_0^{\text{diff}} \cdot \nabla \varepsilon_\gamma - \varepsilon_\gamma \langle R (\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \rangle^\gamma \end{aligned} \quad (4.6)$$

donde $\mathbf{D}_{\text{eff},t}^{\text{diff}}(t)$ es el coeficiente de difusividad efectiva transitorio, $\mathbf{u}_0^{\text{diff}}(t)$ el coeficiente efectivo de propagación de la condición inicial de $\tilde{c}_{A\gamma}$ y $\mathbf{u}_{\text{rxn},t}^{\text{diff}}(\tilde{c}_A + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)$ es el coeficiente efectivo de propagación transitorio de la reacción homogénea, definidos por

$$\mathbf{D}_{\text{eff},t}^{\text{diff}}(t) = \mathcal{D}_\gamma \left[\mathbf{I} + \frac{1}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}) \mathbf{b}_{t,\gamma\kappa,\text{diff}}(\mathbf{y}, t) dA(\mathbf{y}) \right] \quad (4.7a)$$

$$\mathbf{u}_0^{\text{diff}}(t) = \frac{\mathcal{D}_\gamma}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}) v_{t_0,\text{diff}}(\mathbf{y}, t) dA(\mathbf{y}) \quad (4.7b)$$

$$\mathbf{u}_{\text{rxn},t}^{\text{diff}}(\tilde{c}_A + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = - \frac{\mathcal{D}_\gamma}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}) \int_0^t \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}, t; \mathbf{y}_0, t_0) \times \tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0, t_0) + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \times dV(\mathbf{y}_0) dt_0 dA(\mathbf{y}) \quad (4.7c)$$

- Caso cuasi-estacionario:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{\text{eff}}^{\text{diff}} \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) + \nabla \cdot [\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{\text{rxn}}^{\text{diff}}(\tilde{c}_A + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)] - \varepsilon_\gamma \langle R (\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \rangle^\gamma \quad (4.8)$$

donde $\mathbf{D}_{\text{eff}}^{\text{diff}}$ es el coeficiente de difusividad efectiva cuasi-estacionario y $\mathbf{u}_{\text{rxn}}^{\text{diff}}(\tilde{c}_A + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)$ es el coeficiente efectivo de propagación de la reacción homogénea, definidos por

$$\mathbf{D}_{\text{eff}}^{\text{diff}} = \mathcal{D}_\gamma \left[\mathbf{I} + \frac{1}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}) \mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff}}(\mathbf{y}) dA(\mathbf{y}) \right] \quad (4.9a)$$

$$\mathbf{u}_{\text{rxn}}^{\text{diff}}(\tilde{c}_A + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = - \frac{\mathcal{D}_\gamma}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}) \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{t,\text{diff},\Omega_\gamma}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0) \tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{y}_0) + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \times dV(\mathbf{y}_0) dA(\mathbf{y}) \quad (4.9b)$$

Las ecuaciones de balance de masa macroscópicas, ecs. (4.6) y (4.6), cerradas a partir de la solución formal en términos de las funciones de Green de difusión de los problemas de cerradura locales y periódicos en los que el término reactivo no lineales es concebido como

una fuente volumétrica, en estado transitorio o cuasi estacionario presentan las siguientes características

1. Es una ecuación expresada en términos de coeficientes de medio efectivos, tantos como el número de fuentes del problema de cerradura. Para determinar la solución al problema de cerradura para el caso transitorio o cuasi-estacionario, las desviaciones espaciales de la velocidad de reacción se consideran como una fuente, entonces la ecuación de balance de masa promedio contiene en su expresión
 - 3 coeficientes de transporte efectivo para el caso transitorio, cada uno asociado a la reacción, la condición de frontera interfacial y la condición inicial,
 - 2 coeficientes de medio efectivo para el caso cuasi-estacionario, correspondientes a la reacción y a la condición de frontera en la interfase γ - κ .

Dichos vectores de cerradura capturan lo esencial de los procesos microscópicos de transporte de difusión y reacción, así como, la microestructura del medio poroso a través de la celda unitaria representativa.

2. Es una ecuación integro-diferencial no lineal debido a la presencia de:
 - Las desviaciones espaciales de la velocidad de reacción, $\tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_A \rangle^\gamma)$, en el integrando de las integrales sucesivas que definen al vector de cerradura de propagación de la reacción en el problema microscópico, $\mathbf{u}_{\text{rxn},t}^{\text{diff}}$ y $\mathbf{u}_{\text{rxn}}^{\text{diff}}$, tanto para el caso transitorio como cuasi-estacionario.
 - La fuente reactiva no lineal de la ecuación de balance de masa promedio correspondiente al promedio intrínseco de la velocidad de reacción, $\langle R(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_A \rangle^\gamma) \rangle^\gamma$.
3. Su estructura difiere de su contraparte microscópica por la presencia de un término convectivo que involucra el coeficiente de medio efectivo de la propagación del efecto de:
 - La fuente volumétrica reactiva no lineal del problema de cerradura en la celda unitaria representativa, $\mathbf{u}_{\text{rxn},t}^{\text{diff}}$ y $\mathbf{u}_{\text{rxn}}^{\text{diff}}$, para ambos casos. Estos coeficientes de cerradura son además dependientes tanto de $\tilde{c}_{A\gamma}$ como de $\langle c_A \rangle^\gamma$, vía la fuente volumétrica reactiva no lineal del problema de cerradura, $\tilde{R}(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_A \rangle^\gamma)$.
 - la condición inicial del problema de cerradura transitorio.
4. Su solución está acoplada a la formulación integral de las desviaciones espaciales de la concentración, dada por la ec. (4.4) o (4.4), que es una ecuación integral no lineal.

De las principales características de la ecuación de balance de masa promedio cerrada a partir del problema de cerradura local, periódico y no lineal definido en la celda unitaria representativa, enunciadas arriba, resulta que su esquema numérico de solución presenta

poca practicidad para problemas de aplicación. Esto debido esencialmente a la no linealidad de las desviaciones espaciales de la velocidad de reacción, dependiente de la concentración promedio. Para atender esta falta de practicidad, en la siguiente sección se demuestra que la linearización de la velocidad de reacción permite obtener un modelo escalado cerrado explícitamente y con una estructura similar a la de su contraparte microscópica.

4.2 Ecuación de balance de masa promedio cerrada analíticamente

Para cerrar explícitamente la ecuación de balance de masa promedio de las desviaciones espaciales de la concentración, se propone:

1. Cerrar la ecuación de balance de masa macroscópica con el campo de desviaciones espaciales dado por la ec. (4.4) o (4.5), obtenido a partir del problema de cerradura local, periódico y lineal, definido en la celda unitaria representativa en estado transitorio (Proposición 2.2.7) o cuasi-estacionario (Proposición 2.2.8) respectivamente.
2. Determinar las restricciones de escala espaciales y/o temporales que permiten realizar la aproximación $\langle R(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \rangle^\gamma \approx R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)$.

La aproximación $\langle R(\tilde{c}_{A\gamma} + \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \rangle^\gamma \approx R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)$ se basa en el promedio intrínseco de la expansión en series de Taylor de la velocidad de reacción, dada por la ec. (2.32). A partir de esta ecuación, se establece que dicha aproximación es válida siempre que se cumpla lo siguiente

$$\frac{1}{2!} \frac{d^2 R}{dc_{A\gamma}^2} (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) \langle \tilde{c}_{A\gamma}^2 \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} \ll R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}) \quad (4.10)$$

Para derivar una restricción de longitud de escala que sustente dicho postulado de escalamiento, el estimado de órdenes de magnitud de los términos involucrados en la ec. (4.10) permite obtener el siguiente resultado

$$\mathbf{O} \left(\frac{R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}{(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)^2} (\langle \tilde{c}_{A\gamma}^2 \rangle^\gamma) \right) \ll \mathbf{O}(R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)) \implies \langle \tilde{c}_{A\gamma}^2 \rangle^\gamma \ll (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)^2 \quad (4.11)$$

Al sustituir en la ec. (4.11) el estimado de órdenes de magnitud para $\tilde{c}_{A\gamma}$ dado por la ec. (2.24) o (2.29) y obtenidos a partir de los problemas de cerradura locales, periódicos, no lineales, en estado transitorio o cuasi-estacionario respectivamente, se llega a la misma restricción de escala que permite despreciar los términos no lineales de la expansión en series de Taylor de las desviaciones espaciales de la velocidad de reacción, ec. (2.40) o (2.41). De esta manera, para realizar tal aproximación, no se requieren de restricciones de escala adicionales a las ya establecidas en el problema de cerradura en cuestión.

La sustitución de la ecuación (3.28) en la ecuación (4.3) conduce a la ecuación macroscópica

cerrada para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ en términos de coeficientes efectivos de transporte, tal y como se estableció en la Proposición 4.2.1.

Proposición 4.2.1 *Sea V una región representativa del medio poroso \mathcal{V} de longitud característica r_0 , se supone como un medio poroso espacialmente periódico en la celda unitaria Ω , generada por tres vectores unidireccionales \mathbf{l}_i , $i = 1, 2, 3$, de longitud característica $\ell \leq r_0$.*

- *Caso transitorio*

Si se satisface la restricción de escala $\ell \leq r_0 \ll \left[(1 + \Phi^2) \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2} - \frac{\mathcal{I}}{\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right] \min(L_c, L_{c1})$,

entonces la ecuación de balance de masa macroscópica para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, cerrada a partir del problema de cerradura descrito en la Proposición 2.2.7 y válida en cualquier parte de \mathcal{V} está dada por

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{\text{eff},t}^{\text{diff-rxn}} \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_0^{\text{diff-rxn}} \right) - \varepsilon_\gamma R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \quad (4.12)$$

donde $\mathbf{D}_{\text{eff},t}^{\text{diff-rxn}}$ y $\mathbf{u}_0^{\text{diff-rxn}}$ son los coeficientes efectivos de difusión-reacción y de propagación de la condición inicial para $\tilde{c}_{A\gamma}$ respectivamente. Ambos coeficientes son dependientes del tiempo y de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, y están definidos por

$$\mathbf{D}_{\text{eff},t}^{\text{diff-rxn}}(t, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \mathbf{D}_{\text{eff},t}^{\text{diff}}(t) + R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \mathbf{K}_{\text{eff},t}^{\text{rxn}}(t, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \quad (4.13a)$$

$$\mathbf{u}_0^{\text{diff-rxn}}(t, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \mathbf{u}_0^{\text{diff}}(t) + R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \mathbf{u}_0^{\text{rxn}}(t, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \quad (4.13b)$$

Los coeficientes de medio efectivo plenamente difusivos de difusión y de propagación de la condición inicial para $\tilde{c}_{A\gamma}$, $\mathbf{D}_{\text{eff},t}^{\text{diff}}$ y $\mathbf{u}_0^{\text{diff}}$, están definidos en las ecs. (4.7a) y (4.7b). Mientras que los coeficientes de medio efectivo de reacción, $\mathbf{K}_{\text{eff},t}^{\text{rxn}}$ y $\mathbf{u}_0^{\text{rxn}}$ están respectivamente definidos por las siguientes expresiones

$$\mathbf{K}_{\text{eff},t}^{\text{rxn}}(t, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \mathcal{D}_\gamma \left[\mathbf{I} + \frac{1}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}) \mathbf{b}_{t,\gamma\kappa,\text{rxn}}(\mathbf{y}, t; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \right] \quad (4.14a)$$

$$\mathbf{u}_0^{\text{rxn}}(t, \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \frac{\mathcal{D}_\gamma}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} v_{t_0\text{rxn}}(\mathbf{y}, t; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) dA(\mathbf{y}) \quad (4.14b)$$

Las variables de cerradura $\mathbf{b}_{t,\gamma\kappa,\text{rxn}}$ y $v_{t_0\text{rxn}}$ están definidas en las ecs. (3.24b) y (3.24d) respectivamente.

- *Caso cuasi-estacionario*

Si el tiempo característico $t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*$ de las desviaciones espaciales de la concentración es lo suficientemente grande, tal que $(1 + \Phi^2)^{-1} \ll \frac{\mathcal{D}_\gamma t_{\tilde{c}_{A\gamma}}^*}{\ell_\gamma^2}$ y la longitud de escala asociada

a los poros ℓ_γ satisface la restricción $\ell_\gamma \leq r_0 \ll \min\{L_{\bar{c}}, L_c\} (1 + \Phi^2)$, entonces la ecuación de balance de masa macroscópica para $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, cerrada a partir del problema de cerradura descrito en la Proposición 2.2.8 y válida en cualquier parte de \mathcal{V} está dada por

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{\text{eff}}^{\text{diff-rxn}} \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) - \varepsilon_\gamma R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \quad (4.15)$$

donde $\mathbf{D}_{\text{eff}}^{\text{diff-rxn}}$ es el tensor efectivo de difusión-reacción dependiente de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ y definido por

$$\mathbf{D}_{\text{eff}}^{\text{diff-rxn}}(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \mathcal{D}_\gamma \left[\mathbf{I} + \frac{1}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}) \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff-rxn}}(\mathbf{y}; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \right] \quad (4.16)$$

Este tensor puede descomponerse como la suma del tensor de difusividad efectiva $\mathbf{D}_{\text{eff}}^{\text{diff}}$, definido por la ec. (4.9a), y el tensor efectivo de reacción $\mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}}$ afectado por la derivada de la velocidad de reacción, de acuerdo a

$$\mathbf{D}_{\text{eff}}^{\text{diff-rxn}}(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \mathbf{D}_{\text{eff}}^{\text{diff}} + R'(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}}(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \quad (4.17)$$

donde el tensor $\mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}}$ está definido por

$$\mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}}(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) = \mathcal{D}_\gamma \left[\mathbf{I} + \frac{1}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}) \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{rxn}}(\mathbf{y}; \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma) \right] \quad (4.18)$$

Las ecuaciones de balance de masa macroscópicas, ecs. (4.12) y (4.15), cerradas a partir de la solución formal de las desviaciones espaciales de la concentración obtenida de la combinación de las funciones de Green difusiva y reactiva asociadas al problema de cerradura local, periódico y lineal en estado transitorio o cuasi estacionario, visto como un problema de difusión (término reactivo lineal concebido como una fuente volumétrica) y como uno de difusión-reacción (la ecuación diferencial del problema de cerradura es homogénea) respectivamente.

Dentro de las principales características de la ecuación de balance de masa macroscópica se encuentran:

1. Es una ecuación expresada en términos de coeficientes de medio efectivos, tantos como el número de fuentes del problema de cerradura. Como los coeficientes de medio efectivo provienen de las fuentes del problema de cerradura, y la ecuación de balance de masa promedio es cerrada con las desviaciones espaciales de la concentración obtenidas a partir de un problema de cerradura cuya ecuación diferencial es homogénea entonces la ecuación de balance de masa promedio contiene



- 2 coeficientes de transporte efectivo para el caso transitorio dependientes de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, cada uno asociado a la condición de frontera interfacial y la condición inicial,
- 1 coeficiente de medio efectivo para el caso cuasi-estacionario asociado a la condición de frontera en la interfase γ - κ .

Es importante destacar que la combinación de la formulación integral de $\tilde{c}_{A\gamma}$ en términos de la función de Green de difusión, con aquella expresada en términos de la función de Green de reacción (ver secciones 3.3 y 3.4) permite de descomponer dichos vectores de cerradura como la suma de dos vectores de cerradura, uno que captura la influencia de la difusión y el otro la influencia de la reacción en la microestructura del medio poroso a través de la celda unitaria representativa.

2. Es una ecuación diferencial no lineal debido a que:
 - Los coeficientes de medio efectivo son dependientes de $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$, a través de los coeficientes de transporte efectivo provenientes de la función de Green de reacción.
 - La fuente reactiva, $R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)$, de la ecuación de balance de masa promedio es no lineal (siempre que la velocidad de reacción sea no-lineal).
3. Para el caso transitorio, su estructura difiere de su contraparte microscópica por la presencia de un término convectivo que involucra el coeficiente de medio efectivo de la propagación del efecto de la condición inicial del problema de cerradura transitorio.
4. Para el caso cuasi-estacionario, su estructura es análoga a su contraparte microscópica, con la salvedad de que el coeficiente efectivo de difusión-reacción es dependiente de $R(\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)$.
5. Su solución no está acoplada a la formulación integral de las desviaciones espaciales de la concentración, pero sí a la solución de los problemas de cerradura que dependen de las cantidades promedio.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo se evalúa la capacidad del modelo escalado asociado al problema de cerradura cuasi-estacionario, local, lineal y periódico. Este modelo está acoplado con su problema de cerradura asociado y presenta una estructura similar a su contraparte microscópica. La evaluación del modelo se basa en la solución del problema de difusión-reacción escalado utilizando los coeficientes efectivos obtenidos en celdas unitarias periódicas y no periódicas de Chang. Las concentraciones promedio obtenidas del modelo escalado se comparan con aquellas obtenidas a partir de simulaciones numéricas directas del problema de difusión-reacción microscópico, es decir, a escala del poro.

5.1 Coeficientes efectivos de transporte en celdas unitarias periódicas y en celdas unitarias de Chang

En esa sección se resuelve el problema de cerradura local, periódico, lineal y en estado cuasi-estacionario en celdas bi y tridimensionales, periódicas y no periódicas de diferentes porosidades:

- Numéricamente en celdas unitarias periódicas, bi y tridimensionales utilizando el software comercial COMSOL MULTIPHYSICS.
- Analíticamente en celdas unitarias de Chang de dos y tres dimensiones. Dichas celdas son aproximaciones no periódicas de las celdas unitarias consideradas en la solución numérica del problema de cerradura.

Con la solución del problema de cerradura definido en celdas 2D y 3D periódicas y de Chang de porosidad $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 , se calculan los coeficientes efectivos de difusión-reacción en función del módulo de Thiele de la cerradura. Finalmente, los coeficientes efectivos de transporte son comparados para evaluar la influencia de la dimensionalidad y periodicidad de la celda.

5.1.1 Definición de la celda unitaria de Chang

En la Figura 5.1-b se presenta una celda unitaria de Chang (ver Suposición 5.1.1), que es una simplificación de la celda unitaria de una región representativa del medio poroso modelado como espacialmente periódico, ver Figura 5.1-a. Esta aproximación permite obtener soluciones analíticas de los problemas de cerradura, que a su vez conducen a expresiones explícitas de los coeficientes efectivos de transporte.

El uso de la celda unitaria de Chang con una fase sólida impermeable ha dado lugar a predicciones razonables de los coeficientes de medio efectivo en comparación con resultados experimentales en sistemas celulares, biopelículas y dispersión pasiva, entre otras aplicaciones [46, 47, 48, 77, 78, 37].

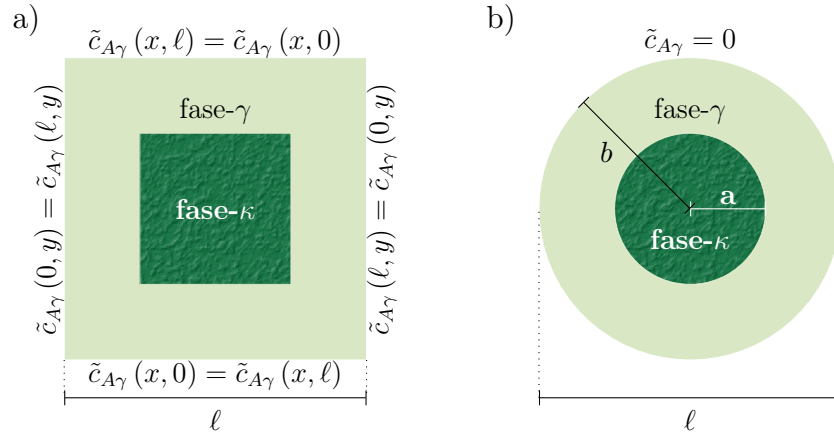


Figura 5.1: a) Celda unitaria representativa del volumen promediante modelado como un medio poroso espacialmente periódico y b) celda unitaria de Chang como una aproximación no-periódica de la celda unitaria representativa.

Suposición 5.1.1 Una celda unitaria de Chang, denotada por $\Gamma \subset \mathbb{R}^3$ y mostrada en la Figura 5.1-b, está conformada por dos regiones concéntricas homotéticas $\Gamma_a \subset \Gamma_b$, donde Γ_a está asociada a la fase- κ , mientras la fase- γ está representada por la región comprendida entre las dos geometrías concéntricas, es decir, $\Gamma_\gamma = \Gamma_b - \Gamma_a$. La interfase γ - κ coincide con la frontera de Γ_a , i.e., $A_{\gamma\kappa} = \partial\Gamma_a$.

Esta celda es una aproximación no-periódica de la celda unitaria, Ω (ver Figura 5.1-a), del volumen representativo modelado como un medio poroso espacialmente periódico, en el que las partículas no tienen contacto entre ellas. Esta simplificación permite aproximar la condición de periodicidad para $\tilde{c}_{A\gamma}$ en las fronteras externas de Ω , por una condición homogénea tipo Dirichlet en la frontera de Γ_b , i.e., $\tilde{c}_{A\gamma} = 0$, en $\partial\Gamma_b$.

5.1.2 Solución del problema de cerradura cuasi-estacionario, local, periódico y lineal en celdas unitarias de Chang cilíndricas y esféricas

Si bien existe un sin fin de celdas unitarias de Chang, en este trabajo se usan celdas unitarias de Chang bi y tridimensionales, correspondientes a las celdas unitarias de Chang cilíndrica y esférica respectivamente, como dominio de definición del problema de cerradura cuasi-estacionario, local, periódico y lineal.

Sean b_D y b_R las componentes de interés de los vectores de cerradura adimensionales $\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff}}/\ell$ y $\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{rxn}}/\ell$ respectivamente, es decir, $b_D = \mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff}}\ell \cdot \mathbf{e}_x$ y $b_R = \mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff-rxn}}/\ell \cdot \mathbf{e}_x$. En la celda unitaria representativa periódica, los vectores $\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{diff}}$ y $\mathbf{b}_{\gamma\kappa,\text{rxn}}$ están definidos por los problemas de valores a la frontera dados por las ecs. (3.34) y (3.33) respectivamente. En la celda de Chang, los problemas de valores a la frontera que los definen son esencialmente los mismos que aquellos para la celda unitaria periódica; la única diferencia radica en que la condición de periodicidad en las entradas y salidas de la celda es reemplazada por una condición de frontera homogénea tipo Dirichlet.

De acuerdo con la Figura 5.1-b, la fase- γ de una celda unitaria de Chang cilíndrica, está definida por $\Gamma_\gamma = \{(r, \theta) : r \in (a, b), \theta \in (-\pi, \pi)\}$, mientras que para la celda unitaria de Chang esférica se define como $\Gamma_\gamma = \{(r, \theta, \phi) : r \in (a, b), \theta \in (0, \pi), \phi \in (0, 2\pi)\}$. La longitud característica de estas celdas unitarias es $\ell = 2b$. En los Apéndices C y D se presenta la solución de dichos problemas de valores a la frontera para las celdas unitarias de Chang cilíndrica y esférica respectivamente, basada la expansión en series de Fourier de las siguientes funciones:

- Trigonométricas $\cos n\theta$ y $\sin n\theta$ para la celda unitaria de Chang cilíndrica.
- Armónicas esféricas $P_n^m(\cos \theta) \cos m\phi$ y $P_n^m(\cos \theta) \sin m\phi$ para la celda unitaria de Chang esférica, donde P_n^m son los polinomios asociados de Legendre.

Los coeficientes de las series de Fourier resultantes son en ambos casos funciones de la coordenada radial y están determinados por problemas de Sturm-Liouville con una condición a la frontera no homogénea tipo Neuman en $r = a$ y una condición a la frontera homogénea tipo Dirichlet en $r = \ell/2$. De este tratamiento y de las ecuaciones (3.34) y (3.33), los problemas de cerradura cuasi-estacionarios para $\beta = b_D$ o b_R definidos en las celdas unitarias de Chang toman la siguiente forma

$$\beta(r, \theta) = v(r) \cos \theta, \text{ 2D: Celda de Chang cilíndrica} \quad (5.1a)$$

$$\beta(r, \theta, \phi) = v(r) \cos \phi \sin \theta, \text{ 3D: Celda de Chang esférica} \quad (5.1b)$$

Las constantes de Fourier, tanto para la celda unitaria de Chang cilíndrica como esférica, están dadas por

$$\frac{1}{r^m} \frac{d}{dr} \left(r^m \frac{dv}{dr} \right) - \Phi^2 v = 0, \text{ en } \Gamma_\gamma \quad (5.2a)$$

$$-\frac{\partial v}{\partial r} = \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_x, \text{ para } r = a \quad (5.2b)$$

$$v = 0, \text{ para } r = b = \ell/2 \quad (5.2c)$$

En la ec. (5.2), $m = 1, 2$ corresponde a las coordenadas cilíndricas y esféricas, respectivamente; y Φ es el módulo de Thiele asociado a la cerradura definido por

$$\Phi^2 = \frac{R' (\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma / c_0) \ell^2}{\mathcal{D}_\gamma} \quad (5.3)$$

donde c_0 es la concentración característica de la especie A , y está definida de manera tal, que $c_{A\gamma}$ y, por lo tanto, $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ estén comprendidas entre 0 y 1. Dependiendo del valor del número de Thiele se tienen los siguientes casos:

- Si $\Phi = 0$ se recupera la variable de cerradura b_D , y la ec.(5.2a) es ecuación de Cauchy-Euler para $m = 1$ y 2.
- Si $\Phi \neq 0$ se recupera la variable de cerradura b_R , y la ec.(5.2a) corresponde a una ecuación de Bessel modificada de orden 1 para coordenadas cilíndricas y de orden $1 + \frac{1}{2}$ para coordenadas esféricas.

La Figura 5.2 muestra el campo b_R en las celdas 2D periódica y de Chang para diferentes módulos de Thiele, e indica que la celda de Chang captura la información esencial en $A_{\gamma\kappa}$.

5.1.3 Coeficientes de medio efectivo en la celda unitaria de Chang

Los vectores de cerradura resultantes derivados del tratamiento presentado en la sección anterior, son respectivamente sustituidos en las ecuaciones (4.9a) y (4.16), para obtener así expresiones analíticas para los coeficientes efectivos de transporte.

Celda unitaria cilíndrica de Chang

$$\varepsilon_\gamma \frac{D_{\text{eff},xx}^{\text{diff}}}{\mathcal{D}_\gamma} = \frac{\varepsilon_\gamma}{2 - \varepsilon_\gamma} \quad (5.4a)$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}}{\mathcal{D}_\gamma} = \varepsilon_\gamma + \frac{2\Phi^{-2}\vartheta [I_1(\Phi) K_1(\vartheta) - I_1(\vartheta) K_1(\Phi)]}{[I_0(\vartheta) + I_2(\vartheta)] K_1(\Phi) + [K_0(\vartheta) + K_2(\vartheta)] I_1(\Phi)} \quad (5.4b)$$

donde $\vartheta = \varepsilon_\kappa^{\frac{1}{2}} \Phi$, $\varepsilon_\kappa = a^2/b^2$, I_n y K_n son las funciones Bessel modificadas de orden $n = 0, 1, 2$.

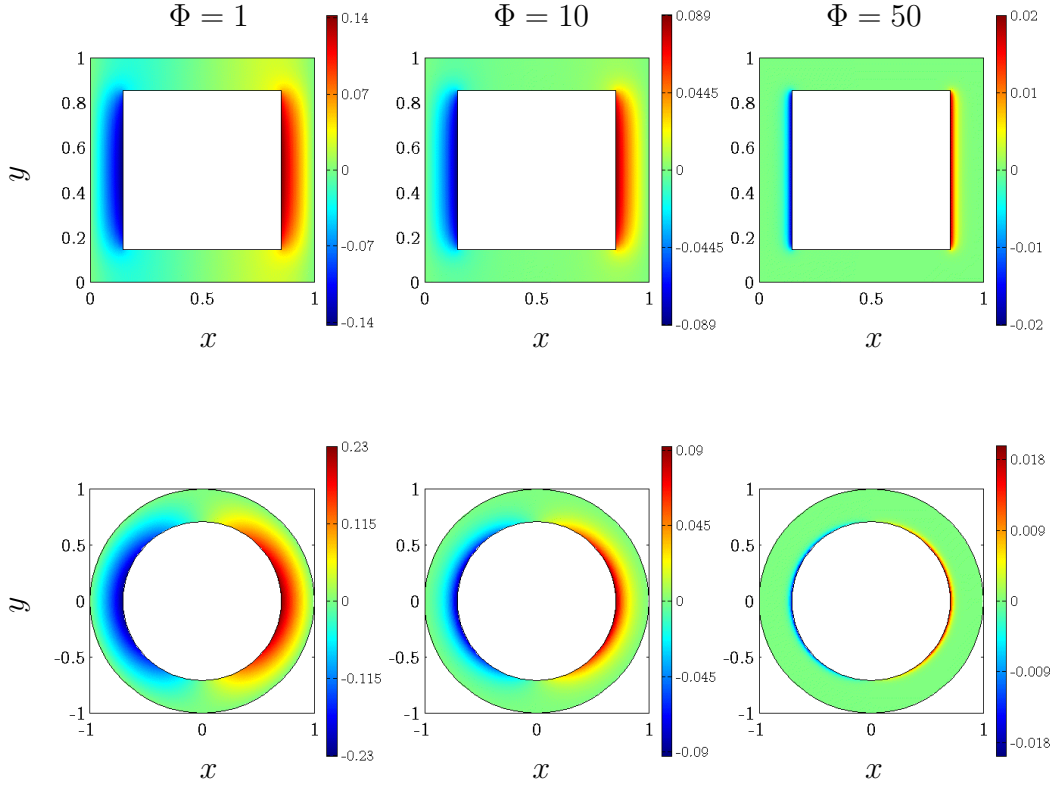


Figura 5.2: Campo de la variable de cerradura b_R para diferentes módulos de Thiele en a) una celda periódica y b) una celda cilíndrica de Chang de porosidad $\varepsilon_\gamma = 0.5$.

Celda unitaria esférica de Chang

$$\varepsilon_\gamma \frac{D_{\text{eff},xx}^{\text{diff}}}{\mathcal{D}_\gamma} = \frac{\varepsilon_\gamma}{3 - \varepsilon_\gamma} \quad (5.5a)$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}}{\mathcal{D}_\gamma} = \varepsilon_\gamma + \frac{(\Phi\vartheta - 1) \sinh(\Phi - \vartheta) + (1 - \varepsilon_\gamma)(\Phi - \vartheta) \cosh(\Phi - \vartheta)}{[\vartheta(\vartheta - 2\Phi) + 2] \sinh(\Phi - \vartheta) - \varepsilon_\gamma^{-1} [2(\Phi - \vartheta) + \Phi\vartheta^2] \cosh(\Phi - \vartheta)} \quad (5.5b)$$

donde $\vartheta = \varepsilon_\kappa^{\frac{1}{3}} \Phi$, y $\varepsilon_\kappa = a^3/b^3$

Para arreglos 2D de cilindros que no se tocan, la predicción de la difusividad efectiva en una celda unitaria cilíndrica de Chang, ec. (5.4a), lleva a predicciones teóricas obtenidas por Rayleigh (1892) y Ochoa-Tapia *et al.* [48]. Mientras, para un arreglo periódico 3D de esferas, la celda unitaria esférica de Chang lleva a las predicciones de la difusividad efectiva

de Maxwell (ver ec.(5.5a)).

5.1.4 Comparación de los coeficientes de medio efectivo obtenidos en celdas periódicas y en celdas no periódicas de Chang

La predicción de los coeficientes efectivos de difusión-reacción en arreglos periódicos 2D de cilindros en línea y 3D de esferas en línea, se basa en la solución numérica del problema de cerradura para b_R para un módulo de Thiele dado, definido en la celda unitaria periódica de porosidad dada y correspondiente a cada uno de los arreglos (ver Figura 5.3). Esto se

a) Celdas bidimensionales



b) Celdas tridimensionales

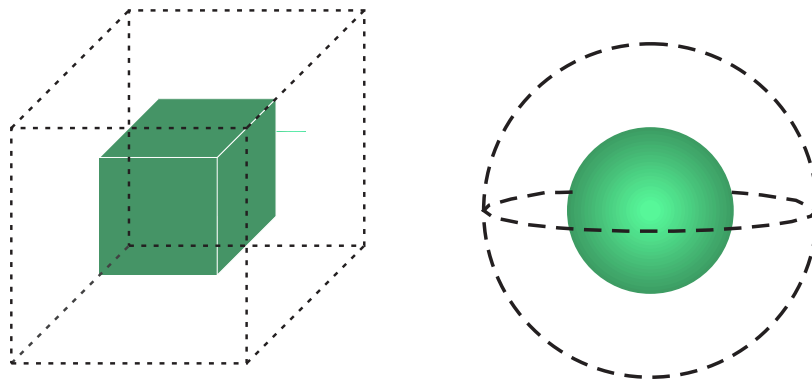


Figura 5.3: a) Celda unitaria 2D periódica (cuadrados concéntricos) y no periódica (celda de Chang cilíndrica) y b) celda unitaria 3D periódica (cubos concéntricos) y no periódica (celda de Chang cilíndrica) esférica.

realiza usando el software comercial COMSOL MULTIPHYSICS y un esquema de malleo adaptativo de la fase fluida de la celda, con el fin de que la solución del problema de cerradura sea independiente de los parámetros numéricos. Para la misma porosidad y el mismo módulo de Thiele usados para la predicción numérica, se calcula el coeficiente efectivo de difusión-reacción para la celda de Chang cilíndrica o esférica (ver Figura 5.3), mediante la

expresión analítica dada por la ec. (5.4b) o (5.5b). En las Tablas E.1 y E.2, se presentan respectivamente los valores calculados del coeficiente efectivo de difusión-reacción en función del módulo de Thiele de la cerradura, para celdas unitarias 2D y 3D, periódicas y de Chang para tres diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 . En la Figura 5.4 se presentan los

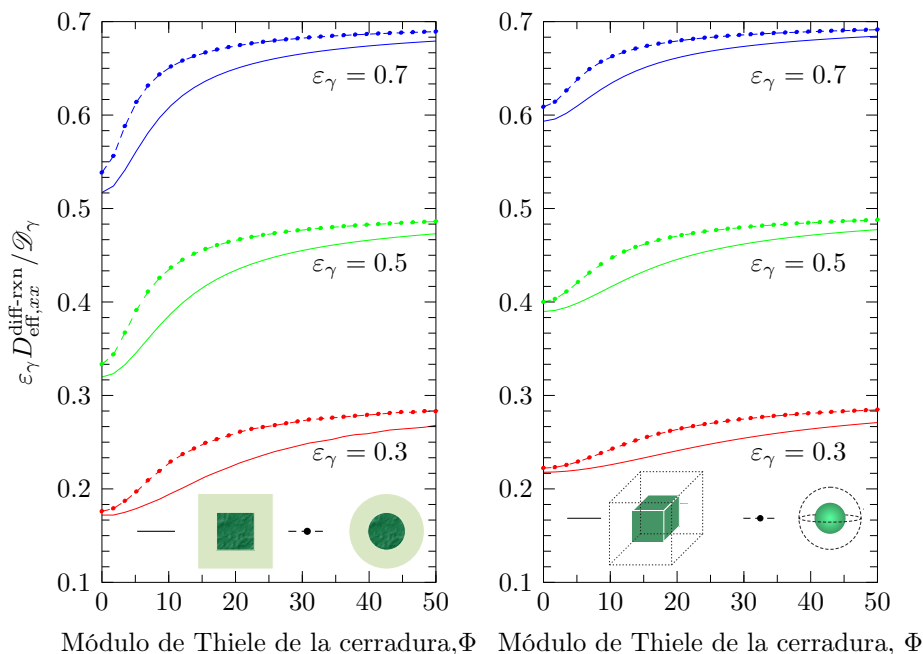


Figura 5.4: Efecto del número de Thiele de la cerradura y la porosidad en el coeficiente efectivo de difusión-reacción en celdas unitarias 2D y 3D de arreglos periódicos de cilindros y esferas, y en celdas unitarias de Chang cilíndricas y esféricas.

perfiles de los coeficientes efectivos de difusión-reacción en función del módulo de Thiele de la cerradura, para celdas unitarias 2D y 3D, periódicas y de Chang con diferentes porosidades $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 . De esta Figura, es claro que para las celdas unitarias de Chang cilíndricas y esféricas, las expresiones analíticas del coeficiente efectivo de difusión-reacción reproducen cualitativamente su dependencia con el módulo de Thiele y la porosidad. Sin embargo, para una misma porosidad, aquellos coeficientes obtenidos con las celdas de Chang sobreestiman aquellos obtenidos a partir de la solución numérica de la variable de cerradura b_R . Estas observaciones son consistentes con las obtenidas por Valdés-Parada *et al.* [68], para una cinética de primer orden.

De manera general, el coeficiente efectivo de difusión-reacción aumenta con el módulo de Thiele para una porosidad dada; y con la porosidad para un módulo de Thiele dado. Para módulos de Thiele bajos, $\Phi < 1$, y para cualquier porosidad; las predicciones del coeficiente efectivo de difusión-reacción obtenido en celdas 3D es mayor que aquellas obtenidas en celdas 2D. Mientras que para módulos de Thiele grandes $1 \ll \Phi$ y una porosidad dada; los coefi-

cientes de reacción-difusión obtenidos en celdas periódicos 2D y 3D tienden a ser iguales; y además tienden a acercarse entre ellos.

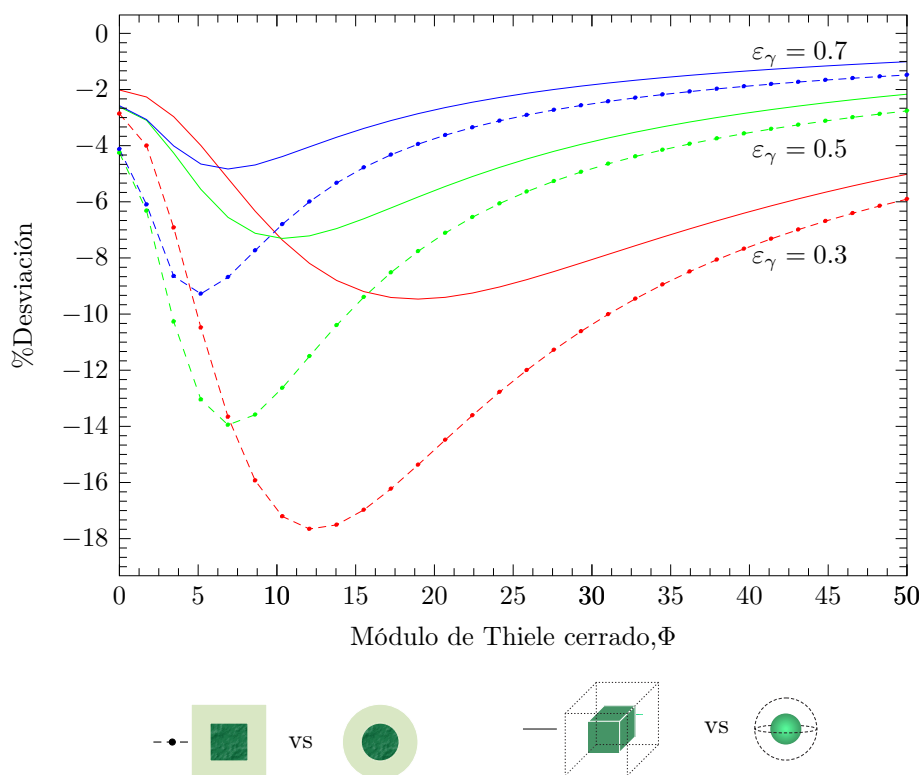


Figura 5.5: Efecto del módulo de Thiele y de la porosidad en las desviaciones entre los coeficientes efectivos de difusión-reacción en celdas unitarias 2D y 3D de arreglos periódicos de cuadrados y cubos; y de Chang de arreglos de cilindros y esferas en línea.

Para un módulo de Thiele y porosidad dada, la desviación del coeficiente efectivo de difusión-reacción en la celda 2D o 3D unitaria de Chang, $(D_{\text{eff,xx}}^{\text{diff-rxn}})_{\text{Chang}}$, con respecto al coeficiente en la celda 2D o 3D unitaria periódica, $(D_{\text{eff,xx}}^{\text{diff-rxn}})_{\text{Periódica}}$, y definida por

$$\% \text{Desviación} = \frac{(D_{\text{eff,xx}}^{\text{diff-rxn}})_{\text{Periódica}} - (D_{\text{eff,xx}}^{\text{diff-rxn}})_{\text{Chang}}}{(D_{\text{eff,xx}}^{\text{diff-rxn}})_{\text{Periódica}}} 100 \quad (5.6)$$

De la Figura 5.5, resulta claro que para cualesquiera módulo de Thiele y porosidad, la desviación entre los coeficientes de difusión-reacción para celdas 2D es mayor que aquellas para celdas 3D.

Las desviaciones disminuyen con la porosidad; y son más importantes en la zona en donde la difusión y la reacción tienen la misma importancia, es decir, para módulos de Thiele microscópicos entre 0.1 y 40. Estas desviaciones se acentúan para porosidades bajas, celdas bidimensionales y para la celda de Chang, demostrando que en esta zona la microestructura

de la celda (dimensión y porosidad) influencia considerablemente la predicción del coeficiente efectivo de difusión-reacción.

Para módulos de Thiele altos y una porosidad dada, las desviaciones 2D y 3D tienden a tomar los mismos valores, es decir, los coeficientes efectivos de difusión-reacción 2D y 3D tienden asintóticamente a un mismo valor. En esta zona, la reacción domina el transporte de la especie A en el medio poroso, y las desviaciones tienden, por lo tanto, asintóticamente a cero.

Tabla 5.1: Valores de los coeficientes de la mejor aproximación de $D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}$, obtenido en celdas periódicas 2D y 3D, en función del módulo de Thiele de cerradura para diferentes porosidades.

Celda 2D				
ε_γ	D_{eff}	D_∞	Φ_0^2	n
0.1	0.05208	0.09917	74.02738	1.74887
0.2	0.10870	0.19803	36.91521	1.67670
0.3	0.17097	0.29739	24.28633	1.64665
0.4	0.24026	0.39686	17.95623	1.62495
0.5	0.31859	0.49655	14.20992	1.60539
0.6	0.40896	0.59647	11.81818	1.58467
0.7	0.51570	0.69667	10.30622	1.55882
0.8	0.64470	0.79726	9.57291	1.52094
0.9	0.80340	0.89836	10.16927	1.45512
Celda 3D				
ε_γ	D_{eff}	D_∞	Φ_0^2	n
0.1	0.06883	0.09975	102.72102	1.90242
0.2	0.14133	0.19962	52.8920	1.76405
0.3	0.21910	0.29969	34.22247	1.74390
0.4	0.30145	0.39918	25.67513	1.65795
0.5	0.39214	0.49958	19.44833	1.69525
0.6	0.48846	0.59934	16.29563	1.61897
0.7	0.59545	0.69942	13.81869	1.59337
0.8	0.71425	0.79945	12.34034	1.55023
0.9	0.84853	0.89971	12.14839	1.49153



La celda de Chang permite predecir con éxito los coeficientes de medio efectivo de difusión-reacción para porosidades altas, y/o módulos de Thiele muy pequeños o muy grandes, indicando que en estos casos, la condición de periodicidad para el caso de celdas periódicas, y la condición de Dirichlet para el caso de la celda de Chang tiene poca influencia en los coeficientes de medio efectivo. Esta misma observación aplica para el caso de la difusividad efectiva (coeficiente efectivo de difusión-reacción para $\Phi = 0$) para cualquier porosidad.

Los perfiles del coeficiente efectivo de difusión-reacción mostrados en la Figura 5.4 presentan un comportamiento sigmoideal, y para el rango de estudio pueden ser reproducidos por la siguiente expresión

$$D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}} = \mathcal{D}_\infty + \frac{D_{\text{eff}} - D_\infty}{1 + \left(\frac{\Phi^2}{\Phi_0^2}\right)^n} \quad (5.7)$$

donde D_{eff} es la componente xx de la difusividad efectiva (coeficiente efectivo de difusión-reacción bajo condiciones no reactivas, $\Phi = 0$), mientras que D_∞ es el valor de $D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}$ para $\Phi \gg 1$, y los coeficientes, Φ_0 y n son los parámetros de ajuste. En la Tabla 5.1 se presentan los valores de todos los coeficientes que aparecen en la ec. (5.7) para diferentes porosidades usando celdas periódicas 2D y 3D, y en todos los casos el factor de correlación es mayor que 0.999.

Finalmente, para una velocidad de reacción dada y de la definición del módulo de Thiele de la cerradura, es fácil obtener la dependencia del coeficiente efectivo de difusión-reacción con el promedio intrínseco de la concentración. Para evaluar el efecto de la velocidad de reacción sobre el coeficiente efectivo de difusión-reacción, se consideran velocidades de reacción de primer orden, segundo orden y Michaelis-Menten.

Tabla 5.2: Módulo de Thiele de cerradura asociado a diferentes velocidades de reacción.

Cinética	Reacción química	ϕ^2	Φ^2
Primer orden $R(c_{A\gamma}) = -kc_{A\gamma}$	$A \xrightarrow{k} B$	$\frac{k\ell^2}{\mathcal{D}_\gamma}$	ϕ^2
Segundo orden $R(c_{A\gamma}) = -kc_{A\gamma}^2$	$2A \xrightarrow{k} B$	$\frac{k\ell^2}{\mathcal{D}_\gamma}c_0$	$2\phi^2\langle u \rangle^\gamma$
Michaelis-Menten $R(c_{S\gamma}) = \frac{V_{\text{max}}c_{S\gamma}}{K_m + c_{S\gamma}}$	$E + S \rightleftharpoons ES$ $ES \rightleftharpoons E + P$	$\frac{V_{\text{max}}\ell^2}{K_m\mathcal{D}_\gamma c_0}$	$\left(\frac{\phi}{1 + \langle u \rangle^\gamma}\right)^2$



En la Tabla 5.2 se presentan las velocidades de reacción de estudio, las expresiones del módulo de Thiele asociado a la cerradura en función del módulo de Thiele microscópico, denotado por ϕ , y de la concentración promedio adimensional $\langle u \rangle^\gamma = \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma / c_0$. Para una reacción de primer orden, el coeficiente efectivo de difusión-reacción es independiente de la concentración promedio y el número de Thiele de la cerradura es igual al microscópico.

En la Figura 5.4 se muestran los valores del coeficiente efectivo de difusión-reacción en función de la concentración adimensional en celdas 2D y 3D, periódicas y de Chang; para diferentes porosidades, diferentes módulos de Thiele microscópicos y para velocidades de reacción de segundo orden y de Michaelis-Menten. Las observaciones realizadas previamente aplican a estos resultados.

Si bien el coeficiente efectivo de difusión-reacción es independiente de la concentración promedio adimensional para el caso lineal, esta figura muestra que para:

- La cinética de segundo orden es creciente con la concentración y además presenta un comportamiento asintótico para concentraciones promedio cercanas a uno y conforme aumenta el módulo de Thiele la asíntota se acerca a uno. Para módulos de Thiele bajos, la dependencia de este coeficiente es menor que para módulos de Thiele altos.
- La cinética de Michaelis-Menten este coeficiente de medio efectivo es decreciente con la concentración promedio adimensional y para módulos de Thiele bajos el comportamiento es similar al de la cinética de primer orden (independiente de la concentración promedio).

De manera general, de esta figura se puede apreciar que para la cinética de segundo orden conforme la concentración promedio tiende a uno, los coeficientes de medio efectivo de difusión-reacción en las celdas 2D y 3D de Chang se acercan a los de las celdas 2D y 3D periódicas, para módulos de Thiele microscópicos pequeños y altos y para cualquier valor de porosidad. Sin embargo, existe un intervalo de módulos de Thiele microscópicos intermedios en el que el comportamiento es opuesto al previamente mencionado.

Estos resultados demuestran que los coeficientes de medio efectivo de difusión-reacción en medios porosos, dependen, en general, de la complejidad del medio poroso, de la porosidad, así como, de la naturaleza y la magnitud de la velocidad de reacción. Sin embargo, para módulos de Thiele de cerradura bajos, resulta aceptable aproximar dicho coeficiente por la difusividad efectiva.

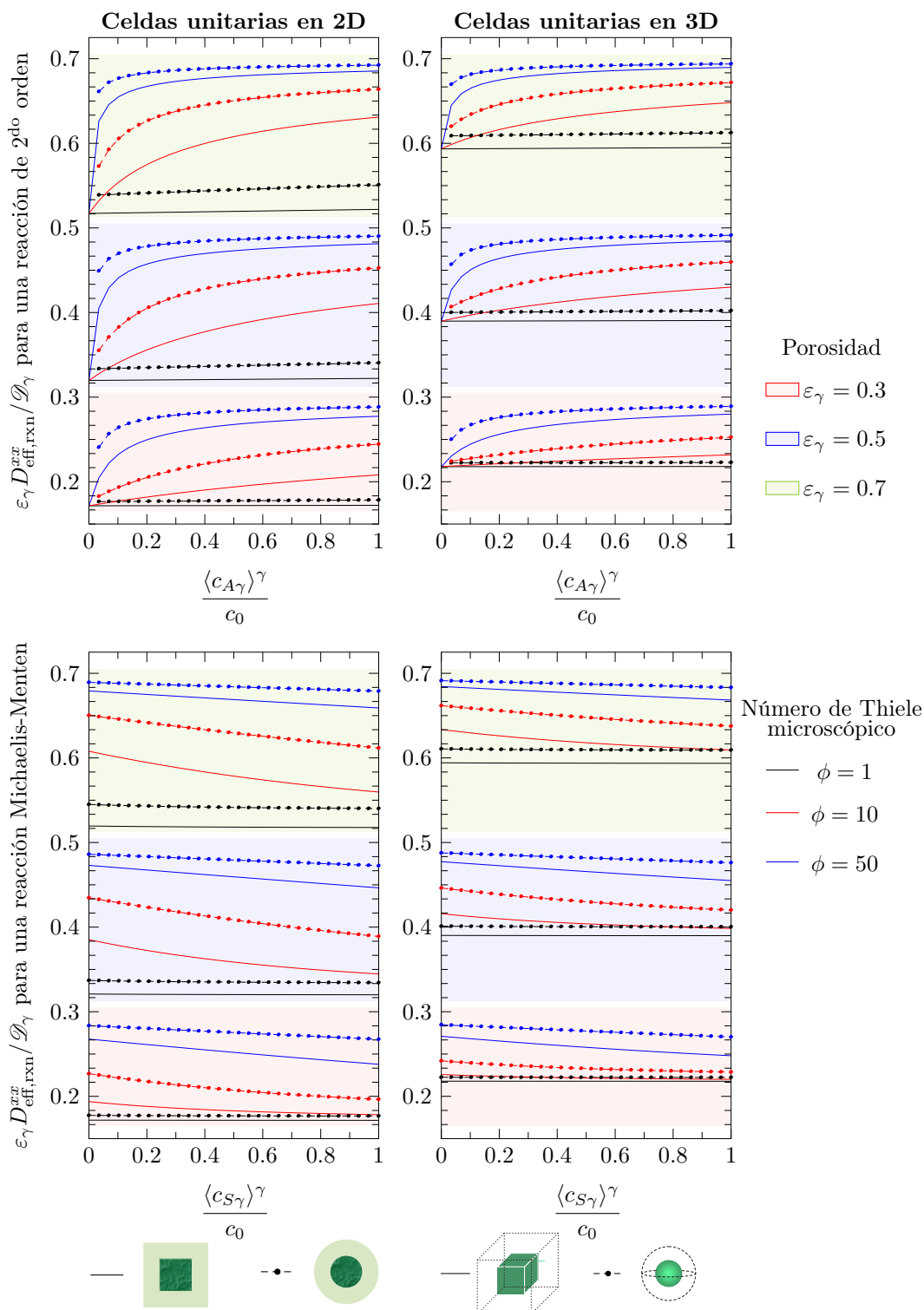


Figura 5.6: Efecto de la cinética, número de Thiele microscópico y porosidad en el coeficiente efectivo de difusión y reacción predicho en celdas unitarias espacialmente periódicas, en arreglo de cilindros y celdas unitarias cilíndricas de Chang.

Las Figuras 5.4 y 5.6 confirman lo demostrado por:

- Wakao y col., Toei y col. y Park y col. [70, 66, 50]: existen resultados experimentales que indican cambios significativos del coeficiente de difusividad efectiva en presencia de reacción química.
- Garcia-Ochoa y col. [20]: cuando el transporte de la especie A en la fase fluida del medio poroso es dominado por la difusión molecular, para módulos de Thiele tales que $\phi \ll 1$, no existen diferencias significativas entre la difusividad efectiva y el coeficiente efectivo de difusión-reacción.
- Davdar y col. [13]: la discrepancia entre la difusividad efectiva y el coeficiente efectivo de difusión-reacción se debe a la combinación de la microestructura de la celda unitaria (dimensión de la celda y porosidad) y de la no linealidad de la cinética que describe la reacción.
- Valdés-Parada y col. [67]: los coeficientes de medio efectivo de difusión-reacción en medios porosos, dependen, en general, de la naturaleza y la magnitud de la velocidad de reacción.

5.2 Simulaciones numéricas directas para el problema de difusión y reacción

5.2.1 Problema microscópico

Para evaluar la metodología desarrollada en este trabajo, las simulaciones numéricas directas (DNS) del proceso de difusión y reacción se lleva a cabo en un medio poroso espacialmente periódico bidimensional \mathcal{V} , como se ilustra en la Figura 5.7-a. La longitud característica del medio poroso es $L = N\ell$. Esta región es generada por la celda unitaria representativa Ω , mostrada en la Figura 5.1-a, de longitud característica ℓ y de porosidad ε_γ .

Si se definen X y Y como las variables adimensionales de posición, dadas por

$$X = \frac{x}{L} \quad \text{y} \quad Y = \frac{y}{L} \quad (5.8)$$

entonces, el medio poroso macroscópico y homogéneo a considerar para la evaluación de la metodología está definido por $\mathcal{V} = \bigcup_{i=1}^{i=N} \Omega_i$, donde $\Omega_i = \left[(i-1) \frac{\ell}{L}, \frac{i\ell}{L} \right] \times \left[0, \frac{\ell}{L} \right]$ es la i -ésima celda del medio poroso macroscópico, cuya fase fluida es $\Omega_{\gamma,i} = \Omega_i - \Omega_{\kappa i}$ y $\Omega_{\kappa i}$ es la fase sólida para $i = 1, 2, \dots, N$.

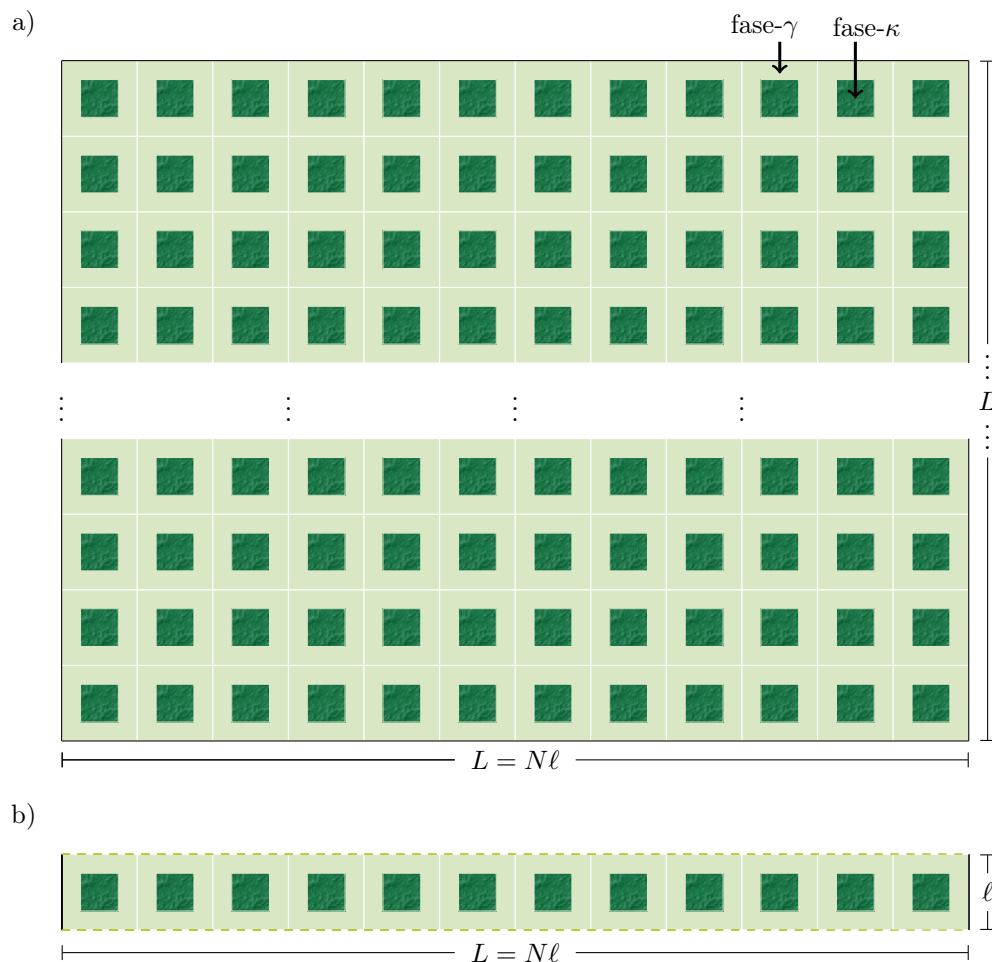


Figura 5.7: Medio poroso espacialmente periódico: a) región macroscópica y b) dominio representativo del medio poroso macroscópico.

Si además, se definen las siguientes variables adimensionales

$$\tau = \frac{t^*_{\langle c_{A\gamma} \rangle_\gamma} L^2}{\mathcal{D}_\gamma}; \quad X = \frac{x}{L}; \quad Y = \frac{y}{L}; \quad u = \frac{c_{A\gamma}}{c_0} \quad (5.9)$$

donde $u : [0, \infty) \times \Omega_\gamma \rightarrow [0, 1]$ es la concentración adimensional en la fase- γ de la especie reactiva A .

La ecuación diferencial del problema de difusión-reacción y su condición de frontera interfacial en su forma adimensional, considerando como válida la Suposición 1.3.1, resultan

entonces como sigue

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \nabla^2 u - R(u); \text{ en } \mathcal{V}_\gamma \quad (5.10a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla u = 0; \text{ en } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (5.10b)$$

Para los diferentes casos de estudio, en la Tabla 5.3 se presentan las expresiones de la velocidad de reacción adimensional en términos del módulo de Thiele macroscópico, ϕ_M .

Tabla 5.3: Velocidades de reacción adimensionales.

Cinética	Reacción química	ϕ_M^2	$R(u)$
Primer orden $R(c_{A\gamma}) = -kc_{A\gamma}$	$A \xrightarrow{k} B$	$\frac{kL^2}{\mathcal{D}_\gamma}$	$\phi_M^2 u$
Segundo orden $R(c_{A\gamma}) = -kc_{A\gamma}^2$	$2A \xrightarrow{k} B$	$\frac{kL^2}{\mathcal{D}_\gamma} c_0$	$\phi_M^2 u^2$
Michaelis-Menten $R(c_{S\gamma}) = \frac{V_{\max} c_{S\gamma}}{K_m + c_{S\gamma}}$	$E + S \rightleftharpoons ES$ $ES \rightleftharpoons E + P$	$\frac{V_{\max} L^2}{\mathcal{D}_\gamma c_0}$	$\frac{\phi_M^2 u}{\frac{K_m}{c_0} + u}$

Cabe mencionar que el módulo de Thiele macroscópico se relaciona con el Thiele microscópico de acuerdo a la siguiente expresión

$$\phi_M = N\phi \quad (5.11)$$

Las condiciones de frontera externas al problema de difusión-reacción son de tipo Dirichlet no homogéneas, $c_{A\gamma} = c_0$ en $x = 0, L$ y $y = 0, L$. En su forma adimensional, esta condición de frontera, tal y como se muestra en la Figura 5.8-a, resulta como sigue

$$u = 1, \quad X = 0, 1 \quad (5.12a)$$

$$u = 1, \quad Y = 0, 1 \quad (5.12b)$$

Para simplificar los cálculos computacionales y dada la simetría de los operadores de difusión y difusión-reacción, del medio poroso, y del campo de concentraciones adimensionales para una cinética lineal, de segundo orden y de Michaelis-Menten, ver Figura 5.9, el dominio de solución se puede reducir a un arreglo de cuadrados en línea como los mostrados en la misma figura.

De esta manera, las principales variaciones de la concentración se capturan al considerar únicamente un bloque horizontal de la región macroscópica conformado por $N/2$ celdas unitarias representativas, como el mostrado en la Figura 5.8-b. En este dominio de solución

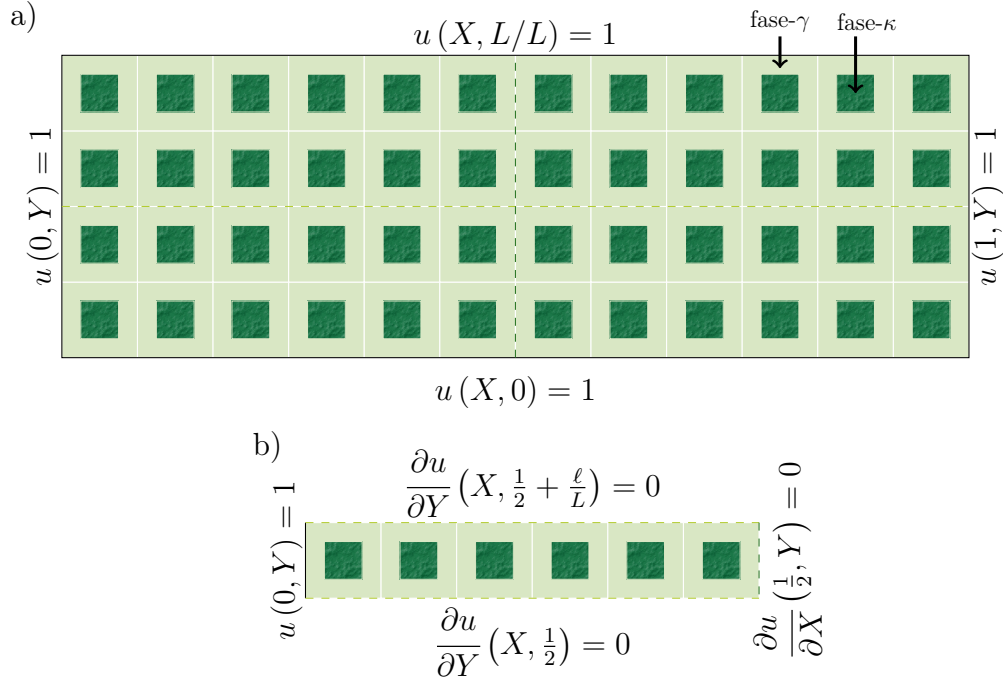


Figura 5.8: Dominio microscópico y condiciones a la frontera para el DNS del proceso de difusión-reacción: a) medio poroso macroscópico espacialmente periódico y simétrico y b) dominio de solución reducido a una banda de $N/2$ celdas.

reducido, las condiciones de frontera dadas por las ecs. 5.12a y 5.12b son reemplazadas por

$$u = 1, \quad X = 0, \quad Y \in \left(\frac{1}{2}, \frac{L}{2} + \frac{\ell}{L} \right) \quad (5.13a)$$

$$\frac{\partial u}{\partial X} = 0, \quad X = \frac{1}{2}, \quad Y \in \left(\frac{1}{2}, \frac{L}{2} + \frac{\ell}{L} \right) \quad (5.13b)$$

$$\frac{\partial u}{\partial Y} = 0, \quad Y = \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \frac{\ell}{L}, \quad X \in \left(1, \frac{1}{2} \right) \quad (5.13c)$$

El problema microscópico de difusión-reacción se resuelve usando el software de simulación de elemento finito COMSOL MULTIPHYSICS. El esquema numérico de solución empleado consiste en implementar un algoritmo de refinamiento de malleo adaptativo para asegurar que el campo de concentraciones sea independiente del tamaño de la malla.

5.2.2 Volumen representativo y concentración promedio discreta

El volumen representativo del medio poroso macroscópico espacialmente periódico, $V_{n,i} \subset \mathcal{V}$, es un subdominio de la región macroscópica conformado por $n < N/2$ celdas unitarias

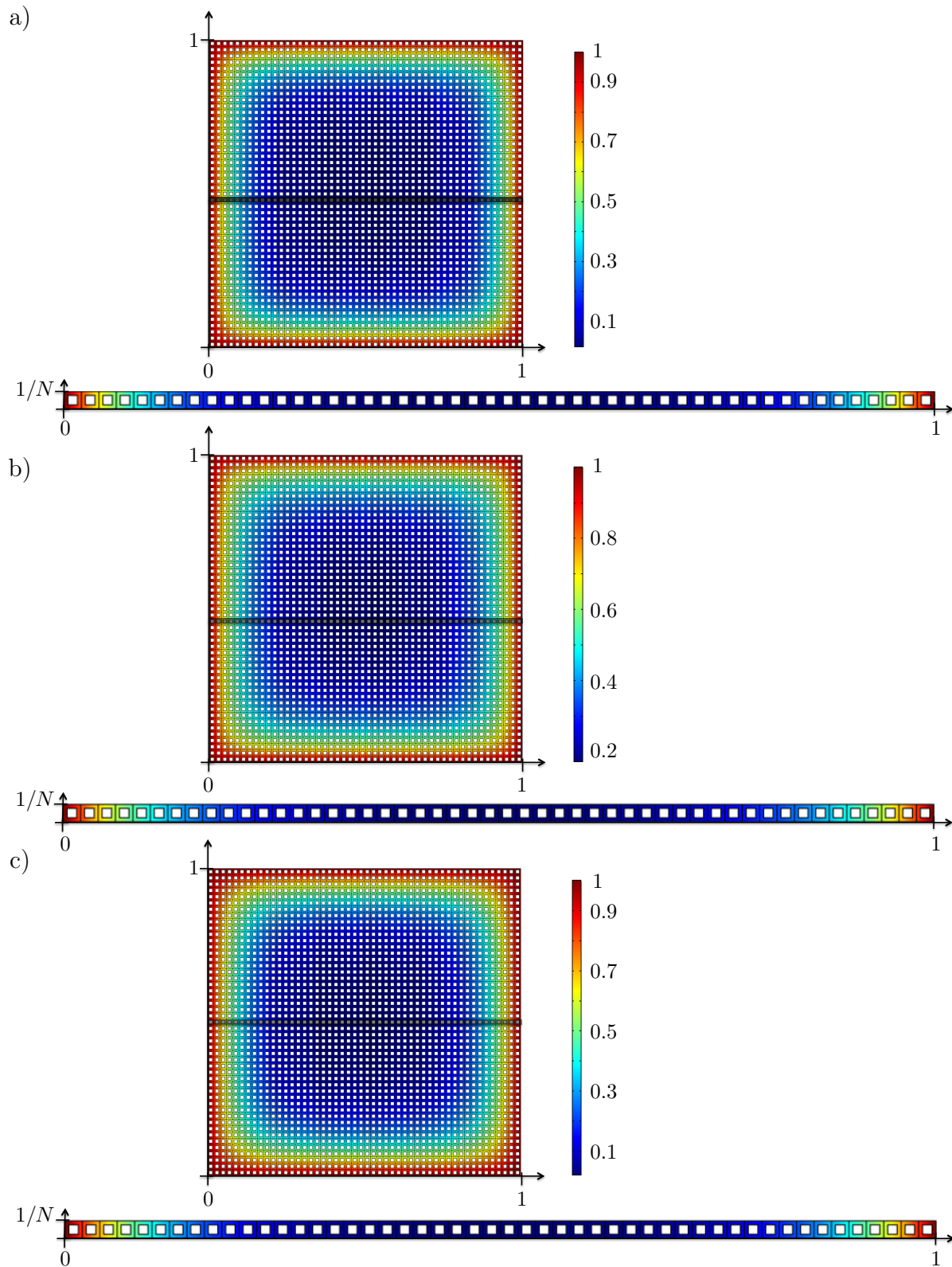


Figura 5.9: Campo de concentración adimensional obtenido de la DNS para $\varepsilon_\gamma = 0.7$, $\phi_M = 10$, $L = N\ell$ con $N = 50$, usando una cinética a) lineal, b) de segundo orden y c) de Michaelis-Menten con $k_{\max}/c_0=1$.

representativas y con centro en el punto $(X_i^*, Y_i^*) = \left(\frac{\ell}{L} \left(i - \frac{1}{2} \right), \frac{1}{2} + \frac{\ell}{2L} \right)$ para $i = 1, \dots, N/2$.

Este dominio está entonces definido por

$$V_{n,i} = \bigcup_{j=i-\lceil \frac{n}{2} \rceil}^{j=i+\lceil \frac{n}{2} \rceil} \Omega_j, \quad i = 1, \dots, N/2 \quad (5.14)$$

donde Ω_i es la i -ésima celda unitaria representativa y $\lceil \cdot \rceil$ representa la función máximo entero, que mapea cualquier número real a su más próximo entero superior. La fase fluida del volumen representativo corresponde al siguiente conjunto

$$V_{n\gamma,i} = \bigcup_{j=i-\lceil \frac{n}{2} \rceil}^{j=i+\lceil \frac{n}{2} \rceil} \Omega_j - \Omega_{\kappa i}, \quad i = 1, \dots, N/2 \quad (5.15)$$

Como el medio poroso es espacialmente periódico, entonces la porosidad de cada uno de los Volúmenes representativos es la misma que la de la región macroscópica. En la Figura 5.10, se presentan los Volúmenes representativos cuyos centros corresponden a los centros de las celdas representativas que conforman el medio poroso macroscópico.

Sí $n = 1$, los Volúmenes representativos corresponden a las celdas unitarias representativas del medio poroso.

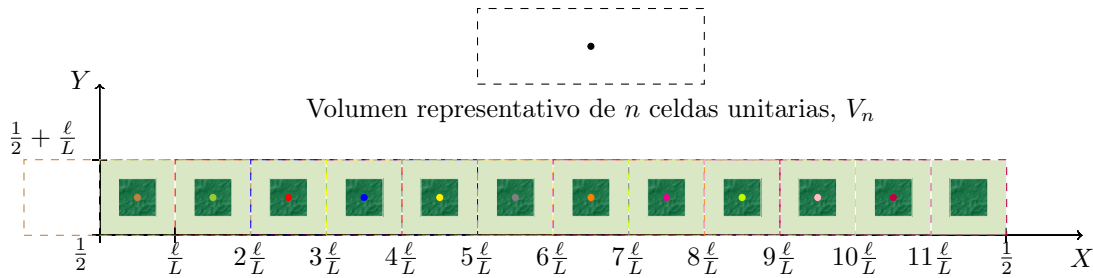


Figura 5.10: Volúmenes representativos sobre un medio poroso espacialmente periódico.

De la ec. (1.2), la discretización del promedio intrínseco de la concentración adimensional en el volumen representativo centrado en (X_i^*, Y_i^*) está dada por

$$\langle u \rangle_{n,i}^\gamma = \frac{1}{|V_{n\gamma,i}|} \int_{V_{n\gamma,i}} u dV = \frac{1}{|\Omega_\gamma|} \sum_{j=i-\lceil \frac{n}{2} \rceil}^{j=i+\lceil \frac{n}{2} \rceil} \int_{\Omega_{\gamma,j}} u dV, \quad \text{para } i = 1, \dots, N/2 \quad (5.16)$$

Una vez que el campo de la concentración microscópica es obtenido por simulación numérica directa, la concentración promedio, $\langle u \rangle^\gamma$, se calcula a partir de la ec. (5.16) mediante un barrido de la región macroscópica con el volumen representativo, tal y como se muestra en la Figura. 5.10. Para determinar los valores de $\langle u \rangle^\gamma$ en las fronteras externas de la región macroscópica, el campo u se extiende en el plano $X < 0$, imponiendo $u = 1$; y para $X > 1/2$ se toman los valores de u correspondientes a las celdas con centro en $1/2 - X$.

5.3 Modelo escalado

Para un medio poroso bidimensional de cuadrados en línea, ver Figura 5.10, el promedio intrínseco de la concentración es independiente de la coordenada Y , entonces el dominio del problema de difusión-reacción escalado es el intervalo $[0, N/2]$ de la componente X .

De acuerdo a la Proposición 4.2.1, el problema de balance de masa macroscópico para $\langle u \rangle^\gamma$ definido para $X \in [0, N/2]$ y con condiciones de frontera en correspondencia uno a uno con las del problema microscópico de difusión-reacción, está dado por:

$$\frac{d}{dX} \left(\frac{D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}(\langle u \rangle^\gamma)}{\mathcal{D}_\gamma} \frac{d\langle u \rangle^\gamma}{dX} \right) - R(\langle u \rangle^\gamma) = 0; \quad X \in (0, N/2) \quad (5.17a)$$

$$\langle u \rangle^\gamma = 1; \quad X = 0 \quad (5.17b)$$

$$\frac{d\langle u \rangle^\gamma}{dX} = 0; \quad X = N/2 \quad (5.17c)$$

Para los diferentes casos de estudio, en la Tabla 5.3 se presentan las expresiones de la velocidad de reacción adimensional en términos del módulo de Thiele macroscópico, ϕ_M .

Este problema de valores a la frontera no lineal en conjunto con el problema de cerradura lineal para b_R definido en una celda unitaria representativa y dado por la ec. (3.33), conforman un sistema de problemas de valores a la frontera acoplado mediante el coeficiente efectivo de difusión-reacción $D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}(\langle u \rangle^\gamma)$, definido en la ec. (4.16).

Este conjunto de ecuaciones para una porosidad, un módulo de Thiele macroscópico y una velocidad de reacción dados, se resuelven en el intervalo $[0, N/2]$ de la componente en X , con el coeficiente de medio efectivo definido tanto en la celda unitaria periódica como en la celda de Chang, siguiendo los pasos que se enlistan a continuación:

1. Coeficiente de medio efectivo definido en la celda unitaria periódica

- Resolver numéricamente el problema de cerradura para b_R en la celda unitaria periódica, en COMSOL MULTIPHYSICS, para un valor dado de concentración $\langle u \rangle^\gamma \in [0, 1]$ que está en correspondencia con el módulo de Thiele de la cerradura $\Phi = R'(\langle u \rangle^\gamma)$ y teniendo en cuenta que $\phi_M = N\phi$, ver Tabla 5.2.

- Obtener una relación entre el coeficiente de medio efectivo de difusión-reacción definido en la celda unitaria periódica, $D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}(\langle u \rangle^\gamma)$, con la concentración promedio $\langle u \rangle^\gamma \in [0, 1]$.
- Construir una función de interpolación que relacione el coeficiente de medio efectivo de difusión-reacción definido en la celda unitaria periódica, $D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}(\langle u \rangle^\gamma)$, con la concentración promedio $\langle u \rangle^\gamma \in [0, 1]$. En este trabajo, esta función se obtiene a partir del método de interpolación de splines cúbicos.
- Resolver numéricamente en COMSOL MULTIPHYSICS, el problema de difusión-reacción escalado, definido por la ec. (5.17), utilizando la función de interpolación obtenida en el paso anterior.

2. Coeficiente de medio efectivo definido en la celda unitaria de Chang

- Sustituir en la ec. (5.4b), la expresión del módulo de Thiele de la cerradura en función del módulo de Thiele macroscópico para la velocidad de reacción en cuestión, ver Tabla 5.2.
- Resolver numéricamente en COMSOL MULTIPHYSICS, el problema de difusión-reacción escalado, definido por la ec. (5.17), utilizando la expresión analítica del coeficiente efectivo de difusión-reacción obtenida en el paso anterior.

5.3.1 Comparación entre el modelo escalado y las simulaciones numéricas directas a escala del poro

En esta sección, el campo de concentración promedio obtenido del modelo escalado y del cálculo de los coeficientes efectivos de difusión-reacción definidos en celdas unitarias periódicas y de Chang, es comparado con aquel obtenido al promediar las concentraciones resultantes de las simulaciones numéricas a escala del poro.

Las comparaciones se realizan en medios porosos bidimensionales espacialmente periódicos de arreglos de cuadrados en línea de porosidad $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 ; para velocidades de reacción de primer orden, de segundo orden y de Michaelis-Menten; y módulos de Thiele macroscópicos $\phi_M = 1, 10$ y 50 . La evaluación del modelo se basa en el esquema presentado en la Figura 5.11, el cual consiste en:

1. Establecer la geometría de la celda 2D unitaria representativa, su porosidad, y el número de celdas que conforman el medio poroso espacialmente periódico. En este estudio se evalúan medios porosos conformados por $N = 50, 100$ y 200 celdas.
2. Determinar las concentraciones promedio mediante simulaciones numéricas directas.
 - (a) Resolver el problema microscópico de difusión reacción definido en la fase fluida de del medio poroso macroscópico establecido en el punto 1.



- (b) Establecer el número de celdas que conforman el volumen representativo. En este trabajo se consideran Volúmenes representativos de $n = 1, \dots, 6$ celdas.
 - (c) Calcular el promedio intrínseco de la concentración obtenida en el punto 2.a en el volumen representativo de n celdas unitarias.
3. Determinar las concentraciones promedio a partir del modelo escalado
- (a) Resolver el problema de cerradura para b_R definido en las celdas unitarias 2D periódicas y de Chang.
 - (b) Determinar una función de interpolación que relacione los coeficientes de medio efectivo (integral de área en función de b_R) con la concentración promedio.
 - (c) Resolver el problema escalado para cada uno de los coeficientes de medio efectivo.
4. Estimar la desviación de la concentración promedio obtenida del modelo escalado, $\langle u \rangle_i^\gamma$, con respecto a la obtenida de la simulación numérica a escala del poro, $\langle u \rangle_{n,i}^\gamma$, de acuerdo a

$$\text{error} = \frac{|\langle u \rangle_{n,i}^\gamma - \langle u \rangle_i^\gamma|}{\langle u \rangle_{n,i}^\gamma} \quad (5.18)$$

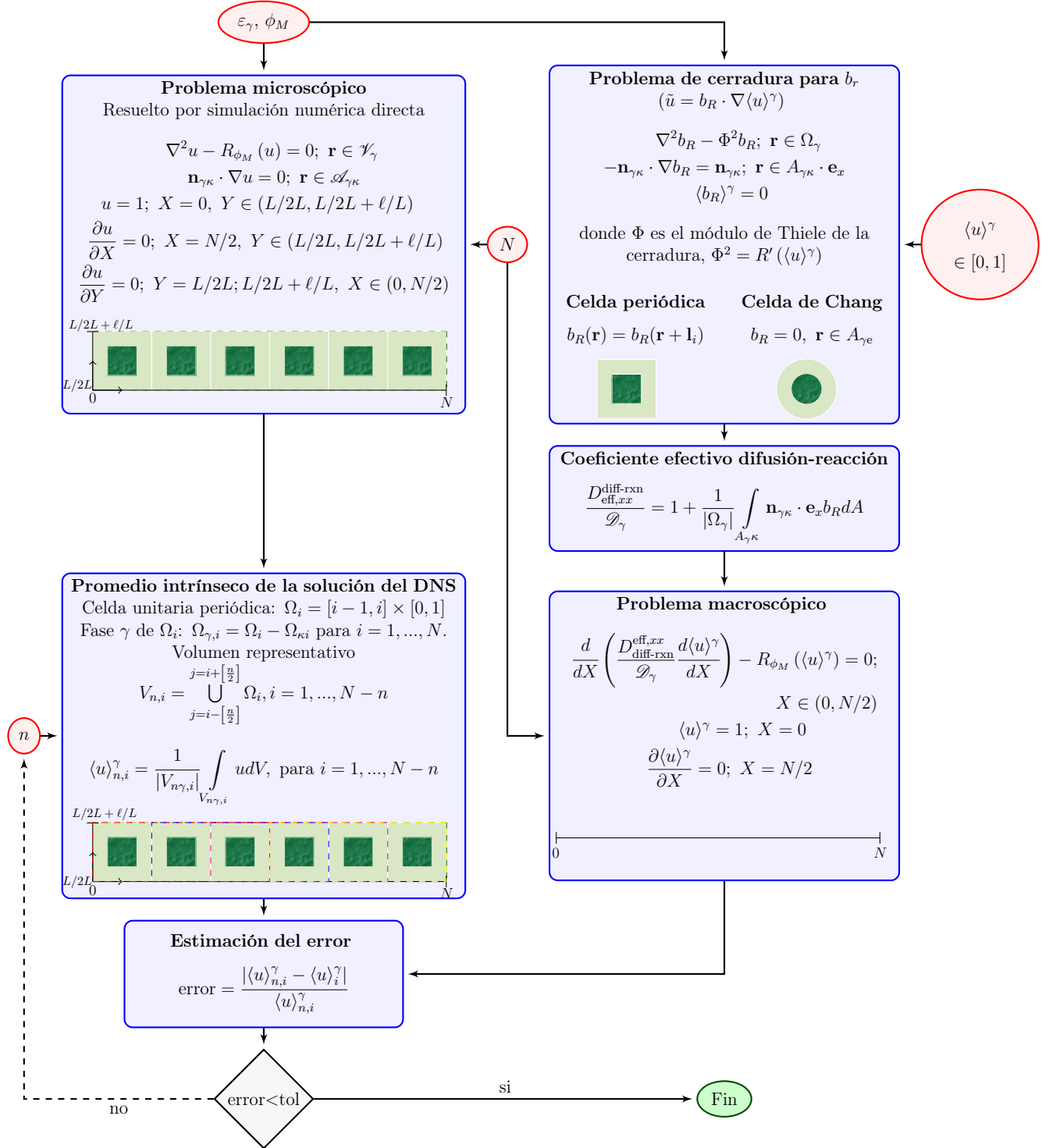


Figura 5.11: Esquema de evaluación del modelo escalado asociado al problema de cerradura cuasi-estacionario, local, periódico y lineal.

5.4 Perfiles de concentración obtenidos del DNS y del modelo escalado

En la Figura 5.12, se presentan los perfiles de concentración promedio adimensional en estado estacionario para cinéticas de primer orden, segundo orden y de Michaelis-Menten para $K_m/c_0 = 1$, obtenidos de simulaciones numéricas directas, tomando como volumen representativo la celda unitaria, y del modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada y una celda cilíndrica de Chang, para diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 , y diferentes módulos de Thiele macroscópicos, $\phi_M = 1, 2, 3, 5, 10$ y 100 . Si bien los perfiles de esta figura son obtenidos en un medio poroso de $N = 100$ celdas unitarias representativas, el comportamiento de estos es el mismo para cualquier otro valor de N . De esta figura se puede apreciar que:

- El perfil de la concentración promedio adimensional es afectado en mayor medida por la cinética que describe la reacción homogénea y en segundo término por la porosidad. Y aunque en esta figura no pueda apreciarse, también, es altamente dependiente de la relación ℓ/N , donde N es el número de celdas unitarias que conforman la región macroscópica.
- La concentración promedio adimensional para las tres cinéticas evaluadas presenta el comportamiento de una función par con respecto al eje de simetría del medio poroso $X = 1/2$. Es decir, la concentración promedio adimensional satisface que $\langle u \rangle^\gamma (1 - X) = \langle u \rangle^\gamma (X)$ para todo $X \in [0, 1]$.
- A primera vista, el modelo macroscópico para la celda periódica cuadrada y para la celda cilíndrica de Chang, están en buen acuerdo con las simulaciones numéricas directas a escala del poro, para todas las condiciones de estudio. Esto debido a que los perfiles de concentración promedio adimensional obtenidos de la simulación numérica directa de la concentración microscópico son indistinguibles de aquellos resultantes del uso del método del promedio volumétrico. Sin embargo, no es sino hasta que se obtienen las desviaciones, la concentración promedio adimensional obtenida del modelo promedio escalado con respecto a la obtenida de las simulaciones numéricas directas, que las discrepancias se vuelven evidentes.
- A pesar de las claras diferencias entre los resultados analíticos (celda cilíndrica de Chang) y numéricos (celda periódica cuadrada) de las predicciones del coeficiente efectivo de difusión-reacción, ver Figura 5.4, no se observan diferencias plausibles entre los perfiles de concentración promedio adimensional obtenidos de las simulaciones a escala de poro y del modelo escalado. Esto se atribuye a que un valor del módulo de Thiele macroscópico corresponde a N veces el valor del módulo de Thiele microscópico. De esta manera, las diferencias entre las predicciones analíticas y numéricas del coeficiente

efectivo de difusión-reacción no son significativas para las geometrías simples adoptadas en este trabajo, tanto para la celda unitaria como para el dominio de solución en las simulaciones a escala del poro.

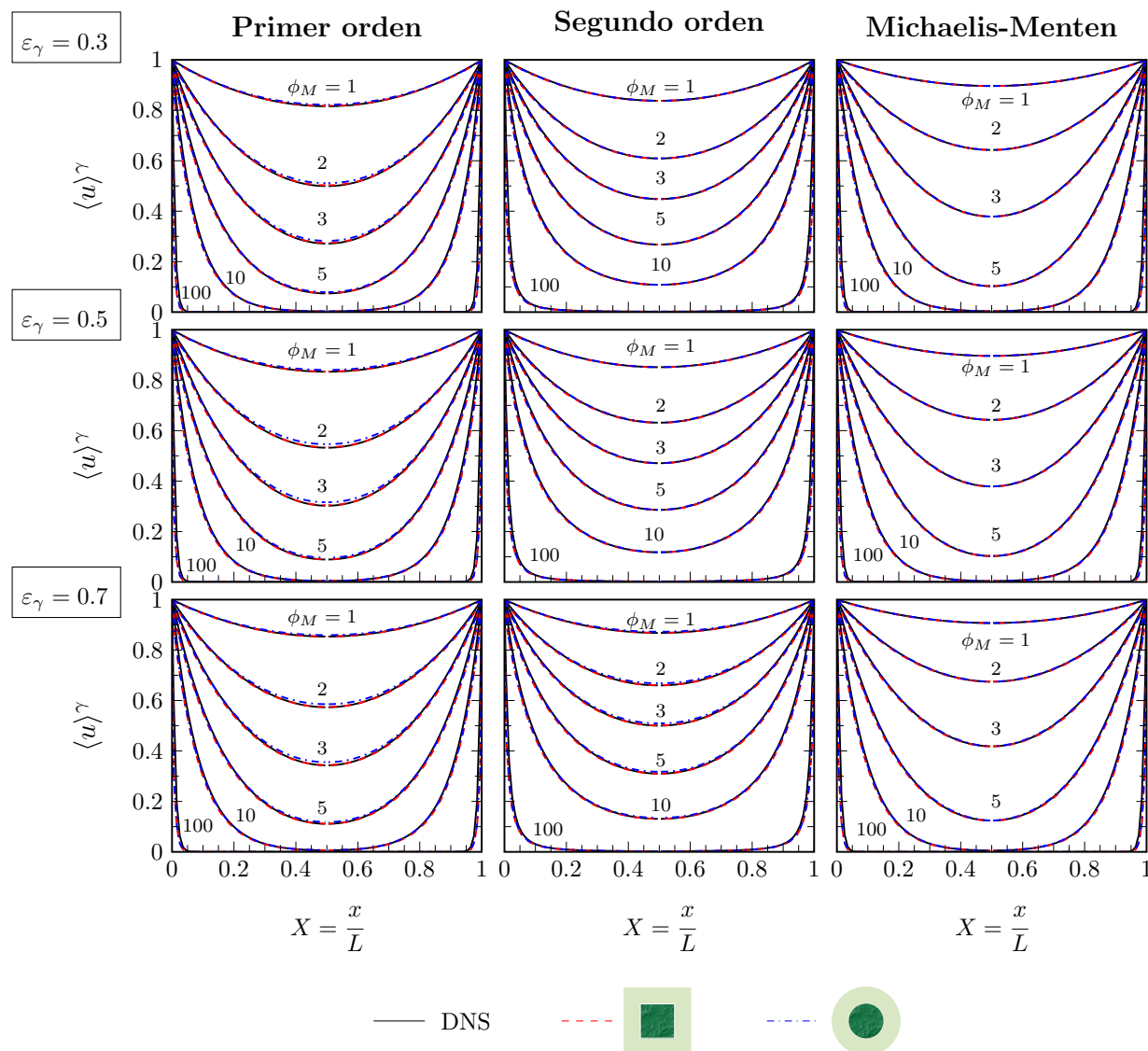


Figura 5.12: Perfiles de concentración promedio adimensional para cinéticas de primer orden, segundo orden y de Michaelis-Menten para $K_m/c_0 = 1$, obtenidos del DNS y de modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada y una celda cilíndrica de Chang, para diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 , y diferentes módulos de Thiele macroscópicos, $\phi_M = 1, 2, 3, 5, 10$ y 100 .

- Para módulos de Thiele macroscópicos grandes, por ejemplo 100 , los cambios más importantes en la concentración ocurren en una zona muy cercana a las fronteras de

entradas de la región macroscópica. Es decir, la especie A se agota en distancias muy cercanas a dicha frontera.

5.4.1 Influencia de la porosidad en los perfiles de concentración promedio adimensional

Dada la paridad del campo de concentración promedio adimensional, apreciable en la Figura 5.12, la Figura 5.13 presenta los perfiles de concentración promedio adimensional para cualquier $X \in [0, 1/2]$, obtenidos de la simulación numérica a escala de poro de la concentración microscópica, para una cinética lineal, en un arreglo de $N = 100$ celdas periódicas cuadradas; así como de aquellas obtenidas del modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada y una celda cilíndrica de Chang, para diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 , y diferentes módulos de Thiele macroscópicos, $\phi_M = 1, 2, 5$ y 10 .

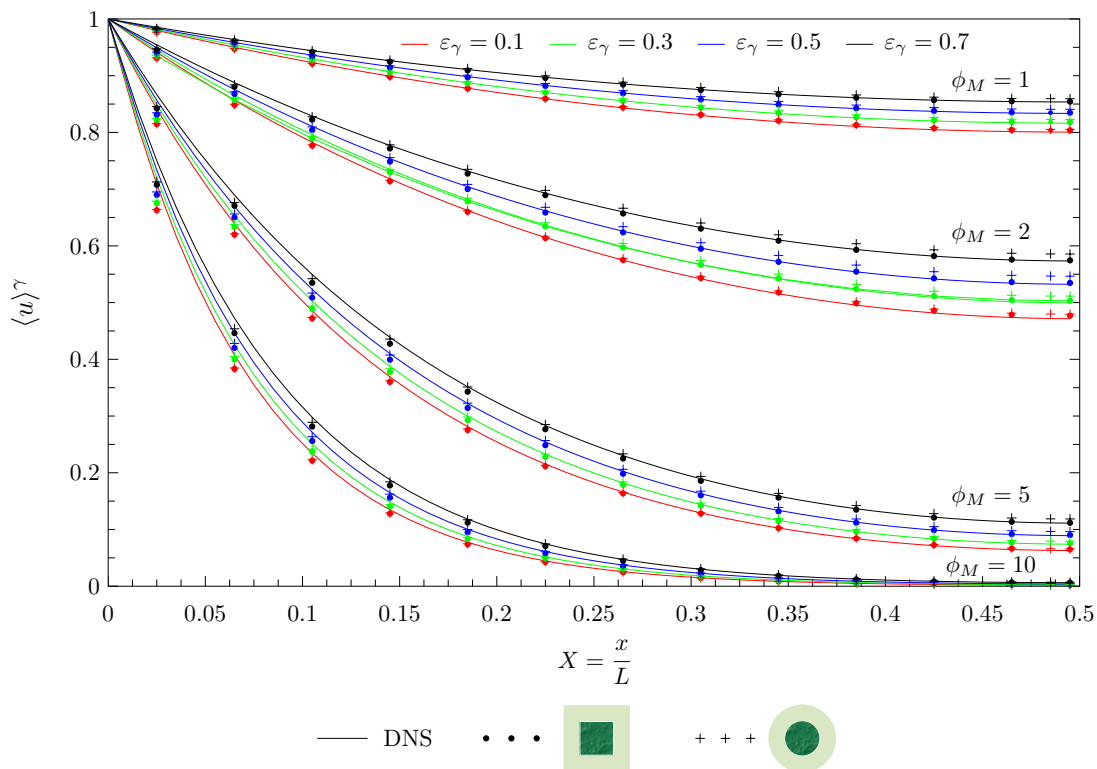


Figura 5.13: Perfil de concentración promedio adimensional para una cinética de primer orden obtenido del DNS definido en un arreglo de $N = 50$ cuadrados en línea, y del modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada y una celda cilíndrica de Chang, para diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 , y diferentes módulos de Thiele macroscópicos, $\phi_M = 1, 2, 5$ y 10 .

De esta figura se puede observar que para un módulo de Thiele dado, la concentración prome-



dio adimensional obtenida de simulaciones numéricas directas es creciente con el aumento de la porosidad de la celda unitaria representativa. Este comportamiento es:

- Reproducido por el campo de concentración obtenido del modelo escalado usando tanto la celda unitaria periódica y cuadrada; como la celda cilíndrica de Chang.
- Heredado de la tendencia de $\varepsilon_\gamma D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}$ con la porosidad, ver Figura 5.6.
- Análogo al obtenido para la cinética de segundo orden y de Michaelis-Menten.

A medida que la porosidad disminuye, la fracción de la fase fluida del medio poroso también disminuye, este hecho favorece la reacción de la especie A sobre su difusión. Consecuentemente, para módulos de Thiele altos la especie A se agota en distancias más cercanas a las fronteras de entradas del medio poroso para porosidades bajas.

5.4.2 Influencia de la velocidad de reacción en la concentración promedio adimensional

En la Figura 5.14 se muestran los perfiles de concentración promedio adimensional obtenidos de simulaciones numéricas directa en un arreglo de $N = 400$ cuadrados en línea, y del modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada y una celda cilíndrica de Chang de porosidad $\varepsilon_\gamma = 0.3$, para cinéticas de primer orden, segundo orden y Michaelis-Menten para $K_m/c_0 = 1$, y diferentes módulos de Thiele macroscópicos, $\phi_M = 2, 5$ y 100 . A partir de esta figura se realizan las siguientes observaciones:

- Para cualquier valor de módulo de Thiele macroscópico, los efectos del transporte reactivo para la cinética de primer orden son más dominantes, es decir, la especie A se consume más rápido, que para la cinética de segundo orden y la de Michaelis-Menten con $K_m/c_0 = 1$.
- Para módulos de Thiele macroscópicos menores a tres aproximadamente, la especie A se consume más rápido con la cinética de segundo orden que con la de Michaelis-Menten, mientras que para módulos de Thiele macroscópicos mayores a 3 ese comportamiento se invierte.
- Conforme el módulo de Thiele macroscópico aumenta el perfil de concentración promedio adimensional obtenido de la cinética de Michaelis-Menten, para $K_m/c_0 = 1$, tiende a acercarse al de la cinética de primer orden.

Los cambios más importantes en la concentración promedio adimensional, obtenida de las tres cinéticas evaluadas en este trabajo, ocurren en una zona que se va reduciendo al aumentar el módulo de Thiele macroscópico. Sin embargo, de las observaciones arriba mencionadas, esta zona de cambios importantes de la concentración promedio adimensional es también

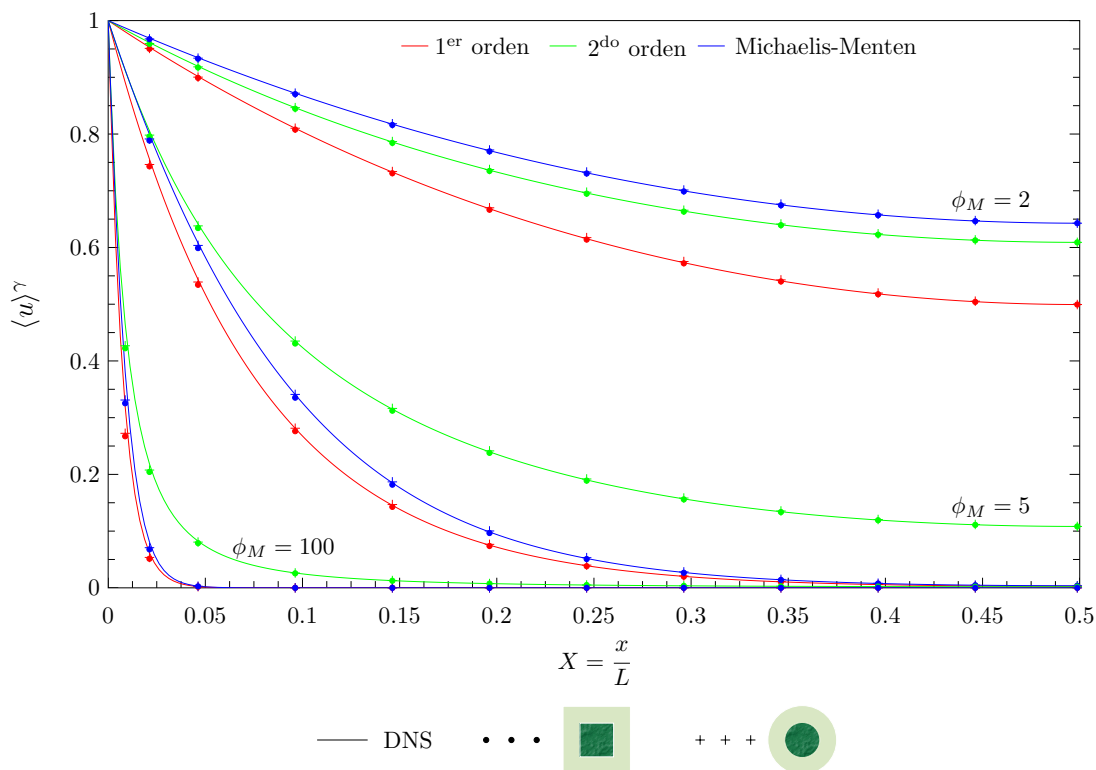


Figura 5.14: Perfiles de concentración promedio adimensional obtenidos del DNS en un arreglo de $N = 400$ cuadrados en línea, y del modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada y una celda cilíndrica de Chang de porosidad $\varepsilon_\gamma = 0.3$, para cinéticas de primer orden, segundo orden y Michaelis-Menten para $K_m/c_0 = 1$, y diferentes módulos de Thiele macroscópicos, $\phi_M = 2$, 5 y 100.

influenciada por la velocidad de reacción, de tal modo que, para un mismo módulo de Thiele macroscópico grande (por ejemplo $\phi_M = 100$) es más reducida para la cinética de primer orden o Michaelis-Menten que para la de segundo orden.

5.5 Zona de cambios importantes de la concentración promedio adimensional

En la Figura 5.15 se presenta el estimado de la longitud característica adimensional asociada a la zona de cambios importantes de la concentración promedio adimensional, L_c/L , en función del módulo de Thiele macroscópico; para cinéticas de primer y segundo orden; para diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 ; y diferentes números de celdas que conforman el medio poroso macroscópico, $N = 200, 400, 600$ y 800 . Este estimado es obtenido a partir de simulaciones numéricas directas a escala del poro de la concentración microscópica adimen-

sional, suponiendo que los cambios importantes, para un módulo de Thiele macroscópico dado, ocurren cuando la tasa de variación de la concentración promedio adimensional es menor que 10^{-3} . Si esta restricción es más estricta, entonces la longitud característica se extiende para cualquier valor de módulo de Thiele macroscópico. De la simetría del perfil de concentración promedio adimensional, esta misma restricción se satisface para $1 - L_c/L$. Es importante destacar que esta restricción para módulos de Thiele macroscópicos bajos, conduce a longitudes características cercanas a $1/2$, debido a que la difusión domina el proceso de transporte.

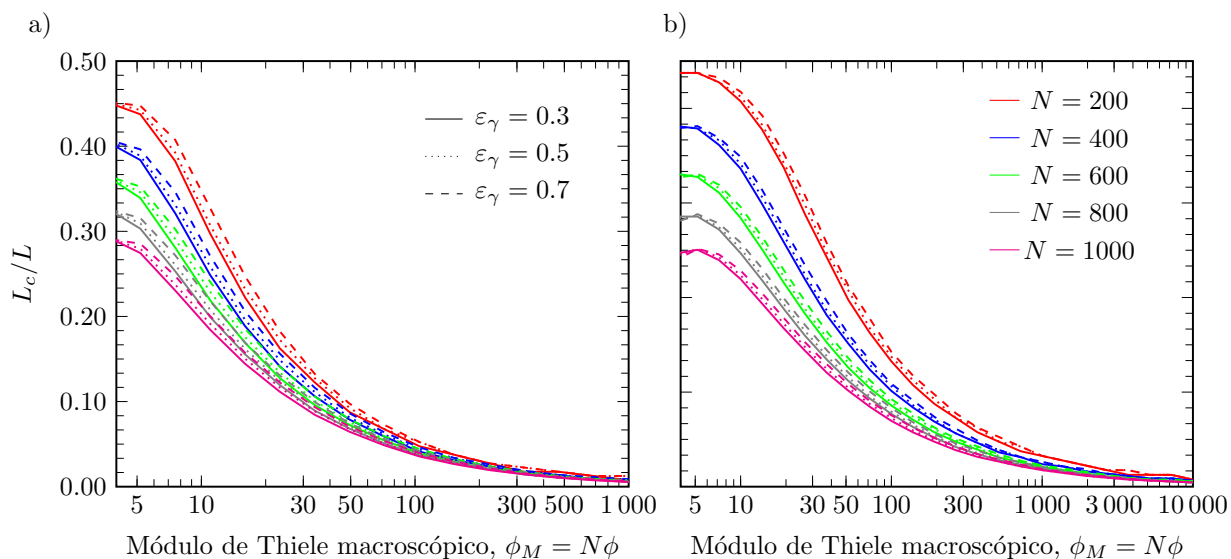


Figura 5.15: Longitud característica adimensional asociada a la zona de cambios importantes de la concentración promedio adimensional, L_c/L , en función del módulo de Thiele macroscópico para diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 y diferentes números de celdas que conforman el medio poroso macroscópico, $N = 200, 400, 600, 800$ y $1\,000$, para a) cinéticas de primer y b) segundo orden.

Esta figura muestra que la longitud característica adimensional asociada a la zona de cambios importantes de la concentración promedio adimensional, L_c/L , es creciente con la porosidad y decreciente con el módulo de Thiele macroscópico. Además, confirma lo mencionado en la sección anterior, la longitud característica adimensional de los cambios importantes de la concentración promedio adimensional es menor para la cinética de segundo orden en comparación con la de primer orden.

El perfil de la longitud característica adimensional asociada a la zona de cambios importantes de la concentración promedio adimensional presenta cuatro cambios de pendiente con respecto a ϕ_M , lo que permite reconocer cuatro zonas tanto para la cinética de primer orden como para la de segundo orden.



- Zona en la que la difusión molecular domina en la propagación de la especie A en la fase fluida del medio poroso ($\phi_M \ll 1$). En esta zona, la porosidad tienen poca influencia sobre la estimación de dicha longitud, mientras que, el número de celdas que conforman el medio poroso macroscópico influencia fuertemente el estimado de la longitud característica de los cambios importantes de la concentración.
- Zona en la que la difusión molecular y la reacción química tienen la misma importancia. En esta zona, la porosidad y el número de celdas cobran importancia en la estimación de la longitud de cambios importantes de la concentración. La porosidad tiene mayor influencia en la cinética de segundo orden que en la de primer orden. En esta zona, la microestructura del medio poroso resulta entonces relevante en la estimación de dicha longitud a través de la relación $\frac{\ell_\gamma}{\varepsilon_\gamma L} = \frac{1}{2N}$. Para la cinética de primer orden, esta zona está comprendida por $5 < \phi_M < 30$ aproximadamente, ver Figura 5.15-a; mientras que, para la reacción de segundo orden, esta zona se prolonga de $\phi_M = 5$ hasta $\phi_M = 100$ aproximadamente, ver Figura 5.15-b.
- Zona en la que la reacción comienza a dominar el proceso de transporte de la especie A en la fase fluida del medio poroso ($\phi_M > 30$ para la cinética de primer orden y $\phi_M > 100$ para la cinética de segundo orden). En esta zona, el número de celdas que conforman el medio poroso macroscópico impacta el estimado de la longitud característica adimensional de los cambios de la concentración adimensional. A medida que, el valor de N aumenta, los perfiles de dicha longitud característica, para una misma porosidad, tienden a sobreponerse.
- Zona en la que la reacción es el modo de transporte dominante ($\phi_M \gg 1$). En esta zona la porosidad tienen poca influencia sobre el perfil de la longitud característica de los cambios importantes de la concentración, el cual presenta un comportamiento asintótico a cero para cualquier valor de N . Al comparar las Figuras 5.15-a y b, es notable que la cinética de segundo orden retarda la entrada a esta zona en comparación con la de primer orden. En esta zona, el valor de N presenta poca influencia sobre la estimación de dicha longitud. Sin embargo, el orden de magnitud de esta longitud puede ser el mismo, o inclusive menor, que el de la longitud característica de la celda ($\frac{\ell}{L} = \frac{1}{N}$). Este hecho puede conducir a que la restricción en la que se sustenta la localización del escalamiento del proceso de difusión-reacción no sea satisfecha, $\ell \ll \min(L_c, L_{c1})$. Esto puede apreciarse con mayor detalle en la Figura 5.16, la cual muestra el perfil de la relación ℓ/L_c en función del módulo de Thiele macroscópico para diferentes porosidades y diferentes valores de N .

Los perfiles de la relación ℓ/L_c mostrados en la Figura 5.16, obtenidos de simulaciones directas a escala de poro de la concentración microscópica, presentan un comportamiento

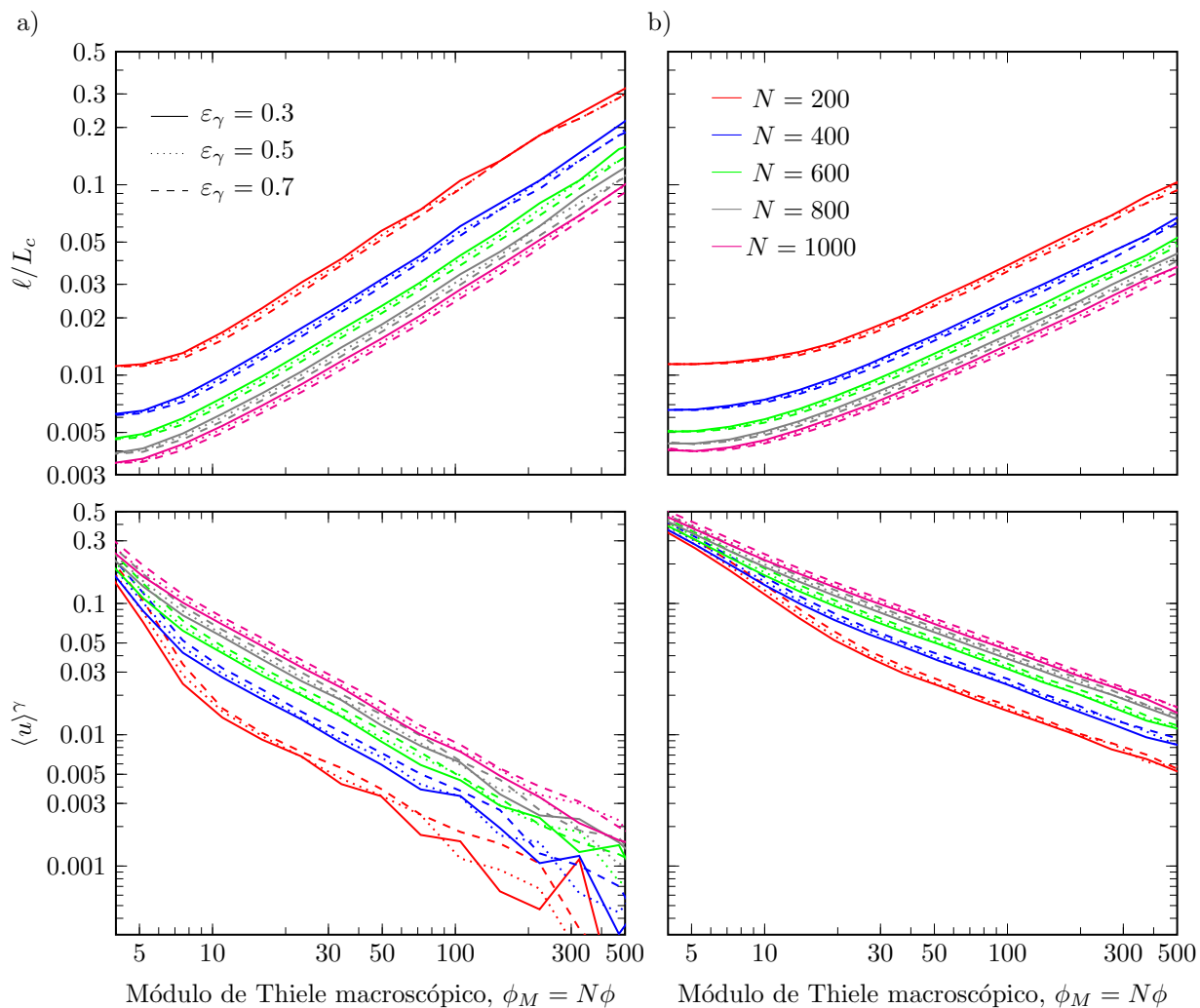


Figura 5.16: Perfiles de la relación ℓ/L_c y de la concentración promedio adimensional asociados a la zona de cambios importantes de la concentración promedio adimensional en función del módulo de Thiele macroscópico para diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 ; y diferentes números de celdas que conforman el medio poroso macroscópico, $N = 200, 400, 600, 800$ y $1\,000$; para cinéticas de a) primer y b) segundo orden;

potencial con el módulo de Thiele macroscópico tanto para la cinética de primer orden como para la de segundo orden, y son reproducidos por la siguiente expresión

$$\frac{\ell}{L_c} = A_c \phi_M^{m_c} \quad (5.19)$$

donde A_c y m_c son los parámetros de ajuste, cuyos valores se presentan en la Tabla 5.4 para diferentes porosidades usando un arreglo 2D de cuadrados en línea para cinéticas de primer

y segundo orden. En todos los casos el factor de correlación es mayor que 0.99. A partir de

Tabla 5.4: Valores de los coeficientes de la mejor aproximación potencial de la relación de escalas ℓ/L_c para una cinética de primer y segundo orden en función del módulo de Thiele macroscópico, $\ell/L_c = A_c \phi_M^{m_c}$, obtenida a partir de simulaciones a escala del poro.

Cinética de primer orden									
N	$\varepsilon_\gamma = 0.3$			$\varepsilon_\gamma = 0.5$			$\varepsilon_\gamma = 0.7$		
	m_c	A_c	R^2	m_c	A_c	R^2	m_c	A_c	R^2
200	0.7882	0.9706	0.9964	0.7495	0.9711	0.9953	0.7640	0.9706	0.9948
400	0.8031	0.9838	0.9984	0.7811	0.9838	0.9974	0.7750	0.9838	0.9990
600	0.7910	0.9887	0.9983	0.7730	0.9887	0.9990	0.7910	0.9887	0.9983
800	0.7832	0.9913	0.9982	0.7688	0.9913	0.9984	0.7650	0.9913	0.9986
1000	0.7716	0.9929	0.9979	0.7721	0.9929	0.9971	0.7720	0.9929	0.9979
Cinética de segundo orden									
N	$\varepsilon_\gamma = 0.3$			$\varepsilon_\gamma = 0.5$			$\varepsilon_\gamma = 0.7$		
	m_c	A_c	R^2	m_c	A_c	R^2	m_c	A_c	R^2
200	0.7882	0.9706	0.9964	0.7495	0.9711	0.9953	0.7640	0.9706	0.9948
400	0.8031	0.9838	0.9984	0.7811	0.9838	0.9974	0.7750	0.9838	0.9990
600	0.7910	0.9887	0.9983	0.7730	0.9887	0.9990	0.7910	0.9887	0.9983
800	0.7832	0.9913	0.9982	0.7688	0.9913	0.9984	0.7650	0.9913	0.9986
1000	0.7716	0.9929	0.9979	0.7721	0.9929	0.9971	0.7720	0.9929	0.9979

la ec. (5.22), es posible estimar el orden de magnitud de la relación ℓ_γ/L_c , identificando que para un arreglo de N cuadrados en línea de porosidad ε_γ , ℓ y ℓ_γ están relacionadas mediante la siguiente expresión

$$\frac{\ell_\gamma}{L_c} = \frac{\varepsilon_\gamma}{2} \left(\frac{\ell}{L_c} \right) \quad (5.20)$$

Esta relación de longitudes características es relevante debido a que está involucrada la restricción de longitudes de escala $\ell_\gamma/L_c \ll 1 + \Phi^2 (\langle u \rangle^\gamma)$. El modelo escalado de medio efectivo de difusión-reacción obtenido en este trabajo a partir del uso del método del promedio volumétrico, es válido siempre que se cumpla dicha restricción. El módulo de Thiele de cerradura es función de la concentración adimensional promedio para cinéticas diferentes a la de orden cero y a la de primer orden. En la Figura 5.4 se presentan los perfiles de $\langle u \rangle^\gamma$ correspondientes a la posición $X = L_c/L$, para diferentes porosidades y módulos de Thiele macroscópicos. En la zona de cambios importantes de la concentración que ocurren cuando la tasa de variación de la concentración promedio adimensional es menor que 10^{-3} , para una porosidad y un módulo de Thiele macroscópico dados, la concentración pasa de 1 al valor de la concentración del perfil correspondiente de la Figura 5.4. Estos valores de concentración

son valiosos debido a que pueden ser utilizados como valores característicos para estimar el módulo de Thiele de cerradura.

5.6 Distancia de agotamiento de la especie A para una velocidad de reacción de primer orden

En la Figura 5.17-a se presenta el perfil de la distancia de agotamiento de la especie A en función del módulo de Thiele macroscópico para una reacción de primer orden en un arreglo conformado por N cuadrados en línea, en función del módulo de Thiele macroscópico, para diferentes valores de N y diferentes porosidades $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 . Esta longitud característica se obtiene de las simulaciones numéricas directas de la concentración adimensional microscópica, tomando como volumen promediante el volumen celular.

La distancia de agotamiento para un módulo de Thiele macroscópico y una porosidad dados, es la posición para la cual se satisface la restricción $\langle u \rangle^\gamma < 10^{-15}$. Dicha restricción se satisface para $\phi_M > 50$.

Es importante remarcar que para el caso de la cinética de Michaelis-Menten, se tiene que

$$\lim_{\langle u \rangle^\gamma \rightarrow 0} \frac{\phi_M^2 \langle u \rangle^\gamma}{k_m/c_0 + \langle u \rangle^\gamma} = \frac{c_0}{k_m} \lim_{\langle u \rangle^\gamma \rightarrow 0} \phi_M^2 \langle u \rangle^\gamma \quad (5.21)$$

entonces para un módulo de Thiele macroscópico y una porosidad dada, la distancia de agotamiento correspondiente esta cinética es la misma que la distancia de agotamiento para la cinética lineal afectada por el factor c_0/k_m , hecho que fue comprobado numéricamente. Sin embargo, para la cinética de segundo orden, no es posible determinar una posición para la cual se cumpla la restricción $\langle u \rangle^\gamma < 10^{-15}$, debido a que la reacción de segundo orden es mucho más lenta que la de primer orden para cualquier combinación de ϕ_M y ε_γ .

La Figura 5.17-a muestra que el número de celdas que conforman el medio poroso macroscópico tiene poca influencia en la estimación de la distancia de agotamiento adimensional para los valores de porosidad evaluados. Los perfiles del producto $\phi_M \ell_a/L$ en función del módulo de Thiele macroscópico presentan un comportamiento casi-constante para los diferentes valores de N evaluados a las diferentes porosidades. De esta manera, como regla de dedo, se puede estimar la distancia de agotamiento de acuerdo a $\ell_a/L = 26.71/\phi_M$ para $\varepsilon_\gamma = 0.3$, $\ell_a/L = 28.32/\phi_M$ para $\varepsilon_\gamma = 0.5$ y $\varepsilon_\gamma = 0.3$, $\ell_a/L = 30.36/\phi_M$ para $\varepsilon_\gamma = 0.7$.

La Figura 5.17-b muestra una notable influencia tanto de ε_γ como de N en los perfiles de la relación ℓ_a/ℓ . Estos perfiles indican el número de celda en la cual ocurre el agotamiento de la especie A . De estos se observa que para módulos de Thiele macroscópicos cercanos a 5,

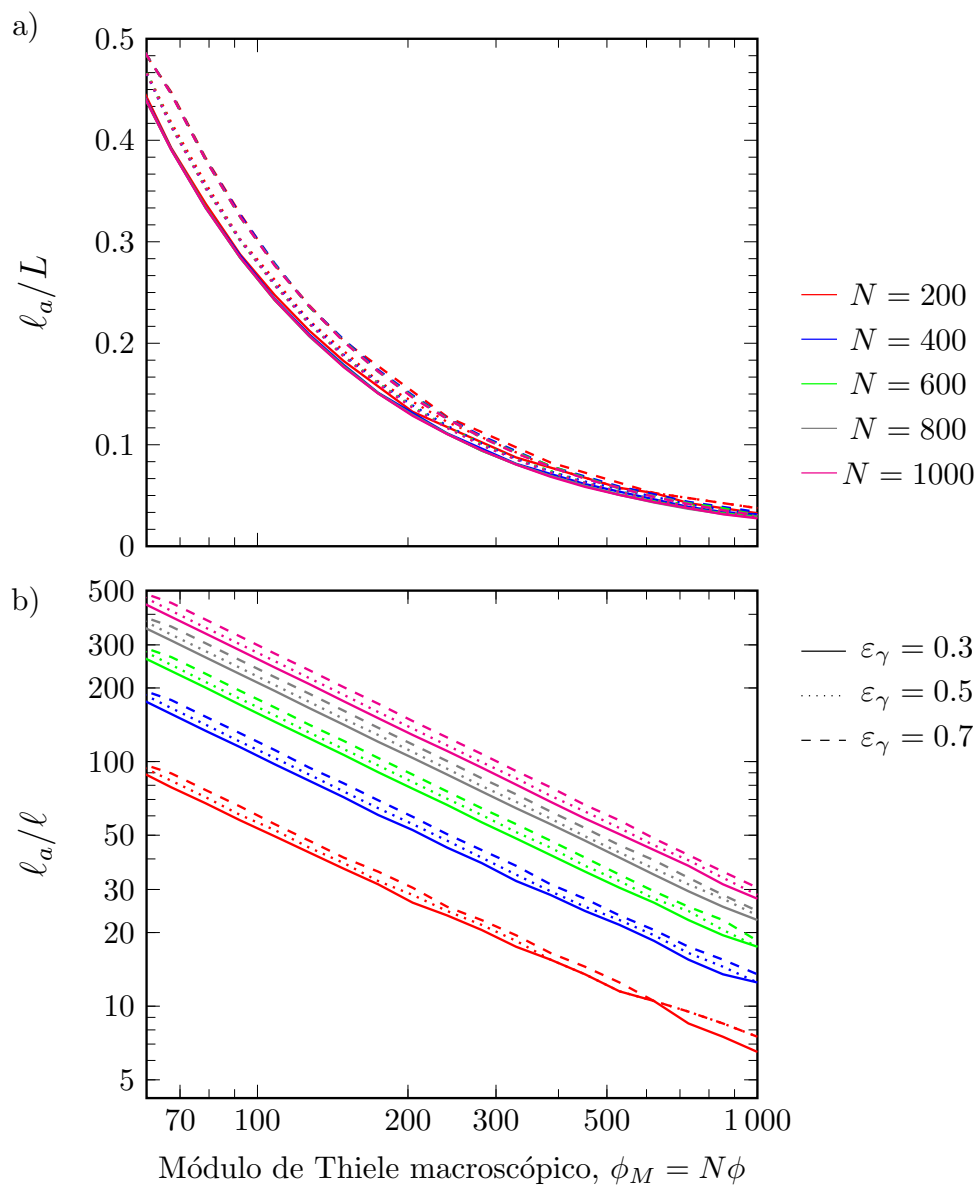


Figura 5.17: a) Distancia de agotamiento adimensional ℓ_a/L y b) relación ℓ_a/ℓ en función del módulo de Thiele macroscópico, obtenida por simulación numérica directa en un arreglo conformado por $N = 200, 400, 600, 800$ y $1\,000$ cuadrados en línea para una reacción de primer orden y diferentes porosidades $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 .

la especie se comienza a agotar en el centro del medio poroso, mientras que conforme este parámetro aumenta, el agotamiento ocurre en celdas próximas a la celda de entrada de A . Dichos perfiles presentan un comportamiento potencial con el módulo de Thiele macroscópico

Tabla 5.5: Valores de los coeficientes de la mejor aproximación potencial de la relación ℓ_a/ℓ para una cinética de primer orden en función del módulo de Thiele macroscópico, $\ell_a/\ell = A_a\phi_M^{Nm_a}$, obtenida a partir de simulaciones a escala del poro.

N	$\varepsilon_\gamma = 0.3$			$\varepsilon_\gamma = 0.5$			$\varepsilon_\gamma = 0.7$		
	m_a	A_a	R^2	m_a	A_a	R^2	m_a	A_a	R^2
200	-0.9345	1.0423	0.9992	-0.9543	1.0431	1.0000	-0.9518	1.0433	0.9999
400	-0.9564	1.0229	0.9992	-0.9628	1.0231	0.9999	-0.963	1.0233	0.9999
600	-0.9763	1.0161	0.9997	-0.9816	1.0162	0.9999	-0.9809	1.0163	0.9998
800	-0.9841	1.0124	0.9999	-0.9854	1.0125	0.9996	-0.9885	1.0126	0.9996
1000	-0.9868	1.0102	0.9999	-0.9907	1.0102	0.9996	-0.9885	1.0103	0.9995

y pueden ser reproducidos por la siguiente expresión,

$$\frac{\ell_a}{\ell} = A_a\phi_M^{Nm_a} \quad (5.22)$$

donde A_a y m_a son los parámetros de ajuste, cuyos valores se presentan en la Tabla 5.5 para diferentes porosidades usando arreglos 2D de N cuadrados en línea. En todos los casos el factor de correlación es mayor que 0.999.

Para módulos de Thiele macroscópicos altos y valores de N bajos, la distancia de agotamiento puede resultar ser menor que la longitud de la celda unitaria, $\ell_a < \ell = L/N$, además de que ℓ y L_c tienden a tener el mismo orden de magnitud, como puede apreciarse en la Figura 5.16. En estos casos, como se verá más adelante, la predicción de la concentración promedio adimensional a partir del modelo escalado desarrollado en este trabajo conduce a errores mayores al 100 %, y por lo tanto es necesario utilizar un enfoque de modelado híbrido según lo sugerido por Battiato y col. [8].

5.7 Evaluación del desempeño del modelo escalado

La evaluación del desempeño del modelo se lleva a cabo siguiendo lo expuesto en la Sección 5.3.1 y se basa en la estimación del error relativo, determinado a partir de la ec. (5.18). En las Figuras 5.18 y 5.18 se presentan los porcentajes de error relativo, con respecto a la concentración resultante de simulaciones numéricas a escala del poro para el volumen celular, de aquellas obtenidas del modelo escalado usando los coeficientes efectivos de difusión-reacción definidos en celda unitaria periódica y en la de Chang respectivamente. Los perfiles de los errores relativos de estas figuras son los asociados a los perfiles de concentración de la Figura 5.12.

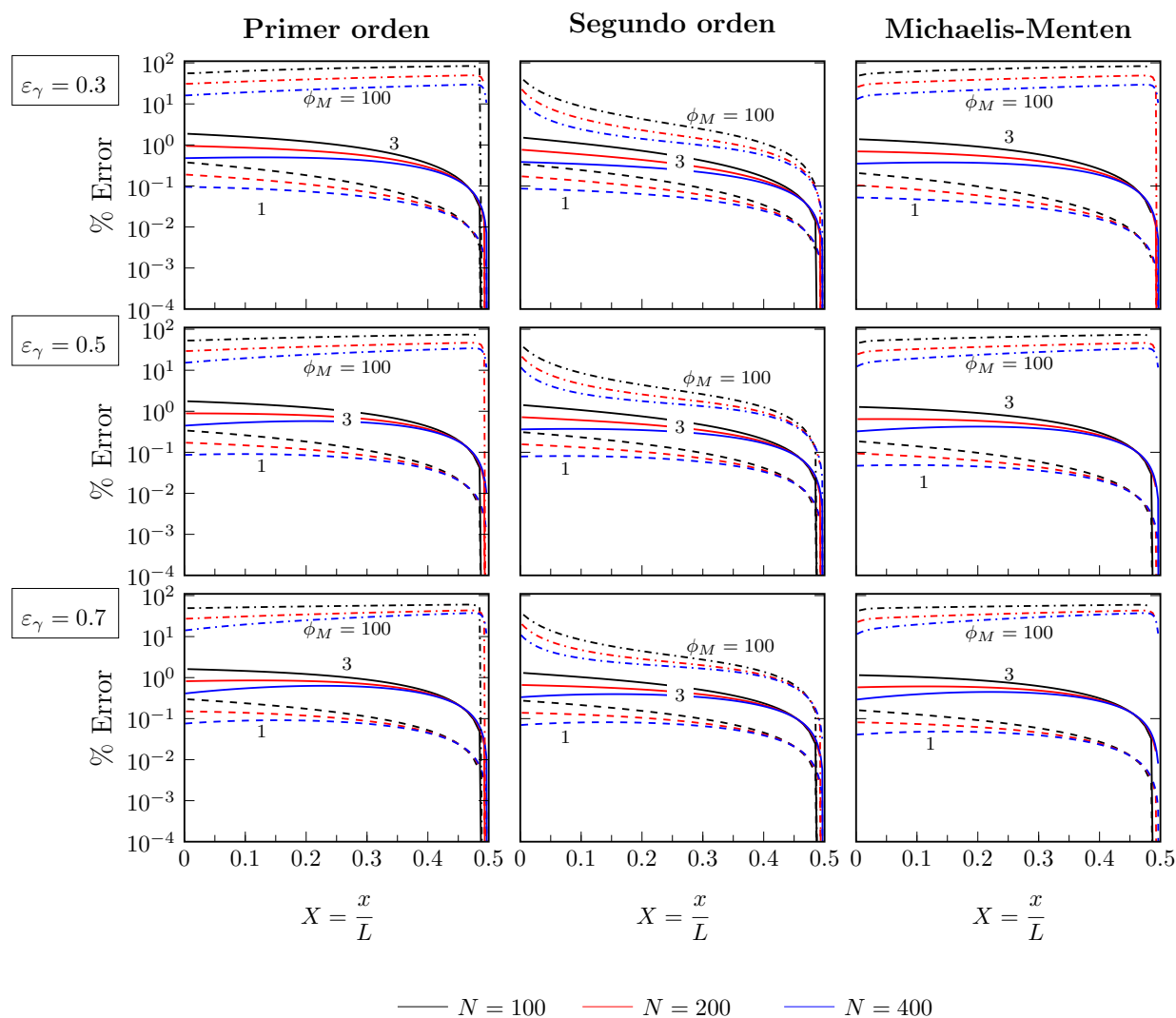


Figura 5.18: Perfiles de error, para cinéticas de primer orden, segundo orden y de Michaelis-Menten para $K_m/c_0 = 1$, del modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada, con respecto al DNS en arreglos de $N = 100$, 200 y 400 cuadrados en línea, para $\varepsilon_\gamma = 0.3$, 0.5 y 0.7 y $\phi_M = 1$, 1 y 100.

De las Figuras 5.18 se pueden apreciar claramente que:

- La desviación de la concentración promedio del modelo escalado con respecto a la concentración celular del DNS aumenta al aumentar el módulo de Thiele macroscópico, crece al disminuir la porosidad y disminuye al incrementar el número de celdas que conforman el medio poroso, para las tres cinéticas evaluadas en este trabajo.
- Para las cinéticas evaluadas, los errores máximos resultantes del uso de la celda cuadrada tienden a alejarse de las fronteras de entradas conforme aumenta el número de celdas



que conforman el medio poroso macroscópico, para cualesquiera valores de módulos de Thiele y porosidad. Sin embargo, la cinética de segundo orden viola este enunciado para módulos de Thiele grandes, por ejemplo $\phi_M = 100$, en cuyos caso el error máximo siempre se localiza en una vecindad de las fronteras de entrada del medio poroso.

- El orden de magnitud de los errores es el mismo para la cinética de primer orden y de Michaelis-Menten, mientras que para una misma combinación de parámetros, la de segundo orden resulta ser siempre menor que las mencionadas. Esto se debe esencialmente a que la cinética de segundo orden es más lenta que la de primer orden y la de Michaelis-Menten.

De la Figura 5.19, se puede observar que:

- Los errores de la concentración del modelo escalado, obtenido del uso de la celda de cilíndrica de Chang para la predicción del coeficiente efectivo de difusión-reacción, aumentan con el módulo de Thiele macroscópico, disminuyen ligeramente con la porosidad, y decrecen al aumentar el número de celdas periódicas que conforman el medio poroso, tal y como para el caso de la celda periódica cuadrada.
- Al utilizar la celda de Chang, los errores más grandes de la comparación entre el modelo escalado y las simulaciones numéricas directas se obtienen en las fronteras de entrada del medio poroso y en el centro del mismo.
- Para cualquier combinación de N , ε_γ y ϕ_M , los perfiles de errores decrecen hasta alcanzar un mínimo. Este mínimo se va acercando a las fronteras de entrada del medio poroso a medida que aumenta N y se localiza en una misma vecindad al variar el valor de N . Una vez alcanzado este punto crítico, el error vuelve a aumentar para después decrecer en cercanías del centro del medio poroso. Este comportamiento decreciente es más pronunciado para la cinética de segundo orden que para las otras dos cinéticas. De esta manera, el mínimo asociado a la cinética de segundo orden es menor que el correspondiente al de las cinéticas de primer orden y de Michaelis-Menten.
- Para cualquier valor de porosidad, la localización del error máximo se desplaza hacia el centro del medio poroso al aumentar el valor de N .

En la Figura 5.20, se comparan los errores de la concentración promedio del modelo escalado usando tanto la celda periódica cuadrada como la celda de Chang con respecto a la derivada de simulaciones numéricas directas, para diferentes porosidades, diferentes módulos de Thiele macroscópicos y diferentes números de celdas que conforman el medio poroso se puede observar que para las cinéticas de estudio de este trabajo y para cualesquiera N , ε_γ :

- En una vecindad de las fronteras de entrada del medio poroso, los errores resultantes del uso de la celda periódica y de Chang tienden a los mismos valores.

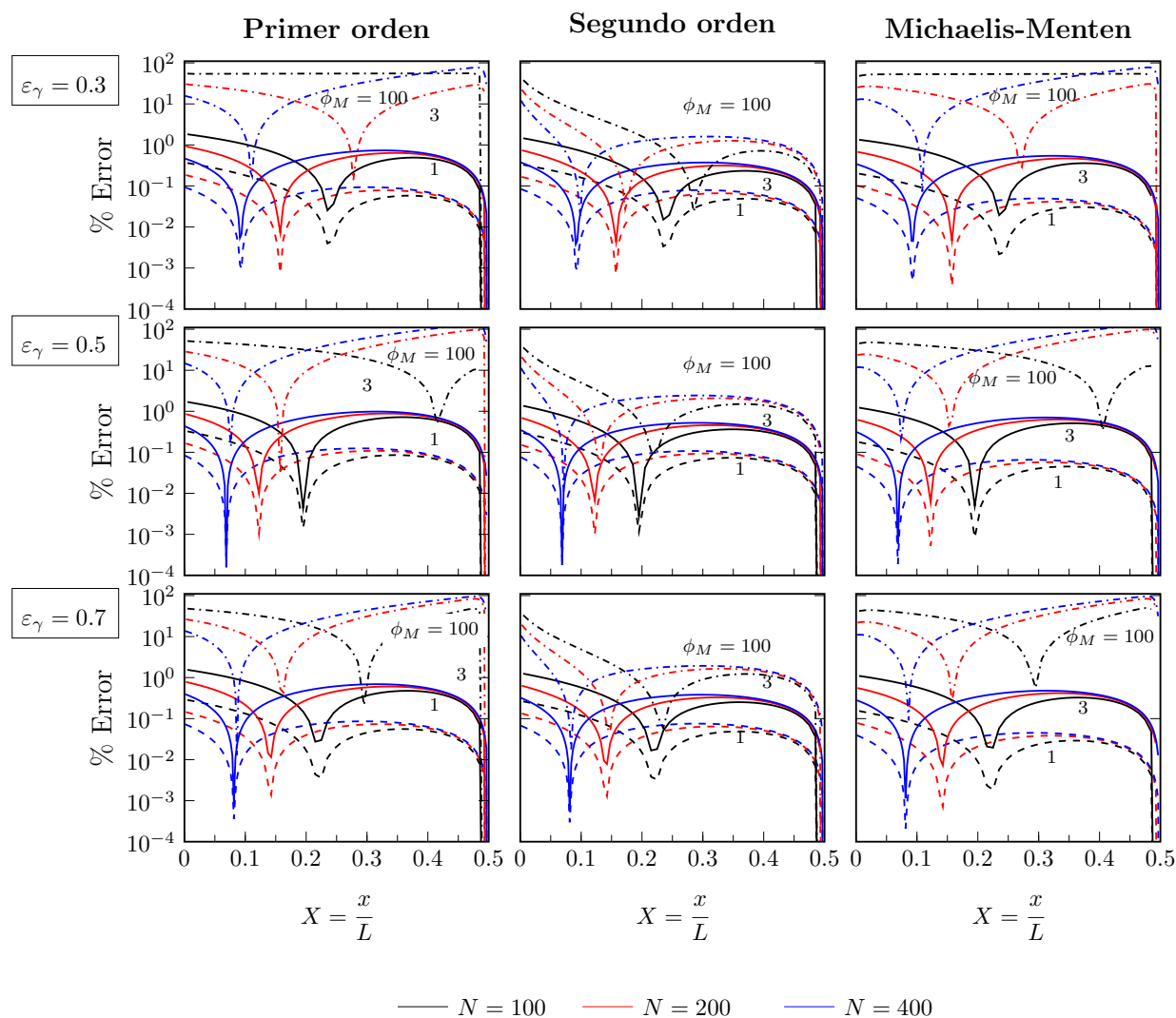


Figura 5.19: Perfiles de error, para cinéticas de primer orden, segundo orden y de Michaelis-Menten para $K_m/c_0 = 1$, del modelo macroscópico escalado usando una cilíndrica de Chang con respecto al DNS en arreglos de $N = 100, 200$ y 400 cuadrados en línea, para $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 y $\phi_M = 1, 3, 10$ y 100 .

- Existe una zona que le sucede a la vecindad de la entrada, en la que los errores asociados al uso de la celda de Chang son menores a los de la celda periódica cuadrada. Esto debido a que los errores de la celda de Chang presentan un mínimo, el cual, en todos los casos, es menor que el error máximo asociado a la celda periódica cuadrada. Esta zona es más larga conforme N disminuye, debido a que, los mínimos errores de la celda de Chang se alejan de las fronteras de entrada conforme N disminuye. En esta zona, una vez que el error de Chang alcanza su mínimo, crece y puede alcanzar un punto en el que los errores de la celda periódica cuadrada y de Chang son iguales.

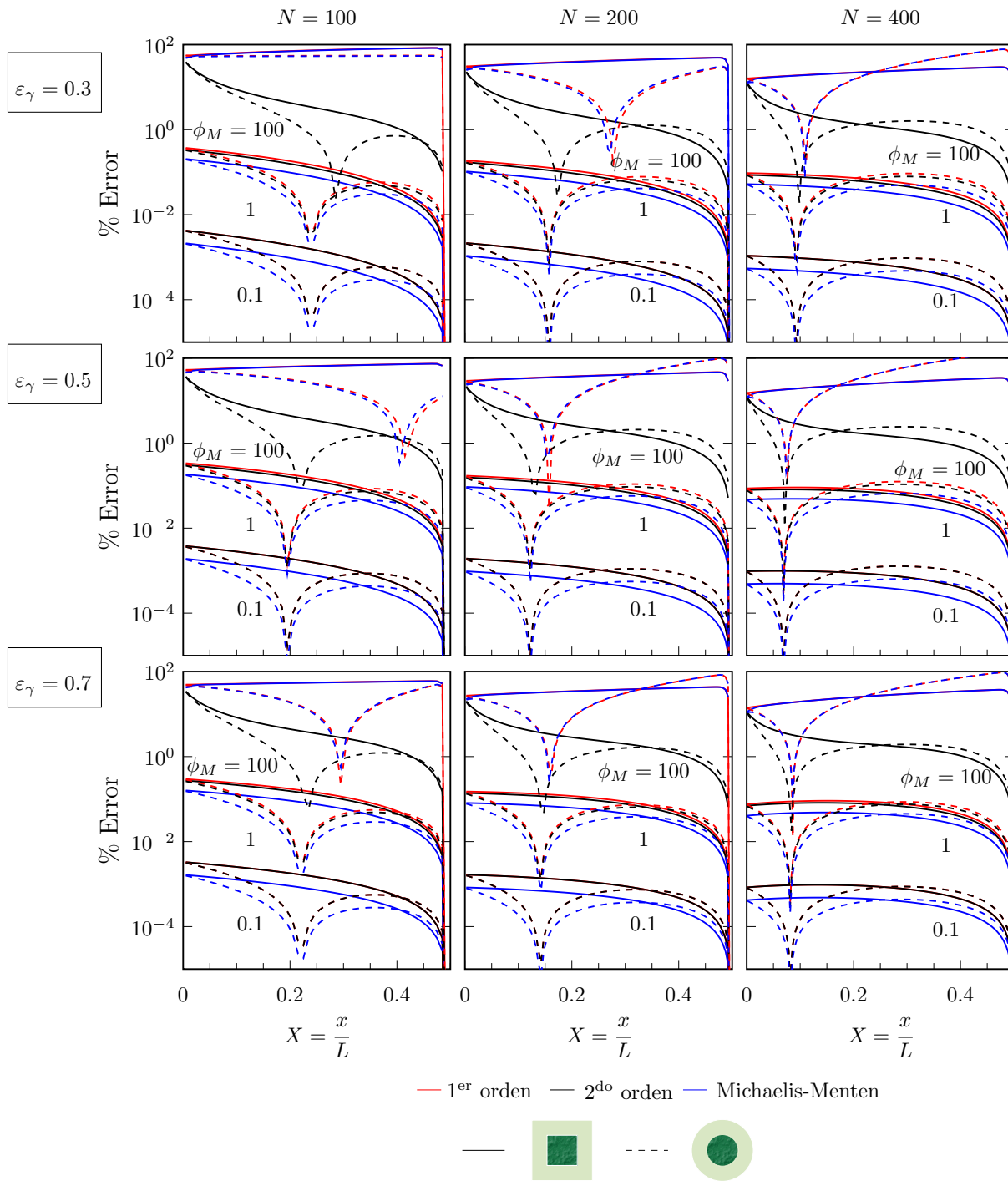


Figura 5.20: Comparación de los perfiles de error, para las cinéticas de estudio, del modelo macroscópico escalado usando una celda periódica cuadrada y una cilíndrica de Chang con respecto al DNS en arreglos de $N = 100, 200$ y 400 cuadrados en línea, para $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 y $\phi_M = 0.1, 1$ y 100 .

- A partir del punto de igualdad de errores de la celda periódica y de Chang, en caso de existir, el error de Chang continúa creciendo por arriba del error de la celda periódica hasta alcanzar un máximo. Este máximo, en caso de existir, siempre está por encima del error de la celda periódica, y se aleja del centro del medio poroso a medida que N disminuye. Después de este máximo, el error de Chang decrece, pero siempre por arriba del error de la celda periódica cuadrada. En el centro del medio poroso, ambos errores tienden a ser asintóticos.

Es importante destacar que la presencia del máximo del error de la celda de Chang localizado después de la zona en la que el error de Chang es menor que el de la celda periódica, no tiene lugar para la reacción de ni de primer orden ni de Michaelis-Menten para $\phi_M = 100$, $N = 100$ y $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 .

Sí $\phi_M \ll 1$, los perfiles de los errores asociados a las cinéticas de primer y segundo para ambas celdas se sobreponen, mientras que el asociado a la cinética de Michaelis-Menten es menor que el de las otras dos cinéticas. A medida que el módulo de Thiele macroscópico aumenta, el error asociado a la cinética de Michaelis-Menten tiende a acercarse al de la cinética de primer orden, mientras que, el de la cinética de segundo orden crece a una menor velocidad que el de las otras cinéticas. Así, para $\phi_M \gg 1$, los perfiles de los errores de la cinética de primer orden y de Michaelis-Menten tienden a ser muy cercanos.

De esta misma figura, se puede observar a medida que la porosidad aumenta, la influencia del módulo de Thiele macroscópico en el error asociado a ambas celdas se reduce. Mientras que al aumentar el número de celdas que conforman el medio poroso macroscópico induce una disminución del error de ambas celdas. Sin embargo, su principal impacto reside en que el modelo escalado ajusta de mejor manera las concentraciones en cercanías a las entradas del medio poroso.

5.7.1 Influencia del tamaño del volumen promediante en los perfiles de concentración promedio adimensional

Hasta este punto, la evaluación del desempeño del modelo escalado, desarrollado en este trabajo, se ha basado en comparar la concentración promedio adimensional resultante de este, con obtenida a partir de promediar la concentración del DNS en el volumen celular. Esta sección está dedicada a evaluar el desempeño del modelo escalado con respecto a los promedios de la concentración microscópica, obtenida de simulaciones numéricas a escala del poro, en volúmenes promediantes conformados por $n = 1, 2, 3$ y 4 celdas periódicas cuadradas, para cinéticas de primer orden, segundo orden y de Michaelis-Menten.

De las Figuras 5.21 y 5.22 se puede observar que, para las reacciones de estudio, los errores asociados al uso de la celda periódica cuadrada de porosidad $\varepsilon_\gamma = 0.3$, para los volúmenes promediantes conformados por $n = 2$ celdas, son menores que los provenientes del uso del volumen celular. Sin embargo, para volúmenes promediantes conformados por más de cuatro celdas, los errores son mayores que los determinados a partir del volumen celular.

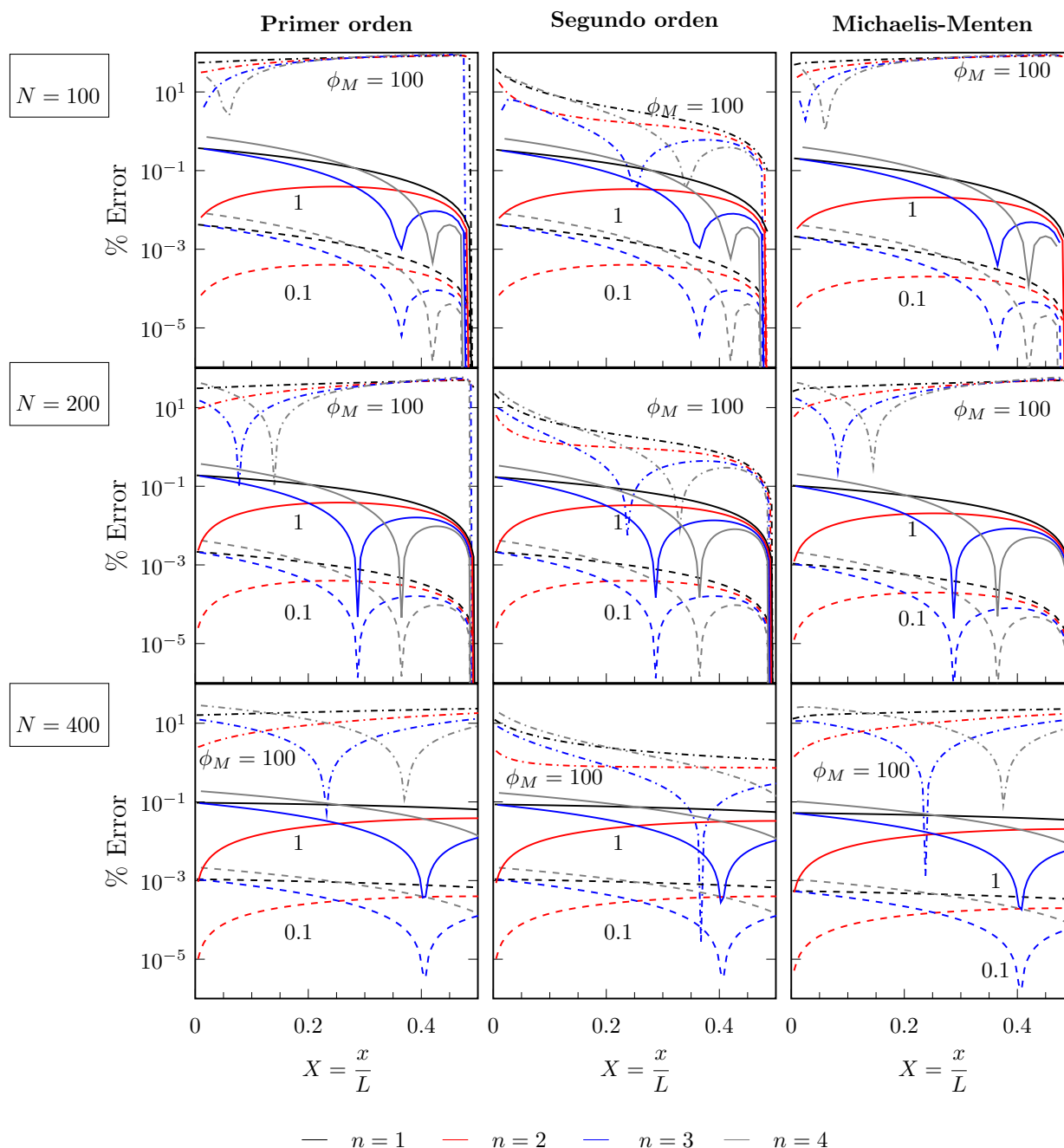


Figura 5.21: Comparación de los perfiles de error para las cinéticas de estudio, del modelo macroscópico escalado usando un volumen representativo de $n = 1, 2, 3$ y 4 celdas periódicas cuadradas, con respecto al DNS en arreglos de $N = 100, 200$ y 400 cuadrados en línea, para $\varepsilon_\gamma = 0.3$ y $\phi_M = 0.1, 1$ y 100 .

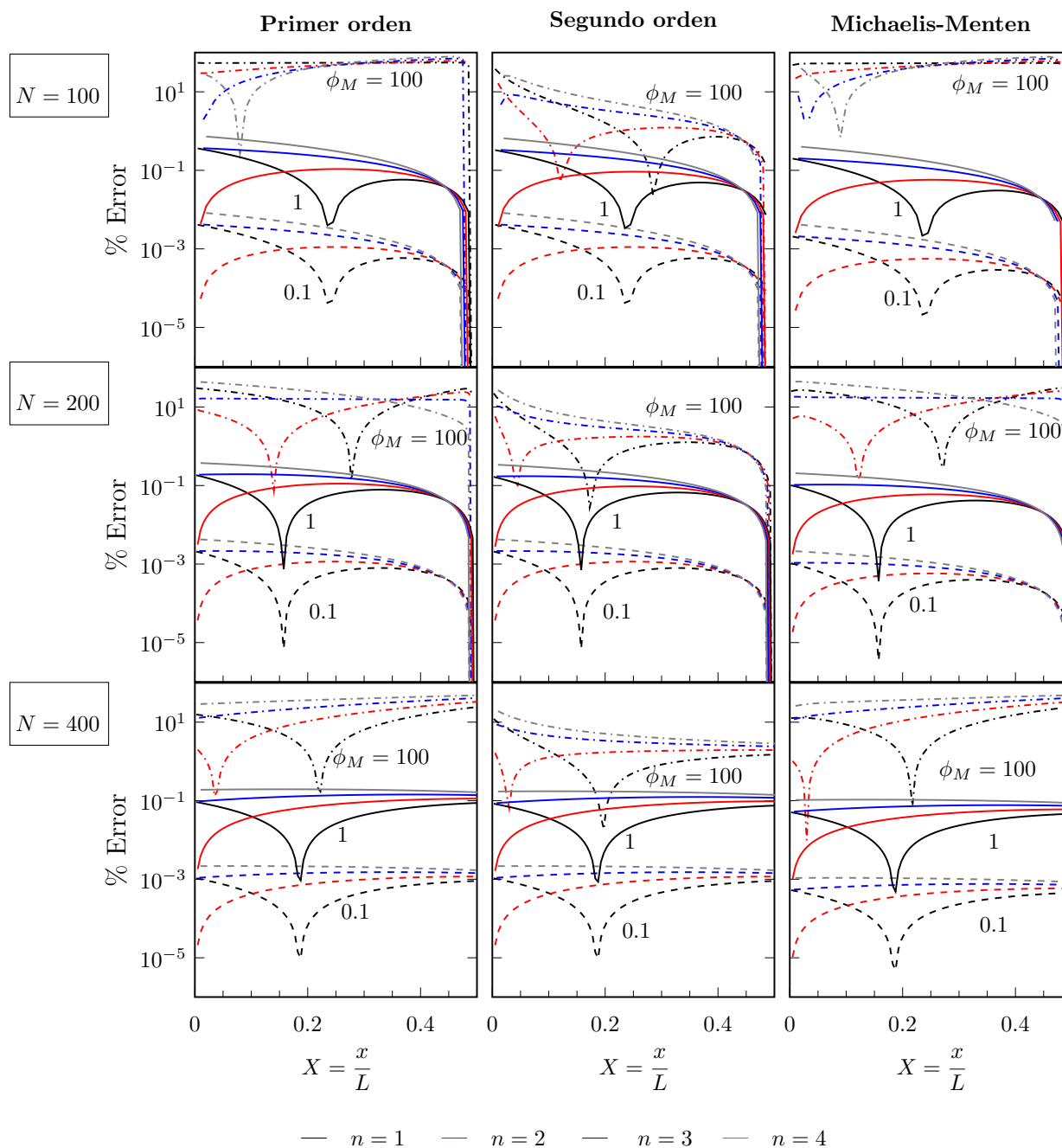


Figura 5.22: Comparación de los perfiles de error para las cinéticas de estudio, del modelo macroscópico escalado usando un volumen representativo de $n = 1, 2, 3$ y 4 celdas cilíndricas de Chang, con respecto al DNS en arreglos de $N = 100, 200$ y 400 cuadrados en línea, para $\varepsilon_\gamma = 0.3$ y $\phi_M = 0.1, 1$ y 100 .



Al adoptar la celda periódica cuadrada, existen casos para los cuales el volumen representativo de celdas, $n = 3$, el error es menor que para los casos de $n = 1$ y 2 , por ejemplo para la reacción de segundo orden para $N = 50$ y $\phi_M = 100$. Mientras que con la celda de Chang, los errores para $n = 3$ son, en todos los casos de estudio, mayores que para $n = 1$ y 2 .

La explicación de este hecho es que al ser la composición una función decreciente de la posición, la concentración promedio en un volumen representativo conformado por 2 celdas, permite suavizar las variaciones microscópicas de la concentración. Ampliando la zona de cambios importantes de la concentración promedio, y por lo tanto, como ℓ_γ no cambian, la relación ℓ_γ/L_c es menor que la correspondiente al volumen celular. Si el número de celdas que conforman el volumen representativo aumenta, el promedio de la concentración en este dominio captura concentraciones cada vez menores, que corresponden a posiciones cada vez más alejadas de las fronteras de entrada, y por lo tanto, la concentración promedio en el volumen representativo de $n > 2$ celdas es menor que la correspondiente a $n = 1$ o $n = 2$. Esto se puede interpretar como una pérdida de información en las cercanías de las entradas.

Capítulo 6

Una aplicación: Difusión y reacción en membranas líquidas soportadas

Los métodos de separación reactiva por medio de membranas líquidas consisten en hacer reaccionar a una especie permeante con un acarreador para formar un complejo. En una membrana líquido soportada, por lo regular el acarreador es un líquido orgánico contenido en los microporos de un soporte polimérico. El transporte de masa en este tipo de membranas puede llevarse a cabo por medio de transporte facilitado para incrementar la permeabilidad. En este capítulo se aplica la metodología presentando en los capítulos anteriores para escalar las ecuaciones que gobiernan el transporte difusivo de la especie permeante y el complejo resultante de la reacción con el acarreador en un medio poroso.

6.1 Membranas líquidas soportadas

Una membrana es una barrera semipermeable que separa dos fases, puede formarse al dispersar una emulsión de dos fases inmiscibles, en una tercera fase (fase continua). Una membrana puede ser homogénea o heterogénea, simétrica o asimétrica en estructura; sólida o líquida; puede ser neutral, contener cargas positivas o negativas, o ser bipolar. Por lo tanto, el término membrana incluye una gran variedad de materiales y estructuras, así que, puede tener una mejor descripción en términos de su función más que por su constitución.

Una membrana líquido es una película constituida de un líquido con características particulares, por ejemplo, alta selectividad y otra es que con la adición de acarreadores se puede elevar la eficacia en el mecanismo de transporte de una especie permeante. Por ello, las membranas líquidas representan una alternativa atractiva para su uso en procesos de separación. Se han desarrollado diferentes tipos de configuraciones con diferentes ventajas y desventajas. Las membranas líquidas, dependiendo si contienen en su estructura solo fases líquidas y algún material polimérico, pueden clasificarse en dos categorías: membranas líquidas no

soportadas y membranas líquidas soportadas.

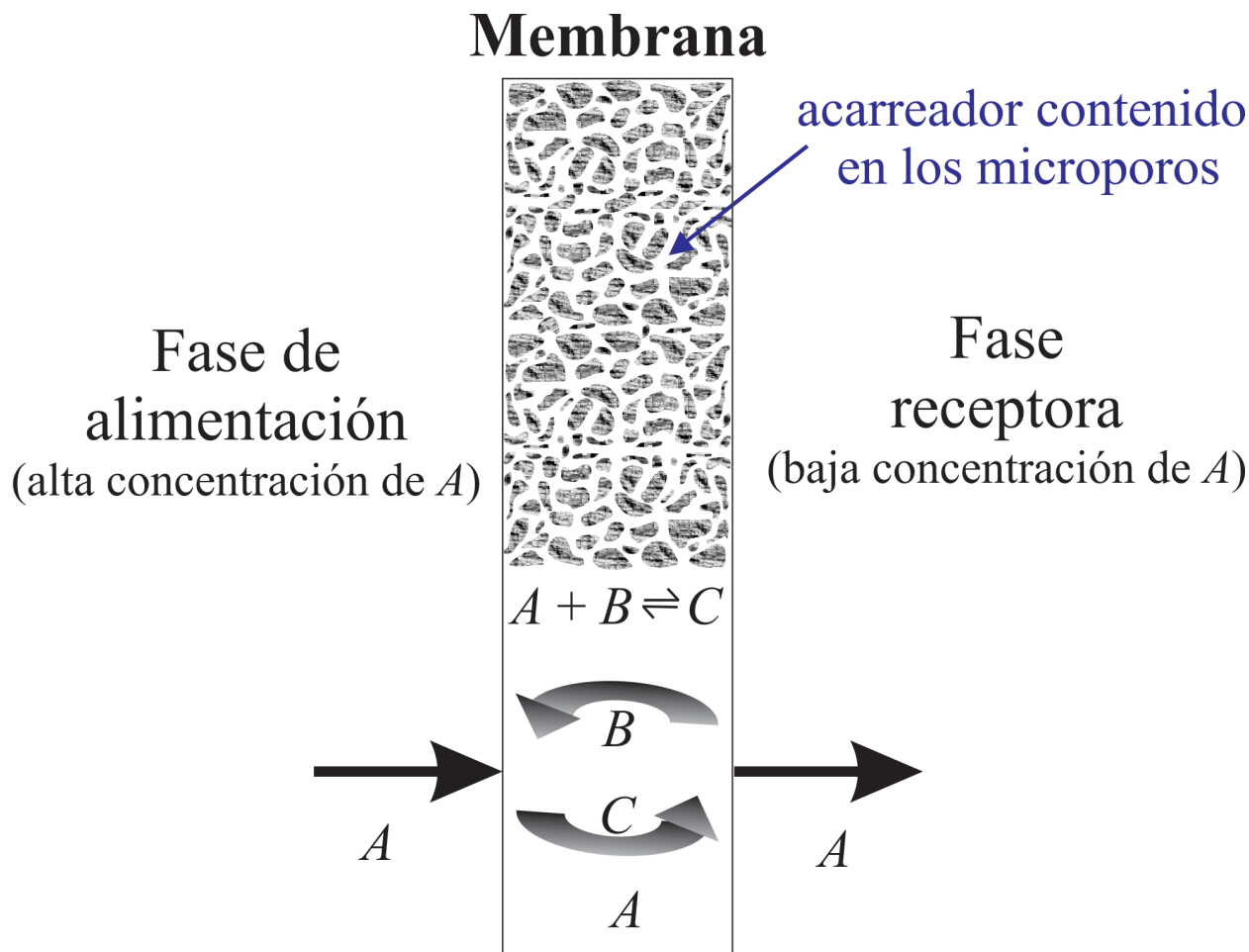


Figura 6.1: Esquema de una membrana líquido soportada con transporte facilitado como mecanismo de transporte.

Una membrana líquido soportada es un medio líquido homogéneo estancado que comúnmente contiene en su interior un acarreador (especie B) disuelto en un solvente (ver Figura 6.1). El agente acarreador reacciona reversiblemente con la especie que se intenta separar, especie permeante (especie A), para formar una nueva especie C (complejo) que también se difunde a través de la membrana. Con esto es posible aumentar la permeabilidad de la especie permeante. Este líquido, generalmente, está soportado en los extremos con un material polimérico de espesor muy delgado respecto a la película líquida, de tal modo que su resistencia a la transferencia de masa de la especie permeante sea despreciable.

En una membrana líquido soportada, generalmente el acarreador es un líquido orgánico contenido en los microporos de un soporte polimérico y es mantenido ahí por fuerzas capilares. Si el líquido orgánico es inmisible tanto en la fase de alimentación como en la receptora, la



membrana líquido soportada puede utilizarse para separar estas fases [31]. En general, las membranas líquidas soportadas constituyen un sistema de separación muy apropiado para aminoácidos, ácidos, productos farmacéuticos, enantiómeros, iones metálicos, entre otros [36]. Entre todas las especies permeantes destacan los iones metálicos a los que se dedica la mayor parte de las publicaciones relacionadas con este tipo de membranas líquidas.

Las membranas líquidas soportadas son utilizadas en diversas disciplinas como química orgánica, inorgánica y analítica; ingeniería química, biomédica y biotecnología [81]. Este tipo de membranas ofrece diversas ventajas, tales como, alta selectividad, fácil escalamiento, bajos requerimientos de energía, bajos costos de inversión y de operación, entre otras [34]. El principal inconveniente de estas membranas es la pérdida gradual de la fase orgánica hacia las soluciones debido a la formación de emulsiones que se originan en las interfases entre la membrana y las fases de alimentación y receptora.

6.2 Ecuaciones microscópicas que gobiernan la transferencia de masa en una membrana líquido soportada

La transferencia de masa en una membrana líquido soportada puede llevarse a cabo por transporte facilitado, mecanismo en el que por medio de una reacción química reversible se aumenta la permeabilidad.

Considérese una membrana líquido soportada, compuesta por una fase líquida estancada soportada en un material polimérico, a través de la cual se transporta un soluto A (especie permeante). La película líquida es una solución diluida en la que está disuelto el acarreador (especie B), esta consideración permite emplear la ley de Fick para describir el transporte difusivo. Esta especie reacciona reversiblemente con A para formar un producto C , que es un complejo de A y B , que también se difunde a través de la membrana. La reacción química irreversible y la difusión ocurren simultáneamente en la fase fluida de la membrana líquido.

La ecuación de la reacción química que se lleva a cabo en los microporos del medio poroso de la membrana (fase fluida) de la membrana es



La velocidad de reacción, $R_A : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$, es de segundo orden y su expresión es

$$R_A = k_1 c_{A\gamma} c_{B\gamma} - k_{-1} c_{C\gamma} \quad (6.2)$$

Donde k_1 y k_{-1} son las constantes de la velocidad de reacción directa e inversa. $c_{A\gamma}$, $c_{B\gamma}$ y $c_{C\gamma}$ son las concentraciones molares de la especie permeante, del acarreador y del complejo en la fase fluida respectivamente.

Las ecuaciones de conservación de masa de estas especies en la membrana están dadas por

$$\frac{\partial c_{i\gamma}}{\partial t} - \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla c_{i\gamma}) = \nu_i R_A, \quad i = A, B \text{ y } C, \text{ en la fase-}\gamma \quad (6.3)$$

donde $\mathcal{D}_{i\gamma}$ y ν_i , $i = A, B$ y C , son los coeficientes de difusividad y los coeficientes estequiométricos (negativos para los reactivos y positivos para los productos) de las especies involucradas respectivamente.

Considerando que la fase sólida es impermeable a las especies involucradas en este proceso, la condición de frontera en la interfase sólido-fluido es

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla c_{i\gamma} = 0, \quad i = A, B \text{ y } C, \text{ en la interfase } \gamma\text{-}\kappa \quad (6.4)$$

La concentración de la especie permeante A es conocida en las fronteras de la membrana

$$c_{A\gamma} = f, \text{ en las entradas y salidas} \quad (6.5)$$

Si el acarreador y el complejo disueltos en la fase fluida, permanecen dentro de la membrana entonces sus fluxes son nulos en las fronteras de la membrana

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla c_{i\gamma} = 0, \quad i = B \text{ y } C, \text{ en las entradas y salidas} \quad (6.6)$$

- Si el acarreador B está en exceso, su concentración es mucho mayor que las concentraciones de la especie permeante A y del complejo C en la fase fluida ($c_{B\gamma} \gg c_{A\gamma}, c_{C\gamma}$). Es decir, $c_{B\gamma}$ es lo suficientemente grande como para considerarse constante en el proceso de difusión y reacción [63]. En este caso, la velocidad de reacción está dada por

$$R_A = k_1^* c_{A\gamma} - k_{-1} c_{C\gamma}; \quad k_1^* = k_1 c_{B\gamma} \quad (6.7)$$

Con esta expresión de la velocidad de reacción, el problema de transporte facilitado corresponde a un sistema lineal acoplado de ecuaciones diferenciales para $c_{A\gamma}$ y $c_{C\gamma}$.

- Si el acarreador B no está en exceso, y si se considera además que $c_{A\gamma} \approx c_{B\gamma}$, la velocidad de reacción resulta estar dada por

$$R_A = k_1 c_{A\gamma}^2 - k_{-1} c_{C\gamma} \quad (6.8)$$

Dando lugar a un sistema cuasi-lineal de ecuaciones diferenciales.

En la Tabla 6.1 se resumen las expresiones de la velocidad de reacción para los casos de estudio del proceso de difusión-reacción en las membranas líquidas soportadas abordados en este trabajo.

Tabla 6.1: Velocidades de reacción para los diferentes casos de estudio del proceso de difusión-reacción en las membranas líquidas soportadas.

Caso	Velocidad de reacción
a) El acarreador y la especie permeante sufren una reacción homogénea irreversible, $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k} C$.	$R = k_1 c_{A\gamma} c_{B\gamma} - k_{-1} c_{P\gamma}$
b) El acarreador está en exceso: $c_{A\gamma} \ll c_{B\gamma}$.	$R = k_1^* c_{A\gamma} - k_{-1} c_{P\gamma}$ donde $k_1^* = k_1 c_{B\gamma}$
c) La especie permeante y el acarreador están presentes en cantidades similares: $c_{A\gamma} \approx c_{B\gamma}$.	$R = k_1 c_{A\gamma}^2 - k_{-1} c_{P\gamma}$

6.3 Escalamiento de las ecuaciones microscópicas

Para escalar los problemas microscópicos de las especies involucradas en los procesos de transporte que ocurren en una membrana líquido soportada, a cada problema que rige la conservación de masa de las especies A , B y C se le aplica la metodología presentada en los capítulos anteriores.

Si la estructura porosa de la membrana líquido soporta presenta una disparidad de escalas, es decir $\ell_\gamma \ll r_0 \ll \min(L_{c_i}, L_{c_{1_i}})$, entonces de la Proposición 4.1.1, la ecuación macroscópica no cerrada y local para cada una de las especies A , B y C resultan como sigue

$$\frac{\partial \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{|\mathcal{Y}_\gamma|} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{i\gamma} dA \right) \right] + \nu_i \langle R_A \rangle^\gamma, \quad i = A, B \text{ y } C \quad (6.9)$$

Con el fin de obtener un modelo escalado y práctico de los procesos de transporte que ocurren en una membrana líquido soportada, las desviaciones espaciales de las concentraciones de las especies A , B y C que aparecen en la ec. (6.9), son determinadas a partir de los problemas de cerradura cuasi-estacionarios, locales, periódicos.

Si la región representativa de la membrana líquido soportada, V , de longitud característica r_0 , es modelada como un medio poroso espacialmente periódico generado por la celda

unitaria representativa Ω , descrita por tres vectores unidireccionales $\mathbf{l}_k, k = 1, 2, 3$, y de longitud característica ℓ tal que $\ell \leq r_0 \ll \min(L_{c_i}, L_{c_{1i}})$, $i = A, B$ y C ; L_{c_i} y $L_{c_{1i}}$ son las longitudes características de $\langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma$ y $\nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma$ respectivamente.

Si además el tiempo característico adimensional para cada $\tilde{c}_{i\gamma}$ satisface la restricción de escala temporal $\left(1 + \frac{\ell_{\gamma i}^2 \tilde{R}_A}{\mathcal{D}_{i\gamma} \Delta \tilde{c}_{i\gamma}}\right)^{-1} \ll \frac{\mathcal{D}_{i\gamma} t_{\tilde{c}_{i\gamma}}^*}{\ell_{\gamma}^2}$, $i = A, B$ y C , entonces de la Proposición 2.2.8, resulta que el campo $\tilde{c}_{i\gamma}$ para $i = A, B$ y C está definido por:

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{c}_{i\gamma}) = -\nu_i \tilde{R}_A, \quad \text{en } \Omega_\gamma \quad (6.10a)$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{c}_{i\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma, \quad \text{en la interfase } \gamma\text{-}\kappa \quad (6.10b)$$

$$\tilde{c}_{i\gamma}(\mathbf{r}) = \tilde{c}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_j), \quad j = 1, 2, 3 \quad (6.10c)$$

$$\langle \tilde{c}_{i\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (6.10d)$$

Las ecs. (6.10) para $i = A, B$ y C conforman un sistema lineal acoplado de ecuaciones diferenciales.

6.4 Desacoplamiento de los problemas de cerradura en estado cuasi-estacionario

Los problemas de cerradura cuasi-estacionarios, ec. (6.10), para $i = A, B$ y C conforman un sistema no lineal acoplado de problemas de valores a la frontera. La formulación integral de la solución del sistema se obtiene al aplicar la transformación de desacoplamiento basada en la especie $i = A$ o B o C y definida en la celda unitaria representativa de la membrana líquido soportada, $\omega_{ij} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ para $j = B$ y C , definida por:

$$\omega_{ij} = \nu_j \mathcal{D}_{i\gamma} c_{i\gamma} - \nu_i \mathcal{D}_{j\gamma} c_{j\gamma} \quad (6.11)$$

Al restar el problema de cerradura para j , afectado por ν_i al problema de cerradura de i multiplicado por $-\nu_j$, para cada $j = B$ y C , se tiene el siguiente problema de valores a la frontera para las desviaciones espaciales de ω_{ij}

$$\nabla^2 \tilde{\omega}_{ij} = 0, \quad \text{en } \Omega_\gamma \quad (6.12a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{\omega}_{ij} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle \omega_{ij} \rangle^\gamma, \quad \text{en } A_{\gamma\kappa} \quad (6.12b)$$

$$\tilde{\omega}_{ij}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_k) = \tilde{\omega}_{ij}(\mathbf{y}), \quad k = 1, 2, 3 \quad (6.12c)$$

$$\langle \tilde{\omega}_{ij} \rangle^\gamma = 0 \quad (6.12d)$$

La función de Green asociada al problema de valores a la frontera para $\tilde{\omega}_{ij}$ corresponde a la función de Green del operador de Laplace en Ω_γ , $G_{\nabla^2} : \Omega_\gamma \times \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$, definida por

$$\nabla^2 G_{\nabla^2}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0) = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0), \text{ en } \Omega_\gamma \times \Omega_\gamma \quad (6.13a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla G_{\nabla^2}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0) = 0, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (6.13b)$$

$$G_{\nabla^2}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_k; \mathbf{y}_0) = G_{\nabla^2}(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0), \quad k = 1, 2, 3 \quad (6.13c)$$

$$\langle G_{\nabla^2} \rangle^\gamma = 0 \quad (6.13d)$$

Las restricciones de escala establecidas en la Sección 6.3 permiten considerar a $\nabla \tilde{\omega}_{ij}$ como constante dentro de la celda unitaria representativa, por lo que la solución formal para $\tilde{\omega}_{ij}$ en términos de la función de Green del operador de Laplace resulta como sigue

$$\tilde{\omega}_{ij}(\mathbf{y}) = \mathbf{b}_{\nabla^2}(\mathbf{y}) \cdot \nabla \langle \omega_{ij} \rangle^\gamma \quad (6.14)$$

donde $\mathbf{b}_{\nabla^2} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}_{3 \times 1}$ es el vector de cerradura de Laplace definido por

$$\mathbf{b}_{\nabla^2}(\mathbf{y}) = - \int_{\mathbf{y}_0 \in A_{\gamma\kappa}} G(\mathbf{y}; \mathbf{y}_0) \mathbf{n}_{\gamma\kappa 0} dA(\mathbf{y}_0) \quad (6.15)$$

Es importante destacar que la función de Green del operador de Laplace, dada por la ec. (6.13), corresponde a la función de Green cuasi-estacionaria de difusión, $G_{\text{diff}, \Omega_\gamma}$ definida por la ec.(3.26) para $\mathcal{D}_\gamma = 1$. Por consiguiente, el vector de cerradura está relacionado con el vector de cerradura cuasi-estacionario de difusión de acuerdo a $\mathbf{b}_{\nabla^2} = \mathbf{b}_{\gamma\kappa, \text{diff}}|_{\mathcal{D}=1}$.

Al sustituir la expresión de $\tilde{\omega}_{ij}$, ec. (6.14), en la ec. (6.11), se obtiene una expresión para $\tilde{c}_{j\gamma}$ en función de $\tilde{c}_{i\gamma}$ y $\tilde{\omega}_{ij}$ para $j = B$ y C , de acuerdo a la siguiente expresión

$$\tilde{c}_{j\gamma} = \frac{\nu_j \mathcal{D}_{i\gamma} \tilde{c}_{i\gamma} - \tilde{\omega}_{ij}}{\nu_i \mathcal{D}_{j\gamma}} \quad (6.16a)$$

o bien

$$\tilde{c}_{j\gamma} = \frac{\nu_j \mathcal{D}_{i\gamma}}{\nu_i \mathcal{D}_{j\gamma}} \tilde{c}_{i\gamma} + \mathbf{b}_{\nabla^2}(\mathbf{y}) \cdot \left[\nabla \langle c_{j\gamma} \rangle^\gamma - \frac{\nu_j \mathcal{D}_{i\gamma}}{\nu_i \mathcal{D}_{j\gamma}} \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma \right] \quad (6.16b)$$

Sea $\mathbf{c}_\gamma \in \mathbb{R}_{m \times 1}$ el vector-fila de concentraciones cuyas componentes son las concentraciones de las especies presentes en la fase- γ de la membrana líquido soportada, donde m es el número de especies involucradas en la reacción. Por consiguiente $\tilde{\mathbf{c}}_\gamma \in \mathbb{R}_{m \times 1}$ y $\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma \in \mathbb{R}_{m \times 1}$ son los vectores de desviaciones espaciales y de promedio intrínseco de las concentraciones respectivamente. De esta manera, la matriz jacobiana del vector de concentraciones promedio corresponde al gradiente del vector de concentraciones promedio, es decir, $\mathbf{J} \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma = \nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma \in \mathbb{R}_{m \times 3}$. Si además definimos a $\mathbf{D}_\gamma \in \mathbb{R}_{m \times m}$ como la matriz diagonal de las difusividades de las m especies involucradas en la reacción y a como $\boldsymbol{\nu} \in \mathbb{R}_{m \times 1}$ el vector-fila de coeficientes

estequiométricos, entonces se define al vector-fila $\boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} \in \mathbb{R}_{m \times 1}$ como: $\boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} = \mathbf{D}_\gamma^{-1} \boldsymbol{\nu}$. De las definiciones de las variables vectoriales y matriciales enlistadas arriba, es posible expresar la ec. (6.16a) en notación matricial de acuerdo a la siguiente expresión

$$\tilde{\mathbf{c}}_\gamma = \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\nu_i} \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} \tilde{c}_{i\gamma} + \left(\nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma - \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\nu_i} \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \mathbf{b}_{\nabla^2} \quad (6.17)$$

La ec. (6.16a) o (6.17) indica que para conocer las desviaciones espaciales de la concentración para $j \neq i$, se debe resolver únicamente el problema de cerradura para $\tilde{c}_{i\gamma}$ después de sustituir $\tilde{c}_{j\gamma}$ para $j \neq i$ en las desviaciones espaciales de la velocidad de reacción, \tilde{R}_A . Por lo que, el problema de cerradura para la especie i resulta entonces como sigue

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{c}_{i\gamma}) = -\nu_i \tilde{R}_A (\tilde{c}_{i\gamma}, \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma, \nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma), \quad \text{en } \Omega_\gamma \quad (6.18a)$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{c}_{i\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma, \quad \text{en la interfase } \gamma\text{-}\kappa \quad (6.18b)$$

$$\tilde{c}_{i\gamma}(\mathbf{r}) = \tilde{c}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_k), \quad k = 1, 2, 3 \quad (6.18c)$$

$$\langle \tilde{c}_{i\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (6.18d)$$

La sustitución $\tilde{c}_{j\gamma}$ para $j \neq i$ en las desviaciones espaciales de la velocidad de reacción no lineal (en caso de serlo), \tilde{R}_A , puede conducir a un problema de cerradura no lineal y fuertemente acoplado a las ecuaciones de balance de masa promedio de las especies. Además, dicha sustitución no hace posible presentar una metodología generalizada para el tratamiento de problemas similares al presentado en este capítulo.

6.5 Término fuente no lineal

Para el Caso a), la velocidad de reacción es lineal, ecs. (6.2), mientras que para los Casos b y c es un polinomio de grado 2, ecs. (6.7) y (6.8), es decir, es una función de dos variables no lineal. Este hecho hace que las expresiones de las desviaciones espaciales de la velocidad de reacción para los Casos b) y c) sean también no-lineales.

Siguiendo lo establecido en la metodología de este trabajo, para determinar una restricción generalizada que permita obtener un modelo promedio, práctico y cerrado de transporte en las membranas líquidas soportadas; e inspirados en lo establecido en la sección 3.4, se usa el teorema de Taylor para una función multivariable. El enunciado de dicho teorema se establece a continuación

Teorema 6.5.1 (Fórmula de Taylor para una velocidad de reacción multivariable)

Sea $R : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$ un campo escalar con segundas derivadas parciales en una m -vecindad $B_m(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) = \{\mathbf{c}_\gamma \in \mathbb{R}^m : \|\mathbf{c}_\gamma - \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma\| = \|\tilde{\mathbf{c}}_\gamma\| \leq r\}$. Entonces para toda $\mathbf{c}_\gamma \in B(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)$,

$$R_A(\mathbf{c}_\gamma|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}) = R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) + \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \cdot \tilde{\mathbf{c}}_\gamma|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} + \frac{1}{2!} \tilde{\mathbf{c}}_\gamma|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} \mathbf{H}(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \tilde{\mathbf{c}}_\gamma^T|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} + \dots \quad (6.19)$$

donde $\mathbf{H} \in \mathbb{R}_{m \times m}$ es la matriz Hessiana de segundas derivadas $D_{ij}R_A(\mathbf{c}_\gamma)$ evaluadas en $\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma$. La forma cuadrática de la ec. (6.19) puede expresarse como

$$\tilde{\mathbf{c}}_\gamma \mathbf{H}(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \tilde{\mathbf{c}}_\gamma^T = \sum_{j=1}^{i=m} \sum_{j=1}^{j=m} \tilde{c}_{i\gamma} \tilde{c}_{j\gamma} \frac{\partial^2 R}{\partial c_{i\gamma} \partial c_{j\gamma}}(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \quad (6.20)$$

Como las segundas derivadas son continuas, $D_{ij}R = D_{ji}R$, entonces el Hessiano es una matriz simétrica.

Del Corolario 2.2.1, el promedio intrínseco de la expansión en series de Taylor de las desviaciones espaciales de la velocidad, ec. (6.19), para $\|\tilde{\mathbf{c}}_\gamma\| \leq r$ resulta como sigue

$$\langle R_A(\mathbf{c}_\gamma) \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}} = R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) + \frac{1}{2!} \langle \tilde{\mathbf{c}}_\gamma \mathbf{H}(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \tilde{\mathbf{c}}_\gamma^T \rangle^\gamma + \dots \quad (6.21)$$

Las desviaciones espaciales de R se obtienen al restar la ec. (6.21) a la ec. (6.19),

$$\tilde{R}_A(\mathbf{c}_\gamma|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}) = \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \cdot \tilde{\mathbf{c}}_\gamma|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} + \frac{1}{2!} \left(\tilde{\mathbf{c}}_\gamma \mathbf{H}(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \tilde{\mathbf{c}}_\gamma^T - \langle \tilde{\mathbf{c}}_\gamma \mathbf{H}(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \tilde{\mathbf{c}}_\gamma^T \rangle^\gamma \right) + \dots \quad (6.22)$$

A partir de un estimado de órdenes de magnitud de los términos que aparecen en la ec. (6.22), resulta que los términos de orden superior se pueden despreciar siempre que $\|\mathbf{c}\| \ll \|\langle \mathbf{c} \rangle^\gamma\|$. A partir de la Proposición 2.2.10, se tiene que dicha restricción se satisface siempre que $\ell_\gamma \leq r_0 \ll \min\{L_{\tilde{\mathbf{c}}}, L_{\mathbf{c}}\} \left(1 + \frac{\ell_\gamma^2 \|\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)\|}{\|\mathbf{D}_\gamma \Delta \tilde{\mathbf{c}}_\gamma\|} \right)$, permitiendo aproximar las desviaciones espaciales y el promedio intrínseco de la velocidad de reacción de acuerdo a

$$\tilde{R}_A(\mathbf{c}_\gamma|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma}) \approx \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \cdot \tilde{\mathbf{c}}_\gamma|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} \quad (6.23a)$$

$$\langle R_A(\mathbf{c}_\gamma) \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}} \approx R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}) \quad (6.23b)$$

Al sustituir la ec. (6.17) en la ec. (6.23a), se tiene que la aproximación lineal de las desviaciones espaciales de la velocidad está dada por

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \left[\left(\nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma - \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\nu_i} \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \mathbf{b}_{\nabla^2} \right] \\ = \left[\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \left(\nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma - \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\nu_i} \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \right] \cdot \mathbf{b}_{\nabla^2} \quad (6.24) \end{aligned}$$

A diferencia del problema de cerradura dado por la ecs.(2.44), esta aproximación va a con-

ducir a una ecuación diferencial no homogénea para $\tilde{c}_{i\gamma}$.

En la Proposición 6.5.2 se establecen las restricciones de escala a satisfacer para asumir el problema de cerradura para $\tilde{c}_{i\gamma}$ como cuasi-estacionario, local, periódico y lineal.

Tabla 6.2: Expresiones de los términos $-\mathbf{D}_\gamma^{-1}\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)$ y $\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma$ para los casos de estudio.

Caso	$\alpha_{\tilde{R}} = \mathbf{D}_\gamma^{-1}\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)$	$\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma$
a)	$\frac{k_1}{\mathcal{D}_{B\gamma}} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \frac{k_1}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \langle c_{B\gamma} \rangle^\gamma - \frac{k_{-1}}{\mathcal{D}_{C\gamma}}$	$k_1 \langle c_{B\gamma} \rangle^\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + k_1 \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \nabla \langle c_{B\gamma} \rangle^\gamma - k_{-1} \nabla \langle c_{C\gamma} \rangle^\gamma$
b)	$\frac{k_1^*}{\mathcal{D}_{A\gamma}} - \frac{k_{-1}}{\mathcal{D}_{C\gamma}}$	$k_1^* \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma - k_{-1} \nabla \langle c_{C\gamma} \rangle^\gamma$
c)	$2 \frac{k_1}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma - \frac{k_{-1}}{\mathcal{D}_{C\gamma}}$	$2k_1 \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma - k_{-1} \nabla \langle c_{C\gamma} \rangle^\gamma$

Proposición 6.5.2 *Sea V una región representativa del medio poroso \mathcal{V} de longitud característica r_0 , se supone como un medio poroso espacialmente periódico en la celda unitaria Ω , generada por tres vectores unidireccionales l_i , $i = 1, 2, 3$, de longitud característica $\ell \leq r_0$.*

Si el tiempo característico $t_{\tilde{c}_\gamma}^$ de las desviaciones espaciales de la concentración es lo su-*

ficientemente grande, tal que $\left(1 + \frac{\ell_\gamma^2 \|\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)\|}{\|\mathbf{D}_\gamma \Delta \tilde{\mathbf{c}}_\gamma\|}\right)^{-1} \ll \frac{\min(\mathcal{D}_{i\gamma} t_{\tilde{c}_{i\gamma}}^)}{\ell_\gamma^2}$, la longitud*

de escala asociada a los poros ℓ_γ satisface la restricción de escala de longitud $\ell_\gamma \leq r_0 \ll$

$\min\{L_{\tilde{c}}, L_c\} \left(1 + \frac{\ell_\gamma^2 \|\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)\|}{\|\mathbf{D}_\gamma \Delta \tilde{\mathbf{c}}_\gamma\|}\right)$ y la difusividad de la especie i es invariante en la

celda unitaria representativa, entonces el problema de cerradura para $\tilde{c}_{i\gamma}$ es cuasi-estacionario, local, periódico, lineal y válida en cualquier parte de \mathcal{V} y está dada por

$$\begin{aligned} & \nabla^2 \tilde{c}_{i\gamma} + \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1} \tilde{c}_{i\gamma}} \\ &= -\frac{\nu_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \left[\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \left(\nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma - \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\nu_i} \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1} \tilde{c}_{i\gamma}} \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \right] \cdot \mathbf{b}_{\nabla^2}, \text{ en } \Omega_\gamma \end{aligned} \quad (6.25a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{c}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (6.25b)$$

$$\tilde{c}_{i\gamma}(\mathbf{y} + \ell_k) = \tilde{c}_{i\gamma}(\mathbf{y}), \quad k = 1, 2, 3 \quad (6.25c)$$

$$\langle \tilde{c}_{i\gamma} \rangle^\gamma = 0 \quad (6.25d)$$

La restricción de escala de longitud permite además aproximar $\langle R_A(\mathbf{c}_\gamma) \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}} \approx R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}})$,

de tal manera que la ecuación de balance de masa promedio para la especie i resulta como sigue

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{|V|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{i\gamma} dA(\mathbf{y}) \right) \right] + \nu_i \varepsilon_\gamma R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \quad (6.26)$$

En la Tabla 6.2 se presentan las expresiones de $-\mathbf{D}_\gamma^{-1} \boldsymbol{\nu} \cdot \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)$ y $\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma$ para las tres expresiones de la velocidad de reacción presentadas en la Tabla 6.1.

6.6 Solución formal del problema de cerradura cuasi- estacionario, local, periódico y lineal

Para determinar la solución formal del problema de cerradura cuasi- estacionario, local, periódico y lineal para en términos de las funciones de Green, se identifica que la función de Green asociada a este problema de cerradura corresponde a la función de Green

- de Laplace, G_{∇^2} , definida por la ec. (6.13), si se asume que el operador de la ec. (6.25a) es el operador de difusión y el término $\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \tilde{\mathbf{c}}_\gamma$ como una fuente volumétrica.
- cuasi-estacionaria de reacción, $G_{\text{rxn}, \Omega_\gamma} = G_{\text{rxn}}$, definida por la ec. (3.27) para $\mathcal{D}_\gamma = 1$ y $R' = \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}}$, si se considera que el operador diferencial de la ec. (6.25a) es el operador de difusión-reacción.

Procediendo de manera análoga a la Sección 3.4 y definiendo $\alpha_{\tilde{R}} = \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}}$, la solución formal para $\tilde{c}_{i\gamma}$ en términos de los vectores de cerradura, está dada por

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{i\gamma}(\mathbf{y}) = & \mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}}(\mathbf{y}, \alpha_{\tilde{R}}) \cdot \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma \\ & + \frac{\nu_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \left[\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \left(\nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma - \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\nu_i} \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \right] \cdot \mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}}(\mathbf{y}, \alpha_{\tilde{R}}) \end{aligned} \quad (6.27)$$

donde $\mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}} : \Omega_\gamma \rightarrow \mathbb{R}$ es el vector de cerradura de difusión-reacción asociado a la condición de frontera interfacial y está definido por

$$\mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}}(\mathbf{y}, \alpha_{\tilde{R}}) = - \int_{\mathbf{y}_0 \in A_{\gamma\kappa}} G_{\text{rxn}}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0) \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}_0) dA(\mathbf{y}_0) \quad (6.28)$$

y $\mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}}$ es el vector de cerradura relacionado con la fuente volumétrica y está definido por

$$\mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}}(\mathbf{y}, \alpha_{\tilde{R}}) = - \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{\text{rxn}}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0) \mathbf{b}_{\nabla^2}(\mathbf{y}_0) dV(\mathbf{y}_0) \quad (6.29)$$

Como el problema de cerradura es lineal, admite una única solución no trivial y, por lo tanto, es posible descomponer los vectores de cerradura $\mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}}$ y $\mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}}$ como la suma de un vector de cerradura plenamente difusivo y otro reactivo, de acuerdo a

$$\mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}}(\mathbf{y}, \alpha_{\tilde{R}}) = \mathbf{b}_{\nabla^2}(\mathbf{y}) + \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} \mathbf{b}_{\text{rxn}}(\mathbf{y}, \alpha_{\tilde{R}}) \quad (6.30a)$$

$$\mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}}(\mathbf{y}, \alpha_{\tilde{R}}) = \mathbf{s}_{\nabla^2}(\mathbf{y}) + \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} \mathbf{s}_{\text{rxn}}(\mathbf{y}, \alpha_{\tilde{R}}) \quad (6.30b)$$

donde \mathbf{b}_{∇^2} y \mathbf{b}_{rxn} son los vectores de cerradura que capturan la influencia de la condición de frontera interfacial sobre el transporte difusivo y reactivo de las especies en la celda unitaria representativa. El vector \mathbf{b}_{∇^2} se define en la ec.(6.15), mientras \mathbf{b}_{rxn} está dado por

$$\mathbf{b}_{\text{rxn}}(\mathbf{y}, \alpha_{\tilde{R}}) = \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{\nabla^2}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0) \mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}}(\mathbf{y}_0, \alpha_{\tilde{R}}) dV(\mathbf{y}_0) \quad (6.31)$$

Los vectores \mathbf{s}_{∇^2} y \mathbf{s}_{rxn} se definen como sigue

$$\mathbf{s}_{\nabla^2}(\mathbf{y}) = - \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{\nabla^2}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0) \mathbf{b}_{\nabla^2}(\mathbf{y}_0) dV(\mathbf{y}_0) \quad (6.32a)$$

$$\mathbf{s}_{\text{rxn}}(\mathbf{y}, \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma) = \int_{\mathbf{y}_0 \in \Omega_\gamma} G_{\nabla^2}(\mathbf{y}, \mathbf{y}_0) \mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}}(\mathbf{y}_0, \alpha_{\tilde{R}}) dV(\mathbf{y}_0) \quad (6.32b)$$

Al comparar las ecs. (6.29) y (6.31), resulta que $\mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}}$ y \mathbf{b}_{rxn} son iguales

$$\mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}} = \mathbf{b}_{\text{rxn}} \quad (6.33)$$

Después de realizar un poco de álgebra, las desviaciones espaciales de la concentración, ec. (6.27), pueden también expresarse como sigue

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{i\gamma}(\mathbf{y}) = & \left[\mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}} - \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}} \mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}} \right] \cdot \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma \\ & + \frac{\nu_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \mathbf{s}_{\nabla^2\text{-rxn}}^T \nabla^T \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma \end{aligned} \quad (6.34)$$

Al sustituir las ecs. (6.30a) y (6.33) en la ec. (6.34), y reconociendo que de la regla de la cadena para funciones multivariables se tiene que $\nabla R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) = \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \nabla \langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma$, entonces la expresión del campo $\tilde{c}_{i\gamma}$ en términos únicamente de los vectores de cerradura \mathbf{b}_{∇^2} y $\mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}}$ resulta como

$$\tilde{c}_{i\gamma}(\mathbf{y}) = \mathbf{b}_{\nabla^2}(\mathbf{y}) \cdot \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{\nu_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \mathbf{b}_{\text{rxn}}^T(\mathbf{y}, \alpha_{\tilde{R}}) \nabla^T R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \quad (6.35)$$

Esta ecuación muestra claramente que el campo de las desviaciones espaciales de la concentración de la especie i es generado, por un lado, por su difusión y, por otro lado, por su consumo y producción de acuerdo al esquema de reacción establecido en la ec. (6.1).

6.7 Ecuaciones de balance de masa cerradas

Para cerrar la ecuación de balance de masa macroscópica para $\langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma$, se sustituye la ec. (6.35) en la ec. (6.26) para así obtener una ecuación en términos de los coeficientes efectivos de transporte, tal y como se muestra a continuación

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \left[\mathbf{D}_{i,\text{eff}}^{\text{diff}} \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma + \nu_i \mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}} \nabla^T R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \right] \right\} + \nu_i \varepsilon_\gamma R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma), \quad i = A, B \text{ y } C \quad (6.36)$$

donde $\mathbf{D}_{i,\text{eff}}^{\text{diff}}$ es el coeficiente de difusividad efectiva para la especie i , y $\mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}}$ es el coeficiente de reacción efectiva, definidos respectivamente por

$$\mathbf{D}_{i,\text{eff}}^{\text{diff}} = \mathcal{D}_{i\gamma} \left[\mathbf{I} + \frac{1}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}) \mathbf{b}_{\nabla^2}(\mathbf{y}) dA(\mathbf{y}) \right] \quad (6.37a)$$

$$\mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}} = \frac{1}{|V_\gamma|} \int_{\mathbf{y} \in A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa}(\mathbf{y}) \mathbf{b}_{\text{rxn}}^T(\mathbf{y}) dA(\mathbf{y}) \quad (6.37b)$$

Considerando un sistema isotérmico y aplicando el método del promedio volumétrico, Ochoa Tapia *et al.* [46] encontraron una ecuación de conservación para cada una de las especies reaccionantes similar (ver ecs. 4.4, 4.8 y 4.9 de [46]) a la obtenida en esta sección, ver ec. (6.36). Haciendo la analogía con lo establecido en dicho artículo, la expresión del promedio intrínseco del flux difusivo resulta estar dada por

$$\langle \mathbf{J}_i \rangle^\gamma = -\varepsilon_\gamma \left[\mathbf{D}_{i,\text{eff}}^{\text{diff}} \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma + \nu_i \mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}} \nabla^T R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \right] \quad (6.38)$$

El primer término de esta ecuación es un flux difusivo generado por la presencia de una fase sólida inerte en el medio poroso y el segundo es generado por la interacción difusiva de las especies reaccionantes. De la ec. 4-7 del trabajo de Ochoa Tapia *et al.* [46], por identificación se tiene la siguiente relación: $\sum_{j=1}^{j=m} \mathbf{H}_{ij} \cdot \nabla \langle c_{j\gamma} \rangle^\gamma = \nu_i \mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}} \nabla^T R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)$. De tal manera que la ec. (6.36) puede entonces reescribirse como sigue

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = -\nabla \cdot \langle \mathbf{J}_i \rangle^\gamma + \nu_i \varepsilon_\gamma R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma), \quad i = A, B \text{ y } C \quad (6.39)$$

Para determinar los problemas de valores a la frontera que definen a los vectores de cerradura \mathbf{b}_{∇^2} y \mathbf{b}_{rxn} , se sustituye la expresión del campo $\tilde{c}_{i\gamma}$ dado por la ec. (6.35), en el problema de cerradura cuasi-estacionario para $\tilde{c}_{i\gamma}$ definido por la ec. (6.25), para así obtener

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{\nabla^2} = 0, \text{ en } \Omega_\gamma \quad (6.40a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\nabla^2} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \quad (6.40b)$$

$$\mathbf{b}_{\nabla^2}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_k) = \mathbf{b}_{\nabla^2}(\mathbf{y}), \quad k = 1, 2, 3 \quad (6.40c)$$

$$\langle \mathbf{b}_{\nabla^2} \rangle^\gamma = 0 \quad (6.40d)$$

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{\text{rxn}} + [\mathbf{D}_\gamma^{-1} \boldsymbol{\nu} \cdot \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)] \mathbf{b}_{\text{rxn}} = \mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}}, \text{ en } \Omega_\gamma \quad (6.41a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\text{rxn}} = 0, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (6.41b)$$

$$\mathbf{b}_{\text{rxn}}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_k) = \mathbf{b}_{\text{rxn}}(\mathbf{y}), \quad k = 1, 2, 3 \quad (6.41c)$$

$$\langle \mathbf{b}_{\text{rxn}} \rangle^\gamma = 0 \quad (6.41d)$$

El término fuente de la ecuación diferencial para \mathbf{b}_{rxn} es el vector de cerradura $\mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}}$ que está a su vez definido por el siguiente problema de valores a la frontera

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}} + [\mathbf{D}_\gamma^{-1} \boldsymbol{\nu} \cdot \nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)] \mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}} = 0, \text{ en } \Omega_\gamma \quad (6.42a)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \quad (6.42b)$$

$$\mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}}(\mathbf{y} + \mathbf{l}_k) = \mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}}(\mathbf{y}), \quad k = 1, 2, 3 \quad (6.42c)$$

$$\langle \mathbf{b}_{\nabla^2\text{-rxn}} \rangle^\gamma = 0 \quad (6.42d)$$

Las principales características de las ecuaciones de balance de masa macroscópicas de las especies involucradas en la reacción, ec. (6.36) para $i = A, B$ y C , cerradas a partir de la solución formal de las desviaciones espaciales de la concentración de la especie i , obtenidas a partir de la combinación de las funciones de Green difusiva y reactiva asociadas al problema de cerradura local, periódico y lineal en estado cuasi estacionario, son las siguientes

1. Es una ecuación expresada en términos de dos coeficientes de medio efectivos, uno correspondiente a la difusión de la especie i y el otro a la difusión de todas las especies que reaccionan y/o se consumen en la celda representativa de la membrana.
2. Es una ecuación diferencial no lineal debido a que:
 - El coeficiente de medio efectivo $\mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}}$ es dependiente $\nabla_{\mathbf{c}_\gamma} R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) \cdot \boldsymbol{\nu}_{\mathcal{D}_\gamma^{-1}}$, mediante la función de Green de reacción.
 - El término $\nabla R_A (\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)$ es no lineal siempre la velocidad de reacción sea no lineal y diferente a un polinomio de grado 2.

- La fuente reactiva, $R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)$, de la ecuación de balance de masa promedio es no lineal (siempre que la velocidad de reacción sea no-lineal).
3. Su estructura difiere a la de su contraparte microscópica, por la presencia del término de difusión de las especies consumidas y generadas en la reacción.
 4. Su solución está acoplada a la solución de los problemas de cerradura.

En resumen, el modelo escalado para $i = A, B$ y C en estado estacionario en un medio poroso homogéneo, está definido por:

$$\nabla \cdot \{ \varepsilon_\gamma [\mathbf{D}_{i,\text{eff}}^{\text{diff}} \nabla \langle c_{i\gamma} \rangle^\gamma + \nu_i \mathbf{K}_{\text{eff}}^{\text{rxn}} \nabla^T R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma)] \} + \nu_i \varepsilon_\gamma R_A(\langle \mathbf{c}_\gamma \rangle^\gamma) = 0, \text{ en } \mathcal{V} \quad (6.43a)$$

$$\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma = \langle c_{A\gamma} \rangle_e^\gamma, \text{ en } \partial\mathcal{V}_e \quad (6.43b)$$

$$\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma = \langle c_{A\gamma} \rangle_s^\gamma, \text{ en } \partial\mathcal{V}_s \quad (6.43c)$$

donde $\partial\mathcal{V}_e$ y $\partial\mathcal{V}_s$ representan las fronteras de entradas y salidas de la membrana respectivamente. Este problema está sujeto a las siguientes restricciones

- (i) En estado estacionario, igualdad del flux difusivo no fickeano de la especie permeante en las entradas y salidas de la membrana

$$\langle \mathbf{J}_A \rangle^\gamma(\mathbf{x}_e) \cdot \mathbf{n}_e = -\langle \mathbf{J}_A \rangle^\gamma(\mathbf{x}_s) \cdot \mathbf{n}_s, \quad \mathbf{x}_e \in \partial\mathcal{V}_e \text{ y } \mathbf{x}_s \in \partial\mathcal{V}_s \quad (6.44)$$

- (ii) La nulidad de los fluxes no fickeanos del acarreador y del complejo en las entradas y salidas de la membrana para $j = B$ y C , es decir, $\mathbf{n}_e \cdot \langle \mathbf{J}_j \rangle^\gamma(\mathbf{x}_e) = 0 = -\mathbf{n}_s \cdot \langle \mathbf{J}_j \rangle^\gamma(\mathbf{x}_s)$, $\mathbf{x}_e \in \partial\mathcal{V}_e$ y $\mathbf{x}_s \in \partial\mathcal{V}_s$.
- (iii) Principio de conservación de cantidad total de acarreador, $\langle c \rangle_M$, contenida en la membrana [43], la cual para este caso se expresa como

$$\langle c \rangle_M = \int_{\mathcal{V}} [\langle c_{B\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{x}) + \langle c_{C\gamma} \rangle^\gamma(\mathbf{x})] dV(\mathbf{x}) \quad (6.45)$$

Para una mezcla de tres componentes, como es el caso de este trabajo, bastan con estas 6 restricciones para así tener cero grados de libertad.

Conclusiones

En este trabajo se presenta la formulación integral de la solución de problemas de cerradura, obtenidos de la aplicación del método del promedio volumétrico, en el escalamiento del transporte difusivo de una sola especie química que reacciona en la fase fluida que satura un medio poroso rígido y homogéneo. El método del promedio volumétrico permite obtener el modelo escalado, que en conjunto con la estimación de órdenes de magnitud hacen posible la identificación de restricciones de escala de longitud y tiempo que limitan su aplicabilidad. En algunos casos, estas limitaciones son demasiado restrictivas y su cumplimiento conduce a una pérdida de información, que desvirtúa la capacidad predictiva del modelo escalado.

En este trabajo, para determinar la formulación integral de la solución del problema de cerradura con cinética no lineal en términos de funciones de Green que permite cerrar analíticamente el modelo escalado, se emplea el desarrollo en series de Taylor de la velocidad de reacción. La expansión en series de Taylor de la cinética se realiza a escala de la celda unitaria representativa y alrededor de la concentración promedio evaluada en su centroide. En este dominio, la concentración y su gradiente pueden asumirse como constantes, es decir, en cualquier punto de la celda unitaria la concentración promedio es igual a la concentración promedio evaluada en el centroide. Esta proposición de escalamiento se satisface siempre que la longitud característica de la celda sea mucho menor que la longitud característica asociada a los cambios importantes de la concentración microscópica o a la de su derivada. Sin embargo, para el transporte difusivo y reactivo, el cumplimiento de esta restricción de escala es necesaria más no suficiente para desprestigiar los términos de orden mayor que dos de la serie Taylor de la velocidad de reacción. Para desprestigiar dichos términos es además necesario que las desviaciones espaciales de la concentración sean mucho menores que la concentración promedio en la celda unitaria. Para el problema de cerradura local, periódico, cuasi-estacionario y lineal, dicha restricción se cumple si la relación entre la longitud característica de los poros y la de los cambios importantes es mucho menor que $1 + \Phi^2$, donde Φ es el módulo de Thiele de la cerradura que es una función no trivial de la concentración promedio.

A partir del problema de cerradura local, periódico, cuasi-estacionario, lineal y definido en la celda unitaria representativa, se obtiene que la ecuación de conservación de masa en la macroescala presenta una estructura aparentemente análoga a la de su contraparte mi-

croscópica. Sin embargo, la semejanza solo aplica para la velocidad de reacción, dado que, el coeficiente efectivo de difusión-reacción resulta ser una función de $\Phi^2 = \phi^2 R'(\langle u \rangle^\gamma)$, la cual, salvo para el caso de cinética lineal, es una función no lineal de la concentración promedio. La dependencia del coeficiente efectivo de difusión-reacción con el módulo de Thiele de cerradura es:

- por un lado, aproximada por una función tipo logística que reproduce satisfactoriamente los resultados numéricos obtenidos en celdas unitarias cuadradas bi y tridimensionales respectivamente, y
- por otro lado, descrita mediante expresiones analíticas obtenidas del uso de celdas de Chang cilíndricas y esféricas.

Al comparar los perfiles de las predicciones numéricas y analíticas del coeficiente efectivo de difusión-reacción, resulta que el uso de las celdas de Chang permite reproducir cualitativamente la dependencia del módulo de Thiele y de la porosidad del coeficiente efectivo obtenido en las celdas unitarias periódicas y cuadradas. Sin embargo, para una misma porosidad, los coeficientes efectivos analíticos sobreestiman aquellos obtenidos a partir de la solución numérica de la variable de cerradura. La desviación máxima entre los coeficientes efectivos de Chang y de la celda periódica cuadrada se obtienen en la zona en la que los efectos difusivos y reactivos tienen la misma importancia, alcanzando hasta una desviación máxima de 18 % para una porosidad de 0.3. Para los valores extremos del módulo de Thiele, es decir, cuando la difusión o la reacción dominan el proceso de transporte de la especie reactiva, las desviaciones entre los coeficientes numéricos y analíticos es siempre menor que 4 % para las porosidades de 0.3, 0.5 y 0.7. Como en resultados previos [44, 65, 45, 77, 78, 62, 37, 4], la celda de Chang permite predecir con éxito los coeficientes de medio efectivo, indicando que la condición de periodicidad para el caso de celdas periódicas, y la condición de Dirichlet para el caso de la celda de Chang tiene poca influencia en la predicción del coeficiente efectivo de difusión-reacción, que es proporcional a la integral de área de las desviaciones espaciales de la concentración, cuando la difusión molecular o la reacción domina el transporte a escala microscópica. Mientras que la influencia condición de frontera en las entradas y salidas de la celda unitaria representativa cobran mayor importancia en la zona de competencia entre la difusión y la reacción, que ocurre para módulos de Thiele de cerradura entre 1 y 30 aproximadamente.

La linearización de la velocidad de reacción para cerrar analíticamente la ecuación de balance de masa escalada, permite además descomponer descomponer el coeficiente efectivo de difusión-reacción como la suma de un coeficiente efectivo plenamente difusivo (conocido como difusividad efectiva) y un coeficiente efectivo de difusión-reacción. Esta descomposición, en conjunto con los resultados obtenidos, permite afirmar que bajo condiciones reactivas ($\phi \neq 0$), el coeficiente efectivo de difusión-reacción no es estrictamente igual a la difusividad

efectiva. Para el caso de reacción homogénea, la desviación entre la difusividad efectiva ($\phi = 0$) y el coeficiente efectivo de difusión reacción ($\phi \neq 0$) se acrecienta considerablemente conforme el módulo de Thiele microscópico aumenta. Los coeficientes de medio efectivo de difusión-reacción en medios porosos, dependen entonces en general, de la microestructura, así como, de la naturaleza y la magnitud de la velocidad de reacción, este resultado está en acuerdo por lo establecido en los trabajos de Wakao y col., Toei y col. y Park y col., Davdar y Sahimi, Valdés-Parada y col. [70, 66, 50, 13, 67], entre otros. Sin embargo, para las cinéticas evaluadas en este trabajo, para cualesquiera valores de porosidad y módulos de Thiele microscópicos bajos, $\phi \ll 1$, es razonable y práctico aproximar el coeficiente efectivo de difusión-reacción por la difusividad efectiva. Esto significa que en estos casos, no existen diferencias significativas entre la difusividad efectiva y el coeficiente efectivo de difusión-reacción. De tal manera que cuando el transporte de la especie reactiva en la fase fluida del medio poroso es dominado por la difusión molecular, y los sistemas multifásicos satisfacen las restricciones de escala y tiempo identificados en este trabajo, se puede afirmar que el modelo escalado tiene un parecido *vis-à-vis* con el modelo a escala del poro, lo cual es consistente con los resultados de Garcia-Ochoa y col. [20].

Con el fin de evaluar la capacidad predictiva del modelo escalado usando el coeficiente efectivo de difusión-reacción asociado a la celda periódica cuadrada y a la celda de Chang, se comparan los perfiles de concentración promedio derivados de este modelo con aquellos que resultan de las simulaciones a escala del poro de un medio poroso bidimensional que consiste en un arreglo ordenado de cuadrados y cilindros en línea. Las comparaciones se basan en un análisis paramétrico del % Error del modelo escalado con respecto al DNS considerando los siguientes parámetros:

- tipo de cinética de reacción: primer orden, segundo orden y de Michaelis-Menten;
- porosidad, ε_γ ;
- módulo de Thiele macroscópico, $\phi_M = N\phi$;
- tipo de condición de frontera (periódica y no periódica) del campo de desviaciones espaciales de la concentración en la celda unitaria, modelada como una celda cuadrada (condición de periodicidad) y una de Chang (condición tipo Dirichlet homogénea);
- número de celdas unitarias que conforman el medio poroso macroscópico bidimensional, N , modelado como un medio poroso espacialmente periódico; y
- número de celdas que conforman el volumen representativo, n .

Una vez realizado el análisis paramétrico presentado en el capítulo de Resultados y Discusión, para establecer la capacidad predictiva del modelo macroscópico, se determina:

1. el error máximo para cada una de las posibles combinaciones de parámetros, ver Tablas F.1, F.2 y F.3;
2. el número de celdas del volumen representativo que minimiza el error máximo para una cinética, porosidad, módulo de Thiele, y valor de N dados, tanto para la celda periódica cuadrada como para la celda de Chang;
3. la celda que minimiza los errores de punto 2; y
4. la capacidad predictiva de modelo escalado con base en la escala de criticidad presentada en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3: Escala de criticidad para evaluar la capacidad predictiva del modelo escalado.

	% Error < 10%	Excelente
	$10\% \leq \% \text{ Error} < 20\%$	Buena
	$20\% \leq \% \text{ Error} < 30\%$	Regular
	% Error > 30%	Mala

Las Tablas 6.4, 6.5 y 6.6 corresponden a las matrices de criticidad de la capacidad predictiva del modelo escalado para las cinéticas de primer orden, segundo orden y de Michaelis-Menten. De estas matrices se puede apreciar que para las cinéticas evaluadas en este trabajo y $\phi_M \leq 10$, el modelo escalado asociado a la celda periódica cuadrada es el que mejor reproduce las concentraciones promedio del DNS para un volumen representativo conformado por 2 o 3 celdas.

Conforme $\phi_M > 10$, el modelo escalado en conjunto con la celda cuadrada periódica pierde capacidad predictiva para $N = 100$, mientras que para $N = 200$ y 400 es el que presenta menor % Error respecto a las concentraciones promedio obtenidas del DNS en volúmenes representativos de 2 o 3 celdas para el caso de la cinética lineal y de Michaelis-Menten, y de 2 para la de segundo orden. Para las cinéticas, $N = 100$ y $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ o 0.7 , el modelo escalado asociado a la celda de Chang es el que mejor predice la concentración promedio determinada en volúmenes representativos de 2 o 3 celdas. Sin embargo, en este caso la capacidad predictiva de esta combinación es regular para $\varepsilon_\gamma = 0.5$ o 0.7 , para la cinética de primer orden y de Michaelis-Menten, y es excelente para la de segundo orden para todos los casos considerados en este trabajo.

Si la reacción domina el proceso de transporte, el modelo escalado no permite reproducir de manera aceptable la concentración promedio obtenida del DNS en ningún volumen representativo considerado en este trabajo, tanto para la cinética lineal como la de Michaelis-Menten. Sin embargo, para la cinética de segundo orden, el modelo escalado, ya sea con la

celda periódica cuadrada o con la celda de Chang permite reproducir satisfactoriamente las concentraciones promedio del DNS en volúmenes representativos de 2 o 3 celdas.

Tabla 6.4: Matriz de criticidad de la capacidad predictiva del modelo escalado para una cinética de primer orden.

ϕ_M	N	$\varepsilon_\gamma = 0.3$			$\varepsilon_\gamma = 0.5$			$\varepsilon_\gamma = 0.7$		
		100	200	400	100	200	400	100	200	400
1	% Error	0.039	0.038	0.038	0.054	0.054	0.054	0.063	0.063	0.064
	Celda	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5	% Error	0.715	0.659	0.646	0.982	0.941	0.758	1.156	1.129	0.955
	Celda	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	n	2	2	2	2	2	3	2	2	3
10	% Error	2.102	1.780	1.594	2.770	2.524	2.187	3.223	2.709	2.735
	Celda	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	n	2	2	3	2	2	3	2	3	3
50	% Error	8.486	16.690	12.034	22.989	19.159	16.079	21.091	20.800	18.979
	Celda	C	P	P	C	P	P	C	P	P
	n	2	2	3	3	2	3	3	2	3
100	% Error	55.620	16.451	29.670	25.931	46.804	34.300	7.674	43.488	37.452
	Celda	C	C	P	C	P	P	C	P	P
	n	1	3	1	2	1	1	3	1	1

Modelo escalado con el coeficiente de difusión-reacción asociado a la celda periódica cuadrada (P) y a la celda de cilíndrica de Chang (C).

Al aumentar el módulo de Thiele macroscópico, los volúmenes representativos de 2 o 3 celdas permiten extender la zona de cambios importantes de la concentración y, por lo tanto, el cumplimiento de las restricciones de escala requeridas para la validez del modelo escalado se ve favorecido. El modelo desarrollado en este trabajo tiene una excelente capacidad predictiva para $\phi_M < 10$ y una mala capacidad predictiva para $\phi_M \geq 100$, para la cinética de primer orden y de Michaelis-Menten; mientras que para una reacción de segundo orden siempre es excelente para cualquier combinación de parámetros. Esto se debe esencialmente a que la reacción de segundo orden es mucho más lenta que la de primer orden y la de Michaelis-Menten. Estos resultados muestran que tanto la velocidad de reacción como la geometría de la celda tienen gran influencia sobre las predicciones. Por otra parte, para el caso de reacciones rápidas, los cambios importantes ocurren en una zona muy estrecha y cercana a la frontera de entradas y salidas del medio poroso, las restricciones de escala de tiempo y longitud se vuelven imposibles de satisfacer y, por lo tanto, es recomendable implementar el modelado híbrido según lo sugerido por Battiato y col. [8].

Tabla 6.5: Matriz de criticidad de la capacidad predictiva del modelo escalado para una cinética de segundo orden.

ϕ_M	N	$\varepsilon_\gamma = 0.3$			$\varepsilon_\gamma = 0.5$			$\varepsilon_\gamma = 0.7$		
		100	200	400	100	200	400	100	200	400
1	% Error	0.034	0.033	0.033	0.047	0.047	0.047	0.056	0.056	0.056
	Celda	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5	% Error	0.278	0.252	0.247	0.396	0.375	0.370	0.488	0.473	0.470
	Celda	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2
10	% Error	0.483	0.407	0.390	0.668	0.607	0.594	0.826	0.780	0.769
	Celda	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2
50	% Error	5.798	1.736	0.656	4.901	1.822	0.996	4.126	1.576	1.313
	Celda	C	C	P	C	P	P	C	P	P
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2
100	% Error	6.245	5.798	1.950	7.014	4.901	1.822	8.097	4.126	1.576
	Celda	P	C	C	P	C	P	P	C	P
	n	3	2	2	3	2	2	3	2	2

Modelo escalado con el coeficiente de difusión-reacción asociado a la celda periódica cuadrada (P) y a la celda de cilíndrica de Chang (C).

Tabla 6.6: Matriz de criticidad de la capacidad predictiva del modelo escalado para una cinética de Michaelis-Menten.

ϕ_M	N	$\varepsilon_\gamma = 0.3$			$\varepsilon_\gamma = 0.5$			$\varepsilon_\gamma = 0.7$		
		100	200	400	100	200	400	100	200	400
1	% Error	0.021	0.020	0.020	0.029	0.029	0.029	0.033	0.033	0.034
	Celda	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5	% Error	0.634	0.596	0.589	0.865	0.840	0.678	0.998	0.985	0.834
	Celda	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	n	2	2	2	2	2	3	2	2	3
10	% Error	2.044	1.761	1.419	2.721	2.352	2.173	3.173	2.528	2.479
	Celda	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	n	2	2	3	2	3	3	2	3	4
50	% Error	6.993	16.434	11.967	23.785	18.988	16.034	21.428	20.709	18.954
	Celda	C	P	P	C	P	P	C	P	P
	n	2	2	3	3	2	3	3	2	3
100	% Error	54.189	18.262	29.452	22.569	46.373	34.161	14.663	43.240	37.380
	Celda	C	C	P	C	P	P	C	P	P
	n	1	3	1	2	1	1	3	1	1

Modelo escalado con el coeficiente de difusión-reacción asociado a la celda periódica cuadrada (P) y a la celda de cilíndrica de Chang (C).

Referencias

- [1] *Resin transfer molding: nonlinear model development from a control perspective*, volume 1, 2001.
- [2] Proceedings World Geothermal Congress 2010, editor. *An Inverse Approach for Estimation of Initial Formation Temperatures.*, 25-29 April 2010.
- [3] S. Abrol and C. M. Hilton. Modeling, simulation and advanced control of methanol production from variable synthesis gas feed. *Computers and Chemical Engineering*, 40 (117-131), 2012.
- [4] Amir Akbari, Mohsen Akbari, and Reghan J Hill. Effective thermal conductivity of two-dimensional anisotropic two-phase media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 63:41–50, 2013.
- [5] G. Allaire. *Shape optimization by the homogenization method*, volume 146. Springer, 2002.
- [6] J.L. Auriault and P.M. Adler. Taylor dispersion in porous media: Analysis by multiple scale expansions. *Advances in Water Resources*, 18(4):217–226, 1995.
- [7] G. Barton. *Elements of Green's functions and propagation: potentials, diffusion, and waves*. Oxford University Press, 1989.
- [8] Ilenia Battiato, Daniel M Tartakovsky, Alexandre M Tartakovsky, and Timothy D Scheibe. Hybrid models of reactive transport in porous and fractured media. *Advances in Water Resources*, 34(9):1140–1150, 2011.
- [9] Henning Becker, Robert Güttel, and Thomas Turek. Enhancing internal mass transport in fischer–tropsch catalyst layers utilizing transport pores. *Catalysis Science & Technology*, 6(1):275–287, 2016.
- [10] J. M. Cabral, M. Mota, and J. Tramper. *Multiphase bioreactor design*. CRC Press, 2003.
- [11] S. Chakraborty and V. Balakotaiah. Spatially averaged multi-scale models for chemical reactors. *Advances in Chemical Engineering*, 30(205-297), 2005.



- [12] K. C. Chen, J. Y. Wu, W. B. Yang, and S. C. J. Hwang. Evaluation of effective diffusion coefficient and intrinsic kinetic parameters on azo dye biodegradation using pva-immobilized cell beads. *Biotechnology and bioengineering*, 83(7):821–832, 2003.
- [13] M. Dadvar and M. Sahimi. The effective diffusivities in porous media with and without nonlinear reactions. *Chemical Engineering Science*, 62(5):1466–1476, 2007.
- [14] Meenal Datta, Laura E Via, Wei Chen, James W Baish, Lei Xu, Clifton E Barry 3rd, and Rakesh K Jain. Mathematical model of oxygen transport in tuberculosis granulomas. *Annals of biomedical engineering*, 44(4):863–872, 2016.
- [15] Y. Davit, C. G. Bell, H. M. Byrne, L. A. Chapman, L. S. Kimpton, G. E. Lang, K. H. L. Leonard, J. M. Oliver, N. C. Pearson, R. J. Shipley, S. L. Waters, J. P. Whiteley, B. D. Wood, and M. Quintard. Homogenization via formal multiscale asymptotics and volume averaging: How do the two techniques compare? *Advances in Water Resources*, 62:178–206, 2013.
- [16] D. Ding, D. A. Benson, A. Paster, and D. Bolster. Modeling bimolecular reactions and transport in porous media via particle tracking. *Advances in Water Resources*, 53:56–65, 2013.
- [17] P. Doran. *Bioprocess engineering principles*. Academic Press, 2 edition, 2013.
- [18] Y. Edery, A. Guadagnini, H. Scher, and B. Berkowitz. Reactive transport in disordered media: Role of fluctuations in interpretation of laboratory experiments. *Advances in Water Resources*, 51(86-103), 2013.
- [19] Hassan A Farag, NS Yousef, and Rania Farouq. Modeling and simulation of a hydrocracking unit. *Journal of Engineering Science and Technology*, 11(6):881–898, 2016.
- [20] F. Garcia-Ochoa and A. Santos. Effective diffusivity under inert and reaction conditions. *Chemical Engineering Science*, 49(18):3091–3102, 1994.
- [21] M. G. D. Geers, V. G. Kouznetsova, and W. A. M. Brekelmans. Multi-scale computational homogenization: Trends and challenges. *Journal of computational and applied mathematics*, 234(7):2175–2182, 2010.
- [22] F. Giacobbo and E. Patelli. Monte carlo simulation of nonlinear reactive contaminant transport in unsaturated porous media. *Annals of Nuclear Energy*, 34(1):51–63, 2007.
- [23] J. Go, J. A. Lampert, D. J. and Stegemann, and D. D. Reible. Predicting contaminant fate and transport in sediment caps: Mathematical modelling approaches. *Applied Geochemistry*, 24(7):1347–1353, 2009.

- [24] M.S. *Partial Differential Equations: Analytical and Numerical Methods, Second Edition*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2011. URL <http://books.google.es/books?id=So9sKZXfEIUC>.
- [25] F. Golfier, B. D. Wood, L. Orgogozo, M. Quintard, and M. Buès. Biofilms in porous media: development of macroscopic transport equations via volume averaging with closure for local mass equilibrium conditions. *Advances in Water Resources*, 32(3): 463–485, 2009.
- [26] F. Golfier, M. Quintard, and B. D. Wood. Comparison of theory and experiment for solute transport in weakly heterogeneous bimodal porous media. *Advances in Water Resources*, 34(7):899–914, 2011.
- [27] William G. Gray. A derivation of the equations for multi-phase transport. *Chemical Engineering Science*, 30(2):229–233, 2 1975. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(75\)80010-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(75)80010-8). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250975800108>.
- [28] P. K. Hochstetler, D. L.; Kitanidis. The behavior of effective rate constants for bimolecular reactions in an asymptotic transport regime. *Journal of contaminant hydrology*, 144(1):88–98, 2013.
- [29] Q. Kang, P. C. Lichtner, H. S. Viswanathan, and A. I. Abdel-Fattah. Pore scale modeling of reactive transport involved in geologic co2 sequestration. *Transport in Porous Media*, 82(1):197–213, 2010.
- [30] P.E. Kechagia, I.N. Tsimpanogiannis, Y.C. Yortsos, and P.C. Lichtner. On the upscaling of reaction- transport processes in porous media with fast or finite kinetics. *Chemical Engineering Science*, 57(13), 2002.
- [31] NM Kocherginsky, Qian Yang, and Lalitha Seelam. Recent advances in supported liquid membrane technology. *Separation and Purification Technology*, 53(2):171–177, 2007.
- [32] P. Kočí, V. Novák, F. Štěpánek, M. Marek, and M. Kubíček. Multi-scale modelling of reaction and transport in porous catalysts. *Chemical Engineering Science*, 65(1): 412–419, 2010.
- [33] X. Li, J. Cai, F. Xin, X. Huai, and J. Guo. Lattice boltzmann simulation of endothermal catalytic reaction in catalyst porous media. . *Applied Thermal Engineering*, 50(1):1194–1200, 2013.
- [34] Yifan Li, Shaofei Wang, Guangwei He, Hong Wu, Fusheng Pan, and Zhongyi Jiang. Facilitated transport of small molecules and ions for energy-efficient membranes. *Chemical Society Reviews*, 44(1):103–118, 2015.

- [35] P. C. Lichtner and Q. Kang. Upscaling pore-scale reactive transport equations using a multiscale continuum formulation. *Water resources research*, 43(12), 2007.
- [36] LJ Lozano, C Godinez, AP De Los Rios, FJ Hernandez-Fernandez, S Sanchez-Segado, and Francisco José Alguacil. Recent advances in supported ionic liquid membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 376(1):1–14, 2011.
- [37] Helen D Lugo-Méndez, Francisco J Valdés-Parada, and J Alberto Ochoa-Tapia. An analytical expression for the dispersion coefficient in porous media using chang’s unit cell. *Journal of Porous Media*, 16(1), 2013.
- [38] J. Lux. A non-periodic closure scheme for the determination of effective diffusivity in real porous media. *Transport in porous media*, 82(2):299–315, 2010.
- [39] R. Machado. Numerical simulations of surface reaction in porous media with lattice boltzmann. *Chemical Engineering Science*, 69(1):628–643, 2012.
- [40] Paulami Majumdar, Anees Y Khan, and Rajdip Bandyopadhyaya. Diffusion, adsorption and reaction of glucose in glucose oxidase enzyme immobilized mesoporous silica (sba-15) particles: Experiments and modeling. *Biochemical Engineering Journal*, 105:489–496, 2016.
- [41] S Manzoni, F Moyano, T Kätterer, and J Schimel. Modeling coupled enzymatic and solute transport controls on decomposition in drying soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 95:275–287, 2016.
- [42] I. Matin, M. H.; Pop. Forced convection heat and mass transfer flow of a nanofluid through a porous channel with a first order chemical reaction on the wall. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 46(134-141), 2013.
- [43] Miguel A Morales-Cabrera. *Alcances de un método aproximado para la solución de problemas de transporte y reacción*. PhD thesis, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, 2004.
- [44] Alberto Ochoa-Tapia, Stroeve J., P., and S. Whitaker. Facilitated transport in porous media. *Chemical Engineering Science*, 46(2):477–496, 1991.
- [45] J. A. Ochoa-Tapia, P. Stroeve, and S. Whitaker. Diffusive transport in two-phase media: Spatially periodic models and maxwell’s theory for isotropic and anisotropic systems. *Chemical Engineering Science*, 49(5):709–726, 1994.
- [46] J Alberto Ochoa-Tapia, Pieter Stroeve, and Stephen Whitaker. Facilitated transport in porous media. *Chemical engineering science*, 46(2):477–496, 1991.



- [47] J Alberto Ochoa-Tapia, Stephen Whitaker, et al. Bulk and surface diffusion in porous media: an application of the surface-averaging theorem. *Chemical Engineering Science*, 48(11):2061–2082, 1993.
- [48] J Alberto Ochoa-Tapia, Pieter Stroeve, and Stephen Whitaker. Diffusive transport in two-phase media: Spatially periodic models and maxwell’s theory for isotropic and anisotropic systems. *Chemical Engineering Science*, 49(5):709–726, 1994.
- [49] L. Orgogozo, F. Golfier, M. A. Buès, M. Quintard, and T. Koné. A dual-porosity theory for solute transport in biofilm-coated porous media. *Advances in Water Resources*, 62: 266–279, 2013.
- [50] S. H. Park and Y. G. Kim. The effect of chemical reaction on effective diffusivity within biporous catalysts—i: Theoretical development. *Chemical Engineering Science*, 39(3): 523–53, 1984.
- [51] R. A. Patel, J. Perko, D. Jacques, G. De Schutter, K. Van Breugel, and G. Ye. A versatile pore-scale multicomponent reactive transport approach based on lattice boltzmann method: Application to portlandite dissolution. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70:127–137, 2014.
- [52] Subhajit Patra, Dharmendra Kumar Bal, and Somenath Ganguly. Diffusion in and around alginate and chitosan films with embedded sub-millimeter voids. *Materials Science and Engineering: C*, 59:61–69, 2016.
- [53] J. M. C. Pereira, J. E. P. Navalho, A. C. G. Amador, and J. C. F. Pereira. Multi-scale modeling of diffusion and reaction–diffusion phenomena in catalytic porous layers: Comparison with the 1d approach. *Chemical Engineering Science*, 117(364-375), 2014.
- [54] M. Quintard and S. Whitaker. Transport in ordered and disordered porous media i: The cellular average and the use of weighting functions. *Transport in Porous Media*, 14 (2):163–177, 1994.
- [55] M. Quintard and S. Whitaker. Transport in ordered and disordered porous media ii: Generalized volume averaging. *Transport in Porous Media*, 14(2):179–206, 1994.
- [56] M. Quintard and S. Whitaker. Transport in ordered and disordered porous media iii: Closure and comparison between theory and experiment. *Transport in Porous Media*, 15(1):31–49, 1994.
- [57] Michel Quintard and Stephen Whitaker. Transport in ordered and disordered porous media iv: Computer generated porous media for three-dimensional systems. *Transport in Porous Media*, 15(1):51–70, 1994.



- [58] Michel Quintard and Stephen Whitaker. Transport in ordered and disordered porous media v: Geometrical results for two-dimensional systems. *Transport in Porous Media*, 15(2):183–196, 1994.
- [59] G.F. Roach. *Green's Functions*. Cambridge University Press, 1982.
- [60] D. Roubinet and D. M. Tartakovsky. Hybrid modeling of heterogeneous geochemical reactions in fractured porous media. *Water Resources Research*, 49(12):7945–7956, 2013.
- [61] D. Ryan, R. G. Carbonell, and S. Whitaker. Effective diffusivities for catalyst pellets under reactive conditions. *Chemical Engineering Science*, 35(1):10–16, 1980.
- [62] EA Silva, DP Souza, AA Souza, and SMA Souza. Prediction of effective diffusivity tensors for bulk diffusion with chemical reactions in porous media. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24(1):47–60, 2007.
- [63] Douglas R Smith and John A Quinn. The prediction of facilitation factors for reaction augmented membrane transport. *AIChE Journal*, 25(1):197–200, 1979.
- [64] A. M. Tartakovsky, D. M. Tartakovsky, Scheibe, T. D., and P. Meakin. Hybrid simulations of reaction-diffusion systems in porous media. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 30(6):2799–2816, 2008.
- [65] GR Thorpe, J Alberto Ochoa Tapia, and S Whitaker. The diffusion of moisture in food grains—ii. estimation of the effective diffusivity. *Journal of Stored Products Research*, 27(1):11–30, 1991.
- [66] R. Toei, M. Okazaki, K. Nakanishi, Y. Kondo, M. Hayashi, and Y. Shiozaki. Effective diffusivity of a porous catalyst with and without chemical reaction. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 60(1):50–58, 1973.
- [67] Valdés-Parada, Aguilar-Madera F. J., C. G., and J. Alvarez-Ramirez. On diffusion, dispersion and reaction in porous media. *Chemical Engineering Science*, 66(10):2177–2190, 2011.
- [68] F. J. Valdés-Parada and J. Alvarez-Ramirez. On the effective diffusivity under chemical reaction in porous media. *Chemical Engineering Science*, 65(13):4100–4104, 2010.
- [69] H. Van de Weerd, A. Leijnse, and W. H. Van Riemsdijk. Transport of reactive colloids and contaminants in groundwater: effect of nonlinear kinetic interactions. *Journal of contaminant hydrology*, 32(3):313–331, 1998.



- [70] N. Wakao, H. Kimura, and M. Shibata. Kinetic studies and effective diffusivities in para to ortho hydrogen conversion reaction. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2(1): 51–54, 1969.
- [71] S. Whitaker. *The method of volume averaging*. Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [72] S. Whitaker and A. E. Cassano. *Concepts and Design of Chemical Reactors*, volume 3. CRC Press, 1986.
- [73] R. I. Wijngaarden, K. R. Westerterp, A. Kronberg, and A. N. R. Bos. *Industrial catalysis: optimizing catalysts and processes*. John Wiley & Sons, 2008.
- [74] B. D. Wood. Inertial effects in dispersion in porous media. *Water resources research*, 43(12), 2007.
- [75] B. D. Wood. The role of scaling laws in upscaling. *Advances in Water Resources*, 32: 723–736, 2009.
- [76] B. D. Wood and F. J. Valdés-Parada. Volume averaging: Local and nonlocal closures using a green’s function approach. *Advances in Water Resources*, 51(139-167), 2013.
- [77] Brian D Wood and Stephen Whitaker. Multi-species diffusion and reaction in biofilms and cellular media. *Chemical Engineering Science*, 55(17):3397–3418, 2000.
- [78] Brian D Wood, Michel Quintard, and Stephen Whitaker. Calculation of effective diffusivities for biofilms and tissues. *Biotechnology and bioengineering*, 77(5):495–516, 2002.
- [79] Wei Yang, Schalk Cloete, John Morud, and Shahriar Amini. An effective reaction rate model for gas-solid reactions with high intra-particle diffusion resistance. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 14(1):331–342, 2016.
- [80] R. Zakaria and A. P. Harvey. Kinetics of reactive extraction/in situ transesterification of rapeseed oil. *Fuel Processing Technology*, 125(34-40), 2014.
- [81] Grażyna Zakrzewska-Trznadel. Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste. *Desalination*, 321:119–130, 2013.
- [82] S. A. Žerajić and J. B. Savkovic-Stevanovic. Diffusional processes in the biomass conversion. *Petroleum and Coal*, 54(2):149–156, 2012.

Apéndice A

Formulación integral de la solución de un problema de valores a la frontera en términos de funciones de Green

Los científicos e ingenieros usan frecuentemente ecuaciones diferenciales (ordinarias o parciales) para describir el comportamiento de un sistema. Para resolver las ecuaciones diferenciales con términos fuentes lineales o no lineales con condiciones de frontera y/o iniciales, se cuenta con la poderosa teoría de las funciones de Green, utilizada por primera vez por George Green en 1828 en sus trabajos de electromagnetismo. Matemáticamente, la función de Green es la función Kernel que define un operador integral, el cual representa el inverso de un operador diferencial dado. De tal forma que si conocemos la función de Green de un problema, la solución formal de dicho problema puede expresarse como una combinación lineal de integrales que involucran la función de Green y los términos no homogéneos del problema. Una de las principales ventajas del uso de la función de Green, independiente del término fuente de la ecuación diferencial, es que si conocemos dicha función, podemos conocer automáticamente la respuesta del sistema a una función fuente arbitraria. Otra de las ventajas de esta teoría es la formulación integral de la solución de una ecuación diferencial, permitiendo un mejor manejo numérico. Físicamente, la función de Green representa la *respuesta* de un sistema en un punto \mathbf{x} al tiempo t , a fuente unitaria aplicada en el punto \mathbf{x}_0 al tiempo t_0 ($t > t_0$).

A.1 Problema de valores a la frontera con condición inicial

Consideremos un problema de la forma:

$$\text{Ecuación diferencial: } \mathcal{L}u = f, \mathbf{x} \in \Omega, t > 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\text{Condiciones de frontera: } \mathcal{B}_i u = g_i, \mathbf{x} \in A_{fi}, t > 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Condición inicial: } Iu = h, \mathbf{x} \in \Omega, t = 0 \quad (\text{A.3})$$

donde $\mathcal{L} = \partial/\partial t + \mathcal{L}_D$ y \mathcal{L}_D es un operador lineal diferencial y espacial, es una región suave y acotada de \mathbb{R}^n encerrada por las superficies cerradas y suaves a trozos A_{fi} , tales que $\partial\Omega = \bigcup_{i=1}^n A_{fi}$. La condición de frontera y la condición inicial son tales que el problema de valores a la frontera dado por la ec. A.1 tiene una única solución.

El espacio vectorial donde las funciones solución del problema dado por la ec. A.1 viven, en caso de existir, es el espacio $L^2(\Omega \times (0, \infty))$. Este es el espacio de funciones $u : \Omega \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ cuadrado integrables en $\Omega \times (0, \infty)$, esto es

$$\int_0^\infty \int_\Omega u^2 dV dt < \infty$$

En este espacio, el producto interno entre dos funciones y del espacio se define como

$$(u, v) = \int_0^\infty \int_\Omega uv dV dt \quad (\text{A.4})$$

Por lo que, la norma de este espacio, inducida por la ec. A.4, está dada por

$$\|u\| = (u, u)^{1/2} = \int_0^\infty \int_\Omega u^2 dV dt \quad (\text{A.5})$$

Las ecuaciones diferenciales que describen el proceso de transporte de una propiedad son en muchos casos, ecuaciones diferenciales de segundo orden. En este caso, el dominio del operador \mathcal{L}_D es el conjunto de funciones u en $L^2(\Omega \times (0, \infty))$ que tienen segundas derivadas espaciales, cuadrado integrables y continuas a pedazos. Además, las funciones u deben ser tales que en la frontera $\partial\Omega$, exista una relación lineal estas y su derivada normal. El dominio del operador temporal $\partial/\partial t$ es el conjunto de funciones u en $L^2(\Omega \times (0, \infty))$ tales que $\partial u/\partial t$ es cuadrado integrable y continua a pedazos.

A.2 Operador adjunto y su fórmula de Green

Sea un operador diferencial lineal, para obtener su operador adjunto asociado \mathcal{L}^* , tomemos el producto interno de v y $\mathcal{L}u$, tal y como se definió en la ec. A.4 (Greenberg, 1971). Sucesivas integraciones por partes conducen a

$$(v, \mathcal{L}u) = (\mathcal{L}^*v, u) - \mathcal{F}(u, v) \quad (\text{A.6})$$

donde es un término de frontera.

La integración por partes en \mathbb{R}^n consiste en aplicar adecuadamente las identidades de Green, dadas por

Primera identidad de Green:

$$\int_{\Omega} (u\nabla^2 v + \nabla v \cdot \nabla u) dV = \int_{\partial\Omega} u(\nabla v \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{n} dS \quad (\text{A.7})$$

Segunda identidad de Green:

$$\int_{\Omega} (u\nabla^2 v - v\nabla^2 u) dV = \int_{\partial\Omega} (u\nabla v - v\nabla u) \cdot \mathbf{n} dS \quad (\text{A.8})$$

donde \mathbf{n} es el vector normal unitario exterior a $\partial\Omega$. Se dice que el operador \mathcal{L} es auto-adjunto si $\mathcal{L} = \mathcal{L}^*$. En diversos libros relacionados con ecuaciones diferenciales, al resultado $\mathcal{L}_D(\mathcal{L}^*v, u) - (v, \mathcal{L}u) = \mathcal{F}(u, v)$ se le conoce como fórmula de Green. En la Tabla A.2 se presentan algunos operadores diferenciales espaciales simples, su adjunto y su fórmula de Green asociada.

La fórmula de Green asociada al operador

$$\mathcal{L} = \partial/\partial t + \mathcal{L}_D$$

de la ecuación diferencial del problema dado por la ec. A.1 está dada por

$$\int_{t_i}^{t_f} \int_{\Omega} [u\mathcal{L}^*v - v\mathcal{L}u] dV dt = -uv|_{t_i}^{t_f} + \int_{t_i}^{t_f} \int_{\partial\Omega} f_D(u, v) \cdot \mathbf{n} dA dt \quad (\text{A.9})$$

donde f_D es el integrando del término de frontera, que es el resultado de la fórmula de Green para el operador espacial, es decir $\int_{\Omega} (u\mathcal{L}_D^*v - v\mathcal{L}_D u) dV = \int_{\partial\Omega} f_D(u, v) \cdot \mathbf{n} dA$. Por ejemplo, el operador transitorio de difusión con reacción química homogénea de primer orden es $\mathcal{L}_{dif} = \partial/\partial t - \mathcal{D}_\gamma \nabla^2 + k$, su operador adjunto es $\mathcal{L}_{dif}^* = -\partial/\partial t - \mathcal{D}_\gamma \nabla^2 + k$, y su fórmula de Green asociada es

Tabla A.1: Adjuntos de algunos operadores diferenciales simples y sus fórmulas de Green

Operador	Operador adjunto	Fórmula de Green $(\mathcal{L}^*v, u) - (u, \mathcal{L}v)$
$\partial/\partial t$	$-\partial/\partial t$	$\int_{t_1}^{t_2} (-v \frac{\partial u}{\partial t} - u \frac{\partial v}{\partial t}) dt = -uv _{t_1}^{t_2}$
∇^2	∇^2	$\int_{\Omega} (u \nabla^2 v - v \nabla^2 u) dV = \int_{\partial\Omega} (u \nabla v - v \nabla u) \cdot \mathbf{n} dS$
$\mathbf{a} \cdot \nabla$	$-\nabla \cdot (\mathbf{a})$	$\int_{\Omega} [-u \nabla \cdot (\mathbf{a}v) - u \mathbf{a} \cdot \nabla v] dV = - \int_{\partial\Omega} \mathbf{a}vu \cdot \mathbf{n} dS$

$$\int_{t_i}^{t_f} \int_{\Omega} (u \mathcal{L}_{dif}^* v - v \mathcal{L}_{dif} u) dV dt = -uv|_{t_i}^{t_f} + \int_{t_i}^{t_f} \int_{\partial\Omega} (u \nabla v - v \nabla u) \cdot \mathbf{n} dAdt \quad (\text{A.10})$$

El operador transitorio de dispersión es $\mathcal{L}_{disp} = \partial/\partial t - \mathcal{D}_{\gamma} \nabla^2 + \mathbf{v} \cdot \nabla$, donde \mathbf{v} es el campo de velocidad del fluido, su operador adjunto es $\mathcal{L}_{disp}^* = -\partial/\partial t - \mathcal{D}_{\gamma} \nabla^2 - \nabla \cdot (\mathbf{v})$ y su fórmula de Green está dada por

$$\int_{t_i}^{t_f} \int_{\Omega} (u \mathcal{L}_{disp}^* v - v \mathcal{L}_{disp} u) dV dt = -uv|_{t_i}^{t_f} + \int_{t_i}^{t_f} \int_{\partial\Omega} [(u \nabla v - v \nabla u) - \mathbf{v}uv] \cdot \mathbf{n} dAdt \quad (\text{A.11})$$

A.3 La función de Green y sus propiedades

La función de Green $G : (\Omega \times [0, \infty)) \times (\Omega \times [0, \infty)) \rightarrow \mathbb{R}$, asociada al problema dado por la ec. A.1, está definida por el siguiente problema

$$\mathcal{L}^* G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \delta(t - t_0), \quad \mathbf{x} \in \Omega, \quad t > 0 \quad (\text{A.12})$$

$$\mathcal{B}_{Hi} G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0) = 0, \quad \mathbf{x} \in A_{fi}, \quad t > 0 \quad (\text{A.13})$$

$$IG(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0) = 0, \quad \mathbf{x} \in \Omega, \quad t = 0 \quad (\text{A.14})$$

donde δ es la función delta de Dirac y \mathcal{B}_{Hi} es un operador diferencial lineal de superficie que impone condiciones de frontera homogéneas de la función de Green como función de \mathbf{x} en $\partial\Omega$. De acuerdo a Roach (1982), estas condiciones de frontera deben asegurar que los términos que involucren condiciones de frontera de u no especificadas, se anulen en la fórmula de Green para el operador \mathcal{L} aplicada a la función incógnita u y a la función de Green G .

La función de Green es la respuesta en \mathbf{x} al tiempo t debida a una fuente concentrada en \mathbf{x}_0 al tiempo t_0 . De esta manera, del principio de causalidad, que establece que un evento no puede preceder su causa, se tiene que la función de Green será cero antes que la fuente actúe, esto es

$$G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0) = 0, \quad \text{para } t < t_0 \quad (\text{A.15})$$

La función de Green

$$G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0)$$

depende solamente del tiempo después del cual la fuente ocurre. De la ec. (A.11), puede notarse que la función de Green es la respuesta debida a una fuente concentrada en $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$ a $T = 0$, donde $T = t - t_0$ es el tiempo transcurrido desde que la fuente actúa. Esta es la propiedad de translación,

$$G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0) = G(\mathbf{x}, t; -t_0\mathbf{x}_0, 0) \quad (\text{A.16})$$

Para poder expresar una formulación integral de la solución del problema dado por la ec. A.1 en términos de la función de Green, es necesario demostrar la propiedad de reciprocidad de la función de Green. Haberman (ver capítulo 11, 2004) establece las bases de la demostración de esta propiedad. Esta propiedad establece que intercambiar la posición de la actuación de la fuente con la posición de respuesta (o viceversa) no tiene efecto, siempre que el tiempo transcurrido desde que la fuente actúe sea el mismo, esto es

$$G(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_0, t_0) = G(\mathbf{x}_0, t_1; \mathbf{x}_1, t_0) \quad (\text{A.17})$$

A.4 Formulación integral de la solución en términos de la función de Green

Para obtener la formulación integral de la solución del problema dado por la ec. A.1 se usa la fórmula de Green asociada al operador en cuestión, la propiedad de reciprocidad de la función de Green y las propiedades de la función delta de Dirac, obteniendo

$$\begin{aligned}
 u(\mathbf{x}, t) = & \underbrace{\int_0^t \int_{\Omega} G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0) f(\mathbf{x}_0, t_0) dV_0 dt_0}_{\text{contribución del término no-homogéneo de la ED}} \\
 & + \underbrace{\int_{\Omega} G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, 0) u(\mathbf{x}_0, 0) dV_0}_{\text{contribución de la condición inicial}} \\
 & + \underbrace{\sum_{i=1}^n \int_0^t \int_{A_{fi}} \mathcal{B}_i \{u(\mathbf{x}_0, t_0)\} \mathcal{G}_i \{G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0)\} \cdot \mathbf{n}_0 dA_0 dt_0}_{\text{contribución de las condiciones de frontera}}
 \end{aligned} \tag{A.18}$$

De la ec. A.18 se puede observar que, la función de Green permite reflejar la influencia del término no-homogéneo de la ecuación diferencial, de la condición inicial y de las condiciones de frontera no-homogéneas en la solución del problema dado por la ec. A.1.

Apéndice B

Construcción de la función de Green de un problema de Sturm-Liouville con condiciones de frontera de tipo Robin (tercer tipo)

Consideremos el operador diferencial lineal $L = \frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{d}{dx} \right] + q(x)$, y el siguiente problema de valores a la frontera

$$\frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{du}{dx} \right] + q(x) u(x) = -f(x), \quad x \in (a, b) \quad (\text{B.1a})$$

$$\mu_1 \frac{du}{dx}(a) + \sigma_1 u(a) = f_a \quad (\text{B.1b})$$

$$u(b) = 0 \quad (\text{B.1c})$$

Sean v_1 y v_2 las soluciones linealmente independientes ($W \{v_1, v_2\} \neq 0$) de la ecuación diferencial homogénea asociada a la ec. (B.1a), $L \{v(x)\} = 0$, $x \in (a, b)$. Las funciones v_1 y v_2 son dos veces continuamente diferenciables en (a, b) .

Sea $h : (a, b) \rightarrow \mathbb{R}$ definida por

$$h(x) = v_2(x) \int_a^x v_1(x_0) f(x_0) dx_0 - v_1(x) \int_a^x v_2(x_0) f(x_0) dx_0 \quad (\text{B.2})$$

Derivando h tenemos que

$$h'(x) = v_2'(x) \int_a^x v_1(x_0) f(x_0) dx_0 - v_1'(x) \int_a^x v_2(x_0) f(x_0) dx_0 \quad (\text{B.3})$$



Entonces

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{dh}{dx} \right] &= \frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{dv_2}{dx} \right] \int_a^x v_1(x_0) f(x_0) dx_0 - \frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{dv_1}{dx} \right] \int_a^x v_2(x_0) f(x_0) dx_0 \\ &\quad - p(x) [v_1'(x) v_2(x) - v_1(x) v_2'(x)] f(x) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Como las funciones v_1 y v_2 satisfacen $L\{v_i(x)\} = 0$, entonces $\frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{dv_i}{dx} \right] = -q(x) v_i$, para $i = 1, 2$, y reconociendo que $v_1'(x) v_2(x) - v_1(x) v_2'(x) = W\{v_1(x), v_2(x)\} = W_{12}(x)$,

$$\frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{dh}{dx} \right] + p(x) h(x) = -p(x) W_{12}(x) f(x) \quad (\text{B.5})$$

Por otro lado, se tiene que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} [p(x) W_{12}(x)] &= \frac{d}{dx} [p(x) v_1'(x) v_2(x) - p(x) v_1(x) v_2'(x)] \\ &= v_2(x) \frac{d}{dx} [p(x) v_1'(x)] + p(x) v_1'(x) v_2'(x) \\ &\quad - v_1(x) \frac{d}{dx} [p(x) v_2'(x)] - p(x) v_1'(x) v_2'(x) \\ &= -q(x) v_1(x) v_2(x) + q(x) v_1(x) v_2(x) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Como $\frac{d}{dx} [p(x) W_{12}(x)] = 0$ se puede concluir que

$$p(x) W_{12}(x) = K, \quad K \in \mathbb{R} \quad (\text{B.7})$$

Al sustituir la ecuación anterior en la ec. (B.5), y al dividirla por K se obtiene

$$\frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{d}{dx} \left(\frac{h(x)}{K} \right) \right] + p(x) \frac{h(x)}{K} = -f(x) \quad (\text{B.8})$$

De esta manera, la solución general a la ec. (B.1a) es

$$u(x) = - \int_a^x H(x, x_0) f(x_0) dx_0 + c_1 v_1(x) + c_2 v_2(x) \quad (\text{B.9})$$

donde

$$H(x, x_0) = \frac{1}{K} [v_1(x) v_2(x_0) - v_2(x) v_1(x_0)] \quad (\text{B.10})$$

Usando la Regla de Leibintz y reconociendo que $H(x, x) = 0$, la derivada de u resulta estar dada por

$$u'(x) = - \int_a^x \frac{\partial H}{\partial x}(x, x_0) f(x_0) dx_0 + c_1 v_1'(x) + c_2 v_2'(x) \quad (\text{B.11})$$

De las condiciones de frontera dadas por las ec.(B.1b) y (B.1c), se puede escribir

$$[\mu_1 v_1'(a) + \sigma_1 v_1(a)] c_1 + [\mu_1 v_2'(a) + \sigma_1 v_2(a)] c_2 = f_a \quad (\text{B.12a})$$

$$v_1(b) c_1 + v_2(b) c_2 = \int_a^b H(b, x_0) f(x_0) dx_0 \quad (\text{B.12b})$$

El determinante del sistema lineal de ecuaciones, ec. (B.12) es

$$D = \mu_1 [v_1'(a) v_2(b) - v_2'(a) v_1(b)] + \sigma_1 [v_1(a) v_2(b) - v_2(a) v_1(b)] \quad (\text{B.13})$$

De acuerdo al método de Cramer para determinar la solución de un sistema de ecuaciones lineales siempre que $D \neq 0$, se tiene que

$$Dc_1 = f_a v_2(b) - [\mu_1 v_2'(a) + \sigma_1 v_2(a)] \int_a^b H(b, x_0) f(x_0) dx_0 \quad (\text{B.14a})$$

$$Dc_2 = -f_a v_1(b) + [\mu_1 v_1'(a) + \sigma_1 v_1(a)] \int_a^b H(b, x_0) f(x_0) dx_0 \quad (\text{B.14b})$$

Sustituyendo el valor de las constantes c_1 y c_2 en la ec. (B.9)

$$\begin{aligned} Du(x) &= - \int_a^x DH(x, x_0) f(x_0) dx_0 \\ &- \int_a^x \{ \mu_1 [v_1(x) v_2'(a) - v_2(x) v_1'(a)] + \sigma_1 [v_1(x) v_2(a) - v_2(x) v_1(a)] \} H(b, x_0) f(x_0) dx_0 \\ &- \int_x^b \{ \mu_1 [v_1(x) v_2'(a) - v_2(x) v_1'(a)] + \sigma_1 [v_1(x) v_2(a) - v_2(x) v_1(a)] \} H(b, x_0) f(x_0) dx_0 \\ &+ f_a [v_1(x) v_2(b) - v_2(x) v_1(b)] \end{aligned}$$

Realizando un poco de álgebra, es posible encontrar la expresión de la función de Green

$$G(x, x_0) = -\frac{1}{KD} \begin{cases} \{\mu_1 [v'_1(a) v_2(x_0) - v'_2(a) v_1(x_0)] + \sigma_1 [v_1(a) v_2(x_0) - v_2(a) v_1(x_0)]\} \\ \quad \times [v_1(x) v_2(b) - v_2(x) v_1(b)], & x_0 \leq x \\ \{\mu_1 [v'_1(a) v_2(x) - v'_2(a) v_1(x)] + \sigma_1 [v_1(a) v_2(x) - v_2(a) v_1(x)]\} \\ \quad \times [v_1(x_0) v_2(b) - v_2(x_0) v_1(b)], & x \leq x_0 \end{cases}$$

Si definimos

$$G_{\mu_1}(x, x_0) = -\frac{1}{KD} \begin{cases} [v'_1(a) v_2(x_0) - v'_2(a) v_1(x_0)] \\ \quad \times [v_1(x) v_2(b) - v_2(x) v_1(b)] & x_0 \leq x \\ [v'_1(a) v_2(x) - v'_2(a) v_1(x)] \\ \quad \times [v_1(x_0) v_2(b) - v_2(x_0) v_1(b)] & x \leq x_0 \end{cases} \quad (\text{B.15a})$$

$$G_{\sigma_1}(x, x_0) = -\frac{1}{KD} \begin{cases} [v_1(a) v_2(x_0) - v_2(a) v_1(x_0)] \\ \quad \times [v_1(x) v_2(b) - v_2(x) v_1(b)] & x_0 \leq x \\ [v_1(a) v_2(x) - v_2(a) v_1(x)] \\ \quad \times [v_1(x_0) v_2(b) - v_2(x_0) v_1(b)] & x \leq x_0 \end{cases} \quad (\text{B.15b})$$

La solución formal del problema de valores a la frontera, dado por la ec.(B.1), en términos de la función de Green es

$$u(x) = \int_a^b G(x, x_0) f(x_0) dx_0 - \frac{p(a)}{\mu_1} f_a G_{\mu_1}(x, a) \quad (\text{B.16})$$

La solución formal en términos de las funciones de Green G_{μ_1} y G_{σ_1}

$$u(x) = \sigma_1 \int_a^b G_{\sigma_1}(x, x_0) f(x_0) dx_0 + \mu_1 \int_a^b G_{\mu_1}(x, x_0) f(x_0) dx_0 - \frac{p(a)}{\mu_1} f_a G_{\mu_1}(x, a) \quad (\text{B.17})$$

Apéndice C

Celda cilíndrica de Chang

C.1 Series de Fourier en $\cos m\theta$ y $\sin m\theta$

El desarrollo en series de Fourier en $\cos m\theta$ y $\sin m\theta$ de una función $w : [a, b] \times [-\pi, \pi] \rightarrow \mathbb{R}$, se obtiene al tomar su transformada finita de Fourier

$$a_{w,m}(r) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} w(r, \theta) \cos m\theta d\theta \quad (\text{C.1a})$$

$$b_{w,m}(r) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} w(r, \theta) \sin m\theta d\theta \quad (\text{C.1b})$$

La expansión en series de Fourier de w es

$$w(r, \theta) = \frac{a_{w,0}(r)}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} [a_{w,m}(r) \cos m\phi + b_{w,m}(r) \sin m\phi] \quad (\text{C.2})$$

C.1.1 Transformada finita de Fourier del Laplaciano

La expresión del Laplaciano de la función $w = w(r, \theta)$ en coordenadas esféricas es

$$\nabla^2 w = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} \quad (\text{C.3})$$

Al aplicar la transformada finita de Fourier dada por la ec. (C.1a), al intercambiar el orden de integración, al integrar dos veces por partes en θ el término diferencial de θ y al considerar la periodicidad de la función w y de su primera derivada en θ , se tiene que

$$a_{\nabla^2 w, m}(r) = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{da_{w,m}}{dr} \right) - m^2 \frac{a_{w,m}}{r^2} \quad (\text{C.4})$$

De manera análoga se obtiene

$$b_{\nabla^2 w, m}(r) = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{db_{w, m}}{dr} \right) - m^2 \frac{b_{w, m}}{r^2} \quad (\text{C.5})$$

C.1.2 Problema de valores a la frontera

Consideremos el siguiente problema de valores a la frontera

$$\nabla^2 w - \alpha^2 w = -F \text{ en la fase-}\gamma \quad (\text{C.6a})$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla w + \beta w = -g, \text{ en la interfase } \gamma\text{-}\kappa \quad (\text{C.6b})$$

$$w = 0, \text{ en las entradas y salidas} \quad (\text{C.6c})$$

En coordenadas cilíndricas, el problema se escribe como sigue

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} - \alpha^2 w = -F, \quad (r, \theta) \in (a, b) \times (-\pi, \pi) \quad (\text{C.7a})$$

$$\frac{\partial w}{\partial r}(a, \theta) + \beta w(a, \theta) = g(\theta), \quad r = a, \quad \theta \in (-\pi, \pi) \quad (\text{C.7b})$$

$$w(b, \theta) = 0, \quad r = b, \quad \theta \in (-\pi, \pi) \quad (\text{C.7c})$$

Al tomar la transformada finita de Fourier, dada por la ec. (C.1), al problema de valores a la frontera anterior, y haciendo uso de la ec. (C.4) y ec. (C.5), se obtienen los siguientes problemas

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{da_{w, m}}{dr} \right) - \left(\frac{m^2}{r} + \alpha^2 r \right) a_{w, m} = -r a_{F, m}, \quad r \in (a, b) \text{ y } m \geq 0, \quad (\text{C.8a})$$

$$a'_{w, m}(a) + \beta a_{w, m}(a) = a_{g, m} \quad (\text{C.8b})$$

$$a_{w, m}(b) = 0 \quad (\text{C.8c})$$

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{db_{w, m}}{dr} \right) - \left(\frac{m^2}{r} + \alpha^2 r \right) b_{w, m} = -r b_{F, m}, \quad r \in (a, b) \text{ y } m \geq 1, \quad (\text{C.9a})$$

$$b'_{w, m}(a) + \beta b_{w, m}(a) = b_{g, m} \quad (\text{C.9b})$$

$$b_{w, m}(b) = 0 \quad (\text{C.9c})$$

Las soluciones formales en términos de las funciones de Green $g_{\beta m}$ y g_{dm} son

$$a_{w,m}(r) = \int_a^b [\beta g_{\beta m}(r, r_0) + g_{dm}(r, r_0)] a_{F,m}(r_0) r_0 dr_0 - a a_{g,m} g_{dm}(r, a) \quad (\text{C.10a})$$

$$b_{w,m}(r) = \int_a^b [\beta g_{\beta m}(r, r_0) + g_{dm}(r, r_0)] b_{F,m}(r_0) r_0 dr_0 - a b_{g,m} g_{dm}(r, a) \quad (\text{C.10b})$$

donde $g_{\beta m}$ y g_{dm} son funciones de Green dadas por las siguientes expresiones

$$g_{dm}(r, r_0) = -\frac{1}{K_m D_m} \begin{cases} [v'_{1,m}(a) v_{2,m}(r_0) - v'_{2,m}(a) v_{1,m}(r_0)] \\ \times [v_{1,m}(r) v_{2,m}(b) - v_{2,m}(r) v_{1,m}(b)] & r_0 \leq r \\ [v'_{1,m}(a) v_{2,m}(r) - v'_{2,m}(a) v_{1,m}(r)] \\ \times [v_{1,m}(r_0) v_{2,m}(b) - v_{2,m}(r_0) v_{1,m}(b)] & r \leq r_0 \end{cases} \quad (\text{C.11a})$$

$$g_{\beta m}(r, r_0) = -\frac{1}{K_m D_m} \begin{cases} [v_{1,m}(a) v_{2,m}(r_0) - v_{2,m}(a) v_{1,m}(r_0)] \\ \times [v_{1,m}(r) v_{2,m}(b) - v_{2,m}(r) v_{1,m}(b)] & r_0 \leq r \\ [v_{1,m}(a) v_{2,m}(r) - v_{2,m}(a) v_{1,m}(r)] \\ \times [v_{1,m}(r_0) v_{2,m}(b) - v_{2,m}(r_0) v_{1,m}(b)] & r \leq r_0 \end{cases} \quad (\text{C.11b})$$

donde

$$K_m = r W_m \{v_{m,1}(r), v_{m,2}(r)\} = \text{constante} \quad (\text{C.11c})$$

$$D_m = [v'_{1,m}(a) v_{2,m}(b) - v'_{2,m}(a) v_{1,m}(b)] + \beta [v_{1,m}(a) v_{2,m}(b) - v_{2,m}(a) v_{1,m}(b)] \quad (\text{C.11d})$$

La EDO homogénea asociada a las ec. (C.8a) y (C.9a) es

$$r \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_m}{dr} \right) - (m^2 + \alpha^2 r^2) v_m = 0, \quad r \in (a, b) \text{ y } m \geq 0 \quad (\text{C.12})$$

Caso a: $\alpha = 0$

Sí $\alpha = 0$, la ec. (C.12) es una ecuación de Cauchy-Euler cuya solución es una combinación lineal de las siguientes funciones linealmente independientes

$$v_{m,1}(r) = r^m \quad (\text{C.13a})$$

$$v_{m,2}(r) = r^{-m} \quad (\text{C.13b})$$

El Wronskiano de las funciones $v_{m,1}$ y $v_{m,2}$ es

$$W_m \{v_{m,1}(r), v_{m,2}(r)\} = v_{m,1}(r) v'_{m,2}(r) - v_{m,2}(r) v'_{m,1}(r) = -2mr^{-1} \quad (\text{C.14})$$

Caso b: $\alpha \neq 0$

Para este caso, sea $v_m(r) = h_m(\alpha r)$, de donde $v'_m(r) = \alpha h'_m(\alpha r)$ y $v''_m(r) = \alpha^2 h''_m(\alpha r)$; de tal manera que como $r \neq 0$, la ec.(D.14) resulta ser una ecuación de Bessel modificada para $h_m(\alpha r)$

$$(\alpha r)^2 h''_m(\alpha r) + (\alpha r) h'_m(\alpha r) - [m^2 + (\alpha r)^2] h_m(\alpha r) = 0, \quad r \in (a, b) \text{ y } m \geq 0 \quad (\text{C.15})$$

cuyas soluciones linealmente independientes son las funciones de Bessel modificadas, también conocidas como funciones de Bessel hiperbólicas, de primera y segunda especie de orden m , $I_m(\alpha r)$ y $K_m(\alpha r)$. Así, las soluciones a la ec.(C.12) son

$$v_{m,1\alpha}(r) = I_m(\alpha r) \quad (\text{C.16a})$$

$$v_{m,2\alpha}(r) = K_m(\alpha r) \quad (\text{C.16b})$$

Las relaciones de recurrencia que estas funciones satisfacen para $\nu \in \mathbb{R}$ son

$$\frac{2\nu}{\alpha r} I_\nu(\alpha r) = I_{\nu-1}(\alpha r) - I_{\nu+1}(\alpha r) \quad (\text{C.17a})$$

$$2\alpha I'_\nu(\alpha r) = I_{\nu-1}(\alpha r) + I_{\nu+1}(\alpha r) \quad (\text{C.17b})$$

$$-\frac{2\nu}{\alpha r} K_\nu(\alpha r) = K_{\nu-1}(\alpha r) - K_{\nu+1}(\alpha r) \quad (\text{C.18a})$$

$$-2\alpha K'_\nu(\alpha r) = K_{\nu-1}(\alpha r) + K_{\nu+1}(\alpha r) \quad (\text{C.18b})$$

$$I_\nu(\alpha r) K_{\nu+1}(\alpha r) + I_{\nu+1}(\alpha r) K_\nu(\alpha r) = \frac{1}{\alpha r} \quad (\text{C.19a})$$

$$I_\nu(\alpha r) K'_\nu(\alpha r) - I'_\nu(\alpha r) K_\nu(\alpha r) = \frac{1}{\alpha r} \quad (\text{C.19b})$$

El Wronskiano de las funciones $v_{m,1\alpha}$ y $v_{m,2\alpha}$ es

$$\begin{aligned} W_{m,\alpha} \{v_{m,1\alpha}(r), v_{m,2\alpha}(r)\} &= v_{m,1\alpha}(r) v'_{m,2\alpha}(r) - v_{m,2\alpha}(r) v'_{m,1\alpha}(r) \\ &= W_{m,\alpha} \{I_m(\alpha r), K_m(\alpha r)\} \\ &= \frac{1}{r} \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

Construcción de la función de Green del problema de valores a la frontera

Por un lado, los resultados de sustituir las funciones $a_{F,m}$ y $b_{F,m}$, definidas por la ec. (C.1), en las expresiones de $a_{w,m}$ y $b_{w,m}$, dadas por la ec. (C.10), y de realizar un cambio de orden de integración, se sustituyen en la expansión en series de Fourier de w , ec. (C.2). La expresión de w resulta estar dada por

$$w(r, \theta) = \int_{-\pi}^{\pi} \int_a^b F(r_0, \theta_0) G(r, \theta; r_0, \theta_0) r_0 dr_0 d\theta_0 - a \int_{-\pi}^{\pi} g(\theta_0) G(r, \theta; a, \theta_0) d\theta_0 \quad (\text{C.21})$$

donde $G(r, \theta; r_0, \theta_0)$ es la función de Green bidimensional definida por

$$G(r, \theta; r_0, \theta_0) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} [\beta g_{\beta n}(r, r_0) + g_{dn}(r, r_0)] \left(\frac{1}{2} + \cos n\theta \cos n\theta_0 + \sin n\theta \sin n\theta_0 \right) \quad (\text{C.22})$$

C.2 Solución a los problemas de cerradura

C.2.1 Problema de cerradura para b

El problema de cerradura para b_x en la celda cilíndrica de Chang es

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial b_x}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 b_x}{\partial \theta^2} = 0, \quad (r, \theta) \in (a, b) \times (-\pi, \pi) \quad (\text{C.23a})$$

$$\frac{\partial b_x}{\partial r}(a, \theta) = -\cos \theta, \quad \theta \in (-\pi, \pi) \quad (\text{C.23b})$$

$$b_x(b, \theta) = 0, \quad \theta \in (-\pi, \pi) \quad (\text{C.23c})$$

La solución formal a este problema de cerradura es

$$b_x(r, \theta) = a \int_{-\pi}^{\pi} G(r, \theta; a, \theta_0) \cos \theta_0 d\theta_0 \quad (\text{C.24})$$

Comparando este problema con el problema dado por la ec. (C.6), tenemos que $\alpha = 0 = \beta$ y $F(r, \theta) = 0$. La n -ésima función de Green para los problemas de Sturm-Liouville en dirección

radial para $a_{b_x, m}$ y $b_{b_x, m}$ es

$$g_{dm}(r, r_0) = -\frac{1}{na^{2n+1} + (n+1)b^{2n+1}} \begin{cases} \left[\frac{a^{2n} + r_0^{2n}}{r_0^n} \right] \left[\frac{b^{2n} - r^{2n}}{r^n} \right] & r_0 \leq r \\ \left[\frac{a^{2n} + r^{2n}}{r^n} \right] \left[\frac{b^{2n} - r_0^{2n}}{r_0^n} \right] & r \leq r_0 \end{cases} \quad (\text{C.25})$$

En este caso los problemas de valores a la frontera que permiten determinar las funciones $a_{w, nm}$ y $b_{w, nm}$ (ver ec. (D.10a) y (D.11a)) son homogéneos para $n \in \mathbb{Z}^+ - \{1\}$ y $m \in \mathbb{N}$ (teniendo como única solución la solución trivial). El único caso en el que los problemas no son homogéneos es para $n = 1$ y $m = 0$. De esta manera, la función de Green del problema de cerradura resulta ser

$$G(r, \theta; r_0, \theta_0) = \frac{3}{2} g_{d1}(r, r_0) \cos \theta_0 \cos \theta \quad (\text{C.26})$$

Así, la expresión de b_D es

$$b_D(r, \theta) = -3 \left(\frac{1 - \varepsilon_\gamma}{3 - \varepsilon_\gamma} \right) \left(\frac{b^3 - r^3}{r^2} \right) \cos \theta \quad (\text{C.27})$$

Problema de cerradura para b_R y b_{DR}

El problema de cerradura para b_R en la celda esférica de Chang está dado

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial b_R}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial b_R}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 b_R}{\partial \phi^2} - \alpha^2 b_R = 0, \quad (r, \theta) \in (a, b) \times (0, \pi) \quad (\text{C.28a})$$

$$\frac{\partial w}{\partial r}(a, \theta) = -\cos \theta \quad (\text{C.28b})$$

$$w(b, \theta) = 0 \quad (\text{C.28c})$$

donde

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{A\gamma} k_{-1} + \mathcal{D}_{P\gamma} k_1^*}{\mathcal{D}_{A\gamma} \mathcal{D}_{P\gamma}}} \quad (\text{C.29})$$

De la propiedad de ortogonalidad de los polinomios de Legendre, se tiene que todas las funciones $a_{w, nm}$ y $b_{w, nm}$ son nulas, excepto para $n = 1$, de tal forma que la solución formal



es

$$b_R(r, \theta) = a^2 \int_0^\pi G_\alpha(r, \theta; a, \theta_0) \cos \theta_0 \sin \theta_0 d\theta_0 \quad (\text{C.30})$$

donde

$$G_\alpha(r, \theta; r_0, \theta_0) = \frac{3}{2} g_{\alpha 1}(r, r_0) \cos \theta_0 \cos \theta \quad (\text{C.31})$$

Finalmente la expresión de b_R es

$$b_R(r, \theta) = a^2 g_{\alpha 1}(r, a) \cos \theta \quad (\text{C.32})$$

Apéndice D

Celda esférica de Chang

D.1 Series de Fourier en $P_n^m(\cos\theta)\cos m\phi$ y $P_n^m(\cos\theta)\sin m\phi$

El desarrollo en series de Fourier en $P_n^m(\cos\theta)\cos m\phi$ y $P_n^m(\cos\theta)\sin m\phi$ de una función $w : [a, b] \times [0, \pi] \times [0, 2\pi] \rightarrow \mathbb{R}$, se obtiene al tomar su transformada finita de Fourier

$$a_{w, nm}(r) = \frac{(2n+1)(n-m)!}{2\pi(n+m)!} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi w(r, \theta, \phi) P_n^m(\cos\theta) \cos m\phi \sin\theta d\theta d\phi \quad (\text{D.1a})$$

$$b_{w, nm}(r) = \frac{(2n+1)(n-m)!}{2\pi(n+m)!} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi w(r, \theta, \phi) P_n^m(\cos\theta) \sin m\phi \sin\theta d\theta d\phi \quad (\text{D.1b})$$

La expansión en series de Fourier de w es

$$w(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{a_{n0}(r)}{2} P_n(\cos\theta) + \sum_{m=1}^n [a_{nm}(r) \cos m\phi + b_{nm}(r) \sin m\phi] P_n^m(\cos\theta) \right\} \quad (\text{D.2})$$

En las ec. (D.1) y(D.2) P_n^m son los polinomios asociados de legendre. Estas funciones satisfacen la siguiente ecuación diferencial ordinaria

$$\frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{dP_n^m}{d\theta}(\cos\theta) \right) - \frac{m^2}{\sin\theta} P_n^m(\cos\theta) = -n(n+1) \sin\theta P_n^m(\cos\theta) \quad (\text{D.3})$$

D.1.1 Transformada finita de Fourier del Laplaciano

La expresión del Laplaciano de la función w en coordenadas esféricas es

$$\nabla^2 w = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial w}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 w}{\partial \phi^2} \quad (\text{D.4})$$

Al aplicar la transformada finita de Fourier dada por la ec. (D.1a), al intercambiar el orden de integración, al integrar dos veces por partes en ϕ el término diferencial de ϕ y al agrupar los términos diferenciales correspondientes a θ y ϕ , se tiene que

$$a_{\nabla^2 w, nm}(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{da_{w, nm}}{dr} \right) + \frac{(2n+1)(n-m)!}{2\pi(n+m)!r^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi w(r, \theta, \phi) \left[\frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP_n^m}{d\theta}(\cos \theta) \right) - \frac{m^2}{\sin \theta} P_n^m(\cos \theta) \right] \cos m\phi d\theta d\phi \quad (\text{D.5})$$

En el término integral de la ecuación anterior sustituimos la ec. (D.3), obteniendo así

$$a_{\nabla^2 w, nm}(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{da_{w, nm}}{dr} \right) - n(n+1) \frac{a_{w, nm}}{r^2} \quad (\text{D.6})$$

De manera análoga se obtiene

$$b_{\nabla^2 w, nm}(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{db_{w, nm}}{dr} \right) - n(n+1) \frac{b_{w, nm}}{r^2} \quad (\text{D.7})$$

D.1.2 Problema de valores a la frontera

Consideremos el siguiente problema de valores a la frontera

$$\nabla^2 w - \alpha^2 w = -F \text{ en la fase-}\gamma \quad (\text{D.8a})$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla w + \beta w = -g, \text{ en la interfase } \gamma\text{-}\kappa \quad (\text{D.8b})$$

$$w = 0, \text{ en las entradas y salidas} \quad (\text{D.8c})$$

En coordenadas esféricas, el problema se escribe como sigue

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial w}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 w}{\partial \phi^2} - \alpha^2 w = -F, \quad (\text{D.9a})$$

$$(r, \theta, \phi) \in (a, b) \times (0, \pi) \times (0, 2\pi)$$

$$\frac{\partial w}{\partial r}(a, \theta, \phi) + \beta w(a, \theta, \phi) = g(\theta, \phi), \quad r = a \quad (\text{D.9b})$$

$$w = 0, \quad r = b \quad (\text{D.9c})$$

Al tomar la transformada finita de Fourier, dada por la ec. (D.1), al problema de valores a la frontera anterior, y haciendo uso de la ec. (D.6) y ec. (D.7), se obtienen los siguientes

problemas

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{da_{w,nm}}{dr} \right) - [n(n+1) + \alpha^2 r^2] a_{w,nm} = -r^2 a_{F,nm}, \quad r \in (a, b) \text{ y } n \geq 0, m \geq 1 \quad (\text{D.10a})$$

$$a'_{w,nm}(a) + \beta a_{w,nm}(a) = a_{g,nm} \quad (\text{D.10b})$$

$$a_{w,nm}(b) = 0 \quad (\text{D.10c})$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{db_{w,nm}}{dr} \right) - [n(n+1) + \alpha^2 r^2] b_{w,nm} = -r^2 b_{F,nm}, \quad r \in (a, b) \text{ y } n \geq 0, m \geq 1 \quad (\text{D.11a})$$

$$b'_{w,nm}(a) + \beta b_{w,nm}(a) = b_{g,nm} \quad (\text{D.11b})$$

$$b_{w,nm}(b) = 0 \quad (\text{D.11c})$$

Las soluciones formales en términos de las funciones de Green $g_{\beta n}$ y g_{dn} son

$$a_{w,nm}(r) = \int_a^b [\beta g_{\beta n}(r, r_0) + g_{dn}(r, r_0)] a_{F,nm}(r_0) r_0^2 dr_0 - a^2 a_{g,nm} g_{dn}(r, a) \quad (\text{D.12a})$$

$$b_{w,nm}(r) = \int_a^b [\beta g_{\beta n}(r, r_0) + g_{dn}(r, r_0)] b_{F,nm}(r_0) r_0^2 dr_0 - a^2 b_{g,nm} g_{dn}(r, a) \quad (\text{D.12b})$$

Determinación de la función de Green del problema de Sturm-Liouville

Las funciones de Green $G_{\beta n}$ y G_{dn} están dadas por las siguientes expresiones

$$g_{dn}(r, r_0) = -\frac{1}{K_n D_n} \begin{cases} [v'_{1,n}(a) v_{2,n}(r_0) - v'_{2,n}(a) v_{1,n}(r_0)] \\ \times [v_{1,n}(r) v_{2,n}(b) - v_{2,n}(r) v_{1,n}(b)] & r_0 \leq r \\ [v'_{1,n}(a) v_{2,n}(r) - v'_{2,n}(a) v_{1,n}(r)] \\ \times [v_{1,n}(r_0) v_{2,n}(b) - v_{2,n}(r_0) v_{1,n}(b)] & r \leq r_0 \end{cases} \quad (\text{D.13a})$$

$$g_{\beta n}(r, r_0) = -\frac{1}{K_n D_n} \begin{cases} [v_{1,n}(a) v_{2,n}(r_0) - v_{2,n}(a) v_{1,n}(r_0)] \\ \times [v_{1,n}(r) v_{2,n}(b) - v_{2,n}(r) v_{1,n}(b)] & r_0 \leq r \\ [v_{1,n}(a) v_{2,n}(r) - v_{2,n}(a) v_{1,n}(r)] \\ \times [v_{1,n}(r_0) v_{2,n}(b) - v_{2,n}(r_0) v_{1,n}(b)] & r \leq r_0 \end{cases} \quad (\text{D.13b})$$

donde

$$K_n = r^2 W_n \{v_{n,1}(r), v_{n,2}(r)\} = \text{constante} \quad (\text{D.13c})$$

$$D_n = [v'_{1,n}(a) v_{2,n}(b) - v'_{2,n}(a) v_{1,n}(b)] + \beta [v_{1,n}(a) v_{2,n}(b) - v_{2,n}(a) v_{1,n}(b)] \quad (\text{D.13d})$$

La EDO homogénea asociada a las ec. (D.10a) y (D.11a) es

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dv_n}{dr} \right) - [n(n+1) + \alpha^2 r^2] v_n = 0, \quad r \in (a, b) \text{ y } n \geq 0 \quad (\text{D.14})$$

Caso a: $\alpha = 0$

Sí $\alpha = 0$, la ec. (D.14) es una ecuación de Cauchy-Euler cuya solución es una combinación lineal de las siguientes funciones linealmente independientes

$$v_{n,1}(r) = r^n \quad (\text{D.15a})$$

$$v_{n,2}(r) = r^{-(n+1)} \quad (\text{D.15b})$$

El Wronskiano de las funciones $v_{n,1}$ y $v_{n,2}$ es

$$W_n \{v_{n,1}(r), v_{n,2}(r)\} = v_{n,1}(r) v'_{n,2}(r) - v_{n,2}(r) v'_{n,1}(r) = -(2n+1) r^{-2} \quad (\text{D.16})$$

Caso b: $\alpha \neq 0$

Para este caso, se propone que $v_n(r) = \frac{1}{\sqrt{r}} h_n(\alpha r)$, de donde $v'_n(r) = \frac{\alpha}{\sqrt{r}} h'_n(\alpha r) - \frac{1}{2r^{3/2}} h_n(\alpha r)$ y $v''_n(r) = \frac{\alpha^2}{\sqrt{r}} h''_n(\alpha r) - \frac{\alpha}{r^{3/2}} h'_n(\alpha r) + \frac{3}{4r^{5/2}} h_n(\alpha r)$; de tal manera que como $r \neq 0$, la ec.(D.14)

resulta ser una ecuación de Bessel modificada para $h_n(\alpha r)$

$$(\alpha r)^2 h_n''(\alpha r) + (\alpha r) h_n'(\alpha r) - \left[\left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + (\alpha r)^2 \right] h_n(\alpha r) = 0, \quad r \in (a, b) \text{ y } n \geq 0 \quad (\text{D.17})$$

cuyas soluciones linealmente independientes son las funciones de Bessel modificadas, también conocidas como funciones de Bessel hiperbólicas, de primera y segunda especie de orden fraccionario, $I_{n+\frac{1}{2}}(\alpha r)$ y $K_{n+\frac{1}{2}}(\alpha r)$. Así, como $n \geq 0$, las soluciones a la ec.(D.14) son

$$v_{n,1\alpha}(r) = \frac{1}{\sqrt{r}} I_{n+\frac{1}{2}}(\alpha r) \quad (\text{D.18a})$$

$$v_{n,2\alpha}(r) = \frac{1}{\sqrt{r}} K_{n+\frac{1}{2}}(\alpha r) \quad (\text{D.18b})$$

El Wronskiano de las funciones $v_{n,1\alpha}$ y $v_{n,2\alpha}$ es

$$\begin{aligned} W_{n,\alpha} \{v_{n,1\alpha}(r), v_{n,2\alpha}(r)\} &= v_{n,1\alpha}(r) v_{n,2\alpha}'(r) - v_{n,2\alpha}(r) v_{n,1\alpha}'(r) \\ &= \frac{1}{r} W_{n,\alpha} \left\{ I_{n+\frac{1}{2}}(\alpha r), K_{n+\frac{1}{2}}(\alpha r) \right\} \\ &= -\frac{1}{r^2} \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

Cabe mencionar que la ec.(D.14) es conocida como ecuación de Bessel esférica modificada y sus soluciones linealmente independientes son las funciones de Bessel esféricas modificadas $i_n(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2r}} I_{n+\frac{1}{2}}(r)$ y $k_n(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2r}} K_{n+\frac{1}{2}}(r)$.

Construcción de la función de Green del problema de valores a la frontera

Por un lado, los resultados de sustituir las funciones $a_{F,nm}$ y $b_{F,nm}$, definidas por la ec. (D.1), en las expresiones de $a_{w,nm}$ y $b_{w,nm}$, dadas por la ec. (D.12), y de realizar un cambio de orden de integración, se sustituyen en la expansión en series de Fourier de w , ec. (D.2). Por otro lado, en la expresión resultante para w se sustituyen las expresiones de $a'_{w,nm}(a)$ y $b'_{w,nm}(a)$, obtenidas de derivar la ec. (D.12), teniendo en cuenta que $\frac{\partial G_{\beta n}}{\partial r}(a, r_0) = 0 = \frac{\partial G_{\alpha n}}{\partial r}(a, r_0)$. La expresión de w resulta estar dada por

$$\begin{aligned} w(r, \theta, \phi) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_a^b F(r_0, \theta_0, \phi_0) G(r, \theta, \phi; r_0, \theta_0, \phi_0) r_0^2 \sin \theta_0 dr_0 d\theta_0 d\phi_0 \\ &\quad - a^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g(\theta_0, \phi_0) G(r, \theta, \phi; a, \theta_0, \phi_0) \sin \theta_0 d\theta_0 d\phi_0 \end{aligned} \quad (\text{D.20})$$

donde $G(r, \theta, \phi; r_0, \theta_0, \phi_0)$ es la función de Green tridimensional definida por

$$G(r, \theta, \phi; r_0, \theta_0, \phi_0) = \sum_{n=0}^{\infty} [\beta g_{\beta n}(r, r_0) + g_{dn}(r, r_0)] K e_n(\theta, \phi; \theta_0, \phi_0) \quad (\text{D.21})$$

donde

$$\begin{aligned} K e_n(\theta, \phi; \theta_0, \phi_0) &= \frac{2n+1}{4\pi} P_n(\cos \theta) P_n(\cos \theta_0) \\ &+ \sum_{m=1}^n \frac{(2n+1)(n-m)!}{2\pi(n+m)!} P_n^m(\cos \theta) P_n^m(\cos \theta_0) \cos m(\phi - \phi_0) \end{aligned} \quad (\text{D.22})$$

D.1.3 Solución a los problemas de cerradura

Problema de cerradura para b_D

El problema de cerradura para b_D en la esférica de Chang es

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial b_D}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial b_D}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 b_D}{\partial \phi^2} = 0, \quad (r, \theta) \in (a, b) \times (0, \pi) \quad (\text{D.23a})$$

$$\frac{\partial b_D}{\partial r}(a, \theta) = -\cos \theta \quad (\text{D.23b})$$

$$b_D(b, \theta) = 0 \quad (\text{D.23c})$$

La solución formal a este problema de cerradura es

$$b_D(r, \theta) = a^2 \int_0^{\pi} G(r, \theta; a, \theta_0) \cos \theta_0 \sin \theta_0 d\theta_0 \quad (\text{D.24})$$

Comparando este problema con el problema dado por las ec. (C.6), tenemos que $\alpha = 0 = \beta$ y $F(r, \theta) = 0$. La n -ésima función de Green para los problemas de Sturm-Liouville en dirección radial para $a_{w,nm}$ y $b_{w,nm}$ es

$$g_{dn}(r, r_0) = -\frac{1}{na^{2n+1} + (n+1)b^{2n+1}} \begin{cases} \left[\frac{na^{2n+1} + (n+1)r_0^{2n+1}}{r_0^{n+1}} \right] \left[\frac{b^{2n+1} - r^{2n+1}}{r^{n+1}} \right] & r_0 \leq r \\ \left[\frac{na^{2n+1} + (n+1)r^{2n+1}}{r^{n+1}} \right] \left[\frac{b^{2n+1} - r_0^{2n+1}}{r_0^{n+1}} \right] & r \leq r_0 \end{cases} \quad (\text{D.25})$$

En este caso los problemas de valores a la frontera que permiten determinar las funciones $a_{w,nm}$ y $b_{w,nm}$ (ver ec. (D.10a) y (D.11a)) son homogéneos para $n \in \mathbb{Z}^+ - \{1\}$ y $m \in \mathbb{N}$ (teniendo como única solución la solución trivial). El único caso en el que los problemas no son homogéneos es para $n = 1$ y $m = 0$. De esta manera, la función de Green del problema

de cerradura resulta ser

$$G(r, \theta; r_0, \theta_0) = \frac{3}{2} g_{d1}(r, r_0) \cos \theta_0 \cos \theta \quad (\text{D.26})$$

Así, la expresión de b_D es

$$b_D(r, \theta) = -3 \left(\frac{1 - \varepsilon_\gamma}{3 - \varepsilon_\gamma} \right) \left(\frac{b^3 - r^3}{r^2} \right) \cos \theta \quad (\text{D.27})$$

Problema de cerradura para b_R y b_{DR}

El problema de cerradura para b_R en la celda esférica de Chang está dado

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial b_R}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial b_R}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 b_R}{\partial \phi^2} - \alpha^2 b_R = 0, \quad (r, \theta) \in (a, b) \times (0, \pi) \quad (\text{D.28a})$$

$$\frac{\partial w}{\partial r}(a, \theta) = -\cos \theta \quad (\text{D.28b})$$

$$w(b, \theta) = 0 \quad (\text{D.28c})$$

donde

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{A\gamma} k_{-1} + \mathcal{D}_{P\gamma} k_1^*}{\mathcal{D}_{A\gamma} \mathcal{D}_{P\gamma}}} \quad (\text{D.29})$$

De la propiedad de ortogonalidad de los polinomios de Legendre, se tiene que todas las funciones $a_{w, nm}$ y $b_{w, nm}$ son nulas, excepto para $n = 1$, de tal forma que la solución formal es

$$b_R(r, \theta) = a^2 \int_0^\pi G_\alpha(r, \theta; a, \theta_0) \cos \theta_0 \sin \theta_0 d\theta_0 \quad (\text{D.30})$$

donde

$$G_\alpha(r, \theta; r_0, \theta_0) = \frac{3}{2} g_{\alpha 1}(r, r_0) \cos \theta_0 \cos \theta \quad (\text{D.31})$$

Finalmente la expresión de b_R es

$$b_R(r, \theta) = a^2 g_{\alpha 1}(r, a) \cos \theta \quad (\text{D.32})$$

Apéndice E

Valores del coeficiente efectivo de difusión-reacción en función del módulo de Thiele de la cerradura obtenido en celdas unitarias 2D y 3D, periódicas y de Chang

La predicción de los coeficientes efectivos de difusión-reacción en arreglos periódicos bidimensionales de cilindros en línea y tridimensionales de esferas en líneas, se basa en la solución numérica del problema de cerradura para b_R para un módulo de Thiele dado, definido en la celda unitaria periódica de porosidad dada y correspondiente a cada uno de los arreglos (ver Figura 5.3). Esto se realiza usando el software comercial Comsol Multiphysics y un esquema de malleo adaptativo de la fase fluida de la celda, con el fin de que la solución del problema de cerradura sea independiente de los parámetros numéricos. Para la misma porosidad y el mismo módulo de Thiele usados para la predicción numérica, se calcula el coeficiente efectivo de difusión-reacción para la celda de Chang cilíndrica o esférica (ver Figura 5.3), mediante la expresión analítica dada por la ec. (5.4b). o (5.5b).

En las Tablas E.1 y E.2 se presentan respectivamente los valores calculados del coeficiente efectivo de difusión-reacción en función del módulo de Thiele de la cerradura, para celdas unitarias 2D y 3D, periódicas y de Chang para tres diferentes porosidades, $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 .

Tabla E.1: Valores del coeficiente efectivo de difusión-reacción, $\varepsilon_\gamma D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}/\mathcal{D}_\gamma$, en función del módulo de Thiele de la cerradura, en celdas unitarias, bidimensionales, periódicas y de Chang para $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 .

Número de Thiele de la cerradura, Φ	$\varepsilon_\gamma = 0.3$ Celda		$\varepsilon_\gamma = 0.5$ Celda		$\varepsilon_\gamma = 0.7$ Celda	
	Chang	Periódica	Chang	Periódica	Chang	Periódica
0.00	0.1765	0.1716	0.3333	0.3197	0.5385	0.5171
1.72	0.1793	0.1724	0.3437	0.3233	0.5561	0.5241
3.45	0.1870	0.1749	0.3670	0.3329	0.5881	0.5412
5.17	0.1975	0.1787	0.3912	0.3461	0.6138	0.5617
6.90	0.2087	0.1836	0.4109	0.3606	0.6314	0.5809
8.62	0.2193	0.1891	0.4257	0.3747	0.6433	0.5971
10.34	0.2286	0.1950	0.4367	0.3877	0.6518	0.6103
12.07	0.2366	0.2010	0.4450	0.3991	0.6581	0.6209
13.79	0.2433	0.2070	0.4514	0.4089	0.6630	0.6294
15.52	0.2489	0.2127	0.4565	0.4173	0.6668	0.6364
17.24	0.2536	0.2181	0.4607	0.4245	0.6699	0.6422
18.97	0.2576	0.2232	0.4641	0.4307	0.6725	0.6470
20.69	0.2610	0.2278	0.4670	0.4360	0.6747	0.6511
22.41	0.2639	0.2321	0.4695	0.4406	0.6766	0.6546
24.14	0.2665	0.2361	0.4716	0.4446	0.6782	0.6577
25.86	0.2687	0.2397	0.4734	0.4481	0.6796	0.6604
27.59	0.2706	0.2429	0.4750	0.4513	0.6808	0.6627
29.31	0.2724	0.2459	0.4765	0.4540	0.6819	0.6648
31.03	0.2740	0.2487	0.4777	0.4565	0.6829	0.6667
32.76	0.2754	0.2512	0.4789	0.4588	0.6838	0.6684
34.48	0.2767	0.2535	0.4799	0.4608	0.6845	0.6699
36.21	0.2778	0.2556	0.4809	0.4626	0.6853	0.6713
37.93	0.2789	0.2575	0.4817	0.4643	0.6859	0.6726
39.66	0.2799	0.2593	0.4825	0.4659	0.6865	0.6738
41.38	0.2808	0.2610	0.4832	0.4673	0.6871	0.6749
43.10	0.2816	0.2625	0.4839	0.4686	0.6876	0.6758
44.83	0.2824	0.2639	0.4845	0.4698	0.6880	0.6768
46.55	0.2831	0.2653	0.4850	0.4709	0.6885	0.6776
48.28	0.2838	0.2665	0.4856	0.4720	0.6889	0.6784
50.00	0.2844	0.2677	0.4861	0.4730	0.6892	0.6792

Tabla E.2: Valores del coeficiente efectivo de difusión-reacción, $\varepsilon_\gamma D_{\text{eff},xx}^{\text{diff-rxn}}/\mathcal{D}_\gamma$, en función del módulo de Thiele de la cerradura, en celdas unitarias tridimensionales, periódicas y de Chang para $\varepsilon_\gamma = 0.3, 0.5$ y 0.7 .

Número de Thiele de la cerradura, Φ	$\varepsilon_\gamma = 0.3$ Celda		$\varepsilon_\gamma = 0.5$ Celda		$\varepsilon_\gamma = 0.7$ Celda	
	Chang	Periódica	Chang	Periódica	Chang	Periódica
0.00	0.2222	0.2178	0.4000	0.3898	0.6087	0.5934
1.72	0.2231	0.2181	0.4031	0.3910	0.6141	0.5958
3.45	0.2255	0.2189	0.4110	0.3942	0.6261	0.6020
5.17	0.2291	0.2202	0.4212	0.3990	0.6387	0.6103
6.90	0.2334	0.2219	0.4312	0.4047	0.6490	0.6191
8.62	0.2382	0.2240	0.4402	0.4109	0.6569	0.6275
10.34	0.2430	0.2262	0.4476	0.4171	0.6628	0.6349
12.07	0.2476	0.2287	0.4537	0.4232	0.6674	0.6414
13.79	0.2518	0.2313	0.4587	0.4289	0.6710	0.6470
15.52	0.2557	0.2339	0.4628	0.4341	0.6739	0.6518
17.24	0.2592	0.2366	0.4662	0.4389	0.6762	0.6559
18.97	0.2623	0.2393	0.4690	0.4432	0.6782	0.6594
20.69	0.2651	0.2419	0.4714	0.4470	0.6799	0.6624
22.41	0.2675	0.2444	0.4735	0.4505	0.6813	0.6650
24.14	0.2697	0.2468	0.4753	0.4536	0.6826	0.6673
25.86	0.2717	0.2491	0.4768	0.4564	0.6837	0.6694
27.59	0.2735	0.2514	0.4782	0.4589	0.6846	0.6712
29.31	0.2751	0.2535	0.4794	0.4612	0.6855	0.6728
31.03	0.2765	0.2555	0.4805	0.4633	0.6863	0.6743
32.76	0.2779	0.2573	0.4815	0.4651	0.6869	0.6757
34.48	0.2791	0.2591	0.4824	0.4668	0.6876	0.6769
36.21	0.2802	0.2608	0.4832	0.4684	0.6881	0.6780
37.93	0.2812	0.2623	0.4839	0.4699	0.6886	0.6790
39.66	0.2821	0.2638	0.4846	0.4712	0.6891	0.6800
41.38	0.2830	0.2652	0.4852	0.4724	0.6896	0.6808
43.10	0.2838	0.2665	0.4858	0.4735	0.6900	0.6817
44.83	0.2845	0.2677	0.4863	0.4746	0.6903	0.6824
46.55	0.2852	0.2689	0.4868	0.4756	0.6907	0.6831
48.28	0.2859	0.2700	0.4873	0.4765	0.6910	0.6838
50.00	0.2865	0.2710	0.4877	0.4774	0.6913	0.6844

Apéndice F

% Error máximo del modelo escalado
con respecto al DNS para cinéticas de
primer orden, segundo orden y
Michaelis-Menten

Tabla F.1: % Error máximo del modelo escalado con respecto al DNS para una cinética de primer orden.

	Celda periódica cuadrada							Celda de Chang						
	$\varepsilon_\gamma = 0.3$													
ϕ_M	0.1	1	3	5	10	50	100	0.1	1	3	5	10	50	100
n	$N = 100$													
1	0.004	0.373	1.872	3.23	6.46	30.86	83.83	0.004	0.362	1.818	3.14	6.28	30.10	55.62
2	0.000	0.039	0.304	0.72	2.10	32.23	85.92	0.001	0.108	0.805	1.80	4.61	8.49	61.89
3	0.004	0.356	1.792	3.05	5.83	36.06	88.95	0.004	0.367	1.848	3.16	6.15	15.82	70.56
4	0.008	0.716	3.646	6.28	12.31	41.44	91.88	0.008	0.727	3.704	6.39	12.53	42.21	78.82
5	0.012	1.072	5.515	9.57	19.00	68.30	94.30	0.012	1.082	5.575	9.68	19.24	70.04	85.47
6	0.016	1.424	7.399	12.91	25.91	96.68	96.16	0.016	1.435	7.460	13.03	26.17	98.73	90.33
	$N = 200$													
1	0.002	0.189	0.947	1.64	3.27	16.80	49.70	0.002	0.184	0.920	1.59	4.45	29.88	30.33
2	0.000	0.038	0.289	0.66	1.78	16.69	51.41	0.001	0.112	0.837	1.89	5.01	29.39	24.00
3	0.002	0.184	0.921	1.58	3.10	17.54	54.62	0.002	0.194	1.186	2.41	5.70	27.90	16.45
4	0.004	0.369	1.861	3.21	6.38	28.07	58.82	0.004	0.374	1.890	3.28	6.70	28.70	43.23
5	0.006	0.553	2.806	4.86	9.73	44.92	70.21	0.006	0.559	2.835	4.91	9.84	45.63	71.93
6	0.008	0.737	3.755	6.53	13.14	62.68	99.74	0.008	0.742	3.784	6.58	13.25	63.49	101.78
	$N = 400$													
1	0.001	0.095	0.498	0.94	2.10	12.35	29.67	0.001	0.093	0.735	1.73	4.81	36.26	77.13
2	0.000	0.038	0.287	0.65	1.70	12.05	30.05	0.001	0.113	0.849	1.92	5.12	36.49	75.70
3	0.001	0.093	0.466	0.80	1.59	12.03	31.09	0.002	0.144	0.998	2.16	5.47	36.43	72.77
4	0.002	0.187	0.939	1.62	3.24	15.47	32.70	0.002	0.195	1.200	2.45	5.86	36.11	68.43
5	0.003	0.281	1.414	2.45	4.90	24.08	45.30	0.003	0.284	1.483	2.81	6.31	35.56	62.95
6	0.004	0.374	1.889	3.27	6.58	33.03	63.27	0.004	0.377	1.904	3.32	6.89	34.87	64.07

	Celda periódica cuadrada							Celda de Chang						
	$\varepsilon_\gamma = 0.5$													
ϕ_M	0.1	1	3	5	10	50	100	0.1	1	3	5	10	50	100
n	$N = 100$													
1	0.004	0.338	1.756	3.06	6.12	29.15	74.14	0.004	0.324	1.683	2.93	5.87	34.07	51.58
2	0.001	0.054	0.421	0.98	2.77	29.88	77.22	0.001	0.137	1.044	2.39	6.34	30.11	25.93
3	0.004	0.320	1.668	2.87	5.51	33.27	81.83	0.004	0.334	1.812	3.46	7.65	22.99	25.98
4	0.007	0.644	3.399	5.91	11.62	40.20	86.41	0.007	0.658	3.477	6.06	11.92	42.19	45.96
5	0.011	0.965	5.141	9.01	17.93	66.95	90.26	0.011	0.979	5.221	9.15	18.26	69.35	63.01
6	0.014	1.282	6.894	12.15	24.44	94.61	93.23	0.014	1.296	6.976	12.30	24.78	97.44	92.51
	$N = 200$													
1	0.002	0.171	0.889	1.58	3.35	19.33	46.80	0.002	0.164	0.881	2.12	6.13	48.45	97.10
2	0.001	0.054	0.412	0.94	2.52	19.16	48.32	0.001	0.141	1.078	2.47	6.70	48.05	89.82
3	0.002	0.165	0.857	1.48	2.92	19.78	51.37	0.002	0.203	1.374	2.94	7.35	46.52	77.48
4	0.004	0.332	1.735	3.02	6.02	26.76	55.41	0.004	0.339	1.852	3.58	8.15	44.07	61.67
5	0.006	0.498	2.617	4.57	9.17	42.73	68.73	0.006	0.505	2.656	4.64	9.33	43.70	71.12
6	0.007	0.664	3.503	6.14	12.38	59.55	97.48	0.007	0.671	3.542	6.21	12.53	60.65	100.29
	$N = 400$													
1	0.001	0.091	0.576	1.19	2.83	16.45	34.30	0.001	0.124	0.982	2.31	6.49	52.94	134.42
2	0.001	0.054	0.411	0.93	2.47	16.16	34.57	0.001	0.143	1.090	2.50	6.80	53.20	132.71
3	0.001	0.084	0.434	0.76	2.19	16.08	35.37	0.002	0.168	1.223	2.72	7.13	53.17	129.18
4	0.002	0.168	0.876	1.53	3.05	16.20	36.66	0.002	0.205	1.389	2.97	7.49	52.86	123.95
5	0.003	0.253	1.319	2.30	4.62	22.73	43.09	0.003	0.260	1.598	3.27	7.88	52.28	117.21
6	0.004	0.337	1.763	3.08	6.21	31.16	60.09	0.004	0.341	1.867	3.62	8.33	51.46	109.30

	Celda periódica cuadrada							Celda de Chang						
	$\varepsilon_\gamma = 0.7$													
ϕ_M	0.1	1	3	5	10	50	100	0.1	1	3	5	10	50	100
n	$N = 100$													
1	0.003	0.296	1.612	2.84	5.69	27.04	60.19	0.003	0.284	1.547	2.73	5.47	29.80	48.46
2	0.001	0.063	0.494	1.16	3.22	27.13	64.42	0.001	0.097	0.752	1.74	4.68	26.69	29.56
3	0.003	0.279	1.520	2.66	5.13	29.96	70.91	0.003	0.291	1.588	2.88	6.08	21.09	7.67
4	0.006	0.562	3.100	5.47	10.81	39.46	77.66	0.006	0.574	3.169	5.60	11.08	41.24	38.45
5	0.009	0.842	4.688	8.33	16.66	65.16	83.56	0.009	0.854	4.759	8.46	16.95	67.30	69.66
6	0.012	1.119	6.284	11.23	22.68	91.83	94.66	0.012	1.131	6.356	11.37	22.98	94.35	100.43
	$N = 200$													
1	0.002	0.150	0.852	1.66	3.79	21.05	43.49	0.002	0.144	0.783	1.49	4.41	36.09	83.28
2	0.112	0.063	0.489	1.13	3.05	20.80	44.83	0.001	0.100	0.778	1.81	4.94	35.93	77.60
3	0.002	0.144	0.781	1.37	2.71	21.21	47.54	0.002	0.160	1.069	2.26	5.60	34.97	67.69
4	0.003	0.290	1.583	2.79	5.58	25.21	51.32	0.003	0.296	1.618	2.98	6.47	33.32	54.88
5	0.005	0.435	2.389	4.23	8.51	40.10	66.80	0.005	0.441	2.423	4.29	8.64	40.96	68.92
6	0.006	0.580	3.197	5.68	11.48	55.78	94.46	0.006	0.586	3.231	5.74	11.62	56.74	96.95
	$N = 400$													
1	0.001	0.091	0.631	1.35	3.35	19.42	37.45	0.001	0.086	0.691	1.65	4.73	38.17	95.31
2	0.001	0.064	0.490	1.13	3.01	19.11	37.60	0.001	0.102	0.788	1.83	5.02	38.48	94.24
3	0.001	0.073	0.395	0.96	2.74	18.98	38.20	0.001	0.125	0.913	2.04	5.34	38.57	91.89
4	0.002	0.147	0.800	1.41	2.83	19.01	39.20	0.002	0.161	1.079	2.29	5.70	38.46	88.32
5	0.002	0.221	1.204	2.13	4.28	21.14	40.59	0.002	0.224	1.306	2.60	6.12	38.16	83.64
6	0.003	0.295	1.610	2.85	5.75	28.93	56.27	0.003	0.298	1.628	3.01	6.61	37.70	78.06

Tabla F.2: % Error máximo del modelo escalado con respecto al DNS para una cinética de segundo orden .

	Celda periódica cuadrada							Celda de Chang						
	$\varepsilon_\gamma = 0.3$													
ϕ_M	0.1	1	3	5	10	50	100	0.1	1	3	5	10	50	100
n	$N = 100$													
1	0.004	0.337	1.501	2.58	5.13	22.59	38.83	0.004	0.328	1.458	2.51	4.99	22.08	38.08
2	0.000	0.034	0.165	0.28	0.48	6.42	17.52	0.001	0.092	0.426	0.69	1.06	5.80	16.49
3	0.004	0.321	1.406	2.36	4.34	9.56	6.25	0.004	0.331	1.451	2.43	4.50	10.29	8.43
4	0.008	0.645	2.848	4.81	9.05	25.37	24.02	0.008	0.655	2.894	4.89	9.22	26.21	25.59
5	0.012	0.965	4.283	7.26	13.74	41.01	44.27	0.012	0.975	4.329	7.34	13.92	41.96	46.11
6	0.016	1.281	5.709	9.70	18.42	56.46	64.15	0.016	1.291	5.757	9.78	18.60	57.53	66.25
	$N = 200$													
1	0.002	0.171	0.763	1.32	2.63	12.32	22.76	0.002	0.166	0.741	1.28	2.56	12.01	22.25
2	0.000	0.033	0.154	0.25	0.41	2.00	6.42	0.001	0.096	0.444	0.72	1.13	1.74	5.80
3	0.002	0.166	0.734	1.25	2.41	8.28	9.81	0.002	0.173	0.764	1.29	2.49	8.66	10.54
4	0.004	0.333	1.480	2.53	4.93	18.53	25.95	0.004	0.338	1.502	2.57	5.01	18.95	26.80
5	0.006	0.500	2.224	3.81	7.45	28.74	42.02	0.006	0.505	2.247	3.85	7.53	29.21	42.98
6	0.008	0.665	2.967	5.09	9.96	38.93	58.01	0.008	0.670	2.990	5.13	10.05	39.43	59.08
	$N = 400$													
1	0.001	0.086	0.385	0.66	1.34	6.45	12.37	0.001	0.084	0.374	0.65	1.30	6.28	12.06
2	0.000	0.033	0.152	0.25	0.39	0.66	2.00	0.001	0.097	0.449	0.73	1.15	1.84	1.95
3	0.001	0.084	0.374	0.64	1.27	5.29	8.35	0.002	0.124	0.566	0.91	1.46	5.49	8.73
4	0.002	0.169	0.754	1.30	2.57	11.15	18.67	0.002	0.174	0.773	1.32	2.61	11.36	19.10
5	0.003	0.254	1.132	1.95	3.87	17.01	28.99	0.003	0.257	1.144	1.97	3.91	17.22	29.45
6	0.004	0.339	1.511	2.60	5.17	22.86	39.29	0.004	0.341	1.522	2.62	5.22	23.09	39.79

	Celda periódica cuadrada							Celda de Chang						
	$\varepsilon_\gamma = 0.5$													
ϕ_M	0.1	1	3	5	10	50	100	0.1	1	3	5	10	50	100
n	$N = 100$													
1	0.004	0.308	1.412	2.44	4.86	21.44	36.90	0.004	0.295	1.353	2.34	4.67	20.70	35.74
2	0.001	0.047	0.234	0.40	0.67	5.79	15.81	0.001	0.119	0.574	0.94	1.50	4.90	14.26
3	0.004	0.291	1.313	2.22	4.12	9.69	7.01	0.004	0.304	1.374	2.33	4.34	10.74	10.09
4	0.007	0.585	2.665	4.54	8.59	25.02	25.37	0.007	0.598	2.727	4.65	8.82	26.22	27.71
5	0.011	0.876	4.008	6.85	13.04	40.19	45.46	0.011	0.889	4.072	6.96	13.29	41.54	48.19
6	0.014	1.163	5.343	9.15	17.48	55.18	65.19	0.014	1.176	5.408	9.27	17.73	56.69	68.32
	$N = 200$													
1	0.002	0.156	0.717	1.25	2.50	11.69	21.60	0.002	0.150	0.687	1.19	2.39	11.26	20.86
2	0.001	0.047	0.227	0.37	0.61	1.82	5.79	0.001	0.123	0.591	0.98	1.57	2.54	4.90
3	0.002	0.150	0.685	1.17	2.28	8.01	9.93	0.002	0.179	0.836	1.37	2.39	8.55	10.97
4	0.004	0.302	1.383	2.38	4.66	17.82	25.58	0.004	0.309	1.414	2.44	4.77	18.40	26.77
5	0.006	0.454	2.080	3.59	7.04	27.60	41.15	0.006	0.460	2.112	3.64	7.16	28.23	42.50
6	0.007	0.604	2.776	4.79	9.42	37.35	56.65	0.007	0.611	2.807	4.85	9.54	38.04	58.15
	$N = 400$													
1	0.001	0.081	0.372	0.63	1.27	6.12	11.74	0.001	0.108	0.522	0.87	1.40	5.88	11.30
2	0.001	0.047	0.225	0.37	0.59	1.00	1.82	0.001	0.124	0.598	0.99	1.59	2.62	2.82
3	0.001	0.076	0.349	0.60	1.20	5.04	8.07	0.002	0.147	0.699	1.15	1.86	5.31	8.61
4	0.002	0.154	0.704	1.22	2.43	10.61	17.96	0.002	0.181	0.844	1.39	2.48	10.89	18.54
5	0.003	0.231	1.059	1.83	3.66	16.17	27.83	0.003	0.235	1.077	1.86	3.71	16.47	28.46
6	0.004	0.308	1.413	2.45	4.88	21.73	37.68	0.004	0.311	1.429	2.48	4.94	22.05	38.37

	Celda periódica cuadrada							Celda de Chang						
	$\varepsilon_\gamma = 0.7$													
ϕ_M	0.1	1	3	5	10	50	100	0.1	1	3	5	10	50	100
n	$N = 100$													
1	0.003	0.273	1.300	2.27	4.53	19.94	34.31	0.003	0.262	1.248	2.18	4.35	19.25	33.19
2	0.001	0.056	0.286	0.49	0.83	4.95	13.54	0.001	0.086	0.431	0.72	1.18	4.13	12.06
3	0.003	0.256	1.203	2.06	3.86	9.90	8.10	0.003	0.267	1.258	2.15	4.06	10.86	10.79
4	0.006	0.516	2.444	4.21	8.04	24.61	27.10	0.006	0.527	2.499	4.31	8.25	25.71	29.31
5	0.009	0.772	3.677	6.35	12.20	39.17	46.94	0.009	0.783	3.734	6.46	12.42	40.41	49.52
6	0.012	1.025	4.903	8.49	16.35	53.58	66.45	0.012	1.036	4.960	8.59	16.58	54.95	69.39
	$N = 200$													
1	0.002	0.139	0.661	1.16	2.33	10.89	20.09	0.002	0.133	0.634	1.11	2.23	10.49	19.40
2	0.096	0.056	0.281	0.47	0.78	1.58	4.95	0.001	0.089	0.446	0.75	1.23	2.07	4.13
3	0.002	0.132	0.626	1.09	2.12	7.71	10.13	0.002	0.145	0.696	1.17	2.22	8.19	11.08
4	0.003	0.267	1.268	2.20	4.34	16.97	25.13	0.003	0.272	1.295	2.25	4.44	17.50	26.22
5	0.005	0.400	1.907	3.32	6.56	26.20	40.08	0.005	0.406	1.935	3.37	6.66	26.78	41.30
6	0.006	0.533	2.545	4.44	8.77	35.42	54.95	0.006	0.538	2.573	4.49	8.88	36.03	56.32
	$N = 400$													
1	0.001	0.082	0.396	0.66	1.18	5.70	10.93	0.001	0.075	0.383	0.65	1.13	5.48	10.53
2	0.001	0.056	0.280	0.47	0.77	1.31	1.58	0.001	0.090	0.451	0.76	1.25	2.12	2.30
3	0.001	0.067	0.319	0.56	1.11	4.74	7.77	0.001	0.111	0.548	0.92	1.52	4.98	8.25
4	0.002	0.135	0.645	1.13	2.25	9.96	17.10	0.002	0.146	0.703	1.18	2.30	10.21	17.62
5	0.002	0.203	0.970	1.70	3.40	15.17	26.42	0.002	0.206	0.984	1.72	3.45	15.44	26.99
6	0.003	0.271	1.295	2.27	4.54	20.38	35.73	0.003	0.274	1.309	2.29	4.59	20.66	36.34

Tabla F.3: % Error máximo del modelo escalado con respecto al DNS para una cinética de Michaelis-Menten.

	Celda periódica cuadrada							Celda de Chang						
	$\varepsilon_\gamma = 0.3$													
ϕ_M	0.1	1	3	5	10	50	100	0.1	1	3	5	10	50	100
n	$N = 100$													
1	0.002	0.205	1.376	2.53	5.21	30.06	83.26	0.002	0.199	1.336	2.46	4.97	26.12	54.19
2	0.000	0.021	0.220	0.63	2.04	31.45	85.44	0.001	0.058	0.598	1.65	4.63	6.99	60.69
3	0.002	0.196	1.332	2.45	4.85	35.35	88.57	0.002	0.202	1.373	2.78	6.12	17.82	69.63
4	0.004	0.393	2.700	5.02	10.15	42.01	91.61	0.004	0.399	2.742	5.10	10.46	43.22	78.15
5	0.006	0.587	4.078	7.64	15.66	68.96	94.10	0.006	0.593	4.120	7.72	15.84	70.41	85.02
6	0.008	0.779	5.464	10.31	21.37	97.04	98.68	0.008	0.785	5.507	10.39	21.57	98.75	102.49
	$N = 200$													
1	0.001	0.104	0.696	1.30	2.86	16.54	49.12	0.001	0.101	0.676	1.41	4.44	30.25	30.66
2	0.000	0.020	0.214	0.60	1.76	16.43	50.85	0.001	0.060	0.620	1.72	5.00	29.76	25.33
3	0.001	0.101	0.680	1.25	2.50	17.29	54.10	0.001	0.106	0.890	2.19	5.69	28.27	18.26
4	0.002	0.203	1.372	2.53	5.13	25.30	58.35	0.002	0.206	1.393	2.88	6.64	28.60	44.38
5	0.003	0.304	2.066	3.83	7.81	40.39	70.59	0.003	0.307	2.087	3.90	8.48	43.38	72.22
6	0.004	0.404	2.764	5.14	10.55	56.32	99.66	0.004	0.407	2.785	5.18	10.92	59.20	101.36
	$N = 400$													
1	0.001	0.052	0.374	0.85	2.09	12.28	29.45	0.001	0.051	0.543	1.57	4.79	36.36	77.64
2	0.000	0.020	0.213	0.59	1.69	11.98	29.84	0.001	0.060	0.629	1.75	5.10	36.58	76.21
3	0.001	0.051	0.343	0.63	1.42	11.97	30.87	0.001	0.077	0.744	1.96	5.45	36.53	73.27
4	0.001	0.103	0.691	1.27	2.57	13.31	32.49	0.001	0.106	0.899	2.22	5.83	36.21	68.92
5	0.002	0.154	1.039	1.92	3.89	20.87	41.60	0.002	0.156	1.112	2.53	6.28	35.65	63.43
6	0.002	0.206	1.388	2.57	5.22	28.74	58.15	0.002	0.207	1.400	2.91	6.82	34.97	63.90

	Celda periódica cuadrada							Celda de Chang						
	$\varepsilon_\gamma = 0.5$													
ϕ_M	0.1	1	3	5	10	50	100	0.1	1	3	5	10	50	100
n	$N = 100$													
1	0.002	0.184	1.273	2.39	5.10	28.37	73.49	0.002	0.176	1.220	2.29	5.40	34.92	47.80
2	0.000	0.029	0.299	0.86	2.72	29.32	76.67	0.001	0.073	0.752	2.13	6.33	30.93	22.57
3	0.002	0.174	1.221	2.29	4.57	32.75	81.39	0.002	0.182	1.335	3.07	7.61	23.78	24.59
4	0.004	0.350	2.479	4.70	9.56	40.64	86.08	0.004	0.358	2.534	4.83	10.36	42.28	44.95
5	0.005	0.524	3.743	7.16	14.73	66.54	90.03	0.005	0.532	3.799	7.27	15.07	68.50	76.49
6	0.007	0.695	5.013	9.65	20.09	93.63	103.26	0.007	0.703	5.070	9.77	20.36	95.95	108.65
	$N = 200$													
1	0.001	0.093	0.646	1.38	3.31	19.16	46.37	0.001	0.089	0.630	1.90	6.10	48.70	98.38
2	0.000	0.029	0.297	0.84	2.50	18.99	47.90	0.001	0.075	0.776	2.21	6.66	48.31	91.05
3	0.001	0.090	0.624	1.17	2.35	19.62	50.98	0.001	0.109	1.000	2.62	7.31	46.78	78.64
4	0.002	0.181	1.261	2.38	4.83	23.84	55.05	0.002	0.185	1.360	3.17	8.09	44.32	62.72
5	0.003	0.271	1.900	3.59	7.35	38.00	68.05	0.003	0.275	1.927	3.91	9.14	43.44	71.30
6	0.004	0.361	2.541	4.82	9.93	52.99	96.06	0.004	0.365	2.569	4.91	10.86	57.75	99.19
	$N = 400$													
1	0.000	0.049	0.423	1.06	2.81	16.41	34.16	0.001	0.066	0.705	2.07	6.45	53.01	134.83
2	0.000	0.029	0.297	0.84	2.45	16.11	34.43	0.001	0.076	0.786	2.24	6.76	53.27	133.12
3	0.000	0.046	0.315	0.68	2.17	16.03	35.23	0.001	0.089	0.885	2.43	7.09	53.24	129.58
4	0.001	0.092	0.635	1.19	2.42	16.15	36.53	0.001	0.109	1.010	2.65	7.44	52.93	124.34
5	0.001	0.138	0.956	1.80	3.66	19.37	39.07	0.001	0.141	1.168	2.91	7.83	52.35	117.59
6	0.002	0.184	1.277	2.41	4.92	26.70	54.62	0.002	0.186	1.369	3.20	8.26	51.53	109.67

	Celda periódica cuadrada							Celda de Chang						
	$\varepsilon_\gamma = 0.7$													
ϕ_M	0.1	1	3	5	10	50	100	0.1	1	3	5	10	50	100
n	$N = 100$													
1	0.002	0.160	1.146	2.23	5.01	26.51	59.65	0.002	0.153	1.100	2.12	4.33	30.14	49.59
2	0.000	0.033	0.341	1.00	3.17	26.82	63.93	0.000	0.051	0.524	1.52	4.65	27.03	30.55
3	0.002	0.150	1.089	2.11	4.24	29.67	70.53	0.002	0.157	1.137	2.48	6.01	21.43	14.66
4	0.003	0.302	2.213	4.32	8.86	38.93	77.37	0.003	0.309	2.261	4.42	9.26	40.44	47.27
5	0.005	0.452	3.340	6.58	13.64	63.47	83.35	0.005	0.459	3.389	6.68	13.86	65.20	80.46
6	0.006	0.601	4.471	8.87	18.58	89.27	108.45	0.006	0.607	4.521	8.97	18.81	91.29	113.39
	$N = 200$													
1	0.001	0.081	0.610	1.44	3.74	20.96	43.24	0.001	0.078	0.556	1.30	4.37	36.19	83.79
2	0.060	0.033	0.341	0.99	3.02	20.71	44.58	0.001	0.053	0.542	1.57	4.90	36.03	78.10
3	0.001	0.077	0.557	1.07	2.53	21.12	47.31	0.001	0.085	0.756	1.97	5.54	35.08	68.16
4	0.002	0.156	1.127	2.19	4.47	22.16	51.11	0.002	0.159	1.153	2.55	6.38	33.42	55.31
5	0.002	0.234	1.699	3.31	6.81	35.23	64.85	0.002	0.237	1.723	3.39	7.67	39.48	68.04
6	0.003	0.312	2.271	4.44	9.19	49.09	91.46	0.003	0.315	2.296	4.49	9.62	53.03	94.49
	$N = 400$													
1	0.000	0.048	0.447	1.18	3.32	19.40	37.38	0.000	0.045	0.479	1.44	4.68	38.20	95.46
2	0.000	0.034	0.343	0.99	2.99	19.09	37.53	0.001	0.053	0.549	1.59	4.97	38.51	94.39
3	0.000	0.039	0.281	0.83	2.71	18.95	38.13	0.001	0.066	0.641	1.78	5.29	38.60	92.04
4	0.001	0.079	0.568	1.10	2.48	18.98	39.13	0.001	0.086	0.764	1.99	5.64	38.49	88.47
5	0.001	0.119	0.856	1.66	3.39	19.16	40.53	0.001	0.121	0.931	2.26	6.04	38.19	83.78
6	0.002	0.159	1.143	2.22	4.55	24.42	50.50	0.002	0.160	1.159	2.57	6.51	37.73	78.20



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00065

Matrícula: 203382071

FORMULACIÓN INTEGRAL DE LA SOLUCIÓN DE PROBLEMAS DE CERRADURA EN EL ESCALAMIENTO DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 13:00 horas del día 1 del mes de febrero del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. MIGUEL ANGEL GARCIA ALVARADO
- DRA. ELIZABETH MARITZA SALINAS BARRIOS
- DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA
- DR. CARLOS GILBERTO AGUILAR MADERA
- DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ



HELEN DENISE LUGO MENDEZ
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: HELEN DENISE LUGO MENDEZ

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

Aprobar

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

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. MIGUEL ANGEL GARCIA ALVARADO

VOCAL

DRA. ELIZABETH MARITZA SALINAS BARRIOS

VOCAL

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

VOCAL

DR. CARLOS GILBERTO AGUILAR MADERA

SECRETARIO

DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ