



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Flujo de soluciones de macromoléculas en estructuras porosas.

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de
Buenos Aires en el área Ciencias Físicas.

María Verónica D'Angelo

Directora de Tesis: Dra. Marta Rosen, Universidad de Buenos Aires.

Lugar de Trabajo: Grupo de Medios Porosos, Departamento de Física,
Facultad de Ingeniería.

Buenos Aires, Junio 2005.

A mis padres.
A mis sobrinos.
A Guille.

Agradecimientos

A la Dra. Marta Rosen por aceptar ser directora de este Trabajo de Tesis y por permitirme trabajar en el Grupo de Medios Porosos durante estos años.

A la Dra. Catherine Allain y a los Dres. Harold Auradou y Jean Pierre Hulin por las discusiones, por su interés en este trabajo de Tesis y por su apoyo al trabajo que realicé. Quiero agradecer muy especialmente a Jean Pierre por haber leído gran parte de esta Tesis y por su ayuda desinteresada.

Al Dr. Ricardo Chertcoff, a la Dra. Susana Boeykens y a la Lic. Norma Temprano por hacer otro tanto. En especial quiero destacar la ayuda de Ricardo al responder a todas mis preguntas, siempre que le fue posible, por subir al cuarto piso cada vez que necesité ayuda y por responder a mis inquietudes siempre que pudo. Y a Susana y Norma por haber respondido infinidad de consultas sobre el *sclero*.

Quiero agradecer al Grupo de Medios Porosos en general. No comenzaré a enumerar a toda la gente, ya que temo ser injusta olvidándome de alguien. Pero a todos, por distintas razones, gracias!. Si quiero nombrar a Delia, que siempre está para solucionar los problemas aún estando del otro lado del Atlántico; a Alejandra, por estar siempre dispuesta a ayudar; a Mario y a Christian, por sus infinitas ayudas con *Linux*. Y a la gente del Laboratorio FAST, a todos los que de una manera u otra me preguntaron, hablaron, ayudaron: *merci!*

Quiero agradecer muy especialmente a dos alumnos que trabajaron conmigo en gran parte de las experiencias con radiotrazadores: el Ing. Esteban Fontana y André Archimio. Sin su trabajo y ayuda hubiese sido materialmente imposible realizar gran parte del trabajo que se describe en el capítulo 3 y ellos deben compartir gran parte de los créditos. Gracias por soportarme, trabajar a la par y sobre todo por el trato personal. Chicos, fue un enorme placer trabajar con ustedes.

A la gente de la Casa Argentina en París, a toda, por haber sido mi cable a tierra cuando París no era tan amigable y por las *soirées*.

A la gente que a lo largo de estos años, de una manera u otra, se preocupó por este trabajo y por mí.

A mis amigos: Pali, San, Clau, Fede, Gra, Sil, Debbie, Verito, Fer, Luco, Andrés, Mariano, Andreas, Flor, Blanca, Nati. Más que por su participación directa en esta Tesis por ayudar a hacer las cosas más fáciles, y por soportarme cuando veo todo negro. Y por ser los amigos que son, cada uno a su manera.

A mi familia (los que están acá y los que no, sin excepción) un agradecimiento muy grande y especial por haberme apoyado todos estos años, y por interesarse por mi trabajo, por mi persona y por la evolución de esta Tesis. A mis padres, por todo, aunque a veces me ponga cabeza dura. A mis sobrinos, Alejo, Tomás, Nicolás y Guido por el amor que me dan. A Gabi, no sólo por haber leído esta Tesis. Y a vos también tía, seguro te estás alegrando por mí.

A Guillermo, por lo que fue y lo que es. Gracias!.

Resumen

En este trabajo de Tesis experimental se estudia el desplazamiento miscible de una solución polimérica de scleroglucano (polisacárido de alto peso molecular hidrosoluble) en estructuras porosas que presentan geometrías distintas. El polímero utilizado posee características reofluidizantes y esto permite aumentar el contraste entre las zonas de alta y baja permeabilidad del medio.

El primer tipo de medio poroso utilizado consiste en un lecho no consolidado tridimensional, construido a partir de esferas de vidrio monodispersas, lo que genera un medio de simple porosidad. Las experiencias realizadas consisten en la utilización de técnicas de radiotrazadores, donde el trazador se encuentra o bien libre en solución o bien unido químicamente a las macromoléculas, lo que permite seguir a las macromoléculas dentro del medio y, complementariamente, identificar las interacciones fluido-pared del poro.

A partir de los perfiles de concentración obtenidos experimentalmente se logra identificar distintos procesos de retención, los cuales dependen tanto de las características del desplazamiento, como de las propiedades de las macromoléculas. En particular el carácter semi-rígido de la cadena de polímero y su capacidad de alinearse o formar ovillos de acuerdo al flujo junto con las características del medio tridimensional, muestran que los procesos de retención son fuertemente influenciados por la configuración que toma la macromolécula.

A partir de los perfiles de concentración obtenidos se logró cuantificar la cantidad de polímero retenido dentro del lecho por procesos de retención mecánicos e hidrodinámicos puros.

A través del cálculo de la dispersividad (relacionada con la longitud de decorrelación del campo de velocidades) se deduce que ésta se ve influenciada por los mecanismos de retención presentes.

El segundo medio poroso utilizado es también un lecho tridimensional que en este caso está formado a partir de granos construidos con esferas de vidrio, presentando doble porosidad. Las experiencias realizadas en medios de doble porosidad nos permiten incorporar un desorden extra para analizar la interacción matriz poral-macromolécula. Se observan procesos de retención,

pero de origen distinto al caso de simple porosidad. En este caso la heterogeneidad del medio es el factor más importante en los procesos de retención.

Por último se utilizó un medio poroso transparente bidimensional que consiste en una red cuadrada de canales cuyo ancho sigue una distribución aleatoria de tamaño. En este caso se realizan desplazamientos de soluciones Newtonianas (mezcla de agua-glycerol) o de soluciones no-Newtonianas (con distintas concentraciones de polímero) y se utilizó un trazador libre (colorante “water blue”) estudiando el desplazamiento mediante la adquisición y el análisis de imágenes. El tipo de geometría involucrada nos permitió estudiar con detalle diferentes regímenes de dispersión, que se encuentran ausentes o enmascarados en un medio tridimensional y la contribución al proceso dispersivo de las propiedades geométricas y estructurales del medio y de la reología de las soluciones utilizadas.

Se realizaron simulaciones numéricas de las ecuaciones de transporte (ecuación macroscópica de convección-difusión-retención) formuladas para el método de elementos finitos, para estudiar las experiencias realizadas en el medio de simple porosidad. El término no lineal en la concentración incorporado a la ecuación de convección-difusión permite reproducir el comportamiento encontrado en los perfiles experimentales.

Palabras claves: polímeros, dispersión, medios porosos, fluidos no-Newtonianos, macromoléculas.

Flow of macromolecular solutions through porous structures

Abstract

In this work we study the miscible displacement of a scleroglucane polymer solution (hydrosoluble polysaccharide of high molecular weight) on porous structures of different geometries. This polymer has shear-thinning characteristics allowing to increase the contrast between high and low permeability zones in the medium.

The first type of porous media consists of a three-dimensional nonconsolidated bed, constructed from monodispersed glass spheres, which generates a simple porosity medium. The experiments are hold using radioactive tracers that are either free in solution or chemically bounded to the macromolecules, which allows to follow macromolecules inside the medium and, complementarily, identify the interactions fluid-wall of the pore.

From concentration profiles obtained experimentally it is possible to identify different retention processes, which depend on the characteristics of the displacement, and on the properties of macromolecules. In particular the semi-rigid character of the polymer chain and its capacity to align themselves or to form coils depending of the type of flow, along with the characteristics of three-dimensional medium show that the retention processes are strongly influenced by the configuration that acquires the macromolecule.

From the obtained concentration profiles it was possible to quantify the amount of polymer retained inside the bed by pure mechanical and hydrodynamic processes of retention.

Through the calculation of the dispersivity (related to the decorrelation length of the velocity field) it is deduced that it is influenced by the existing mechanisms of retention.

The second used porous medium is also a three-dimensional bed that, in this case, is formed with grains constructed with glass spheres presenting double porosity. The experiments done in double porosity medium allow us to incorporate an extra disorder and to analyze the interaction poral-macromolecule. In this case, retention processes are observed but their origin is different from the simple porosity case. Here the average heterogeneity is the

most important factor in the retention processes.

Finally, a transparent bidimensional porous medium was used. It consist of a square network of channels with random distributed sizes. In this case, displacements of Newtonian (water-glycerol mixture) or No-Newtonianas (with different polymer concentrations) solutions are made and using a free tracer (colorant “water bleu”) the displacements were studied by image adquisition and analysis. The type of geometry involved allow us to study with detail different dispersion regimes that are absence or masked in tridimensional medium and also to analyzed in the dispersion process the contribution of the geometry and structural properties of the medium and the solutions rheology.

Numerical simulations of the transport equations (macroscopic convection-diffusion-retention equation) formulated for finite elements methods were made to study the experiments done in simple porosity medium. The term used to describe global retention allows to describe the experimental data.

Keywords: polymers, dispersion, porous media, non-Newtonian fluids, macromolecules.

Índice general

Introducción	1
1 Dispersión en medios porosos	9
1.1 Los medios porosos	9
1.2 Caracterización de los medios porosos	12
1.2.1 Medio poroso	12
1.2.2 Propiedades macroscópicas de los medios porosos	12
1.2.3 Volumen Elemental Representativo	15
1.3 Dispersión de un trazador: Mecanismos de dispersión	16
1.3.1 Difusión molecular (Ley de Fick) y ecuación microscópica de convección-difusión	19
1.3.2 Generalización a los medios porosos	20
1.3.3 Dispersión hidrodinámica (Taylor)	23
1.3.4 Dispersión geométrica	25
1.3.5 Modelos geométricos	26
1.3.6 Modelo capacitivo	28
1.3.7 Dispersión en medios de doble porosidad	30
1.4 Determinación del coeficiente de dispersión	32
1.4.1 Determinación del coeficiente de dispersión a partir de datos experimentales	33
1.5 Ecuación de convección-difusión-retención	34
2 Soluciones poliméricas	37
2.1 Las macromoléculas	37
2.1.1 Características específicas	38
2.1.2 Longitud y tamaño característico	40
2.2 Propiedades dinámicas de las soluciones de polímero	42
2.3 El scleroglucano	44
2.4 Procesos de retención de macromoléculas	47
2.4.1 Clasificación general de los procesos de retención	49
2.5 Comportamiento reológico	54

2.5.1	Fluidos Newtonianos	54
2.5.2	Fluidos no-Newtonianos	55
2.6	Influencia de la reología en el perfil de velocidades	57
2.7	Técnicas experimentales de preparación y caracterización de soluciones poliméricas	58
2.7.1	Preparación del scleroglucano	58
2.7.2	Filtración	59
2.7.3	Mediciones de viscosidad	60
2.7.4	Estabilidad de las soluciones	64
2.8	Marcación del scleroglucano	67
2.9	Conclusiones	68
3	Experiencias de dispersión en medios porosos utilizando ra- diotrazadores	71
3.1	Introducción	71
3.1.1	Dispersión en medios porosos no consolidados	71
3.2	Medio poroso de simple porosidad	72
3.2.1	Porosidad y permeabilidad	74
3.3	Experiencias con radiotrazadores en medios de simple porosidad	74
3.3.1	Resultados: Etapa directa	77
3.3.2	Resultados: Etapa inversa	88
3.4	Análisis del proceso de las etapas directa e inversa	93
3.5	Mecanismos de retención para moléculas semirígidas	95
3.5.1	Isoterma de adsorción	95
3.5.2	Retención mecánica e hidrodinámica	96
3.5.3	Resultados obtenidos para la retención	100
3.6	Análisis de los coeficientes de dispersión	101
3.7	Medio poroso de doble porosidad	105
3.8	Conclusiones	110
4	Influencia de la reología del fluido sobre la dispersión hidro- dinámica: medio poroso 2D	113
4.1	Introducción	113
4.2	Mecanismos de dispersión en una red cuadrada 2D	114
4.3	Dispositivo experimental	117
4.3.1	Características del micromodelo	117
4.3.2	Preparación del micromodelo	119
4.3.3	Calibración	121
4.4	Desarrollo de las experiencias	123
4.5	Análisis cualitativo de las imágenes	124
4.6	Análisis de imágenes y cálculo de perfiles de concentración . .	131

4.7	Resultados obtenidos	142
4.8	Conclusiones	147
5	Perfil de concentraciones en medios porosos de simple poro- sidad calculados mediante simulación numérica	149
5.1	Introducción	149
5.2	Ecuaciones del problema	150
5.3	Simulación numérica	150
5.3.1	Caso con retención: λ constante	151
5.3.2	Caso con retención $\lambda = \lambda(t)$	153
5.4	Conclusiones	157
6	Conclusiones generales	159
A	Caminata aleatoria y distribución normal	163
A.1	Caminata aleatoria	163
A.2	Distribución de probabilidad y momentos de una variable alea- toria	164
A.3	La distribución normal	165
A.4	Caminata aleatoria en un medio homogéneo	166
B	Obtención de soluciones utilizando Transformada de Laplace	169
B.1	Solución de la ecuación de convección-difusión	169
B.2	Solución del modelo capacitivo	170
C	Curvas obtenidas para el desplazamiento en el micromodelo	173
D	Formulación del problema en elementos finitos	179
D.1	Discretización espacial	179
D.1.1	Método de Galerkin	179
D.2	Discretización temporal: Método α	181
D.3	Formulación de elementos finitos isoparamétricos	182
D.3.1	Formulación de elementos isoparamétricos para Galerkin	183
D.4	Simulación numérica	186
D.4.1	Verificación del código: Caso sin retención.	186
E	Código numérico	189
	Bibliografía	193

Introducción

Los medios porosos juegan un rol importante en la industria y muchos tipos de tecnología dependen de o hacen uso de dichos medios y de los procesos de transporte que tienen lugar en ellos. Entre sus múltiples aplicaciones podemos contar desecantes, membranas y matrices anfitrionas para dopantes.

Pensemos por ejemplo en las membranas, las cuales pueden ser desde las modernas de uso industrial y tecnológico (los filtros nucleopore, los filtros de plantillas de óxido de aluminio, etc), hasta aquellas que se encuentran en los tejidos de los seres vivos (por ejemplo en el riñón). Algunas membranas pueden clasificarse como medios porosos que contienen microporos o ultraporos y la transferencia de masa a través de éstas es de suma importancia en procesos de separación. Sus aplicaciones más importantes son: la separación de componentes en la industria alimenticia (como la separación de las proteínas de los sueros lácteos y zumos de frutas), las aplicaciones biomédicas (como la diálisis) o la separación de gases (por ejemplo la eliminación de gases ácidos del gas natural, la separación de oxígeno y nitrógeno del aire), etc. En la diálisis, la transferencia de soluto a través de la membrana se produce debido a gradientes de concentración y la separación de los solutos se produce por las distintas tasas de difusión. En la ósmosis inversa, la solución pasa a través de una membrana bajo la acción de una presión mayor que la presión osmótica, obteniéndose un soluto a menor concentración, siendo su aplicación la desalación de aguas salinas y el tratamiento de aguas. La transferencia de masa a través de una membrana también cumple un rol fundamental en los fenómenos de transporte en sistemas vivos. El proceso de ultrafiltración, equivalente a la ósmosis inversa, se utiliza para remover macromoléculas (como las proteínas) de una solución. Este es un proceso que ocurre en los extremos de las arterias en los sistemas vasculares, especialmente en el riñón, el cual filtra el plasma por ósmosis inversa. También en ingeniería médica y bioquímica, el papel del medio poroso involucrado y el comportamiento de los fluidos en el mismo juegan un rol fundamental [1], [2], [3], [4].

En la vida cotidiana estamos habituados a la utilización de medios porosos en la forma de filtros. Todos los filtros (naturales o artificiales) deben

su acción filtrante a poros que permiten pasar líquidos o gases pero “retienen” partículas sólidas. Los mecanismos de filtrado pueden realizarse por la acumulación del sólido en la entrada del medio utilizado como filtro, o bien por la retención dentro de un lecho poroso de las partículas de la suspensión que fluye a través del mismo. La variedad de filtros es muy amplia e incluye desde los filtros cotidianos utilizados en los hogares para purificar el agua corriente, hasta casos más sofisticados, como el de los cristales porosos, por ejemplo las zeolitas [5], que pueden comportarse como tamices moleculares “perfectos”.

Las características de los medios porosos y del flujo a través de los mismos es importante en diversas aplicaciones industriales y tecnológicas:

En procesos de separación tenemos, por ejemplo, la cromatografía de exclusión de tamaño que es una técnica de separación basada en la diferencia de tamaños de las moléculas involucradas y que depende de la difusión y el flujo a través del medio poroso. En ingeniería química, la catálisis heterogénea es una tecnología importante donde la difusión de gases en poros, la impregnación del catalizador poroso y la distribución de catalizador fundido son procesos que dependen de la estructura porosa que posee una gran superficie activa. El flujo a través de lechos empaquetados es importante en operaciones que involucran reacciones químicas o la separación de componentes químicos.

El área de la hidrología depende de las propiedades de los medios porosos para describir el movimiento de las aguas en los suelos, las estructuras de arenas, tales como en diques, la depuración de aguas servidas en el flujo desde formaciones acuíferas hacia los pozos, y en la intrusión de agua marina en zonas costeras, la contaminación de acuíferos, etc [6], [7], [8]. Otra área tecnológica donde los medios porosos son esenciales es la Ingeniería del Petróleo, que abarca principalmente a la producción de petróleo y gas natural, a la exploración y perforación de pozos, a la realización de perfilajes, etc. [9], [10], [11],[12].

Si un medio poroso se encuentra saturado con un fluido, y éste es desplazado por otro miscible con el primero, se observa el desarrollo de una zona entre ellos, en la cual las diferencias entre las propiedades físicas de ambos fluidos, como la concentración, tienden a nivelarse con el tiempo. Este fenómeno se conoce como dispersión hidrodinámica [13], [14]. Muchos son los aspectos que contribuyen a este fenómeno, por ejemplo, las características del medio poroso, las propiedades del fluido, así como las posibles interacciones entre los fluidos involucrados y la matriz porosa. Comprender la manera en la que el medio o los fluidos pueden influir en el fenómeno de transporte en los medios porosos en general, es de interés desde un punto de vista académico, y de suma importancia por las aplicaciones industriales y tecnológicas que abarca.

Dentro de los distintos tipos de desplazamiento que pueden tener lugar en un medio poroso, nos interesarán especialmente aquellos que involucran el flujo de soluciones poliméricas (o de macromoléculas) y que tienen características no-Newtonianas.

El término *polímero* define una molécula construida a partir de la repetición de unidades simples (*monómeros*). El término *macromolécula* también se usa y resulta conveniente para describir estructuras más complejas, ya que el término polímero tiene asociado, usualmente, la connotación de la repetición de unidades simples. Un ejemplo de una macromolécula natural es la insulina, una proteína hormonal que se produce en el páncreas y cuyo rol es ser un agente reductor del azúcar en sangre en pacientes diabéticos. Las proteínas, los ácidos nucleicos (ADN y ARN) y las enzimas son macromoléculas generalmente complejas, mientras que otros polímeros naturales, como el almidón, la celulosa y el caucho natural, son ejemplos de polímeros que consisten en la repetición de miles de unidades simples. Productos tales como los plásticos, las fibras, las pinturas y los adhesivos son familiares para la mayoría de la gente, pero el hecho de que están basados en polímeros es menos conocido [15].

Cuando aplicamos a la materia una fuerza exterior, la respuesta a ésta involucra la aparición de un flujo o de una deformación. La reología es la ciencia que estudia dichos flujos o deformaciones. Los polímeros tienen propiedades reológicas extremadamente ricas y diversas, y este es el motivo por el cual poseen un extendido campo de aplicaciones industriales [16].

En la industria cosmética y de productos de higiene personal se los utiliza básicamente como espesadores y estabilizadores, en formulaciones que necesiten retención de agua, y para controlar la liberación de componentes de formulación. En la industria textil son usados pues permiten obtener un comportamiento de alta resistencia a la limpieza, revestimientos de bajo peso y ausentes de plastificantes, resistentes a la abrasión, etc. En la industria del papel se los utiliza para favorecer el secado y así acelerar la producción, para aumentar la calidad y disminuir el impacto ecológico de la producción de papel, para mejorar la formación de la hoja y sus propiedades mecánicas, para la recuperación por flotación de fibras y para la deshidratación de fangos. En los adhesivos son utilizados por sus buenas propiedades de cohesión. También son empleados en la industria alimenticia como clarificadores de zumos, derivados lácteos y cervezas, debido a sus propiedades espesantes y gelificantes son usados en la fabricación de embutidos, quesos, etc., y por su capacidad de estabilizar suspensiones, en bebidas y lácteos.

En el tratamiento de agua suelen usarse polímeros en suspensión, sólidos o líquidos de alto peso molecular y solubles en agua, para la clarificación de

aguas residuales, de aguas de carbón y de lavado de minerales, para la deshidratación o espesamiento de lodos, para la recuperación de aguas coladas, así como para desarrollar procesos de separación de sólidos [17]. En la industria farmacéutica sus propiedades de transporte se utilizan en la fabricación de medicamentos de administración controlada, etc. [18], [19].

La dispersión en medios porosos desordenados es un fenómeno presente en gran cantidad de procesos industriales y el caso en el cual se produce una retención en la matriz sólida es de suma importancia desde el punto de vista de la aplicación industrial y tecnológica [20]. La inevitable interacción entre la matriz sólida y el fluido es de suma importancia en áreas diversas [21]. Por ejemplo la cuantificación de la adsorción y desorción de proteínas y la cuantificación de los parámetros microestructurales de capas delgadas orgánicas en superficies planas y en capas porosas resulta de gran interés en el área de los biomateriales, los biosensores, los microfluidos y las interacciones de superficie [22], [23].

Otro ejemplo de la importancia que tiene el fenómeno de transporte de soluciones poliméricas en un medio poroso es la Recuperación Asistida de Petróleo, donde un tapón de polímero es introducido entre el petróleo y el agua que se utiliza para desplazar a éste, con el objetivo de aumentar la eficiencia de la extracción [24], [25], [26]. La remoción de contaminantes por filtración en la margen de los ríos es una tarea importante para la producción de agua potable. El transporte de un contaminante orgánico puede verse retardado por la sorción en la matriz sólida y facilitada por la presencia de coloides móviles [7]. La comprensión completa de los mecanismos que gobiernan el transporte de los microorganismos (como lo son las bacterias patógenas) en sistemas de aguas subterráneas es importante para evaluar los riesgos sanitarios de la polución de dichas aguas. Por ejemplo, el transporte y la evolución de los virus en medios porosos naturales está principalmente gobernado por la inactivación y adsorción de los virus en la matriz porosa [6], [27], [28].

En este trabajo de Tesis estudiaremos el desplazamiento de una solución polimérica de scleroglucano (polisacárido de alto peso molecular hidrosoluble en agua) en estructuras porosas que presentan geometrías distintas:

- El primer tipo de medios porosos consiste en lechos porosos no consolidados tridimensionales. A su vez, utilizamos dos medios de estas características. En un primer caso éste está construido a partir de esferas de vidrio monodispersas, lo que genera un medio poroso de simple porosidad, y en un segundo caso está formado a partir de granos construidos con esferas de vidrio, los cuales presentan doble porosidad.

- El segundo tipo de medio poroso es un medio transparente bidimensional que consiste en una red cuadrada de canales cuyo ancho sigue una distribución aleatoria de distribución.

Aunque cada medio poroso modelo es un ejemplo particular en su geometría, estos pueden contribuir a la comprensión y estudio del problema real al permitir aislar ciertas características del fenómeno. Con estas experiencias se pretende, por un lado estudiar el proceso de dispersión de fluidos miscibles, en particular la solución de macromoléculas, la contribución al mismo de las propiedades geométricas y estructurales del medio y de las soluciones utilizadas. La propiedad que nos interesa es la influencia del comportamiento reológico, así como también las posibles interacciones matriz poral-macromolécula que pueden estar presentes en el fenómeno de transporte, en particular los procesos de retención (es decir el retraso o remoción de las macromoléculas en la solución).

Esta Tesis está organizada de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se realiza una introducción de los elementos teóricos que nos permitirán describir el fenómeno dispersivo. Allí se define lo que se entiende por medio poroso y los elementos que permiten caracterizarlo macroscópicamente. Se describe el fenómeno de dispersión de un trazador en un medio poroso y los distintos mecanismos que contribuyen a la dispersión hidrodinámica. En este capítulo se hace una presentación breve de algunas teorías que describen el fenómeno de dispersión en distintas geometrías. En particular se explica la teoría de Taylor-Aris, que describe el fenómeno dispersivo en un tubo capilar, y que es relevante en medios con geometrías determinadas, como en un conjunto de capilares (que puede pensarse como el caso más simple de un medio poroso) o como el caso de la red cuadrada utilizada en una parte de nuestras experiencias. También se describe el modelo de Saffman, en el cual se introduce un desorden en la orientación de capilares que forman el medio poroso y muestra la importancia del método estadístico. Más recientemente se introdujo la posibilidad de desorden en la distribución del tamaño poral en medios porosos, para estudiar su efecto en la dispersión hidrodinámica, mostrando esta última como una herramienta útil para diferenciar medios porosos [29], [30]. La distribución del tamaño poral por su gran importancia en distintas aplicaciones ha sido ampliamente estudiada en materiales [31]. Sin embargo, debido a las características del medio poroso utilizado en las experiencias en lechos verticales de esferas de vidrio, en el caso de simple porosidad, el desorden más relevante es aquel introducido por la orientación de los canales y no por la distribución del tamaño poral, hecho por el cual nos centraremos en la descripción más detallada del modelo de Saffman.

En el caso de los medios de doble porosidad, los primeros trabajos fueron desarrollados en el dominio de la cromatografía, con el objetivo de lograr la mayor separación posible entre las especies químicas debido a que presentan mayor superficie específica. En el campo teórico [32] se han realizado estudios en este tipo de medios, desarrollando un modelo estadístico que coinciden con los resultados experimentales [33].

La dispersión en medios porosos estadísticamente homogéneos, desordenados e interconectados, puede describirse mediante una ecuación macroscópica de convección-difusión, la cual será introducida en el capítulo 1. Se describirá también la manera de obtener los coeficientes de dispersión a partir de datos experimentales. También se discutirá el caso de un medio no homogéneo (como el caso del medio de doble porosidad), en el cual se tiene una distribución de tiempos de tránsito de las partículas de trazador particular, y la curva de concentración en función del tiempo ya no presenta la forma típica de la solución de la ecuación de convección-difusión, teniéndose en ese caso la llamada difusión anómala. Finalmente se presenta una modificación de la ecuación de convección-difusión en la que se consideran interacciones entre el fluido y la matriz, en particular se introducirán modificaciones a la ecuación macroscópica que describe el fenómeno de dispersión, presentando una ecuación de convección-difusión-retención.

En el capítulo 2 se detallan las propiedades y características de las macromoléculas y en particular se detallan las del polímero utilizado en esta Tesis (el scleroglucano). Se describen los procesos de retención cuando una solución de macromoléculas fluye a través de un medio poroso, y los factores que pueden contribuir a dicha retención. Se describe como éstas pueden modificar el fenómeno de dispersión debido a su reología. Además se detallan los métodos utilizados para la preparación de las soluciones poliméricas de características reproducibles, sus propiedades, su estabilidad ante distintos factores (como el agregado de trazadores, el tiempo, etc.) y su caracterización reológica. Se describe el proceso de marcado de las macromoléculas que permite unir un trazador radiactivo a las mismas

Cuando se pretende comprender el flujo de soluciones no-Newtonianas en medios porosos aparecen complicaciones adicionales, ya que las características reológicas *in situ* pueden ser significativamente distintas a las propiedades en el volumen (bulk) de la solución, debido a la retención de moléculas de polímero por adsorción o retención mecánica [17] y aunque se han estudiado distintos modelos, ninguno es completamente satisfactorio. Puede encontrarse un estudio del flujo de soluciones no-Newtonianas a partir de la generalización de las propiedades de un fluido Newtoniano, utilizando la viscosidad macroscópica (*i.e* la viscosidad aparente bajo la condiciones de cizallamiento

promedio microscópico en el medio poroso) y un análisis sobre las interacciones matriz-macromolécula en el trabajo de Liu y colaboradores [34]. El éxito para describir este tipo de flujos en conductos de forma arbitraria y sobre esferas aisladas sugiere que la misma aproximación puede usarse para obtener la viscosidad macroscópica en medios porosos. En un trabajo más reciente [17] puede encontrarse una buena recopilación y varias referencias sobre los trabajos realizados en flujo de soluciones no Newtonianas en distintas geometrías, en particular en sistemas de esferas empaquetadas y lechos fluidizados.

En el capítulo 3 se describen las experiencias realizadas en lechos porosos de esferas de vidrio utilizando técnicas de radiotrazadores, donde el trazador se encuentra unido químicamente a las macromoléculas. Esta técnica nos permite entonces seguir a las macromoléculas dentro del medio y estudiar la interacción macromolécula-matriz porosa. La técnica de radiotrazadores es utilizada, entre otros casos, para el seguimiento de flujos subterráneos, en estudios médicos para seguir la evolución de la corriente sanguínea, etc., aunque en estos casos el trazador se encuentra libre en solución.

Se realizaron tres tipos de experiencias en el caso del lecho poroso de simple porosidad con el objeto de diferenciar los procesos de retención presentes y su influencia en la dispersión. Las experiencias realizadas en medios de doble porosidad nos permiten incorporar un desorden extra para analizar la interacción matriz poral-macromolécula.

En el capítulo 4 se estudian los efectos de la reología de soluciones de scleroglucano (de distinta concentración) en la dispersión de un trazador libre en solución (colorante *waterblue*) al fluir en una red capilar bidimensional. Se describen también experiencias de dispersión de soluciones Newtonianas (mezcla de agua-glycerol) para compararlas con aquellas no-Newtonianas (soluciones de scleroglucano en agua con concentraciones entre 500ppm y 1000ppm). Mediante una cámara de alta resolución se pueden tomar imágenes del proceso de invasión y a partir de su tratamiento construir los perfiles de concentración en función de la posición y del tiempo. Se estudia la estabilidad del desplazamiento, siendo éste inestable sólo a bajas velocidades y sólo en el caso de desplazamientos de soluciones Newtonianas. El tipo de geometría involucrada permite estudiar con detalle diferentes regímenes de dispersión que se encuentran ausentes o enmascarados en un medio tridimensional.

En el capítulo 5 se presentan las ecuaciones de transporte (ecuación macroscópica de convección-difusión-retención) formuladas para el método de

elementos finitos. Aquí se presentan las simulaciones realizadas para estudiar las experiencias realizadas en el medio poroso de simple porosidad y se comparan los resultados con los obtenidos en dichos experimentos

Finalmente se presentan las conclusiones principales de esta Tesis, así como también las sugerencias y las perspectivas futuras para continuar con este trabajo.

Capítulo 1

Dispersión en medios porosos

1.1 Los medios porosos

Encontramos gran cantidad de medios porosos en la vida cotidiana, en la naturaleza y en la tecnología. Con la excepción de los metales y algunos plásticos o rocas duras, prácticamente todos los sólidos y semi-sólidos en un cierto grado son materiales porosos. Con el término poroso entendemos un material o estructura que contiene espacios (poros) libres de sólido, dentro de una matriz sólida o semi-sólida y estos poros pueden contener algún fluido. Estos materiales son permeables a alguna variedad de fluido [13].

Si pensamos en los textiles y cueros, estos deben su aislamiento térmico y propiedades de ventilación a su estructura poral, de la misma manera que las toallas de papel deben su absorbencia en parte a la estructura de sus poros y en parte a su capacidad de ser fuertemente mojantes al agua. Las maderas se impregnan debido a su porosidad. Entre los materiales de construcción encontramos abundantes materiales porosos como el ladrillo, el hormigón, las areniscas o las arcillas que deben sus propiedades aislantes a su alto grado de porosidad, lo que les permite almacenar gran cantidad de aire en sus poros. El acero estructural en las estructuras de hormigón reforzado se corroe debido a que la sal puede penetrar a través de poros y microfisuras de su estructura. El cemento Portland, debido a su particular estructura poral, almacena agua en su interior y la continua evaporación y rehidratación causan inestabilidades y colapsos, fenómeno conocido como “creep”. Las plantas “utilizan” la capacidad de los suelos para almacenar agua en sus poros y absorben ésta por sus capilares. En los pozos de agua, la misma fluye por los poros del suelo y es purificada al pasar por filtros de arena. El agua congelada en los poros de las rocas y en materiales de construcción causa su ruptura y desmoronamiento. Parte de la respiración del ser humano se realiza a través de poros en su piel. Los pulmones y los huesos poseen estructuras porosas

elaboradas y únicas y hasta un cabello es poroso.

En las figuras 1.1 y 1.2 pueden verse diferentes ejemplos de medios porosos, naturales y artificiales.

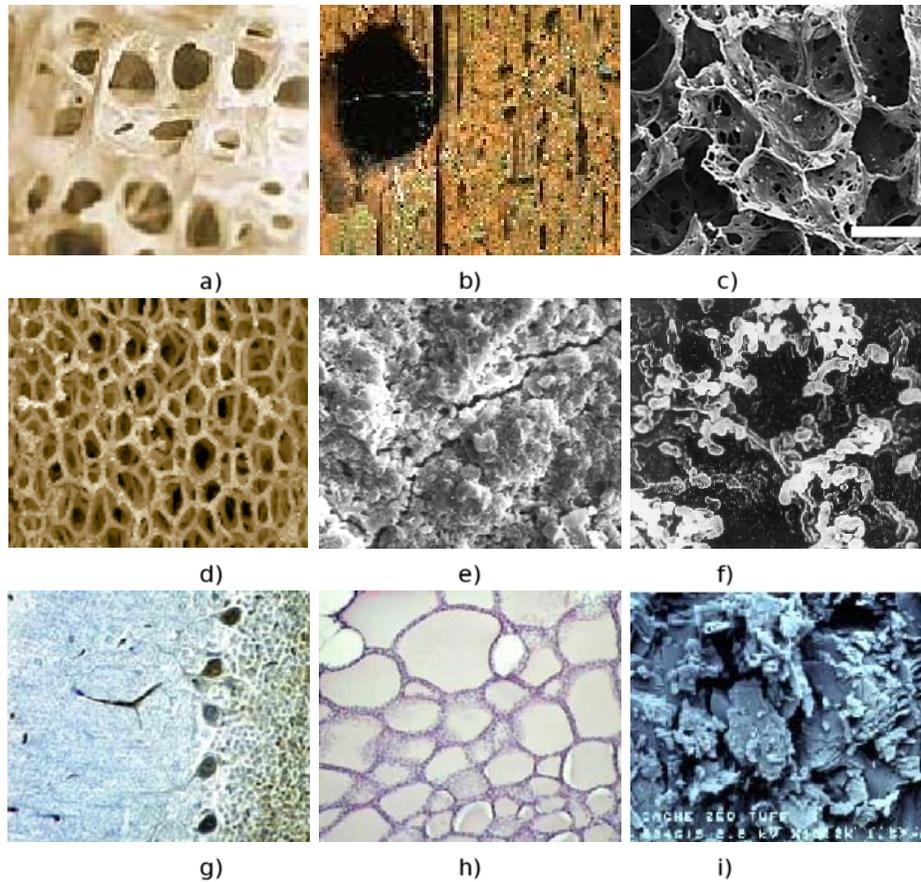


Figura 1.1: Diferentes Medios Porosos: **a)**Hueso humano, **b)**Madera, **c)**Pulmón humano, **d)**Esponja, **e)**Roca cretacea, **f)**Filtro poroso, **g)**Tejido cerebral (<http://www.anatomohistologia.uns.edu.ar>) **h)**Tejido de la tiroides (<http://www.anatomohistologia.uns.edu.ar>), **i)**Zeolita.

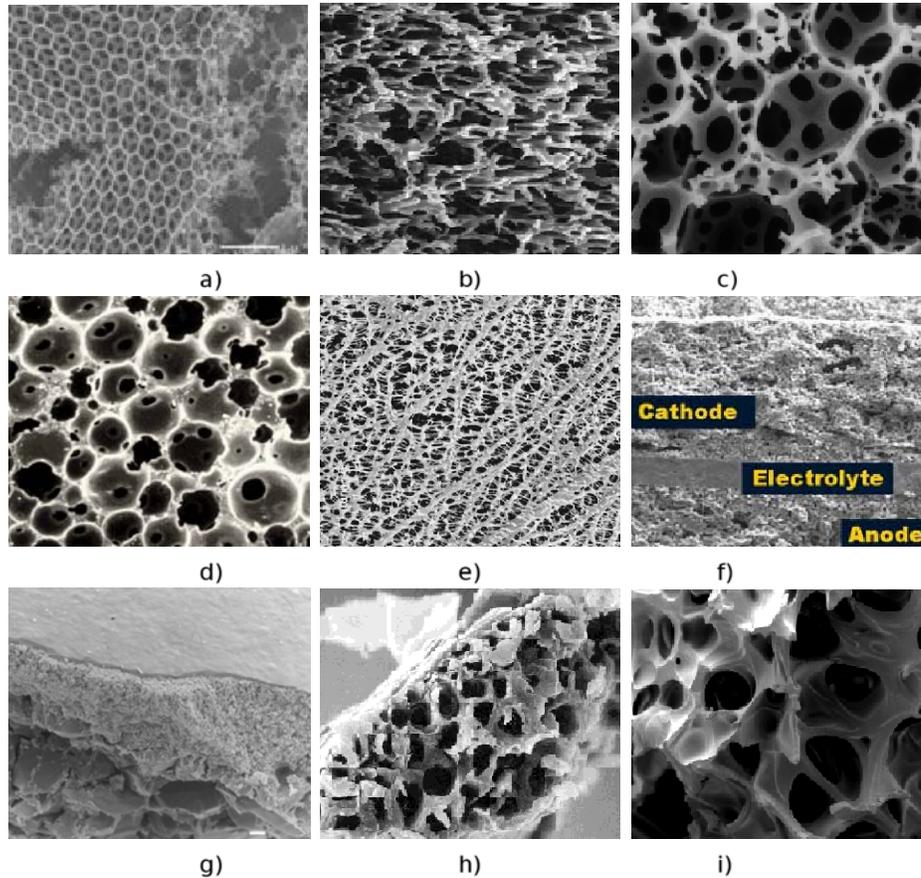


Figura 1.2: Diferentes Medios Porosos **a)** Nanoporo absorbente (<http://www.nanopore.com>), **b)** Film de polyimida (<http://www.ube-ind.co.jp>), **c)** Polímero poroso Sunstorm (<http://www.sunstorm-research.com>), **d)** PORON4000[®] (<http://www.footwear-findings.co.uk>), **e)** HILETTM (<http://www.mitsuichemicals.com>), **f)** Electrolito (<http://www.globalte.com>), **g)** Cerámica porosa (<http://www.ecoceramics.nl>), **h)** ERIOTEX[®] (<http://www.kutaturve.fi>), **i)** Biomaterial utilizado en la industria textil (<http://www.dep.uminho.pt>).

1.2 Caracterización de los medios porosos

1.2.1 Medio poroso

Se puede definir inicialmente a un medio poroso, como un “sólido con agujeros”, sin embargo esta definición es demasiado abarcativa y engañosa. Para definir un medio poroso como tal vamos a considerar que reúna ciertas características. Definimos un medio poroso como [14]:

1. Una porción del espacio ocupado por materia heterogénea o multifásica, donde al menos una de las fases no es sólida. La fase sólida se denomina *matriz porosa*, mientras que la parte interna que no compone dicha matriz se denomina *espacio poral*.
2. La fase sólida debe estar distribuida a lo largo del medio poroso y debe estar presente en cada *Volumen Elemental Representativo* (sección 1.2.3). Una característica esencial de un medio poroso es que la *superficie específica* (definida en la sección 1.2.2) es relativamente alta. En muchos aspectos esta característica dicta el comportamiento de los fluidos en el medio poroso. Otra característica básica es que las aberturas que componen el espacio poral son relativamente estrechas.
3. Es importante distinguir entre distintos tipos de poros: aquellos que forman una fase continua dentro del medio poroso, llamado interconectado, y otros que consisten en poros aislados dispersos a lo largo del medio. Nos interesan los casos en los que al menos algunos de los poros que constituyen el espacio poral están interconectados. El espacio poral interconectado (V_{pe}) se define usualmente como *Volumen Poral Efectivo*. Desde el punto de vista del flujo en medios porosos, el espacio poral no-conectado puede considerarse parte de la matriz porosa, ya que no contribuyen al transporte de materia a través del medio. Incluso parte del espacio poral interconectado puede no ser efectivo en lo que concierne al flujo, como por ejemplo los volúmenes porales inaccesibles (“poros ciegos”), *i.e* poros o canales con solamente una conexión estrecha simple, pues aún cuando pueden ser penetrados por fluido contribuyen de manera despreciable al transporte.

1.2.2 Propiedades macroscópicas de los medios porosos

Prácticamente todas las propiedades macroscópicas de los medios porosos están influenciadas en mayor o menor medida por su estructura. Los paráme-

tros más relevantes de dicha estructura son la porosidad, la permeabilidad, el área superficial específica y la tortuosidad.

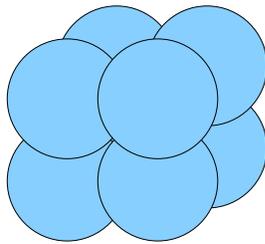
- **Porosidad:** La porosidad ϕ es la fracción del volumen del medio poroso que está ocupada por poros [35]. Es una magnitud adimensional que depende de la estructura del medio. Dependiendo del tipo de material la porosidad puede variar desde un valor cercano a cero hasta casi la unidad. La porosidad total viene dada por la siguiente expresión:

$$\phi_t = \frac{V_p}{V_t} \quad (1.1)$$

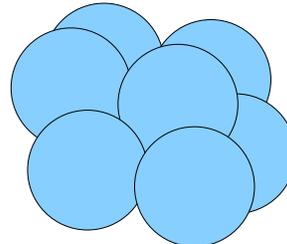
donde V_p es el volumen poral (es decir el volumen del espacio ocupado por poros) y V_t es el volumen total ocupado por el medio poroso.

Para las rocas naturales, la porosidad puede clasificarse en natural (desarrollada durante el proceso de deposición) o inducida (desarrollada por algún proceso geológico subsiguiente) [36].

La porosidad de un empaquetamiento cúbico de esferas de igual diámetro es del 47,6 % y el de un empaquetamiento rombohédrico es del 25,96 % (figura (1.3)). Sin embargo, en empaquetamientos en tres dimensiones, incluso cuando su construcción se realiza haciendo vibrar un plano previamente lleno de esferas idénticas, se obtiene un empaquetamiento desordenado, ya que existen muchas maneras de rodear una esfera con otras doce esferas vecinas. En un apilamiento de esferas idénticas podremos tener un arreglo periódico local, pero este orden desaparecerá luego de algunas capas de esferas. En la práctica, sin importar cual sea el método de llenado del lecho, las porosidades para esferas monodispersas oscilan entre un 36 % y un 41 % [37].



Porosidad 47.6%



Porosidad 25.96%

Figura 1.3: Empaquetamientos esféricos y rombohédricos y sus respectivas porosidades [36].

- **Permeabilidad (cm^2):** Es la capacidad de conducir del medio para conducir un fluido newtoniano, es decir, es una medida de su capacidad de transportar fluidos. La permeabilidad efectiva k se define a partir de la ley empírica de Darcy: un material poroso saturado inicialmente 100% con un fluido de viscosidad igual a 1cp posee una permeabilidad de 1darcy si un gradiente de presión de 1atm produce un caudal de $1cm^3/s$. La ley de Darcy se expresa de la siguiente manera

$$Q = \frac{kA}{\mu} \nabla(P + \rho gz) \quad (1.2)$$

donde Q (cm^3/s) es el caudal de inyección, A (cm^2) la sección transversal, μ (cp) la viscosidad, P (atm) la presión en el seno del fluido, ρ (g/cm^3) la densidad, g la gravedad (cm/s^2) y z (cm) la coordenada vertical con sentido positivo hacia arriba.

Si bien la ecuación (1.2) es de origen empírico, puede deducirse a partir de las ecuaciones de Navier-Stokes para el caso de un flujo laminar [13]. En general, un medio poroso posee una permeabilidad específica, cuyo valor está determinado únicamente por la geometría poral y resulta independiente de las propiedades del fluido.

En la práctica, si el medio poroso se encuentra saturado con más de una fase la ley de Darcy puede generalizarse introduciendo la permeabilidad efectiva para describir el flujo simultáneo de dos o más fluidos que se desplazan. La permeabilidad efectiva es función de la saturación, de las características de mojabilidad de la roca y de la geometría del medio [14]. Pero k resulta sólo función de la geometría poral.

- **Superficie específica:** La superficie específica (M) es de suma importancia cuando existen interacciones fisicoquímicas entre el fluido y la matriz porosa. Se define como el área de los poros (A_s) por unidad de volumen de la matriz porosa [14].

$$M = \frac{A_s}{V_t} \quad (1.3)$$

Algunas veces el término *específico* se utiliza para indicar “por unidad de volumen”. Entonces, si llamamos M_s al área por unidad de volumen, se obtiene:

$$M = \frac{A_s}{V_t} = (1 - \phi)M_s \quad (1.4)$$

Por lo tanto el área específica de un material poroso depende de la porosidad, del modo de empaquetamiento, del tamaño y de la forma de grano.

- **Tortuosidad:** Se define como la relación entre la longitud efectiva media L_e que recorre el elemento de volumen de fluido al atravesar el medio siguiendo los caminos existentes en los poros conectados y la longitud del medio poroso L . Claramente esta magnitud está asociada a la porosidad. Si ϕ es muy pequeña, entonces la tortuosidad T es muy grande [35].

$$T = \left(\frac{L}{L_e}\right)^2 \quad (1.5)$$

En los modelos clásicos de flujo y transporte en medios poroso la tortuosidad es tratada generalmente como un parámetro de ajuste.

1.2.3 Volumen Elemental Representativo

En un medio poroso, en particular en los medios porosos naturales, la estructura interna es muy compleja y la descripción a nivel del poro individual resulta imposible. Por lo tanto es necesario definir magnitudes macroscópicas como velocidad media, porosidad, permeabilidad, etc. Estas cantidades serán el promedio de las magnitudes microscópicas que corresponden a un tamaño suficientemente grande respecto de la escala de las fluctuaciones microscópicas (porosidad), pero pequeña respecto de las variaciones a escala macroscópica, debidas a la heterogeneidad del medio. El volumen sobre el cual se realiza este promedio se llama Volumen Elemental Representativo (*VER*). (figura 1.4).

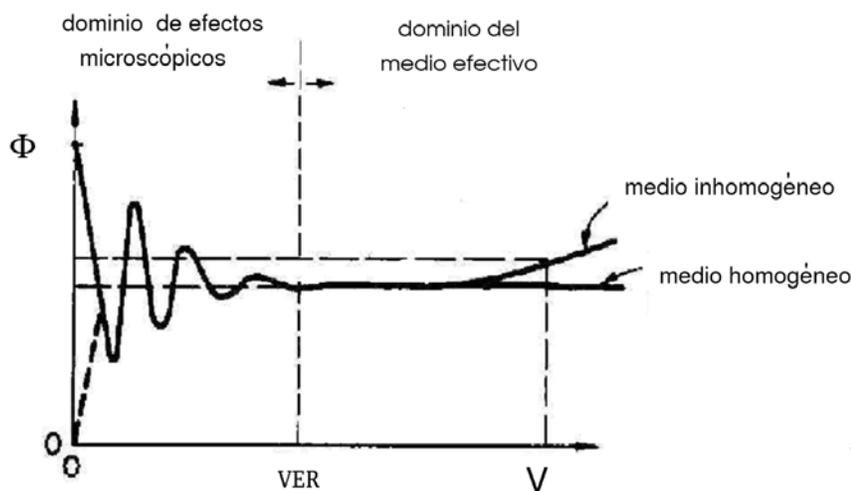


Figura 1.4: Volumen Elemental Representativo.

El tamaño del VER en un medio poroso homogéneo corresponde al tamaño a partir del cual el medio poroso puede describirse como homogéneo.

1.3 Dispersión de un trazador: Mecanismos de dispersión

Supongamos que tenemos un medio poroso saturado con un cierto fluido, y que a tiempo cero inyectamos a caudal constante y continuamente en el medio el mismo fluido pero conteniendo ahora una masa de soluto disuelta. Denominaremos a ese soluto como trazador y definiremos como trazador ideal a aquel que es inerte con respecto al líquido y al sólido que lo rodea, y que no afecta además las propiedades del líquido. El trazador será entonces una porción “etiquetada” del mismo fluido, que puede identificarse por su densidad, su color, su conductividad eléctrica, su radiactividad, etc. La concentración de trazador es C_o , de manera tal que la condición inicial del perfil de concentración es una función escalón. Experimentalmente se observa que cuando ocurre el desplazamiento el trazador se dispersa gradualmente en el interior del medio, y ocupa una porción del espacio cada vez más ancha (figura 1.5) variando su concentración entre $C = C_o$ y $C = 0$. Dicha zona se denomina zona de transición o de mezcla. El término *Dispersión* es el que describe todos los fenómenos que gobiernan la zona de transición (o de mezcla). En un medio desordenado y homogéneo, en ausencia de interacción entre los fluidos y la matriz, siempre tenemos una distribución del tipo gaussiana, como la representada en la parte inferior de la figura 1.5. La dispersión de un trazador ideal (sin interacción físico-química con el medio poroso) es el resultado de la combinación de dos procesos básicos de transporte: convección y difusión molecular. Dicho proceso es no estacionario e irreversible (en el sentido que la distribución inicial de trazador no puede reobtenerse invirtiendo el sentido del flujo), en el que la masa de trazador se mezcla con la porción no “etiquetada” de líquido [14].

Físicamente, la dispersión hidrodinámica es el resultado macroscópico del movimiento de las partículas individuales de trazador a través de los poros y de los diversos fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en ellos. En general estos fenómenos son el resultado de las fuerzas externas que actúan sobre el líquido, de la compleja geometría microscópica del sistema poral, la difusión molecular debida a los gradientes de concentración del trazador, las variaciones en las propiedades de los líquidos (densidad y viscosidad), que afectan el patrón del desplazamiento, los cambios en las concentraciones del trazador debidos a procesos físicos y químicos dentro de la fase líquida, y finalmente, a las interacciones entre las fases sólida y líquida.

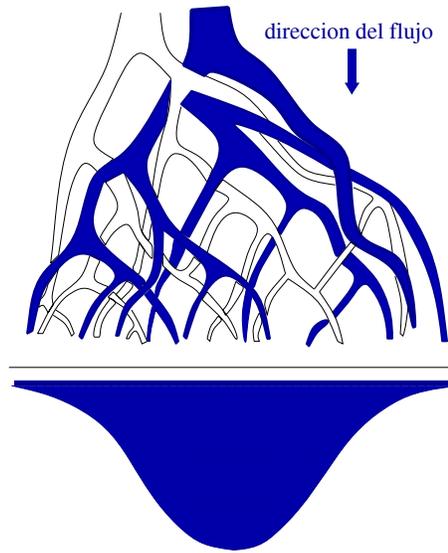


Figura 1.5: Mezcla de dos fluidos durante su desplazamiento en un medio poroso. En la parte inferior se muestra la distribución de la concentración del fluido marcado [14].

En general en condiciones de flujo axial se puede estudiar el proceso de dispersión sólo en la dirección paralela al flujo (longitudinal), pudiéndose promediar las concentraciones en una sección perpendicular al desplazamiento, y definiéndose un coeficiente de dispersión, que está relacionado con la zona de mezcla llamado coeficiente de dispersión longitudinal. El coeficiente de dispersión longitudinal D_{\parallel} está ligado al tiempo de tránsito medio τ (es decir el tiempo que tardan las partículas marcadas en llegar al plano de salida, o a una sección definida) y al esparcimiento Δx de la zona de transición, mediante la relación:

$$\Delta x^2 \cong D_{\parallel} \tau \quad (1.6)$$

Como sucede generalmente en los experimentos, si miramos la curva de variación temporal (figura 1.6), siendo U la velocidad intersticial media ($U = v_s/f$ donde v_s es la velocidad superficial, que corresponde a la relación del caudal con la superficie de la sección, f la fracción de espacio poral accesible), Δt el ancho de la curva de variación temporal y τ el tiempo de tránsito desde el punto de inyección hasta el punto donde se realiza la medición, entonces se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta t^2 \cong \frac{D_{\parallel} \tau}{U^2} \quad (1.7)$$

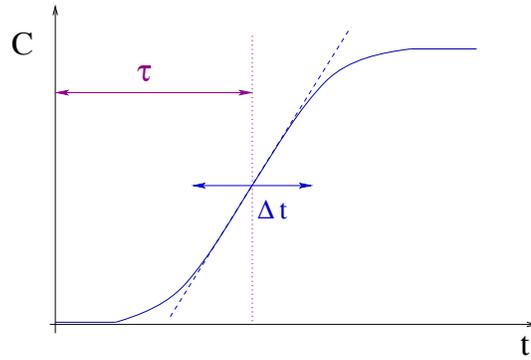


Figura 1.6: Curva de dispersión típica con una función escalón como condición inicial. τ es el tiempo de tránsito o tiempo medio y Δt es la distribución de tiempos de tránsito del trazador de la zona de mezcla.

Como hemos dicho anteriormente, el esparcimiento de un trazador ideal se debe fundamentalmente a la acción combinada de los fenómenos de convección y difusión molecular.

Para una geometría dada, la dispersión depende sólo de un número adimensional, el número de Péclet (P_e), que mide el peso relativo entre los fenómenos difusivos y convectivos:

$$P_e = \frac{\tau_d}{\tau_c} \quad (1.8)$$

donde τ_c y τ_d son los tiempos convectivos y difusivos respectivamente. Este parámetro puede, y suele usarse para describir las distintas zonas de dispersión.

En el caso de medios no consolidados, como los utilizados en el capítulo 3 la ecuación (1.8) puede escribirse como:

$$P_e = \frac{Ud}{D_m} \quad (1.9)$$

d es una longitud característica, D_m es el coeficiente de difusión molecular del trazador y U es la velocidad media.

En el caso de medios con geometría particular, como los utilizados en el capítulo 4, en los cuales tenemos canales rectangulares, la ecuación (1.8) se escribe:

$$P_e = \frac{U}{\frac{l}{2D_m} \frac{1}{R^2}} \quad (1.10)$$

donde l es la longitud del canal, R el radio (o semiancho) del canal, U y D_m definidos en la ecuación anterior.

A continuación describiremos en detalle los principales mecanismos que participan en la dispersión y evaluaremos la influencia relativa.

1.3.1 Difusión molecular (Ley de Fick) y ecuación microscópica de convección-difusión

El primer estudio cuantitativo de la difusión fue realizado por Fick (1855), quien notó una analogía entre la difusión molecular y la transferencia de calor por conducción y adaptó la ley de Fourier al caso de la difusión. En el nivel microscópico (es decir la escala de los poros o granos individuales) el transporte está gobernado por las ecuaciones del continuo, como la ley de Fick para la difusión, donde podemos describir el desplazamiento de una porción de fluido como si fuese libre, sin un medio aleatorio ni paredes.

En este mecanismo interesa estudiar la difusión de un trazador inducido por un gradiente de concentración y el fenómeno de autodifusión (la distribución de las moléculas “marcadas” que evolucionan entre otras moléculas de la misma especie sin marcar) [38]. Para el caso de soluciones diluidas, cuando no existe interacción importante entre las partículas difusivas, tanto el proceso de difusión como el de autodifusión resultan similares. Si la masa de trazador por unidad de volumen de mezcla de una especie A es ρ_A , J_M es la densidad de masa por unidad de superficie y por unidad de tiempo y D_m el coeficiente de difusión molecular del trazador (que depende a la vez de las propiedades del trazador y de la especie difusiva), la ley de Fick se expresa de la siguiente manera:

$$\vec{J}_M = -D_m \vec{\nabla} \rho_A \quad (1.11)$$

La ecuación en derivadas parciales puede escribirse relacionando las variaciones de la densidad con la posición y el tiempo, expresando la conservación de la masa del trazador en un volumen elemental fijo para el caso unidimensional:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} \quad (1.12)$$

donde x es la posición y t es el tiempo.

La difusión molecular es el único proceso dispersivo que tiene lugar a bajas velocidades y aún en ausencia de flujo (tanto en medios porosos como en un líquido continuo). Caracteriza, en un medio poroso, el tiempo necesario para que las partículas difundan en los caminos tortuosos del medio. Debido a que depende del tiempo, su efecto en el fenómeno dispersivo total será sólo importante a bajas velocidades. En este caso el coeficiente viene dado por:

$$D_m \sim v_T^2 \tau_d \quad (1.13)$$

donde v_T es la velocidad característica (velocidad media de las partículas de trazador), asociada a la velocidad térmica, y τ_d es el tiempo característico entre dos choques sucesivos de moléculas (como se definirá en el Apéndice A). El coeficiente de dispersión está influenciado por la tortuosidad del medio T (sección 1.2.2), resultando un coeficiente de dispersión efectivo, que es el definido por (1.6):

$$D_{\parallel} = \frac{D_m}{T} \quad (1.14)$$

Supongamos ahora, siempre a escala microscópica, la misma partícula, pero ahora con una velocidad $u(x, t)$ definida para una posición x y un tiempo t . En este caso, la densidad de corriente del trazador debida sólo a la convección en el fluido se expresa, en el caso unidireccional (según el eje x):

$$\vec{J}_C = \vec{u}(x, t)c(x, t) \quad (1.15)$$

Comparando con la ecuación (1.12) y agregando el término convectivo (ecuación (1.15)), podemos obtener una ecuación que describa el transporte a nivel local. La variación de la concentración local de trazador $c(x, t)$ verifica, entonces, la ecuación local de convección-difusión, que en el caso de 3 dimensiones se escribe:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla c = D_m \nabla^2 c \quad (1.16)$$

donde $u(x, t)$ y $c(x, t)$ son la velocidad y la concentración local, respectivamente.

1.3.2 Generalización a los medios porosos

Como se mencionó en la sección 1.3.1 se puede escribir una ley de transporte gobernado por las ecuaciones del continuo. Pero nos interesa principalmente el transporte a escala macroscópica, *i.e* el transporte a escalas de longitud más grandes que la estructura microscópica del medio poroso. Para ello es necesario definir las propiedades macroscópicas o promediadas de interés, como la concentración media, y extender las ecuaciones que gobiernan a nivel macroscópico.

En este caso serán necesarios dos coeficientes de dispersión, ya que el desplazamiento influye de manera diferente en la dirección longitudinal y transversal al mismo. A escala macroscópica, entonces, la variación media de la concentración C del trazador puede describirse mediante una ecuación de convección-difusión (ecuación (1.17)) [14]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{U} \cdot \nabla C = D_{\parallel} \nabla_{\parallel}^2 C + D_{\perp} \nabla_{\perp}^2 C \quad (1.17)$$

donde U (cm/s) es la velocidad media; D_{\parallel} y D_{\perp} (cm^2/s) son los coeficientes de dispersión en la dirección paralela y normal al flujo, respectivamente (en general $D_{\perp} \ll D_{\parallel}$).

Supongamos que el movimiento del fluido es unidireccional (según el eje x), la condición inicial una función escalón, el caudal de inyección constante, y que no existe interacción físicoquímica entre el trazador o los fluidos y la matriz porosa. En ese caso, el perfil de concentración varía con el tiempo y tiene el aspecto típico de una “S” cuyo ancho aumenta a medida que avanza el fluido, efecto *típico* de la dispersión, como se observa en la figura 1.7.

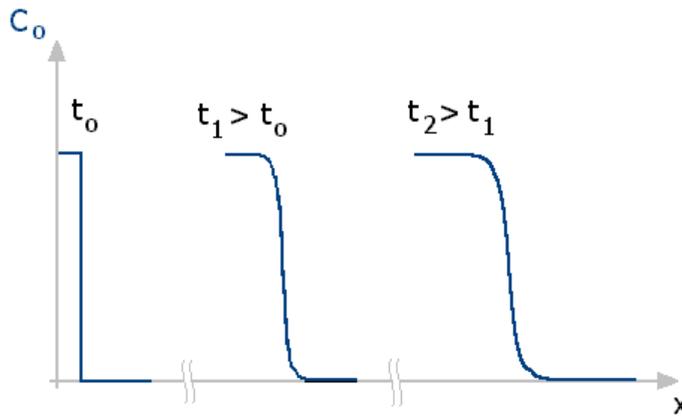


Figura 1.7: Evolución del perfil de concentración a través del tiempo, para un perfil de concentración del tipo escalón como condición inicial.

Para el caso particular en el que se considera sólo dispersión longitudinal, que el desplazamiento es a velocidad U constante, el medio semi-infinito y que la condición inicial es una función escalón de concentración (figura 1.7), la solución de la ecuación (1.17) viene dada por la expresión [39] (Apéndice B):

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{x - Ut}{2\sqrt{D_{\parallel}t}} \right) + e^{\frac{Ux}{D_{\parallel}}} \operatorname{erf} \left(\frac{x + Ut}{2\sqrt{D_{\parallel}t}} \right) \right\} \quad (1.18)$$

En general el segundo término puede despreciarse con respecto al primero (ya que es mucho menor que este último), con lo cual la solución suele expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{L - Ut}{2\sqrt{D_{\parallel}t}} \right) \right\} \quad (1.19)$$

donde L es la longitud de la muestra y D_{\parallel} es el coeficiente de dispersión en la dirección longitudinal, como se definió anteriormente. Esta solución también se puede escribir como:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{T_o - t}{2\sqrt{\frac{D_{\parallel}}{U^2}t}} \right) \right\} \quad (1.20)$$

donde T_o es el tiempo de tránsito del frente medido en una posición fija desde el punto de inyección.

La validez de una generalización de la ecuación (1.16) para una velocidad media U y una concentración media C ha sido verificada experimentalmente en un gran número de medios, y una prueba general de la validez de esta generalización está fundada en el comportamiento asintótico predicho por el Teorema del Límite Central[40].

Con los resultados clásicos de la teoría de probabilidades y asumiendo que la partícula de trazador (o de fluido) realiza una caminata aleatoria (Apéndice A) en el medio poroso, puede deducirse una ecuación macroscópica de dispersión.

La aproximación estadística clásica está basada en el hecho que el camino de la partícula de fluido en el medio poroso es desconocido, al igual que las condiciones de contorno son muy complejas para resolver la ecuación de flujo. El método más importante fue deducido por Scheideger quien introdujo un modelo de caminata aleatoria, usando tres suposiciones básicas [13]:

- El medio poroso es homogéneo e isotrópico.
- Los eventos ocurren en un paso temporal elemental y son independientes de los que ocurren en otro paso temporal. La hipótesis ergódica es válida: una partícula en un medio poroso encontrará, a lo largo del tiempo, todas las condiciones que están presentes en el conjunto de medio poroso. De esta manera se puede intercambiar promedios temporales con promedios de ensembles.
- El movimiento de la partícula obedece las leyes del flujo laminar.

Bajo estas hipótesis, la probabilidad de que una partícula viaje una distancia durante un paso temporal τ es independiente tanto de la posición de la partícula como del paso temporal τ .

De acuerdo con el Teorema del Límite Central, la distribución de la posición toma, a tiempos largos, una forma gaussiana, lo que permite describir a escala macroscópica la variación media de la concentración C del trazador mediante la ecuación de convección-difusión (ecuación (1.17)), cuya solución (ecuación 1.20) es gaussiana si L es suficientemente grande.

1.3.3 Dispersión hidrodinámica (Taylor)

Otro mecanismo que contribuye al fenómeno dispersivo está relacionado con la dispersión asociada a los gradientes de velocidad en el interior de los poros y canales individuales.

Si se tiene un fluido que se desplaza en régimen laminar en un tubo de radio R con velocidad media U_o , y se inyecta un trazador el cual se haya uniformemente distribuido en una sección transversal al flujo, la distribución de velocidades a través del tubo responde a la ley de Poiseuille:

$$U(r) = 2U_o\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (1.21)$$

donde r es medido a partir del eje del tubo, R es el radio del mismo y U_o es la velocidad media, como se definió. De acuerdo a esta relación, el caudal Q resulta [41]:

$$Q = \frac{\pi\Delta P}{8\mu l}R^4 \quad (1.22)$$

donde ΔP es la diferencia de presión, μ es la viscosidad del fluido y l es la longitud del tubo.

De esta manera, debido a la diferencia de velocidades entre las paredes (la superficie sólida) y el centro del capilar, se genera un gradiente de velocidades que contribuye al fenómeno de dispersión (figura 1.8).

En ausencia de difusión molecular, luego de un tiempo t el trazador se esparcirá sobre una distancia Δx según:

$$\Delta x = 2Ut \quad (1.23)$$

Debido a la difusión molecular las concentraciones en la sección del tubo tenderán a homogeneizarse, limitando el desarrollo del perfil parabólico.

Asumiendo que la difusión molecular longitudinal es despreciable y que el tiempo necesario para que aparezcan efectos apreciables propios al transporte convectivo es grande comparado con el tiempo de difusión transversal, podemos definir un tiempo característico [37] τ_T necesario para que el trazador

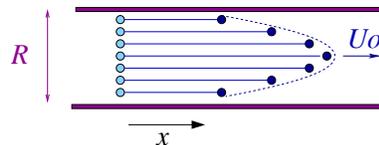


Figura 1.8: Gradiente de velocidades en un tubo capilar.

difunda sobre la sección del tubo capilar:

$$\tau_T \sim \frac{R^2}{D_m} \quad (1.24)$$

donde τ_T es del orden del tiempo necesario para pasar del régimen puramente convectivo y lineal (ecuación 1.23) a un régimen de dispersión (de Taylor) donde los gradientes longitudinales de concentración habrán sido homogeneizados y donde se verifica:

$$\Delta x^2 = D_{Taylor} t \quad (1.25)$$

A partir de las suposiciones mencionadas anteriormente, Taylor deduce una ecuación de dispersión, para la concentración C en vez de para la densidad, equivalente a la ecuación (1.12), dada por:

$$\frac{R^2 U_o^2}{48 D_m} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.26)$$

donde, en analogía con la ley de Fick, puede definirse el coeficiente de dispersión de la siguiente manera:

$$D_{Taylor} = \frac{R^2 U_o^2}{48 D_m} \quad (1.27)$$

Este coeficiente puede obtenerse si se verifican a la vez las ecuaciones (1.23) y (1.25) en τ_T , siendo τ_T el tiempo de transición entre los dos regímenes. Esta ecuación resulta válida para velocidades tales que $R^2/D_m \ll L/U_o$, es decir la difusión radial domina sobre la convección axial.

Aris [39] generaliza la aproximación de Taylor al considerar la difusión molecular y obtiene un coeficiente efectivo de dispersión a partir de la varianza de la distribución:

$$D = D_m + \frac{a^2 U_o^2}{\alpha D_m} \quad (1.28)$$

donde a es la dimensión característica de la sección transversal, U_o es la velocidad media del flujo y α es un número adimensional que depende de la sección transversal del capilar y que es igual a 48 para un capilar de sección circular.

En un medio poroso real, donde se produce un continuo entrecruzamiento de las líneas de corriente, las partículas de trazador que inicialmente están cercanas a la pared, no necesariamente permanecerán cercanas a ésta última. Esto reduce el efecto del mecanismo de dispersión de Taylor, el cual será despreciable en un medio poroso, salvo en los casos de velocidades suficientemente bajas o geometrías particulares (canales muy alargados), donde se cumple la relación $R^2/D_m \ll L/U_o$.

1.3.4 Dispersión geométrica

En un medio poroso el sistema complejo de caminos interconectados que forma la microestructura, produce la continua subdivisión de la masa de trazador dentro de las ramificaciones del medio. Las variaciones en las velocidades locales, tanto en dirección como en magnitud, a lo largo de los caminos tortuosos y entre caminos adyacentes, provoca el esparcimiento de la masa de trazador, el cual ocupará un volumen en el medio poroso cada vez mayor. Los dos elementos básicos en este tipo de mezcla, a menudo llamada dispersión mecánica, son el flujo y la presencia del sistema poral en el cual ocurre el desplazamiento.

Los efectos de contorno, que producen una distribución de velocidades no uniforme, actúan en formas diferentes (figura 1.9):

a) La variación del tamaño de poros causa diferencias entre las velocidades máximas a lo largo de los ejes de los poros.

b) Las líneas de corriente fluctúan respecto a la dirección media del flujo.

Además de esta inhomogeneidad a escala microscópica, podemos encontrar también heterogeneidades a escala macroscópica, debida por ejemplo a variaciones de permeabilidad de una zona a otra del medio, etc. Estas heterogeneidades también contribuyen a la dispersión del trazador en el medio.

En general, la dispersión geométrica domina en medios porosos tridimensionales a velocidades altas.

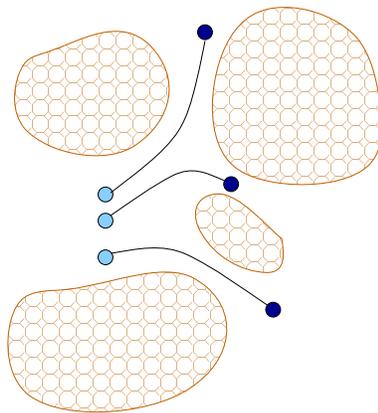


Figura 1.9: Dispersión geométrica en un medio poroso.

Se puede considerar el desplazamiento en el medio como una caminata aleatoria de un conjunto de partículas, donde cada partícula tomará una trayectoria independientemente de las otras (Apéndice A). Si N es el número

de pasos realizados en un cierto tiempo t y λ es la longitud de cada salto o paso de la caminata, entonces el desplazamiento cuadrático medio luego de N pasos será:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = N\lambda^2 \quad (1.29)$$

Sea τ la duración de cada salto (entonces $t = N\tau$) y tomemos $\lambda \approx l_c$, donde l_c es el largo del canal y sea U la velocidad característica en un canal, el tiempo de tránsito de un poro a otro será:

$$\tau_{geom} = \frac{l_c}{U} \quad (1.30)$$

de donde puede deducirse:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{t}{\tau} l_c^2 \quad (1.31)$$

obteniéndose entonces el coeficiente de dispersión geométrico, que será proporcional a la velocidad U

$$D_{geom} \sim Ul_c \quad (1.32)$$

1.3.5 Modelos geométricos

Estos modelos surgen a partir de los de tubos capilares, en un intento de modelar el medio poroso de manera más realista. Incluyen desde modelos que consisten en tubos capilares paralelos sin conexión entre ellos hasta aquellos que introducen redes capilares aleatorias. El modelo de Saffman, uno de los mayores avances teóricos en el intento de explicar el fenómeno de dispersión, consiste en una red de canales rectos aleatoriamente orientados, donde el flujo es uniforme. Los tubos están unidos en sus extremos y en cada unión pueden empezar o terminar varios “poros”. Las dimensiones de estos poros son comparables con el tamaño en un medio poroso real. El camino de la partícula de fluido puede verse como una caminata aleatoria en la cual la longitud, la dirección y la duración de cada paso son variables aleatorias. A partir de esto calcula la función de distribución de probabilidad del desplazamiento de la partícula luego de un tiempo dado y deduce valores para la dispersión. El modelo de Saffman es, además, el primero que presenta varios dominios de dispersión en función de la velocidad (a través de su dependencia con el número de Péclet definido en la sección 1.3).

Para medios porosos no consolidados, pueden distinguirse 5 regiones (figura 1.10) [39]

- Difusión molecular pura. Esta ocurre cuando la velocidad media es pequeña y la difusión molecular es el componente dominante de la dispersión.

$$D_{\parallel} \sim D_m \quad (1.33)$$

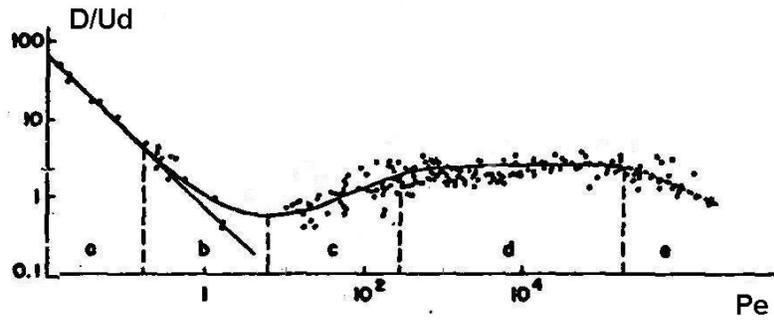


Figura 1.10: Curva de Saffman para Medios Poroso no consolidados.

- Cuando aumenta la velocidad, el efecto de la difusión molecular resulta del mismo orden que el de la dispersión mecánica y debe considerarse la “adición” de ambas.
- A velocidades mayores, la dispersión mecánica se combina con la difusión molecular. Ambos efectos no son aditivos, pero interfieren entre sí, resultando

$$D_{\parallel} \sim U^m \quad (1.34)$$

con $m \sim 1,2$.

- Luego, en el rango siguiente de velocidades, la dispersión es mecánica pura, y vale la siguiente relación:

$$D_{\parallel} \sim U \quad (1.35)$$

- Aumentando la velocidad, la dispersión continúa siendo mecánica pura y ya aparece la turbulencia.

Para los mecanismos de dispersión donde domina la dispersión geométrica (sección 1.3.4), puede escribirse la relación entre el coeficiente de dispersión y la velocidad media de la manera:

$$D_{\parallel} = l_d U \quad (1.36)$$

donde l_d es la llamada longitud de dispersión o dispersividad y se define a partir de la relación:

$$l_d = \frac{D_{\parallel}}{U} \quad (1.37)$$

También en este caso, si se consideran los tiempos de tránsito correspondientes a las distintas zonas identificadas por Saffman resulta que, de acuerdo a los valores de la velocidad en los poros, tendremos tres parámetros importantes para definir las distintas zonas de dispersión:

$$\tau_t \cong \frac{R^2}{2D_m} \quad (1.38)$$

similar a (1.24), que es el tiempo de tránsito característico de difusión molecular sobre el radio de los canales

$$\tau_o \cong \frac{l_c^2}{D_m} \quad (1.39)$$

similar a (1.25), que es el tiempo característico de difusión molecular sobre la longitud l_c de los canales

$$\tau_c \cong \frac{l_c}{U} \quad (1.40)$$

similar a (1.30), que es el tiempo característico de tránsito a lo largo de los canales a la velocidad media del fluido. Entonces, si se considera el tiempo característico τ_p de tránsito a lo largo de un canal individual, y de acuerdo al modelo de Saffman, podemos describir los cuatro regímenes de interés por la relación entre este tiempo característico y los parámetros de tiempo definidos anteriormente. Las condiciones de los tiempos de tránsito así como los coeficientes de dispersión efectivos, se hayan clasificados en la tabla 1.1

Finalmente, estos resultados del modelo de Saffman coinciden con los datos experimentales y de campo acumulados durante los años anteriores a dicho modelo

1.3.6 Modelo capacitivo

Cuando en un medio poroso existen zonas de estancamiento, las curvas de dispersión obtenidas experimentalmente no presentan un comportamiento gaussiano, sino que a tiempos largos presentan “colas”. Estas colas se obtienen, por ejemplo, en el caso en que el tiempo de tránsito a través del lecho es mucho menor que el tiempo característico de intercambio entre la zona móvil y la de estancamiento (T_f). Estas colas también pueden deberse a la presencia de inhomogeneidades macroscópicas en el campo de velocidades, por ejemplo la existencia de zonas de baja velocidad o canales paralelos con caminos de flujo principales rápidos. En ambos casos la dispersión gaussiana es un efecto transitorio y se debe a que la muestra no es suficientemente

Condición	Mecanismo	τ_p	D_{ef}
$\tau_t, \tau_o \ll \tau_c$	Difusión molecular	$\frac{l_c \tau_c^2}{2D_m}$	$\cong D_m$
$\tau_t \ll \tau_c \ll \tau_o$	Dispersión del tipo Taylor-Aris	$\frac{l_c}{U} + \frac{R^2}{2D_m}$	$\cong D_m + \frac{U^2 R^2}{D_m}$
$\tau_c \ll \tau_t$, punto de velocidad débil en la pared	Dispersión geométrica + difusión molecular a partir de las paredes	$\frac{l_c}{U} + \frac{R^2}{2D_m}$ $\frac{l_c}{U} + \frac{R^2}{2D_m}$	$\cong Ul_c \log Pe$
$\tau_c \ll \tau_t$	Dispersión geométrica	$\frac{l_c}{U}$	$\cong Ul_c$

Tabla 1.1: Clasificación de los mecanismos y sus correspondientes coeficientes de dispersión efectivos, según el modelo de Saffman [37].

grande como para verificar el Teorema del Límite Central [42].

Este modelo supone la existencia en el medio poroso de una fracción f del volumen poral ocupado por fluido móvil, y una fracción $1 - f$ de fluido que es retenido un cierto tiempo característico T_f . En este caso la ecuación de dispersión (ecuación 1.17) se puede escribir, en el caso unidimensional, como [43]:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = f \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - f) \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad (1.41)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{C - C^*}{T_f}$$

donde C es la concentración del fluido móvil, C^* es la concentración de la zona de estancamiento, T_f es el tiempo característico de intercambio del trazador entre la zona móvil y la de estancamiento.

Las soluciones de la ecuación (1.41) (Apéndice B) están caracterizadas por 4 parámetros: T_o , o tiempo de tránsito, D o coeficiente generalizado de dispersión, f y T_f , la fracción de volumen móvil y el tiempo característico de intercambio del trazador entre la zona móvil y la inmóvil. Este modelo no hace suposiciones sobre los mecanismos físicos del fenómeno de dispersión pero los nuevos parámetros introducidos, f y T_f , corresponden a la amplitud y al tiempo característico de un ajuste exponencial de las colas de dispersión. Dado que introduce dos parámetros extras respecto al ajuste gaussiano, permite una buena descripción de las curvas de dispersión.

El coeficiente de dispersión asintótico D_{as} es, según el Teorema del Límite Central, el coeficiente de dispersión que debería obtenerse en el límite de me-

dio infinito. Si el tiempo T_f es mucho menor que el tiempo de tránsito medio T_o , entonces la solución de la ecuación (1.41) tiende a una solución gaussiana con un coeficiente de dispersión D_{as} que se obtiene a partir de la relación:

$$\frac{D_{as}}{UL} = \frac{D}{UL} + (1 - f)^2 \frac{T_f}{T_o} \quad (1.42)$$

1.3.7 Dispersión en medios de doble porosidad

El proceso de dispersión gaussiana, para el que vale la ecuación de convección-difusión (1.17), es válido cuando la longitud de la muestra es mucho mayor que la medida de las inhomogeneidades del campo de velocidades. Sin embargo, a medida que la distancia del punto de inyección al punto de medición aumenta, siendo mayor que el tamaño de las heterogeneidades, se recuperan soluciones gaussianas para el perfil de concentraciones [44].

Las heterogeneidades debidas a la matriz porosa modifican la dispersión de los trazadores inyectados en la muestra, en particular en el caso de los granos que presentan a su vez porosidad (doble porosidad) [33], donde el contraste de permeabilidades entre el interior y el exterior del grano modifica la dispersividad. En este caso particular, las partículas de trazador encuentran caminos con velocidades de flujo bien diferenciadas, lentos en el interior del grano poroso y rápido fuera de él.

Bouchaud y Georges [32][42] realizaron un modelo de caminata aleatoria en una dimensión para la dispersión de trazador en doble porosidad. Estos autores representan al medio poroso como una cadena periódica de celdas de longitud ξ donde a su vez cada celda está formada por dos canales paralelos de longitud ξ . El más rápido representa el flujo fuera de los granos y el más lento corresponde al interior de los mismos (figura 1.11).

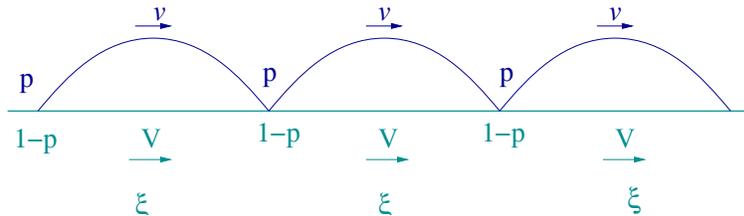


Figura 1.11: Vista esquemática de los caminos de flujo en el modelo estadístico, asumiendo la presencia de canales de flujo débil en paralelo con caminos principales rápidos [33].

Cuando una partícula de fluido alcanza un nodo, tiene una probabilidad p de quedar atrapada en los canales lentos, y una probabilidad $1 - p$ de ir por los caminos rápidos con velocidad V .

El tiempo de tránsito convectivo a través de los canales lentos es $\tau_{cb} = \xi/v$ y el tiempo de tránsito difusivo $\tau_{db} = \xi^2/D_m$, si $\tau_{cb} \ll \tau_{db}$ entonces el tiempo de residencia en los canales lentos τ_o será $\tau_o = \tau_{cb}$ y $\tau_o \propto U^{-1}$. Si v es muy pequeña, entonces $\tau_{db} \ll \tau_{cb}$ y $\tau_o = \tau_{db}$, siendo en este caso τ_o independiente de U .

Si $P_x(t)$ es la distribución de tiempos de tránsito para una distancia dada x , ésta está dada por la ley binomial:

$$P_x(t) = C_{n(x)}^{k(x,r)} p^k (1-p)^{n-k} \quad (1.43)$$

y el tiempo se relaciona con k mediante la relación:

$$t = k\tau_o + \frac{x - k\xi}{V} = \frac{x}{V} + k \left(\tau_o - \frac{\xi}{V} \right) \quad (1.44)$$

Si el número de pasos, $n(x)$ es suficientemente grande, entonces esta distribución tiende a una gaussiana, la velocidad media y el coeficiente de dispersión se calculan a partir del primer y segundo momento, como se describirá en la sección 1.4. Relacionando los momentos de la distribución de t con los momentos para la distribución de k se obtiene finalmente el siguiente coeficiente de dispersión:

$$D_{\parallel} = \frac{p(1-p)}{2\xi} U^3 \hat{\tau}^2 \quad (1.45)$$

donde $\hat{\tau}$ es la diferencia de tiempos de tránsito a través del canal lento y a través del camino rápido, es decir $\hat{\tau} = \tau_o - \frac{\xi}{V}$

Si $\tau_o = \tau_{cb} = \xi/v$ y sea $\beta = v/V$, entonces

$$D_{\parallel} = \frac{U\xi}{2\beta} (1-\beta)^2 (f + \beta - f\beta) \quad (1.46)$$

donde $(1-f)$ es la fracción de volumen en los canales lentos, siendo $D_{\parallel} \propto U$. La longitud de dispersión característica l_d verifica:

$$l_d = \frac{\xi}{2\beta} (1-\beta)^2 (f + \beta - f\beta) \quad (1.47)$$

pudiendo ser $l_d \gg \xi$ si β es suficientemente pequeño.

1.4 Determinación del coeficiente de dispersión

Como dijimos anteriormente (sección 1.3.2), la ecuación macroscópica de dispersión puede deducirse si se supone que la partícula de trazador realiza una caminata aleatoria. Dado un tiempo fijo t (dividido en intervalos de longitud τ), uno se pregunta, entonces, por la probabilidad $P(x)$ de encontrar la partícula en un entorno de x para dicho tiempo. La evolución de la partícula en cada paso temporal τ es una variable aleatoria y la suma de dichos progresos sucesivos dan la posición de la partícula en t . Sean $\langle l \rangle$ y $\langle l^2 \rangle$ el primer y segundo momento de $P(x)$, entonces el valor medio y la varianza de la posición dependerán linealmente del tiempo y vendrán dados por [32]:

$$\begin{aligned}\langle x_t \rangle &= Ut \\ \langle x_t^2 \rangle - \langle x_t \rangle^2 &= 2Dt\end{aligned}\tag{1.48}$$

donde la velocidad y la constante de dispersión están dadas por:

$$U = \frac{\langle l \rangle}{\tau}\tag{1.49}$$

$$D = \frac{1}{2\tau} [\langle l^2 \rangle - \langle l \rangle^2]$$

Este es el comportamiento típico del movimiento browniano, al que se llama *difusión normal* (Apéndice A).

Si la dispersión del frente es suficientemente pequeño con respecto a la longitud del medio L , entonces se puede reemplazar la expresión $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ por $U^2(\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2)$, donde $\langle t \rangle = T_o$ y $\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2 = \Delta t^2$, siendo $\langle t \rangle$ y $\langle t^2 \rangle$ el primer y segundo momento de la distribución de tiempos de tránsito, respectivamente. Esto puede relacionarse directamente con el coeficiente de dispersión longitudinal del trazador:

$$D = U^2 \frac{(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)}{2L} = U^3 \frac{(\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2)}{2L}\tag{1.50}$$

Se puede definir de igual manera, un coeficiente de dispersión asintótico, aún si el ancho del frente no es mucho menor que la longitud del mismo:

$$D_{\parallel} = \lim_{x \rightarrow \infty} U^3 \frac{\Delta t^2}{2x}\tag{1.51}$$

donde U es la velocidad media del trazador.

En el caso general, el coeficiente de dispersión se expresa en función de la función de autocorrelación de las velocidades lagrangianas [40]:

$$D_{\parallel} = \int_0^{\infty} \langle (U(0) - U)(U(t) - U) \rangle dt \quad (1.52)$$

donde U es la velocidad media del desplazamiento, $U(t)$ y $U(0)$ son las velocidades de una partícula de trazador en la dirección longitudinal en un tiempo t y en $t = 0$ respectivamente. Esta relación pone en evidencia la importancia de las correlaciones de velocidad en el fenómeno dispersivo y por lo mismo, de la estructura poral que determina esta correlación.

Las mediciones de dispersión permitirán entonces, definir una *longitud de dispersión* o *dispersividad*, que es la longitud de correlación de la velocidad de las partículas de trazador en el fluido, y que viene dada por la ecuación (1.37). Desde el punto de vista estadístico, la dispersividad es igual a la longitud lagrangiana de correlación del flujo de campo velocidades [40], [45].

1.4.1 Determinación del coeficiente de dispersión a partir de datos experimentales

La solución (1.20) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - Ut}{2\sqrt{D_{\parallel}t}} \right) \right\} = (2\pi)^{1/2} \int_{\frac{x-Ut}{\sqrt{2D_{\parallel}t}}}^{\infty} \exp(-\eta^2/2) d\eta \quad (1.53)$$

Esta solución, para la variable x y para un tiempo fijo, es una función de distribución normal $1 - [N(x - m)/\sigma]$, con un valor medio $m = Ut$ y una desviación standard $\sigma = \sqrt{2D_{\parallel}t}$.

Del gráfico de concentración en función de x (figura 1.12) puede obtenerse fácilmente el valor de σ , si se usa la propiedad de la función de distribución normal $N[(x - m)/\sigma]$: $N(1) \sim 0,84$ y $N(-1) \sim 0,16$. Usualmente el ancho de la zona de transición se define como la diferencia entre los valores x para los cuales la concentración varía de 0,16 a 0,84.

Por lo tanto para un tiempo dado, podemos calcular el coeficiente de dispersión mediante la expresión:

$$D_{\parallel} = \frac{(x_{0,16} - x_{0,84})^2}{8t} \quad (1.54)$$

Muchas veces, por razones experimentales, las mediciones se realizan para

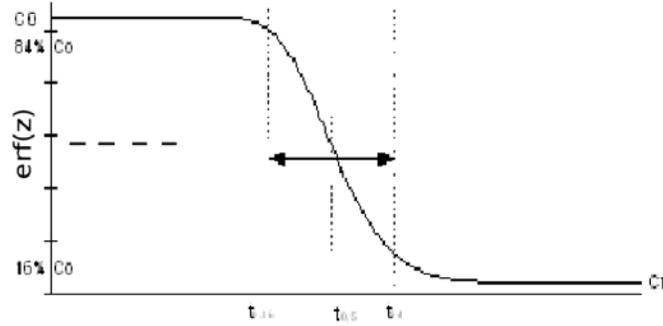


Figura 1.12: Perfil de concentración con la clásica función error.

una posición fija, y se mide la evolución de la concentración en función del tiempo, y el coeficiente de dispersión puede calcularse [39]:

$$D_{\parallel} = \frac{1}{8} \left(\frac{x - Ut_{0,16}}{t_{0,16}^{1/2}} - \frac{x - Ut_{0,84}}{t_{0,84}^{1/2}} \right)^2 \quad (1.55)$$

1.5 Ecuación de convección-difusión-retención

Para tener en cuenta los mecanismos de retención, un nuevo término debe agregarse a la ecuación (1.17). La ecuación que describe el fenómeno cuando existe tanto adsorción en la matriz porosa como fenómenos de retención, puede escribirse como [46], [47]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{U} \cdot \vec{\nabla} C = D_{\parallel} \nabla_{\parallel}^2 C + D_{\perp} \nabla_{\perp}^2 C - \frac{\rho}{\phi} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \quad (1.56)$$

donde C , ρ , ϕ , D_{\parallel} y D_{\perp} se definieron anteriormente, U (cm/s) es la velocidad media intersticial del polímero a través del medio y Γ (g/g) es el término que tiene en cuenta la cantidad retenida de polímero. Γ es usualmente una isoterma no-lineal (Isoterma de Freundlich o de Langmuir), y este tipo de relación puede representar el total de los fenómenos que producen el efecto

de retención.

La velocidad U , como se definió, se refiere a la velocidad media intersticial del polímero, está dada por la expresión:

$$U = \frac{Q}{A\phi_p} = \frac{v_s}{f} \quad (1.57)$$

donde Q (cm^3/s) es el caudal de inyección volumétrico, A (cm^2) es la sección transversal, ϕ_p es la porosidad efectiva disponible para el polímero, y f es la fracción aparente de espacio poral accesible ($f = \phi_p/\phi$), y tiene un valor de entre 0,85 – 1 para el transporte de polímero a través de un medio poroso no consolidado [46].

El fenómeno que incluye el término de “retención” ha sido estudiado por distintos autores en particular en el caso de adsorción [48]. Por ejemplo, Sorbie y colaboradores [46], [49] estudiaron el caso de tener una isoterma lineal y el caso de adsorción dinámica (sin haber alcanzado el equilibrio). El caso de entrapamiento mecánico y retención hidrodinámica también ha sido estudiado por otros autores [50], [51], [52].

El estudio de las curvas de dispersión es importante ya que su forma refleja la distribución de los tiempos de tránsito globales a través de todo medio poroso [45], y sirven como una medida analítica en la caracterización de la geometría de la estructura porosa sobre un amplio intervalo de longitudes desde las escalas microscópicas hasta las macroscópicas [53]. Debido a ello resulta una herramienta útil para el análisis de la posible presencia de heterogeneidades [33] y para obtener información sobre las posibles interacciones entre la matriz sólida y el fluido [48], [54].

Capítulo 2

Soluciones poliméricas

2.1 Las macromoléculas

Las soluciones poliméricas utilizadas en las experiencias llevadas a cabo durante la realización de esta Tesis (capítulos 3 y 4), son soluciones de macromoléculas. Las macromoléculas son cadenas (*multilink*), que pueden diferir en su composición, su grado de rigidez, su número de carga, y en el caso de macromoléculas de anillos, en la topología. Las más simples consisten en una secuencia de un gran número de grupos de átomos unidos en cadena por uniones covalentes. Estas unidades que forman una cadena se llaman *links* o *monómeros* y las largas cadenas de polímeros están formadas por la unión de dichos componentes de bajo peso molecular. La idea de que las macromoléculas son moléculas gigantes formadas por la repetición de un elemento simple fue introducida por Staudinger en 1925. Una característica básica de una macromolécula es el número N de *monómeros*. Esta cantidad se llama *grado de polimerización* o *longitud de la cadena* y es proporcional a la masa molecular de la cadena. Una cadena de polímero es usualmente muy larga, con $N \gg 1$ ($N \sim 10^2 - 10^4$ en polímeros sintéticos, y $N \sim 10^9$ en el caso de la molécula de ADN).

La estructura y la gran longitud de su cadena le confieren características específicas a los polímeros y las manifestaciones de estas características son principalmente [55]:

- Las cadenas moleculares presentan correlaciones de largo alcance que se manifiestan en los sistemas poliméricos con los efectos de fuertes fluctuaciones y entropías anormalmente pequeñas que pueden ser influenciadas por fuerzas externas anormalmente altas.
- Los sistemas de macromoléculas poseen un término importante de memoria, prácticamente ilimitada, de las condiciones de formación y de la historia previa de movimiento. Esto está condicionado por la “fijación” de la secuen-

cia y el arreglo de las cadenas de *links* (memoria lineal) y por la exclusión estérica o conformacional debido al entrecruzamiento de cadenas de macromoléculas (memoria topológica).

Aunque las macromoléculas pueden definirse también por la presencia o no de *links* cargados, el sistema como un todo debe ser eléctricamente neutro (aunque existen algunas macromoléculas cuyos *links* individuales llevan cargas de signos opuestos, por ejemplo las proteínas).

Las propiedades físicas pueden subdividirse en 2 grandes clases [55]:

i) electrónicas: asociadas a la conductividad eléctrica y propiedades ópticas.
ii) conformacionales: asociadas a arreglos espaciales (*conformaciones*) de los distintos grupos atómicos en una macromolécula. Las propiedades conformacionales determinan el comportamiento básico de los polímeros biológicos y sintéticos. Los fenómenos conformacionales de macromoléculas y polímeros más distinguibles y significativos suceden a escalas espacio-temporales más grandes que las escalas atómicas.

2.1.1 Características específicas

Nos interesan particularmente los biopolímeros porque tienen comportamientos específicos. La distinción principal de las biomacromoléculas consiste en su naturaleza heteropolimérica con un secuencia de *links* llamada *estructura primaria*, siendo estrictamente fija en cada biopolímero, en contraste con las estructuras aleatorias o de bloque de los heteropolímeros sintéticos. Luego pueden formar estructuras de hélices o plegadas a pequeña escala, que se llaman elementos de *estructuras secundarias*. Finalmente, la estructura del biopolímero como un todo tiene una forma muy específica llamada *estructura terciaria*. La *estructura terciaria* de una biomacromolécula está determinada por la totalidad de sus propiedades, incluyendo la *estructura primaria* heterogénea, mecanismos de flexibilidad, *estructura secundaria*, presencia de *links* cargados y topología. [55].

Una cadena de polímeros está caracterizada por un grado de flexibilidad. Se pueden considerar distintos casos para indicar su estructura:

- a) Polímeros altamente *flexibles*: hilos con movimiento al azar de rotación y flexión, en los cuales se puede establecer una curvatura importante entre varios *links*.
- b) Cadenas *semi-rígidas*: en las cuales la curvatura se vuelve apreciable sólo para longitudes mayores.
- c) Polímeros *rígidos*: barras rígidas sin movimiento de rotación ni flexión, donde la macromolécula se comporta como un bastón rígido.

En general los efectos de las interacciones intermoleculares producen el

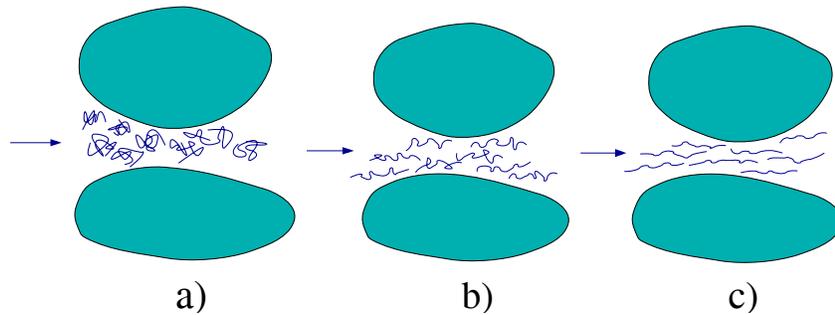


Figura 2.1: Flujo de una solución polimérica en un medio poroso. Configuraciones posibles para una cadena semi-rígida a bajas concentraciones. La flecha indica la dirección del flujo. **a)** Configuración tipo ovillo, en reposo o a bajas velocidades. **b)** Configuración semi-estirada para velocidades intermedias. **c)** Configuración alineada con el flujo, para velocidades altas.

estiramiento de la cadena, en una proporción dada por su rigidez. Esto tendrá un efecto importante en las propiedades estáticas y dinámicas de la dispersión. Las fuerzas intramoleculares influyen en la rigidez de las cadenas, ya que si producen un acercamiento de los *links*, dificultan la movilidad de las unidades, mientras que las fuerzas intermoleculares influyen en el movimiento de las cadenas, ya que si se produce un alineamiento de las cadenas próximas, facilitan la movilidad de las mismas. La longitud y rigidez de las moléculas determinan, principalmente, el comportamiento macroscópico de las soluciones.

Dentro de estas estructuras y, dependiendo del régimen de flujo en el cual se encuentran, pueden distinguirse distintas configuraciones de las macromoléculas. Por ejemplo para concentraciones bajas (que es el caso estudiado), para los polímeros semi-rígidos, como el que se utilizó en las experiencias y que es el que nos interesa, en el reposo (o a velocidades suficientemente bajas) las macromoléculas tienen configuraciones del tipo *ovillo* (figura 2.1 **a**). En regímenes intermedios de velocidad, la cadena posee una configuración intermedia, se estira y deshace el ovillo (figura 2.1 **b**), mientras que a mayor fuerza de corte debida al flujo, las macromoléculas tenderán a alinearse con éste (figura 2.1 **c**). Desde el punto de vista de la configuración de la cadena, un aumento en el flujo produce un cambio conformacional en la macromolécula equivalente al producido por un aumento de la concentración.

Según la concentración de la solución se pueden distinguir distintos regímenes [56]:

Régimen diluido: En la solución polimérica las macromoléculas están separadas por grandes distancias y no tiene prácticamente interacción entre ellas. Están completamente desordenadas, solvatadas y ocupando un volumen dado por el tipo de solvente (en agua las macromoléculas hidrofílicas tienden a tener forma esférica o de *ovillo* dado que preponderan las fuerzas intramoleculares), y el polímero puede considerarse como un gas desde el punto de vista de las interacciones o fuerzas intermoleculares. Estas soluciones diluidas son, desde el punto de vista teórico, un sistema polimérico ideal, ya que sus propiedades están directamente asociadas con las propiedades de las macromoléculas individuales.

Régimen semidiluido: Es un amplio intervalo de concentraciones para las cuales las cadenas están enredadas, pero la fracción de volumen en la solución es aún pequeña. La solución polimérica en este intervalo de concentraciones tiene un comportamiento de características particulares [56]. Las macromoléculas están presentes en cantidad tal que pueden comenzar a interactuar. Aquí las fuerzas intermoleculares empiezan a estirar las cadenas y algunas de ellas forman estructuras ordenadas (o *clusters*) llamadas microgeles.

Régimen concentrado o gel: Al aumentar la concentración, aumentan las interacciones entre *links* de moléculas. En polímeros de cadenas rígidas da lugar a un ordenamiento orientado de la solución, debido al acomodamiento de las macromoléculas, y puede dar lugar a cristales líquidos. Este caso corresponde a soluciones con fracción de volumen de polímero grande o concentradas. La estructura es de una red polimérica.

2.1.2 Longitud y tamaño característico

El parámetro más simple para caracterizar el tamaño promedio de una cadena de polímero es la distancia cuadrática media entre sus extremos, llamada R . Esta distancia comparada con su longitud da una idea de la flexibilidad del polímero. En una configuración del tipo *ovillo* el menor tamaño efectivo a considerar es R . Otro parámetro que describe la cadena es la función de distribución de probabilidades $P_N(R)$ de que la distancia entre los extremos de una cadena con N *links* sea igual a R . Esta distribución para una cadena ideal es gaussiana, y por extensión se denomina a la cadena misma como *cadena gaussiana*.

El espacio que ocupa la molécula en la solución depende de la flexibilidad de la cadena y de sus interacciones con el solvente. La longitud de persistencia q es la longitud mínima de la cadena entre dos segmentos que no tienen correlación de orientación. Además, si $N_{ef} = \frac{L}{q}$, donde L es la longitud de la cadena totalmente estirada y N_{ef} es el número de secciones que pueden

considerarse como rígidas, este cociente es una medida de la flexibilidad estadística de la macromolécula.

Se pueden usar distintos modelos, dependiendo del grado de complejidad, para definir la longitud cuadrática media [55], [57].

El modelo de Khun representa una cadena ideal, sin considerar interacciones intramoleculares, la cadena de polímero puede verse como una cadena libre formada por la unión de N_{ef} segmentos rectos. La dirección se mantiene a lo largo de la cadena sólo sobre longitudes del orden de la longitud de persistencia q , y cada sección de longitud q puede tratarse como rígida. Si L es la longitud de la cadena del polímero, podemos escribir la distancia entre los extremos de la cadena como:

$$\langle R^2 \rangle = L\hat{q} \approx Lq \quad (2.1)$$

donde \hat{q} es el denominado segmento de Khun.

Para el modelo más simple de una cadena, es decir persistente y con rotación interna libre, el tamaño promedio de la macromolécula puede expresarse como:

$$\langle R^2 \rangle = 2q^2 \left[\frac{L}{q} - 1 + \exp\left(-\frac{L}{q}\right) \right] \quad (2.2)$$

Podemos analizar dos casos límites, cadenas cortas ($L \ll q$), en los cuales la cadena puede pensarse como completamente rígida y se obtiene $R \approx L$, y cadenas muy largas ($L \gg q$) para las cuales se recupera la solución dada por la ecuación (2.1), con una longitud del segmento de Khun igual a $2q$, donde el factor 2, en esta última relación puede interpretarse como indicativo de que la memoria de la dirección en la cadena se dispersa hacia ambos lados.

Cualquier cadena de polímero puede pensarse como una cadena estándar de esferas tales que sus características a gran escala coincidan con la cadena del polímero real. Si consideramos los efectos de volumen ocluido o contenido, se encuentra una relación entre el tamaño del ovillo y la longitud de la cadena, que depende de la dimensión en la que está inmersa la macromolécula.

$$R \approx aN^\nu \quad (2.3)$$

$$\nu = \frac{3}{d+2}$$

donde d es la dimensión, ν el coeficiente de Flory y a es una distancia cuadrática media entre esferas. En el caso de considerar una esfera, que es el caso en que se considera el volumen excluido, tenemos $d = 3$.

2.2 Propiedades dinámicas de las soluciones de polímero

Además de las propiedades que una cadena de polímero posee en el equilibrio, los sistemas poliméricos tienen características dinámicas particulares que los hacen remarcables. Por ejemplo las soluciones poliméricas usualmente son muy viscosas, mantienen la memoria de su historia de flujo previa y, a menudo, responden de manera cualitativamente diferente a fuerzas débiles y fuertes [55], como ya se comentó en la sección 2.1.1.

Para introducir los conceptos básicos, al igual que en la sección anterior, nos centraremos en el caso de la dinámica de una cadena individual.

En el modelo de Rouse se considera una cadena gaussiana de N *links* y se desprecian las interacciones de exclusión de volumen y las interacciones hidrodinámicas. Otra suposición hecha en este modelo es que el solvente está inmóvil y la cadena de polímero es fantasma (es decir se desprecian vínculos topológicos en el posible movimiento del polímero o se permite a las cadenas pasar libremente a través de otras). La suposición central de este modelo es que la dinámica está gobernada por las interacciones localizadas a lo largo de la cadena y se representa al sistema con un movimiento browniano de osciladores acoplados. El movimiento de la cadena se obtiene, luego de hacer una transformada de Fourier sobre las ecuaciones de movimiento, al descomponer el movimiento en un conjunto de modos normales lineales. El comportamiento del polímero en muchas situaciones prácticas, estará gobernado por el modo fundamental. El tiempo de relajación del modo fundamental será:

$$\tau_R = \frac{N^2 a^2 \xi}{3\pi^2 T} \approx N^2 \quad (2.4)$$

donde a es la distancia cuadrática media entre “beads” vecinas, ξ el coeficiente de fricción (normalmente se toma $\xi = 6\pi\eta_s a$, donde η_s es la viscosidad del solvente) y T es la temperatura.

En un solvente real, a diferencia de lo supuesto en el modelo anterior, el solvente está involucrado en el movimiento de la cadena de polímero y el campo de velocidades del solvente se ve perturbado, lo que a su vez afecta las fuerzas de fricción experimentadas por la cadena. Esto produce una interacción entre los *links* a través del solvente, es decir existen interacciones hidrodinámicas. La inclusión de estas interacciones acopla las ecuaciones de movimiento de manera no lineal, imposibilitando su resolución exacta.

Otro modelo utilizado es el modelo de Zimm, que linealiza las ecuaciones de movimiento realizando un promedio del tensor hidrodinámico acoplado

(este promedio se realiza sobre la distribución de equilibrio de las configuraciones del polímero). El tiempo máximo de relajación en este modelo vendrá dado por:

$$\tau_Z = \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{N^{3/2} a^3 \eta_s}{T} \approx N^{3/2} \quad (2.5)$$

donde a , N , η_s , T se definen igual que en el modelo anterior.

La posibilidad de sufrir un cambio de conformación para una macromolécula en flujo dependerá de la relación entre su tiempo de relajación, definido anteriormente, y el tiempo característico del flujo, inverso a la velocidad de corte. Cuando la molécula está estirada, las fuerzas de arrastre hidrodinámicas decrecen y la cadena puede empezar a relajarse. Sin embargo el movimiento browniano puede perturbarla de manera tal que continúe estirándose [58].

Existen numerosos trabajos que han estudiado este tema y otros relacionados, principalmente para moléculas flexibles, dada la complejidad del problema. Cuando se consideran interacciones hidrodinámicas se ha encontrado que el tiempo de respuesta de una cadena de polímero que está en una configuración del tipo *ovillo* para pasar a una configuración *alineada* es mayor. Además en flujos elongacionales intermedios donde la cadena experimenta por un tiempo limitado el campo de velocidades, una macromolécula inicialmente estirada permanecerá significativamente estirada, y una macromolécula inicialmente en configuración de *ovillo* no se estirará [59].

Se han encontrado tiempos de relajación diferentes para las dimensiones longitudinales y transversales de la cadena, debido a la anisotropía causada por el estiramiento del polímero, siendo mayores los tiempos de relajación transversales. En este caso también la inclusión de la interacción hidrodinámica disminuye ambos tiempos de relajación [60]. Modelando el polímero como un *dumbbell* no lineal se ha encontrado que el flujo a través de *fixed beds* es fuertemente estocástico ya que puede producir grandes cambios conformacionales en el polímero, aún cuando el flujo medio sea débil para producir dichos cambios [61]. Experimentalmente se ha observado también la capacidad de las macromoléculas de acumular esfuerzo para el caso de cadenas flexibles [62].

2.3 El scleroglucano

El polímero utilizado en las experiencias realizadas (tanto en arreglos tridimensionales como en redes rectangulares bidimensionales) es el scleroglucano. Este polímero pertenece a la familia de los polisacáridos, es hidrosoluble y posee gran masa molecular ($4 \cdot 10^6 Da$).

Los polisacáridos son los polímeros naturales más abundantes en la naturaleza y provienen de fuentes renovables. El scleroglucano, así como la celulosa, el almidón y el xanthano son ejemplos de polisacáridos naturales.

Las características más importantes de los polisacáridos son [63]:

- Su habilidad de alterar las propiedades reológicas o reducir la energía de fricción de los fluidos. Por ello se utilizan como agentes estabilizantes, espesantes, gelificantes o de floculación, en Recuperación Asistida de Petróleo, alimentos, cosméticas, etc.
- Su biodegradabilidad. Por esta razón son utilizados en la construcción de filtros, membranas, cubiertas protectoras o aislantes, en agricultura, construcciones, etc.
- Sus propiedades selectivas de transporte. Debido a ello se los utiliza como filtros selectivos y en administración controlada de medicamentos, pesticidas, fertilizantes, etc.

Los polisacáridos son solubles en solventes polares, principalmente en el agua, debido a la posibilidad de formar uniones de puente hidrógeno.

El scleroglucano es un homoglucono exocelular (es excretado fuera de la membrana celular), producido por diferentes especies de hongos del género *sclerotium*. Una propiedad de los polisacáridos llamados exocelulares es que debido a la posibilidad de biosintetizarlos en forma controlada, reproducible y económica utilizando microorganismos (hongos y bacterias) resultan importantes en la industria.

El scleroglucano utilizado fue facilitado por SANOFI Bioindustries, Francia, bajo el nombre de ACTIGUM CS11, cuya fabricación a escala industrial se encuentra suspendida.

La estructura primaria del scleroglucano es una cadena lineal de unidades $\beta \longrightarrow (1,3) \longrightarrow D - gluco\pi r\alpha n\sigma s\alpha$ con ramificaciones laterales $\beta \longrightarrow (1,6) \longrightarrow D - gluco\pi r\alpha n\sigma s\alpha$ cada tres unidades (figura 2.2).

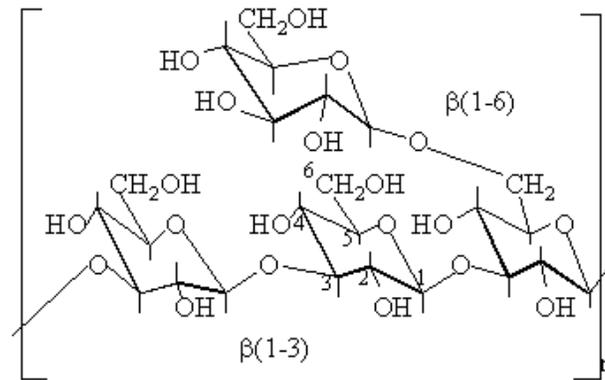


Figura 2.2: Fórmula desarrollada de la unidad monomérica del scleroglucano [56].

Posee una conformación de triple hélice, que consiste en cadenas individuales entrelazadas por uniones de puente hidrógeno entre los hidroxilos del carbono. Cada una de estas estructuras se encuentran enrolladas (estructuras secundarias) en forma de hélice α , con seis $\beta \rightarrow (1,3) \rightarrow D - \text{glucopiranososa}$ por vuelta. La vuelta entera tiene un diámetro de $4nm$. La triple hélice presenta entonces 6 cadenas laterales de $\beta \rightarrow (1,3) \rightarrow D - \text{glucopiranososa}$ abiertas al exterior a modo de estrella por cada vuelta (figura 2.3) cuyo diámetro total es de $2,5nm$ aproximadamente.

La triple hélice tiene una longitud de persistencia de $q = 180nm$ y presenta 15 segmentos estadísticos, siendo así un bastón semi-rígido con una longitud de $1,9\mu m$ [63] y su diámetro, ϕ_{sc} , $2 \cdot 10^{-9}m$. En solución acuosa, la posibilidad de formar gran cantidad de puentes hidrógeno de la triplex entre sí y con el agua genera una estructura tipo copolímero con distintas longitudes de persistencia y rigidez según la concentración. El scleroglucano es además un polímero de carácter no iónico, es decir, sin carga.

En el caso de las soluciones utilizadas de scleroglucano, los distintos regímenes corresponden a las siguientes relaciones [56]:

$$\text{Diluidas} < 0,1\% < \text{Semidiluidas} < 0,6\% < \text{Concentradas} \quad (2.6)$$

En nuestro caso siempre trabajamos con concentraciones tales que nos encontramos en el caso de soluciones diluidas. Estas presentan un comportamiento de ovillo estadístico, mientras que las dispersiones semidiluidas presentan un creciente grado de rigidez.

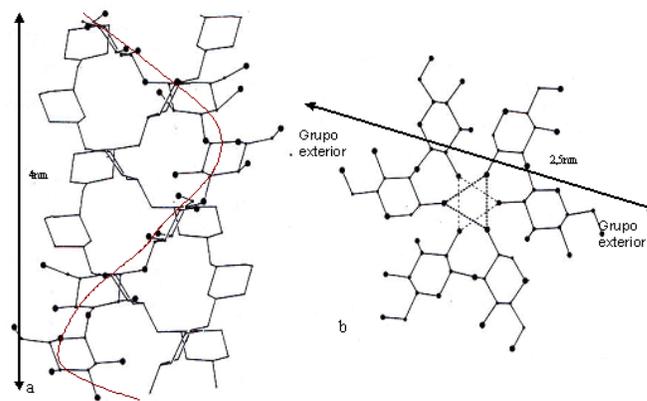


Figura 2.3: Vistas espaciales de la triplex de scleroglucano. a) Vista de una vuelta completa de la triple hélice. Cada una de las cadenas se muestra con diferente estilo. b) Vista de plano de la triplex donde se observan las uniones puente hidrógeno con líneas punteadas [56].

2.4 Procesos de retención de macromoléculas

Por retención entendemos todos los fenómenos que remueven polímero de la fase acuosa durante el flujo (figura 2.4).

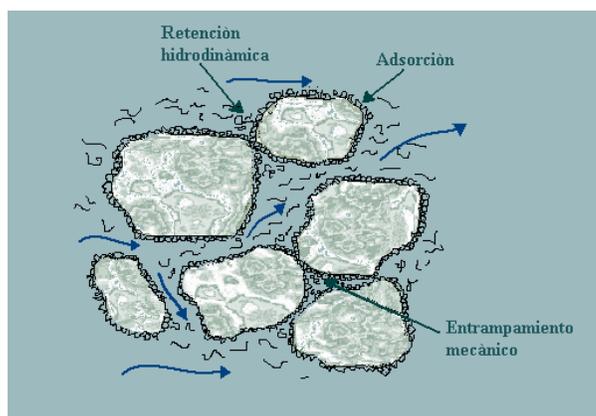


Figura 2.4: Los distintos mecanismos que contribuyen a la retención de polímero en un medio poroso: adsorción, entrapamiento mecánico, retención hidrodinámica.

Cualquier diferencia entre la velocidad de polímero v_p y la del solvente v_{sol} inducirá, o puede ser inducido por un fenómeno de retención. Los distintos mecanismos que contribuyen a la retención en su conjunto son [46]:

- Adsorción: debida a la interacción entre las moléculas de polímero y la superficie sólida. Esta interacción produce la unión de las moléculas de polímero (adsorbato) a la superficie sólida. La adsorción física es la principal y es generalmente reversible. Se debe a uniones de Van der Waals o de puente de hidrógeno entre las macromoléculas y la superficie adsorbente. La adsorción química en cambio es irreversible, pues se forman enlaces químicos entre las moléculas y la superficie [64]. Estos fenómenos dependen de la matriz sólida y de la composición de la solución. La relación entre la concentración adsorbida y la concentración en solución se conoce como isoterma de adsorción. Se conocen distintos tipos de isotermas de adsorción que describen distintas situaciones. Entre ellas tenemos isotermas que describen la adsorción en monocapas homogéneas, como la ecuación de Langmuir para adsorción localizada, o la ecuación de Volmer para adsorción móvil; isotermas para la adsorción en multicapas, como por ejemplo la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET), etc. También se utilizan modelos empíricos y otros que

combinan distintos comportamientos para describir la adsorción en microporos o en mesoporos. En el proceso de adsorción física, que es el que nos interesa, se alcanza un equilibrio definido a un tiempo que depende de la concentración de la solución. En el equilibrio, el número de moléculas que se adsorben en la interfase en un tiempo dado será el mismo que el de las moléculas que la abandonan (equilibrio dinámico). La capacidad de adsorción de un sólido tiende a incrementarse con su concentración en la fase líquida. Sin embargo, a partir de una determinada concentración, esta cantidad se mantiene constante, siempre que se mantengan las condiciones experimentales.

- **Entrampamiento mecánico:** Este proceso está asociado al de filtración (proceso de gran interés [65]), donde un fluido conteniendo partículas sólidas dispersas fluye a través de un medio filtrante, en el cual éstas quedan retenidas. En nuestro caso las macromoléculas quedan atrapadas mecánicamente a medida que la solución avanza en el medio. Haciendo una analogía con los diferentes métodos de filtración podemos diferenciar distintos casos [66] de los cuales nombraremos sólo aquellos que pueden resultarnos de interés. En el primer caso podemos considerar macromoléculas atrapadas en canales de tamaño menor. Al pasar la solución polimérica a través de la compleja matriz porosa, las moléculas pueden seguir distintos caminos, y algunas de ellas quedar atrapadas en los poros más estrechos. Esto producirá un bloqueo, y posiblemente un mayor entrampamiento de las macromoléculas en las zonas más cercanas a la inyección. Si esto es lo que sucede, entonces se espera como consecuencia que a la salida del lecho no se alcanza la concentración inicial inyectada, salvo después de inyectar varios volúmenes porales; la distribución de polímero entrampado mecánicamente es mayor a la entrada y decrece, al menos en principio, a lo largo del lecho; más allá de un valor crítico de entrampamiento, el lecho puede bloquearse completamente. En el segundo caso, podemos considerar la retención por canales tortuosos donde las partículas móviles quedan atrapadas (o las macromoléculas en nuestro caso), siendo en este caso los poros más grandes que las partículas en suspensión. Este tipo de proceso se conoce como *deep bed filtration* y es ampliamente conocido en problemas tecnológicos, y el cociente típico entre el diámetro de grano y el diámetro de la partícula es cercano a 10.
- **Retención hidrodinámica:** las moléculas de polímero pueden quedar atrapadas temporalmente en zonas de estancamiento por fuerzas hidrodinámicas de arrastre. En esas regiones es posible que la concentración de polímero exceda a la concentración inyectada. Cuando el flujo

se detiene, las moléculas pueden difundir a los canales principales de flujo y cuando el flujo se inicia nuevamente, se produce un pico en la concentración.

2.4.1 Clasificación general de los procesos de retención

Una clasificación más precisa propuesta por Chauveteau [67] (aún cuando hay mecanismos que coexisten), se basa en la naturaleza del fenómeno predominante:

1. Gradientes de concentración inducidos por convección: es el resultado de la acumulación de macromoléculas sobre líneas de corriente principales en la cercanía de poros menores que su tamaño. Una configuración típica se muestra en la figura 2.5 **a)** donde los poros más pequeños tienen un tamaño efectivo menor que algunas de las macromoléculas retenidas. Este tipo de entrapamiento se ve favorecido si las macromoléculas tienen una configuración del tipo *ovillo*.
2. “Acarreo” por velocidad: Cuando los gradientes de velocidad no son homogéneos a escalas macromoleculares puede aparecer una diferencia en la velocidad entre el polímero y el solvente, figura 2.5 **b)**.
3. Transporte frenado estéricamente: cuando las macromoléculas con un gran volumen ocluido (*ovillos*) poseen un tamaño no despreciable comparado con el de los poros, estos causan impedimento estérico del flujo para el polímero, lo que aumenta la fricción viscosa.
4. Gradientes de concentración provocados por entropía: cuando se produce un flujo de polímero desde zonas donde la entropía disminuye, debido a la deformación u orientación de las macromoléculas (conformación del tipo *alineada*), hacia zonas de mayor entropía, donde la conformación de las macromoléculas no se ve afectada por el flujo (conformación del tipo *ovillo*), figura 2.5 **c)**.
5. Obturación por agregados inducidos por flujo: en flujos de corte y elongacionales, las tasas altas de deformación crean fuerzas intermoleculares que pueden generar segregación. Estos agregados serán preferencialmente adsorbidos o retenidos por exclusión estérica en la estructura poral.
6. Exclusión de volumen convectivo: las macromoléculas son estéricamente excluidas de las líneas de corriente que se aproximan a la superficie sólida a distancias menores que el tamaño de grano R_G , conduciéndolas

lejos de la zona de salida H (figura 2.5 **d**)) y creando entonces una zona de vaciamiento temporaria, la cual es accesible al polímero sólo por difusión. Este tipo de fenómeno es más importante en configuraciones del tipo *ovillo*.

7. Adsorción y desorción inducida por flujo: (figura 2.5 **a**)) Actúa cuando la energía de interacción entre el polímero y la interfase es débil. Además, el flujo induce la adsorción en los poros del tipo 2 aumentando significativamente la retención debida al primer mecanismo.
8. Adsorción pseudo-reversible: al aumentar la concentración de polímero, la presión osmótica aumenta la accesibilidad del polímero a la superficie rugosa o a los microporos por lo que aumenta así la adsorción efectiva con la concentración de polímero. Además, las capas adsorbidas disminuyen el tamaño de poro, intensificando otros mecanismos de retención.
9. Adsorción reversible: las interacciones atractivas reducen la velocidad de las macromoléculas que tienen segmentos cercanos a la interfase, contrastando con el caso estrictamente repulsivo. Los segmentos principales y del borde son igualmente retrasados.
10. Repulsión interfase-polímero: donde las interacciones polímero/matriz porosa son estrictamente repulsivas a cortas distancias, hay un vaciamiento cerca de las interfases (H en la figura 2.5 **d**)) y las macromoléculas cercanas a la pared se mueven con una velocidad igual a la del solvente.
11. Taponamiento inducido por convección: Este puede ocurrir en las constricciones de poros (poros del tipo 2 en la figura 2.5 **a**)) cuando el número de Péclet del polímero $P_{ep2} = 2v_2R_G/D$ (donde R_G es el radio del grano y D es el coeficiente de difusión cooperativo) se vuelve mayor que 1, evitando la difusión de las macromoléculas hacia atrás. Figura 2.5 **e**).
12. Entrampamiento estérico: cuando la macromolécula es atrapada en el cuerpo poral rodeado por gargantas porales menores que su tamaño. Figura 2.5**e**). La macromolécula puede, en principio, desentramparse dado que la difusión es igualmente probable en todas las direcciones donde exista el mismo gradiente de concentración.
13. Compresión de macromoléculas: la penetración a través de espacios porales menores que su tamaño inducida o bien por fuerzas hidrodinámicas

cas o por presión osmótica a altas concentraciones de polímero (movimiento de la macromolécula del tipo *reptación*). Cuando las paredes de los poros son adsorbentes, este confinamiento aumenta la superficie disponible para adsorción y, cuando no es adsorbente, reduce el espacio poral inaccesible.

14. Formación de puentes inducidos por deformación: pueden ocurrir en medios porosos adsorbentes que poseen gargantas porales que controlan la permeabilidad (poros del tipo 1 en la figura 2.5a) pero no demasiado grandes comparados con el tamaño estático de la macromolécula. Este tipo de entrapamiento puede darse en medios con permeabilidad intermedia, cuando el caudal es suficientemente alto para producir una deformación significativa de la macromolécula o bien por fuerzas intermoleculares (configuración del tipo *alineada*, figura 2.4 f).
15. Volumen poral inaccesible: la fracción del volumen poral que no es accesible al polímero mediante exclusión estérica aumenta considerablemente al disminuir la permeabilidad y produce una velocidad del polímero mayor que la de la fase acuosa aún para caudales bajos, como en el caso de la repulsión polímero-matriz porosa. Este volumen poral inaccesible puede verse disminuido por el entrapamiento estérico y la compresión de macromoléculas, descritos anteriormente. Es mayor para configuraciones del tipo *ovillo*.

Esta lista de las diferentes contribuciones de los varios procesos de retención [67] se presentan en la tabla 2.4.1. De todos estos mecanismos, algunos podrán estar presentes en las experiencias que se describen en el Capítulo 3, dadas las características de las soluciones utilizadas y del medio poroso, y fueron resaltadas en dicha tabla

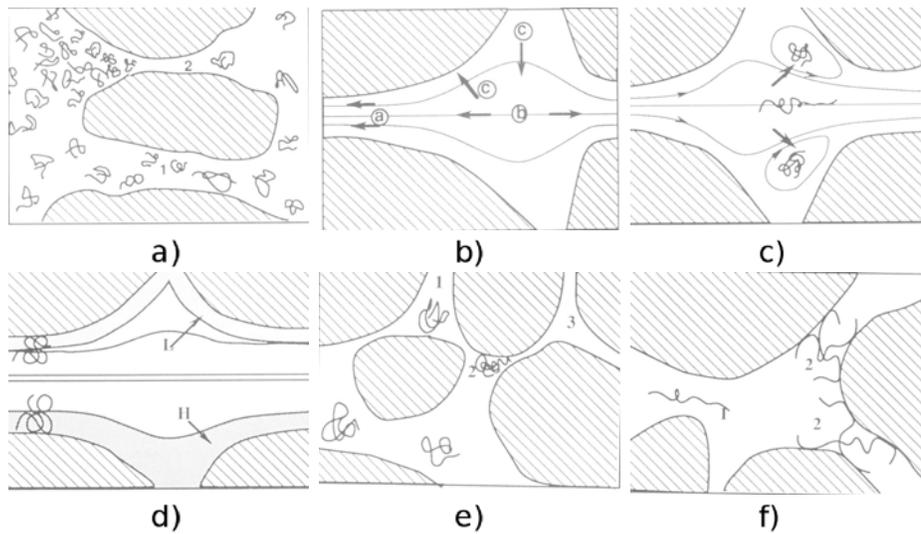


Figura 2.5: **a)** Equilibrio convección difusión. **b)** Direcciones de acumulación de velocidad. **c)** Retención producida por entropía. **d)** Volúmenes de exclusión a bajos (L) y altos (H) números de Péclet. **e)** Entrampamiento estérico (1), taponamiento inducido por convección (2) volumen poral inaccesible (3). **f)** Puentes producidos por deformación inducida: elongación (1) y construcción de puentes (2). De [67].

Ubicación	Flujo en volumen ($d > R_G$)	Interfase (sólido/líquido/gas)	Constricciones porales ($R_G > R_p$)
Fenómeno Dominante			
Hidrodinámico	<ul style="list-style-type: none"> • Gradiente de concentración inducido por convección Acumulación por velocidad • Transporte frenado estéricamente 	Adsorción-desorción inducida por flujo	Taponamiento inducido por convección <ul style="list-style-type: none"> • Entrampamiento estérico
Físico-químico	<ul style="list-style-type: none"> • Gradientes de concentración generados por entropía Taponamiento por flujo de agregados inducidos 	Adsorción pseudo-irreversible <ul style="list-style-type: none"> • Adsorción reversible 	Compresión macromolecular <ul style="list-style-type: none"> • Construcción de puentes producidos por deformación
Estérico	<ul style="list-style-type: none"> • Exclusión de volumen convectivo 	Repulsión interfase-polímero	Volumen poral inaccesible

Tabla 2.1: Clasificación de los mecanismos de retención, d es el diámetro de la macromolécula, R_G es el radio del grano y R_p es el radio del poro. El punto colocado al iniciar la descripción indica que es un mecanismo posible en nuestras experiencias.

2.5 Comportamiento reológico

A diferencia de los cuerpos sólidos, los fluidos se deforman mientras se les aplica un esfuerzo de corte. Nos referimos a esta deformación del fluido como al “flujo” y a la propiedad que hace que el fluido resista cualquier deformación, como viscosidad [14]. El término reología fue acuñado por Eugene Bingham en 1920, bajo sugerencia de Markus Reiner, inspirado en la expresión de Heraclitus *pantha rhei*, todo fluye. La reología es, entonces, el estudio de la deformación y flujo de la materia. Las propiedades reológicas de una solución están fuertemente influenciadas por la estructura interna del líquido ya que la organización de los elementos estructurales determina la manera en la cual el líquido fluirá. Las macromoléculas en una solución pueden formar grandes grupos anisótropos, pero, dado que su orientación es aleatoria, el líquido continúa siendo isótropo. Las fuerzas de corte debidas al flujo causan una reorganización anisotrópica de la microestructura del líquido y el trabajo al producir esta estructura anisotrópica global es de dos tipos: un trabajo de recuperación asociado con la estructura en formación, que se identifica con la elasticidad, y un trabajo disipado en la destrucción de la estructura previa, que está asociada con la viscosidad. La viscosidad es una medida de la energía disipada por un fluido en movimiento, al resistirse a un esfuerzo de corte aplicado [15].

2.5.1 Fluidos Newtonianos

Para definir la viscosidad consideremos dos placas separadas una distancia pequeña dy entre las cuales se encuentra un fluido. Si a una de las placas se le aplica una fuerza de corte F mientras la otra permanece fija, luego de un cierto tiempo se alcanzarán las condiciones estacionarias y dicha fuerza será balanceada por una fuerza interna debida a la viscosidad (figura 2.6). Para un fluido Newtoniano en flujo laminar el esfuerzo de corte es proporcional al gradiente de velocidades [41]:

$$\frac{F}{A} = \tau \propto \frac{du}{dy} = \dot{\gamma} \Rightarrow \tau = \mu \frac{du}{dy} = \mu \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

siendo la constante de proporcionalidad, μ , la viscosidad del fluido ($[\mu] = cp$). En flujos unidireccionales el término esfuerzo de corte τ ($[\tau] = dyn/cm^2$) y la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ ($[\dot{\gamma}] = s^{-1}$) se usan para indicar la fuerza aplicada y la respuesta del fluido.

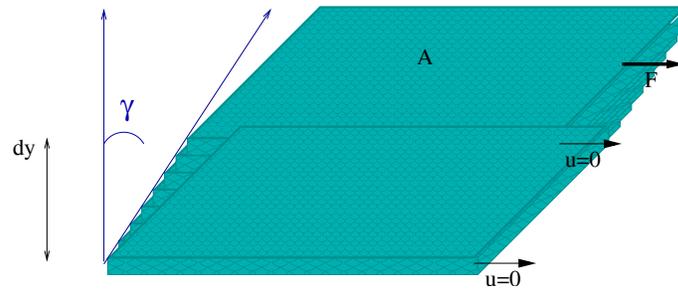


Figura 2.6: Flujo entre 2 láminas paralelas para un fluido Newtoniano.

2.5.2 Fluidos no-Newtonianos

Las dispersiones en las que las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las macromoléculas son importantes, manifiestan un comportamiento en flujo más complicado que en el caso de los fluidos Newtonianos. Cuando hay una partícula microdinámica de tamaño considerable los espesores de las capas de fluido ya no pueden considerarse despreciables, la partícula o agregado interfiere produciendo una discontinuidad en la velocidad de deformación. Esto se observa experimentalmente como una dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación y se puede explicar termodinámicamente como una disipación de energía traslacional debida al acomodamiento de las partículas en la dirección del flujo. Esta dependencia es más marcada con moléculas rígidas o semi-rígidas (como en el caso del polímero utilizado en esta Tesis), lo que se explica por una mayor dificultad para ordenarse en el sentido del movimiento. Una vez que este orden se consigue, ya no se disipa más energía y el movimiento continúa sin mayor esfuerzo. Por esto, las dispersiones poliméricas reofluidizantes que son las utilizadas en este trabajo, muestran comportamientos no-Newtonianos a esfuerzos de corte medios, pero se comportan como Newtonianos a bajos y altos esfuerzos de corte.

Dentro de los fluidos no-Newtonianos existen tres grupos principales: aquellos para los cuales la velocidad de deformación es función del esfuerzo de corte solamente; aquellos cuya relación entre la velocidad de corte y el esfuerzo de corte depende del tiempo en el cuál el fluido es sometido a dichos esfuerzos y de su historia previa; y aquellos que tienen características tanto de fluidos como de sólidos y exhiben una recuperación parcialmente elástica luego de la deformación [41].

Los fluidos del primer grupo, es decir aquellos fluidos no-Newtonianos independientes del tiempo, pueden ser descriptos mediante una ecuación reológica de la forma:

$$\dot{\gamma} = f(\tau) \quad (2.8)$$

donde igual que en el caso Newtoniano τ es el esfuerzo de corte y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte. El desarrollo de un modelo simple para expresar el comportamiento de todos estos materiales no ha tenido éxito. Una de las aproximaciones más simples es el modelo de ley de potencia:

$$\tau = b\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.9)$$

donde b y n son constantes, b es una medida de la consistencia del fluido y n una medida del grado de comportamiento no Newtoniano, llamado exponente reológico.

Esta ecuación sirve bien para varias décadas de esfuerzos de corte, pero deja de servir al aproximarse al régimen newtoniano. Los fluidos no-Newtonianos pueden subdividirse de acuerdo a la forma de la ecuación que presenta su reología:

1. Bingham: debe pasarse un cierto esfuerzo de corte umbral para que empiece a fluir, y a partir de allí existe una relación lineal entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación.
2. reofluidizantes: como el caso del scleroglucano, para velocidades de deformación bajas poseen un comportamiento Newtoniano, y a partir de cierta velocidad de deformación, la viscosidad aparente disminuye con la velocidad de deformación. El comportamiento vuelve a ser Newtoniano a velocidades de deformación suficientemente altas. En particular, para los fluidos reofluidizantes, el comportamiento reológico de la solución viene dada por una expresión del tipo ley de potencias, llamada a menudo ley de Ostwald:

$$\mu_a = b\dot{\gamma}^{-n} \quad (2.10)$$

donde μ_a es la viscosidad aparente ($[\mu]=\text{cp}$), $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte (o de deformación), $[\dot{\gamma}] = s^{-1}$ y n es el exponente característico (adimensional), como se definió anteriormente.

3. dilatantes: el cociente entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación aumenta con esta última.

En la figura 2.7 se representan las distintas curvas reológicas para estos fluidos.

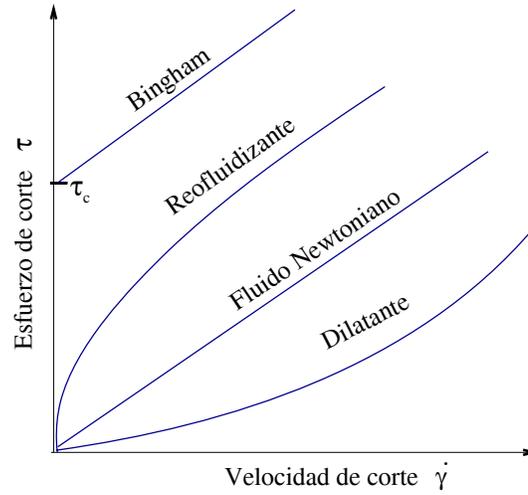


Figura 2.7: Comportamiento de fluidos independientes del tiempo.

2.6 Influencia de la reología en el perfil de velocidades

En el seno del fluido el perfil de velocidades dependerá del comportamiento reológico. Mientras que para los fluidos Newtonianos el perfil es parabólico, como se vió anteriormente (sección 1.3.3), los fluidos reofluidizantes, como los utilizados en este trabajo de Tesis, presentan un comportamiento particular que da lugar a un perfil de velocidades aplanado.

Para fluidos que siguen una ley de potencia del tipo (2.10) el caudal, en vez de seguir una ley de Poiseuille tendrá la forma [41]:

$$Q = \frac{(n+1)\pi R^3}{3n+2} \left(\frac{R\Delta P}{2Lb} \right)^{\frac{1}{n+1}} \quad (2.11)$$

donde R es el radio del tubo, n y b exponente y prefactor respectivamente, de la ley de potencia del fluido reofluidizante definidos por la ecuación (2.9), ΔP es la diferencia de presiones sobre el medio y L la longitud del mismo.

Las características no lineales de los fluidos reofluidizantes introducen modificaciones en la velocidad media. Haciendo un razonamiento análogo al de Saffman (con cilindros de largo l y radio a) para el caso de un fluido cuya curva reológica obedece una ley de potencia dada por la ecuación (2.10), la velocidad media U puede expresarse como [68]:

$$U = \frac{(1-n)^2}{(4-3n)(3-2n)} R^{2-n/(1-n)} \left(\frac{\vec{\nabla} P}{2b} \right) \quad (2.12)$$

donde R es el radio poral, n , b como se definió en la ecuación (2.11) y $\vec{\nabla}P$ es el gradiente de presiones.

Como consecuencia de esto tendremos por un lado que el aplanamiento del perfil parabólico producirá una menor contribución del mecanismo de dispersión de Taylor (sección 1.3.3) al fenómeno total (siendo cada vez menor a medida que aumenta el exponente n , es decir, el carácter reofluidizante de la solución). Y por el otro, el contraste de velocidades entre zonas de alta y baja velocidad se incrementa al aumentar el n de la solución, lo cual contribuye a aumentar el mecanismo de dispersión geométrica (sección 1.3.4).

2.7 Técnicas experimentales de preparación y caracterización de soluciones poliméricas

2.7.1 Preparación del scleroglucano

Para preparar las soluciones de polímero utilizadas en las experiencias de **radiotrazadores** (capítulo 3) se colocan 300cm^3 de agua ultrapura *MilliQ*, $1,35\text{g}$ de scleroglucano en polvo (sección 2.3) y $0,06\text{g}$ de NaN_3 (bactericida, para evitar que la aparición de bacterias en la solución degrade el polímero). El scleroglucano se agrega lentamente para evitar a formación de grumos en el proceso de preparación, mientras se agita la solución. Una vez preparada, se deja en agitación toda la solución durante unas 24 horas para lograr una buena disolución del scleroglucano en la fase acuosa.

Por otra parte se prepara una dilución con 50cm^3 de agua ultrapura, $0,01\text{g}$ de NaN_3 y $0,45\text{g}$ de NaNO_3 (sal). A la preparación de polímero se le agregan $37,5\text{ml}$ de la dilución, de manera de tener una solución polimérica con una concentración de 1g/l de sal. La preparación se agita durante un hora aproximadamente, para lograr una mezcla homogénea. La verificación final de la solución se realiza mediante la obtención de sus curvas reológicas (viscosidad en función de la velocidad de corte).

La preparación del polímero utilizado en las experiencias realizadas con el **micromodelo** (capítulo 4) consiste en agregar al agua *MilliQ* 200 ppm de bactericida (azida sódica) NaN_3 , 1000 ppm de sal NaNO_3 , y scleroglucano en polvo en distintas cantidades para obtener soluciones a diferentes concentraciones. Las concentraciones finales utilizadas fueron 500 ppm , 750 ppm y 1000 ppm , respectivamente. En este caso también se prepara la solución agregando lentamente el scleroglucano a la solución, de igual manera que en la preparación anterior, y las soluciones se dejan en agitación por un período de

entre 24 y 48 horas, dependiendo de la concentración obtenida. La agitación se continúa hasta obtener una solución homogénea.

Hemos verificado que la disolución cuidadosa y un proceso de filtración, en el caso de las experiencias con radiotrazadores, permite obtener características reológicas, que permanecen constantes durante su desplazamiento dentro del medio.

Como se indicó previamente, dentro de los regímenes de concentración posibles, definidos en la sección 2.1, en el caso de las experiencias en arreglos tridimensionales (capítulo 3) y las utilizadas en el micromodelo (capítulo 4), las soluciones poliméricas utilizadas pueden clasificarse como diluidas.

2.7.2 Filtración

Los microgeles son agregados solubles de macromoléculas, son muy deformables y pueden afectar el proceso de inyección de la solución polimérica en el medio poroso. En la solución polimérica pueden encontrarse microgeles debido al proceso de preparación o a la presencia de interacciones atractivas entre macromoléculas ligadas entre sí por uniones fuertes. Para eliminar la presencia de microgeles se procede al filtrado de la solución de polímero [69].

La solución se filtra a una velocidad muy baja a través de un filtro con un tamaño de poro apenas mayor que el de las dimensiones de las moléculas. Este flujo es elegido suficientemente bajo para obtener velocidades de deformación dentro del filtro correspondientes al régimen Newtoniano para la solución polimérica. En este régimen, la difusión molecular es predominante y las fuerzas hidrodinámicas no pueden ni deformar ni orientar los microgeles y macromoléculas. En estas condiciones los microgeles de tamaño mayor que el del poro quedarán atrapados, mientras que las macromoléculas pueden pasar a través del filtro. Debe evitarse cualquier sobrepresión que fuerce el paso de los microgeles a través del filtro. El proceso de filtración (figura 2.8) se realiza utilizando una bomba de caudal constante e igual a $0,33ml/min$. El caudal de filtración es lo suficientemente bajo, de manera de obtener una velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) en la solución de scleroglucano que corresponda al régimen Newtoniano (Sección 2.5.2). Se utilizan filtros milipore de diámetro igual a $12\mu m$. Cuando los poros de los filtros se obstruyen, la presión, constante durante el régimen estable de filtrado, aumenta abruptamente. Esto puede derivar en el paso de microgeles a través del filtro. Por esta razón el equipo de filtración posee una válvula de corte que detiene la bomba cuando la presión alcanza un valor de $0,3Kg/cm^2$ entre ambos lados de la membrana [69].

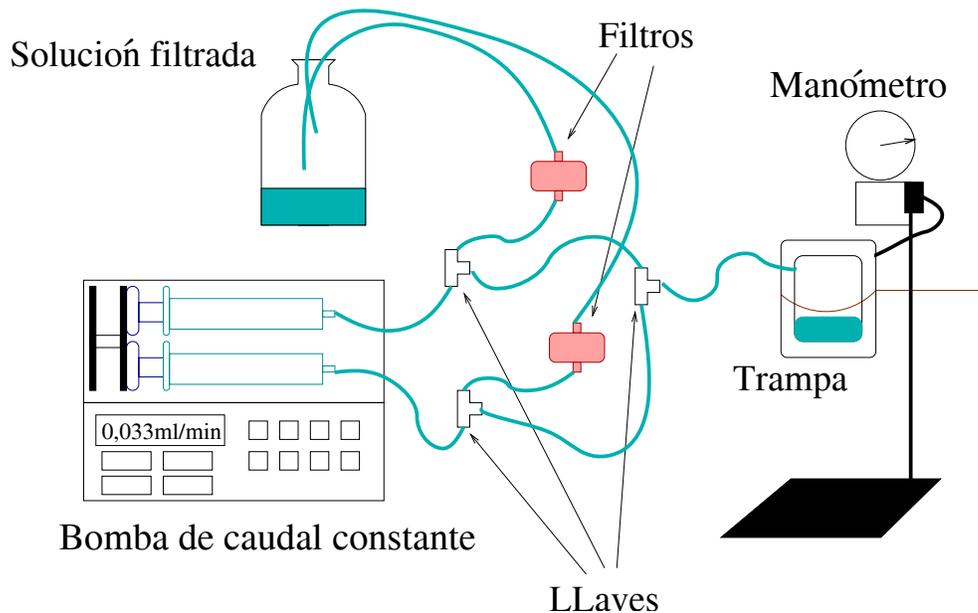


Figura 2.8: Esquema del proceso de filtrado.

Las soluciones utilizadas en el micromodelo no necesitan ser filtradas debido a la geometría particular del medio, donde los canales poseen diámetros mayores (que se describirá en la sección 4.3).

2.7.3 Mediciones de viscosidad

Para obtener la caracterización reológica de las soluciones poliméricas usadas en las experiencias con **radiotrazadores**, se utilizó un viscosímetro BROOKFIELD de cilindros concéntricos de revolución. El cilindro exterior (de diámetro igual a 27,56 mm) está fijo, y el interior (de diámetro 25,36 mm) gira con una velocidad angular que se regula exteriormente. Entre los dos cilindros se colocan unos 17 ml de la solución que se quiere caracterizar. La fuerza de corte se deduce a partir de la cupla ejercida en el cilindro interior. Se utilizaron velocidades de corte entre 1,2 y 122,3 s^{-1} que corresponden a velocidades angulares entre 1 RPM y 100 RPM respectivamente.

Para el caso de las experiencias con **radiotrazadores**, una vez filtrada la solución, ésta no posee la concentración con la que se desea trabajar. Por ello es necesario proceder a una dilución que permita obtener el exponente reológico n (sección 2.5.2) deseado, en nuestro caso $n = 0,6$, lo que se verifica

midiendo la viscosidad de la solución diluida. Si no se obtuvo el exponente necesario, se procede a una nueva dilución, tantas veces cómo sea necesario.

Una medición típica de la reología para los polímeros utilizados en las experiencias de retención (con **radiotrazadores**) nos da valores de viscosidad en función de la velocidad de corte, como los que se muestran en la tabla 2.2. Estos se encuentran representados en la figura 2.9 en escala logarítmica, para una muestra de polímero típica utilizada en las experiencias. Puede observarse que para velocidades de corte altas y bajas el comportamiento deja de ser el esperado para fluidos reofluidizantes.

RPM	$\dot{\gamma}$	$\mu \pm 0,01$ [c.p.s]
100	122,3	4,60
60	73,4	5,70
50	61,2	6,17
30	36,7	7,86
20	24,5	9,80
12	14,7	13,05
10	12,2	14,54
6	7,3	19,81
5	6,1	22,29
4	4,9	25,39
3	13,7	30,74
2.5	3,1	34,19
2	2,4	39,85
1	1,2	60,03

Tabla 2.2: Como ejemplo, valores de viscosidad medidos del scleroglucano filtrado (curva en la figura 2.9).

Para la caracterización reológica de las soluciones utilizadas en el **micro-modelo**, el reómetro utilizado es un *Low Shear 30* de cilindros concéntricos (diámetro interior del cilindro igual a 5,5 mm y diámetro exterior igual a 6 mm). Con este reómetro se obtuvieron velocidades de deformación de entre 10^{-2} y $5 \cdot 10^2 s^{-1}$. El cilindro exterior es el que se pone en movimiento, alcanzando una velocidad máxima de rotación de 98 *R.P.M*, mientras el cilindro interior permanece fijo. Entre ambos cilindros se coloca una muestra de aproximadamente 1ml de fluido. El esfuerzo de corte se mide sobre el cilindro interior. Valores típicos de una medición reológica para las soluciones, a distintas concentraciones utilizadas, se encuentran en la tabla 2.3 y se hallan representados en la figura 2.10.

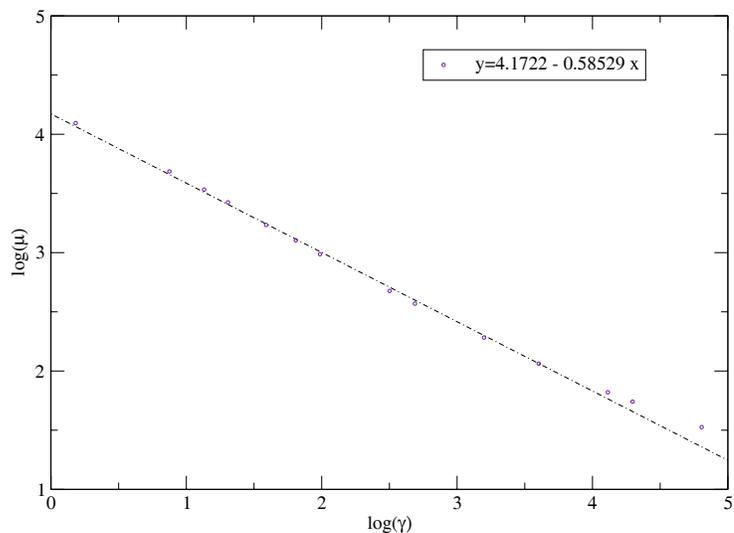


Figura 2.9: Medición de viscosidad en función del esfuerzo de corte, para el scleroglucano filtrado, correspondientes a la tabla 2.2.

$\dot{\gamma}$	$\mu \pm 0,01$		
	500ppm	750ppm	1000ppm
0,01607	388,18	1486,53	4511,88
0,1015	243,69	703,89	1562,88
0,346	141,23	355,27	677,60
1,182	71,76	150,88	263,14
4,04	32,25	61,07	99,56
13,79	14,66	25,23	38,80
47,1	7,12	11,47	16,62
87	5,23	8,18	11,45

Tabla 2.3: Como ejemplo, valores de viscosidad de 500ppm, 750ppm y 1000ppm sin trazador.

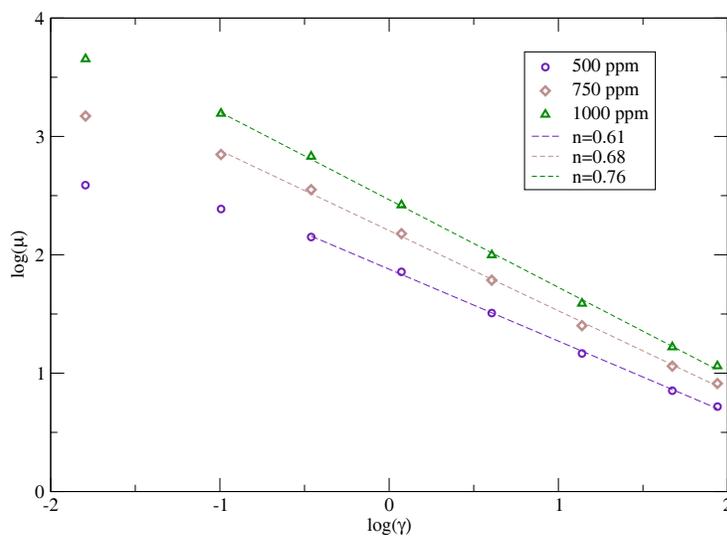


Figura 2.10: Reología de las soluciones de 500ppm, 750ppm y 1000ppm, con sus exponentes reológicos, $n=0,60$, $n=0,68$ y $n=0,76$ respectivamente.

2.7.4 Estabilidad de las soluciones

Dado que las experiencias realizadas necesitan la inclusión de distintos trazadores, es importante verificar la estabilidad de las soluciones ante el agregado de los mismos y a través del tiempo. Para ello se verifican las características reológicas de las soluciones con y sin trazador incorporado, y en el tiempo.

En el caso de las soluciones de scleroglucano utilizadas en los lechos de esferas de vidrio, las diferencias en el comportamiento reológico entre el scleroglucano y el producto marcado en *frío* (es decir con I^{127} no radiactivo) fueron testeadas por otros autores [70], [56]. En ese trabajo se realizaron medidas reológicas para determinar el cambio en el comportamiento de la macromolécula causada por los distintos pasos de la reacción química que se realizan para su marcado (sección 2.8). Los autores verificaron que no hubiese diferencias en la viscosidad de las soluciones de scleroglucano, para la solución antes de la reacción química, luego del tosilado y luego del iodado, estas dos últimas son etapas de la reacción realizada. En la figura 2.11 pueden observarse los valores obtenidos para la viscosidad μ en función de la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ para una solución de 0,2% (200ppm) de scleroglucano. Se puede observar que no existen diferencias significativas entre la solución de scleroglucano (solución sin marcar), la solución p-tosiléster (solución intermedia obtenida en la reacción de marcado) y la solución de scleroglucano iodado (solución marcada) (sección 2.8). Los exponentes reológicos obtenidos en este trabajo fueron $n \approx 0,72$ para la solución de scleroglucano y la solución de scleroglucano iodado, y de $n \approx 0,70$ para el p-tosiléster.

Para las soluciones utilizadas en el micromodelo (capítulo 4), se verificó que la reología de las mismas fuese estable en el tiempo. Esto puede observarse en la figura 2.12, donde se presenta el caso particular de una solución de 750ppm de scleroglucano, para la cual se midió la curva reológica antes y luego de realizada la experiencia. La misma precaución se tomó en los casos en que se agrego el colorante. Puede observarse en la figura 2.13 que también en este caso la solución, de 500ppm de scleroglucano, es estable con el agregado del trazador.

La estabilidad de las soluciones ante el agregado del trazador iónico fue estudiada por otros autores [71], [72].

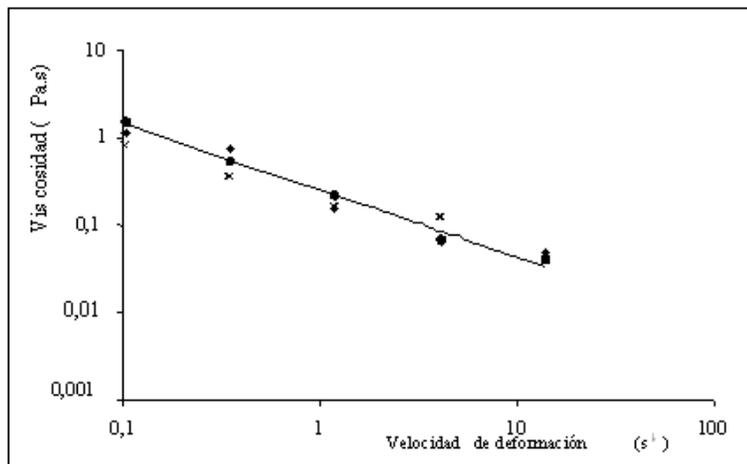


Figura 2.11: Comportamiento reológico de soluciones de scleroglucano. Los círculos corresponden a la solución de scleroglucano sin marcar, las cruces al p-tosiléster y los rombos a la solución de scleroglucano iodado. [56].

$\dot{\gamma}$	$\mu \pm 0,01$			
	500ppm	500ppm con colorante (water blue)	750ppm 04/07/03	750ppm 07/07/03
0,01607	388,18	395,65	1486,53	1516,41
0,1015	243,69	244,88	703,88	726,36
0,346	141,23	147,13	355,26	363,93
1,182	71,76	74,09	150,88	156,46
4,04	32,25	33,43	61,07	62,41
13,79	14,66	14,83	25,23	25,71
47,1	7,12	7,33	11,47	11,78
87	5,23	5,39	8,18	8,38

Tabla 2.4: Estabilidad en la reología de las soluciones de scleroglucano ante el agregado de trazador y ante el transcurso del tiempo. En este caso se tomó como ejemplo un valor de 500ppm sin trazador y 500ppm con trazador water blue (colorante), y una solución de 750ppm en distintos días.

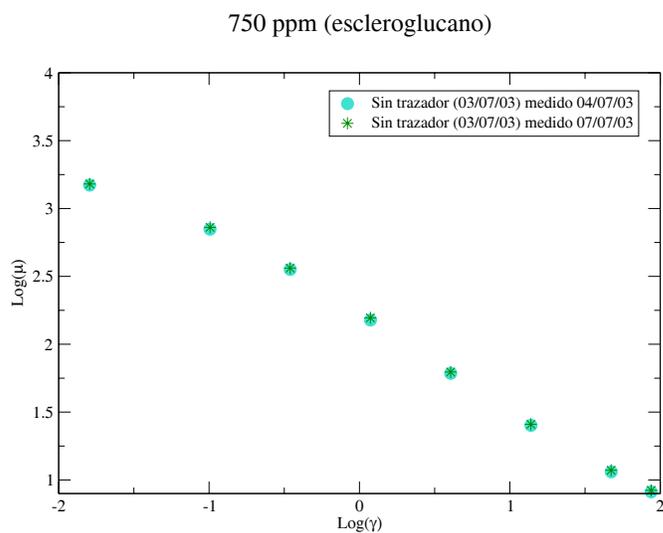


Figura 2.12: Estabilidad de la solución de 750ppm de scleroglucano antes y después de la realización de la experiencia (diferencia de 3 días). Tabla 2.4.

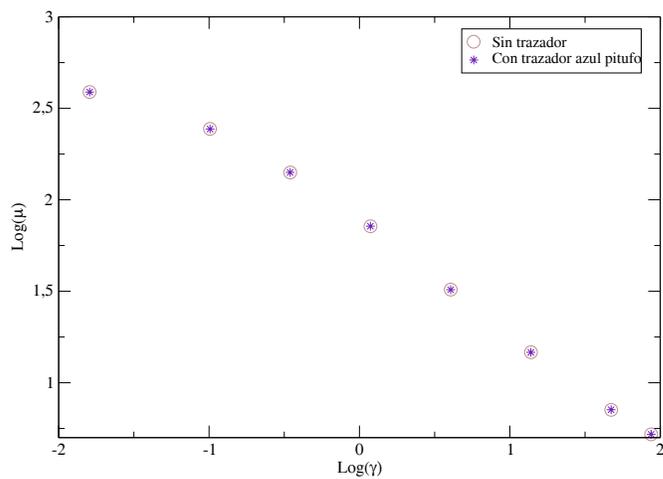


Figura 2.13: Estabilidad de una solución de 500ppm sin trazador y con trazador respectivamente. Tabla 2.4.

2.8 Marcación del scleroglucano

La marcación de las macromoléculas de polímero (scleroglucano) es una etapa previa importante para la realización de las experiencias del *tipo II* y *III*, que serán descritas en la sección 3.3. Esta etapa permite seguir directamente a las macromoléculas durante su desplazamiento en el medio poroso, y por lo tanto una medición de la actividad detectada será proporcional a la concentración de macromoléculas presentes en la posición de medición.

El marcado fue realizado según la técnica propuesta en [56] y [70], en el que se logró marcar las moléculas de scleroglucano sin alterar su comportamiento fisicoquímico mediante la sustitución de unos pocos grupos de $-OH$ por macromolécula. A partir de esta reacción se logra introducir en la macromolécula de scleroglucano un emisor γ , el I^{131} ($E \approx 360keV$ y $\tau \approx 8d$) mediante una unión covalente no dissociable en medio acuoso. Dichos autores obtuvieron, además, las variables de trabajo como temperatura, pH , tiempo de reacción óptimas para no aumentar la velocidad de degradación del polímero.

Esta etapa o reacción consiste en un primer proceso o paso de activación, llamado tosilación, que es la introducción de una base (el p-toluensulfonilo o p-tosilo), que produce la esterificación de algunos grupos. En este paso un volumen de aproximadamente $7ml$ de polímero sin filtrar se mantiene dentro de un intervalo controlado de temperatura (entre 70 y $90^{\circ}C$) y en agitación continua (mediante un agitador magnético con calentador) y al que se le agrega el p-tosilo. La mezcla se debe mantener con un pH básico, con valores entre 7 y 9 , para permitir que las moléculas de p-tosilo se unan a las macromoléculas del scleroglucano. Se mantiene el pH dentro de estos valores, agregando unas gotas de $NaOH$ de ser necesario. Se verifican los distintos parámetros entre 5 y 8 horas, y luego se lo deja agitando toda la noche.

Una vez finalizada esta etapa se procede al segundo paso donde se neutralizan los grupos OH que compiten con los ioduros para desplazar el grupo p-tosilo enlazado. Se agrega entonces al polímero tosilado el material radiactivo (I^{131}). Para favorecer el desplazamiento se necesita un medio ácido, con un pH entre 2 y 3 , lo cual se logra agregando unas gotas de HCl . La mezcla se mantiene en agitación no menos de 7 horas y a temperatura entre 70 y $90^{\circ}C$. Como se dijo anteriormente durante la marcación es fundamental el control de temperatura [56] y el tiempo de la reacción. Una vez terminada la reacción durante la cual el I^{131} reemplaza al p-tosilo, es necesario realizar varias diálisis (proceso de purificación) para eliminar el material radiactivo que no se ha unido a las macromoléculas, el cual podría “enmascarar” las mediciones de actividad. Para ello se coloca el polímero marcado en una membrana para diálisis (poro de exclusión 7000) y se realizan 4 cambios del agua del baño

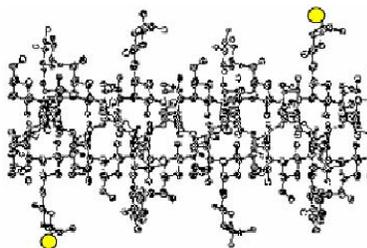


Figura 2.14: Vista espacial de una porción de la triple hélice del scleroglucano marcado. Los átomos de C y O están marcados con gris y blanco respectivamente. Los dos átomos de yodo están representados con círculos grandes y los átomos de H se omitieron.[70].

(se utiliza agua destilada) con no menos de una hora entre cada recambio. La diálisis no debe durar más de 24 horas. El tiempo de duración de este proceso fue de aproximadamente 6 horas, lo cual permite eliminar las impurezas de manera satisfactoria [73]. Se verificó que el agua de diálisis presentara una disminución de la actividad registrada en al menos un orden de magnitud respecto del primer recambio para considerar finalizada la diálisis.

La etapa final, antes de la realización de la experiencia, consiste en mezclar el polímero con el trazador radiactivo unido a las macromoléculas en una solución de $2g/l$ de sal que será la solución marcada durante la experiencia.

2.9 Conclusiones

En este capítulo se describe la puesta a punto de la técnica para la preparación de las soluciones de scleroglucano utilizadas en las distintas experiencias. En todos los casos se trabajó en el régimen diluido.

La herramienta para distinguir entre las distintas soluciones fue a través de las mediciones de viscosidad, en particular el exponente reológico n obtenido a partir de las curvas reológicas nos permite definir el tipo de solución que tenemos y su concentración aproximada [56], [69].

Se utilizaron tres tipos de trazadores según la experiencia a realizar (iónico, radiactivo y colorante) y se verificó la estabilidad de las soluciones en

cada caso ante la presencia de los distintos trazadores.

En este capítulo se presentaron los distintos mecanismos de retención que pueden ocurrir cuando una solución de macromoléculas fluye en un medio poroso y se analizó la posible existencia de cada uno. Dadas las características del polímero utilizado, de cadenas semi-rígidas, y de las soluciones utilizadas (diluidas) se pudo inferir cuales serían los mecanismos de retención predominantes en los distintos experimentos. Cabe aclarar, una vez más, que el proceso global de retención que se observa durante el desplazamiento de una solución de polímero en un medio poroso es el resultado de los aportes de varios procesos que se complementan, y a veces amplifican, de acuerdo a las condiciones particulares del fluido, la matriz porosa y las características del desplazamiento. En el capítulo 3 se presentarán las experiencias realizadas con el objetivo de separar y tratar de cuantificar estos procesos.

Capítulo 3

Experiencias de dispersión en medios porosos utilizando radiotrazadores

3.1 Introducción

Este capítulo tiene como objeto estudiar los mecanismos presentes cuando una solución de macromoléculas fluye a través de un medio poroso tridimensional. En particular, interesan los procesos de retención que pueden producirse debido a la interacción entre la matriz porosa y el fluido.

Para ello se realizaron experimentos en medios porosos modelados (lechos verticales de microesferas de vidrio compactadas) de simple y doble porosidad, los que se describen en este capítulo. Estos experimentos consisten en el estudio del desplazamiento de soluciones poliméricas, cuyos perfiles de concentración son obtenidos simultáneamente utilizando trazadores radiactivos y salinos.

La caracterización de las soluciones poliméricas utilizadas y sus propiedades reológicas, fueron detalladas en el capítulo 2.

3.1.1 Dispersión en medios porosos no consolidados

Como se discutió previamente (sección 1.3.5), Saffman propone un modelo de medio poroso basado en una red poral orientada aleatoriamente, el flujo es uniforme y el camino de una partícula de fluido puede verse como una caminata al azar en la cual la dirección, longitud y duración de cada paso son variables aleatorias. De las cinco regiones que se definen en este modelo, nos interesarán, dado los caudales estudiados y el tipo de trazadores y soluciones utilizadas, solamente:

1. La zona **b** de la figura 1.10 donde el efecto de la difusión molecular resulta del mismo orden que el de la dispersión mecánica y debe considerarse la “adición” de ambas.
2. La zona **c** de la figura 1.10 donde la dispersión mecánica se combina con la difusión molecular. Ambos efectos no son aditivos, pero interfieren entre sí, siendo $D_{\parallel} \sim U^m$ con $m \sim 1,2$.
3. La zona **d** de la figura 1.10 donde la dispersión es mecánica pura (geométrica), y vale la siguiente relación: $D_{\parallel} \sim U$.

Para velocidades de flujo suficientemente altas (zona **d** de la clasificación de Saffman) el mecanismo dominante en la mayoría de los materiales porosos tridimensionales es la dispersión geométrica, asociada a las complejas trayectorias de las partículas en el medio poroso. Las mediciones de dispersión integran las fluctuaciones de velocidad [74] y nos permitirán estudiar como influyen los distintos mecanismos presentes en dichas variaciones.

3.2 Medio poroso de simple porosidad

El medio poroso se construyó con microesferas de vidrio de $(1 \pm 0,1)mm$ de diámetro, compactadas en un tubo cilíndrico de acrílico de $(15 \pm 0,1)cm$ de longitud y $(2,3 \pm 0,2)cm$ de diámetro (figura 3.1). A la entrada y salida del cilindro se coloca una membrana de baja permeabilidad, de manera de tener una distribución uniforme del caudal, a continuación se colocan tres filas de esferas de vidrio de $(2 \pm 0,1)mm$ de diámetro, que forman una zona de alta permeabilidad, lo que permite uniformizar el campo de velocidades. Este medio es de características similares a las usadas anteriormente [69] en el estudio de desplazamiento de soluciones Newtonianas y no-Newtonianas con trazadores iónicos, cuyos resultados son tomados como referencia.

El medio se coloca verticalmente y el fluido se inyecta desde la parte inferior del mismo, pudiendo desplazarse el medio verticalmente frente a un detector de centelleo (figura 3.2). Esto permite obtener mediciones a distintas posiciones respecto del punto de inyección.

El contraste de densidades debido a la utilización del trazador en una de las soluciones es del orden de los $10^{-3}g/cm^3$ y es sólo debido a la diferencia en la concentración del trazador (salino o radiactivo), lo cual podría generar inestabilidades de densidad. Sin embargo, para las soluciones poliméricas utilizadas, y en el intervalo de números de P_e estudiado, dichas inestabilidades no han sido observadas [75], por lo que no las consideramos en este trabajo.

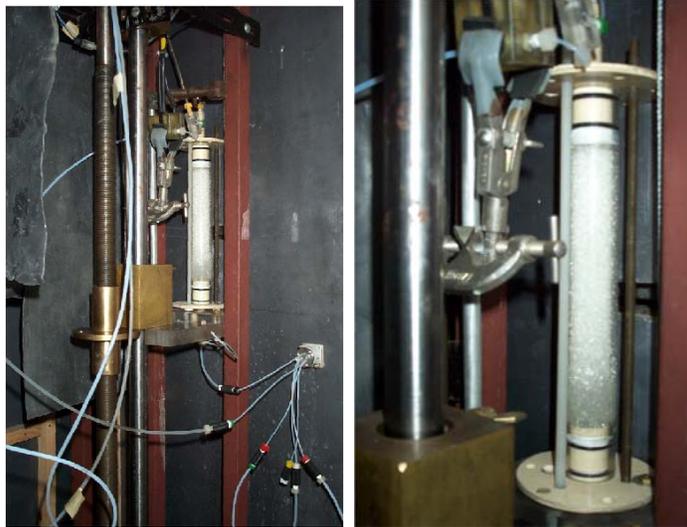


Figura 3.1: a) Medio poroso y dispositivo experimental. b) Detalle medio poroso.

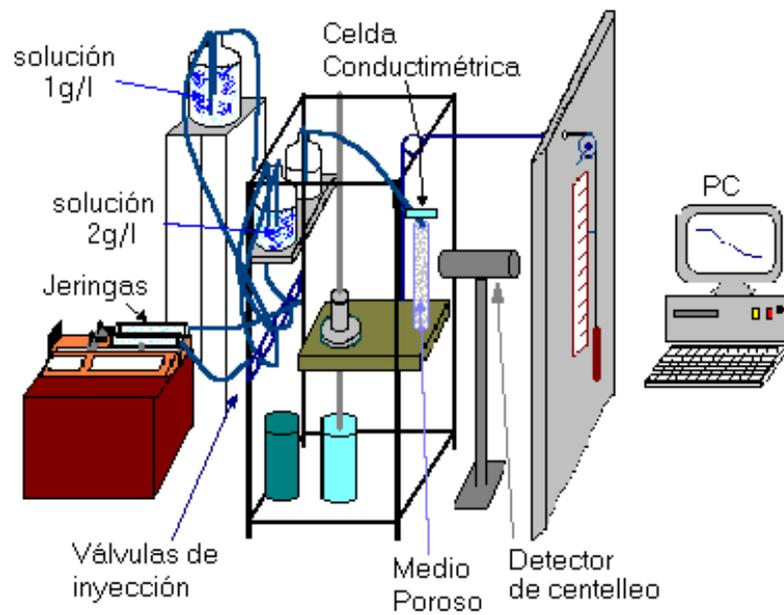


Figura 3.2: Esquema del dispositivo experimental.

3.2.1 Porosidad y permeabilidad

La porosidad del medio se mide directamente por la diferencia en peso entre el medio completamente saturado con agua y el medio sin saturar. Conociendo la densidad del fluido utilizado (en este caso agua) el cálculo del volumen es directo.

Para el cálculo de la permeabilidad se utiliza la relación de Ergun [13], quien determinó para medios porosos conformados por partículas esféricas la siguiente expresión.

$$K = \frac{\phi^3 d_g^2}{180(1 - \phi)^2} \quad (3.1)$$

Los valores obtenidos fueron: $(34 \pm 1)\%$ para la porosidad y de $(500 \pm 10)mD$ para la permeabilidad.

3.3 Experiencias con radiotrazadores en medios de simple porosidad

Las experiencias llevadas a cabo tuvieron como objetivo estudiar las interacciones entre la matriz porosa y los fluidos involucrados en el desplazamiento (en particular las soluciones de macromoléculas) y su efecto en el proceso de dispersión.

En esta serie de experiencias se utilizaron dos tipos de trazadores, uno iónico ($NaNO_3$) y otro radiactivo (I^{131}). El trazador salino siempre se haya disuelto, como trazador libre, en la solución. El trazador radiactivo puede estar tanto libre en la solución, como unido a las macromoléculas de scleroglucano (detallado en la sección 2.8). En todos los casos a la salida del medio se realizaron mediciones de conductividad, que son utilizadas como referencia, y por ese motivo se le agrega sal a la solución.

De acuerdo al tipo de trazador presente en la solución que inicialmente satura el medio, y el tipo de trazador que se encuentra en la solución que se inyecta, podemos definir dos etapas, que llamamos **directa** o **inversa**.

En la etapa **directa**, la saturación inicial del medio es agua o solución polimérica, con una concentración de $1g/l$ de sal ($NaNO_3$). Posteriormente se inyecta una solución de polímero, la cual posee una concentración de $2g/l$ de sal y el trazador radiactivo (I^{131}), siendo la condición inicial para ambos trazadores una función escalón.

Se planearon tres tipos de experiencias que permitieran separar distintos aspectos de los mecanismos involucrados. Por un lado se estudió el fenómeno de dispersión de la solución de macromoléculas utilizando el trazador radiactivo como un trazador libre en la solución. Por otro lado, la utilización

del trazador radiactivo unido químicamente (sección 2.8) a la macromolécula, permite estudiar como dichas interacciones afectan el proceso dispersivo. Además el uso de distintas soluciones saturando inicialmente el medio poroso da como resultado la modificación del medio que efectivamente ven las macromoléculas, afectando las interacciones presentes.

Estas experiencias se describen a continuación (en la tabla 3.1 se encuentra un resumen de este tipo de experiencias):

Experimento I: En este tipo de experiencias, como se indicó, el medio se encuentra inicialmente saturado con una solución polimérica que posee una concentración de 1g/l de sal ($NaNO_3$). Luego se la desplaza con la misma solución polimérica, pero con una concentración de 2 g/l de la misma sal y con el trazador radiactivo. En este caso, el trazador NaI^{131} se halla inicialmente disuelto en la solución polimérica (como trazador libre) que se inyecta en el medio.

Experimento II: También en estas experiencias el medio se halla saturado inicialmente con una solución polimérica con concentración de 1 g/l de sal ($NaNO_3$), igual que en el *Experimento I*. Posteriormente se inyecta la misma solución polimérica con 2g/l de concentración de la sal pero en este caso el trazador radiactivo (I^{131}) está unido químicamente a las macromoléculas de polímero [70].

Experimento III: En estas experiencias el medio se halla saturado inicialmente con agua que posee una concentración de sal de 1g/l. Se inyecta luego la solución polimérica con una concentración de sal de 2g/l y, al igual que en el *Experimento II*, el trazador radiactivo, I^{131} , está unido químicamente a las macromoléculas de la solución de polímero que se inyecta.

Con el propósito de estudiar los efectos de la interacción macromoléculas-matriz porosa con mayor profundidad, para los experimentos del tipo *II* se realizó la etapa **inversa** que consiste en, una vez finalizada la etapa **directa**, reinyectar en el medio, al mismo caudal, un fluido con iguales características que el que había sido desplazado en la etapa **directa**. Tenemos entonces en la etapa **inversa** una saturación inicial de una solución polimérica, con concentración de trazador salino ($NaNO_3$) igual a 2g/l y el trazador radiactivo (I^{131}) unido químicamente a las macromoléculas de scleroglucano.

	Solución que satura el medio	Solución que se inyecta al medio	Estado del trazador radiactivo
<i>Experimento I</i>	Solución polimérica con 1g/l de sal	Solución polimérica con 2 g/l de sal y trazador radiactivo I^{131}	NaI^{131} libre en solución
<i>Experimento II</i>	Solución polimérica con 1g/l de sal	Solución polimérica con 2 g/l de sal y trazador radiactivo I^{131}	I^{131} unido químicamente a las macromoléculas
<i>Experimento III</i>	Agua con de 1g/l de sal ($NaNO_3$)	Solución polimérica con 2 g/l de sal y trazador radiactivo I^{131}	I^{131} unido químicamente a las macromoléculas

Tabla 3.1: Resumen del tipo de experiencias realizadas para la etapa **directa**.

Para este tipo de experiencias (*Experimento II*) y para las etapas **directa** e **inversa**, las experiencias se realizan a caudal constante, con valores entre $0,375ml/min$ y $0,075ml/min$, lo que nos da velocidades de avance del frente entre $0,04cm/s$ y $0,0007cm/s$. Para todas las experiencias realizadas, tanto usando el trazador libre como unido químicamente a las macromoléculas de polímero, podemos evaluar los mecanismo presentes en este desplazamiento. A partir de esta evaluación podemos determinar cuantitativamente los coeficientes de dispersión, que se obtienen al ajustar los datos experimentales con la solución de la ecuación (1.17).

Las mediciones de la concentración de trazador radiactivo (actividad) se realizan en distintas secciones o “caras”, las cuales corresponden a la distancia (cm) en el lecho medida desde la cara de inyección. Las caras donde se realizaron las mediciones fueron la 3, la 6 y la 9 y, en aquellas experiencias donde la duración de la misma lo permitía, se realizaron además mediciones en la cara 11.

Las curvas de concentración obtenidas a partir de los datos experimentales se ajustan con un programa realizado a tal fin, a partir del cual se puede obtener el primer y segundo momento de la distribución gaussiana (sección 1.4). El primer momento gaussiano está asociado con el tiempo de tránsito del trazador en el medio, T_o como se discutió en el capítulo 1, y a partir de éste podemos obtener la velocidad media U (ecuación 1.49). El segundo momento gaussiano, como se discutió en la sección 1.4, está asociado al coeficiente de dispersión y puede obtenerse, para las curvas de concentración en función del tiempo, a partir de la ecuación (1.50).

Para el cálculo del número de Péclet (P_e) se utilizó un coeficiente de difusión molecular para el scleroglucano [76] de $D_m \cong 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$, mientras que para el trazador salino en agua utilizamos $D_m = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$.

En algunos casos es conveniente representar los resultados en función de un tiempo adimensionalizado, a fin de poder comparar entre sí experiencias realizadas a distinto caudal de inyección (*i.e* de distinta duración). Definimos, entonces, el tiempo adimensional:

$$t_a^* = \frac{tQ}{V_p} \quad (3.2)$$

donde t es el tiempo, Q el caudal y V_p el volumen poral.

3.3.1 Resultados: Etapa directa.

En la figura 3.3 se muestra la superposición de los perfiles de concentración normalizada, en función del tiempo, obtenidos a partir de las mediciones de actividad, en las experiencias del tipo *I* con trazador libre. Se obtuvieron en este caso los típicos perfiles sigmoides para la concentración, que son soluciones de la ecuación de convección-difusión (ecuación (1.17)). Los resultados correspondientes a las curvas de conductividad (también trazador libre y medida a la salida del lecho) coinciden también con esta forma. En la figura 3.3 se grafican dichos perfiles para las distintas caras donde se realizaron las mediciones, y se grafica también la curva de conductividad. Se presentan en la misma figura los ajustes obtenidos para cada cara (ecuación (1.20), sección 1.3.2). Como puede observarse se obtiene un buen ajuste de los datos experimentales.

Cuando analizamos los *Experimentos del tipo I* (figura 3.3), los ajustes de los perfiles de concentración obtenidos para el trazador libre NaI^{131} y para conductividad, dan coeficientes de dispersión del mismo orden. Esto indica que el trazador libre (NaI^{131}) se comporta como la sal ($NaNO_3$), y que no interactúa con las macromoléculas de polímero. Los iones recorren los mismos y todos los caminos porales sin ser afectados.

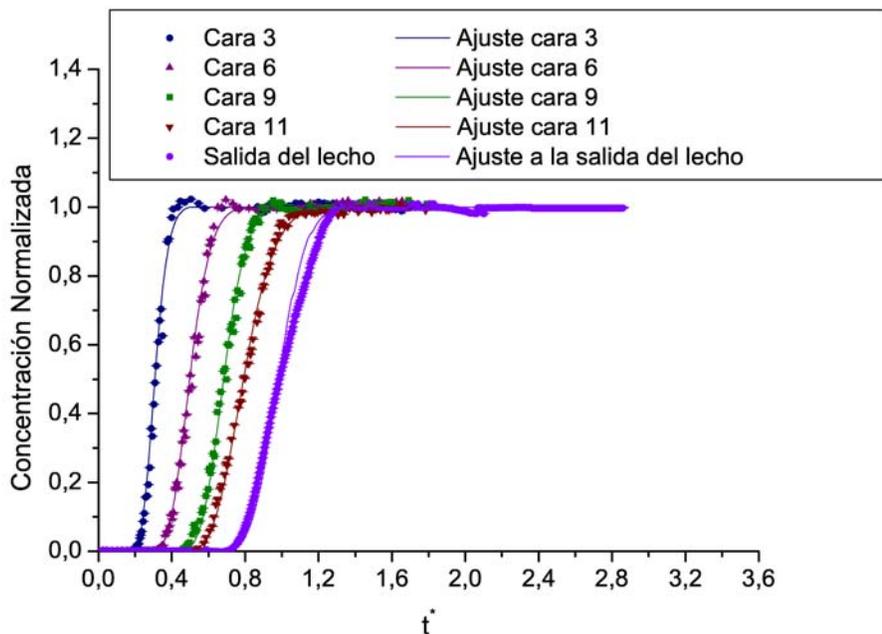


Figura 3.3: *Experimento I*: Concentración normalizada para las caras 3, 6, 9 y 11 (obtenidos a partir de mediciones de actividad) y para la salida (obtenida a partir de mediciones de conductividad) en función del t^* , con sus respectivos ajustes. Estas experiencias corresponden a un $Pe = 4$, $Q = 0,075ml/m$. Los símbolos corresponden a los valores obtenidos experimentalmente y las líneas a los ajustes obtenidos para los correspondientes datos experimentales.

Para ilustrar los resultados correspondientes a las experiencias *II* y *III*, en particular en el caso de una posición $x = 3\text{cm}$, se analizará la figura 3.4. Se observa que luego de la típica forma sigmoidea del fenómeno de dispersión-convección, aparece una zona de crecimiento aproximadamente lineal y para todas las caras donde se realizaron mediciones. Este crecimiento se produce por encima del valor, al que llamamos valor de *saturación*, que es el que se esperaría obtener si no estuviese presente dicho crecimiento lineal. Este aumento de la actividad medida (proporcional a la concentración de macromoléculas) lo interpretamos como una muestra de la presencia de procesos de retención o acumulación.

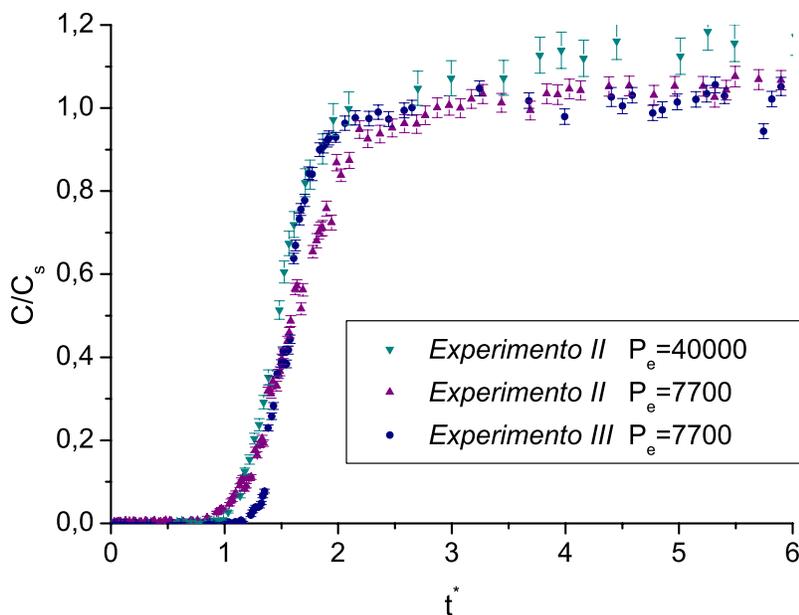


Figura 3.4: Concentración normalizada en función del t^* para la sección 3 ($x = 3\text{cm}$). Corresponden a un valor de $P_e = 7700$ y $P_e = 40000$ para el *Experimento II* y a un valor de $P_e = 7700$ para el *Experimento III*. Luego de la curva gaussiana aparece una zona de crecimiento que se interpreta como un proceso de retención.

Si asumimos que la zona de crecimiento es lineal y que corresponde exclusivamente al aporte de los procesos de retención y que estos procesos se producen a una tasa constante, que viene dada por la pendiente de la zona de crecimiento lineal, entonces intentamos desacoplar los efectos debidos a la retención del proceso de dispersión hidrodinámico puro. Para ello, en los resultados experimentales, restamos al perfil de actividad una función lineal con igual pendiente a la calculada y ordenada al origen tal que el valor de la recta coincide con el valor de actividad obtenida en el momento en el que el frente arriba a la cara de medición. De esta manera se obtiene un perfil del tipo sigmoideo que ajustamos con el modelo de 4 parámetros (sección 1.3.6), pudiendo obtener, a partir del ajuste, el coeficiente de dispersión asociado a la variación de la concentración de un fenómeno puramente hidrodinámico. Se observa que las pendientes asociadas a los procesos de retención, aumentan con el caudal (figura 3.4) y que en el *Experimento del tipo III* la pendiente asociada al proceso de retención es menor que en el correspondiente al caso *II*.

En la figura 3.5 para la cara 6 se presentan un caudal Q de $0,375\text{ml}/\text{min}$ y un P_e de 40000, el perfil de actividad obtenido experimentalmente, la regresión lineal de la zona asociada a la acumulación, la recta de acumulación trasladada al instante en el que el frente llega a la posición de medición y, finalmente, el perfil obtenido luego de restar la parte de retención para la cara medida.

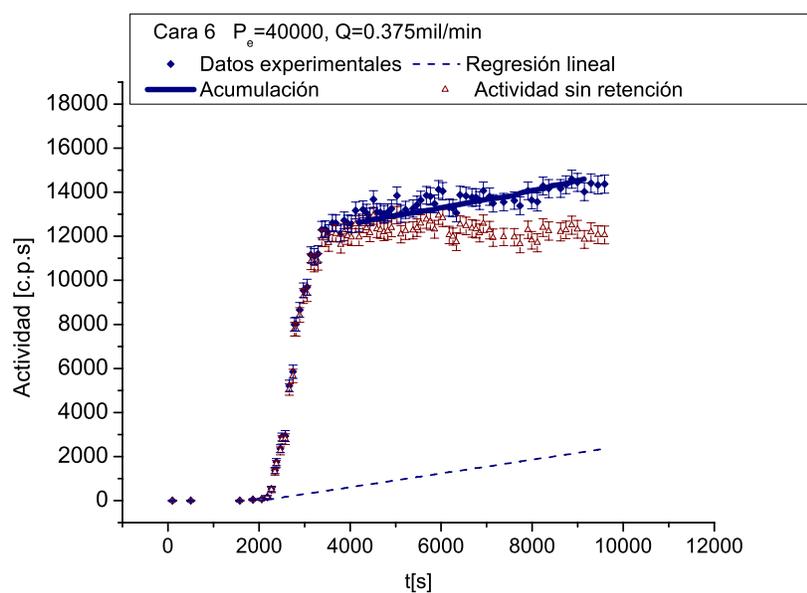


Figura 3.5: Actividad correspondiente a la cara 6, para una *Experiencia* del tipo II y $Q = 0,375 \text{ ml/min}$. Actividad medida (rombos), regresión lineal asociada a la acumulación de macromoléculas (línea llena), recta de acumulación a partir del instante que el frente arriba a la cara de medición (línea punteada) y perfil obtenido luego de restarle la contribución (triángulos) asociada a la retención.

Las experiencias del tipo *II* fueron realizadas para un amplio intervalo de valores de P_e ($7700 < P_e < 40000$), para los cuales la difusión molecular es despreciable.

En la tabla 3.2 se presentan los valores de las pendientes, asociados a los procesos de retención, para las experiencias del *tipo II*. A fin de poder comparar los resultados obtenidos para distintas experiencias se presentan las pendientes calculadas a partir de los perfiles de concentración normalizados y en función del tiempo adimensional. Los perfiles de concentración son normalizados con el valor de *saturación*. El tiempo adimensional es calculado utilizando la ecuación (3.2) para cada cara y en cada una de las cuales se usa el volumen poral considerando un medio de longitud igual a esa cara, como se expresa en la siguiente relación:

$$t^* = \frac{tQ}{V_p \frac{n_c}{L}} \quad (3.3)$$

donde t , Q y V_p se definen de la misma manera que en 3.2, n_c es el número de cara expresado en unidades de longitud y L es la longitud total del medio, expresada en las mismas unidades que n .

Caudal	Posición	pendiente (directa)
$Q = 0,075ml/min$	<i>Cara 3</i>	$0,008 \pm 0,001$
	<i>Cara 6</i>	$0,020 \pm 0,002$
	<i>Cara 9</i>	$0,037 \pm 0,004$
	<i>Cara 11</i>	$0,048 \pm 0,007$
$Q = 0,15ml/min$	<i>Cara 3</i>	$0,023 \pm 0,01$
	<i>Cara 6</i>	$0,035 \pm 0,015$
$Q = 0,25ml/min$	<i>Cara 6</i>	$0,027 \pm 0,007$
$Q = 0,375ml/min$	<i>Cara 3</i>	$0,020 \pm 0,003$
	<i>Cara 6</i>	$0,041 \pm 0,006$
	<i>Cara 9</i>	$0,06 \pm 0,01$

Tabla 3.2: Resumen de las pendientes para las distintas experiencias del *tipo II* y etapa **directa**.

Analizando los resultados presentados en la tabla 3.2, se observa una tendencia a un aumento de las pendientes a medida que aumenta el caudal. Además, si consideramos las pendientes a medida que avanzamos en el lecho (es decir al ir aumentando el número de caras) se observa también un aumento. Los resultados correspondientes a la tabla 3.2 se presentan en la figura 3.6

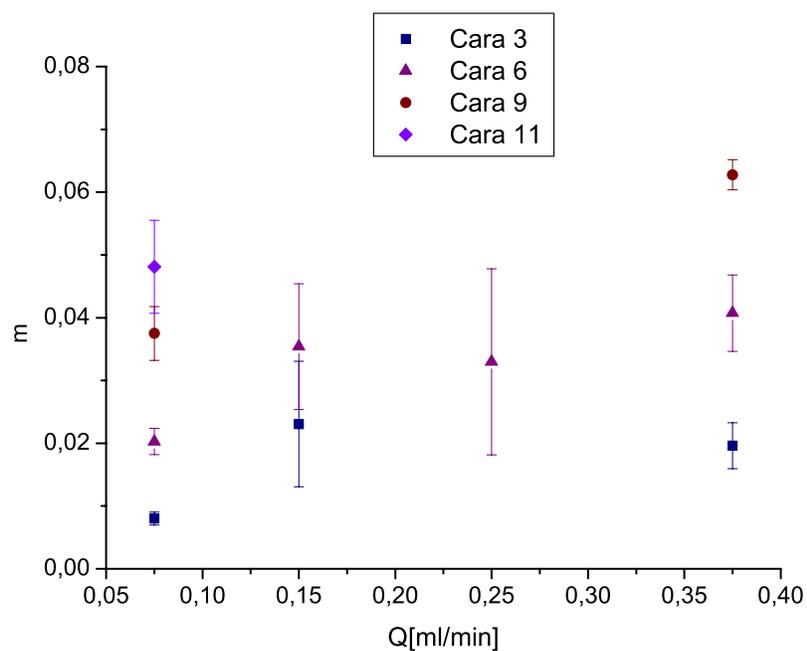


Figura 3.6: Pendientes en función del caudal para la etapa **directa** y experiencias del *tipo II*. Valores obtenidos para las distintas caras.

Una vez que se ha “eliminado” la contribución debida a los procesos de retención, en la figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos para una experiencia del *tipo II* en las distintas caras de medición, y los correspondientes ajustes con soluciones gaussianas. Los ajustes en este caso son muy buenos.

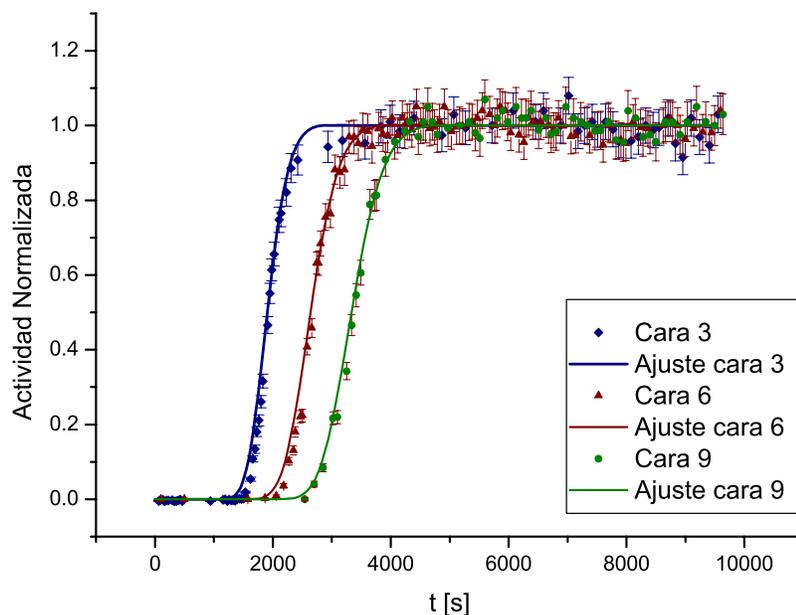


Figura 3.7: Concentración normalizada en función del t para las secciones 3, 6 y 9, correspondientes a un valor de $P_e = 40000$ para el *Experimento II*. Se presentan las curvas de concentración a las que se les han sustraído las zonas de crecimiento correspondientes a procesos de retención. Se grafican los ajustes obtenidos para dichas experiencias.

La figura 3.8 muestra para los dos tipos de experiencias realizadas con el trazador radiactivo unido químicamente a las macromoléculas (experiencias del *tipo II* y del *tipo III*) el ajuste mediante la solución de la ecuación (1.17) una vez que se ha sustraído la zona de crecimiento lineal.

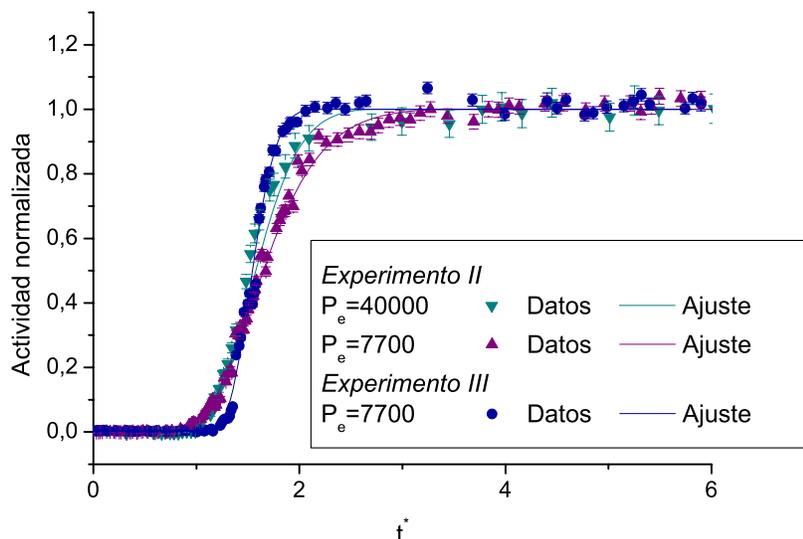


Figura 3.8: Concentración normalizada en función del t^* para la sección 3. Corresponden a un valor de $P_e = 7700$ y $P_e = 40000$ para el *Experimento II* y a un valor de $P_e = 40000$ para el *Experimento III*. Se presentan las curvas de concentración, correspondientes a la figura 3.4, a las que se les han sustraído la zonas lineales correspondientes a procesos de retención. Se grafican los ajustes obtenidos para dichas experiencias.

Como puede observarse en dicha figura se obtiene un buen ajuste mediante la solución de la ecuación (1.17) (en general se obtienen mejores ajustes con la solución teórica (ecuación (1.17)) para velocidades altas). Se han representado en la misma figura una experiencia del *tipo II* (solución polimérica desplazando la misma solución polimérica, con el trazador radiactivo unido a las macromoléculas) para distintos valores del número de P_e , a fin de estudiar la influencia del caudal de inyección en los procesos de retención. Además, para comparar de qué manera el cambio de las condiciones iniciales de saturación del lecho, afecta los fenómenos dispersivos, se graficó, para un mismo caudal de inyección, una experiencia del *tipo III* (solución polimérica desplazando agua, con el trazador radiactivo unido a las macromoléculas). Puede observarse que el coeficiente de dispersión obtenido en el caso de la experiencia del *tipo II* es mayor que el correspondiente a la experiencia del *tipo III* (esto también se observa en la figura 3.4). Una de las razones posibles al que se debe este resultado podría estar asociado con el contraste de viscosidades. Otra razón podría ser la diferencia en el medio que efectivamente ve

el trazador cuando debe desplazar un fluido newtoniano (agua, experimento *III*) o un fluido no-Newtoniano (scleroglucano, experimento *II*). En este último caso, la solución polimérica que satura inicialmente el medio seguramente ya ha sufrido algún proceso de retención, lo que modifica el medio y por lo tanto la distribución de los caminos por los cuales puede fluir el polímero. Las diferencias observadas para distintos P_e se discutirán en la sección 3.6

En la figura 3.9 se muestran, para una experiencia del *tipo II* correspondiente a $P_e = 7700$ y para las distintas caras donde se realizaron mediciones, los valores de actividad obtenidos ([c.p.s]) una vez sustraída la contribución lineal asociada al proceso de acumulación.

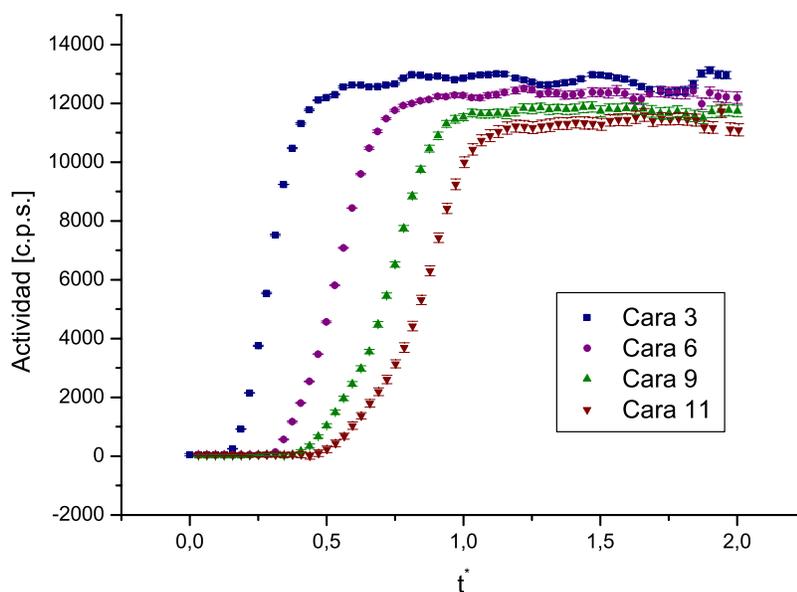


Figura 3.9: Concentración en función de t^* para una experiencia del tipo *II* donde se sustrajo la parte de retención. Puede observarse la disminución del valor límite a medida que se avanza en el lecho.

Como puede observarse claramente en dicha figura, el valor de saturación alcanzado disminuye a medida que nos alejamos de la cara de inyección. Si consideramos que el proceso de retención se realiza a tasa constante y que está presente durante toda la experiencia (como surge del análisis de las curvas de concentración en función del tiempo), entonces la concentración que llega a una determinada posición del lecho disminuye a medida que nos vamos alejando de la cara de inyección (dado que una cantidad de las macromoléculas son retenidas y siempre se inyecta una función escalón, es decir la misma concentración de polímero). Por lo tanto, esta disminución en el valor límite de la concentración de *saturación* a medida que nos alejamos de la cara de inyección, es una prueba de la presencia de un proceso de retención a lo largo del lecho. Esto está asociado posiblemente al entrapamiento mecánico, que es un proceso en el cual las macromoléculas más grandes quedan retenidas a medida que el frente avanza en el lecho.

Comparando los perfiles obtenidos en las experiencias del tipo *II* y *III* (figura 3.4) se observó, en general, una menor retención para este último tipo de experiencias (*III*). En la tabla 3.3 se compara el valor de las pendientes obtenidas.

<i>Experimento</i>	Caudal	Posición	directa
<i>II</i>	$Q = 0,075ml/min$	<i>Cara 3</i>	$0,008 \pm 0,001$
		<i>Cara 6</i>	$0,020 \pm 0,002$
		<i>Cara 9</i>	$0,037 \pm 0,004$
		<i>Cara 11</i>	$0,048 \pm 0,007$
<i>III</i>	$Q = 0,075ml/min$	<i>Cara 3</i>	$0,01 \pm 0,003$
		<i>Cara 6</i>	$0,011 \pm 0,007$
		<i>Cara 9</i>	$0,02 \pm 0,03$

Tabla 3.3: Resumen de las pendientes para las distintas experiencias del *tipo II* y del *tipo III*, para la etapa **directa** y un caudal de $0,075ml/min$.

Resultados similares a los nuestros han sido reportados por otros autores, en experimentos que utilizan otro tipo de polímeros y distintos medios naturales o artificiales. En el trabajo de Dominguez y Willhite [50] se reportan experiencias en un medio construido con teflón poroso (por lo tanto con adsorción desestimable) en los que usan una solución de polímero de alto peso molecular (polyacrilamida parcialmente hidrolizada) filtrada y sin bactericida. Miden la concentración de trazador (*NaCl* es el trazador salino utilizado) a la salida del medio por precipitación. En este trabajo la

retención la atribuyen principalmente a entrapamiento mecánico y además observan como el caudal afecta la retención: un aumento de velocidad se ve acompañada de mayor retención de polímero. En otro trabajo [52] Maerker presenta experimentos en una berea natural de permeabilidad 121mD, utilizando polisacáridos (biopolímero xanthano en 2 % de NaCl). En sus experimentos también observan que la cantidad de polímero retenido crece al aumentar el caudal. Resultados similares a los presentados para experimentos realizados con xanthano fueron obtenidos para poliacrilamidas (Dow Pusher 700). Marker deduce que tanto las soluciones de xanthano como las de poliacrilamidas pierden más moléculas a través de su interacción con el medio poroso a mayores caudales de inyección y que esta interacción es parcialmente reversible. Por otra parte, en su trabajo [77] Chauveteau y Kohler encuentran un aumento en la retención (reversible) al aumentar el caudal de inyección en experiencias que simulan condiciones reales de reservorios (arenisca arcillosa saturada con un petróleo viscoso y agua con sal de baja salinidad).

3.3.2 Resultados: Etapa inversa.

Estos experimentos fueron realizados sólo para el caso *tipo II*, es decir solución polimérica desplazando la misma solución polimérica, con el trazador radiactivo unido químicamente a las macromoléculas de la solución que inicialmente satura el medio. Al igual que las descritas en la sección anterior, estas experiencias permiten comprender mejor los procesos de interacción matriz-fluido presentes en el desplazamiento y en particular estudiar su posible reversibilidad, al comparar con los resultados correspondientes a la etapa **directa**.

En el caso de la etapa **inversa** se observa, luego del avance del frente, que la actividad continúa decreciendo de forma aproximadamente lineal (figura 3.10). Para calcular los coeficientes de dispersión se procedió a obtener los perfiles que luego fueron ajustados mediante la solución que se obtiene del modelo de cuatro parámetros (sección 1.3.6). El perfil obtenido muestra una “cola” debido al decaimiento de la actividad después del barrido (aunque ésta nunca se anula completamente). La recta correspondiente a esta “cola” se suma al perfil de actividad a partir del momento en que llega el frente a la cara de medición, y así se obtiene el perfil deseado (figura 3.10).

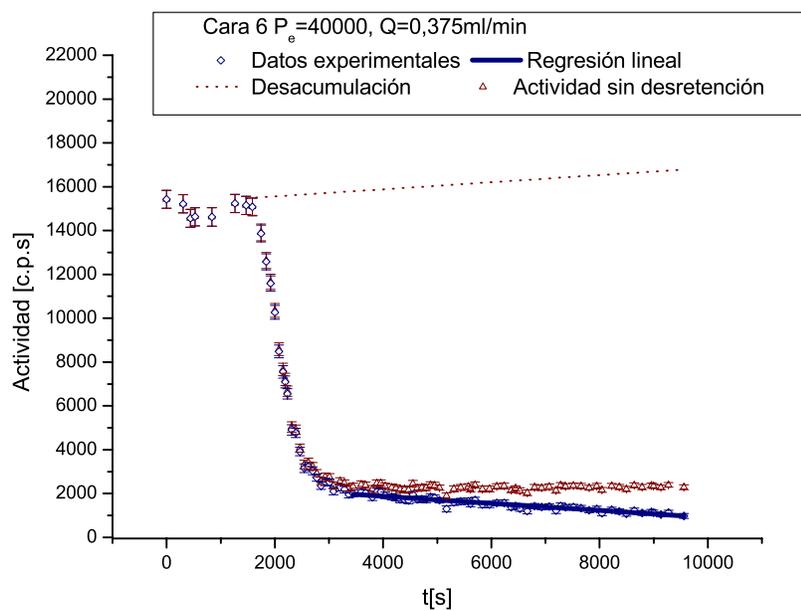


Figura 3.10: Para la etapa **inversa**, actividad, recta de regresión de la parte asociada a la desacumulación de macromoléculas marcadas, actividad con la recta de desacumulación sumada.

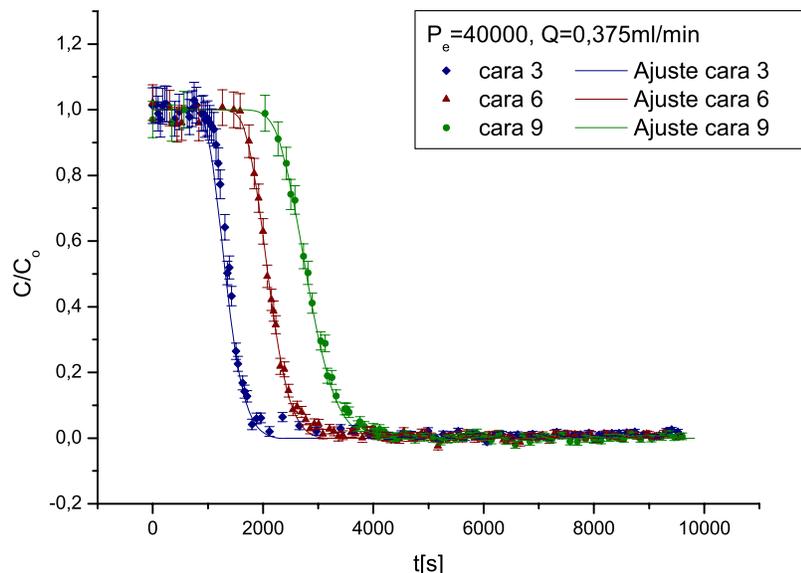


Figura 3.11: Perfiles de concentración normalizada para una Experiencia del *tipo II* y una etapa **inversa** con $P_e = 40000$ para las caras 3, 6 y 9 y sus correspondientes ajustes.

En estas experiencias, al igual que en las correspondientes de la etapa **directa** y a un experimento del *tipo II*, se obtiene un buen ajuste de los perfiles obtenidos con la solución de la ecuación de convección-difusión, como puede observarse en la figura 3.11.

En la tabla 3.4 se presentan las pendientes obtenidas para distintos caudales y para la etapa **inversa**, que, como se explicó, consiste en, una vez finalizada la etapa **directa**, reinyectar en el medio, al mismo caudal, un fluido con iguales características que el que había sido desplazado en la etapa **directa**.

Se observa, de la comparación con la tabla 3.2 que, en valor absoluto, las pendientes asociadas a la etapa **inversa** son aproximadamente la mitad de la correspondiente etapa **directa**. Se observa, entonces, una tendencia a un aumento en el valor absoluto de la pendiente al aumentar el caudal, y al alejarnos de la cara de inyección.

En la figura 3.12 se presentan los resultados de la tabla 3.4.

Caudal	Posición	pendiente (inversa)
$Q = 0,075\text{ml}/\text{min}$	<i>Cara 3</i>	$-0,0044 \pm 0,0001$
	<i>Cara 6</i>	$-0,0092 \pm 0,0008$
	<i>Cara 9</i>	$-0,017 \pm 0,001$
	<i>Cara 11</i>	$-0,018 \pm 0,003$
$Q = 0,15\text{ml}/\text{min}$	<i>Cara 3</i>	$-0,012 \pm 0,003$
	<i>Cara 6</i>	$-0,013 \pm 0,004$
	<i>Cara 9</i>	$-0,014 \pm 0,09$
$Q = 0,25\text{ml}/\text{min}$	<i>Cara 3</i>	$-0,005 \pm 0,001$
	<i>Cara 6</i>	$-0,010 \pm 0,002$
	<i>Cara 9</i>	$-0,020 \pm 0,005$
$Q = 0,375\text{ml}/\text{min}$	<i>Cara 3</i>	$-0,0082 \pm 0,0005$
	<i>Cara 6</i>	$-0,020 \pm 0,001$
	<i>Cara 9</i>	$-0,037 \pm 0,004$

Tabla 3.4: Resumen de las pendientes para las distintas experiencias del *tipo II*, etapa **inversa**.

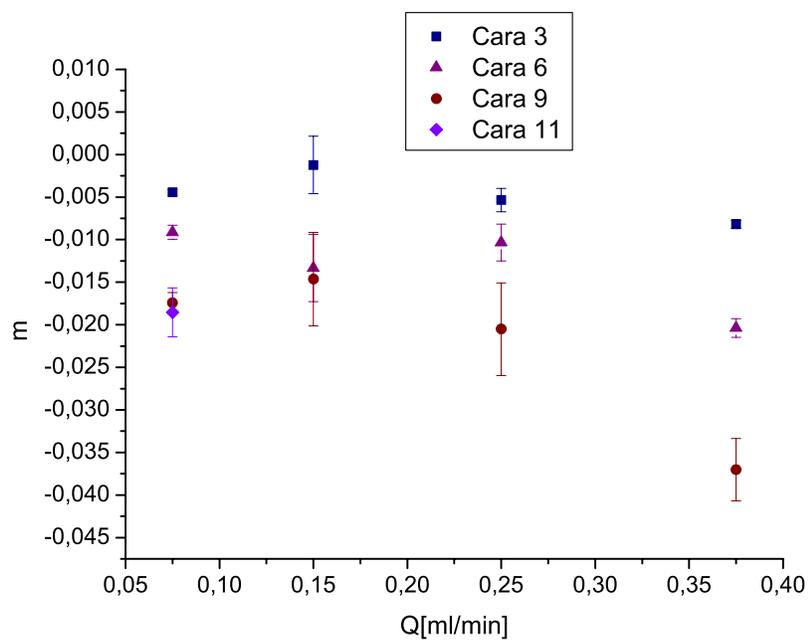


Figura 3.12: Experimento del *tipo II*, etapa **inversa**. Valores de las pendientes en función del caudal para las distintas caras.

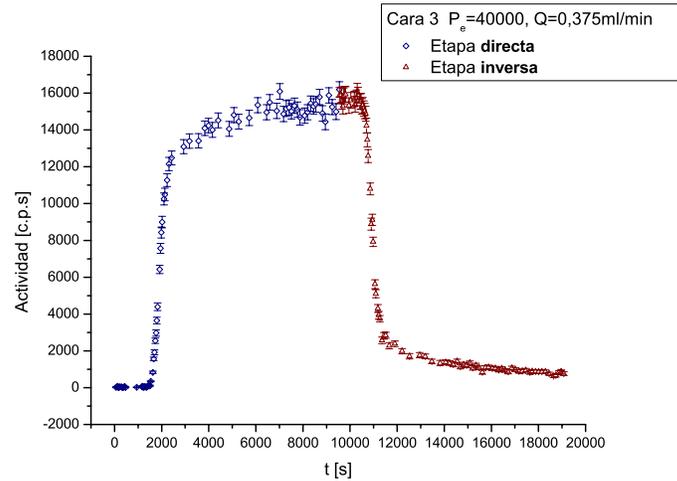


Figura 3.13: Perfiles de actividad para las etapas **directa** e **inversa**, en una experiencia del *tipo II* con un caudal de inyección $Q = 0,375 \text{ ml/min}$ y $P_e = 40000$ correspondientes a la cara 3.

3.4 Análisis del proceso de las etapas directa e inversa

En las figuras 3.13, 3.14 y 3.15 se muestran las secuencias de una etapa **directa** “seguida” de la correspondiente etapa **inversa** para un valor de $P_e = 40000$ en una experiencia del *tipo II* y para las 3 caras de medición. Puede observarse otra vez en dichas figuras que la pendiente asociada al proceso de retención es mayor que la correspondiente al proceso de liberación. Sin embargo, luego de haber inyectado la misma cantidad de volúmenes porales, para la etapa **inversa** no se llega a un valor nulo de actividad, sino que se sigue observando un valor residual. Pensamos que esto es debido a que, si el fenómeno de retención se debe a un proceso de adsorción o de entrapamiento, el tiempo necesario para la desorción y desentrapamiento es mayor que el necesario para producir la retención. Además, parte del polímero debe quedar retenido de manera irreversible.

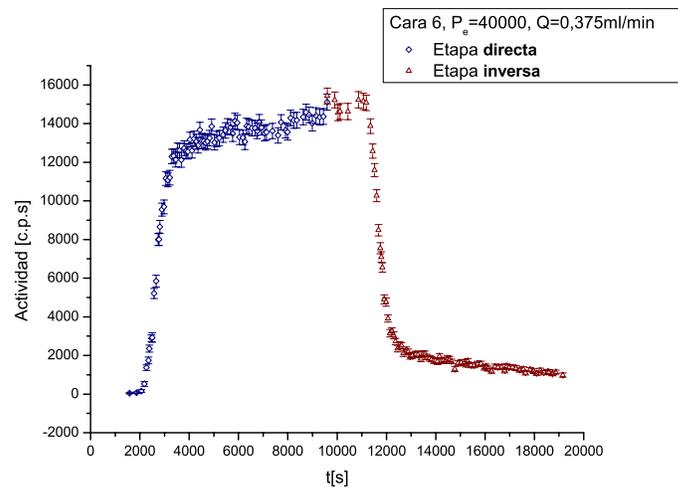


Figura 3.14: Perfiles de actividad para las etapas **directa** e **inversa**, en una experiencia del *tipo II* con un caudal de inyección $Q = 0,375\text{ml}/\text{min}$ y $P_e = 40000$ correspondientes a la cara 6.

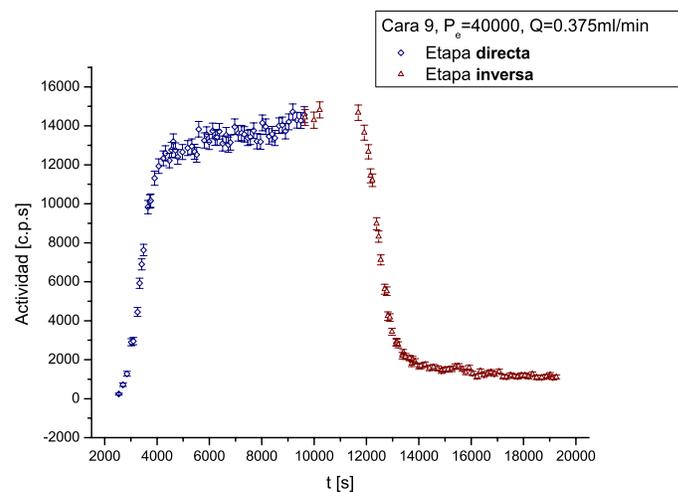


Figura 3.15: Perfiles de actividad para las etapas **directa** e **inversa**, en una experiencia del *tipo II* con un caudal de inyección $Q = 0,375\text{ml}/\text{min}$ y $P_e = 40000$ correspondientes a la cara 9.

Como se indicó en la sección 1.5, Sorbie *et al* [49] analizan el caso particular en el cual, para la ecuación (1.56), se tiene una isoterma de la forma $\Gamma(C) = \beta C$. Para esta isoterma la ecuación (1.56) tiene solución analítica para condiciones de contorno e iniciales adecuadas [46]. Los perfiles del effluente obtenidos en sus experimentos para la inyección de un tapón de polímero en distintas areniscas muestran un comportamiento equivalente al observado en la figura 3.13, aunque con una pendiente menos importante que la obtenida en nuestros experimentos, seguramente debido a las distintas condiciones experimentales.

3.5 Mecanismos de retención para moléculas semirígidas

Como se vió anteriormente (sección 2.3) en nuestro caso el polímero utilizado es semi-rígido. Esperamos entonces que a bajas velocidades o en el reposo, la cadena tenga la posibilidad de relajarse y formar estructuras del tipo *ovillo*, mientras que a altas velocidades las cadenas pueden alinearse rápidamente con el flujo.

De los mecanismos descritos en la sección 2.4 sólo algunos serán posibles dada las características de la macromolécula de scleroglucano, las del medio poroso utilizado y las del flujo. Recordemos que las experiencias descritas en este capítulo dan cuenta de la totalidad de los mecanismos presentes.

3.5.1 Isoterma de adsorción

Se realizaron en el Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos de la Facultad de Ingeniería (UBA) mediciones en *batch* para calcular la adsorción de las macromoléculas de scleroglucano en las condiciones de las experiencias descritas en la sección 3.3. Para ello se utilizaron microesferas de vidrio equivalentes a las utilizadas para la construcción del medio poroso, las cuales se colocaron en contenedores de plástico junto con dispersiones de concentraciones entre 0,003 % y 0,1 % de scleroglucano. Las microesferas se dejaron libres, permitiendo su movimiento, a fin de evitar cualquier otro tipo de retención que no fuese debida a la adsorción. Los contenedores de plástico, con las microesferas de vidrio y las soluciones, fueron colocados en un agitador rotatorio de velocidad constante (6rpm) y a temperatura controlada (figura 3.16). El estudio del comportamiento de estas dispersiones se llevó a cabo con el polímero marcado en frío, es decir, con I^{127} que posee características similares al I^{131} (Sección 2.8) pero no es material radiactivo.

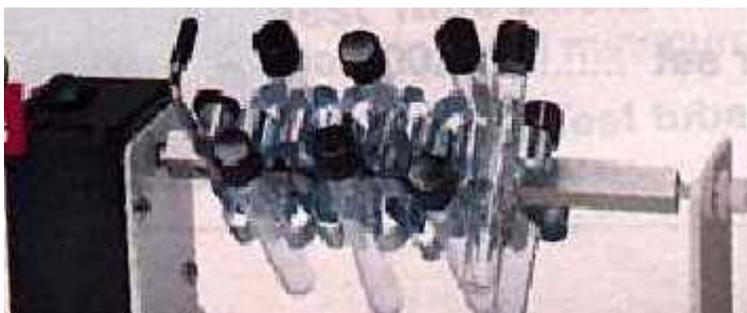


Figura 3.16: Agitador utilizado para las experiencias en *batch*.

Se considera que el valor de actividad medido a la entrada del lecho, luego de finalizada la experiencia, corresponde al valor de concentración si no hubiese acumulación de macromoléculas debido a los procesos de retención, *i.e* a 500ppm. Bajo condiciones similares a aquellas de los experimentos en medios porosos que consisten en lechos de esferas de vidrio con soluciones de 0,05% de scleroglucano (sección 3.3) la adsorción obtenida fue de $500\mu\text{g}$ de polímero por cm^3 de solución. Si consideramos que cada sección de medición (es decir la apertura del colimador que se encuentra delante del detector de rayos gamma) es de $0,5\text{ cm}$, eso corresponde a $(2,08 \pm 0,05)\text{cm}^3$ de volumen del lecho en dicha sección, de la cual un 34% corresponde a la solución. Por lo tanto se tiene $(0,71 \pm 0,04)\text{cm}^3$ de solución en el volumen donde se realiza la medición, es decir, en cada cara. Como la adsorción es de $500\mu\text{g}$ de polímero por cm^3 de solución en el medio poroso tengo un valor de adsorción de $(360 \pm 10)\mu\text{g}$ de polímero por cara. En la figura 3.17 se presentan los valores obtenidos de masa adsorbida de polímero en función de la concentración de scleroglucano en solución.

3.5.2 Retención mecánica e hidrodinámica

Una vez cuantificada la adsorción los mecanismos de retención que se observan en las experiencias serán debidas al resto de los fenómenos de retención. Haremos aquí un breve resumen de los mecanismos que consideramos que están presentes y que son predominantes en la retención de las macromoléculas al fluir en el lecho de esferas de vidrio.

Cuando las macromoléculas se encuentran en una configuración del tipo *ovillo*, presentan un mayor tamaño efectivo comparado con el su configuración alineada (sección 2.1.2).

En el caso del scleroglucano, como se indicó en la sección 2.3, tenemos una longitud de la cadena, L , del orden de los $1,9\ \mu\text{m}$ mientras que la longitud de

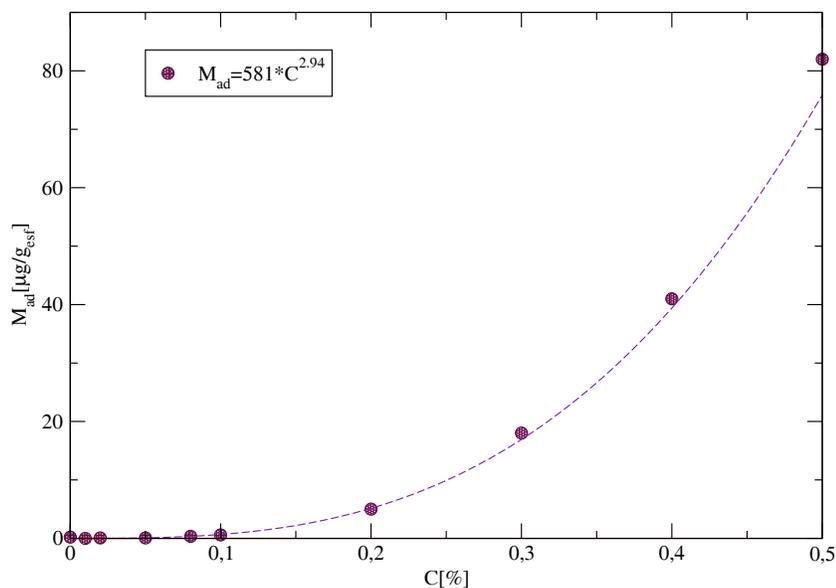


Figura 3.17: Curva de masa adsorbida en función de la concentración de sclero en solución, medida a una temperatura de 25°.

persistencia, q , es del orden de 180 nm . Es decir que para un modelo estático (sección 2.1) podríamos estimar el tamaño promedio de la cadena utilizando el modelo de Khun, obteniendo $R \approx 800 \text{ nm} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$. Dado que nos encontramos en el régimen diluido, consideramos que la aproximación de cadena gaussiana es aceptable.

Para el medio poroso descrito en la sección 3.2 el tamaño esperado del poro más grande será del orden del tamaño de grano, es decir $l \approx 1 \text{ mm}$. Sin embargo, dentro del medio poroso tridimensional se tendrán situaciones como las descritas en la figura 3.18, donde existen constricciones menores que este tamaño. Por ejemplo, para los valores de diámetro de grano utilizados, el radio r de este canal efectivo es:

$$r = \left(\frac{2\sqrt{3}}{3} - 1 \right) R_e \quad (3.4)$$

donde R_e es el radio de las esferas que componen el medio poroso, lo que da un $r \approx 0,15 \text{ mm}$, siendo éste el valor de radio “promedio” que encuentran las macromoléculas. Claramente pueden existir constricciones aún más estrechas

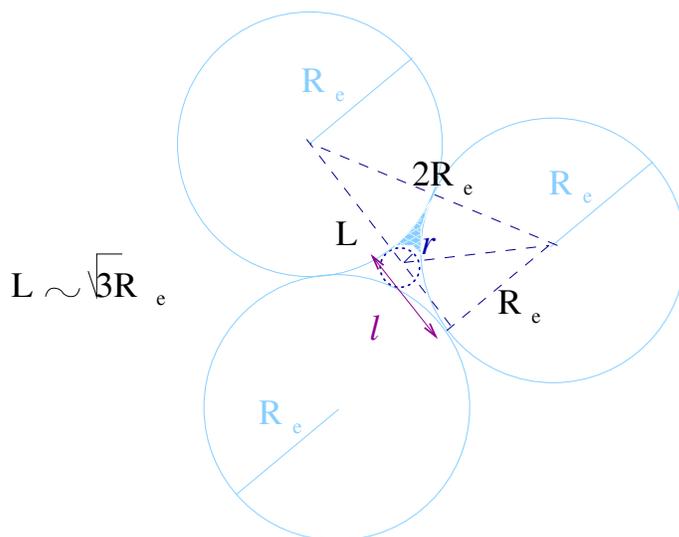


Figura 3.18: Corte en 2D de los tamaños de grano característicos y de las aperturas de los canales.

para el flujo, como lo es, por ejemplo, la zona sombreada, o aperturas más grandes, como el caso de la longitud l (figura 3.18). Por supuesto la figura 3.18 representa una idealización de las constricciones que las macromoléculas encuentran en su camino a lo largo del lecho.

En regiones donde el flujo es suficientemente bajo y las cadenas tengan una configuración de *ovillo*, éstas podrían quedar atrapadas en constricciones suficientemente pequeñas. Esta retención será irreversible si las macromoléculas se encuentran con constricciones menores que su tamaño efectivo R y no pueden difundir en la dirección contraria al flujo. Este caso podría ser contemplado por algunos de los mecanismos descritos en la sección 2.4.1, o por una combinación de ellos. Por ejemplo, para los mecanismos del tipo gradientes de concentración inducidos por convección, de taponamiento inducido por convección, entrapamiento estérico, transporte frenado estéricamente, volumen de exclusión convectiva o la compresión de macromoléculas (tabla 2.4.1). En el caso de que la macromolécula pudiese escapar difundiendo a una zona donde encuentra constricciones mayores que R , esta retención sería reversible.

Para caudales más elevados, las cadenas de polímero tenderán a alinearse con el flujo, resultándoles más fácil pasar por los poros de la matriz sólida ya que su tamaño efectivo se vería considerablemente reducido a un valor del orden de su diámetro: $\phi_{sc} = 2 \cdot 10^{-6} mm$, estando prácticamente estirada (recordar que $L_{sc} \approx 1,9 \mu m$). Sin embargo en este caso aún podemos

tener fenómenos de retención, los cuales serán reversibles, por ejemplo por la formación de puentes inducidos por deformación o por los gradientes de concentración provocados por entropía (sección 2.4). Además en un sistema poroso tridimensional, no todos los canales están alineados en la dirección del flujo. A velocidades altas, cuando las macromoléculas están estiradas, tardarán un tiempo mayor en relajar y cambiar su conformación ante cambios de dirección bruscos, lo que producirá una retención temporaria o reversible de las macromoléculas en el medio.

En cuanto a los procesos de retención responsables del aumento por encima del valor de saturación en las curvas de concentración, consideramos que, dado que las constricciones promedio que ven las macromoléculas son mayores que el tamaño de éstas en la configuración del tipo *ovillo*, la contribución de los mecanismos de retención irreversibles y relacionados con un atrapamiento debido al tamaño de la misma, es poco importante. Igualmente sucede con la contribución de la adsorción al proceso de retención total, lo que se deduce directamente del valor calculado para condiciones equivalentes a las existentes en nuestros experimentos. Sin embargo el aumento de la retención con el caudal lo podemos explicar si recordamos que, al tratarse de moléculas semi-rígidas, cuando éstas se encuentran con un cambio brusco en la dirección del flujo les resulta más difícil reacomodarse y cambiar la configuración, permaneciendo retenidas reversiblemente en estas zonas de estancamiento. Por otra parte hemos visto que existen distintos tipos de fenómenos que contribuyen a los procesos de retención que en el caso de tener la configuración *alineada* colaborarán con la retención.

El aumento en la tasa de retención cuando nos alejamos de la cara de inyección (tabla 3.2) podría interpretarse también si se tiene en cuenta el hecho de estar trabajando con moléculas semi-rígidas y con la imposibilidad de éstas de volver rápidamente a un estado del tipo *ovillo*. La capacidad de acumular estiramiento ha sido observada experimentalmente por otros autores [62] para moléculas flexibles, aunque no encontraron los mismos resultados para una molécula semi-rígida. Sin embargo creemos que para valores de velocidades de corte en el medio suficientemente altas, puede ocurrir un fenómeno equivalente: las macromoléculas, luego de sufrir un estiramiento al pasar por una constricción, no pueden volver a su configuración de reposo inmediatamente, y un nuevo aumento en el esfuerzo de corte producirá un estiramiento aún mayor. Si este fenómeno está presente en nuestro caso esperamos que se incremente, a medida que nos alejamos de la cara de inyección, la acumulación del estiramiento necesario para observar una mayor tasa de retención.

3.5.3 Resultados obtenidos para la retención

La cantidad de polímero retenida fue calculada para la etapa **directa** de las experiencias del *tipo II*

Para cuantificar la cantidad total de polímero retenida en cada experiencia se procedió de la siguiente manera:

Asumimos que el crecimiento observado en la concentración puede aproximarse de manera lineal y que la pendiente de la recta está asociada a los procesos de retención. Sabemos que, de no estar presentes estos procesos, el valor de concentración alcanzado por la curva gaussiana correspondería a la concentración de saturación. Por lo tanto, cualquier valor por encima de la saturación es debido a una acumulación de macromoléculas en el lecho. Tomamos entonces la diferencia entre el valor de actividad obtenido, para distintos volúmenes porales inyectados (tiempo adimensional), y el valor de concentración (una vez restada la función lineal asociada a la retención) y calculamos a cuantos gramos de polímero corresponde. Se toma como referencia para el valor de la concentración inyectada ($500ppm$) al valor de actividad obtenido a la entrada del lecho una vez finalizada la experiencia.

De acuerdo a los resultados obtenidos para la adsorción en las condiciones de las experiencias realizadas (sección 3.5.1), en todos los casos la cantidad adsorbida (por cara) resulta de $(360 \pm 10)\mu g$ de polímero. Es decir que la cantidad obtenida de la retención total menos el valor adsorbido nos dará el valor total de retención debida a procesos de entrapamiento mecánico e hidrodinámico. Los valores se detallan en la tabla 3.5, donde se han calculado como ejemplo para la cara 6.

Caudal	Etapa	VPI	M [mg]
$Q = 0,375ml/min$	Directa	3	14 ± 3
$Q = 0,375ml/min$	Directa	4	19 ± 5
$Q = 0,25ml/min$	Directa	3	7 ± 3
$Q = 0,25ml/min$	Directa	4	13 ± 4
$Q = 0,15ml/min$	Directa	3	4 ± 3
$Q = 0,15ml/min$	Directa	4	12 ± 6
$Q = 0,075ml/min$	Directa	3	5 ± 2
$Q = 0,075ml/min$	Directa	4	8 ± 2

Tabla 3.5: Cantidad de polímero (M) retenido en forma mecánica, para las distintas experiencias del *tipo II*, y para la etapa **directa**.

De los valores presentados en la tabla 3.5 se observa un aumento en la

cantidad retenida al aumentar el caudal de inyección, y que estos valores son mucho más importantes que los valores adsorbidos ($360\mu g$). Claramente la contribución principal al proceso de retención presente en las experiencias realizadas, para todos los caudales estudiados, corresponde a procesos de retención mecánica e hidrodinámica.

Según nuestro conocimiento, es la primera vez que se obtiene un resultado cuantitativo del polímero retenido por mecanismos hidrodinámicos puros.

3.6 Análisis de los coeficientes de dispersión

En las tablas 3.6 y 3.7, para la etapa **directa** y la etapa **inversa**, respectivamente, se muestran los parámetros obtenidos a partir de los ajustes de las curvas experimentales en las distintas experiencias realizadas. Los ajustes se realizan para cada cara y luego se obtienen los valores promediando sobre las mismas.

Q [cm^3/min]	U_{prom} [cm/s]	$P_{e_{prom}}$	$D_{as_{prom}}$ [cm^2/s]	$l_{d_{prom}}$ [cm]
0,375	$395 \cdot 10^{-5} \pm 7 \cdot 10^{-5}$	39000 ± 5000	$0,00045 \pm 0,00002$	$0,107 \pm 0,008$
0,25	$22 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	22000 ± 4000	$0,00020 \pm 0,00001$	$0,09 \pm 0,01$
0,15	$19 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	19000 ± 5000	$0,00038 \pm 0,00002$	$0,19 \pm 0,02$
0,075	$77 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	7700 ± 900	$0,00023 \pm 0,00001$	$0,30 \pm 0,02$

Tabla 3.6: Valores de los parámetros obtenidos a partir de los ajustes (etapa **directa**).

Q [cm^3/min]	U_{prom} [cm/s]	$P_{e_{prom}}$	$D_{as_{prom}}$ [cm^2/s]	$l_{d_{prom}}$ [cm]
0,375	$41 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	41000 ± 5000	$0,00063 \pm 0,00003$	$0,148 \pm 0,008$
0,25	$255 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	25000 ± 3000	$0,00042 \pm 0,00002$	$0,16 \pm 0,01$
0,15	$156 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	17000 ± 2000	$0,00023 \pm 0,00001$	$0,146 \pm 0,009$
0,075	$771 \cdot 10^{-6} \pm 6 \cdot 10^{-6}$	7700 ± 800	$0,000017 \pm 0,000008$	$0,22 \pm 0,01$

Tabla 3.7: Valores de los parámetros obtenidos a partir de los ajustes (etapa **inversa**).

La velocidad media U se obtiene a partir de la pendiente de la recta en la que se grafica la posición (de cada cara) en función del tiempo de tránsito

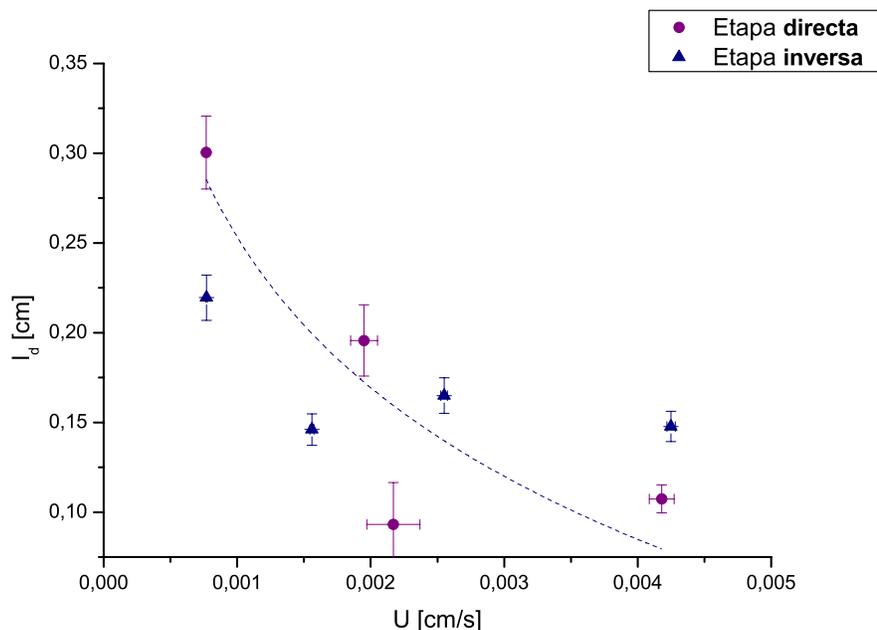


Figura 3.19: Dispersividad $l_d = D_{||}/U$ en función de la velocidad media U para distintos experimentos. Los valores fueron calculados una vez sustraída la parte asociada a la retención. La tendencia muestra una disminución del proceso de retención con el aumento de la velocidad.

medio T_o . Este último se obtiene de los ajustes de los perfiles de concentración (una vez restada o sumada la contribución debida a los procesos de retención o desacumulación de macromoléculas, respectivamente) con la solución del modelo capacitivo (sección 1.3.6). A partir del ajuste anterior y utilizando la ecuación (1.41) se obtiene el coeficiente de dispersión asintótico D_{as} para cada cara, obteniendo un valor promedio para el coeficiente. Finalmente, con ambos parámetros (U y D_{as}) se calcula el valor de la dispersividad promedio para el medio, y para cada experiencia.

Con los resultados obtenidos en las experiencias arriba descritas, vamos a estudiar la variación de la dispersividad, l_d (definida en la sección 1.3.5) en función de la velocidad media del frente U (recordemos que el valor de l_d se obtiene una vez restada la contribución de la retención).

En la figura 3.19 presentamos la dispersividad $l_d = D/U$ en función de la velocidad del frente U . Se utilizó la velocidad U como variable independiente, ya que usar el número de P_e involucra la introducción de una longitud ca-

racterística que consideramos variable debido a los procesos de retención que estamos estudiando. Estas experiencias fueron realizadas en la zona donde la dispersión geométrica es dominante, esto es, donde $D \sim U$ (sección 3.1.1) por lo tanto esperaríamos que resultasen constantes los valores de dispersividad, l_d , en todo el rango de velocidades estudiado. Sin embargo se observa claramente de la figura 3.19 una disminución de la dispersividad (esto es de la longitud de correlación) con el aumento del caudal de inyección. Por lo tanto podemos concluir que disminuyen los tamaños de los caminos a través de los cuales pueden fluir las macromoléculas de polímero y esto sólo puede ser debido a los procesos de retención analizado en este capítulo.

La obtención de valores de dispersividad que disminuyen al aumentar el caudal, lo interpretamos como una prueba más de los procesos de acumulación presentes, que, como se discutió anteriormente, son más importantes a mayor caudal para el tipo de macromoléculas utilizadas. Por lo tanto, un proceso de retención mayor cambia el camino por el que efectivamente pueden fluir las macromoléculas, reduciendo entonces el valor de la dispersividad que se interpreta como la longitud de decorrelación del campo de velocidades.

En un trabajo previo [78] otros autores modelaron un medio poroso mediante una red cuadrada en la que cada unión se representa mediante un tubo de longitud constante. Ellos estudiaron numéricamente el coeficiente de dispersión aparente efectivo debido a los efectos combinados de la difusión molecular y la convección. En sus simulaciones realizan dos tipos de experimentos numéricos: el primero dejando fijo el tamaño de las moléculas y variando el tamaño medio del poro, y el segundo fijando el tamaño medio del poro y variando el tamaño de las moléculas. Definiendo λ como la relación entre el tamaño de las moléculas respecto del radio medio del poro, observan una disminución del coeficiente de dispersión aparente efectivo normalizado por el coeficiente de dispersión efectivo de las partículas al aumentar el valor de λ . Estos resultados coinciden con los obtenidos en esta Tesis pues cada valor corresponde a una velocidad fija, y aumentar λ es equivalente a que se reduzca el tamaño medio de los poros, lo que en nuestro caso es debido a los mecanismos de retención presentes.

En la figura 3.20 se presentan los valores obtenidos de dispersividad adimensionalizada en función la P_e para ambos tipos de trazadores y para el experimento *II* (representados mediante cuadrados y círculos). Los valores correspondientes al trazador radiactivo se encuentran por debajo del valor esperado, que como explicamos anteriormente, son debidos a los procesos de retención en el lecho. Los valores de conductividad, en cambio, están por encima de la curva, tanto más alejados cuanto mayor es el caudal. Esto

está asociado a la existencia de heterogeneidades [79] en el medio, las cuales se deben, justamente, a las diferencias en el medio producto de la retención de macromoléculas en el mismo. Es consistente, entonces, que se alejen también estos valores de la curva teórica, con la tendencia mostrada en la figura 3.19.

También se presentan en dicha figura los valores obtenidos para los experimentos del tipo *I* y *III* (mediante triángulos y rombos, respectivamente). Como se observa, el trazador radiactivo en el experimento del tipo *I* se comporta como un trazador libre y su valor coincide con el correspondiente al trazador iónico. En el caso del experimento del tipo *II* y *III*, ambos coeficientes, correspondientes al trazador radiactivo se encuentran por debajo de la curva de Saffman, y el correspondiente al tipo *III* es menor. Esto, como se indicó, puede deberse a la diferencia de viscosidades entre los fluidos desplazado e inyectado. También puede deberse a las modificaciones sufridas en el medio debido a los procesos de concentración, los que son diferentes en ambos casos.

Experimento tipo II

Experiencias de conductividad

Etapa directa	Etapa inversa
■ q = 0,375 ml/min	■ q = 0,375 ml/min
■ q = 0,150 ml/min	■ q = 0,150 ml/min
■ q = 0,250 ml/min	■ q = 0,250 ml/min
■ q = 0,075 ml/min	■ q = 0,075 ml/min

Experiencias de actividad

Etapa directa	Etapa inversa
⊙ q = 0,375 ml/min	⊙ q = 0,375 ml/min
⊙ q = 0,150 ml/min	⊙ q = 0,150 ml/min
⊙ q = 0,250 ml/min	⊙ q = 0,250 ml/min
⊙ q = 0,075 ml/min	⊙ q = 0,075 ml/min

Experimento tipo I

▲ Conductividad

▲ Actividad

Experimento tipo III

◆ Actividad

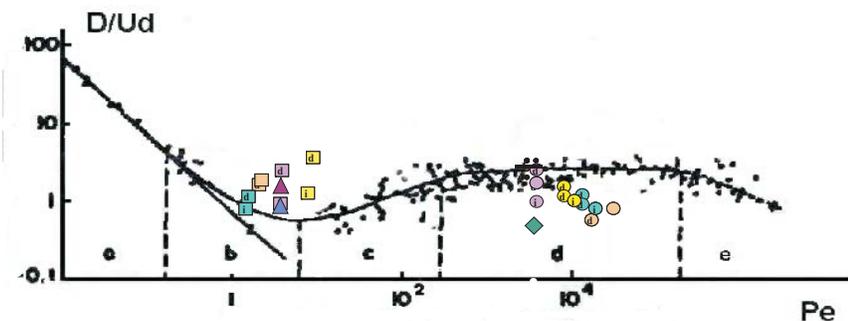


Figura 3.20: Dispersividad en función de Pe para las experiencias del tipo *II*, para ambos tipos de trazadores: iónico y radiactivo.

3.7 Medio poroso de doble porosidad

En esta serie de experiencias se utilizó un medio poroso no consolidado de granos porosos fabricado por C. Gauthier en LCPC, Marne la Vallée, Francia. Los granos de este medio están formados a partir de placas de esferas de vidrio sinterizadas, las cuales se obtienen calentando un empaquetamiento cilíndrico de esferas de vidrio (de diámetro $d_b = (110 \pm 10)\mu m$) a una temperatura entre 600 y 650 °C. Estas placas luego son partidas y tamizadas a través de un conjunto de mallas de granos decrecientes, para obtener un diámetro de grano constante ($d_g = (500 \pm 100)\mu m$) uniforme (figura 3.21). Los granos están colocados en un cilindro de acrílico transparente, que se coloca en posición vertical, de 24mm de diámetro interno y una longitud de 86mm equipado en cada extremo con inyectores de bajo volumen. La porosidad de este medio es de $\phi_{ext} = 37\%$ (porosidad externa) y de $\phi_{int} = 30\%$ (porosidad interna).

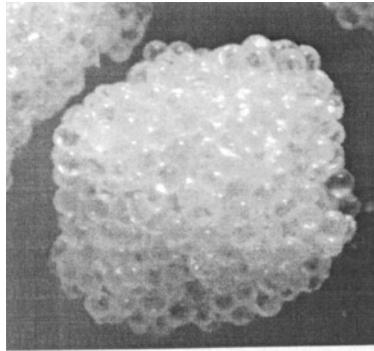


Figura 3.21: Granos porosos utilizados en el medio de doble porosidad.

Las experiencias realizadas corresponden a aquellas del *tipo II* descritas en la sección 3.3, y también en este caso se realizaron las etapas **directa** e **inversa**. En estas experiencias se tomaron los datos de actividad correspondientes a las caras 3, 5 y 7.

En la figura 3.22 se presentan los valores de actividad en función del tiempo, etapa **directa**, para una caudal $Q = 0,75ml/min$. Se observa también en este caso que las curvas presentan una zona de crecimiento lineal en vez de alcanzar un valor de saturación.

En la figura 3.23 se presenta, para el mismo caudal que la figura 3.22, para la correspondiente etapa **inversa**.

En la figura 3.24 y en la figura 3.25 se presenta una etapa **directa** y una etapa **inversa**, respectivamente para un $Q = 0,15ml/min$.

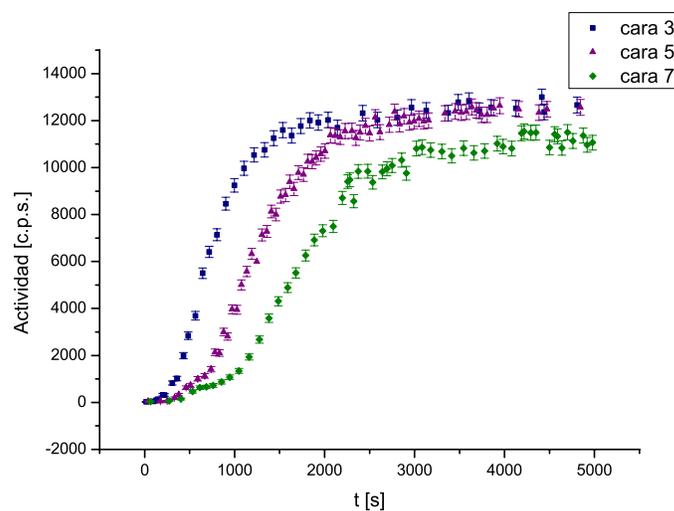


Figura 3.22: Actividad en función del tiempo, para las caras 3, 5 y 7 para una etapa **directa** y $Q = 0,75 \text{ ml/min}$.

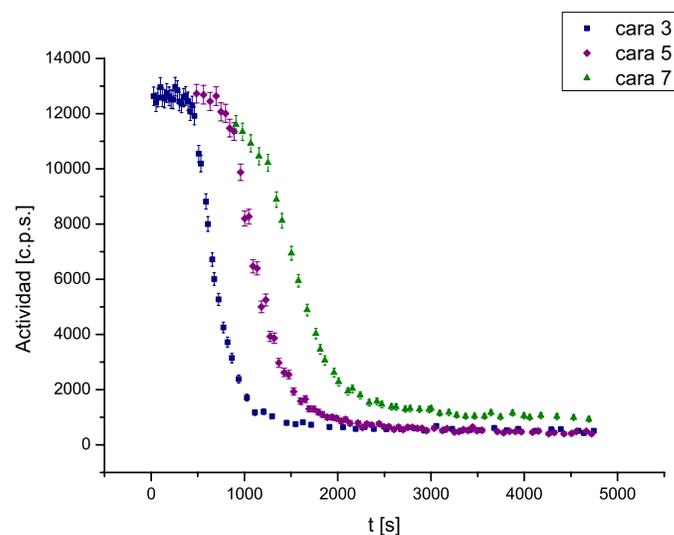


Figura 3.23: Actividad en función del tiempo, para las caras 3, 5 y 7 para una etapa **inversa** y $Q = 0,75 \text{ ml/min}$.

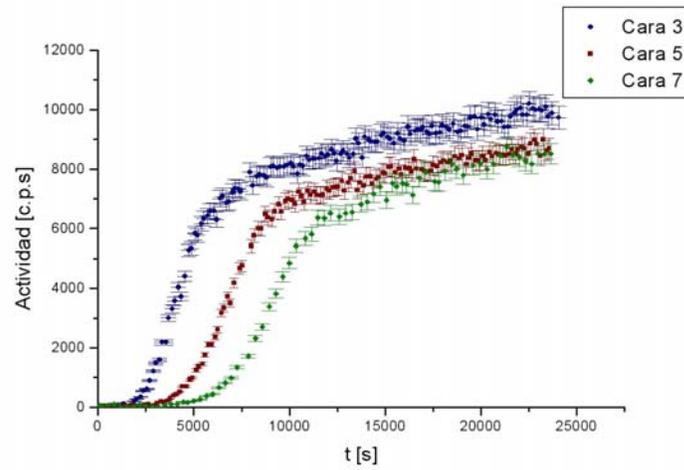


Figura 3.24: Actividad en función del tiempo, para las caras 3, 5 y 7 para una etapa **directa** y $Q = 0,15\text{ml}/\text{min}$ [80].

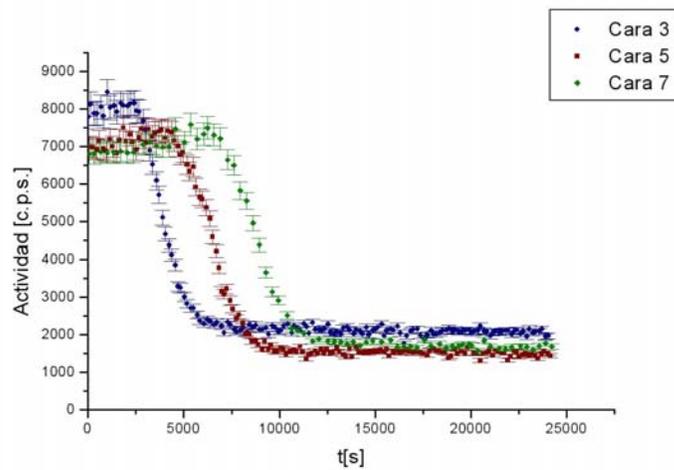


Figura 3.25: Actividad en función del tiempo, para los mismos valores que en la figura 3.24 pero para la etapa **inversa** [80].

De las figuras 3.22 y 3.24 se observa claramente que en el caso de doble porosidad se obtiene una pendiente considerablemente más importante a menor caudal. Lo mismo se observa en las figuras 3.23 y 3.25 para el valor absoluto de las pendientes asociadas a la desacumulación de macromoléculas. Se obtuvieron en este caso los siguientes valores para las pendientes:

Caudal	Posición	pendiente (directa)	pendiente (inversa)
$Q = 0,75ml/min$	<i>Cara 3</i>	$0,019 \pm 0,005$	$-0,0030 \pm 0,0001$
	<i>Cara 5</i>	$0,04 \pm 0,01$	$-0,009 \pm 0,001$
	<i>Cara 7</i>	$0,063 \pm 0,002$	$-0,021 \pm 0,005$
$Q = 0,15ml/min$	<i>Cara 3</i>	$0,05 \pm 0,001$	$-0,0047 \pm 0,0008$
	<i>Cara 5</i>	$0,074 \pm 0,002$	$-0,008 \pm 0,003$
	<i>Cara 7</i>	$0,12 \pm 0,01$	$-0,014 \pm 0,004$

Tabla 3.8: Resumen de las pendientes para las experiencias realizadas en medios de doble porosidad (etapa **directa**).

En la tabla 3.9 se presentan los valores de los coeficientes de dispersión obtenidos en las experiencias de doble porosidad

Caudal	Posición	$D_{ }[cm^2/s]$ (directa)	$D_{ }[cm^2/s]$ (inversa)
$Q = 0,75ml/min$	<i>Cara 3</i>	$(1,9 \pm 0,5)10^{-3}$	$(6,93 \pm 0,4)10^{-4}$
$Q = 0,15ml/min$	<i>Cara 3</i>	$(2 \pm 0,7)10^{-4}$	$(9,28 \pm 0,6)10^{-5}$

Tabla 3.9: Resumen de las pendientes para las experiencias realizadas en medios de doble porosidad (etapa **directa**).

En la figura 3.26 se presentan los resultados obtenidos, tanto para el trazador salino utilizado como para el trazador radiactivo. Como puede observarse, en este caso los valores de dispersividad para ambos trazadores se encuentran por encima de la curva de Saffman, ya que en medios de doble porosidad la presencia de heterogeneidades es la principal fuente de dispersión [80], [69].

Actividad		Conductividad
<u>Etapa directa</u>	<u>Etapa inversa</u>	
◆ Q=0.75ml/min	◆ Q=0.75ml/min	● Q=0.75ml/min
■ Q=0.15ml/min	■ Q=0.15ml/min	● Q=0.15ml/min

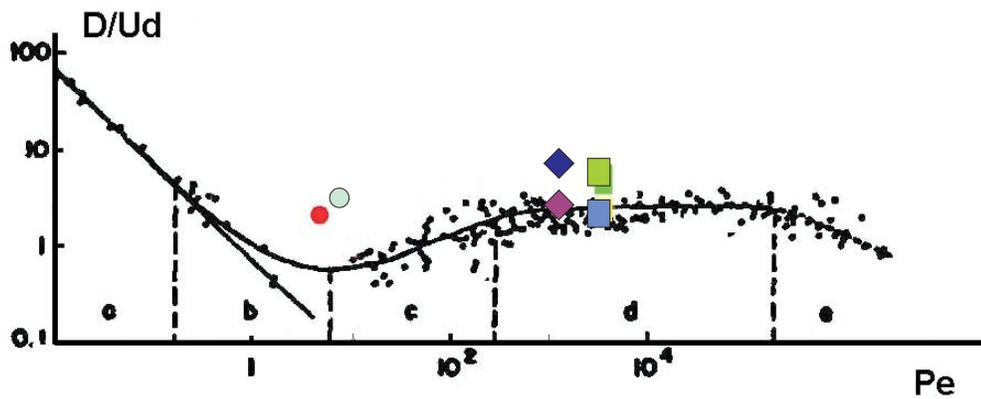


Figura 3.26: Dispersividad en función de P_e para las experiencias del tipo II, para ambos tipos de trazadores: iónico y radiactivo.

3.8 Conclusiones

Con respecto a las experiencias correspondientes al medio de simple porosidad:

Cuando analizamos los *Experiencias* del tipo *I*, obtenemos valores de los coeficientes de dispersión por encima de los esperados, correspondientes a la curva de Saffman (sección 3.1.1), lo que representa una dispersión mayor que en el caso ideal homogéneo e indica la presencia de heterogeneidades [79].

La tasa a la cual se retienen las macromoléculas se mantienen constante en cada cara (como se deduce de los valores de las pendientes correspondientes), a las caras posteriores llega una menor cantidad de concentración de polímero marcado.

Para la etapa **directa**, el aumento de la pendiente cuando nos alejamos de la cara de inyección podría interpretarse si consideramos que las macromoléculas poseen la capacidad de acumular estiramiento a medida que penetran en el lecho, lo que permitiría observar una mayor tasa de retención a medida que nos alejamos de la cara de inyección.

La disminución del valor del coeficiente de dispersión podría explicarse si consideramos el medio que efectivamente observa el trazador cuando debe desplazar un fluido newtoniano (agua, experimento *III*) o un fluido no-Newtoniano (scleroglucano, experimento *II*), o por el contraste de viscosidades.

Hemos verificado que los caminos recorridos por las macromoléculas de polímero y los iones libres, son distintos [80].

Con respecto a la etapa **inversa** se han observado también con claridad los procesos de desacumulación de las macromoléculas. El hecho de obtener menores pendientes en esta etapa muestra que parte de los procesos de retención son irreversibles y están presentes en todas las experiencias y que el proceso de retención es más rápido que el de desacumulación [81]. La variación de las pendientes con un aumento del caudal y su aumento en valor absoluto al alejarnos de la cara de inyección puede interpretarse, al igual que antes, como la imposibilidad de las macromoléculas semi-rígidas de recuperar una configuración del tipo *ovillo* rápidamente.

La disminución en el valor de dispersividad al aumentar el caudal de inyección indica una disminución de los tamaños de los caminos a través de los

cuales pueden fluir las macromoléculas y este resultado es consistente con el aumento de la retención de macromoléculas al aumentar el caudal.

Los resultados obtenidos permiten inferir el comportamiento a nivel microscópico de las macromoléculas semi-rígidas en flujo, el cual se ve influenciado por las características del flujo, de las macromoléculas y la geometrías del medio.

Con respecto a las experiencias realizadas en el medio de doble porosidad:

En este caso se observa un cambio con respecto a las experiencias realizadas en el medio de simple porosidad: en este caso los procesos de retención son más importantes al disminuir el caudal de inyección. Sin embargo en estos medios tenemos una característica especial: el proceso de transporte dentro de los granos se produce por difusión, por lo tanto es relevante a tiempos más largos (o sea para caudales más lentos). Debido a la dimensión de los espacios en el interior de los granos, si la macromolécula entra en ellos, será más importante la contribución a la retención en el interior que en el exterior de los granos.

Dado que las macromoléculas son polidispersas, las macromoléculas más chicas tienen una mayor probabilidad de quedar retenidas en los microporos interiores a los granos, mientras que las más grandes siguen desplazándose, siendo el interior de los granos un volumen poral inaccesible.

Capítulo 4

Influencia de la reología del fluido sobre la dispersión hidrodinámica: medio poroso 2D

4.1 Introducción

Es de nuestro interés utilizar herramientas que permiten analizar la estructura geométrica de los medios porosos. Uno de los métodos no destructivos que se utiliza para estudiar la organización del espacio poral en los medios porosos consiste en analizar las curvas de dispersión de los tiempos de arribo de un trazador a la salida de un medio poroso. La utilización de un fluido que contiene una pequeña proporción de polímero permite, sin modificar el coeficiente de difusión molecular, cambiar el campo de velocidades durante el desplazamiento. En estas experiencias se realiza el desplazamiento de una solución por otra de la misma reología, siendo la única diferencia, la presencia en una de ellas de un trazador libre (colorante “*water blue*”).

En este capítulo se utiliza un medio poroso modelo que posee una geometría conocida (canales de ancho variable repartidos en una red cuadrada). Se estudia, para distintos fluidos, la curva de dispersión macroscópica obtenida durante todo el proceso de desplazamiento del fluido (con trazador) en el medio. Una mezcla de agua y de glycerol sirve como referencia y nos interesa en particular la manera en la que la reología de los fluidos involucrados modifica la dispersión del trazador en el medio.

La dispersión macroscópica observada es el resultado de los mecanismos de mezcla que tienen lugar a pequeña escala (microscópica) los cuales se acumulan y combinan entre sí. En la sección 4.2 se detalla, nuevamente, algunos

de estos mecanismos que nos interesan remarcar y que fueron analizados en el capítulo 1. Luego, en las secciones 4.5 y 4.7, se analizan los resultados obtenidos para las distintas soluciones.

4.2 Mecanismos de dispersión en una red cuadrada 2D

En este punto analizamos la influencia de la geometría del medio poroso utilizado (que se describirá en la sección 4.3) para distintos regímenes de velocidad.

A velocidades débiles, como se discutió previamente en la sección 1.3.1 la dispersión está dominada por la difusión molecular y la estructura del medio sólo entra en juego a través de la tortuosidad (ecuación 1.14).

Si la decorrelación de velocidades se debe a la geometría del medio, entonces la velocidad varía en módulo y dirección, empezando a tener importancia el efecto de los canales transversales. La decorrelación tiene lugar sobre una longitud fija, y si este proceso se repite de manera aleatoria, tendrá un efecto en el coeficiente de dispersión de la forma:

$$\frac{D}{D_m} = \alpha_{geom} P_e \quad (4.1)$$

donde α_{geom} es una constante.

Como ejemplo podemos nombrar el cambio de velocidades a lo largo de la dirección de desplazamiento, provocada por la variación en el tamaño de los canales. Pensemos ahora en las diferencias geométricas que pueden existir entre dos canales adyacentes en el caso de la red cuadrada, debido a diferencias en la dimensión de sus canales. Este hecho, como se señaló anteriormente, agregará una componente geométrica al fenómeno de dispersión. En el caso particular del micromodelo puede visualizarse este efecto en la figura 4.1. La relación entre las velocidades de dos canales de ancho diferente puede expresarse, en el caso en el que el gradiente de presión longitudinal es el mismo de un canal al otro, mediante la relación (ver ecuación (2.12)):

$$\frac{U_1}{U_2} = \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^\beta \quad (4.2)$$

donde el exponente β depende del exponente reológico n a través de la expresión:

$$\beta = \frac{2-n}{1-n} \left\{ \begin{array}{l} \beta(500ppm) = 4,03 \\ \beta(750ppm) = 4,7 \\ \beta(1000ppm) = 5,5 \end{array} \right\} \quad (4.3)$$

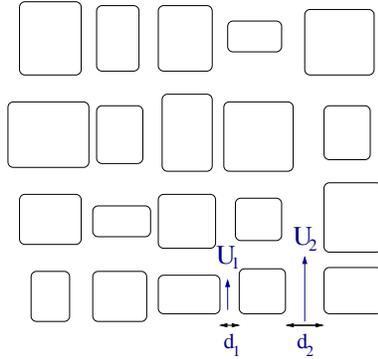


Figura 4.1: Influencia de la geometría del medio en la distribución de velocidades.

Estos cambios en la velocidad media dentro de un canal y el desorden debido a los distintos anchos de canales, generan una distorsión del frente y una componente de la dispersión que depende de la distancia y el camino recorrido por el trazador y de las características reológicas de la solución, siendo en este caso más importantes al aumentar el carácter no-Newtoniano de la solución (es decir al aumentar el exponente n).

Si la decorrelación del campo de velocidades está dada por el tiempo necesario para pasar de una línea de corriente de baja velocidad a una línea de corriente de velocidad más alta, entonces la longitud sobre la cual tendrá lugar esta decorrelación es $l_c = U\tau_{dif}$, donde U es la diferencia de velocidades y τ_{dif} es el tiempo para difundir sobre el ancho de un canal (recordemos que $\tau_{dif} = R^2/2D_m$). La repetición aleatoria de este movimiento producirá un fenómeno dispersivo caracterizado por:

$$D = \frac{U^2\tau_{dif}}{2D_m} = \alpha_{Taylor}P_e^2 \quad (4.4)$$

donde α_{Taylor} es una constante, con unidades adecuadas, D , U , τ_{dif} , D_m y P_e el coeficiente de dispersión, la velocidad, el tiempo difusivo, el coeficiente de difusión molecular y el número de Péclet respectivamente, como se definió anteriormente.

Como ejemplo podemos recordar el caso del tubo capilar, descrito en la sección 1.3.3. El análisis en este caso nos permitirá mostrar la influencia de la reología en la constante α_{Taylor} que se indica en la ecuación (4.4).

En el caso de las soluciones poliméricas (capítulo 2) el cambio en el perfil de velocidades debido al carácter reofluidizante de las mismas (sección 2.6), influye en el coeficiente de dispersión, ya que la forma del perfil de velocidades deja de ser parabólico, aplanándose en el eje del tubo (figura 4.2) y con gradientes de velocidad mayores en las paredes. Estas distorsiones del perfil aumentan con el aumento del carácter reofluidizante de la solución, es decir, con la concentración de la solución polimérica. Como consecuencia de ello, el proceso de dispersión total se verá disminuido: por un lado, se reduce la dispersión convectiva en la parte central, y por el otro, se reduce el tiempo de difusión a través de los gradientes de velocidad altos cerca de la pared [82]. Para el caso de un fluido reofluidizante con exponente característico n (ecuación (2.10)) como se definió en la sección 2.6 el caudal vendrá dado por:

$$Q = \frac{(n+1)\pi R^3}{3n+2} \left(\frac{R\Delta P}{2Lb} \right)^{\frac{1}{n+1}} \quad (4.5)$$

La ecuación (4.4) se escribe en el caso de las soluciones poliméricas:

$$D_{Taylor} = \alpha(n)_{Taylor} P_e^2 = \frac{R^2 U^2}{2D_m} \frac{(n+1)^2}{(4+3n)(5n+6)} \quad (4.6)$$

donde la función $\alpha(n)_{Taylor}$ disminuye al aumentar el valor del exponente reológico n . Por lo tanto al aumentar el carácter reofluidizante de la solución utilizada, esperamos que disminuya la contribución al fenómeno de dispersión total, debido a la componente de Taylor.

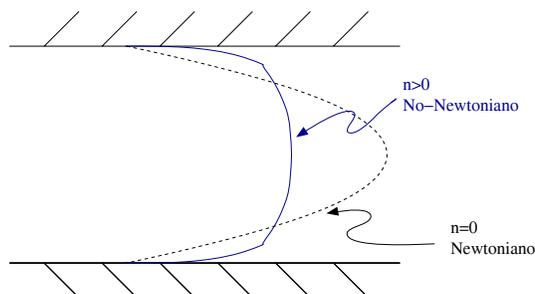


Figura 4.2: Influencia de la reología sobre el perfil de velocidades en un tubo capilar.

Teniendo en cuenta la contribución de los mecanismos descritos anteriormente, usaremos como hipótesis de trabajo que se puede escribir una relación para el coeficiente en función del P_e , donde hemos sumado cada efecto como si fueran independientes (es sólo una hipótesis considerar al coeficiente de dispersión global como la suma de cada una de las contribuciones):

$$D_{\parallel} = \frac{D_m}{T} + \alpha_{geom} P_e + \alpha(n)_{Taylor} P_e^2 \quad (4.7)$$

donde el primer término, que tiene sólo en cuenta la difusión molecular, es despreciable frente a los otros en la mayoría de los casos, en particular en nuestras experiencias. Esta expresión será tomada como base para la comparación de los resultados experimentales a fin de identificar las distintas contribuciones al fenómeno dispersivo global.

De esta manera, y si consideramos sólo la dependencia con la velocidad de los fenómenos que contribuyen a la dispersión olvidando momentáneamente el efecto de la reología, esperamos una mayor contribución de la dispersión geométrica a velocidades intermedias, y una contribución que proviene esencialmente de la dispersión de Taylor para velocidades más altas.

Por otro lado y debido al carácter no-Newtoniano de las soluciones utilizadas, y teniendo en cuenta las ecuaciones (4.2) y (4.6), la contribución debida a la dispersión de Taylor será menor cuanto más grande sea el exponente n , mientras que la contribución debida a la dispersión geométrica aumentará con este último.

4.3 Dispositivo experimental

4.3.1 Características del micromodelo

El micromodelo utilizado fue realizado en Toulouse por C. Zarcone y R. Lenormand (1985), y consiste en una red cuadrículada ($153mm \times 140mm$) de canales con un volumen interno de $6090mm^3$. Para su fabricación expusieron una placa de Dycril a rayos ultravioletas bajo un negativo de muy alto contraste que representa el objeto a grabar. Luego realizaron la disolución del dycril protegido por la parte oscura, para obtener la matriz grabada. Imprimieron luego esta matriz sobre una resina elastómera, a partir de la cual obtuvieron una réplica transparente de la matriz de dycril mediante la inclusión de un material plástico colado en el molde de resina. Finalmente obtuvieron el micromodelo mediante colada. La parafina que llena los canales fue diluida mediante iluminación del micromodelo y luego procedieron a la limpieza de los mismos. El error producido durante el proceso de fabricación

(comparación entre el negativo original y el micromodelo realizado), no sobrepasa los $10\mu m$ [83].

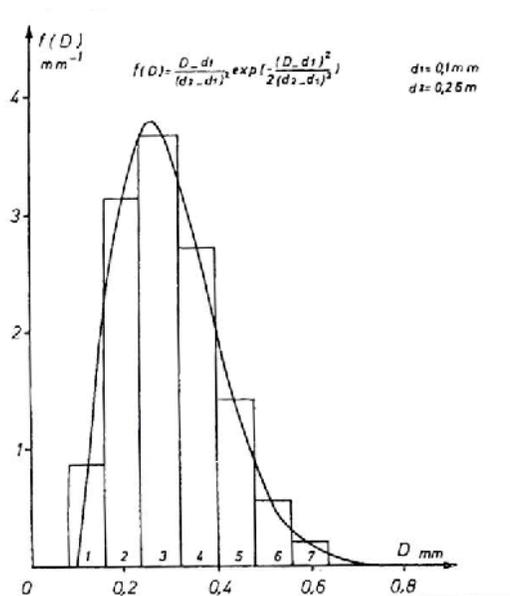


Figura 4.3: Distribución del ancho de canales impuesta en el micromodelo. Según [83].

La disposición de los canales y su diámetro son aleatorios (longitud $1mm$, profundidad $0,5mm$, ancho entre $0,2mm$ y $0,8mm$). El espesor puede tomar 7 valores distintos, los cuales siguen una ley de Rayleigh representada en la figura 4.8 y dada por la siguiente expresión:

$$f(D) = \frac{D - d_1}{d_2 - d_1} e^{-\frac{(D - d_1)^2}{(d_2 - d_1)^2}} \quad (4.8)$$

donde $d_1 = 0,1mm$ y $d_2 = 0,26mm$. El micromodelo se coloca de forma vertical y es iluminado uniformemente, mediante una fuente controlada de luz, desde su parte posterior (figura 4.4). Una cámara de alta resolución ($12bits$, $1300 \times 1030 pixels$) se coloca delante del micromodelo y es utilizada para adquirir imágenes, las que son capturadas a intervalos regulares (la longitud de dichos intervalos se especifica en el programa de captura), y luego almacenadas en una computadora.

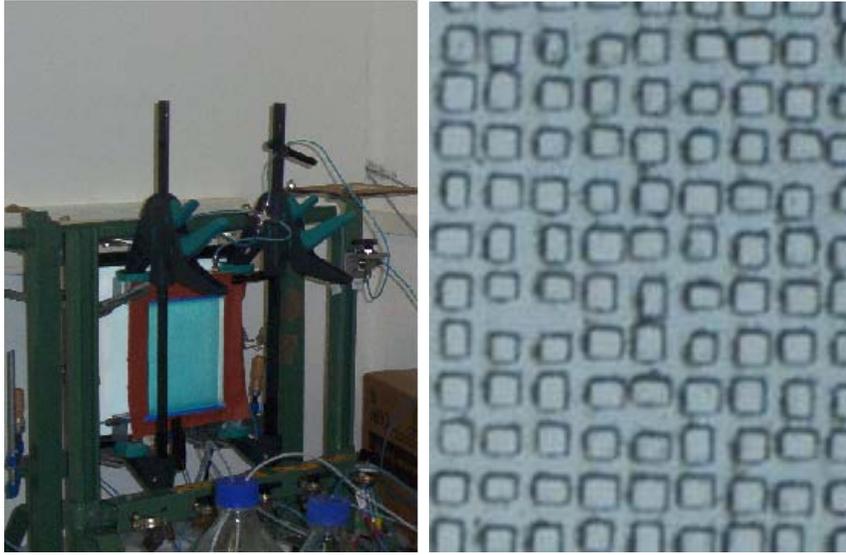


Figura 4.4: Vista del micromodelo y detalle del mismo.

4.3.2 Preparación del micromodelo

Previamente a la realización de las experiencias y antes de saturar el micromodelo con distintos tipos de soluciones, éste se limpia con agua ultra-pura, se seca con N_2 y luego se satura con CO_2 . El uso del CO_2 es debido a su fácil disolución con el agua (la cual se desgasifica previamente para evitar la aparición de burbujas de aire dentro del micromodelo), de la misma manera a la realizada en el medio de esferas de vidrio. En la figura 4.5 se presenta un esquema del dispositivo utilizado para la saturación con CO_2 del micromodelo, previa saturación con el fluido.

Un aspecto importante de la realización de las experiencias es la obtención de una condición inicial del tipo escalón para la inyección del fluido.

Con este fin en las primeras experiencias realizadas se contaba con un canal ubicado en la parte inferior del micromodelo, el cual era saturado con el fluido a inyectar, previo a la realización de las experiencias. El sistema de inyección estaba inicialmente compuesto por un conjunto de 3 llaves que se encontraban en la parte inferior del micromodelo. Estas llaves permitían inyectar y purgar un canal, el cual poseía además 2 llaves laterales que permitían el llenado o vaciado por sus costados.

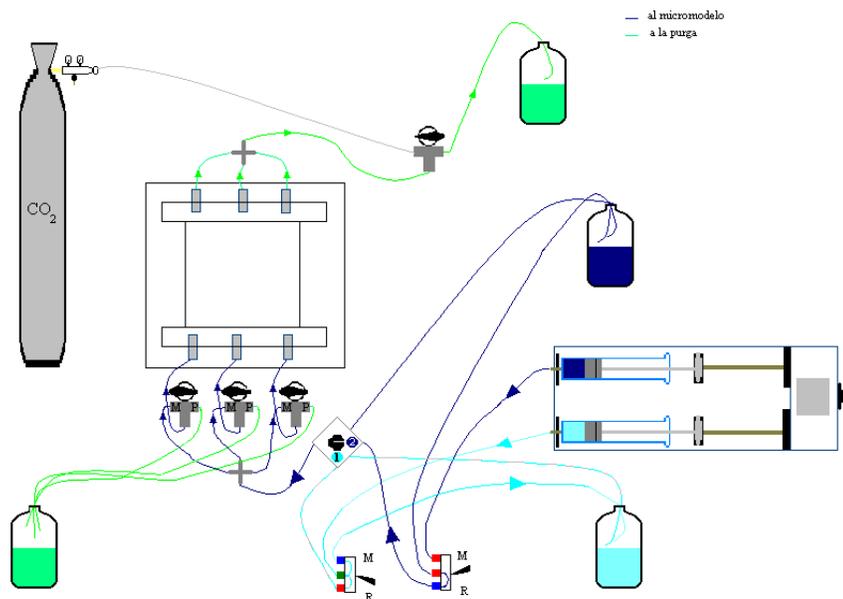


Figura 4.5: Esquema de saturación con CO_2 previo a la saturación con fluido del micromodelo.

Dado que los resultados no siempre fueron satisfactorios, en particular para las soluciones Newtonianas, se cambió el dispositivo anterior. En las últimas experiencias realizadas (en particular cuando se utilizaron soluciones de agua-glicerol) se utiliza en la parte inferior del micromodelo un baño que se encuentra lleno con el líquido que se desea inyectar en el micromodelo, y se sumerge el micromodelo en dicho baño. La parte superior del micromodelo posee tres válvulas que son utilizadas para desalojar el fluido desplazado durante la experiencia. Un esquema del dispositivo puede observarse en la figura 4.6. En este caso, además, se colocó una balanza en la parte inferior del baño para poder cuantificar la masa inyectada.

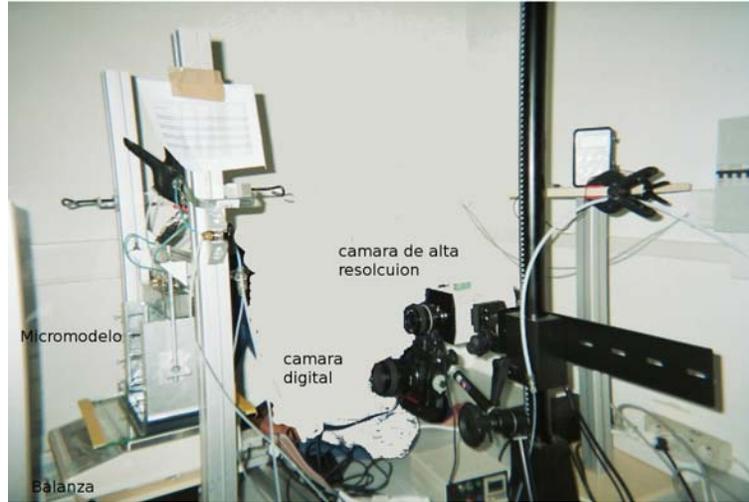


Figura 4.6: Esquema del dispositivo experimental.

4.3.3 Calibración

Antes de realizar las experiencias se procede a la calibración de la intensidad de luz transmitida a través del micromodelo en función de la concentración de trazador. Para ello se utilizan soluciones con una concentración de trazador conocida con las cuales se satura completamente el micromodelo y una vez saturado se toma una imagen para obtener el valor de la intensidad de luz obtenida en función de la concentración. Según la ley de absorción de Lambert-Beer, para cada *pixel*, que de manera general puede identificarse con los subíndices *ij* en un campo bidimensional, la absorbancia viene dada por:

$$\ln \left(\frac{I_{ij}}{I_{o_{ij}}} \right) = -k_a c_{ij} d_{ij} \quad (4.9)$$

donde I_{ij} e $I_{o_{ij}}$ son las intensidades transmitidas a través de una solución sin colorante y con colorante, respectivamente, k_a es el coeficiente de absorción molecular, característico de la sustancia absorbente para la luz de una determinada frecuencia, c_{ij} es la concentración molecular de la disolución, d_{ij} es el espesor de la capa absorbente o distancia recorrida por el rayo luminoso en el pixel *ij*.

En la figura 4.7 se muestra la concentración en función del cociente de intensidades para una calibración típica. Para ello se tomaron 6 valores de concentración de trazador *water blue* entre $0ppm$ y $200ppm$ en solución de agua y se saturó completamente el micromodelo. Luego se calcula la intensidad media correspondiente a ese valor de concentración y se lo normaliza

por la intensidad a concentración 0ppm de trazador. Como se observa en la figura 4.7 no se obtiene una ley del tipo (4.9), sino una función polinómica. Este polinomio depende de la fuente utilizada para iluminar y de las características dadas a la fuente de iluminación, y por lo tanto fue re-calculado cada vez que se produjo un cambio en la forma de iluminar el micromodelo. En todos los casos un ajuste con un polinomio de grado menor o igual a 3 fue altamente satisfactorio.

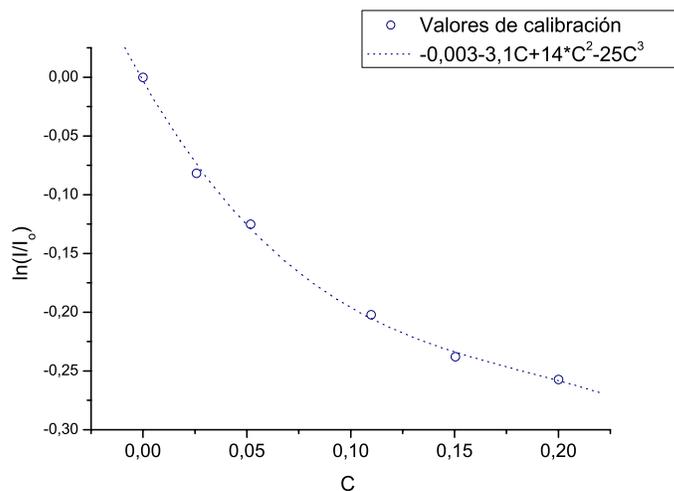


Figura 4.7: Calibración de la concentración en función de la intensidad de luz transmitida y ajuste realizado con un polinomio de grado 3.

4.4 Desarrollo de las experiencias

La inyección se realiza a caudal constante mediante la utilización de una bomba de jeringas y los caudales utilizados varían entre $0,015\text{ml}/\text{min}$ y $7,5\text{ml}/\text{min}$.

Dado que la geometría del medio poroso utilizado es conocida, podemos calcular la velocidad teórica de avance del frente mediante la relación:

$$V_{teo} = \frac{Q}{S_{esp}} \quad (4.10)$$

donde Q es el caudal de inyección, y S_{esp} es la superficie específica del micromodelo, la que es igual a $50,12\text{mm}^2$. De esta manera podemos relacionar cada caudal de inyección con una velocidad de avance, obteniendo para los caudales utilizados velocidades del frente entre $0,005\text{mm}/\text{s}$ y $2,49\text{mm}/\text{s}$.

Podemos diferenciar, al igual que en las experiencias descritas en el capítulo 3, dos tipos de experiencias. En la etapa **directa** la saturación inicial del medio es una solución Newtoniana o una solución polimérica (de una cierta concentración de scleroglucano y con una concentración de $1\text{g}/\text{l}$ de sal, NaNO_3). Luego se procede a la inyección de la misma solución (Newtoniana o polimérica), pero esta vez con un trazador libre en solución (en este caso colorante “*water blue*”), siendo la condición inicial una función escalón. La solución con trazador desplaza entonces la solución sin trazador que satura el micromodelo.

En la etapa **inversa** el medio se encuentra saturado inicialmente o bien con la solución Newtoniana o bien con la solución de scleroglucano (con concentración de $1\text{g}/\text{l}$ de sal) y con el trazador libre (colorante), y consiste en la expulsión del fluido con trazador por una solución idéntica a la que satura inicialmente el micromodelo, pero esta vez sin el colorante. Un punto a recalcar, nuevamente, es que en todas las experiencias la solución que satura el medio, que será desplazada, y aquella que se inyecta, son las mismas, salvo por el trazador “*water blue*”, que está presente en una de ellas.

Los pasos a seguir en una experiencia **directa/inversa** típica son los siguientes:

- El fluido sin trazador/con trazador satura inicialmente el micromodelo.
- Se prepara un frente homogéneo del mismo fluido que satura el micromodelo pero con trazador (colorante *water blue* en concentración de 200ppm)/sin trazador, en el canal inferior, cuidando de no invadir con el fluido el micromodelo.

- Se realiza la inyección de la solución a caudal controlado constante que produce velocidades del frente desde $5 \cdot 10^{-3}$ hasta $2,49 \text{ mm/s}$.

Durante todo el proceso de invasión del fluido se capturan las imágenes mediante una cámara digital de alta resolución (4096 niveles de grises). Para poder obtener la concentración normalizada se toma una imagen previa a la inyección del fluido, con el micromodelo saturado, se toman durante el proceso de inyección 100 imágenes, y finalmente se obtiene una imagen al final de la experiencia, cuando se ha finalizado la inyección y el micromodelo se encuentra completamente saturado por el fluido inyectado. Las variaciones de concentración del trazador en cada *pixel* del micromodelo se obtienen a partir de las intensidades de las imágenes adquiridas mediante la ley de calibración (ecuación 4.9).

Ambos tipos de etapas fueron realizadas para todas las soluciones poliméricas (500ppm, 750ppm y 1000ppm) y para la solución Newtoniana (mezcla de agua-glycerol), con caudales que fueron variados en todos los casos entre $0,015 \text{ ml/min}$ y $7,5 \text{ ml/min}$.

4.5 Análisis cualitativo de las imágenes

En este punto se presentan las imágenes obtenidas para distintas experiencias. Los colores son utilizados para facilitar el análisis, ya que las imágenes originales son en niveles de grises.

Se muestran en la figura 4.8 las imágenes obtenidas en el desplazamiento cuando se utiliza la solución Newtoniana (mezcla de agua-glycerol de 60 % en masa de agua y 40 % en masa de glycerol) para una velocidad lenta (izquierda), una velocidad media (centro) y una velocidad rápida (derecha), siendo los caudales de inyección correspondientes $Q = 0,015 \text{ ml/min}$, $Q = 0,375 \text{ ml/min}$ y $Q = 7,5 \text{ ml/min}$ respectivamente. En dicha figura se presentan en la parte superior las imágenes correspondientes a la etapa **directa** (caso estable) y en la inferior las correspondientes a la etapa **inversa** (caso inestable).

Para velocidades bajas puede apreciarse claramente la aparición de inestabilidades que son debidas a la diferencia de densidad entre las soluciones (en la etapa **inversa** se inyecta por debajo una solución de menor densidad, que desplaza una solución de mayor densidad, lo que corresponde a una configuración inestable). Estos contrastes de densidad entre las soluciones son del orden de $0,001 \text{ g/cm}^3$ y son provocados exclusivamente por la diferencia de densidades debida a la presencia de trazador en una de las soluciones (recordar que la solución que satura y la que desplaza es exactamente la misma,

salvo por el agregado de trazador a una de ellas). Estas diferencias, en el caso Newtoniano, son suficientes para el desarrollo de las inestabilidades a velocidades bajas [75]. Observamos experimentalmente la aparición de estas inestabilidades a partir de caudales de inyección, Q , de $0,015\text{ml}/\text{min}$, no observándose en el caudal de inyección anterior de $0,375\text{ml}/\text{min}$. Se observó que las inestabilidades cobran importancia al ir disminuyendo la velocidad de desplazamiento.

A velocidades intermedias, que en este caso corresponden a caudales de inyección entre $0,375\text{ml}/\text{min}$ y $0,75\text{ml}/\text{min}$, no se observan diferencias apreciables cualitativas entre las imágenes correspondientes a las distintas etapas y ambos desplazamientos son equivalentes.

A velocidades altas (caudales entre $1,5\text{ml}/\text{min}$ y $3,75\text{ml}/\text{min}$) se observa en las imágenes una diferencia en el ancho del frente. Este comportamiento no es el esperado, ya que al no tener inestabilidades a estas velocidades, se esperaba una equivalencia completa entre las etapas **directa** e **inversa**. Consideramos que estas diferencias se deben a los tiempos de difusión involucrados. Para la mezcla utilizada (60 % en masa de agua y 40 % en masa de glycerol) el coeficiente de difusión molecular del trazador es $7,2 \cdot 10^{-5}\text{mm}^2/\text{s}$, es decir que el tiempo necesario para que el trazador difunda a lo ancho del canal, saturándolo completamente, es de aproximadamente 181s . Para la velocidad media límite (caudal de inyección de $0,15\text{ml}/\text{min}$) que corresponde a una velocidad del frente de aproximadamente $0,5\text{mm}/\text{s}$ el fluido habrá recorrido unos 9cm en el medio. Si tenemos en cuenta que la longitud del micromodelo es de 15cm aproximadamente se deduce que en la zona donde se encuentra el frente, el trazador no ha llegado a difundir completamente en el ancho del canal, y no será lo mismo inyectar una solución con trazador o sin trazador, y de hecho las imágenes normalizadas claramente no tendrán el mismo nivel de gris.

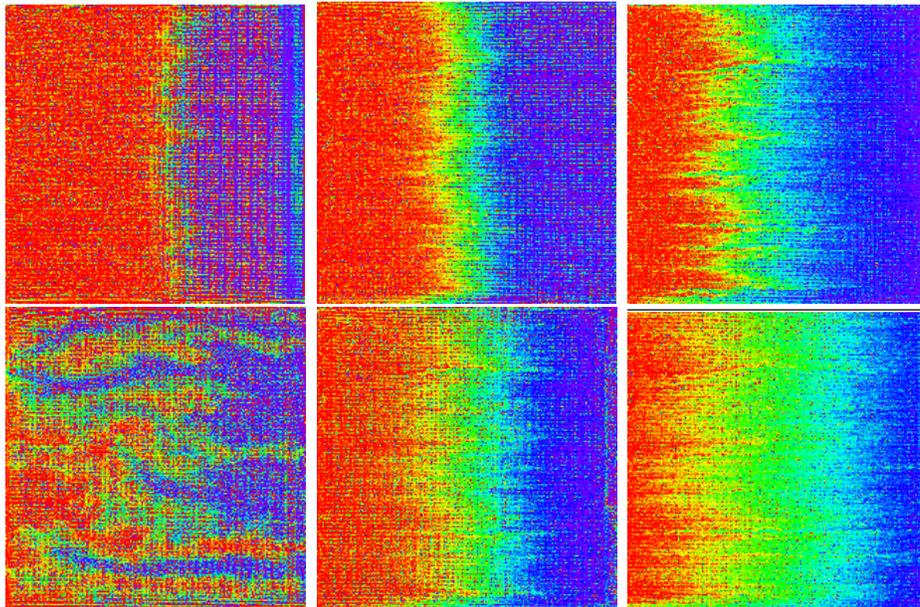


Figura 4.8: Imágenes obtenidas para la solución Newtoniana para las etapas **directa** en la parte superior (configuración estable) e **inversa** en la parte inferior (configuración inestable). La velocidad aumenta de izquierda a derecha (que corresponden a caudales de inyección iguales a $0,015\text{ml}/\text{min}$, $0,375\text{ml}/\text{min}$ y $7,5\text{ml}/\text{min}$ respectivamente) y la inyección en el micromodelo se realiza desde la derecha.

En las figuras 4.9 y 4.10 se presentan, para una solución polimérica de $500ppm$ y de $1000ppm$ respectivamente, las imágenes obtenidas a mitad de saturación del micromodelo para la etapa **directa** y para la **inversa**. En este caso también tenemos una diferencia de densidad entre las soluciones del orden de $0,001g/cm^3$ y está originado sólo por la presencia de trazador en una sola de las soluciones. Al igual que en el caso Newtoniano la etapa **inversa** corresponde a una solución de menor densidad desplazando desde abajo una de mayor densidad (correspondiente a un caso inestable). Para las soluciones poliméricas utilizadas no se observan diferencias cualitativas entre las etapas **directa** e **inversa**. Esto se debe a que las soluciones no-Newtonianas “estabilizan” el desplazamiento, como ya ha sido observado por otros autores [75], evitando a las velocidades estudiadas el desarrollo de inestabilidades.

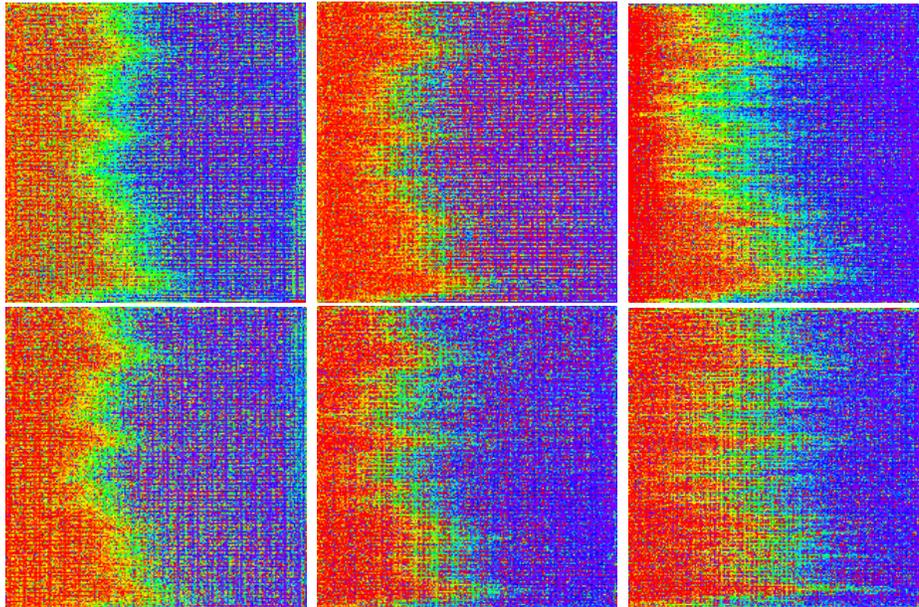


Figura 4.9: Imágenes obtenidas para una solución de $500ppm$ para las etapas **directa** (parte superior) e **inversa** (parte inferior). Las velocidades corresponden a una velocidad baja (izquierda) para $Q = 0,0375ml/min$, una velocidad intermedia (centro) para $Q = 0,15ml/min$ y una velocidad alta (derecha) para $Q = 1,5ml/min$. El avance del frente en la imagen es de derecha a izquierda.

A velocidades altas las imágenes obtenidas no presentan las diferencias observadas en la figura 4.8. Esto se debe a que el coeficiente de difusión molecular del trazador en este caso es $D_m = 6,5 \cdot 10^{-4}mm^2/s$ y el tiempo

necesario para que el trazador llegue a difundir sobre el ancho del canal es del orden de los 20s y éste llega a saturar todo el ancho del canal en los tiempos involucrados.

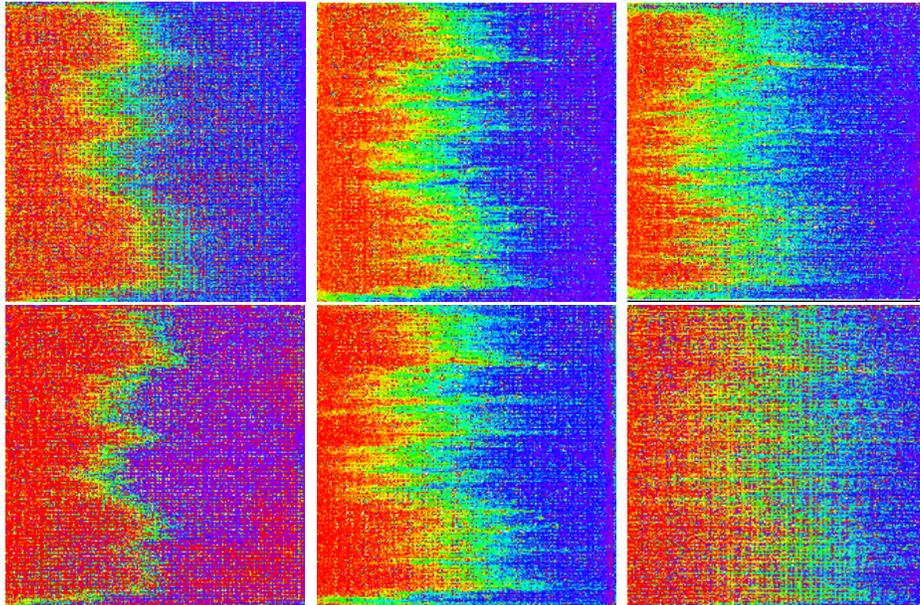


Figura 4.10: Imágenes obtenidas para una solución de 1000 ppm para las etapas **directa** (parte superior) e **inversa** (parte inferior). Las velocidades aumentan de izquierda a derecha y corresponden a una velocidad baja (izquierda) para $Q = 0,0375 \text{ ml/min}$, una velocidad intermedia (centro) para $Q = 0,75 \text{ ml/min}$ y una velocidad alta (derecha) para $Q = 7,5 \text{ ml/min}$. El avance del frente en la imagen es de derecha a izquierda.

Se presentan en la figura 4.11 las imágenes obtenidas aproximadamente a la mitad de saturación del micromodelo, para los desplazamientos realizados con las 3 soluciones poliméricas y distintas velocidades de inyección. En las imágenes el avance del frente es de derecha a izquierda y los colores en las imágenes son sólo a título ilustrativo, al igual que antes.

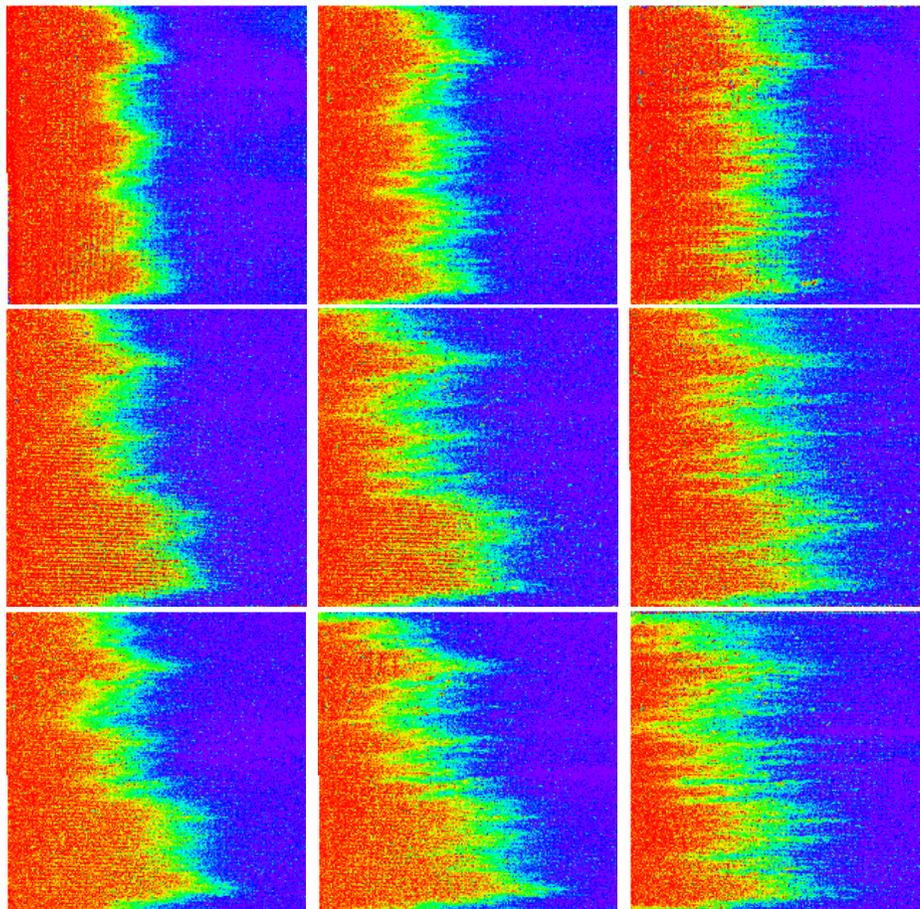


Figura 4.11: Imágenes obtenidas para las soluciones de $500ppm$ (parte superior), $750ppm$ (parte media) y $1000ppm$ parte inferior. El caudal de inyección aumenta de izquierda a derecha: $0,075ml/min$ (velocidad baja), $0,375ml/min$ (velocidad intermedia), y $1,5ml/min$ (velocidad alta) respectivamente. El avance del frente es de derecha a izquierda (primer método de inyección).

Del análisis cualitativo de estas imágenes surgen las siguientes conclusiones: se observa que a velocidades bajas y a velocidades altas los frentes obtenidos son cualitativamente similares para las concentraciones estudiadas,

las imágenes no muestran diferencias apreciables entre los desplazamientos obtenidos a distintas concentraciones. La similitud obtenida en las imágenes para *bajas* y *altas* velocidades creemos que se debe a que nos encontramos en el caso del límite Newtoniano para las soluciones poliméricas, en cuyo caso no esperaríamos observar diferencias en las distintas soluciones ya que todas tendrán el mismo comportamiento reológico, no habiendo diferencias entre ellas. Para verificar esta hipótesis realizamos un cálculo aproximado de la velocidad de corte en el canal, la que viene dada por la expresión:

$$\dot{\gamma} = \frac{U}{R} \quad (4.11)$$

Para el caso de velocidades bajas, es decir caudales de inyección menores que $0,0375\text{ml}/\text{min}$ (lo que equivale a una velocidad de $U \approx 0,01247\text{mm}/\text{s}$), se obtiene un valor $\dot{\gamma} \approx 0,07\text{s}^{-1}$. De acuerdo a los resultados obtenidos, que se mostraron en la figura 2.10, para valores de $\dot{\gamma} < 0,1\text{s}^{-1}$ y para las 3 soluciones poliméricas ya nos encontramos en el *plateau* Newtoniano. Para un caudal de inyección mayor ($Q = 0,075\text{ml}/\text{min}$ equivalente a una velocidad media $U \approx 0,14\text{mm}/\text{s}$) el valor obtenido para la velocidad de corte es de $\dot{\gamma} = 0,14\text{s}^{-1}$, lo que, como vimos, nos da un comportamiento reológico no-Newtoniano.

Para las velocidades altas, del análisis de la figura 2.10 (capítulo 2) no podemos inferir a que velocidad de corte volvemos al régimen Newtoniano, ya que la curva reológica se realizó hasta un valor de $\dot{\gamma} = 1,6\text{s}^{-1}$, en el cual se sigue obteniendo un comportamiento no-Newtoniano. Sin embargo, razonando análogamente que para el caso anterior, la no existencia de diferencias en las imágenes se podría deber a que no existen diferencias en el comportamiento de las soluciones utilizadas. Suponemos entonces que un caudal $Q = 1,5\text{ml}/\text{min}$ (equivalente a $U \approx 0,5\text{mm}/\text{s}$) será el límite inferior de las velocidades altas, obteniendo una velocidad de corte en este caso de $2,94\text{s}^{-1}$. La velocidad más baja siguiente utilizada en las experiencias, que corresponde a un caudal de $Q = 0,75\text{ml}/\text{min}$, es decir una velocidad de $0,25\text{mm}/\text{s}$ y nos da un valor de $\dot{\gamma} \approx 1,47\text{s}^{-1}$, que como se mostró en la figura 2.10 ya corresponde a un caso no-Newtoniano.

A velocidades intermedias, correspondientes a caudales de inyección entre $0,015\text{ml}/\text{min}$ y $0,75\text{ml}/\text{min}$, un aumento en el carácter no lineal de las soluciones (*i.e* un aumento en el exponente reológico n) produce una mayor sensibilidad para detectar las heterogeneidades presentes en el medio, las cuales se ven amplificadas, como se observa en la figura 4.11.

Al aumentar el exponente n de la solución se observa un aumento en la

dispersión del frente lo que se observa en la figura 4.11 para las velocidades intermedias y altas, en donde el ancho del frente aumenta a medida que aumenta el carácter no-Newtoniano de la solución. A velocidades bajas no hay un aumento de la dispersión apreciable, lo que se debe, como fue discutido previamente, a estar en la zona del *plateau* Newtoniano.

4.6 Análisis de imágenes y cálculo de perfiles de concentración

Las imágenes, luego de un tratamiento completo, permiten obtener la variación de la concentración en función del tiempo, para distintas posiciones respecto de la línea de inyección (correspondientes a un $\text{pixel}=0,14\text{mm}$). Para ello se procede a tratar numéricamente las imágenes de la siguiente manera:

- Se define como imagen inicial (I_i) a la imagen del micromodelo saturado con la solución (scleroglucano o la mezcla de agua-glycerol) antes de comenzar la experiencia, la que será transparente o con colorante para la etapa **directa** o **inversa** respectivamente. Luego se definen las imágenes tomadas durante el proceso de invasión (I_n) de la misma solución (scleroglucano o mezcla de agua-glycerol) y que son tomadas durante el proceso de inyección de la solución con colorante o transparente según se trate de las etapas **directa** o **inversa** respectivamente. Finalmente se define la imagen final (I_f) a la imagen del micromodelo saturado completamente con la solución usada para la invasión (colorante o transparente para la **directa** o **inversa** respectivamente). Se definen también la cantidad de imágenes (n) de cada experiencia, el paso temporal Δt y la longitud de cada pixel del micromodelo, que serán usados en el tratamiento de las imágenes.
- Como el fluido puede acceder sólo a los canales por los que puede fluir, es necesario eliminar del tratamiento de las imágenes la zona donde no hay fluido. Para ello se define una *máscara* que identifica los lugares en los que no existe flujo (relacionado con los cuadrados donde no hay canales) que eliminará dicha zona en el análisis de las imágenes al construir los perfiles de concentración.
- Como consideramos sólo la dispersión longitudinal, se debe realizar un promedio de las concentraciones en el plano transversal al desplazamiento. Se define entonces el ancho en *pixels* (es decir la altura) de la zona sobre la que se realizará el promedio de concentraciones. Utilizando el polinomio de calibración $P_{cal}(x)$ obtenido para las intensidades

(sección 4.3.3), se calcula la concentración normalizada promediada en la línea perpendicular al flujo para cada *pixel*. Esto se realiza para cada imagen, y dado que conocemos el Δt utilizado para adquirir las imágenes, obtenemos los promedios de concentración en función del tiempo. Estos valores son filtrados para evitar tener valores mayores que uno o menores que cero, los cuales no tendrían sentido. Utilizando la *máscara* obtenida en el punto anterior se calcula la concentración considerando sólo los píxeles activos. Se construyen entonces las cartas de concentración (*espacio-temporal*) cuyos valores se almacenan en una matriz (representada en términos de intensidades en la figura 4.12). En negro se representa la concentración de la solución que satura inicialmente el micromodelo y en blanco la concentración final luego de saturar completamente el medio, correspondiendo los niveles de grises a las concentraciones intermedias. Como puede observarse en la parte inferior de la figura 4.12, se logra una saturación completa del micromodelo.

- Una vez obtenido el *espacio-temporal* se definen las alturas entre las cuales se tomarán los valores de concentración para poder ajustarlos con la solución de la ecuación de convección-difusión (1.20) y para cada altura y cada tiempo se obtienen los ajustes correspondientes.

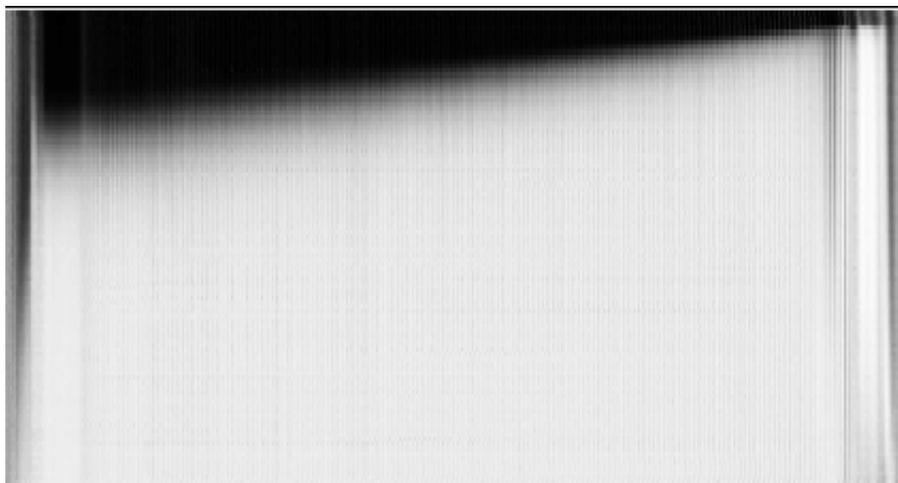


Figura 4.12: Espacio temporal o carta de concentración. En el eje vertical se representa el tiempo (comienzo de la experiencia en la parte superior) y en el eje horizontal la altura del medio (inyección desde la derecha). La concentración inicial en el micromodelo se representa en negro y la concentración final luego de saturar completamente el medio, en blanco.

4.6 Análisis de imágenes y cálculo de perfiles de concentración 133

Se verificó que el ancho de la zona definida para realizar el promedio en la dirección transversal no influya en los valores de los parámetros obtenidos. Las únicas diferencias significativas surgen si se consideran los bordes del micromodelo, o si se toman zonas muy pequeñas con respecto al ancho total (del orden de unos pocos canales). Por lo tanto en todos los casos se optó por definir la zona de estudio eliminando un ancho de 50 *pixeles* a cada lado (un 5% del ancho total) para eliminar efectos de borde.

En la figura 4.13 se muestran los valores de concentración normalizados (y promediados en la dirección transversal) en función del tiempo, obtenidos en una experiencia típica. Este perfil equivale a un corte vertical en la figura 4.12 para una altura determinada (posición en el eje horizontal). Se representa también en la figura 4.13 el ajuste correspondiente con la solución de la ecuación de convección-difusión (ecuación (1.20)). Puede observarse el buen ajuste de la solución teórica con los datos experimentales, lo que permite describir bien las variaciones experimentales del perfil de concentración mediante dicha solución, de la cual sabemos calcular sus correspondientes momentos (sección 1.3). A partir de los ajustes obtenidos se calcula el primer momento, T_o , y $\langle (\Delta t)^2 \rangle$ de la curva.

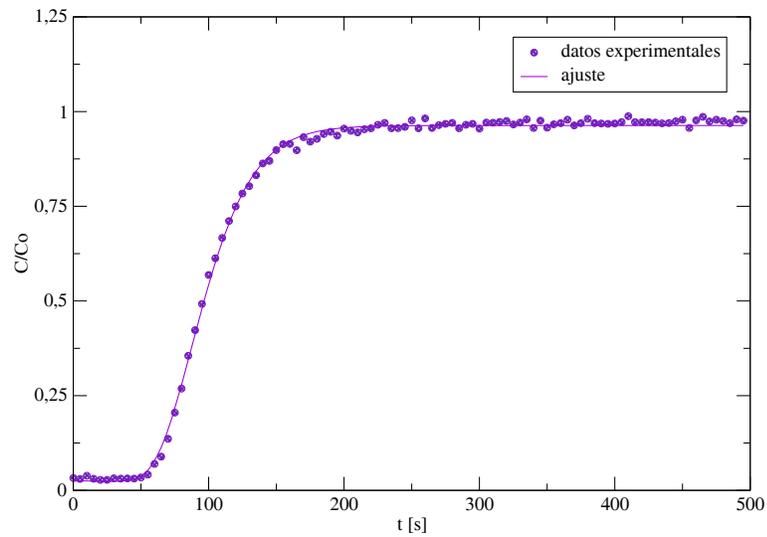


Figura 4.13: Concentración normalizada en función del t para $n_{pixel} = 750$, en una experiencia realizada con una solución de scleroglucano de 500ppm, y un caudal de $1,5\text{ml}/\text{min}$. Los círculos representan las concentraciones obtenidas del tratamiento de imágenes y la línea llena corresponde al ajuste.

4.6 Análisis de imágenes y cálculo de perfiles de concentración 135

Para las diferentes posiciones del frente (altura en el micromodelo) se grafica T_o , obtenido a partir de los ajustes, en función del número de *pixel* (posición), como puede observarse en la figura 4.14. Dado que dicha relación es lineal, podemos definir una velocidad de avance del frente, la que se obtiene a partir de la pendiente m_U del ajuste lineal de este gráfico. Calculamos entonces la velocidad media U , utilizando la siguiente relación.

$$U = \frac{\delta}{m_U} \quad (4.12)$$

donde δ es la longitud de cada pixel.

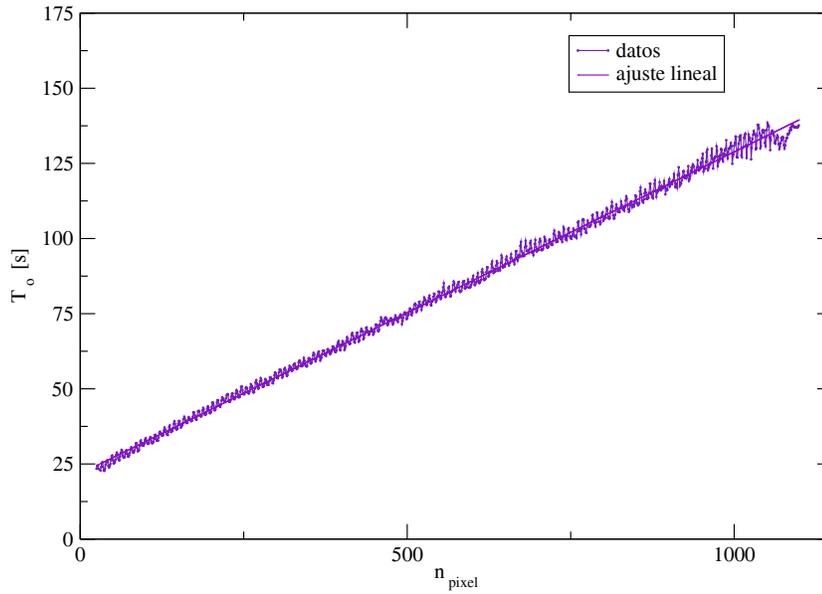


Figura 4.14: Primer momento o tiempo de arribo T_o en función del número de *pixel*. La experiencia corresponde a las mismas condiciones que la figura 4.13.

En la figura 4.15 se grafica $\langle (\Delta t)^2/2 \rangle$ en función del número de pixel (equivalente a la posición) para el mismo caso que en la figura 4.14. En la misma puede observarse que la relación es lineal, lo que nos permitirá definir y obtener un coeficiente de dispersión longitudinal.

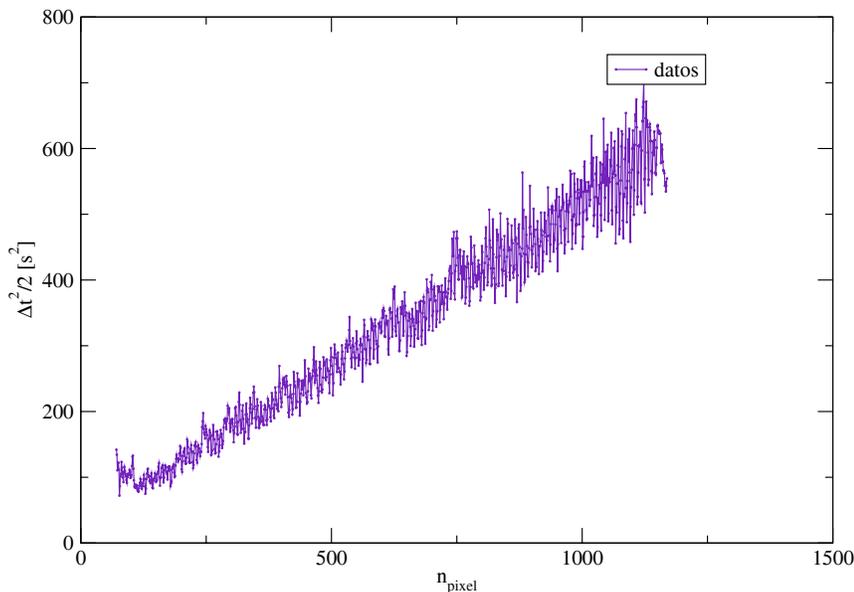


Figura 4.15: $\langle (\Delta t)^2/2 \rangle$ en función del número de pixel para una experiencia que corresponde a los mismos parámetros que la figura 4.14.

Sin embargo, dado que puede suceder que el momento definido como el inicio de la experiencia no coincida con el momento en el que el frente llega a la posición que corresponde al origen de coordenadas (en cuyo caso la relación $U = n\delta x/T_o$ no sería válida), es conveniente realizar el gráfico de $\langle (\Delta t)^2 \rangle /2$ vs T_o , como se observa en la figura 4.16.

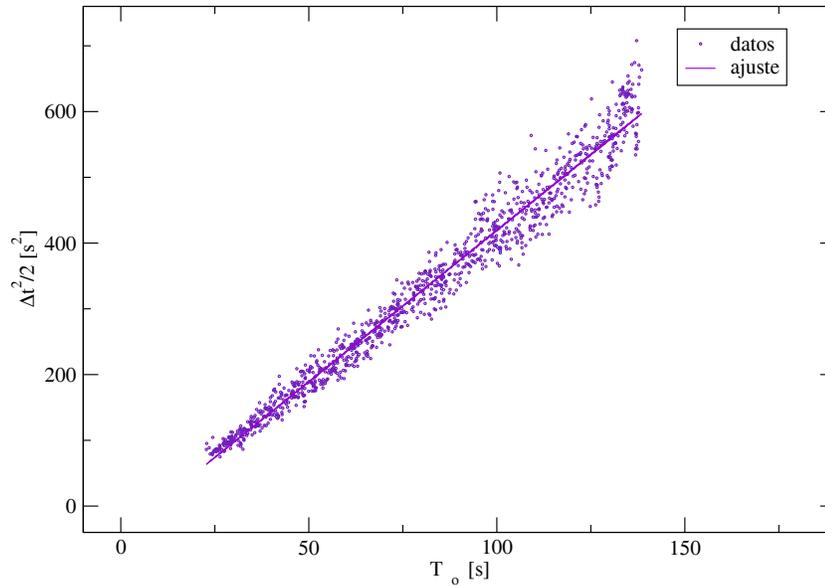


Figura 4.16: $\langle (\Delta t)^2/2 \rangle$ en función de T_o para una experiencia que corresponde a los mismos parámetros que la figura 4.14.

Como puede observarse en la figura 4.16 la relación entre ambos momentos es lineal, lo que nos permitirá obtener un coeficiente de dispersión longitudinal mediante la relación (sección 1.4):

$$D_{\parallel} = m_{\Delta t^2/2} U^2 \quad (4.13)$$

donde $m_{\Delta t^2/2}$ es la pendiente obtenida del ajuste lineal de los datos experimentales de la figura 4.16.

A partir del segundo momento se puede obtener el parámetro D/U^2 , que para cada caudal de inyección (*i.e* para cada velocidad de avance del frente) debe ser constante, si el coeficiente de dispersión está bien definido. Graficamos en la figura 4.17 D/U^2 en función de la altura (n_{pixel}) tanto para la etapa **directa** e **inversa**, para dos caudales distintos, un caudal alto, $Q = 3,75ml/min$ y un caudal bajo, $Q = 0,075ml/min$. Como puede observarse el coeficiente de dispersión es constante sobre la distancia en la que se realizaron las mediciones.

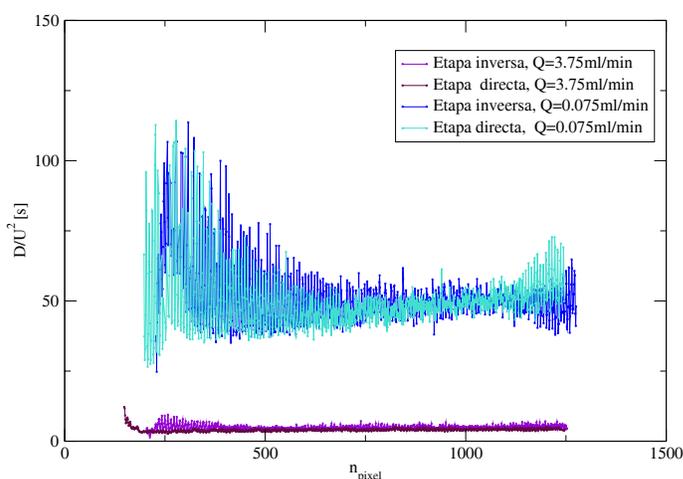


Figura 4.17: D/U^2 en función del número de *pixel* para distintas experiencias correspondientes a una concentración de $500ppm$. Se grafican ambas etapas y distintos caudales de inyección ($Q = 0,075ml/min$ y $Q = 3,75ml/min$).

4.6 Análisis de imágenes y cálculo de perfiles de concentración 139

En la figura 4.18 se muestra la velocidad teórica (ecuación 4.10) en función de la velocidad obtenida experimentalmente (ecuación 4.12), donde como ejemplo se tomaron las experiencias realizadas para una solución de 500ppm. Como puede observarse la concordancia es muy buena obteniéndose una pendiente igual a 0,9937 y un coeficiente $R^2 = 0,999$. En todos los casos se obtuvieron resultados equivalentes. Esto confirma el método de cálculo y estimación de la velocidad de avance del frente.

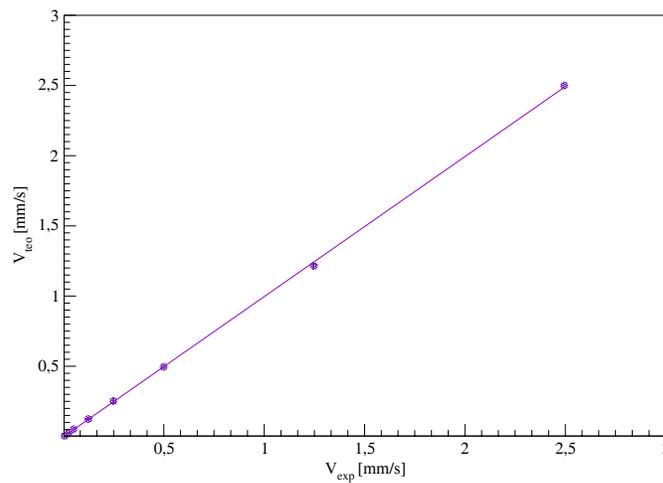


Figura 4.18: Velocidad teórica en función de la velocidad hallada experimentalmente (círculos) y su correspondiente ajuste lineal (línea recta).

En el Apéndice C a título ilustrativo se presenta alguna de las series completas de gráficos obtenidas.

Si miramos en detalle las curvas obtenidas de los tiempos de tránsito en función de la posición, observamos que existen picos regulares, los cuales además son más importantes al disminuir el caudal de inyección. Una inspección de la posición en la que suceden estos picos muestra que los mismos ocurren en posiciones que coinciden con las de los canales transversales (cuya posición se muestra en el eje horizontal de la figura 4.19). Esto se debe a que si consideramos sólo los canales en la dirección longitudinal, se esperaría la llegada del frente al centro entre el canal longitudinal y el transversal, en un tiempo anterior, dado que para el avance longitudinal del frente no se tendría en cuenta el tiempo necesario para saturar los canales transversales. Claramente el tiempo necesario para saturar los canales transversales es mayor a menor caudal de inyección, lo que se traduce en un aumento en la amplitud de estos picos. Puede observarse en la figura 4.19 un detalle de una zona del micromodelo y en la figura 4.20 dos detalles de la curva de T_o en función de la posición, para una altura equivalente a la presentada en la figura 4.19. En esta figura se observa la coincidencia de los picos con la posición de los canales transversales (eje horizontal de la figura 4.19). Se aprecia también como la amplitud de los picos disminuye al aumentar el caudal de inyección como se discutió anteriormente, lo que está relacionado con la diferencia en los tiempos de invasión de los canales transversales.

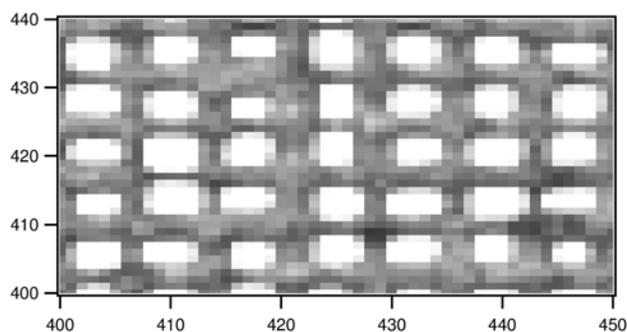


Figura 4.19: Detalle del micromodelo entre valores de *pixels* de 400 a 450, donde se observa la posición, en el eje horizontal, de los canales transversales.

Del análisis de estas figuras concluimos que estos picos no son debidos a problemas experimentales sino que encierran fenómenos de origen físico, como lo es la dispersión en la dirección transversal al flujo. Consideramos que el análisis en profundidad de este fenómeno nos permitirá estudiar los desplazamientos transversales con más detalle y es una línea para futuros trabajos.

4.6 Análisis de imágenes y cálculo de perfiles de concentración 141

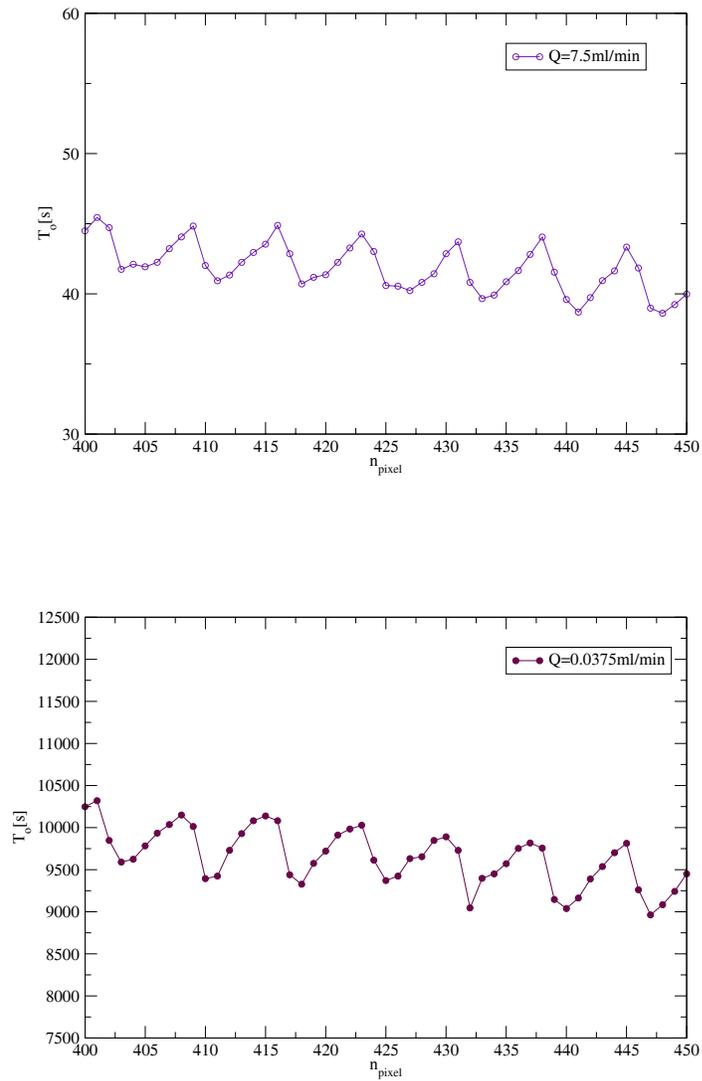


Figura 4.20: Tiempo de tránsito T_o en función de la posición. La posición de los picos se corresponde al valor de la altura que corresponde a los canales transversales en la figura 4.19 (eje horizontal).

4.7 Resultados obtenidos

Se presentan en esta sección los resultados obtenidos a partir del tratamiento de las imágenes discutido en la Sección 4.6. Para el cálculo de P_e se utilizó la ecuación (1.10) y un valor del coeficiente de difusión molecular del trazador para la mezcla de agua-glycerol de $D_m = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{mm}^2/\text{s}$ y de $D_m = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{mm}^2/\text{s}$ para el trazador en la solución polimérica.

En la figura 4.21 se presentan los valores de dispersividad en función de la velocidad para las dos etapas realizadas (**directa** e **inversa**) para la solución Newtoniana. Se observa claramente como a bajas velocidades la inestabilidad genera en la etapa **inversa** un valor de la dispersividad extremadamente alto. A altas velocidades las diferencias pueden deberse al problema discutido en la sección 4.5 sobre la imposibilidad del trazador de difundir a lo largo del canal (para velocidades altas), lo que afecta el análisis que surge a partir del tratamiento de las imágenes.

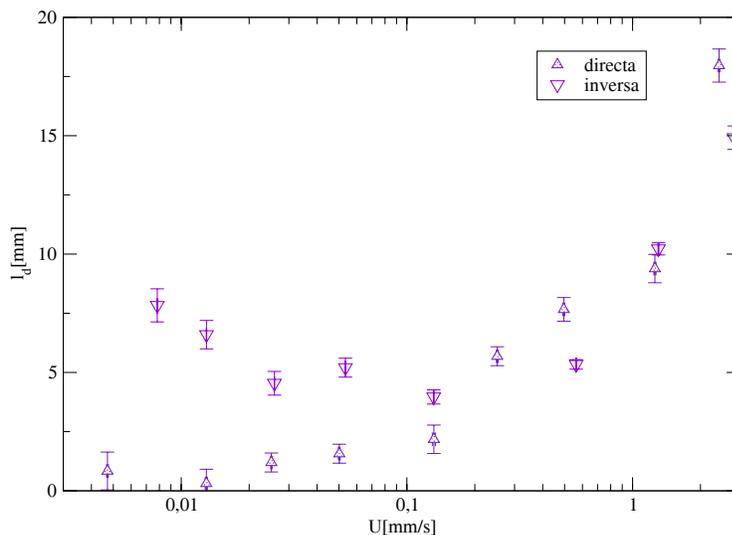


Figura 4.21: Dispersividad en función de U , para la solución de agua-glycerol y para las etapas **directa** e **inversa**.

En la figura 4.22 se muestra, a modo de ejemplo, la etapa **directa** e **inversa** para una solución de 500ppm de scleroglucano. Como surge del análisis de dicha figura ambas etapas pueden considerarse equivalentes.

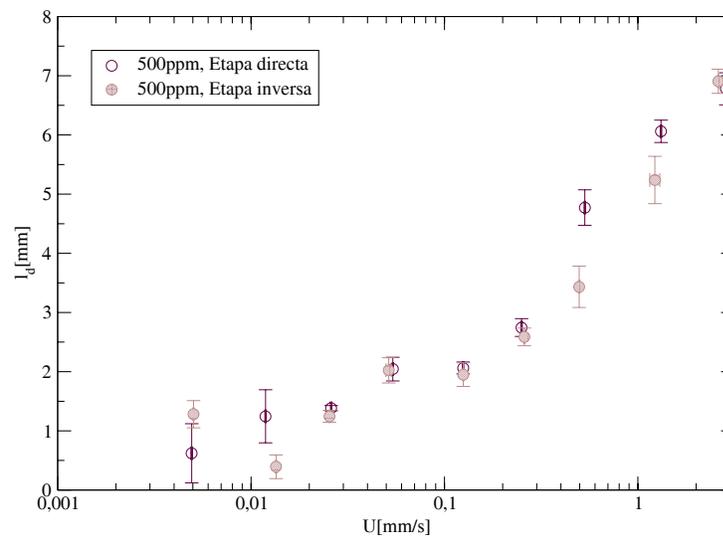


Figura 4.22: Dispersividad en función de U , para una concentración de scleroglucano de 500ppm y para las etapas **directa** e **inversa**.

En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se presentan los valores calculados para una etapa **directa** para las soluciones de scleroglucano de 500ppm y 1000ppm y para la solución Newtoniana de agua-glycerol. Los valores de estas 3 tablas están resumidos en la figura 4.23.

P_{eteo}	U [mm/s]	l_d [mm ² /s]
78	$2,84 \pm 0,03$	$6,8 \pm 0,3$
39	$1,31 \pm 0,01$	$6,1 \pm 0,2$
15,6	$0,531 \pm 0,005$	$4,8 \pm 0,3$
7,8	$0,250 \pm 0,002$	$2,7 \pm 0,2$
3,9	$0,125 \pm 0,0001$	$2,1 \pm 0,1$
1,56	$0,0541 \pm 0,0005$	$2,0 \pm 0,2$
0,78	$0,0259 \pm 0,00002$	$1,4 \pm 0,1$
0,39	$0,0118 \pm 0,00001$	$1,4 \pm 0,4$
0,156	$0,00493 \pm 0,00001$	$1,2 \pm 0,5$

Tabla 4.1: Valores de los parámetros calculados para la etapa **directa** y para una solución de scleroglucano de 500ppm.

P_{eteo}	U [mm/s]	l_d [mm ² /s]
78	$2,5 \pm 0,03$	$7,5 \pm 0,3$
15,6	$0,491 \pm 0,004$	$3,7 \pm 0,2$
7,8	$0,248 \pm 0,002$	$3,8 \pm 0,2$
3,9	$0,121 \pm 0,001$	$3,3 \pm 0,2$
1,56	$0,0501 \pm 0,0005$	$2,2 \pm 0,1$
0,78	$0,0211 \pm 0,0002$	$0,6 \pm 0,2$
0,39	$0,0131 \pm 0,0001$	$2,4 \pm 0,4$
0,156	$0,00577 \pm 0,00001$	$0,8 \pm 0,4$

Tabla 4.2: Valores de los parámetros calculados para la etapa **directa** y para una solución de scleroglucano de 1000ppm.

P_{eteo}	U [mm/s]	l_d [mm ² /s]
704	$2,42 \pm 0,02$	$17,9 \pm 0,7$
352	$1,26 \pm 0,01$	$9,4 \pm 0,6$
141	$0,496 \pm 0,004$	$7,7 \pm 0,5$
70,4	$0,251 \pm 0,002$	$5,7 \pm 0,4$
35,2	$0,132 \pm 0,002$	$2,2 \pm 0,6$
14,1	$0,0502 \pm 0,0004$	$1,6 \pm 0,4$
7,04	$0,02508 \pm 0,00002$	$1,2 \pm 0,4$
3,52	$0,0129 \pm 0,0001$	$0,3 \pm 0,6$
1,41	$0,00471 \pm 0,00005$	$0,8 \pm 0,8$

Tabla 4.3: Valores de los parámetros calculados para la etapa **directa** y para la solución Newtoniana.

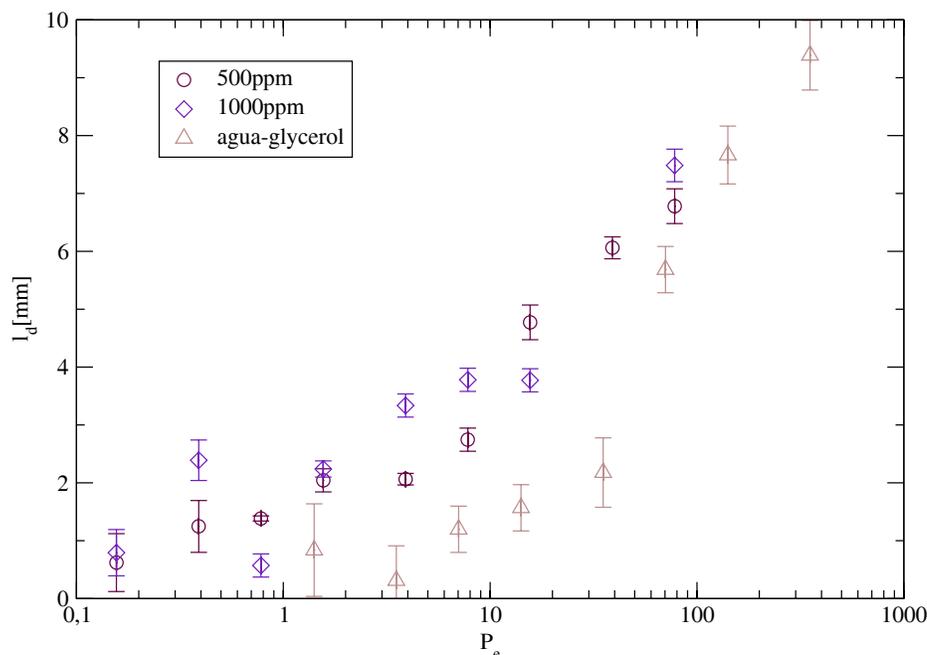


Figura 4.23: Dispersividad en función de P_e , para concentraciones de scleroglucano de 500ppm y 1000ppm respectivamente y para la solución de agua-glycerol, para la etapa **directa**.

Como puede observarse en la figura 4.23 los valores para la solución Newtoniana están por debajo de los obtenidos para las soluciones poliméricas. Esto se debe al carácter reofluidizante de las soluciones de scleroglucano, que produce una mayor dispersión. Los resultados obtenidos para las soluciones poliméricas dan valores de dispersividad del mismo orden para bajas velocidades lo que se explica, como se discutió en la sección 4.5, dado que para este intervalo de velocidades nos encontramos en el *plateau* Newtoniano y se espera que las soluciones poliméricas tengan el mismo comportamiento. En las velocidades intermedias se observa una mayor dispersividad en la solución de 1000ppm respecto a los valores obtenidos para la solución de 500ppm. En este intervalo de velocidades el carácter no Newtoniano es donde se aprecian las mayores diferencias entre ambas soluciones mientras que a altas velocidades las diferencias parecen atenuarse.

Se observa para la solución Newtoniana la existencia de dos zonas correspondientes a regímenes distintos. En la primera zona la dispersividad presenta un valor aproximadamente constante (valores de P_e menores a 40), mientras que en la segunda región se observa un claro crecimiento de la dispersividad al aumentar el P_e . La primera zona puede relacionarse con un régimen de dispersión geométrica pura donde $D \approx U$ y por lo tanto la dispersividad es constante. La segunda zona, en cambio, no está relacionada a un régimen de dispersión de Taylor puro (donde $D \approx U^2$), aunque el crecimiento marcado es un indicativo de la fuerte influencia de este mecanismo de dispersión a altas velocidades.

Para las soluciones no-Newtonianas se observa también la existencia de dos zonas correspondientes a regímenes distintos. En este caso la zona de dispersión geométrica se presenta aproximadamente para valores de P_e menores que 2 y la transición a la segunda zona es menos marcada que en el caso Newtoniano, presentando un crecimiento más suave. Este crecimiento menos marcado posiblemente se deba a que en estas soluciones la dispersión de Taylor se ve disminuida por la distorsión en el perfil parabólico. Se observa en este caso un corrimiento en el valor de P_e en el que aparece el cambio de régimen.

Para ambos tipos de soluciones, Newtonianas y no-Newtonianas, en la zona de dispersión geométrica los valores de dispersividad tienden a un valor de aproximadamente $1mm$, que es del orden de la longitud de los canales.

4.8 Conclusiones

Se puso a punto una técnica para la obtención de los perfiles de concentración en un medio 2D a partir de las imágenes adquiridas.

Se observan inestabilidades por diferencia de densidad en el caso Newtoniano, lo que es consistente con lo encontrado por otros autores.

La utilización del segundo momento obtenido a partir de los perfiles mostró ser una buena herramienta para el cálculo del coeficiente de dispersión longitudinal.

Los valores de dispersividad obtenidos para la solución Newtoniana son menores que los hallados para las soluciones poliméricas lo que muestra la capacidad de las soluciones reofluidizantes de aumentar el contraste entre zonas de alta y baja velocidad en el medio.

A *bajas velocidades* no existen cambios notables, dado que nos encontramos en el *plateau* Newtoniano de la curva reológica de las soluciones poliméricas utilizadas y el comportamiento reológico es equivalente para ambas soluciones.

A *velocidades intermedias* la reología de las soluciones produce una mayor sensibilidad en la solución de 1000ppm dado el mayor carácter no Newtoniano, observándose una mayor dispersividad respecto a la solución de 500ppm. Es en esta zona donde las diferencias parecen ser más importantes.

A *velocidades altas* nuevamente se obtienen valores equivalentes de coeficiente de dispersión (y dispersividad). Esto se puede deber, o bien a que se ha alcanzado nuevamente el plateau Newtoniano, o a que los mecanismos de dispersión presentes, que compiten entre sí, producen un efecto equivalente en ambas soluciones. Recordemos que la reología tiene efectos contrarios sobre la dispersión geométrica y la dispersión de Taylor. Mientras un mayor carácter no-Newtoniana favorece la dispersión geométrica, disminuye a su vez la componente debida a la dispersión de Taylor. Podría suceder entonces que el aumento en el coeficiente de dispersión en un caso se vea limitado en el otro, y que los efectos contrarios en ambas soluciones produzcan en promedio el mismo resultado en el coeficiente de dispersión global.

Se observa la existencia de dos zonas que corresponden a distintos regímenes de dispersión, una asociada a la dispersión geométrica pura y otra donde se observa la influencia de la dispersión de Taylor, siendo la contribución de este último mecanismo de dispersión más importante en el caso de las soluciones Newtonianas.

Capítulo 5

Perfil de concentraciones en medios porosos de simple porosidad calculados mediante simulación numérica

5.1 Introducción

En el capítulo 3 obtuvimos perfiles de concentración que se alejan de la forma sigmoidea típica de la solución de la ecuación de convección-difusión presentando una zona de crecimiento más allá del valor esperado de saturación. Concluimos en dicho capítulo que este comportamiento pone de manifiesto los procesos de retención y la interacción entre la matriz porosa y la solución de macromoléculas cuando una solución de polímero fluye a través de una estructura porosa. En este capítulo aplicamos el método de elementos finitos para resolver, en el caso unidimensional, la ecuación de convección-difusión-retención (ecuación (1.56)) presentada en la sección 1.5 con el objetivo de reproducir el comportamiento observado.

Dado que el crecimiento más allá del valor de saturación esperado en los perfiles de concentración experimentales corresponde a la totalidad de los procesos presentes y que es difícil separar las distintas contribuciones se agrega en la ecuación (1.56) un término global para caracterizar todos los mecanismos de retención presentes.

5.2 Ecuaciones del problema

Consideramos el caso más simple en el cual el término asociado a la retención en la ecuación (1.56) puede escribirse como un término de la forma λC . La ecuación que nos interesa resolver se escribe entonces como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{U} \cdot \vec{\nabla} C = \vec{\nabla} (D \vec{\nabla} C) + \lambda C \quad (5.1)$$

Usualmente es útil expresar la ecuación a resolver numéricamente, en nuestro caso la ecuación (5.1), de manera adimensional. Para ello podemos hacer el siguiente cambio de variables:

$$\begin{aligned} C &= C_o C' \\ x &= x_o x' \\ t &= t_o t' \end{aligned} \quad (5.2)$$

Con estas variables la ecuación (5.1) puede reescribirse (caso de una dimensión) en función de las variables primadas de la siguiente manera (se escribieron las variables sin primar por comodidad):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{\tilde{P}_e} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \tilde{\lambda} C \quad (5.3)$$

donde por analogía se ha usado la definición usual del número de Péclet $\frac{Ud}{D_m}$ para reescribir el término $\tilde{P}_e = \frac{Ux_o}{D_{\parallel}}$, donde se utiliza el D_{\parallel} en vez del coeficiente de dispersión molecular D_m , la longitud característica d es, en este caso, x_o y $\tilde{\lambda} = \lambda t_o$ es un coeficiente adimensional asociado a los procesos totales de retención.

5.3 Simulación numérica

La ecuación (5.3) fue discretizada espacialmente mediante el método de Galerkin de elementos finitos, y temporalmente mediante el método α . Los detalles del código numérico se encuentran en el Apéndice E

Se utilizó el programa Matlab para la resolución numérica de las ecuaciones (ecuación (D.31) del Apéndice D).

Las simulaciones numéricas fueron realizadas sólo para la etapa **directa** de las experiencias del *tipo II* detalladas en el capítulo 3 y sólo para el caso del medio de simple porosidad. El objetivo es estudiar la posibilidad

de describir, mediante un término global, los procesos de retención presentes en las experiencias realizadas y obtener el comportamiento de los perfiles de concentración experimentales.

5.3.1 Caso con retención: λ constante

En la figura 5.1 se muestran los resultados obtenidos para los perfiles de concentración en función de la posición, para 4 tiempos adimensionales (t igual a 1, 3, 5 y 8 respectivamente) cuando se considera el término de retención con λ constante. La cantidad de nodos utilizados N_e es 100, con un valor de $\tilde{P}_e = 100$ y del parámetro que cuantifica la retención $\lambda = 0,5$.

Estos perfiles muestran una diferencia con respecto a las curvas gaussianas que se obtendrían en el caso de no tener el término extra con el parámetro λ . Recordemos que los perfiles de la figura 5.1 (a diferencia de los obtenidos experimentalmente) son de concentración en función de la posición, para distintos tiempos fijos. Se observa para una posición fija un aumento de la concentración en función del tiempo, y que ésta alcanza un valor (dependiente de la posición) luego del cual la concentración no varía más con el tiempo. Sin embargo este valor alcanzado depende de la posición y disminuye a medida que nos alejamos de la posición $x = 0$ (equivalente a la línea de inyección). El comportamiento anterior se observa claramente cuando se grafican (figura 5.2) los perfiles de concentración en función del tiempo para distintas posiciones.

Este término, entonces, no es suficiente para recuperar el comportamiento de crecimiento más allá del valor de saturación, observado en perfiles experimentales. Debido a ello, se introdujo una modificación en la definición de la constante λ , como se describe en la próxima sección.

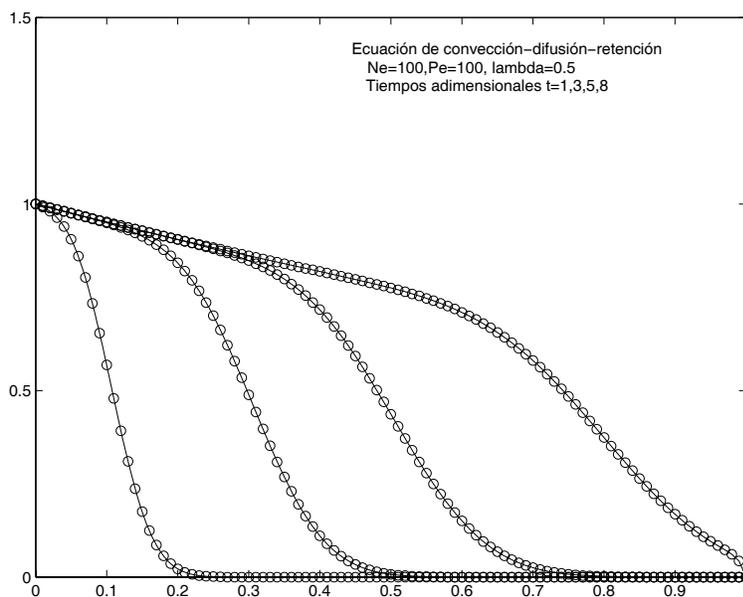


Figura 5.1: Evolución del perfil de concentración en función de la posición para tiempos adimensionales igual a 1, 3, 5 y 8 respectivamente, para un valor de $\tilde{P}_e = 100$ y $\lambda = 0,5$.

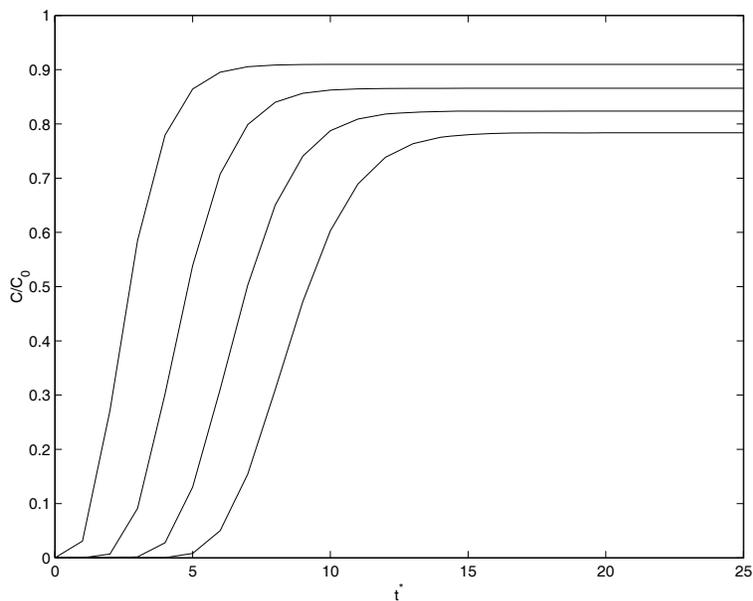


Figura 5.2: Evolución del perfil de concentración en función del tiempo, correspondiente a distintas posiciones.

5.3.2 Caso con retención $\lambda = \lambda(t)$

Consideramos en esta sección que λ varía linealmente de la forma $\lambda(t) = \lambda - m_\lambda t$.

En la figuras 5.3, 5.4 y 5.5 se observan los resultados obtenidos para las experiencias correspondientes a un caudal de inyección de $Q = 0,375 \text{ ml/min}$ y para las tres caras (capítulo 3) y los ajustes obtenidos en las simulaciones realizadas. El valor utilizado fue $\tilde{P}_e = 100$. Se observa un buen ajuste de los valores experimentales con las curvas halladas numéricamente.

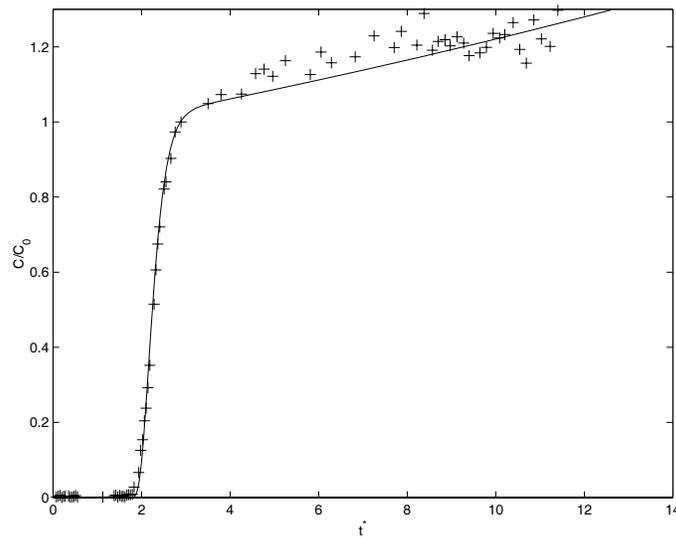


Figura 5.3: Evolución del perfil de concentración para la posición 3 del lecho modelada por elementos finitos con $\lambda = 0,005$ y $m_\lambda = 1,8$, $t_f = 22$.

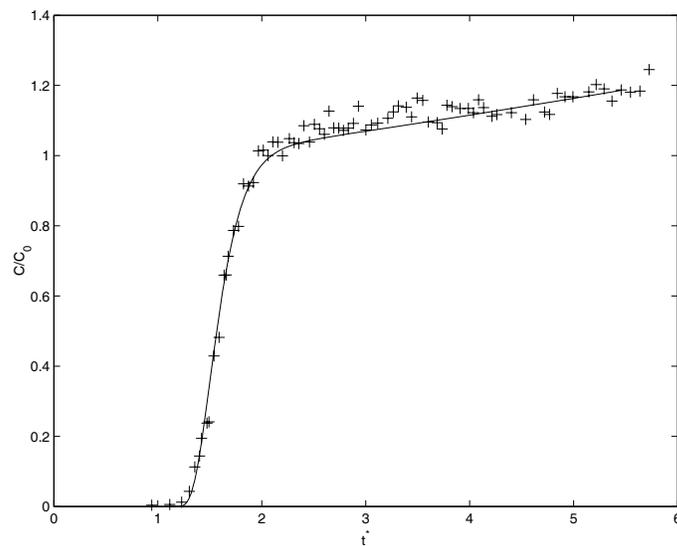


Figura 5.4: Evolución del perfil de concentración para la posición 6 del lecho modelada por elementos finitos con $\lambda = 0,005$ y $m_\lambda = 1,3$, $t_f = 11$.

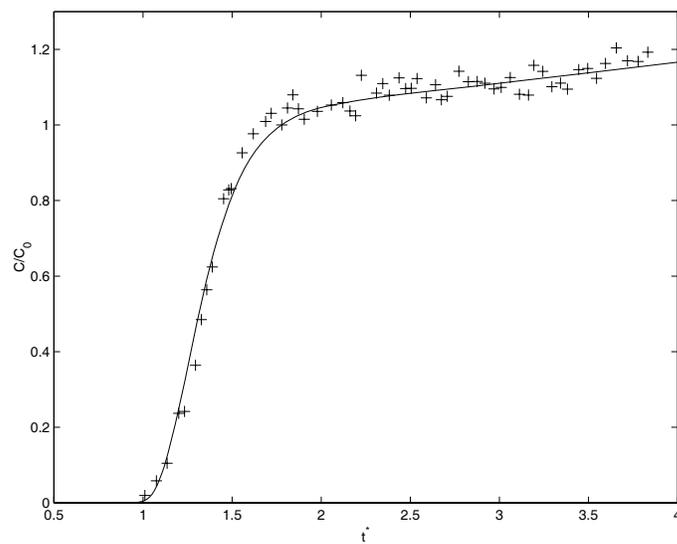


Figura 5.5: Evolución del perfil de concentración para la posición 9 del lecho modelada por elementos finitos con $\lambda = 0,005$ y $m_\lambda = 1,1$, $t_f = 8$.

En las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 se presentan los ajustes obtenidos para tres experiencias correspondientes a caudales de inyección de $Q = 0,375ml/min$, $Q = 0,25ml/min$ y $Q = 0,075ml/min$ y para una cara 6. Nuevamente se obtiene un buen ajuste de los perfiles experimentales con la solución numérica, salvo en la zona de baja concentración para caudales bajos.

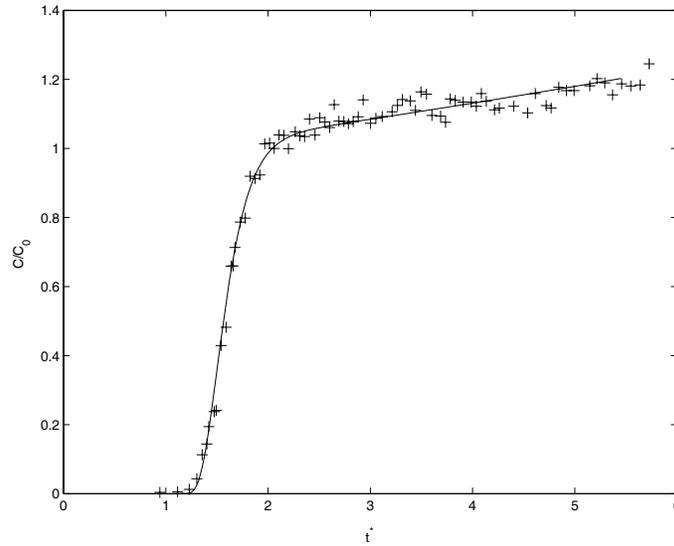


Figura 5.6: Evolución del perfil de concentración y datos experimentales para la cara 6 correspondientes a un caudal $Q = 0,375ml/min$, $\tilde{P}_e = 100$, $\lambda = 0,005$ y $m_\lambda = 1,3$.

Como surge del análisis de las figuras presentadas, el término de retención dependiente del tiempo (lo que es equivalente a un término no lineal en la concentración) refleja las características principales de las curvas experimentales.

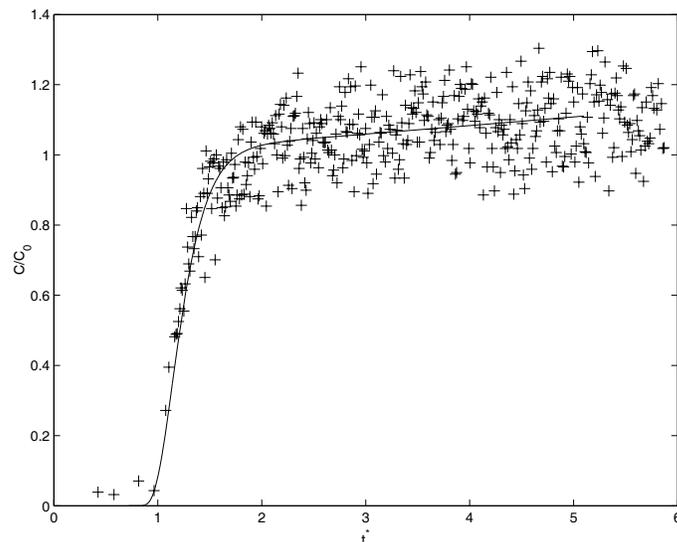


Figura 5.7: Evolución del perfil de concentración y datos experimentales para la cara 6 correspondientes a un caudal $Q = 0,25 \text{ ml/min}$, $\tilde{P}_e = 90$, $\lambda = ,005$ y $m_\lambda = 0,7$.

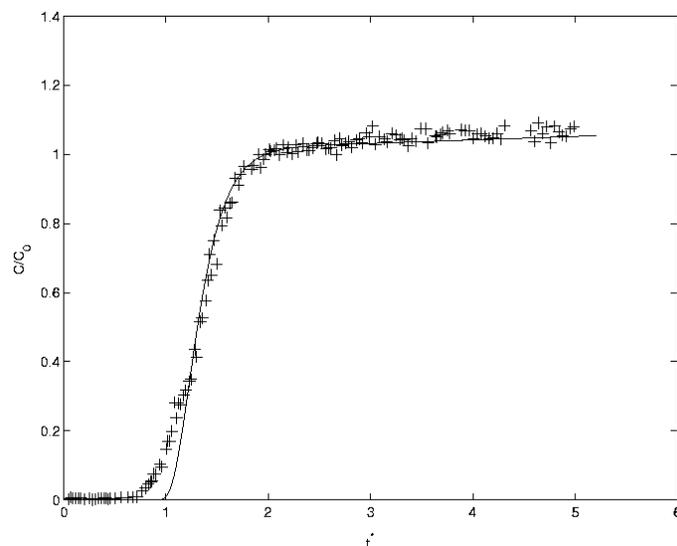


Figura 5.8: Evolución del perfil de concentración y datos experimentales para la cara 6 correspondientes a un caudal $Q = 0,075 \text{ ml/min}$, $\tilde{P}_e = 80$, $\lambda = ,005$ y $m_\lambda = 0,8$.

5.4 Conclusiones

Se desarrolló un código para resolver la ecuación de convección-difusión-retención.

Un término lineal en la concentración da cuenta de la menor concentración de saturación a medida que nos alejamos de la cara de inyección del lecho debido a la retención producida en las posiciones anteriores, pero sólo captura una parte del comportamiento.

Un término no lineal en la concentración de la forma $\lambda(t)C$ permite obtener los comportamientos experimentales observados en el flujo de soluciones poliméricas en medios porosos de simple porosidad.

El ajuste obtenido mediante la simulación numérica es bueno, encontrando diferencias entre la solución numérica y los perfiles experimentales sólo a caudales bajos y a bajas concentraciones del perfil.

Capítulo 6

Conclusiones generales

En este trabajo experimental se logró el objetivo de cuantificar el fenómeno de retención y estudiar la influencia de las heterogeneidades del medio (utilizando soluciones reofluidizantes) en el fenómeno de dispersión con 2 técnicas experimentales. Para ello se estudiaron los perfiles de concentración en función del tiempo y la posición a lo largo de diferentes medios porosos correspondientes al flujo de una solución polimérica.

En el análisis de estos perfiles en un medio poroso realizado con microesferas de vidrio compactadas se utilizó un ajuste que permitió calcular el coeficiente asintótico de dispersión, D_{as} (sección 1.3.6).

Se identificó el comportamiento del polímero en solución (sección 2.1.1) así como los posibles mecanismos de retención (sección 3.5.2), que en nuestro caso están fuertemente influenciados por la configuración de la macromolécula en el flujo.

Se pusieron a punto las técnicas experimentales de preparación y caracterización de soluciones poliméricas y de marcado radiactivo donde se introduce un emisor *gamma* en la macromolécula. Experiencias complementarias de adsorción (sección 3.5.1) permitieron evaluar cuantitativamente los distintos mecanismos de retención presentes.

Un resultado importante en este trabajo es la disminución de la dispersividad con la velocidad de avance (medio 3D) lo que interpretamos como una disminución de los tamaños de los caminos a través de los cuales pueden fluir las macromoléculas de polímero debido a los procesos de retención analizados.

Hemos verificado que los caminos recorridos por las macromoléculas de polímero y por los trazadores libres son distintos.

Los valores de dispersividad adimensional hallados se comparan con los valores teóricos de la curva de Saffman para ambos medios 3D (simple y doble porosidad).

Los resultados obtenidos para ambos trazadores libres (iónico y radiactivo) son equivalentes y se encuentran por encima de la curva de Saffman, asociado a la presencia de heterogeneidades en el medio.

Los valores de dispersividad correspondientes al trazador unido químicamente a la macromolécula, en el caso del medio de simple porosidad, se encuentran por debajo de la curva y están asociados a los procesos de retención observados.

Los valores obtenidos para el trazador unido químicamente a la macromolécula para el caso del medio de doble porosidad se encuentran nuevamente sobre la curva ya que la presencia de heterogeneidades es la principal fuente de dispersión.

Concluimos que las características geométricas del medio, de las macromoléculas y del flujo determinan los procesos de retención. Para cada medio particular, de hecho, la contribución al fenómeno total es diferente, pero hemos demostrado que aún en el caso de un medio macroscópicamente homogéneo de simple porosidad estos fenómenos se encuentran presentes.

En conclusión, si bien es necesario realizar aún mediciones complementarias para poder diferenciar claramente los distintos mecanismos de retención, la observación de las pendientes locales en experiencias de laboratorio resulta novedosa, permitiendo verificar claramente la existencia de procesos de retención dentro del lecho, que fueron cuantificados por primera vez.

Se puso a punto la técnica para la obtención de perfiles de concentración a partir de las imágenes adquiridas en el medio poroso bidimensional.

Se encuentra una mayor dispersividad en las soluciones de características no-Newtonianas respecto de las soluciones Newtonianas, lo cual corrobora la capacidad de las soluciones poliméricas como herramientas para analizar la estructura de un medio.

Las soluciones no-Newtonianas presentan además una dispersividad mayor al aumentar su carácter no lineal, asociado a las reologías respectivas (sección 4.6).

Se identifican dos regímenes de dispersión, uno en el que la dispersión es geométrica pura, y otro donde la dispersión de Taylor resulta importante, especialmente en el caso de las soluciones Newtonianas.

La simulación numérica realizada permitió, a partir de la inclusión en la ecuación de convección-difusión de un término no lineal en la concentración, obtener un buen ajuste de los perfiles obtenidos experimentalmente.

Este trabajo deja como líneas abiertas para profundizar temas que aún deben ser discutidos:

La realización de experiencias complementarias a caudales más altos que permitan aumentar los contrastes de permeabilidad y a su vez estudiar los cambios de configuración de la macromolécula debida al flujo, en medios de simple y doble porosidad y para un intervalo amplio de velocidades. Además aumentar los contrastes debidos a la reología del polímero.

La realización de mediciones complementarias utilizando otro tipo de trazador también unido a las macromoléculas para asegurar la consistencia de las mediciones realizadas, investigar el perfil a bajas concentraciones y extender el estudio a casos de interés que no pueden estudiarse utilizando la técnica de radiotrazadores. Esta línea está siendo implementada en este momento.

En la red cuadrada bidimensional se espera extender el análisis al estudio de la dispersión transversal.

La comparación de los coeficientes de dispersión obtenidos de los perfiles a los cuales se les ha sustraído la zona asociada a la retención con los coeficientes correspondientes a los perfiles completos.

Apéndice A

Caminata aleatoria y distribución normal

A.1 Caminata aleatoria

En una solución diluida, debido a la agitación térmica, una partícula individual choca con otras partículas de solvente. Las partículas siguen trayectorias complejas que implican una serie de cambios de dirección aleatoria o *movimiento browniano*. Para analizar este fenómeno puede usarse el modelo de la *caminata aleatoria*. Este modelo donde los pasos tienen igual probabilidad es una buena descripción del transporte difusivo. La partícula da pasos, de longitud λ (camino libre medio entre colisiones) y duración τ (tiempo entre colisiones), en las distintas direcciones, con igual probabilidad. Si v_T es la velocidad térmica, proporcional a $k_B T/m$, típicamente $\lambda/\tau \approx v_T$.

La partícula realiza una caminata aleatoria en una red, de manera tal que

$$\vec{R}(t+1) = \vec{R}(t) + \lambda \vec{e}_i(t) \quad (\text{A.1})$$

donde $\vec{e}_i(t)$ es elegido aleatoriamente entre todos los vectores dirección con probabilidad p_i y

$$\sum_i p_i(\vec{R}, t) = 1 \quad (\text{A.2})$$

En el caso más simple, es decir un sistema homogéneo e independiente del tiempo, las probabilidades p_i serán independientes de \vec{R} y de t . Como resultado particular del Teorema del Límite Central se obtiene la llamada difusión normal.

Queremos calcular la distancia cuadrática media recorrida luego de N pasos del caminante, es decir para $t_N = N\tau$. Por simplicidad calcularemos el caso en 1D (el cálculo en más dimensiones es equivalente) y llamaremos

$R(t_N) = R_N$, en cuyo caso la ecuación (A.1) puede escribirse como:

$$\begin{aligned} R_N &= R_{N-1} + \delta(N) \\ \delta(N) &= \pm\lambda \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

donde el signo de λ depende de si el paso se da a la derecha o a la izquierda. Como todos los desplazamientos son al azar, con igual probabilidad, podemos escribir una ecuación equivalente a la ecuación (A.3) para el salto anterior, y así sucesivamente, obteniendo finalmente:

$$\begin{aligned} R_N &= R_{N-1} + \delta(N) = R_{N-2} + \delta(N-1) + \delta(N) = \\ &= R(0) + \dots + \delta(N-3) + \delta(N-2) + \delta(N-1) + \delta(N) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Claramente el promedio de $R(N)$ será igual a cero, pero, como mencionamos anteriormente, estamos interesados en el desplazamiento cuadrático medio. Tomamos entonces el promedio de la distancia al cuadrado, para varias realizaciones:

$$\begin{aligned} \langle R^2(N) \rangle &= \langle R^2(N-1) + 2R(N-1)\delta(N) + \delta^2(N) \rangle = \\ &= \langle R^2(N-1) \rangle + \langle 2R(N-1)\delta(N) \rangle + \langle \delta^2(N) \rangle = \\ &= \langle R^2(N-1) \rangle + 2\langle R(N-1) \rangle \langle \delta(N) \rangle + \langle \delta^2(N) \rangle = \\ &= \langle R^2(N-2) \rangle + 2\langle R(N-2) \rangle \langle \delta(N-1) \rangle + \langle \delta^2(N-1) \rangle \\ &\quad + 2\langle R(N-1) \rangle \langle \delta(N) \rangle + \langle \delta^2(N) \rangle = \dots \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

donde hemos usado que $\langle R(N-1)\delta(N) \rangle = \langle R(N-1) \rangle \langle \delta(N) \rangle$ dado que son independientes. Además, si promediamos sobre varias realizaciones, el valor de δ tomará tantas veces el valor de λ positivo como el negativo: $\langle \delta(N) \rangle = 0$ y $\langle \delta^2(N) \rangle = \lambda^2$. Finalmente, si tomamos que el origen $R_0 = 0$:

$$\langle R^2(N) \rangle = N\lambda^2 = t \frac{\lambda^2}{\tau} = 2Dt \quad (\text{A.6})$$

En los casos que se tiene efectos de *memoria*, *i.e* correlaciones entre desplazamientos a tiempos diferentes, se tiene la llamada difusión anómala.

A.2 Distribución de probabilidad y momentos de una variable aleatoria

La distribución de probabilidad de una variable aleatoria continua X está caracterizada por una función $f(x)$, que recibe el nombre de *función de densidad de probabilidad*. Esta función no representa la probabilidad de que X

tome un valor específico x . Más bien proporciona un medio para determinar la probabilidad de un intervalo $a \leq x \leq b$. [84]

Si existe una función $f(x)$ tal que

$$\begin{aligned} f(x) &\geq 0 & -\infty < x < \infty \\ P(a \leq x \leq b) &= \int_a^b f(x)dx \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

para cualquier a y b , entonces $f(x)$ es la función densidad de probabilidad de la variable aleatoria continua X .

Los *momentos* de una variable aleatoria X (o los momentos de la distribución de probabilidad de X) son los valores esperados de ciertas funciones de X . Estos forman una colección de características descriptivas que pueden emplearse para caracterizar la distribución de probabilidad de X y especificarla si todos los momentos son conocidos. Los momentos pueden definirse alrededor de cualquier punto, pero suelen definirse alrededor del cero o del valor esperado de X .

El valor esperado de X se define como

$$E(X) = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx \quad (\text{A.8})$$

si x es continua.

Se define el momento *p-ésimo* central de X alrededor del cero como:

$$\mu_p = E(X)^p = \int_{-\infty}^{\infty} (x-)^p f(x)dx \quad (\text{A.9})$$

si x es continua.

En general se define el momento *p-ésimo* central de X alrededor de la media de X como:

$$\mu_p = E(X - \mu)^p = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^p f(x)dx \quad (\text{A.10})$$

si x es continua.

El segundo momento recibe el nombre de varianza de la variable aleatoria. Generalmente se denota por σ^2 y es una medida de la dispersión de la distribución de probabilidades de ésta.

A.3 La distribución normal

La función de densidad de probabilidad de la distribución normal fue descubierta por DeMoivre en 1773. Se conoce como distribución gaussiana,

ya que Gauss la citó en un artículo en 1809. Se dice que una variable aleatoria X se encuentra normalmente distribuida si su función de densidad de probabilidad está dada por

$$f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right)} \quad \begin{array}{l} -\infty < x < \infty \\ -\infty < \mu < \infty, \sigma > 0 \end{array} \quad (\text{A.11})$$

El valor máximo de $f(x; \mu, \sigma)$ ocurre para $x = \mu$ y los puntos $x = \mu \pm \sigma$ son las abcisas de los puntos de inflexión de la curva.

La media de una variable aleatoria distribuida normalmente estará dada por:

$$E(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)} dx \quad (\text{A.12})$$

Mediante integración y sustituciones adecuadas puede obtenerse el valor

$$E(X) = \mu \quad (\text{A.13})$$

Para encontrar los demás momentos, se utiliza la función generadora de momentos, la cual es por definición:

$$m_{X-\mu}(t) = E(e^{t(x-\mu)}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{t(x-\mu)} e^{-(x-\mu)^2/(2\sigma^2)} dx = e^{(\sigma^2 t^2/2)} \quad (\text{A.14})$$

Al desarrollar (A.15) en series de potencias se obtiene:

$$m_{X-\mu}(t) = 1 + \frac{(\sigma t)^2}{2} + \frac{(\sigma t)^4}{4,2!} + \frac{(\sigma t)^6}{8,3!} + \frac{(\sigma t)^8}{16,4!} + \dots \quad (\text{A.15})$$

La segunda derivada de la función (A.15) es la varianza y está dada por:

$$Var(X) = \frac{d^2 m_{X-\mu}(t)}{dt^2} \sigma^2 \quad (\text{A.16})$$

A.4 Caminata aleatoria en un medio homogéneo

En el caso más simple unidimensional (la generalización a 3D es directa) tenemos

$$R(t) = \sum_{n=1}^t x_n \quad (\text{A.17})$$

donde los x_n se encuentran distribuidos independientemente de acuerdo con un distribución $\rho(x)$. Entonces, dado que

$$\begin{aligned}\bar{X} &= \int x\rho(x)dx \\ \bar{X}^2 &= \int x^2\rho(x)dx\end{aligned}\tag{A.18}$$

son finitos se puede ver que la forma sintótica de $P(R, t)$ es

$$P(R, t) \rightarrow \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(R - Vt)^2}{4Dt}\right]\tag{A.19}$$

donde V y D están dados por

$$\begin{aligned}V &= \bar{X} \\ D &= \frac{\bar{X}^2 - \bar{X}^2}{2}\end{aligned}\tag{A.20}$$

La forma gaussiana (ecuación (A.19)) vale en un región finita, como surge a partir del Teorema del Límite Central:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} Prob\left[u_1 \leq \frac{(R(t) - Vt)^2}{2\sqrt{Dt}} \leq u_2\right] = \frac{1}{\sqrt{\pi i}} \int_{u_1}^{u_2} e^{-v^2} dv\tag{A.21}$$

Fuera de esta región, $P(R, t)$ puede tener colas no gaussianas, las que dependerán de la forma específica de $\rho(x)$. Para \bar{X} y \bar{X}^2 finito se recupera la forma gaussiana (ecuación (A.19)) [85].

Tendremos una suma continua de t variables aleatorias para las cuales vale el Teorema del Límite Central, si [86]:

i) Estas variables no están distribuidas muy extensamente (*i.e.*, $\langle \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 \rangle < \infty$)

ii) Las correlaciones entre ellas no son de largo rango, entonces $\frac{dR}{dt}$ son independientes.

Podemos entonces derivar la relación usual para la difusión $\langle R^2(t) \rangle \approx 2Dt$, donde el frente de dispersión $P(R, t)$ es gaussiano. Si alguna de estas dos condiciones no se cumplen la difusión, a priori, no será más gaussiana.

Apéndice B

Obtención de soluciones utilizando Transformada de Laplace

B.1 Solución de la ecuación de convección-difusión

Para el caso en el que se considera sólo dispersión longitudinal, un medio semi-infinito, velocidad media U constante y una función escalón como condición inicial, la ecuación (1.17) puede escribirse de manera simplificada:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = D_{//} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{B.1})$$

con condiciones iniciales y de contorno expresadas en la forma:

$$CC \begin{cases} C(x=0, t \geq 0) = C_o \\ C(x=\infty, t \geq 0) = 0 \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

$$CI \{ C(x \geq 0, t = 0) = 0 \} \quad (\text{B.3})$$

Consideremos la función $C(x, t)$ que está definida, como vimos anteriormente, para $x > 0$ y que es igual a cero para $x < 0$, entonces podemos definir su transformada de Laplace de la siguiente manera:

$$\tilde{C}(x) = \int_0^{\infty} e^{-pt} C(x, t) dt \quad (\text{B.4})$$

donde el número p es un número complejo, $p = \xi + i\eta$. Si la parte real de p es nula, es decir para $\xi = 0$, la función $\tilde{C}(x)$ es la transformada de Fourier de $C(x, t)$

De esta manera la ecuación de convección-difusión puede escribirse en término de la nueva variable $\tilde{C}(x)$:

$$\tilde{C}(x) + U \frac{\partial \tilde{C}(x)}{\partial x} = D_{//} \frac{\partial^2 \tilde{C}(x)}{\partial x^2} \quad (\text{B.5})$$

Con condiciones de contorno:

$$CC \left\{ \begin{array}{l} \tilde{C}(x=0) = \frac{C_o}{p} \\ \tilde{C}(x=\infty) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{B.6})$$

cuya solución es:

$$\tilde{C}(x) = \frac{C_o}{p} \exp \left(\frac{U - (U^2 + 4pD)^{1/2}}{2D} x \right) \quad (\text{B.7})$$

$$= C_o \exp \left(\frac{Ux}{2D} \right) \frac{1}{p} \exp \left(\frac{-x}{\sqrt{D}} \left(\frac{U^2}{4D} + p \right)^{1/2} \right) \quad (\text{B.8})$$

Antitransformando se obtiene la solución para el problema original

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{x - Ut}{2\sqrt{D_{//}t}} \right) + e^{\frac{Ux}{D_{//}}} \operatorname{erf} \left(\frac{x + Ut}{2\sqrt{D_{//}t}} \right) \right\} \quad (\text{B.9})$$

B.2 Solución del modelo capacitivo

En el caso del modelo capacitivo el sistema de ecuaciones está dado por:

$$\begin{aligned} D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} &= f \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - f) \frac{\partial C^*}{\partial t} \\ \frac{\partial C^*}{\partial t} &= \frac{C - C^*}{T_f} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Si transformamos las ecuaciones anteriores utilizando la ecuación (B.4) se obtiene

$$\begin{aligned} D \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial x^2} - U \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} &= fp\tilde{C} + (1 - f)p\tilde{C}^* \\ p\tilde{C}^* &= \frac{\tilde{C} - \tilde{C}^*}{T_f} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Si se considera el caso de la inyección de un pulso de trazador al comienzo de la experiencia:

$$C(0, t) = \delta(t) \quad C(x, 0) = 0 \quad C^*(x, 0) = 0 \quad (\text{B.12})$$

La solución transformada será:

$$\tilde{C}(x, p) = \exp\left(\frac{Ux}{2D} \left[1 - \left(1 + \frac{4Dp}{U^2} \left[f + \frac{1-f}{1+pT_f}\right]\right)^{1/2}\right]\right) \quad (\text{B.13})$$

$$\tilde{C}^* = \frac{\tilde{C}}{1+pT_f}$$

El comportamiento correspondiente a un medio de simple porosidad donde la velocidad media es U y el coeficiente de dispersión D se recupera al considerar el equilibrio instantáneo entre las concentraciones ($T_f \rightarrow 0$).

Se puede obtener la solución correspondiente a una inyección $f(t)$ cualquiera, pues podemos escribir cualquier función $f(t)$ como

$$f(t) = \int_0^\infty f(\tau)\delta(t-\tau)d\tau \quad (\text{B.14})$$

La solución para una inyección $f(t)$ se relaciona con la función correspondiente a un pulso de inyección mediante:

$$C_f(x, t) = \int f(\tau)C_\delta(x, t-\tau)d\tau \quad (\text{B.15})$$

$$\tilde{C}_f = F(p)\tilde{C}_\delta(x, p) \quad (\text{B.16})$$

La solución transformada correspondiente a una condición inicial del tipo escalón se obtiene multiplicando por p las ecuaciones (B.13).

Apéndice C

Curvas obtenidas para el desplazamiento en el micromodelo

Durante el estudio de la influencia de la reología en la dispersión hidrodinámica para el caso del micromodelo bidimensional, para cada una de las etapas realizadas, y para cada solución utilizada, se realizaron los análisis que se detallan en el capítulo 4. Muchas de estas experiencias fueron realizadas varias veces, o bien para mejorar las condiciones experimentales, o bien para verificar la repetitividad de los experimentos realizados. En total se hicieron más de 150 análisis de las imágenes obtenidas en el estudio del desplazamiento de una solución en un medio bidimensional. A continuación se presentan a título ilustrativo las curvas obtenidas, para todos los caudales de inyección utilizados, para una solución de 500ppm de scleroglucano y para la etapa directa. Se presentan las curvas de concentración y sus correspondientes ajustes, y las curvas de $(\Delta t)^2/2$ en función del primer momento, las que validan los análisis presentados. Los análisis realizados para las otras etapas y soluciones son equivalentes a las aquí presentadas.

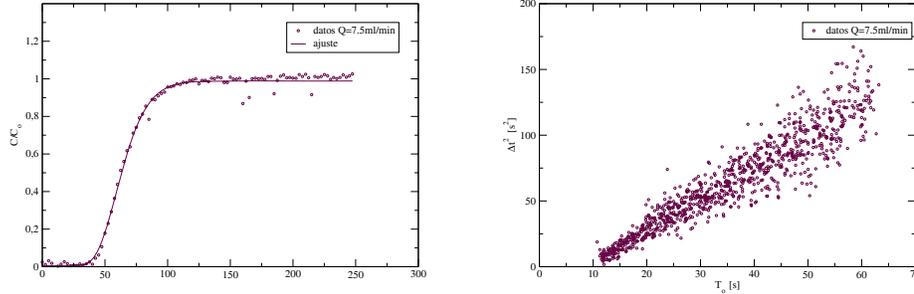


Figura C.1: En el primer gráfico se presenta la concentración normalizada en función del t (solución de scleroglucano de 500ppm y caudal de $7,5\text{ml}/\text{min}$). Los círculos representan las concentraciones obtenidas del tratamiento de imágenes y la línea llena corresponde al ajuste realizado. El segundo gráfico corresponde a $(\Delta t)^2/2$ en función del primer momento T_o .

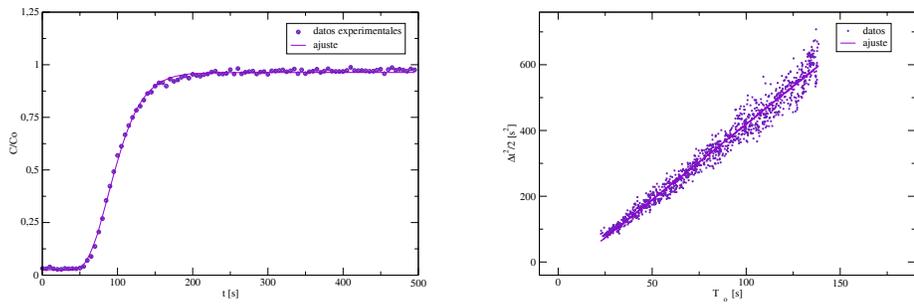


Figura C.2: En el primer gráfico se presenta la concentración normalizada en función del t (solución de scleroglucano de 500ppm y caudal de $3,75\text{ml}/\text{min}$). Los círculos representan las concentraciones obtenidas del tratamiento de imágenes y la línea llena corresponde al ajuste realizado. El segundo gráfico corresponde a $(\Delta t)^2/2$ en función del primer momento T_o .

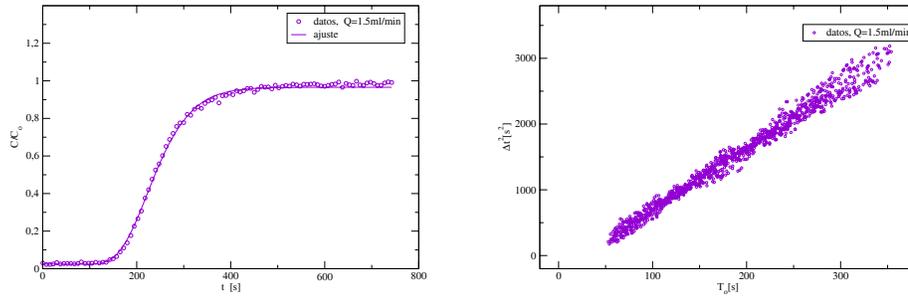


Figura C.3: En el primer gráfico se presenta la concentración normalizada en función del t (solución de scleroglucano de 500ppm y caudal de $1,5\text{ml}/\text{min}$). Los círculos representan las concentraciones obtenidas del tratamiento de imágenes y la línea llena corresponde al ajuste realizado. El segundo gráfico corresponde a $(\Delta t)^2/2$ en función del primer momento T_o .

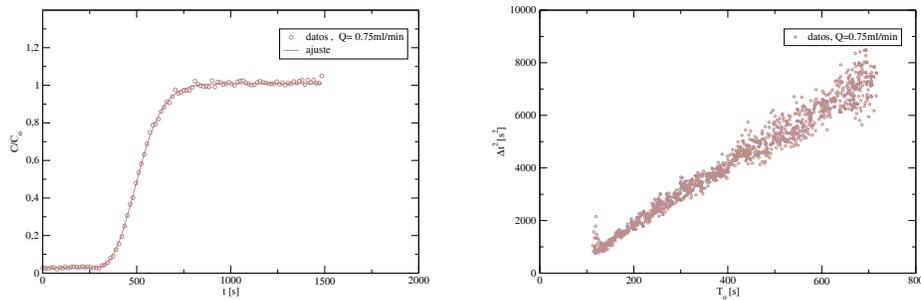


Figura C.4: En el primer gráfico se presenta la concentración normalizada en función del t (solución de scleroglucano de 500ppm y caudal de $0,75\text{ml}/\text{min}$). Los círculos representan las concentraciones obtenidas del tratamiento de imágenes y la línea llena corresponde al ajuste realizado. El segundo gráfico corresponde a $(\Delta t)^2/2$ en función del primer momento T_o .

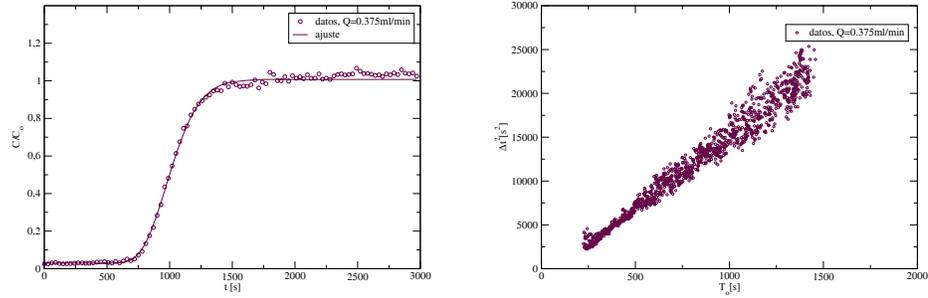


Figura C.5: En el primer gráfico se presenta la concentración normalizada en función del t (solución de scleroglucano de 500ppm y caudal de 0,375ml/min). Los círculos representan las concentraciones obtenidas del tratamiento de imágenes y la línea llena corresponde al ajuste realizado. El segundo gráfico corresponde a $(\Delta t)^2/2$ en función del primer momento T_o .

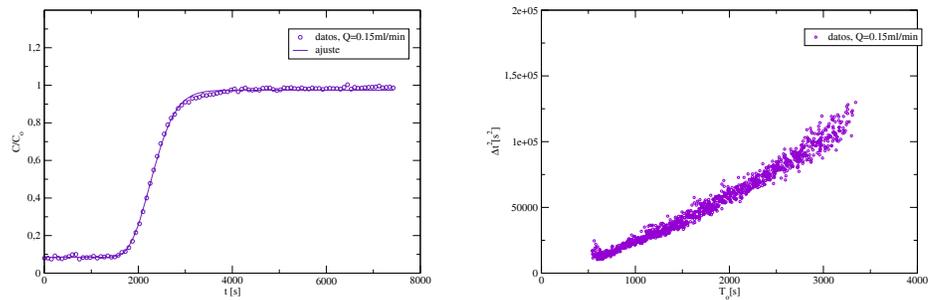


Figura C.6: En el primer gráfico se presenta la concentración normalizada en función del t (solución de scleroglucano de 500ppm y caudal de 0,15ml/min). Los círculos representan las concentraciones obtenidas del tratamiento de imágenes y la línea llena corresponde al ajuste realizado. El segundo gráfico corresponde a $(\Delta t)^2/2$ en función del primer momento T_o .

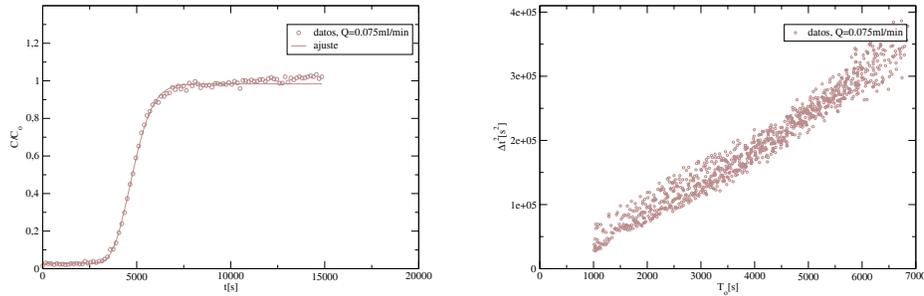


Figura C.7: En el primer gráfico se presenta la concentración normalizada en función del t (solución de scleroglucano de 500ppm y caudal de $0,075\text{ml}/\text{min}$). Los círculos representan las concentraciones obtenidas del tratamiento de imágenes y la línea llena corresponde al ajuste realizado. El segundo gráfico corresponde a $(\Delta t)^2/2$ en función del primer momento T_o .

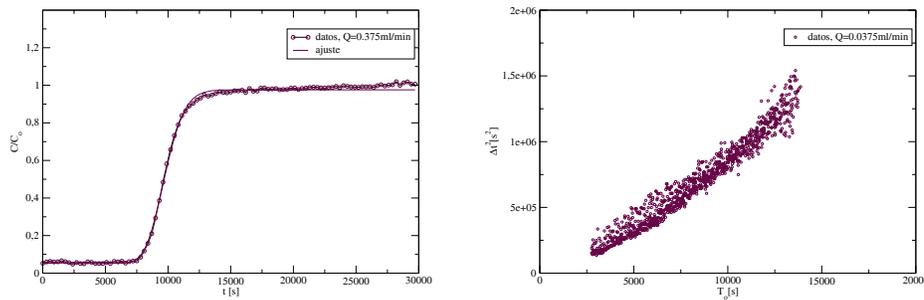


Figura C.8: En el primer gráfico se presenta la concentración normalizada en función del t (solución de scleroglucano de 500ppm y caudal de $0,0375\text{ml}/\text{min}$). Los círculos representan las concentraciones obtenidas del tratamiento de imágenes y la línea llena corresponde al ajuste realizado. El segundo gráfico corresponde a $(\Delta t)^2/2$ en función del primer momento T_o .

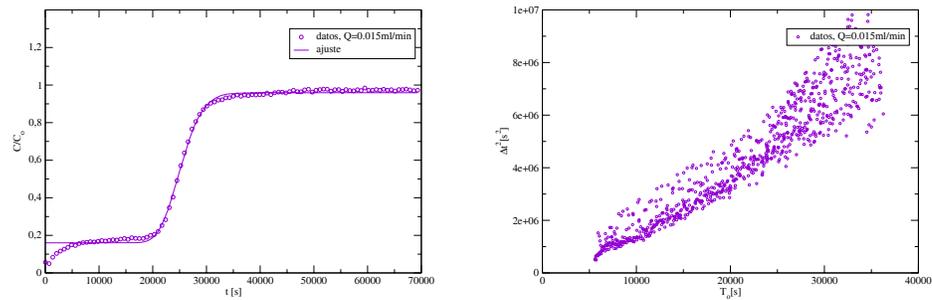


Figura C.9: En el primer gráfico se presenta la concentración normalizada en función del t (solución de scleroglucano de 500ppm y caudal de 0,015ml/min). Los círculos representan las concentraciones obtenidas del tratamiento de imágenes y la línea llena corresponde al ajuste realizado. El segundo gráfico corresponde a $(\Delta t)^2/2$ en función del primer momento T_o .

Apéndice D

Formulación del problema en elementos finitos

Como se discutió en el Capítulo 5, cuando se considera el caso particular en el cual el término asociado a la retención en la ecuación (1.56) puede escribirse como un término que depende de la concentración de la forma λC , la ecuación que nos interesa resolver estará dada por la ecuación (5.1), que se expresa en forma adimensional mediante la ecuación (5.3):

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{D_{\parallel}}{Ux_o} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \lambda t_o C \\ \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{1}{\tilde{P}_e} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \tilde{\lambda} C\end{aligned}\tag{D.1}$$

donde $\tilde{P}_e = \frac{D_{\parallel}}{Ux_o}$, D_{\parallel} es el coeficiente de dispersión, la longitud característica es x_o y $\tilde{\lambda} = \lambda t_o$ es un coeficiente adimensional asociado a los procesos totales de retención.

D.1 Discretización espacial

D.1.1 Método de Galerkin

El método de Galerkin consiste en reemplazar nuestra variable C por la siguiente expresión: $C = h_j \hat{C}_j = H \hat{C}$, donde H es una matriz de interpolación para los elementos elegidos (por ejemplo el j -ésimo) y \hat{C} es un valor constante que toma la variable en los nodos elegidos. Las condiciones de contorno adecuadas vendrán dadas por:

$$C = C^* \quad \text{en} \quad \Gamma_{\phi}, \Gamma_{\phi} \cap \Gamma_q = 0, \Gamma_{\phi} \cup \Gamma_q = \Gamma\tag{D.2}$$

$$D \frac{\partial C}{\partial n} = q_n^* \quad \text{en} \quad \Gamma_q \quad (\text{D.3})$$

Para aplicar este método a la ecuación (D.1), podemos integrar a ambos lados en un volumen, el cual puede expresarse utilizando el jacobiano de la transformación en un dominio Ω , donde están definidos los nodos y elementos a utilizar. El elemento de volumen para un elemento isoparamétrico particular se escribirá en 3D de manera general como:

$$dV^e = |J^e| dr ds dt \quad (\text{D.4})$$

donde r, s, t son las nuevas variables elegidas para describir el elemento elegido.

Podemos, entonces, a partir de la ecuación (D.1) encontrar la siguiente expresión, donde sólo se ha considerado de manera general la elección de algún tipo de variables para describir los elementos donde se resolverá el problema. La expresión a resolver será:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} h_i \frac{\partial C}{\partial t} d\Omega + \int_{\Omega} h_i \vec{U} \cdot \vec{\nabla} C d\Omega &= \int_{\Omega} h_i \vec{\nabla} (D \vec{\nabla} C) d\Omega + \int_{\Omega} h_i \lambda C d\Omega = \\ &= - \int_{\Omega} \vec{\nabla} h_i (D \vec{\nabla} C) d\Omega + \int_{\Gamma} h_i D \vec{\nabla} C \cdot \vec{n} d\Gamma + \int_{\Omega} h_i \lambda C d\Omega \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

En la última igualdad podemos usar que las funciones de interpolación h_i son cero en el contorno Γ_{ϕ} (condición de la función de forma en el contorno esencial), y reemplazarla de la siguiente forma:

$$\int_{\Gamma} h_i D \vec{\nabla} C \cdot \vec{n} d\Gamma = \int_{\Gamma_{\phi}} h_i D \vec{\nabla} C \cdot \vec{n} d\Gamma + \int_{\Gamma_q} h_i D \vec{\nabla} C \cdot \vec{n} d\Gamma = \int_{\Gamma} h_i q_n^* d\Gamma \quad (\text{D.6})$$

Finalmente la ecuación (D.5) se escribirá de la forma:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} h_i \frac{\partial C}{\partial t} d\Omega + \int_{\Omega} h_i \vec{U} \cdot \vec{\nabla} C d\Omega &= \\ &= - \int_{\Omega} \vec{\nabla} h_i (D \vec{\nabla} C) d\Omega + \int_{\Gamma} h_i q_n^* d\Gamma + \int_{\Omega} h_i \lambda C d\Omega \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

Al reemplazar la concentración C por su valor interpolado se obtiene la siguiente ecuación:

$$\int_{\Omega} h_i h_j d\Omega \frac{\partial \hat{C}}{\partial t} + \int_{\Omega} h_i v_k \frac{\partial h_j}{\partial x_k} d\Omega C_j =$$

$$= - \int_{\Omega} \vec{\nabla} h_i (D \vec{\nabla} h_j) d\Omega C_j + \int_{\Gamma} h_i q_n^* d\Gamma + \int_{\Omega} h_i h_j \lambda d\Omega \hat{C} \quad (D.8)$$

Reordenando términos podemos escribir la ecuación (D.8):

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} h_i h_j d\Omega \frac{\partial \hat{C}}{\partial t} + \left[\int_{\Omega} h_i v_k \frac{\partial h_j}{\partial x_k} d\Omega + \int_{\Omega} \vec{\nabla} h_i (K \vec{\nabla} h_j) d\Omega - \int_{\Omega} h_i h_j \lambda d\Omega \right] \hat{C} = \\ = \int_{\Gamma} h_i q_n^* d\Gamma \end{aligned} \quad (D.9)$$

Podemos usar la definición usual para las siguientes matrices, que permitirán expresar el problema en forma simplificada:

$$\begin{aligned} \mathbb{C}_{\mathbb{G}ij} &= \int_{\Omega} h_i h_j d\Omega \rightarrow \text{matriz capacitiva} \\ \mathbb{K}_{\mathbb{G}ij} &= \int_{\Omega} \vec{\nabla} h_i (D \vec{\nabla} h_j) d\Omega \rightarrow \text{matriz de rigidez} \\ \mathbb{N}_{\mathbb{G}ij} &= \int_{\Omega} h_i v_k \frac{\partial h_j}{\partial x_k} d\Omega \rightarrow \text{matriz convectiva} \end{aligned} \quad (D.10)$$

El nuevo término de retención es, simplemente, la matriz capacitiva por $\tilde{\lambda}$. Por lo tanto en forma matricial podemos reescribir la ecuación (D.9)

$$\mathbb{C}_{\mathbb{G}} \dot{\hat{C}} + (\mathbb{N}_{\mathbb{G}} + \mathbb{K}_{\mathbb{G}} - \lambda \mathbb{C}_{\mathbb{G}}) \hat{C} = \mathbb{F} \quad (D.11)$$

D.2 Discretización temporal: Método α

Para la discretización temporal podemos usar el método α donde

$$\begin{aligned} \dot{\hat{C}} &= \frac{{}^{t+\Delta t} \hat{C}_j - {}^t \hat{C}_j}{\Delta t} \\ {}^{t+\Delta t} \hat{C} &= (1 - \alpha) {}^t \hat{C} + \alpha {}^{t+\Delta t} \hat{C} \end{aligned} \quad (D.12)$$

La ecuación (D.11) se escribirá, en forma general:

$$\begin{aligned} \mathbb{C} \frac{{}^{t+\Delta t} \hat{C} - {}^t \hat{C}}{\Delta t} + (\mathbb{N} + \mathbb{K} - \lambda \mathbb{C}) (1 - \alpha) {}^t \hat{C} + (\mathbb{N} + \mathbb{K} - \lambda \mathbb{C}) \alpha {}^{t+\Delta t} \hat{C} = \\ = \alpha {}^{t+\Delta t} \mathbb{F} (1 - \alpha) {}^t \mathbb{F} \end{aligned} \quad (D.13)$$

donde \mathbb{C} , \mathbb{N} , \mathbb{K} son las matrices del método de Galerkin.

Para un valor de $\alpha = 0$ se obtiene el método explícito:

$$\mathbb{C} {}^{t+\Delta t} \hat{C} = -\Delta t (\mathbb{N} + \mathbb{K} - \lambda \mathbb{C}) {}^t \hat{C} + \Delta t \mathbb{F} + \mathbb{C} {}^t \hat{C} \quad (D.14)$$

Para un valor de $\alpha = 1$ se obtiene el método implícito:

$$[\mathbb{C} + \Delta t(\mathbb{N} + \mathbb{K} - \lambda \mathbb{C})]^{t+\Delta t} \hat{C} = \mathbb{C}^t \hat{C} + \Delta t^{t+\Delta t} \mathbb{F} \quad (\text{D.15})$$

Para un valor de $\alpha = 0,5$ se obtiene el método de Crank Nicholson:

$$\begin{aligned} & [\mathbb{C} + \frac{\Delta t}{2}(\mathbb{N} + \mathbb{K} - \lambda \mathbb{C})]^{t+\Delta t} \hat{C} = \\ & = \mathbb{C}^t \hat{C} + \frac{\Delta t^{t+\Delta t}}{2} \mathbb{F} - \frac{\Delta t}{2}(\mathbb{N} + \mathbb{K} - \lambda \mathbb{C})]^{t+\Delta t} \hat{C} + \frac{\Delta t^t}{2} \mathbb{F} \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

D.3 Formulación de elementos finitos isoparamétricos

La idea principal de la formulación de elementos finitos isoparamétricos es obtener la relación entre los elementos de desplazamiento en cualquier punto y el desplazamiento del elemento del punto nodal directamente a través de funciones de interpolación.

Vamos a resolver la ecuación (1.56) en $1D$, utilizando elementos isoparamétricos unidimensionales, como se muestra en la figura (D.1). Para ello se calculan las matrices para el caso de un elemento isoparamétrico de longitud $L^{(e)}$. Las funciones de interpolación para los nodos 1 y 2 están dadas por las expresiones:

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{2}(1 - r) \\ h_2 &= \frac{1}{2}(1 + r) \end{aligned} \quad (\text{D.17})$$

Queremos relacionar la variable global C con una coordenada natural del sistema de variable r , $-1 \leq r \leq 1$, entonces esta transformación estará dada por:

$$C = \frac{1}{2}(1 - r)C_1 + \frac{1}{2}(1 + r)C_2 \quad (\text{D.18})$$

o:

$$C = \sum_{i=1}^2 h_i C_i \quad (\text{D.19})$$

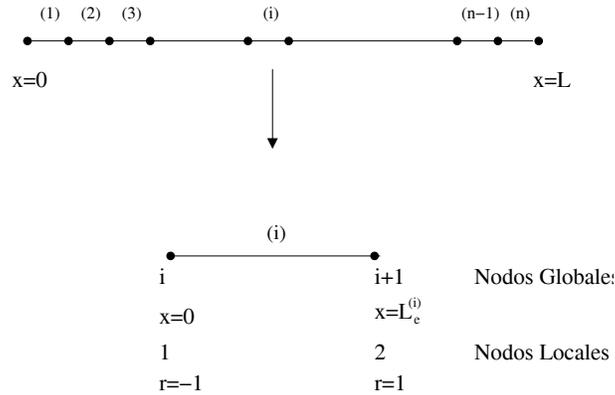


Figura D.1: Elementos isoparamétricos para el caso 1D.

D.3.1 Formulación de elementos isoparamétricos para Galerkin

Las matrices para el elemento descrito en la sección anterior quedan escritas de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 \mathbb{N}_{ij}^{(e)} &= \int_{-1}^1 \underbrace{\left(\frac{1}{2}(1-r) \right)}_{\tilde{h}} v \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)}_{\tilde{\nabla} h_j} \frac{2}{L^{(e)}} \underbrace{\frac{L^{(e)}}{2}}_{dx} dr & (D.20) \\
 &= v \int_{-1}^1 \begin{bmatrix} -\frac{1}{4}(1-r) & \frac{1}{4}(1-r) \\ -\frac{1}{4}(1+r) & \frac{1}{4}(1+r) \end{bmatrix} dr = v \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbb{K}_{ij}^{(e)} &= \int_{-1}^1 \underbrace{\left(\frac{1}{2} \right)}_{\tilde{\nabla} h_j} \frac{2}{L^{(e)}} D \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)}_{\tilde{\nabla} h_j} \frac{2}{L^{(e)}} \underbrace{\frac{L^{(e)}}{2}}_{dx} dr & (D.21) \\
 &= \frac{D}{L^{(e)}} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbb{C}_{ij}^{(e)} &= \int_{-1}^1 \left(\frac{1}{2}(1-r) \right) \left(-\frac{1}{2}(1-r) \frac{1}{2}(1+r) \right) \frac{L^{(e)}}{2} dr & (D.22) \\
 &= \frac{1}{4} \frac{L^{(e)}}{2} \int_{-1}^1 \begin{bmatrix} -\frac{1}{4}(1-r)^2 & \frac{1}{4}(1-r^2) \\ -\frac{1}{4}(1+r^2) & \frac{1}{4}(1+r)^2 \end{bmatrix} dr = \\
 &= \frac{1}{4} \frac{L^{(e)}}{2} \begin{bmatrix} r - \frac{2r^2}{2} + \frac{r^3}{3} & r - \frac{r^3}{3} \\ r - \frac{r^3}{3} & r + \frac{2r^2}{2} + \frac{r^3}{3} \end{bmatrix}_{-1}^1
 \end{aligned}$$

La ecuación correspondiente para el nodo i -ésimo será:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{v}{2} - \frac{D}{L^{(e)}} - \frac{\lambda L^{(e)}}{3} \right] \hat{C}_{i-1} + \left[2\frac{D}{L^{(e)}} - 2\frac{\lambda L^{(e)}}{3} \right] \hat{C}_i + \\ + \left[\frac{v}{2} - \frac{D}{L^{(e)}} - \frac{\lambda L^{(e)}}{3} \right] \hat{C}_{i+1} = F_i \end{aligned} \quad (\text{D.28})$$

Usualmente suele utilizarse el número de Péclet (P_e). Para un elemento dado, dicho número puede escribirse como:

$$P_e = \frac{UL^{(e)}}{2D} \quad (\text{D.29})$$

y la ecuación (D.28) puede escribirse:

$$\begin{aligned} \left[-P_e^{(e)} - 1 - \frac{\lambda L^{(e)^2}}{3D} \right] \hat{C}_{i-1} + \left[2 - \frac{\lambda L^{(e)^2}}{3D} \right] \hat{C}_i + \\ + \left[P_e^{(e)} - 1 - \frac{\lambda L^{(e)^2}}{3D} \right] \hat{C}_{i+1} = \frac{F_i L^{(e)}}{D} = f_i \end{aligned} \quad (\text{D.30})$$

Las condiciones de contorno se introducen en la ecuación matricial teniendo en cuenta que los valores de la concentración en los bordes del medio son fijas. De esta manera se obtiene un sistema de menor dimensión en el cual la fila correspondiente al nodo 1 y al nodo n se eliminan, escribiendo finalmente el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} 2E^{(e)} & \frac{v}{2} - E^{(e)} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ -\frac{v}{2} - E^{(e)} & 2E^{(e)} & \frac{v}{2} - E^{(e)} & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & 0 & -\frac{v}{2} - E^{(e)} & 2E^{(e)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{C}_2 \\ \hat{C}_3 \\ \vdots \\ \hat{C}_{n-1} \end{bmatrix} \\
= \begin{bmatrix} (-\frac{v}{2} - E^{(e)})\hat{C}_1 \\ 0 \\ \vdots \\ (\frac{v}{2} - E^{(e)})\hat{C}_{n-1} \end{bmatrix} \quad (D.31)
\end{aligned}$$

donde por simplificación se reemplazó $\frac{2D}{L^{(e)}} - \frac{2\lambda L^{(e)}}{3}$ por $E^{(e)}$

D.4 Simulación numérica

D.4.1 Verificación del código: Caso sin retención.

En el caso puramente convectivo, la solución de la ecuación (1.17) debe ser un perfil sigmoideo. En la figura (D.2) se observa la solución numérica y la solución exacta para el caso en el que se tiene un proceso con difusión molecular despreciable, donde se observa una muy buena concordancia entre la solución numérica y la solución exacta de la ecuación (para valores de sigma pequeños es necesario agregar nodos para seguir obteniendo una buena solución). Con el método de Galerkin sólo se pueden modelar números de P_e altos si se utilizan una cantidad de nodos equivalentes al número de P_e usado. El método se vuelve inestable cuando este número supera la cantidad de nodos.

En la figura D.3 se presenta un análisis de la convergencia temporal. Se hicieron varias corridas para un valor de tiempo particular y se utilizaron distintos pasos temporales. Se puede observar que para los parámetros modelados, con un paso superior a $\delta\tau = 0,01$, la solución es la misma para el intervalo de errores considerado.

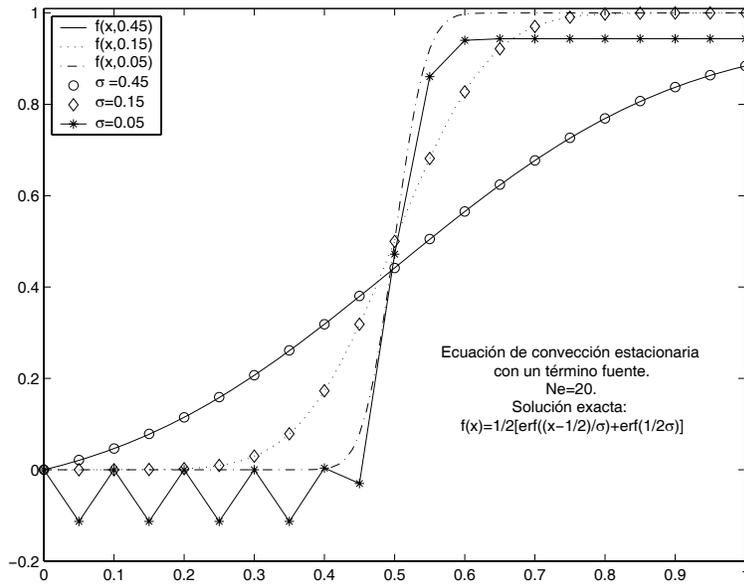


Figura D.2: Perfil de concentración en función de la posición para distintas funciones fuente. Se compara la solución exacta con la modelada por elementos finitos.

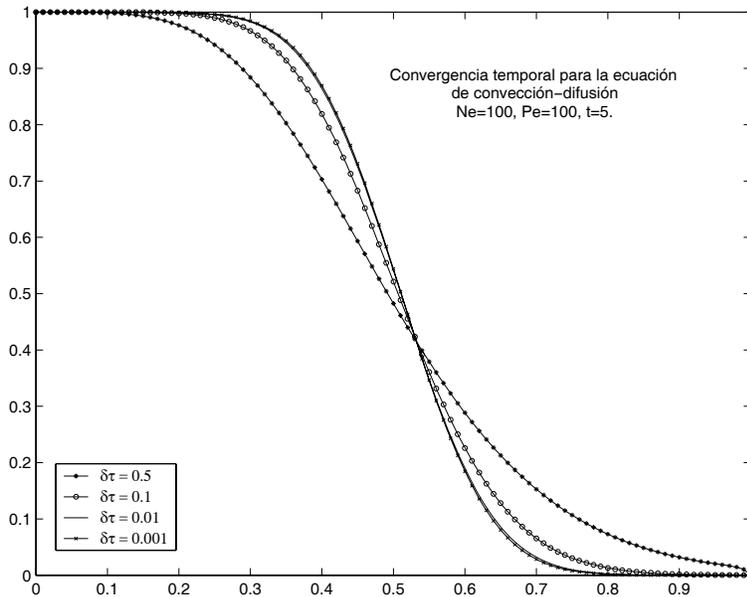


Figura D.3: Análisis de la convergencia temporal para la ecuación de convección difusión transitoria para $t=5$, y distintos pasos temporales.

Apéndice E

Código numérico

Se presenta a continuación el código numérico utilizado para resolver la ecuación de convección-difusión-retención mediante el método de elementos finitos.

```
function diffconvretmp(nn,Pe,lambda,tfinal,dt,alfa,pos,var)
%Problema 1D conveccion-difusion retencion.
%Argumentos de prueba2(nn,Pe),
%nn: numero de elementos,
%Pe: numero de Peclet.
auxKi=0;
auxMi=0;
h=1/nn;

%Ensamblado de las matrices:
for i=1:nn,
Kistiff=(nn/Pe)*[1 -1; -1 1];           %Matriz de rigidez local,
Kiconv=(1/2)*[-1 1; -1 1];             %Matriz de Conveccion local,
Kimass=(lambda/(6*nn))*[2 1;1 2];
Ki=Kistiff+Kiconv+Kimass;              %resueltas por integracion exacta.
c=[i i+1];
K(c,c)=Ki;
K(i,i)=K(i,i)+auxKi;                   %K Matriz global.
auxKi=K(i+1,i+1);

Mi=(10/(6*nn))*[2 1;1 2];              %Matriz de masa, resuelta por
M(c,c)=Mi;                              %integracion exacta.
M(i,i)=M(i,i)+auxMi;
auxMi=M(i+1,i+1);
```

```

end
%Condiciones iniciales para la concentracion C:
C=(0:1/nn:1)';
for i=2:nn,
C(i,1)=0;
C(1,1)=1;
C(nn+1)=0;
C0=C;
end

%Solucion:  $(M+\alpha*dt*K).C(n+1)=(M-dt*(1-\alpha)*K).C(n)$ 
A=M+(alfa*dt)*K;
B=(M-dt*(1-alfa)*K);
Aaux=A(2:nn,2:nn);
Baux=B(2:nn,2:nn);

%iteracion temporal
iter=tfinal/dt;
tp=1/dt;
for j=1:iter;
Cf(j)=0;
end
for j=1:iter;

lambda=lambda-var*dt/tfinal;
%Ensamblado de las matrices:
for i=1:nn,

Kistiff=(nn/Pe)*[1 -1; -1 1];           %Matriz de rigidez local,
Kiconv=(1/2)*[-1 1; -1 1];           %Matriz de Conveccion local,
Kimass=((lambda-0.1)/(6*nn))*[2 1;1 2];
Ki=Kistiff+Kiconv+Kimass;           %resueltas por integracion exacta.
c=[i i+1];
K(c,c)=Ki;
K(i,i)=K(i,i)+auxKi;               %K Matriz global.
auxKi=K(i+1,i+1);

Mi=(10/(6*nn))*[2 1;1 2];           %Matriz de masa, resuelta por
M(c,c)=Mi;                           %integracion exacta.
M(i,i)=M(i,i)+auxMi;

```

```
auxMi=M(i+1,i+1);

end

%Solucion:  $(M+\text{alfa}*\text{dt}*K).C(n+1)=(M-\text{dt}*(1-\text{alfa})*K).C(n)$ 
A=M+(alfa*dt)*K;
B=(M-dt*(1-alfa)*K);
Aaux=A(2:nn,2:nn);
Baux=B(2:nn,2:nn);

D=B*C;
%A.C(n+1)
%Reduccion de los grados de libertad
Daux=D(2:nn);
Raux=A(2:nn,1);
Daux=Daux-Raux;
Caux=Aaux/Daux;
C(2:nn)=Caux;

Cf(j)=C(pos);
x(j)=j/50+0.8;
end

plot(x,Cf)
```


Bibliografía

- [1] A.R. A Khaled y K. Vafai. The role of porous media in modeling flow and heat transfer in biological tissue. *Int. J. of Heat and Transf.*, 46, p. 4989–5003, 2003.
- [2] S.J Ferguson, K. Ito, y L.P. Nolte. Fluid flow and convective transport of solutes within the intervertebral disc. *J. of Biomech.*, 37, p. 213–221, 2004.
- [3] J. Cros. *Confluence, Remplissage et Vidange Deux Aspects Singuliers du Réseau Veineux*. Tesis de Doctorado, Université Paris VII, 2003.
- [4] C. Nicholson. Diffusion and related transport mechanisms in brain tissue. *Rep. Prog. Phys.*, 64, p. 815–884, 2001.
- [5] W-Y Dong y Y-C Long. Preparation and characterization of preferentially oriented continuous mfi zeolite membrane from porous glass. *Microporous and Mesoporous Materials*, 76 (1-3), p. 9–15, 2004.
- [6] C. V. Chrysikopoulos y Y. Sim. One-dimensional virus transport in homogeneous porous media with time-dependent distribution coefficient. *J. of Hydro.*, 185, p. 199–219, 1996.
- [7] S-B Kim y M. Yavuz Copracioglu. Contaminant transport in dual-porosity media with dissolved organic matter and bacteria presents as mobile colloids. *J. of Contam. Hydrol.*, 59, p. 267–289, 2002.
- [8] T. Kanti Sen, S. Shanbhag, y K.C. Khilar. Surface colloids in groundwater contamination: a mathematical model. *Col and Surf A.*, 232, p. 29–38, 2004.
- [9] J. Moghadasi, H. Muller-Steinhagen, y Jamialahmadi. Model study on the kinetics of oil field formation damage due to salt precipitation from injection. *J. of Pet. Sci and Eng.*, 43 (3-4), p. 201–212, 2004.

- [10] J. Moghadasi, H. Muller-Steinhagen, Jamialahmadi, y A. Sharif. Theoretical and experimental study of particle movement and deposition in porous media during water injection. *J. of Pet. Sci and Eng.*, 43 (3-4), p. 163–181, 2004.
- [11] C.P Fernandes, P.C.Philippi, y J.A. Bellini da Cunha Melo. 3d reconstruction of porous media from image processing data using multiscale percolation system. *J. of Pet. Sci.and Eng.*, 42 (1), p. 15–28, 2004.
- [12] B. Clark y R . Kleinberhg. Physics in oil exploration. *Phys. Today*, (April), p. 48–53, 2002.
- [13] J.A.L.Dullien. *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, New York, 1979.
- [14] J. Bear. *Dynamics of fluids in Porous Media*. American Elsevier, Environmental Science Series, New York, 1972.
- [15] Ferdinand Rodriguez. *Principles of Polymer Systems*. Taylor Francis, Washington DC, 1989.
- [16] J-F Tassin, N. El Kissi, y B. Vergnes B. Ernst. *De la macromolécule aux matières plastiques*. Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton. Coord P. Coussot, J-L Grossiord. EDP Sciences, Casablanca, 2001.
- [17] R.P. Chhabra, J. Comiti, y I Machac. Flow of non-newtonian fluids in fixed and fluidised beds. *Chem.Eng.Sci*, 56, p. 1–27, 2001.
- [18] C.H Wang, J.Li, C.S Teo, y T. Lee. The delivery of bcnu to brain tumors. *J. of Cont. Release*, 61, p. 21–41, 1999.
- [19] J. Kukura, P.E. Arratia, E.S. Szalai, y K.J. Bittorff.J. Muzzio. Understanding pharmaceutical flows. *PharmTech*, 26 (10), p. 48–72, 2003.
- [20] K. Denys. *Flow of polymer solutions through porous media*. Tesis de Doctorado, Technische Universiteit Delft, 2003.
- [21] A. Alvarez Guerrero, R.L. Heredero, E. Bernaben, y D. Ley. Adsorption of water on porous vycor glass studied by ellipsometry. *Appl. Opt.*, 40 (4), p. 527–532, 2001.
- [22] H. Arwin. Ellipsometry on thin organic layers of biological interest: characterization and applications. *Thin Solid Films*, 377-378, p. 48–56, 2000.

- [23] D. V. Nicolau Jr. y D. V. Nicolau. A model of protein adsorption to solid surfaces from solutions. *SPIE Proceedings*, 4626, p. 109–116, 2002.
- [24] C.A. Grattoni, P.F. Luckham, X.D. Jing, L. Norman, y R.W. Zimmerman. Polymers as relative permeability modifiers: adsorption and the dynamic formation of thick polyacrylamide layers. *J.of Pet. Sci. and Eng.*, 45 (3-4), p. 233–245, 2004.
- [25] P. Daripa y G. Pasa. An optimal viscosity profile in enhanced oil recovery by polymer flooding. *Int. J. of Eng. Sci.*, 42, p. 2029–2039, 2004.
- [26] P. Barreau, H. Bertin, D. Lasseux, P. Glenant, y A. Zaitoun. Water control in producing wells: Influence of an adsorbed-polymer layer on relative permeabilities and capillary pressures. *SPE Res. Eng*, November, p. 234–239, 1997.
- [27] J. Kacur y R.V. Keer. Numerical approximation of a flow and transport system in saturated-unsaturated porous media. *Chem. Eng. Sci.*, 58, p. 4805–4813, 2003.
- [28] T.R.Ginn, B.D. Wood, K.E.Nelson, T.D Schribe, y E.M.Murphy. Processes in microbial transport in the natural subsurface. *Advances in Water Resources*, 25, p. 1017–1042, 2002.
- [29] J.C.Bacri, N. Rakotomalala, y D. Salin. Experimental evidence of disorder effects in hydrodynamics dispersion. *Phys. Rev. Lett*, 58 (20), p. 2035–2038, 1987.
- [30] S. Roux, C. Mitescu, E. Charlaix, y C. Baudet. Transfer matrix algorithm for convection biased diffusion. *J. Phys A*, 19 (687), p. 687–692, 1986.
- [31] L. D. Gelb y K. E. Gubbins. Pore size distribution in porous glasses: A computer simulation study. *Langmuir*, 15 (42), p. 305–308, 1999.
- [32] J.P.Bouchard y A. Georges. Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications. *Phys. Rep.*, 195 (4-5), p. 127–293, 1990.
- [33] Magnico, C. Leroy, J.P.Bouchard, C. Gauthier, y J.P.Hulin. Tracer dispersion in porous media with double porosity. *Phys Fluids A*, 5 (1), p. 46–57, 1993.
- [34] S. Liu y J. Masliyah. On non-newtonian fluid flow in ducts and porous media. *Chem. Eng. Sci.*, 53 (6), p. 1175–1201, 1998.

- [35] M. Sahimi. *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock*. VCH Verlagsgesellschaft, New York, 1995.
- [36] J. Amyx, Jr. D. M. Bass, y R. L. Whitting. *Petroleum Reservoir Engineering*. Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1960.
- [37] J-P Hulin. *Cours de transport dans les milieux poreux*. DEA de dynamique des fluides et des transfer, Paris, 1992.
- [38] E. Guyon, J-P Hulin, y L. Petit. *Hydrodynamic physique*. Editions du CNRS, Paris, 1991.
- [39] J.J. Fried y M.A. Combarous. *Dispersion in Porous Media*. Advances in Hydroscience, Vol 7, 1971.
- [40] Elisabeth Charlaix. *Dispersion en Milieux Poreux: mise en évidence de longueurs caractéristiques*. Tesis de Doctorado, Université de Paris VI, 1987.
- [41] W.L. Wilkinson. *Non-Newtonian Fluids. Fluid Mechanics, Mixing and Heat Transfer. International Series of Monographs on Chemical Engineering*. Editors P.V. Danckwerts and R.F. Baddour. Pergamon Pres, Glasglow-London, 1960.
- [42] J.C.Bacri, J.P. Bouchaud, A. Georges, J-P Hulin E. Guyon, N. Rakotomalala, y D. Salin. *Transient Non Gaussian Tracer Dispersion in Porous Media. En Hydrodynamic of Dispersed Media. J.P Hulin, A. M. Cazabat E. Guyon, F. Carmona (eds)*. Elsevier Sciences Publishers, Amsterdam, 1990.
- [43] K.H.Coats y B.D.Smith. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *SPEJ*, (March), p. 73–84, 1964.
- [44] E Charlaix, J.P. Hulin, y Prola. Experimental study of tracer dispersion in sintered glass porous materials of variable compaction. *Phys Fluids*, 30 (1690), p. 1690–1698, 1987.
- [45] D.L. Koch y J.F. Brady. Dispersion in fixed beds. *J. Fluids Mech.*, 154 (399), 1978.
- [46] K.S. Sorbie. *Polymer-Improved Oil Recovery*. Ed Blackie and Son, Glasglow-London, 1991.
- [47] S.P.Gupta y R. A. Greenkorn. Determination of dispersion and nonlinear adsorption parameters for flow in porous media. *Water Resources Research*, 10 (4), p. 839–846, 1974.

- [48] G. Drazer, R. Chertcoff, L. Bruno, y M. Rosen. Concentration dependence of diffusion-adsorption rate in activated carbon. *Chem.Eng.Sci.*, 54, p. 4285–4291, 1999.
- [49] K.S.Sorbie, A. Parker, y P.J Clifford. Experimental and theoretical study of polymer flow in porous media. *SPE Res. Eng.*, (Agosto), p. 281–304, 1987.
- [50] J.G.Domiguez y G.P. Willhite. Retention and flow characteristics of polymer solutions in porous media. *SPEJ*, (April), p. 111–121, 1977.
- [51] R. Dawson y R.B. Lantz. Inaccessible pore volume in polymer flooding. *Soc. Pet. Eng. J.*, October, p. 448–452, 1972.
- [52] J.M. Maerker. Dependence of polymer retention on flow rate. *J.Pet. Tech.*, 25 (November), p. 1307–1308, 1973.
- [53] P.Levitz y J.M.Drake. Direct energy transfer in restricted geometries as a probe of the pore morphology of silica. *Phys. Rev. Lett.*, 58 (686), p. 686–689, 1987.
- [54] G Drazer, R. Chertcoff, L. Bruno, M. Rosen, y J.P. Hulin. Tracer dispersion in packing of porous activated carbon grains. *Chem.Eng.Sci.*, 54, p. 4137–4144, 1999.
- [55] A.Yu. Grosberg y A.R. Khokhlov. *Statistical Physics of Macromolecules*. AIP Series in Polymers and Complex Materials. AIP Press, New York, 1994.
- [56] Susana Boeykens. *Estudio de las propiedades de transporte en sistemas poliméricos blandos*. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, 2003.
- [57] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [58] D.E Smith, H. P. Babock, y S. Chu. Single-polymer dynamics in steady shear flow. *Science*, 12, p. 1724–1727, 1999.
- [59] U.S. Agarwal, R. Barghava, y R.A. Mashelkar. Brownian dynamics simulation of a polymer molecule in solution under elongational flow. *J.Chem.Phys*, 108 (4), p. 1610–1617, 1998.
- [60] J.W. Hatfield y S.R. Quake. Dynamic properties of an extended polymer solution. *Phys. Rev. Lett*, 84 (17), p. 3548–3551, 1999.

- [61] A.B. Mosler y E.S.G. Shaqfeh. The conformation change of model polymers in stochastic flow fields: Flow through fixed beds. *Phys Fluids*, 9 (5), p. 1222–1234, 1997.
- [62] N.E. Dyakanova, J.A. Odell, Y.V. Drestkin, A.V. Lyulin, y A.E. Saez. Macromolecular strain in periodic models of porous media. *J of non-Newton Fluid Mech.*, 67, p. 285–310, 1996.
- [63] Claudine Biver. *Formation d'amas dans les solutions des polymères hydrosolubles. Influence sur le comportement en solution d'un polysaccharide végétal: le scléroglycane*. Tesis de Doctorado, Université Pierre et Marie Curie, 1986.
- [64] Ben O'Shaughnessy y D. Vavylonis. Irreversibility and polymer adsorption. *Phys. Rev. Lett*, 90 (5), p. ver, 2003.
- [65] S. Redner y S. Dataa. Clogging time of a filter. *Phys. Rev. Lett*, 84, p. 6018–6021, 2000.
- [66] D. Houi. *Filtration and Porous Media. En Hydrodynamic of Dispersed Media. J.P Hulin, A. M. Cazabat E. Guyon, F. Carmona (eds.)*. Elsevier Sciences Publishers, Amsterdam, 1990.
- [67] G. Chauveteau, Ph. Delaplace, J.F. Argillie, M. Bagassi, y L. Léger. *Mechanisms of Flow-Induced Polymer Retention in Porous Media. Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production*. H Toulhoat, J. Lecourtier(Editors). Editions Technip, Paris, 1992.
- [68] V. Chaplain, C. Allain, y J.P. Hulin. Tracer dispersion in power law fluids flow through porous media: evidence of cross-over from a logarithmic to a power law behaviour? *Eur. Phys. J. B*, 24 (361), p. 225–231, 1998.
- [69] Alejandro D'Onofrio. *Dispersión de trazadores en flujos de soluciones poliméricas en medios porosos*. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, 2000.
- [70] S.P. Boeykens, C. Vázquez, N.D. Temprano, y M. Rosen. Study of a novel labelled scleroglucan macromolecule. *Carbhohy. Polym*, 55, p. 129–137, 2004.
- [71] Patricia M. Piccirilli. *Optimización del barrido de un reservorio de petróleo mediante el uso de scleroglucano como aditivo*. Tesina de Grado para Ingeniería Química, Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos, Dpto de Química. FIUBA, 2005.

- [72] P. M. Piccirilli, M.L. Zoccante, C. Vázquez, S. Boeykens, y N. Temprano. *Solubilidad de sales en dispersiones de scleroglucano*. Actas del XXIV Congreso Argentino de Química, Santa Fe, 2002.
- [73] S.P. Boeykens, N.D. Temprano, y C. Vázquez. Low impurities in scleroglucan aqueous systems: removal processes control by total reflection x-ray fluorescence analysis. *J. Trace and Microprobe Techniques*, 20 (2), p. 283–292, 2002.
- [74] L.Oger, C. Gauthier, C. Leroy, J.P.Hulin, y E. Guyon. Heterogeneities and characteristic lengths in porous media. *International Chemical Engineering*, 32 (4), p. 674–698, 1992.
- [75] V.M.Freytes, A. D’Onofrio, M. Rosen, y C. Allain an J.P. Hulin. Gravity driven instabilities in miscible non-newtonian fluid displacements in porous media. *PhysA*, 290 (3-4), p. 286–304, 2001.
- [76] G. Chauveteau. Fundamental criteria in polymer flow trough porous media. *Carbohydr. Res*, 110, 1982.
- [77] G. Chauveteau y N. Kohler. Polymer flooding: The essential elements for laboratory evaluation. *SPEJ*, AIME (SPE 4745), p. 115–130, 1974.
- [78] M. Sahimi y V. L. Jue. Diffusion of large molecules in porous media. *Physical Review Letters*, 62 (6), p. 629–632, 1989.
- [79] A. Paterson, A. D’Onofrio, C. Allain, J.P. Hulin, M. Rosen, y C. Gauthier. Tracer dispersion in a polymer solution flowing through a double porosity porous media. *J. de Physique II France*, 6, p. 1639–1654, 1996.
- [80] Ricardo Chertcoff. *Desplazamiento de Fluidos Miscibles en Medios Porosos*. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, 2000.
- [81] Germán Drazer. *Flujo en medios porosos. De descripción de los procesos de convección-dispersión-adsorción. Aplicaciones a carbones activados*. Tesis de Doctorado, Instituto Balseiro, 1999.
- [82] M. Vartuli, J.P Hulin, y Dascord. Taylor dispersion in a polymer solution flowing in a capillary tube. *AIChE Journal*, 41 (1), p. 1622–1628, 1995.
- [83] Roland Lenormand. Tesis de Doctorado, Institut National Polytechnique, Toulouse, 1981.
- [84] George C. Canavos. *Probabilidad y Estadística. Aplicaciones y métodos*. Mc Graw Hill, Madrid, 1995.

- [85] B. Derrida, J.P. Bouchaud, A. Georges, J.P. Nadal, y Y. Pomeau. *Introduction to Random Walk, in Disorder and Mixing pp1-17*. Kluwer Academic Publisher, 1988.
- [86] J.P. Bouchaud y A. Georges. *The physical mechanism of anomalous diffusion, in Disorder and Mixing pp19-29*. Kluwer Academic Publisher, 1988.