

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

FLUJO ELECTRO-OSMÓTICO DE UN FLUIDO VISCOELÁSTICO

TRABAJO PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ALFREDO RODRÍGUEZ PONCE

DIRECTOR DE TESIS DR. EDTSON EMILIO HERRERA VALENCIA

CIUDAD DE MÉXICO, 2019





Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN

ESCOLAR

PRESENTE

Comunico usted que el alumno Rodríguez Ponce Alfredo con número de cuenta 413113597 de la carrera de Ingeniería Química, se le ha fijado el día XX de XX del 2019 a las XX:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado.

Presidente:	Dr. Mariano Pérez Camacho
Vocal:	Dr. Edtson Emilio Herrera Valencia (*)
Secretario:	Dr. Francisco Vidal Caballero
Suplente:	M. en C. Francisco Javier Almazán Ruiz
Suplente:	Dra. Blanca Estela García Rojas

El título de la tesis que se presenta es:

"Flujo electro-osmótico de un fluido viscoelástico"

Opción de Titulación: Examen Profesional

AGRADECIMIENTOS

A dios por haberme dado una segunda oportunidad de vida para dar un paso importante en mi vida y concluir un proyecto importante como lo es una carrera Universitaria.

A mis padres José Luis Rodríguez y Maricela Ponce por brindarme todo ese apoyo emocional impulsándome a superarme día con día, parte fundamental en mi caminar sin su apoyo este gran proyecto no hubiera sido posible, agradezco infinitamente que nunca me dejaron caer y me dieron lo necesario para superarme, a los cuales les guardo un gran amor.

A mis hermanos Omar, José Luis e Hilda, ese apoyo, bromas y momentos los cuales nunca me dejaron solo en todo este camino, los aprecio y todo esto se debe a ellos. A la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, por abrirme las puertas en donde forme mi segunda casa un lugar donde dentro de sus aulas desarrolle las capacidades que me harán dar pasos con firmeza y con orgullo.

Al Dr. Edtson Emilio Herrera mi asesor que con todo su apoyo he logrado dar este paso importante muy independiente de mi caminar académico me ha ayudado en muchísimas otras cuestiones de mi vida dándome la enseñanza y aconsejándome en muchos factores.

Al Dr. Mariano Perez uno de los pilares de mi formación brindándome el apoyo y consejos al desarrollo de este proyecto.

A mis amigos Kevin David y Sergio Torres con los cuales compartí toda la carrera apoyándome académicamente y compartiendo gratos momentos de los cuales nunca olvidare en esta etapa de mi vida y a Cristian Mejía puesto que siempre ha

estado en todo momento cuando más necesitaba escuchar una palabra de apoyo estuvo para escucharme y aconsejarme.

A Rosa por el apoyo que me dio al inicio de este camino llamado Ingeniería, por todas aquellas palabras de aliento y optimismo.

A Alma Luz por compartir este camino brindándome más que apoyo moral y académico, todos aquellos momentos de risas invaluables de los cuales siempre tendré un grato recuerdo.

A Jessica por el apoyo incondicional al cierre de este grandioso proyecto en todo momento en el que podía dejarme caer me impulso a seguir luchando por la conclusión y el buscar más.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPITT) de la UNAM <<IN115615>> <<Fenómenos de Transporte y Reología de Fluidos Complejos Aplicados a Sistemas Biológicos>>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIME) de la UNAM <<PE112716>> << Material Didáctico Teórico, Protocolos experimentales y aula virtual de las materias de Fenómenos de Transporte (cuarto semestre) y Transferencia de Masa (Séptimo semestre) Correspondientes a los Ciclos Intermedio y Terminal de la Carrera de Ingeniería Química >>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida

Notación

Vectores y tensores

D	Tensor rapidez de deformación [1/s]
	Campo electrico generado por los electrodos [N]
Гe a	Appleración de la gravadad [m/a ²]
9	Aceleración de la gravedad [m/s ⁻] Densidad de fluie de materia [kg/m ² c]
J	Velocidad [m/s]
v \\\	Toppor gradiente de velocidad [1/2]
V V VVT	Tensor gradiente de velocidad [1/s]
VV.	Transpuesta del tensor gradiente de velocidad [1/s]
σ	i ensor de estuerzos [Paj
Variables	
C	Concentración en el sistema [kg/m ³]
D	Coeficiente difusivo [m ² /s]
E	Carga elemental
Q	Flujo volumétrico [m ³ /s]
dp/dx	Gradiente de presión en la dirección x [Pa/m]
dPe/dx	Gradiente de presión modificado en la dirección x [Pa/m]
G ₀	Módulo elástico [Pa]
Н	Distancia de separación de la rendija [m]
L	Longitud axial característica del sistema [m]
t	Tiempo [s]
N ₁	Primera diferencia de esfuerzos normales [Pa]
Vx	Componente x del vector de velocidad [m/s]
W	Anchura de la rendija [m]
Letras griegas	
ρ	Densidad del líquido [kg/m ³]
ρe	Densidad volumétrica de carga [C/m ³]
03	Permitividad en el vacío [C ² /Nm ²]
K	Constante de Boltzman []J/K
λο	Tiempo de relajación de Maxwell [s]
Γ	Tiempo de relajación asociado a la transferencia de masa [s]
λյ	Tiempo de proceso asociado a la transferencia de masa
	por efecto de los cambios espaciales del tensor de
	esfuerzos [s].
фн	Potencial en la pared [V/c]
γ_{xy}	Rapidez de deformación [1/s]
no	Viscosidad a corte baio [Pas]
· [•	Viscosidad newtoniana [Pas]
μ	

σху	Componente xy del tensor de esfuerzos [Pa]
σxx	Componente xx del tensor de esfuerzos [Pa]
σуу	Componente yy del tensor de esfuerzos [Pa]
σzz	Componente zz del tensor de esfuerzos [Pa]
Variables adime	nsionales
y*	Coordenada y [1]
Vx [°]	Componente x del vector velocidad [1]
Q ,	Flujo volumetrico [1]
σ _{xy}	Componente xy del tensor de estuerzos [1]
σxx *	Componente xx del tensor de estuerzos [1]
буу *	Componente yy del tensor de estuerzos [1]
σzz	Componente zz dei tensor de estuerzos [1]
Números adimei	nsionales
α*	Relación entre los mecanismos eléctricos y térmicos
We	Relación entre los mecanismos viscoelásticos
Weα	Relacion entre los mecanismos de transferencia de masa
	difusivos por rolajación
* n	Relación entre los mecanismos difusivos y de relajación
D ₆	en el sistema.
Otros símbolos	
x	Producto vectorial [1]
•	Determinante [1]
≠	Diferente de cero [1]
$\{(\cdot),(:)\}$	Producto punto y doble producto punto [1]
{>,<}	Mayor y menor que [1]
{>>,<<}	Mucho mayor y menor que [1]
Operadores	
∇	Operador gradiente [1/m]
∇^2	Operador laplaciano [1/m, 1/m ²]
D/Dt	Derivada material [1/s]
ν σ	Derivada convectiva superior del tensor de esfuerzos
σ	Derivada convectiva superior del tensor de esfu [Pa/s]

Lista de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1. Doble capa eléctrica

Figura 1.2. Representación esquemática del modelo de doble capa en una interfase electrodo-solución. 1. Plano interno de Helmholtz (PIH), 2. Plano externo de Helmholtz (PEH), 3. Capa difusa, 4. lones solvatados (cationes), 5. lones adsorbidos específicamente, 6. Moléculas del solvente electrolítico.

Figura 1.3. Descripción del potencial zeta en función de la distancia de separación de la superficie.

Figura 1.4. Distribución de los temas de la tesis de licenciatura.

Capítulo 2

Figura 2.1. Ilustra el sistema de flujo gradiente de presión constante y eléctrico en un sistema de placas paralelas.

Capítulo 3

Figura 3.1. Ilustra el sistema de estudio. Dos placas paralelas separadas a una distancia 2 B y Longitud L respectivamente y tiene una partícula de polvo en el fluido. Al cual se le induce un campo eléctrico.

Capítulo 5

Figura 5.1. Ilustra el esfuerzo cortante xy del flujo combinado gradiente de presión electro-osmótico vs coordenada adimensional y, en función del número adimensional α .

Figura 5.2. Ilustra la velocidad axial en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de los mecanismos eléctricos del sistema a través del número adimensional α .

Figura 5.3. Ilustra la velocidad axial en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de los mecanismos eléctricos del sistema a través del número adimensional α .

Figura 5.4. Ilustra la velocidad axial en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de los mecanismos eléctricos del sistema a través del número adimensional α .

B.3 Flujo volumétrico

Figura 5.5. Ilustra la velocidad axial en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de los mecanismos eléctricos del sistema a través del número adimensional α .

Figura 5. 6. Ilustra la velocidad axial en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de los mecanismos eléctricos del sistema a través del número adimensional α .

Figura 5.7. Ilustra el esfuerzo norma en el sistema vs coordenada adimensional ortogonal Y^* , en función del gradiente de presión. En esta simulación los mecanismos eléctricos son cero, y el valor del We = 1.

Figura 5.8. Ilustra el esfuerzo normal vs coordenada ortogonal y en el sistema, en función de los mecanismos eléctricos del sistema, variando el númeroa. El gradiente de presión es cero.

Figura 5.9. Ilustra el perfil de velocidades vs coordenada adimensional y, en el régimen $\alpha^* = 1$, para diferentes valores del número adimensional D_{σ}^* . Los valores de los gradientes eléctrico y de presión son iguales a la unidad.

Figura 5.10. Ilustra el perfil de velocidades vs coordenada adimensional y para diferentes condiciones de flujo. En esta simulación el valor de $\alpha^* = 100$ para diferentes valores del número adimensional D_{σ}^* . Los valores utilizados en los gradientes de velocidad son: dp^{*}/dx^{*} = d ϕ^* /dx^{*} =1.

Figura 5.11. Ilustra el flujo volumétrico vs número alfa en función de los mecanismos difusivos a través de D*. Aquí los gradientes de presión y eléctrico son diferentes de cero.

Figura 5.12. Ilustra el flux de masa en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de la relación entre las propiedades eléctricas y térmicas a través del número adimensional α .

Lista de Tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1 Parámetros físicos y electroquímicas usados en fenómenos electrocinéticos.

Capítulo 4

Tabla 4.1. resumen de las ecuaciones teóricas de este trabajo.

ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	(13)	
1.1 Introducción	(Ì14)	
1.1.1Definición de flujo electro-osmótico	(14)	
1.1.2 Distribución de cargas y campo eléctrico	(14)	
1.1.3 Fluido (Bulto)	(15)	
1.2 Aplicaciones de flujo electro-osmótico	(15)	
1.3 Reologia y flujo	(16)	
1.4 Objetivos de la tesis		
1.5 Distribucion del material de proyecto de tesis de licenciatura		
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	(21)	
2.1 Fenómenos superficiales e interfaciales presentes en el flu	ujo electro-	
osmótico	(22)	
2.2 Distribución de cargas	(23)	
2.3 Flujo electro-osmotico de un fluido Newtoniano	(24)	
2.3.1 Análisis de proceso	(25)	
a) Propiedades geométricas Micro canal	(25)	
b) Condiciones de proceso	(25)	
c) Propiedades del medio Fluido	(25)	
2.4 Modelado matemático del flujo electro-osmótico en un fluido l	Newtoniano	
	(26)	
a) Vectores y tensores cinemáticos y dinámicos	(27)	
b) Balance de cantidad de movimiento	(28)	
c) Perfil de velocidades y flujo volumétrico	(30)	
d) Efectos elásticos	(31)	
CAPITULO III: SISTEMA FISICO Y MODELADO	(33)	
3.1 Sistema de estudio	(34)	
A. Fluio combinado gradiente de presión-electro-osmótico	de un	
líquido viscoelástico	(34)	
	()	
3.2 Ecuaciones generales	(36)	
a) Ecuaciones de continuidad y transporte	(36)	
b) Ecuaciones reológicas convectivas superior de Maxwell	(37)	
CAPÍTULO IV: MODELADO MATEMÁTICO	(39)	
4.1. Fluido viscoelástico	(40)	
A. Ecuación codeformacional de Maxwell (MCM)	(40)	
B. Ecuación codeformacional de Maxwell-Difusiva	(41)	
C. Perfil de velocidades	(42)	
F Flux de masa	(13)	
	()	

VISCOELASTICO E. Resumen de las ecuaciones de este capítulo	(43)
CAPÍTULO V: ANÁLISIS DE RESULTADOS 5.1 Ecuaciones y números adimensionales	(45) (46)
 A. Esfuerzo cortante B. Fluido viscoelástico B.1 Perfil de velocidades B,2 Efecto de los mecanismos eléctricos B.3 Flujo volumétrico C. Mecanismos elásticos C.1 Primera diferencias de esfuerzos 5.2 Fluido viscoelástico-difusivo A. Perfil de velocidades B. Flujo volumétrico C. Flux de masa 	(46) (48) (49) (52) (55) (55) (58) (58) (59) (60)
CAPITULO VI: CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	(63)
6.1 Comentarios finales	(64)
A. Perfil de velocidades	(65)
B. Flujo volumetrico	(65)
C. Mecanismos viscoelasticos	(66) (66)
6.3 Trabajo futuro	(67)
BIBLIOGRAFIA	(68)
Apéndice A:	(75)
Ecuaciones de Nernst-Planck	(76)
Distribución de cargas en el sistema de estudio.	(76)
Apéndice B:	(79)
Potencial y fuerza eléctrica	(80)
Apéndice C:	(85)
Modelo BMP acoplado con masa	(86)
Apéndice D:	(90)
Modelo viscoso: Newton	(91)
Apéndice E:	(96)
Fluido viscoelástico	(97)
A. Ecuación codeformacional de Maxwell (MCM)	(97)
B. Perfil de velocidades y flujo volumétrico	(98)
	• • •

C Esfuerzos normales	(98)
Apéndice F:	(100)
Fluido viscoelástico-difusivo	(101)
Ecuación codeformacional de Maxwell modificada	(101)
Perfil de velocidades	(101)
Flujo volumétrico	(102)
Mecanismos elásticos difusivos	(103)
Apéndice G:	(105)
I- Variables y números adimensionales.	(106)
A. Coordenadas Adimensionales.	(106)
B. Velocidad Axial y Flujo volumétrico	(106)
C. Presión esfuerzos cortante y normal	(106)
D. Flux másico de transferencia de masa	(107)
II- Grupos adimensionales	(107)
A. Mecanismos eléctricos y térmicos	(107)
B. Mecanismos viscoelásticos	(108)
C. Mecanismos difusivos viscoelásticos	(108)
D. Mecanismos de transferencia de masa y electro- osmótico	(108)

Resumen

En este trabajo se estudia el flujo combinado gradiente de presión constante y electro-osmótico en un sistema de placas paralelas separadas a una distancia 2H. El eje de coordenadas se coloca en el centro del sistema, de tal manera que este, equidista en H y -H unidades lineales. Los mecanismos gravitacionales son despreciables, y el fluido es cortado irreversiblemente debido a la acción combinada de los mecanismos antes mencionados.

Para caracterizar la reología y la transferencia de momento en el sistema, se utiliza un modelo el cual, es una extensión de la ecuación codeformacional de Maxwell. Suponiendo que los procesos de relajación del flux de masa son despreciables y que la concentración en el sistema es constante, se obtiene una ecuación convectiva superior-difusiva de Maxwell.

Asumiendo proceso isotérmico (Temperatura constante), estacionario (Ninguna propiedad o característica intrínseca del sistema depende del tiempo), los efectos rotacionales son despreciables, flujo unidireccional y coordenadas rectangulares. Los mecanismos inerciales son despreciables y que el operador advectivo de la ecuación de momento se anula por ser flujo cortante, se obtiene un balance entre la divergencia del tensor de esfuerzos, gradiente de presión y fuerzas electro-osmóticas. La distribución de cargas se obtiene, suponiendo un potencial simétrico en las placas cargadas debido a los procesos de fisi-adsorción, discontinuidad y porosidad del material.

El efecto de las cargas en la superficie del material induce una primera y segunda capa eléctrica. Se supone, que la película que forman estas, es de un espesor pequeño del orden de la aproximación de Debye-Huckell. Se tiene un electrolito simétrico, i.e., el número de cargas positivas y negativas son las mismas, por lo que el sistema se encuentra eléctricamente neutro. A partir de las ecuaciones de Nernst-Planck y suponiendo que los efectos eléctricos son pequeños en comparación con los térmicos, se obtiene una expresión analítica para la distribución de cargas.

Una vez que se sustituye la distribución de cargas en la ecuación de momento, se obtienen expresiones analíticas para la distribución de cargas, perfil de velocidades, flujo volumétrico, primera y segunda diferencia de esfuerzos normales respectivamente.

Para simplificar el análisis de los diferentes mecanismos, se introduce un conjunto de variables adimensionales con el fin de obtener 4 grupos adimensionales que describen la física del sistema asociada a los procesos viscoelásticos, eléctricos, térmicos y difusivos en el sistema. Los resultados muestran que los efectos eléctricos, térmicos difusivos modifican el perfil de velocidades, volumétrico y los mecanismos viscoelásticos solamente a la primera diferencia de esfuerzos normales a través de los esfuerzos normales.La extensión natural de este trabajo es un fluido viscoelástico no lineal en el régimen de altas deformaciones.

Palabras claves:

Fluido electro-osmótico, doble capa eléctrica, ecuación constitutiva, difusión inducida por corte, electrólito, ecuaciones de Nernst-Planck.

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1. Introducción

1.1 Definición de flujo electro-osmótico

El flujo electro-osmótico es el movimiento de un fluido con un electrolito (un fluido que contiene iones disueltos) a través de un micro canal o un capilar muy delgado, por el cual, es aplicado un campo eléctrico (Reuss 1809; Arulanandam y Li 2000; Bruus 2008; Das y Chakraborty 2006; Afonso et al. 2009, 2011, 2012, 2013; Arulanandam y Li 2000; Chopin 2012). Al aplicar el campo eléctrico, el exceso de cationes del bulto (capa móvil), establece un flujo neto de migración del polo positivo (ánodo) hacia el polo negativo (cátodo), generando el flujo electro-osmótico que refiere a la migración de un líquido (solución amortiguada, i.e. con ph constante) respecto de una superficie cargada (pared capilar) al aplicar un campo eléctrico (Chopin 2012).

Este tipo de sistemas, es complicado en su descripción matemática y física, debido a que existen varios fenómenos presentes, (i) la interacción de la geometría con el fluido (Bruus 2008), (ii) La distribución de cargas en el bulto y la interacción con el campo eléctrico (Bruus 2008) y (iii) la transferencia de momento y mecánica de fluidos, del fluido en contacto con el electrólito (Afonso et al. 2009, 2011-2013; Ferras et al. 2014, 2016, 2018; Levine et al.1975; Berli y Olivares 2018).

1.1.1 En la interfase sólido-fluido

- a) Se presenta una discontinuidad en los dipolos internos del material, por lo que, en la frontera entre la placa superior y el fluido, se induce una carga positiva o negativa respectivamente (Bruus 2008; Chopin 2012)
- b) Cuando las cargas en las placas son iguales se genera un potencial simétrico y de otra manera, una positiva y negativa se genera un potencial asimétrico (Burgeen y Nakache 1964; Afonso et al. 2009, 2011-2013)

1.1.2 Distribución de cargas y campo eléctrico

 a) El fluido entre las dos placas (bulto) se encuentra eléctricamente neutro, es decir, existe la misma distribución de cargas positivas y negativas (Dutta y Beskok 2001)

1.1.3 Fluido (Bulto)

- a) Las propiedades del fluido son caracterizadas por la ecuación constitutiva con la que describa la dinámica lineal y no lineal en el sistema (Alves et al. 2001; Cruz y Pinho 2004, Cruz et al. 2005)
- b) Las primeras aproximaciones que se propusieron fueron de líquidos newtonianos (Alves et al. 2009), no newtonianos: (i) inelásticos y (ii) viscoelásticos: (a) lineales y (b) no lineales (Bird et al. 1977; Alves et al. 2009, 2011-2013)

c) Estos sistemas presentan comportamientos reológicos en estado estacionario en función de las propiedades materiales. El objetivo de las investigaciones es entender la interacción fluido-distribución de cargas en flujo inducidos por: (i) Gradiente de presión, (ii) flujo electro-osmótico y (iii) una combinación de todos estos (Afonso et al. 2009, 2011-2013; Ferrás et al. 2014, 2016, 2018; Dhinakaran et al. 2010).

1.2 Aplicaciones del flujo electro-osmótico

El efecto del campo eléctrico en fluido newtoniano y no newtoniano con una distribución de cargas (electrólito) ha sido empleado en diferentes áreas de la ciencia y aplicaciones biológicos (Chakraborty 2007; Bruus 2008; Herrera-Valencia et al. 2017; Moyers-Gonzalez et al. 2008).

Una de las aplicaciones más importantes de este sistema, es la electroforesis capilar, la cual es una técnica analítica utilizada en: (i) biotecnología, (ii) farmacia, (iii) medicina (diálisis) y (iv) bioquímica para la separación de macromoléculas y purificación y en dispositivos de micro-fluidos (Chakraborty 2005; Bruus 2008; Chopin 2012; Jendrejack et al. 2003; Kostal et al. 2008; Stone et al. 2004).

Los bio-fluidos son sistemas que presentan cadenas muy largas y que por forma natural y peso molecular presentan características de fluidos no Newtonianos (Chakraborty 2007; Bruus 2008; Jendrejack et al. 2003). Dichos fluidos son encontrados en dispositivos y micro-dispositivos que son utilizados para análisis químicos y biológicos (Jendrejack et al. 2003; Chakkraborty 2005; Sourav y Sirshendu 2013).

1.3 Reología y flujo

El análisis teórico del flujo electro-osmótico en fluidos newtonianos y no newtonianos en micro canales (Afonso et al. 2009, 2011-2013; Arulanandam y Li 2000; Berli y Olivares 2008) y capilares muy delgados (Burgreen 1964; Bruus 2008; Ferras et al. 2014) ha sido objeto de estudio por diferentes grupos de investigación a nivel mundial (Afonso et al. 2009, 2011-2013; Bruss 2008; Jendrejack et al. 2003).

El flujo electro-osmótico ha sido modelado sin incluir el gradiente de presión (Afonso et al. 2012) y con la inclusión del gradiente de presión (Dutta y Beskov 2001; Afonso et al. 2009). En general, la descripción matemática de este fenómeno, se ha centrado en ecuaciones de conservación (ecuación de continuidad y carga), transporte (momento) y reológica (Berli y Olivares 2008; Bruss 2008; Dhinakaran et al. 2010; Afonso et al. 2009, 2011-2013).

En la mayoría de los trabajos se ha supuesto que el liquido de estudio combinado con el electrolito es un líquido incompresible, i.e. la densidad es constante. El proceso es isotérmico, la naturaleza reológica del fluido puede ser (i) Newtoniano (Afonso et al. 2009), (ii) No-Newtoniano inelástico (Berli y Olivares 2008), (iii) Viscoelástico lineal (Dutta y Beskok 2001), (iv) Viscoelástico no-lineal (Afonso et al. 2009; Afonso et al. 2011-2013; Dhinakaran et al. 2010).

La interacción del fluido con el electrólito, induce en las paredes del sistema (rectangular o cilíndrico), una carga en las paredes por efecto de los procesos interfaciales, la porosidad el material y los procesos de fisi-adsorcion (Afonso et al. 2009, 2011-2013, Bruss 2008; Chopin 2012; Ferrás et al. 2016, 2018).

En la mayoría de los trabajos de flujo electro-osmótico y combinado (gradiente de presión y flujo electro-osmótico), se busca modelar matemáticamente: (i) El esfuerzo cortante, (ii) Esfuerzos normales, (iii) Velocidad axial, (iv) Flujo volumétrico en función de las propiedades materiales del sistema: (i) eléctricas, (ii) geométricas y (iii) materiales asociadas al flujo (Afonso et al. 2009; 2011-2013; Bruss 2008; Chopin 2012; Ferrás et al. 2016, 2018).

La suposición básica en la mayoría de los trabajos, parten de linealizar la ecuación de Boltzmann, con el fin de obtener una expresión analítica para la

distribución de cargas en el medio (Ver apéndice A al final del capítulo, Afonso et al. 2009; 2011-2013; Chopin 2012; Ferrás et al. 2016, 2018).

Físicamente, esta simplificación matemática implica que los mecanismos eléctricos son pequeños comparados con los térmicos, se obtiene una distribución de cargas en función de los parámetros eléctricos y propiedades del medio, la cual es conocida como aproximación de "Debye-Huckel" (Afonso et al. 2009; 2011-2013; Bruss 2008; Chopin 2012; Ferrás et al. 2016, 2018).

Desde el punto de vista de la mecánica de fluidos, se ha centrado en resolver el flujo electro-osmótico en micro-canales rectangulares, empleando las ecuaciones de Navier-Stokes y Poisson-Boltzmann (Arulanandam y Li et al. 2000).

La ventaja del modelo de Newton es su sencillez matemática (Bird et al. 1977), es el de obtener expresiones analíticas para: (i) el esfuerzo cortante, (ii) perfil de velocidades y (iii) flujo volumétrico que pueden servir como punto de partida y como casos límites en fluidos caracterizados con ecuaciones reológicas más complejas (Alves et al. 2001, Bird et al. 1977; Cruz y Pinho 2004; Cruz et al. 2005). En el caso de fluidos viscoelásticos, se ha incorporado los efectos del solvente, adelgazamiento al corte y obtener información de la elasticidad del material a través de la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales (Alves et al. 2001, Bird et al. 1977; Cruz y Pinho 2004; Cruz y Pinho 2004; Bird et al. 1977; Cruz y Pinho 2004; Cruz et al. 2005).

Suponiendo como primera aproximación en el sistema, que se cumple la condición de adherencia en las paredes del sistema cartesiano (rendija o micro canal), se han obtenido expresiones analíticas para describir el perfil de velocidades y el flujo volumétrico en el sistema, para flujo combinado (gradiente de presión y flujo electro-osmótico), y electro-osmótico puro en coordenadas cartesianas (Afonso et al. 2009; 2011-2013; Arulanadam y Lie et al. 2001; Bruss 2008; Chopin 2012; Ferrás et al. 2016, 2018; Wang et al. 2007; Yang et al. 1997).

Otros estudios se han centrado en describir el flujo electro-osmótico en coordenadas cilíndricas (Ferrás et al. 2014, 2016) y en geometrías cuadradas (Dutta y Beskok 2001), bajo diferentes tipos de potenciales en la interfase entre el sólido (micro-canal) y el bulto (líquido iónico) (Afonso et al. 2011). La contribución del solvente y de las propiedades viscoelásticas del bulto en el flujo electro-osmótico

puro (Ferrás et al.2018), también ha sido estudiado mediante una ecuación constitutiva viscoelástica no lineal (Cruz et al. 2005, Dhinakaran et al. 2010; Ferrás et al. 2016, 2018). Bajo estas suposiciones de tipo geométrico, flujos, propiedades reológicas del fluido y flujos eléctricos, se han obtenido soluciones analíticas, asintóticas y numéricas en la descripción de estos tipos de sistemas físicos (Afonso et al. 2009, 2011, 2012, 2013; Arulanandam y Li 2009; Berli y Olivares 2008; Bruus 2008; Burgreen y Nakache 1964; Ferrás et al. 2016, 2018; Levine et al. 1975; Park y Lee 2008; Pimenta y Alves 2018; Rice y Whitehead 1965; Sousa et al. 2011).

Mecanismos acoplados de transferencia de momento, energía y masa en el flujo electro-osmótico, suponiendo que la ecuación de Poisson-Boltzmann ha sido linealizada (Das y Chakraborty 2006; Mala et al. 1997; Sourav y Sirshendu 2013).

Las conclusiones más importantes concernientes a fluidos viscoelásticos son las siguientes:

- a) Los perfiles de velocidades muestran un frente homogéneo de velocidades debido al incremento de los mecanismos eléctricos (Afonso et al. 2009, 2011-2013)
- b) Físicamente, el frente homogéneo se genera por un efecto de alineamiento de las partículas cargadas en el bulto. La zona de la meseta del perfil de velocidades puede aumentar o disminuir dependiendo de las propiedades materiales del sistema (Afonso et al. 2009, 2011-2013)
- c) Dependiendo de la ecuación constitutiva con la que se caracterice el fluido, el flujo volumétrico total puede ser la suma del flujo volumétrico de Poiseuille, la contribución del flujo electro-osmótico y la del flujo volumétrico asociado al solvente (Afonso et al. 2011-2013)
- d) El signo del gradiente de presión que se emplee puede contribuir al flujo electro-osmótico o puede desfavorecerlo debido a la competencia entre los mecanismos. Esta, se hace más evidente en las paredes del sistema del flujo en donde se llevan a cabo los procesos viscoso-elásticos y de la primera y segunda capa eléctrica (Ferrás et al. 2014, 2016, 2018)

A pesar de todos los esfuerzos que se han realizado en la descripción del flujo electro-osmótico, pocos trabajos han incluido el efecto de la difusión por efecto

de la transferencia de momento. Precisamente, esta investigación se centra en la descripción de este tipo de fenómenos y por lo tanto es una primera aproximación para modelos constitutivos en el régimen lineal y extendidos al no lineal. Las preguntas que se hacen en este contexto, son formuladas a continuación:

- a) ¿Cómo se genera la distribución de cargas en el sistema geométrico, y de que depende?
- b) ¿Cómo es el perfil de velocidades para fluidos newtonianos y viscoelásticos lineales? ¿Cuál es el efecto del campo eléctrico y gradiente de presión en el flujo?
- c) ¿Qué efecto tiene el incorporar un término difusivo inducido por corte, en la ecuación constitutiva reológica?, ¿de qué depende?
- d) ¿Qué grupos adimensionales dominan los principales mecanismos involucrados en el sistema, y como se modifican a través de las propiedades materiales?

Para contestar estas preguntas, se platean los siguientes objetivos.

1.4 Objetivos de la tesis

El objetivo general y los objetivos particulares de la presente investigación son mencionados a continuación:

<u>General</u>: Estudiar el flujo en una rendija debido al flujo combinado gradiente de presión y electro-osmótico de un líquido incompresible viscoelástico en estado estacionario.

<u>Particular-1</u>: Calcular las funciones materiales y dinámicas del sistema como son: función viscosidad, primera y segunda diferencia de esfuerzos normales, perfil de velocidades, velocidad promedio y flujo volumétrico.

Particular 2: Proponer un conjunto de variables adimensionales con el fin de obtener los grupos adimensionales que permitan describir el sistema físico.

<u>Particular 3</u>: Aplicar los modelos matemáticos y algoritmos deducidos en un fluido complejo y describir su comportamiento complejo.

1.5 Hipótesis de la tesis:

<u>Si</u>los parámetros materiales del sistema de estudio afectan el flujo combinado electro-osmótico/gradiente de presión, entonces este, podrá ser cuantificados a través de los grupos adimensionales característicos en el sistema.

1.5 Distribución del material de este proyecto de tesis de licenciatura

El material de este proyecto de investigación se ha dividido de la siguiente manera: En el capítulo 1 se define el flujo electro-osmótico, aplicaciones e investigaciones previas de este sistema físico. En el capítulo 2, se discuten los conceptos básicos de la electrodinámica básica que rige el sistema y se deduce las expresiones básicas del flujo electro osmótico para un fluido newtoniano. En el capítulo 3, se plantea el sistema físico de esta tesis de licenciatura, ecuaciones de transporte y reológica convectiva-difusiva superior de Maxwell que describen la transferencia de momento y reología en el sistema. En el capítulo 4, se desarrollan los resultados teóricos del perfil de velocidades, flujo volumétrico y primera diferencia de esfuerzos normales con el modelo convectivo superior y convectivo superior de Maxwell. En el capítulo 5, se presentan las simulaciones respectivas junto con el análisis de las ecuaciones a través de los grupos adimensionales y estos son alimentados con datos reométricos provenientes de la literatura y sus respectivas simulaciones. En el capítulo 6, se dan las soluciones finales, conclusiones y trabajo futuro de este proyecto de licenciatura. Finalmente, en los apéndices A-F se presentan el tratamiento matemático a detalle de los resultados teóricos empleados en este trabajo.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

En este capítulo se discutirán los fundamentos de los fenómenos superficiales que se presentan en la interacción entre dos fases, una liquida que contiene un electrólito y otra sólida (metal).

2.1 Fenómenos superficiales e interfaciales presentes en el flujo osmótico

La interacción de un fluido que contiene un electrolito(sal) produce que las placas que lo contienen queden cargadas en la pared, debido a los procesos superficiales, y discontinuos debido a la naturaleza del material, porosidad, etc (Bruus 2008). Estas cargas fijas sobre el sustrato atraen las cargas libres en la solución de signo contrario debido a mecanismos eléctricos o de Coulomb y repelen aquellas del mismo signo (las cargas libres en la solución, son productos de disociación iónica de la molécula del agua por si misma, así como iones de sal contenidos a un en agua pura) (Chopin 2012) .Lo anterior resulta en la formación de una región cargada delgada en el soluto que se encuentra en contacto en la superficie, la cual se conoce como capa de Debye o doble capa eléctrica (Afonso et al. 2009; 2011-2013).





En la presencia de un campo eléctrico externo, el fluido en esta capa de Debye experimenta una fuerza de cuerpo y por lo tanto adquiere momento, el cual se transmite a capas adyacentes de fluido debido a los mecanismos viscosos (Afonso

Ψ: Potencial

et al. 2009, 2011-2013). Evidentemente el efecto causa un movimiento relativo entre el soluto y el substrato, esto puede resultar en un flujo del líquido resultante (si la fase sólida es inmóvil) o el transporte de partículas si la fase líquida es inmóvil, o el movimiento de ambas fases (Ferrás et al. 2014, 2016, 2018). La Fig. 2.1 ilustra este mecanismo. Un número de efectos físicos se encuentran muy relacionados al flujo electro-osmótico los cuales de manera global se les conoce como fenómenos electro-cinéticos. Estos mecanismos son los siguientes:

- Electro-ósmosis es el movimiento de un líquido ionizado relativo a una superficie cargada y estacionaria mediante la aplicación de un campo eléctrico (Afonso et al. 2009; 2011-2013).
- Electroforesis es el movimiento de una superficie cargada y macromoléculas relativo a un líquido en reposo mediante la aplicación de un campo eléctrico (Chopin et al. 2012).
- Potencial eléctrico se genera por el movimiento de un fluido ionizado a lo largo de una superficie cargada y estacionaria (Ferras et al. 2014, 2016, 2018).

Una manera de cuantificar la interacción entre el campo eléctrico estático de la capa doble eléctrica en el límite entre el grano y el fluido (plano de corte), es a través del potencial zeta, el cual, describe la intensidad del campo eléctrico estático en el sistema grano-fluido (Fig. 3) (Bruus 2008; Das y Chakraborty 2006).

El potencial Z es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción entre el sólido y la primera y segunda capa de Debye respectivamente (Chopin 2012).

2.2 Distribución de cargas

La distribución de cargas en el sistema es de suma importancia en la descripción del flujo electro-osmótico (Afonso et al. 2009, 2011-2013). La primera aproximación que se hizo, fue la de suponer que el sistema es saturado, i.e. la distribución de cargas es independiente de la posición (Bruss 2008). La mayoría de las aplicaciones de interés, no contiene soluciones saturadas, i.e. existe una distribución de cargas en donde existe una competencia entre los mecanismos térmicos y eléctricos (Bruus 2008; Afonso et al. 2009, 2011-2013). Si suponemos que la distribución de cargas es de un electrolito asimétrico, la densidad de carga

toma la forma analítica (Ver Apéndices A y B para la descripción matemática de la Ec. 2.1)

$$\rho_{\rm e} = \varepsilon_0 \left(-\phi_H \right) \alpha^2 \frac{\rm Cosh[\alpha y]}{\rm Cosh[\alpha H]} \tag{2.1}$$

La distribución de cargas depende de α la cual, tiene la siguiente estructura matemática;

 $\alpha = \left(\frac{2n_0 (ez)^2 / \varepsilon_0}{kT}\right)^{1/2} = \frac{\text{Mecanismos-eléctricos}}{\text{Mecanismos-térmicos}}$ (2.2)

En donde "e" es la carga del electrón, z es la valencia, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del sistema, ε_0 es la permitividad en el vacío y ϕ_{H} es el potencial eléctrico en la pared del sistema (Bruus 2008).

2.3. Flujo electro-osmótico de un fluido newtoniano

En esta sección se estudia el flujo combinado gradiente de presión y electroosmótico de un fluido newtoniano en una rendija (Afonso et al. 2009, 2011-2013).



Figura 2.1. Ilustra el sistema de flujo combinado gradiente de presión y electro-osmótico de un fluido newtoniano. Las paredes se cargan negativamente por el electrolito y se forman la primera y segunda capa eléctrica. El fluido es newtoniano y el fluido es incompresible.

Los resultados presentados se basan en casos límite de investigaciones en flujos no-newtonianos, electro-osmóticos y flujos combinados, gradiente de presión y electro-osmóticos (Afonso et al. 2009, 2011-2013; Sousa et al. 2011; Ferrás et al. 2016). La descripción del fluido newtoniano, nos permitirá extender este principio al fluido viscoelástico caracterizado con la ecuación constitutiva convectiva superior de Maxwell y convectiva-difusiva superior de Maxwell (Bird et al. 1977, 2012).

2.3.1 Análisis de proceso

El sistema de flujo básico de estudio se ilustra en la Fig. (2.1).

A. Propiedades geométricas: Micro canal

Se tienen dos placas paralelas separadas a una distancia 2H. El sistema de coordenadas es cartesiano (x, y), el cual es colocado en el centro del sistema. El eje coordenado "x" coincide con la dirección de la velocidad, el eje "y" con la transferencia de momento (Ver por ejemplo las Figs. 1 de Afonso et al. 2009 y Ferrás et al. 2016). Las dos placas del micro-canal de altura 2H, longitud L y anchura W, con W y L >> 2H.

B. Condiciones de proceso

El proceso se lleva a cabo en estado estacionario, i.e. ninguna variable dinámica del sistema depende del tiempo y por lo tanto, las derivadas parciales temporales en las ecuaciones de movimiento y constitutiva son cero (Bird et al. 1977; 2012). El proceso es isotérmico, es decir la temperatura es constante y no es necesario incluir el balance energético (Bird et al. 2012, Cap. 11, Ec. 11.2-2).

C. Propiedades del medio: Fluido

El fluido es incompresible, i.e. la densidad no depende de la posición y del tiempo, por lo que es una constante y su derivada material es cero, i.e. $D\rho/Dt = 0$. El sistema es newtoniano, i.e. no importa como sea deformado, su viscosidad permanece constante (Bird el al 2012, Ec. 1.2-7). En el bulto (fluido) se encuentra un electrolito simétrico es decir que existe la misma cantidad de iones positivos y negativo en el sistema (Afonso et al. 2009; 2011-2013). La dirección de flujo en la Fig. (2.1) es del cátodo al ánodo (derecha a izquierda), pero esta se puede cambiar si se modifica la polaridad de las paredes o de los electrodos que se colocan al inicio

D. Fenómenos superficiales

Las dos placas del micro-canal, atraen iones con cargas opuestas por mecanismos eléctricos formando capas de iones con cargas opuestas cerca de las paredes (Capa eléctrica y doble capa eléctrica) (Bruus 2008). Las cargas cercanas a la pared, repelen a los iones de similar carga, manteniéndolos en el bulto (Afonso et al. 2009, Ferras et al. 2016; Burgreen y Nakache 1964). Finalmente, en estas capas, también se presentan procesos difusivos por transporte molecular (difusión) y convectivos (velocidades de los iones, Afonso et al. 2009). Globalmente, el sistema flujo viscoelástico/electrólito y la primera y segunda capa eléctrica permanecen eléctricamente neutras (Ferrás et al. 2009).

2.4 Modelado matemático del flujo electro-osmótico en un fluido newtoniano. Ecuación de continuidad

Para describir el flujo y la reología del sistema, partimos de las ecuaciones de continuidad (conservación de la masa) y transferencia de momento (segunda ley de newton aplicada a un medio contino). Bajo las consideraciones anteriores, estado estacionario, fluido es incompresible y flujo unidireccional, i.e., el vector velocidad solo tiene un componente diferente de cero: V = [Vx, 0, 0], la ecuación de continuidad toma la forma:

$$\frac{\mathrm{dVx}}{\mathrm{dx}} = 0 \tag{2.3}$$

La Ec. (2.3) describe que la componente x del vector de velocidad no depende de x, si no de las coordenadas "y" y "z" respectivamente. En este punto, utilizamos la hipótesis que la longitud característica W, es mucho mayor que la longitud característica 2B, i.e. W >> 2B, el flujo se desarrolla primariamente en la dirección x (Ver por ejemplo Cap. 2, problema 2B). Por lo tanto, el campo de velocidades en "x", depende solamente de la coordenada "y", i.e. $Vx \cong Vx$ (y). Nótese, que si las longitudes características del sistema, fueran del mismo orden de magnitud, i.e. 2B = W, se tendría que considerar la dependencia del vector velocidad con los ejes coordenados (y, z), lo que aumentaría la complejidad de las soluciones matemáticas (Véase Apéndice I; Muñoz-Garduño 2017).

A. Vectores y tensores cinemáticos y dinámicos

Las condiciones cinemáticas del sistema se pueden expresar de la siguiente manera, asumiendo lo discutido anteriormente. El vector velocidad en este sistema puede ser descrito de la siguiente forma:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \mathbf{V}\mathbf{x}(\mathbf{y}), & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \tag{2.4}$$

El tensor espacial gradiente de velocidad ∇V se obtiene a partir del vector velocidad (Ec. 2.2),

$$\nabla \mathbf{V} = \frac{\mathrm{dVx}}{\mathrm{dy}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(2-5)

El tensor rapidez de deformación **D** se construye a partir de la Ec. (2.5) por lo que matemáticamente se expresa en forma matricial:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \right) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \frac{\mathrm{d} \mathbf{V} \mathbf{x}}{\mathrm{d} \mathbf{y}} & 0\\ \frac{\mathrm{d} \mathbf{V} \mathbf{x}}{\mathrm{d} \mathbf{y}} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(2.6)

Físicamente **D** describe la rapidez de deformación con la que es deformado un elemento de control en el sistema (Bird et al. 1977; 2012). El tensor de esfuerzos σ para el campo el tensor rapidez de deformación (Ec. 2.6)

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & \sigma_{xz} \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ \sigma_{zx} & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$
(2.7)

Físicamente, el tensor de esfuerzos describe las fuerzas tangenciales y normales que actúan en un elemento de control. La ecuación constitutiva tensorial que describe al fluido newtoniano, puede expresarse como:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu \mathbf{D} \tag{2.8}$$

En la Ec. (2.8) σ y **D** son los tensores de esfuerzo y rapidez de deformación los cuales fueron descritos en las Ecs. (2.6) y (2.7) respectivamente (Bird et al. 1977, 2012). La propiedad material μ se conoce como viscosidad y se puede interpretar

27

como una medida de la resistencia a fluir de un líquido (Bird et al. 2012). Al sustituir los tensores de las Ecs. (2.6) y (2.7), en la Ec. (2.8), y posteriormente desacoplando, se encuentran los elementos de las mismas:

dVx	
$\sigma_{xy} = \mu - \mu_{xy}$	(2.9)
dy	
dy	

$$\sigma_{yx} = \mu \frac{dVx}{dy}$$
(2.10)

$$\sigma_{xx} = 0 \tag{2.11}$$

$$\sigma_{yy} = 0 \tag{2.12}$$

$$\sigma_{zz} = 0 \tag{2.13}$$

Las Ecs. (2.9) y (2.10) son iguales por lo que, $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$. Los elementos cortantes de la matriz del tensor de esfuerzos (Ec. 2.7) es simétrico. Las componentes normales (Ecs. 2.9-2.11) son cero, por lo que el fluido es inelástico (Ver Cap. 8, Fig. 8.2-1 y Ecs. 8.2-1 a 8.2-3) (Bird et al. 1977, 2012).

B. Balance de cantidad de movimiento

De las hipótesis planteadas al inicio de este capítulo, i.e. el sistema se encuentra en estado estacionario, mecanismos gravitacionales despreciables, el fluido es deformado por una combinación de dos mecanismos asociados al gradiente de presión y al flujo electro-osmótico. De la ecuación de movimiento (Cap. 3, Tabla 3.5-1 (B), Bird et al. 2012), se analiza solamente la componente en x debido a que el flujo se desarrolla en esta dirección por lo que, las componentes en "x" y "y" no son tomadas en cuenta para su análisis.

$$\frac{d\sigma_{xy}}{dy} = \frac{dp}{dx} + Fe_x = \frac{dp}{dx} - \rho_e(y)\frac{d\phi}{dx}$$
(2.14)

La Ec. (2.14) representa un balance entre los cambios espaciales de la componente xy del tensor de esfuerzos, gradiente de presión dp/dx y la fuerza eléctrica Fe_x = $\rho_e(y)(-d\phi/dx)$. Es importante resaltar, que la distribución de cargas $\rho_e(y)$ cambia puntualmente con la coordenada rectangular "y" en donde se transmite el momento

(Afonso et al. 2009) y y finalmente $d\phi/dx$ es el gradiente del potencial eléctrico aplicado en el sistema por los electrodos, al inicio y al final del micro-canal (Afonso et al. 2016). La deducción matemática a detalle de la distribución de cargas se puede consultar en el apéndice A al final de este trabajo.

$$\frac{d\sigma_{xy}}{dy} = \frac{dp}{dx} + \varepsilon_0 \phi_H \alpha^2 \frac{Cosh[\alpha y]}{Cosh[\alpha H]} \frac{d\phi}{dx}$$
(2.15)

Y el parámetro α se definió en la Ec. (2.2). Este, relaciona los mecanismos térmicos y eléctricos en el sistema respectivamente. Separando variables e integrando la Ec. (2,15) con respecto a la coordenada "y" se obtiene una constante C, la cual debe ser determinada mediante una condición de frontera. En este punto, aplicamos la condición de frontera de Afonso et al. (2009) y Ferrás et al. (2016), de que el esfuerzo es cero en el eje coordenado x, i.e., en y = 0, la componente $\sigma_{xy} = 0$ (Afonso et al. 2009). Una vez que se hace el algebra, se obtiene que la constante de integración es cero, por lo que, la componente xy del esfuerzo toma la forma:

$$\sigma_{xy} = \frac{dp}{dx}y + \varepsilon_0 \phi_H \alpha \frac{d\phi}{dx} \frac{\text{Senh}[\alpha y]}{\text{Cosh}[\alpha H]}$$
(2.16)

La Ec. (2.16) describe que el esfuerzo cortante se induce en el sistema debido a dos contribuciones. La primera de ellas es por efecto de un gradiente de presión constante en la dirección x y varia linealmente con la coordenada y, el segundo se debe a la distribución de cargas en el medio inducidas por el campo eléctrico. En la Ec. (2.16) dp/dx y d ϕ /dx son las fuerzas motrices que deforman continua e irreversiblemente al sistema. Un caso límite importante de la Ec. (2.16) es cuando el parámetro α es menor, i.e. α << 1, por lo que, las funciones hiperbólicas de la Ec. (2.16) pueden ser desarrolladas hasta primer orden mediante una serie de Taylor, i.e., Senh[α y]/ Cosh[α y] $\cong \alpha$ y, por lo que la presión modificada por los efectos eléctricos de la distribución de cargas Pe, permite expresar el esfuerzo cortante xy,

$$\sigma_{xy} = \frac{d}{dx} \left(\varepsilon_0 \alpha^2 \phi_H \phi + p \right) y = \frac{dP_e}{dx} y$$
(2.17)

Cuando los mecanismos eléctricos son despreciables con respecto a los térmicos, el esfuerzo cortante xy (Ec. 2.16) es una función lineal de la coordenada "y".

Expresiones similares a la Ec. (2.16), han sido obtenidas en sistemas de flujo que combinan mecanismos gravitacionales y gradientes de presión (Ver Cap. 2, Problema 2.B.3, ecuaciones 2B.3-1, 2B.3-2, Bird et al. 2012).

C. Perfil de velocidades y flujo volumétrico

EL perfil de velocidades se obtiene al igualar las Ecs. (2.9) y (2.16)

$$\mu \frac{dVx(y)}{dy} = \frac{dp}{dx}y + \varepsilon_0 \phi_H \alpha \frac{d\phi}{dx} \frac{Senh(\alpha y)}{Cosh(\alpha H)}$$
(2.18)

Si suponemos que no existe deslizamiento en la pared, i.e. Vx (y=H) = 0, se cumple la condición de adherencia en la pared, la Ec. (2.17) puede ser integrada con respecto a la coordenada y, obteniéndose el perfil newtoniano

$$V_{X}(y) = \frac{\varepsilon_0 \left(-\phi_H\right)}{\mu} \left(\frac{d\phi}{dx}\right) \left[1 - \frac{Cosh(\alpha y)}{Cosh(\alpha H)}\right] + \frac{H^2}{2\mu} \left(-\frac{dp}{dx}\right) \left[1 - \left(\frac{y}{H}\right)^2\right]$$
(2.19)

Si los mecanismos eléctricos son despreciables con respecto a los térmicos, i.e. $\alpha << 1$, la Ec. (2.19) se reduce al clásico perfil newtoniano estudiado en placas paralelas (Ver Cap. 2, problema 2.B.3; Bird et al. 2012).

$$Vx(y) = \frac{H^2}{2\mu} \left(-\frac{dPe}{dx} \right) \left[1 - \left(\frac{y}{H} \right)^2 \right]$$
(2.20)

A partir del perfil de velocidades (Ec. 2.20) se obtendrá el flujo volumétrico en el sistema, mediante una doble integración del perfil de velocidades y el área de sección transversal:

$$Q = \int_{0}^{W} \int_{-H}^{+H} Vx(y) \, dy \, dz = W \int_{-H}^{+H} Vx(y) dy$$
(2.21)

Al sustituir el perfil de velocidades en el sistema, se tiene la siguiente expresión para el flujo

$$\left| Q = \frac{2}{3} \frac{WH^{3}}{\mu} \left(-\frac{dp}{dx} \right) + 2WH \frac{\varepsilon_{0} \left(-\phi_{H} \right)}{\mu} \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \left[1 - \frac{1}{\alpha H} \frac{\operatorname{Senh} \left(\alpha H \right)}{\operatorname{Cosh} \left(\alpha H \right)} \right] \right|$$
(2.22)

Esta expresión describe el flujo volumétrico debido a dos contribuciones. La primera de ellas, relacionada al flujo electro-osmótico (Qe) y la segunda al flujo inducido por un gradiente de presión constante (Qp), i.e. Q = Qe + Qp.

Al suponer que el parámetro adimensional α H es pequeño, i.e., α H <<1, el flujo volumétrico se transforma en la de Hagen y Pouseuille con un gradiente de presión modificado por el campo eléctrico.

$$Q = \frac{2}{3} \frac{WH^3}{\mu} \left(-\frac{dPe}{dx} \right)$$
(2.23)

En donde Pe es la presión modificada definida en la Ec. (2.17).

D. Efectos elásticos: Primera y segunda diferencia de esfuerzos normales

Finalmente, la contribución elástica se calcula a través de los esfuerzos normales N₁ y N₂ del sistema (Ver Cap 8., Ecs. 8.2-1-3), los cuales se definen en términos de los esfuerzos normales { σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} }. La primera y segunda diferencias de esfuerzos normales, se definen a continuación:

$$N_{1} = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} = 0$$
 (2.24)

Y

$$N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz} = 0$$
 (2.25)

Para un fluido newtoniano, las dos diferencias de esfuerzos normales son cero, i.e. el fluido de Newton no captura las componentes elásticas de fluido viscoelástico (Bird et al. 1977; 2012).

En la siguiente sección se presenta el sistema físico de estudio, restricciones y modelo reológico.

CAPÍTULO III SISTEMA FÍSICO Y MODELO REOLÓGICO

3.1 Sistema de estudio

A) Flujo combinado gradiente de presión-electro-osmótico de un líquido viscoelástico

En esta sección, se presenta el sistema de flujo, condiciones de proceso y atributos reológicos del fluido. El diagrama que se presenta en la Fig. 3.1 se basa en los trabajos de Afonso et al. (2009, 2011-2013). Para describir el sistema de estudio, las siguientes hipótesis relacionadas con la geometría y el fluido fueron propuestas.

A.1 Geométricas

El sistema de flujo consiste en una rendija de separación 2H y longitud L y ancho W con la restricción de que L, W >> 2H (Afonso et al. 2009).

El sistema de coordenadas se coloca en el centro de la rendija de tal manera que el origen equidista H unidades a la placa superior y -H unidades a la placa inferior (Afonso et al. 2011-2013).

El eje principal de coordenadas es el eje x, el cual corresponde a la velocidad del sistema, el eje y corresponde al del gradiente de velocidad y el eje neutro z al de la vorticidad (Ferrás et al. 2016, 2018).

A.2 Proceso

El sistema se lleva en régimen permanente o estado estacionario, i.e. ninguna de las variables dinámicas del sistema, dependen del tiempo (Bird et al. 1977)

El proceso se lleva a cabo a temperatura constante (isotérmico) por lo que no es necesario el balance de transferencia de energía en el sistema (Bird et al 2012).

El fluido se deforma continua e irreversiblemente debido a la acción combinada de un gradiente de presión y el capo eléctrico aplicado en el eje coordenado asociado a la velocidad (eje x) (Afonso et al. 2009).

El campo eléctrico se lleva a cabo por una diferencia de potencial del cátodo (placa negativa) al ánodo (placa positiva), por longitud como se observa en la Fig. 3.1 (Afonso et al. 2009, Berli y Olivares 2008).

Los mecanismos gravitacionales son tomados en cuenta en el balance de cantidad de movimiento (Bruus 2008).

En este trabajo no se modela la migración de las especies químicas, del cátodo al ánodo en el sistema. Además, en este trabajo, no tomamos en cuenta los procesos de oxidación y reducción de las especies químicas, por lo que no lo consideramos un sistema electroquímico (Ver Ortega et al 2018 y referencias ahí citadas)

A.3 Bulto

El fluido de estudio es un líquido viscoelástico e incompresible, es decir tiene componentes viscosas-elásticas y su densidad es constante (no hay cambios en el volumen) (Bird et al. 1977, 2012).

A.4 Fenómenos eléctricos y superficiales

En el fluido viscoelástico se encuentra distribuido un electrolito simétrico, es decir, existe la misma cantidad de cargas positivas y negativas en el sistema (Bruus 2008). Por efecto del electrolito en el líquido viscoelástico, la placa superior e inferior se encuentra cargada con una carga negativa debido a que en la interface entre la placa y el líquido existe una discontinuidad y la carga no se anula, por lo que se forma una capa de electrones como se observa en la Fig.3.1 (Afonso et al. 2009, 2011-2013, Park y Lee 2008). Por otra parte, esta capa de electrones se puede explicar a las fuerzas de Vander Walls que actúan en la superficie. Esta primera capa se conoce como de Stern (Bruus 2008, Sousa et al. 2011, Sourav y Sirshendu 2013). A partir de esta capa, se forma una segunda capa de cargas negativas las cuales se atraen debido a fuerzas de tipo eléctricas (Coulomb), es decir por atracción electrostática (Bruus 2008, Afonso et al. 2009, 2011-2013; Estas dos capas de electrones forman un espesor conocido como el espesor de Debye Huckell y que será punto de partida en la simplificación de las ecuaciones diferenciales que describen la física y dinámica del sistema (Afonso et al. 2009, 2011-2013, Chopin 2012). Finalmente, las demás cargas se encuentran dispersas en el medio conocido como bulto y el sistema se encuentra eléctricamente neutro, es decir, se supone que se tiene el mismo número de cargas positivas y negativas en el sistema (Chopin 2012).

A.5 Transferencia de momento, reología y masa en el sistema

Mediante un flujo combinado gradiente de presión y un campo eléctrico en la dirección x, el fluido es deformado continua e irreversiblemente. Suponiendo estado estacionario (las variables dinámicas no dependen del tiempo) y fluido incompresible (densidad constante, i.e. no depende de la posición ni del tiempo),





Figura 3.1. Ilustra el sistema de estudio. Dos placas paralelas separadas a una distancia 2 B y Longitud L respectivamente y tiene una partícula de polvo en el fluido. Al cual se le induce un campo eléctrico (Afonso et al. 2009, 2011-2013).

3.2 Ecuación generales

A. Ecuaciones de continuidad y transporte

Las ecuaciones básicas en la descripción del problema son: (i) continuidad, (ii) momento, y (iii) constitutiva. La ecuación de continuidad bajo las hipótesis de flujo incompresible toma la forma simplificada de:
En la Ec. (27) $\nabla \cdot$, es el operador divergencia del cálculo vectorial (Marsden y Tromba 2004). La Ec. (3.1) significa que los cambios espaciales del vector velocidad son cero, i.e. flujo es solenoidal (Marsden y Tromba 2004). La ecuación de momento en estado estacionario, para un fluido incompresible, efectos gravitacionales despreciables y modificada por los efectos eléctricos, toma la forma:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = \nabla p - \mathbf{F} \mathbf{e} = \nabla p + \rho_e \nabla \Phi$$

 $\nabla \cdot \mathbf{V} = \mathbf{0}$

En la Ec. (3.2) ∇ es el operador espacial nabla, σ es el tensor de esfuerzos y Fe es la fuerza eléctrica en el sistema (Bird et al. 1977; Afonso et al. 2009). La fuerza eléctrica en el sistema, se describe como el producto de la densidad de cargas ρ_{e} , multiplicada por el negativo del gradiente del potencial eléctrico en el sistema (- $\nabla \Phi$) (Bird et al. 1977; Afonso et al. 2009).

B) Ecuación reológicas convectiva superior-difusiva de Maxwell

El flujo y la transferencia de masa fue caracterizado por sistema acoplado de ecuaciones diferenciales que acopla la transferencia de momento y masa por efecto del corte (Castillo et al. 2014). Los sistemas acoplados momento y masa son importantes en soluciones líquidas poliméricas compresibles (Ver apéndice A, Ecs. A.1-A.3; Rasouli and Rey 2013) y han sido utilizados en la descripción de algunos sistemas reológicos más complejos que describen inestabilidades de flujo y efectos difusivos por electo del flujo (Castillo et al. 2014; Rasouli and Rey 2013). Es claro que, estos últimos temas quedan fuera del enfoque de los alcances de esta tesis de licenciatura y se podrán abordar en temas de posgrado (Ver por ejemplo, Castillo y Wilson 2018 y referencias ahí citadas). Para describir la reología y el flujo del sistema se propone el siguiente conjunto de ecuaciones acopladas reología y de transferencia de masa respectivamente:

$$\boldsymbol{\sigma} + \lambda_0 \stackrel{\vee}{\boldsymbol{\sigma}} = 2\eta_0 \mathbf{D} + D\nabla \mathbf{J} = \eta_0 \left(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \right) + D\nabla \mathbf{J}$$
(3.3)

En la Ec. (3.3) σ es el tensor de esfuerzos viscoelásticos, **D** es el tensor rapidez de deformación en el sistema, el cual es la parte simétrica del tensor gradiente espacial de velocidades ∇ **V**. En la Ec. (3.3) **J** es el vector de flux de masa. La Ec. (3.3) contiene tres propiedades materiales { λ_0, η_0, D }. La primera de estas, es el tiempo

36

(3.1)

(3.2)

de relajación de Maxwell λ_0 el cual, es una medida de la viscoelasticidad en el sistema. Si $\lambda_0 = 0$, el fluido es viscoso, mientras que si $\lambda_0 \rightarrow \infty$, este se comporta como elástico. El caso viscoelástico se obtiene cuando $\lambda_0 = 1$. La segunda propiedad material es la viscosidad η_0 la cual, es una medida de la resistencia al flujo (Bird et al. 1977). La derivada convectiva del tensor de esfuerzos $\stackrel{\nabla}{\sigma}$, se puede expresar como la diferencia de la derivada material de tensor de esfuerzos y los productos no lineales de los tensores de esfuerzo y gradiente de velocidad.

$$\stackrel{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{\mathbf{D}\boldsymbol{\sigma}}{\mathbf{D}t} - \left\{ \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{V} \right\} = \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \boldsymbol{\sigma} - \left\{ \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{V} \right\}$$
(3.4)

El primer término del miembro derecho de la Ec. (3.10) es la derivada material del tensor de esfuerzos que describe los cambios temporales y espaciales del tensor de esfuerzos en dirección de la velocidad. Los productos $\{\nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{V}\}$, representan los efectos no lineales en el sistema y están asociados con la elasticidad (Castillo et al. 2014). Finalmente, *D* es la difusividad, asociada los procesos de transferencia de masa por efecto del flujo.

La ecuación reológica (Ec. 3.4), esta dinámicamente acoplada con la siguiente ecuación de transferencia de masa Castillo et al. (2014)

$$\mathbf{J} + \lambda_{J} \overset{\nabla}{\mathbf{J}} = -D\nabla \mathbf{c} + \lambda_{\sigma} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$$
(3.5)

En la Ec. (3.5) { λ_J , λ_σ } son tiempos característicos del material, relacionados a los procesos de relajación y por efecto de los cambios espaciales del tensor de esfuerzos, c es la concentración del sistema (Castillo et al. 2014) y \mathbf{J}^{∇} es la deriva codeformacional del vector de flux de masa, la cual puede ser escrita como:

$${}^{\nabla}_{\mathbf{J}} = \frac{\mathbf{D}\mathbf{J}}{\mathbf{D}\mathbf{t}} - \left\{ \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{J} + \mathbf{J} \cdot \nabla \mathbf{V} \right\} = \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \mathbf{t}} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{J} - \left\{ \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{J} + \mathbf{J} \cdot \nabla \mathbf{V} \right\}$$
(3.6)

El modelo acoplado de las Ecs. (3.4 y 3.6) es un caso particular de ecuaciones reológicas que describen la transferencia de masa por efecto del corte (Ver Castillo et al. 2014, Apéndice B). En estado estacionario, flujo cortante Castillo et al. (2014) propusieron que el tiempo de relación λ_J es pequeño con respecto a los mecanismos

moleculares y por corte, por lo que puede ser despreciable y manteniendo la concentración constante, la Ec. (3.5) se reduce a la siguiente expresión analítica:

$$\mathbf{J} = \lambda_{\sigma} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = \lambda_{\sigma} \left(\nabla p - \mathbf{F} \mathbf{e} \right) = \lambda_{\sigma} \left(\nabla p + \rho_{e} \nabla \Phi \right)$$
(3.7)

La Ec. (3.7) implica que el flux de masa es una consecuencia del producto de un tiempo característico { λ_{σ} } por la divergencia del tensor de esfuerzos. Substituyendo la expresión del flux de masa en la ecuación reológica:

$$\boldsymbol{\sigma} + \lambda_0 \, \boldsymbol{\sigma}^{\nabla} = \boldsymbol{\eta}_0 \left(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \right) + D \lambda_{\sigma} \nabla \left[\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \right] \tag{3.8}$$

Del cálculo vectorial se sabe que el gradiente de la divergencia se puede escribir como la suma del operador de Laplace y del doble rotacional (Marsden y Tromba 2012).

$$\nabla \left[\nabla \cdot \right] = \nabla^2 + \nabla \times \nabla \times \tag{3.9}$$

Al combinar las Ecs. (3.9) y (3.10), sin tomar en cuenta los mecanismos rotacionales y considerando solamente los efectos difusivos

$$\boldsymbol{\sigma} + \lambda_0 \left\{ \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \boldsymbol{\sigma} - \left(\nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{V} \right) \right\} = \eta_0 \left(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \right) + \lambda_{\sigma} D \nabla^2 \boldsymbol{\sigma}$$
(3.10)

La Ec. (3.10) es el modelo que se utilizara en la descripción reológica del flujo electro-osmótico. Nótese que la Ec. (3.10) contiene varios casos particulares: Si (i) $\lambda_{\sigma} = 0$, la Ec. (3.10) se reduce al modelo convectivo superior de Maxwell (Bird et al 1977), Si el tiempo viscoelástico es cero, i.e. $\lambda_0 = 0$, el sistema se reduce al modelo de Newton, modificado por los mecanismos difusivos. Por último, si $\lambda_0 = 0$ y $\lambda_{\sigma} = 0$, la Ec. (3.10) se reduce al modelo newtoniano $\sigma = \eta_0 (\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T)$, (Bird et al. 1977, 2012).

Finalmente, la Ec. (3.10) es punto de partida en la descripción de la transferencia de momento y reológica de esta tesis de licenciatura. En el siguiente capítulo, se presenta el modelado matemático del sistema combinado gradiente de presión y flujo electro-osmótico.

CAPÍTULO IV MODELADO MATEMÁTICO

4.1. Fluido viscoelástico

A. Ecuación codeformacional de Maxwell (MCM)

En esta sección, se obtiene el perfil de velocidades, flujo volumétrico y primera diferencia de esfuerzos normales para un fluido viscoelástico, caracterizado con la ecuación convectiva superior del modelo de Maxwell sin mecanismos difusivos (Ec. 3.15) (Bird et al. 1977, Manero et al. 2012). Asumiendo las hipótesis geométricas, del fluido y del proceso descritas en la sección anterior (estado estacionario, fluido incompresible, el vector velocidad solo tiene una componente en la dirección x y esta depende de la coordenada y), las componentes diferentes de cero del tensor de esfuerzos del modelo convectivo superior de Maxwell pueden ser escritas matemáticamente de la siguiente manera (Bird et al. 1977; Castillo y Wilson 2018, véase el apéndice B para la deducción detallada de los componentes del tensor de esfuerzos):

$$\sigma_{xy} = \eta_0 \frac{dVx}{dy}$$
(4.1)

$$\sigma_{xx} = 2\lambda_0 \frac{dVx}{dy} \sigma_{xy} = \frac{2}{G_0} \left(\eta_0 \frac{dVx}{dy} \right) \sigma_{xy} = \frac{2}{G_0} \sigma_{xy}^2$$
(4.2)

La Ec. (4.1) correspondiente al esfuerzo cortante xy es la misma que la del fluido newtoniano (Cap. 2, Ec. 2.7). La Ec. (4.2) asociada con la componente normal xx del tensor de esfuerzos, es diferente de cero, debido a que el fluido es viscoelástico, lo que no sucede con el fluido newtoniano (Cap.2, Ec. 2.9)-

La elasticidad del fluido a través de la Ec. (4.2) es proporcional al tiempo viscoelástico del Maxwell i.e. $\lambda_0 = \eta_0/G_0$, y depende de la segunda potencia del escalar rapidez de deformación dVx/dy o del esfuerzo σ_{xy} respectivamente (Bird et al. 1977). Las componentes normales del tensor de esfuerzos { σ_{yy} , σ_{zz} } no contribuyen a los mecanismos elásticos, i.e. $\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$ (Bird et al. 1977; Castillo and Wilson 2018). La Ec. (4.2) puede ser descrita a través del gradiente de presión y los mecanismos eléctricos definidos mediante el balance de fuerzas de la ecuación de movimiento. Sustituyendo la Ec. (2.15) del capítulo 2, en la Ec. (4.2) se obtiene

la componente σ_{xx} en términos de las fuerzas que deforman continua e irreversiblemente el fluido:

$$\sigma_{xx} = \frac{2}{G_0} \left(\frac{dp}{dx} y + \varepsilon_0 \phi_H \alpha \frac{d\phi}{dx} \frac{\text{Senh}[\alpha y]}{\text{Cosh}[\alpha H]} \right)^2$$
(4.3)

La Ec. (4.3) tiene dos casos límite, los cuales son descritos a continuación:

 Mecanismos elásticos asociados a un gradiente de presión sin campo eléctrico.

$$\sigma_{xx} = \frac{2}{G_0} \left(\frac{dp}{dx}y\right)^2$$
(4.4)

 Mecanismos elásticos asociados a un flujo electro-osmótico puro sin gradiente de presión:

$$\sigma_{xx} = \frac{2}{G_0} \left(\varepsilon_0 \phi_H \alpha \frac{d\phi}{dx} \frac{\text{Senh}[\alpha y]}{\text{Cosh}[\alpha H]} \right)^2$$
(4.5)

Los siguientes puntos son importantes en esta primera sección:

- Las ecuaciones deducidas para el perfil de velocidad axial y el flujo volumétrico deducidas para el modelo Newtoniano explicado en el Cap. 2, Ec. (2.18) y (2.21), son validas para describir al fluido codeformacional de Maxwell (Bird et al. 1977, 2012).
- El modelo reológico convectivo superior de Maxwell es uno de las ecuaciones viscoelásticas más simples, que captura a través de la primera diferencia de esfuerzos normales la elasticidad en el sistema (Ec. 4.3) (Bird et al. 1977, 2012).

B. Ecuación codeformacional de Maxwell-Difusiva

El último modelo que se analiza es el modelo convectivo superior de Maxwell modificado por la difusión inducida por la transferencia de momento. Castillo et al. (2014) estudio el flujo de un sistema acoplado de momento y masa con el modelo BMP y supuso por simplicidad, que la difusión se inducía en dirección de la velocidad por lo que, las difusiones en los ejes coordenados "y" y "z" son despreciables.

En el modelo viscoelástico-difusivo se añade el laplaciano de la componente xy del tensor de esfuerzos por lo que, bajo las mismas hipótesis de trabajo que en el modelo viscoelástico lineal sin difusión se tiene la siguiente ecuación diferencial para la componente xy del esfuerzo (Ver apéndice C, para los detalles matemáticos del mismo).

$$\frac{dVx}{dy} = \eta_0^{-1} \left(\sigma_{xy} - D_\sigma \lambda_\sigma \frac{d^2 \sigma_{xy}}{dy^2} \right)$$
(4.6)

En la Ec. (4.6), el producto $D_{\sigma\lambda\sigma}$ se puede interpretar como un área característica asociada a los mecanismos difusivos y de relajación asociados a la transferencia de materia (Castillo et al. 2014). Al sustituir la expresión del esfuerzo xy (Cap.2, Ec. 2.18) en la Ec. (4.6) y

y derivando dos veces el esfuerzo cortante σ_{xy} , se obtiene la rapidez de deformación $\partial Vx/\partial y$ en función de los procesos difusivos, i.e.

$$\frac{d\mathbf{V}x}{dy} = \eta_0^{-1} \left(\frac{d\mathbf{p}}{d\mathbf{x}} \mathbf{y} + \varepsilon_0 \phi_H \alpha \frac{d\phi}{d\mathbf{x}} \frac{\operatorname{Senh}[\alpha \mathbf{y}]}{\operatorname{Cosh}[\alpha \mathbf{H}]} - \mathbf{D}_\sigma \lambda_\sigma \varepsilon_0 \phi_H \alpha^3 \frac{d\phi}{d\mathbf{x}} \frac{\operatorname{Senh}[\alpha \mathbf{y}]}{\operatorname{Cosh}[\alpha \mathbf{H}]} \right)$$
(4.7)

A partir de la Ec. (4.7) se obtendrá el perfil de velocidades y el flujo volumétrico incluyendo los procesos difusivos.

C. Perfil de velocidades

Partiendo de la Ec. (4.7) se obtiene el perfil de velocidades en el micro-canal suponiendo la condición de no deslizamiento en la pared, i.e. Vx(y = H) = 0. Separando variables, integrando y aplicando la condición de frontera y mediante algunos pasos algebraicos sencillos, se obtiene la función que describe la variación en la velocidad

$$Vx(y) = \frac{H^2}{2\eta_0} \left(-\frac{dp}{dx}\right) \left(1 - \left(\frac{y}{H}\right)^2\right) + \left(1 - D_\sigma \lambda_\sigma \alpha^2\right) \frac{\varepsilon_0 \phi_H \left(-d\phi / dx\right)}{\eta_0} \left(1 - \frac{Cosh(\alpha y)}{Cosh(\alpha H)}\right)$$
(4.8)

Nótese, que si la difusividad D_{σ} es cero, i.e. $D_{\sigma} = 0$, la velocidad axial (Ec. 4.8) se reduce al modelo newtoniano descrito en el capítulo 2, Ec. (2.18) (Afonso et al. 2009). Por otra parte, si el valor de la difusividad es igual a, $D_{\sigma} = 1/\lambda_{\sigma}\alpha^2$, la contribución electro-osmótica es nula, por lo que los mecanismos asociados al gradiente de presión dominan el sistema (Bird et al. 1977; 2012).

D. Flujo volumétrico

El flujo volumétrico en el dispositivo, puede ser deducido a partir del perfil de velocidades (Ec. 4.8) o del escalar rapidez de deformación descrito por la Ec. (4.7). Integrando el perfil de velocidades sobre el área de sección transversal dA = dydz, se tiene lo siguiente:

$$Q=2WH\left(\frac{H^{2}}{3\eta_{0}}\left(-\frac{dp}{dx}\right)+\left(1-D_{\sigma}\lambda_{\sigma}\alpha^{2}\right)\frac{\varepsilon_{0}\phi_{H}}{\eta_{0}}\left(-\frac{d\phi}{dx}\right)\left[1-\frac{Tanh\left(\alpha H\right)}{\alpha H}\right]\right)$$
(4.9)

La Ec. (4.9) presenta tres contribuciones importantes: (i) la primera al gradiente de presión constante (flujo volumétrico de Poiseuille), (ii) la segunda asociada al flujo electro-osmótico, y (iii) la tercera a los mecanismos difusivos.

E. Flux de masa

El flux de masa, se calcula mediante el producto del tiempo de difusión, y la divergencia del tensor de esfuerzos, por lo que se tiene lo siguiente:

$$J_{x} = \lambda_{\sigma} \frac{d\sigma_{xy}}{dy} = \lambda_{\sigma} \left(\frac{dp}{dx} + \varepsilon_{0} \phi_{H} \alpha^{2} \frac{\operatorname{Cosh}[\alpha y]}{\operatorname{Cosh}[\alpha H]} \frac{d\phi}{dx} \right)$$
(4.10)

La segunda igualdad de la Ec. (4.10) se obtuvo sustituyendo la Ec. (2.13) del balance de la ecuación de movimiento. Es decir, el flux de masa en la dirección de la velocidad es el producto de un tiempo característico λ_{σ} , multiplicado por la suma del gradiente de presión y los mecanismos electro-osmóticos asociados al potencial eléctrico en el sistema.

F. Resumen de las ecuaciones de este capítulo

En este punto, se hace el siguiente resumen de las ecuaciones más importantes de los capítulos dos y cuatro respectivamente. Los fluidos que analizaron, son: (i) Newtoniano, (ii) Viscoelástico y (iii) Viscoelástico/Difusivo. En la Tabla 4.1 se presenta el modelo y las ecuaciones que los caracteriza

Tabla 4.1. Resumen de las ecu	aciones teóricas	de este trabajo.
-------------------------------	------------------	------------------

Modelo	Esfuerzo xy σ _{xy}	Esfuerzo normal σ _{xx}	Perfil de velocidades Vx(y)	Flujo volumétrico Q	Flux de masa Jx
Newton Ref. Afonso et al 2009	Cap. 2, Ec. 2.16	Para el newtoniano es cero σ _{xx} = 0	Cap. 2, Ec. 2.19	Cap.2; Ec. 2.22	Cap. 2, Ec. 4.10
Viscoelástico Ref. Afonso et al. 2009, 2011- 2013	La misma que el fluido newtoniano Cap. 2, Ec. 2.16	Cap. 4; Ecs. 4.2 y 4.3	La misma que el fluido newtoniano Cap. 2, Ec. 2.19	La misma que el newtoniano Cap.2; Ec. 24 La misma que el newtoniano	La misma que el fluido Newtoniano Cap. 2, Ec. 4. 10
Viscoelástico Difusivo Ref. Castillo et al. 2014, 2018	La misma que el fluido newtoniano Cap. 2, Ec. 2.16	Apéndice E.	Cap. 4; Ec. 4.8	Cap. 4; Ec. 4.9	Cap. 4; Ec. 4.10

En el siguiente capítulo se analizarán las predicciones de la Tabla 4.1

CAPÍTULO V SIMULACIÓN Y RESULTADOS

5.1 Ecuaciones y números adimensionales

En este capítulo, se presentan las predicciones de las ecuaciones teóricas en forma adimensional y resumidas en la tabla 4.1. del capítulo 4. Para la interpretación física de estas, se propone un conjunto de variables adimensionales con el fin de escalar el sistema e introducir grupos adimensionales que describan la física involucrada en el sistema (los detalles de las variables seleccionadas, y escalamientos se dan en el apéndice E al final de este trabajo). Las variables escaladas se presentan con un asterisco en la parte superior. Las ecuaciones teóricas que se hicieron adimensionales son: (i) Esfuerzo cortante, (ii) Esfuerzo normal, (iii) Perfil de velocidades, (iv) Flujo volumétrico respectivamente. Cada una de estas será explicada en las siguientes subsecciones.

A. Esfuerzo cortante

A partir del balance de fuerzas, el esfuerzo cortante xy es la suma de dos contribuciones asociadas al: (i) gradiente de presión en dirección axial y a los (ii) mecanismos electro-osmóticos:

$$\sigma_{xy}^{*} = \frac{\mathrm{d}p^{*}}{\mathrm{d}x^{*}} y^{*} + \alpha^{*} \frac{\mathrm{d}\phi^{*}}{\mathrm{d}x^{*}} \frac{\mathrm{Senh}\left[\alpha^{*}y^{*}\right]}{\mathrm{Cosh}\left[\alpha^{*}\right]}$$
(5.1)

En la Ec. (5.1) la coordenada adimensional y^{*} está acotada y normalizada a la unidad. Los límites y^{*} = 0 y y^{*} =1, corresponden geométricamente al centro y la pared del dispositivo respectivamente. Nótese que la Ec. (5.1) depende del número alfa estrella α^* , el cual es una relación de mecanismos eléctricos y térmicos en el sistema de estudio.

$$\operatorname{Lim}_{kT\to\infty}\alpha^{*} = \sqrt{\frac{\left(2n_{0}\left(ez\right)^{2}/\varepsilon_{0}\right)H^{2}}{kT}} = \frac{H}{\sqrt{kT/\left(2n_{0}\left(ez\right)^{2}/\varepsilon_{0}\right)}} << 1$$
(5.2)

La segunda igualdad del miembro derecho implica que el número alfa se puede interpretar también como un cociente entre una longitud característica asociada a la geometría y la otra a un acoplamiento entre los mecanismos térmicos y eléctricos respectivamente. Es claro, que cuando α^* es menor que la unidad, i.e. $\alpha^* << 1$, las fuerza electro-osmóticas son despreciables, y la función seno hiperbólico de la Ec.

(5.1) puede ser desarrollado mediante una serie de Taylor (Senh[$\alpha^* y^*$]/Cosh[$\alpha^* y^*$] $\approx \alpha^* y^*$), por lo que la Ec. (5.1) puede ser rescrita en términos de una presión modificada por el producto de la segunda potencia del número adimensional $\alpha^* y$ el potencial eléctrico, i.e. $P^* = p^* + \alpha^{*2} \phi^*$. A partir de esto, la componente xy del tensor de esfuerzos tiene una dependencia lineal con la coordenada adimensional y^* ,

$$\sigma_{xy}^{*} \cong \frac{d}{dx^{*}} \left(p^{*} + \alpha^{*2} \phi^{*} \right) y^{*} = \frac{dP^{*}}{dx^{*}} y^{*}$$
(5. 3)

La Ec. (5.3) implica que al sustituir la componente xy del tensor de esfuerzos para los modelos constitutivos newtoniano y viscoelástico, el perfil de velocidades será de tipo parabólico mientras que, el caso opuesto cuando los mecanismos eléctricos dominan sobre las fuerzas térmicas (α^* >> 1), los perfiles de velocidad se alejaran de este comportamiento, y mostrarán una zona intermedia en donde no habrá diferencia relativa de velocidades entre los elementos materiales, y la Ec. (5.1) será punto de partida en el análisis del perfil de velocidades y flujo volumétrico respectivamente. Es importante resaltar que los gradientes de presión y eléctrico {dp*/dx*, d ϕ^* /dx*}, aumentan o disminuyen los efectos del gradiente de presión o del flujo electro-osmótico respectivamente. Si d ϕ^* /dx* = 0, se tiene un flujo de Poiseuille, mientras que, si dp*/dx* = 0, el sistema se rige por las fuerzas eléctricas.

La Fig. 5.1 muestra el esfuerzo cortante adimensional (Ec. 5.1) vs coordenada adimensional en función del número adimensional α^* . Se observa en la Figs. 5.1 (a, b) que, a valores muy pequeños de alfa, el esfuerzo cortante sigue una relación lineal con la coordenada adimensional "y". En la Figs. 5.1 (c, d) el sistema cerca del centro (y^{*} = 0), presenta un comportamiento lineal con una pendiente positiva y para un valor crítico de la coordenada "y", el esfuerzo cortante presenta una meseta en donde este es independiente del esfuerzo. Físicamente, cuando aumentamos los mecanismos eléctricos, la fuerza que deforma el fluido continua e irreversiblemente se ve favorecido por los mecanismos eléctricos.

Un hecho importante, es que cuando los mecanismos eléctricos aumentan, el esfuerzo crece de manera monótona creciente a valores muy cercanos del centro de la rendija. En la siguiente sección se presentan los resultados del perfil de velocidades newtoniano.

FLUJO GRADIENTE DE PRESIÓN/ELECTRO-OSMÓTICO



Figura 5.1. Ilustra el esfuerzo cortante xy del flujo combinado gradiente de presión electro-osmótico vs coordenada adimensional y, en función del número adimensional α .

B Fluido viscoelástico

B.1 Perfil de velocidades

La ecuación del perfil de velocidad axial adimensional esta expresada de la siguiente manera:

$$Vx^{*}(y^{*}) = \frac{1}{2} \left(-\frac{dp^{*}}{dx^{*}} \right) \left(1 - \left(y^{*} \right)^{2} \right) + \left(-\frac{d\phi^{*}}{dx^{*}} \right) \left(1 - \frac{Cosh\left[\alpha^{*}y^{*} \right]}{Cosh\left[\left(\alpha^{*} \right) \right]} \right)$$
(5.4)

La Ec. (5.4) describe como cambia la velocidad en función de la coordenada y en el micro-canal. Esta ecuación representa la velocidad total en el sistema, es decir es la suma de dos contribuciones: (i) flujo de Poiseuille asociado al gradiente de presión y (ii) flujo electro-osmótico relacionada a la distribución de cargas y los cambios espaciales del potencial eléctrico (Afonso et al. 2009, 2011-2013). La Ec. (5.4) admite dos casos límite asociados a los gradientes de presión y eléctrico:

a) ϕ^* constante: flujo de Poiseuille

$$Vx^{*}(y^{*}) = \frac{1}{2} \left(-\frac{dp^{*}}{dx^{*}} \right) \left[1 - (y^{*})^{2} \right]$$
(5.5)

b) p* constante: flujo electro-osmótico

$$Vx^{*}(y^{*}) = \left(-\frac{d\phi^{*}}{dx^{*}}\right) \left(1 - \frac{Cosh\left[\alpha^{*}y^{*}\right]}{Cosh\left[\alpha^{*}\right]}\right)$$
(5.6)

Por otra parte, si los mecanismos eléctricos son pequeños, i.e., $\alpha^* << 1$, los cosenos hiperbólicos del perfil de velocidades (Ec. 5.4) admiten un desarrollo en serie de Taylor: $1 + \frac{1}{2}\alpha^{*2} - \left(1 + \frac{1}{2}(\alpha^* y^*)^2\right)$. Al sustituir, la expansión de las funciones

hiperbólicas y factorizando, el perfil axial de velocidades toma la forma:

$$Vx^{*}(y^{*}) = \frac{1}{2} \left(-\frac{dP^{*}}{dx^{*}} \right) \left(1 - (y^{*})^{2} \right)$$
(5.7)

En la Ec. (5.7) P^{*} es la presión modificada definida en la Ec. (5.3). Nótese que la Ec. (5.7) es el perfil parabólico que se deduce en el estudio de un fluido newtoniano deformado por un gradiente de presión modificado (Bird et al. 1977, 2012). El efecto del gradiente de presión modificado es el de desfasar los perfiles parabólicos, así que nos centraremos en esta tesis en los casos diferentes a este. El valor máximo de la velocidad se obtiene en el centro del sistema, i.e. cuando la y^{*} es cero, i.e.

$$\operatorname{Vmax}^{*} = \operatorname{Vx}^{*} \left(y^{*} = 0 \right) = \left(-\frac{d\phi^{*}}{dx^{*}} \right) \left[1 - \left(\operatorname{Cosh} \left[\alpha^{*} \right] \right)^{-1} \right] + \frac{1}{2} \left(-\frac{dp^{*}}{dx^{*}} \right)$$
(5.8)

Cuando el valor del número adimensional $\alpha^* << 1$, la velocidad máxima en el sistema, es la mitad del gradiente de presión modificado.

$$Vmax^* = Vx^* (y^* = 0) = \frac{1}{2} \left(-\frac{dP^*}{dx^*} \right)$$
 (5.9)

B.2 Efecto de los mecanismos eléctricos

La Fig. (5.2) ilustra la velocidad adimensional vs coordenada adimensional en y^{*} para diferentes valores del número adimensional $\alpha^* >> 1$. Los valores de α^* utilizados en la simulación son: $\alpha^* = \{10, 20, 50, 100, 250\}$. Los valores de los gradientes utilizados en la simulación son: $\{ dp^*/dx^* = 0, d\phi^*/dx = 1^*\}$. En esta simulación el valor del gradiente de presión es cero, así que el sistema se rige solamente por los mecanismos electro-osmóticos. En las cuatro simulaciones de la Fig. (5.2), se observa el efecto de α^* , en el cual los mecanismos dominantes son los

eléctricos sobre los térmicos. En las cuatro simulaciones, se observa que cerca de la pared del dispositivo, el comportamiento de la velocidad es parabólico mientras que, alejado de esta se observa un frente de velocidades homogéneo inducido por el alineamiento de las partículas cargadas en el medio.



Figura 5.2. Ilustra la velocidad axial en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de los mecanismos eléctricos del sistema a través del número adimensional α .

En la Figs. (5.3) y (5.4) se muestra las simulaciones correspondientes al perfil de velocidades en función de la coordenada adimensional axial vs coordenada adimensional "y", en función del gradiente de presión. En estas simulaciones se ha fijado el valor del gradiente eléctrico. Los valores del número $\alpha^* = 10$, 100, es decir los mecanismos eléctricos domina a los térmicos. Aquí el valor del gradiente de potencial eléctrico es igual a la unidad, i.e. $d\phi^*/dx^* = 1$. Las simulaciones a y b en las Figs. (5.3) y (5.4) describen los resultados cuando el gradiente de presión es positivo, mientras que las simulaciones (d, e, f, g) se obtienen cuando el gradiente de presión es negativo. La simulación (c) corresponde al caso del fluido electro-osmótico puro. Las simulaciones {a, b, d, e, f, g} corresponden a una competencia entre los mecanismos electro-osmóticos y de gradiente de presión, por desarrollar

los perfiles de velocidades. Es claro, que el aumentar α^* de 10 a 100, no se observan un cambio considerable en las curvas del perfil de velocidades, excepto que el valor del máximo del perfil de velocidades cercano a la pared decrece, pero el comportamiento cualitativamente es muy similar. Finalmente, las Figs. (5.3) y (5.4) nos indica cualitativamente la alineación de las partículas en el medio.



Figura 5.3. Ilustra la velocidad axial en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de los mecanismos eléctricos del sistema a través del número adimensional α .



Figura 5.4. Ilustra la velocidad axial en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de los mecanismos eléctricos del sistema a través del número adimensional α .

B.3 Flujo volumétrico

La ecuación adimensional para el flujo volumétrico toma la forma:

$$Q^*\left(\alpha^*, -\frac{dp^*}{dx^*}, -\frac{d\phi^*}{dx^*}\right) = \frac{1}{3}\left(-\frac{dp^*}{dx^*}\right) + \left(1 - \frac{\operatorname{Tanh}\left(\alpha^*\right)}{\alpha^*}\right)\left(-\frac{d\phi^*}{dx^*}\right)$$
(5.10)

La Ec. (5.10) demuestra que el flujo volumétrico es aditivo, i.e. el flujo total $Q_T^* = Qp^* + Q_E^*$ es la suma del volumétrico asociado al campo eléctrico y gradiente de presión respectivamente, la cual depende del número α , y los gradientes asociados al gradiente de presión y al campo eléctrico (dp*/dx*, d ϕ */dx*). La Ec. (5.10) contiene los siguientes casos particulares:

a) p^{*} constante. El flujo volumétrico se define como:

$$Q^* = \left(-\frac{d\phi^*}{dx^*}\right) \left[1 - \frac{\operatorname{Tanh}\left(\alpha^*\right)}{\alpha^*}\right]$$
(5.11)

b) ϕ^* constante. El flujo volumétrico, toma la forma:

$$Q^{*} = \frac{1}{3} \left(-\frac{dp^{*}}{dx^{*}} \right)$$
(5.12)

En las Figs. (5.7-10) se simula el flujo volumétrico en función de α , bajo diferentes condiciones de flujo. Para valores pequeños del número $\alpha \ll 1$, la tangente hiperbólica, puede ser aproximada por medio de una serie de Taylor, i.e. Tanh(α^*)/ $\alpha^* \approx 1$ - $\alpha^{*2}/3$, por lo que el flujo volumétrico se reduce a la siguiente expresión:

$$Q^{*} = \frac{1}{3} \left(-\frac{dp^{*}}{dx^{*}} \right) + \frac{1}{3} \alpha^{*2} \left(-\frac{d\phi^{*}}{dx^{*}} \right) = \frac{1}{3} \left(-\frac{dP_{0}^{*}}{dx^{*}} \right)$$
(5.13)

En la Ec. (5.13) $P_0^* = p^* + \alpha^{*2}\phi^*$ es una presión modificada cuando los valores de α^* son pequeños, es decir, cuando los mecanismos térmicos dominan sobre los eléctricos, el flujo volumétrico Q^{*} se aproxima al flujo en una rendija mediante un gradiente de presión modificado (Ver Cap. 2, problema 2B.3, inciso e; Bird et al. 2012). De la misma manera, cuando los mecanismos eléctricos dominan sobre los térmicos, se tiene lo siguiente:

$$\operatorname{Lim}_{\alpha^* \to \infty} Q^* = \left(-\frac{\mathrm{d}\phi^*}{\mathrm{d}x^*} \right) \left[1 - \frac{\operatorname{Tanh}\left(\alpha^*\right)}{\alpha^*} \right] + \frac{1}{3} \left(-\frac{\mathrm{d}p^*}{\mathrm{d}x^*} \right)$$
(5.14)

Del cálculo básico, se tiene que el límite $\lim_{\alpha^* \to \infty} \operatorname{Tanh}(\alpha^*) / \alpha^* \to 0$, se tiene lo siguiente.

$$\operatorname{Lim}_{\alpha^{*} \to \infty} Q^{*} = \left(-\frac{d\phi^{*}}{dx^{*}} \right) + \frac{1}{3} \left(-\frac{dp^{*}}{dx^{*}} \right) = -\frac{d}{dx^{*}} \left(\phi^{*} + p^{*} / 3 \right) = -\frac{dP_{\infty}^{*}}{dx^{*}}$$
(5.15)

En donde $P_{\infty}^* = p^* + \phi^*/3$ es la presión modificada cuando los mecanismos eléctricos dominan el sistema. En las Figs. (5.5) Y (5.6), se observa el flujo volumétrico del líquido viscoelástico vs número adimensional α^* en función del gradiente de presión. En estas simulaciones, el valor del gradiente del potencial eléctrico es igual a la unidad, i.e. $d\phi^*/dx^* = 1$. Es claro que existen 3 zonas en las Figs. (5.5) y (5.6) las cuales describen la interacción de los mecanismos eléctricos y térmicos. Si el valor del número α^* , es pequeño, es decir, si $0 < \alpha^* < 1$, el flujo volumétrico aumenta de forma monótona creciente. En este punto, los mecanismos térmicos dominan sobre los eléctricos. La segunda zona (II) el valor de α^* esta acotado por $1 < \alpha^* < 6$. De nueva cuenta, el sistema muestra el mismo comportamiento creciente en el flujo

volumétrico, sin embargo, en este intervalo, los mecanismos dominantes son los eléctricos. Por último, en la zona III, $\alpha^* > 6$, el flujo volumétrico tiende a un valor asintótico aproximadamente de $Q^* \cong 1.8$. En este punto, el flujo volumétrico es independiente del campo eléctrico, i.e. $Q^* \neq Q^*$ (α^*). La Fig. 5.6 muestra una mayor ventana de observación del número α^* .

El comportamiento es similar al de la Fig. 5.9, sin embargo, la zona constante, es más evidente que el de la Fig. 5.5.



FLUIDO VISCOELÁSTICO

Figura 5.5. Ilustra la velocidad axial en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de los mecanismos eléctricos del sistema a través del número adimensional α .



Figura 5. 6. Ilustra la velocidad axial en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de los mecanismos eléctricos del sistema a través del número adimensional α .

C. Mecanismos elásticos

C.1 Primera diferencia de esfuerzos normales

En términos de esfuerzos normales, se obtiene la siguiente expresión analítica para el esfuerzo σ_{xx}

$$\mathbf{N}_{1}^{*} = \sigma_{xx}^{*} - \sigma_{yy}^{*} = 2\mathbf{W}\mathbf{e}\left[\frac{\mathbf{d}\mathbf{p}^{*}}{\mathbf{d}x^{*}}\mathbf{y}^{*} + \alpha^{*}\frac{\mathbf{d}\phi^{*}}{\mathbf{d}x^{*}}\frac{\mathbf{Senh}\left(\alpha^{*}\mathbf{y}^{*}\right)}{\mathbf{Cosh}\left(\alpha^{*}\right)}\right]^{2}$$
(5.16)

En la Ec. (5.16) We = λ_0 (V_{HS}/H) es el número de Weissenberg definido como el producto de un tiempo característico λ_0 , multiplicado por una rapidez deformación del proceso V_{HS} /H, en donde, V_{HS} es la velocidad de Helmholtz- Smoluchowski (Ver Apéndice E; Afonso et al. 2012). El número de Weissenberg relaciona los mecanismos viscosos y elásticos en el sistema. Cuando We = 0, la primera diferencia de esfuerzos normales es cero, por lo que el líquido no presenta componentes elásticas. Por otra parte, si We $\rightarrow \infty$ el sistema es dominado por los mecanismos elásticos. En particular, si We =1, el sistema presenta una competencia

entre los mecanismos viscosos y elásticos respectivamente. La expresión para el esfuerzo normal, tiene dos limites asintóticos: (a) a bajos valores del número α , i.e. α << 1. La primera diferencia de esfuerzos normales se reduce a la siguiente expresión analítica:

$$\operatorname{Lim}_{\alpha^{*} \to 0} N_{1}^{*} = 2\operatorname{We}\left[\left(\frac{d}{dx^{*}}\left(p^{*} + \alpha^{*2}\phi^{*}\right)\right)y^{*}\right]^{2} = 2\operatorname{We}\left[\frac{dP_{0}^{*}}{dx^{*}}y^{*}\right]^{2}$$
(5.17)

En la Ec. (5.17), P₀^{*} es la presión modificada por los mecanismos eléctricos. En el centro del dispositivo y^{*} = 0, los mecanismos elásticos son cero, y máximos en la pared del en y^{*} = 1, i.e. N₁^{*} =2 We (dP₀^{*}/dx^{*})². (b) Cuando los mecanismos térmicos dominan sobre los eléctricos, i.e. $\alpha >> 1$, se tiene lo siguiente:

$$\operatorname{Lim}_{\alpha^{*} \to \infty} \operatorname{N}_{1}^{*} \cong 2\operatorname{We} \left[\alpha^{*} \frac{\mathrm{d}\phi^{*}}{\mathrm{d}x^{*}} \frac{\operatorname{Senh}(\alpha^{*}y^{*})}{\operatorname{Cosh}(\alpha^{*})} \right]^{2}$$
 5.18



Figura 5.7. Ilustra el esfuerzo norma en el sistema vs coordenada adimensional ortogonal Y^* , en función del gradiente de presión. En esta simulación los mecanismos eléctricos son cero, y el valor del We = 1.

FLUIDO VISCOELÁSTICO



Figura 5.8. Ilustra el esfuerzo normal vs coordenada ortogonal y en el sistema, en función de los mecanismos eléctricos del sistema, variando el número α . El gradiente de presión es cero.

Las Figs. (5.7) y (5.8) que se presentan a continuación, representan los casos límite de los mecanismos elásticos asociados al gradiente de presión constante $d\phi^*/dx^* = 0$ y flujo electro-osmótico $dp^*/dx^* = 0$ respectivamente. En las dos simulaciones, el valor de We = 1. Las cuatro simulaciones de la Fig. (5.7) (i-iv) y las tres simulaciones de la Fig. (5.8) (i-iii) describen un comportamiento monótono creciente en el micro-canal. Es claro, que en la Fig. (5.7) que al aumentar el gradiente de presión, la elasticidad aumenta desde el centro a la pared del dispositivo. En la simulación de la Fig. (5.8), los mecanismos elásticos tienen un comportamiento constante, ¿ en el intervalo $0 \le y^* \le 0.7$, mientras que para un valor crítico de la coordenada $y^* > 0.7$, la elasticidad aumenta considerablemente en la pared. El valor máximo de la primera diferencia de esfuerzos normales, se obtiene en $y^* = 1$, y esta determinado por la ecuación:

$$N_{i,W}^{*} = \sigma_{xx,W}^{*} = 2We \left(\frac{dp^{*}}{dx^{*}}\right)^{2} \left[1 + \alpha^{*} \frac{d\phi^{*}}{dp^{*}} \operatorname{Tanh}(\alpha)\right]^{2}$$
(5.20)

Es decir, los esfuerzos normales en la pared dependen del número de Weissenberg, de la fuerza motriz asociada al cuadrado en el gradiente de presión, multiplicada por una función que depende de los mecanismos eléctricos y térmicos asociados al número α^* y la derivada del potencial eléctrico con respecto a la presión en el sistema. Esta se deduce a partir del cociente de los gradientes, es decir:

$$\frac{\mathrm{d}\phi^{*}}{\mathrm{d}p^{*}} = \frac{\mathrm{d}\phi^{*} / \mathrm{d}x^{*}}{\mathrm{d}p^{*} / \mathrm{d}x^{*}}$$

si d $\phi^*/dp^* > 0$, significa que el potencial eléctrico aumenta con respecto a la presión en el sistema y se favorecen los mecanismos elásticos. Por otra parte, si d $\phi^*/dp^* < 0$, el efecto contrario se manifiesta, es decir, el potencial eléctrico decrece conforme la presión cambia, y la elasticidad disminuye. Finalmente, el efecto del número de Weissenberg es la deun factor de aplicación que favorece la elasticidad del sistema. Si el We = 0, el sistema no presenta elasticidad y para We diferente de cero, las simulaciones de las Figs. (5.7) y (5.8) son cualitativamente similares, sin embargo, numéricamente aumentan.

5.2 Fluido viscoelástico-difusivo

A. Perfil de velocidades

El perfil de velocidades incluyendo los mecanismos difusivos, en forma adimensional toma la forma:

$$Vx^{*}(y^{*}) = \frac{1}{2} \left(-\frac{dp^{*}}{dx^{*}} \right) \left(1 - y^{*2} \right) + \left(1 - D_{\sigma}^{*} \alpha^{*2} \right) \left(-\frac{d\phi^{*}}{dx^{*}} \right) \left(1 - \frac{Cosh(\alpha^{*}y^{*})}{Cosh(\alpha^{*})} \right)$$
(5.21)

Es claro, que la única diferencia del perfil de velocidades del sistema difusivo, con respecto al viscoelástico es el número adimensional

$$D_{\sigma}^{*} = \frac{D_{\sigma}}{H^{2} / \lambda_{\sigma}}$$
(5.22)

En la Ec. (5.22), H es la separación de la rendija, D_{σ} es el coeficiente difusivo inducido por los cambios espaciales de segundo orden en el esfuerzo cortante, y finalmente λ_{σ} es un tiempo característico asociado con la difusión. Este número relaciona, los mecanismos difusivos inducidos por el corte, con respecto a una difusividad relacionada al cuadrado de una longitud característica y un tiempo característico asociado al esfuerzo.



Figura 5.9. Ilustra el perfil de velocidades vs coordenada adimensional y, en el régimen $\alpha^* = 1$, para diferentes valores del número adimensional D_{σ}^* . Los valores de los gradientes eléctrico y de presión son iguales a la unidad.

En la Fig. (5.9) se ilustra el perfil de velocidades adimensional vs coordenada adimensional y*, en función del número adimensional D*, Los otros parámetros fijos, son el gradiente de presión, y el gradiente del potencial eléctrico. Se observa que, bajo estas condiciones de flujo, al aumentar el número adimensional D_{σ}* el perfil de velocidades parabólico decrece por efecto de los mecanismos difusivos inducidos por el corte. En particular si D_{σ}* =1/ α *², el perfil de velocidades se reduce al del gradiente de presión asociado al flujo de Poiseuille.

Finalmente, en la Fig. 5.10, se presentan el perfil de velocidades para diferentes condiciones de flujo. (i) Flujo combinado (gradiente de presión y electroosmótico), (ii) Flujo electro osmótico, (iii) Flujo de Poiseuille, (iv-vi) Mecanismos difusivos. Básicamente el flujo electro-osmótico induce un frente homogéneo y el gradiente de presión un flujo parabólico. El efecto de los mecanismos difusivos sobre los perfiles de velocidad, es el de disminuir estos, e invertir la dirección en la que se desarrollan, debido a una competencia entre los tres mecanismos: (gradiente

de presión, electro-osmótico y difusivos asociados al corte). Esto se ve más evidente en las últimas tres simulaciones de la Fig. 5.10.



Figura 5.10. Ilustra el perfil de velocidades vs coordenada adimensional y para diferentes condiciones de flujo. En esta simulación el valor de α^* =100 para diferentes valores del número adimensional D_{σ}^* . Los valores utilizados en los gradientes de velocidad son: dp*/dx* = d ϕ^* /dx* =1.

B. Flujo volumétrico

El flujo volumétrico con la contribución difusiva toma la siguiente forma:

$$Q^* = \frac{1}{3} \left(-\frac{dp^*}{dx^*} \right) + \left(1 - D_{\sigma}^* \alpha^{*2} \right) \left(-\frac{d\phi^*}{dx^*} \right) \left[1 - \frac{\operatorname{Tanh}\left(\alpha^*\right)}{\alpha^*} \right]$$
(5.23)

Nótese que, cuando el número adimensional D_{σ}^{*} toma el valor particular: $D_{\sigma}^{*} = 1/\alpha^{2}$, el sistema es dominado por el flujo de Poiseuille a gradiente de presión constante. Por lo tanto, la expresión del flujo volumétrico, tiene tres mecanismos importantes: (i) eléctricos, (ii) difusivos, (iii) gradiente de presión. En el caso cuando los mecanismos eléctricos son menores a uno, el sistema se reduce a la Ec. (5.13) estudiada en el fluido viscoelástico. Por otra parte, cuando α >> 1, el sistema es dominado por las fuerzas eléctricas.

$$\operatorname{Lim}_{\alpha^* \to \infty} Q^* \to D_{\sigma}^* \alpha^{*2} \ \frac{\mathrm{d}\phi^*}{\mathrm{d}x^*}$$

(5.24)

Es decir, cuando los mecanismos eléctricos dominan a los térmicos, el flujo volumétrico se rige por los mecanismos difusivos, sin embargo, este flujo dependiendo el gradiente del potencial eléctrico, podría ser negativo, por lo que no tendría significado físico. Es claro que, el valor del número adimensional D_{σ}^* no puede ser arbitrario por lo que, en este momento se necesitan los experimentos de transferencia de masa. En este contexto, la presente tesis es teórica, y es punto de partida en la motivación experimental de este tipo de sistemas.





En la Fig. (5.11) se presentan los resultados del flujo volumétrico tomando en cuenta los procesos por transferencia de masa inducidos por los cambios espaciales del esfuerzo cortante. Es claro, de la Fig. (5.11) que el efecto difusivo induce un decremento en el flujo volumétrico, es decir, que la transferencia de masa inducida por el corte de las partículas cargadas en el bulto, presenta un efecto negativo en el contexto del flujo electro-osmótico. Es decir que para un valor en particular del

número adimensional D_{σ}^{*} , el flujo volumétrico es negativo, por lo que su elección será dictaminada por la parte experimental.

C. Flux de masa

La transferencia de materia puede ser evaluada a través de la siguiente expresión. Es importante destacar que esta ecuación es válida para tiempos de relajación asociadas al flux de masa pequeños y que la concentración total del sistema se mantiene constante por lo que se tiene la siguiente expresión adimensional para el flux de masa

$$\mathbf{J}_{\mathbf{x}}^{*} = \mathbf{W}\mathbf{e}_{\sigma} \left(\frac{\mathrm{d}p^{*}}{\mathrm{d}\mathbf{x}^{*}} + \alpha^{*2} \left(-\frac{\mathrm{d}\phi^{*}}{\mathrm{d}\mathbf{x}^{*}} \right) \frac{\mathrm{Cosh} \left[\alpha^{*} \mathbf{y}^{*} \right]}{\mathrm{Cosh} \left[\alpha^{*} \right]} \right)$$
(5.25)

La ecuación anterior representa el flux de masa en la dirección x inducido por la transferencia de momento debido al corte Este es directamente proporcional al número de Weissenberg asociado al esfuerzo, este número es el producto de un tiempo asociado a la relajación del esfuerzo multiplicado por una rapidez de deformación característica. Nótese que si este es 0 no existe transferencia de masa en la dirección x.



Figura 5.12. Ilustra el flux de masa en el sistema vs coordenada adimensional axial, en función de la relación entre las propiedades eléctricas y térmicas a través del número adimensional α .

Es importante resaltar que la transferencia de masa se debe a dos mecanismos: (i) Gradiente de presión y (ii) a los mecanismos electro-osmóticos. Nótese que el sistema de estudio presenta dos números de Weissemberg. El primero de ellos relacionado con los mecanismos viscoelásticos y el otro con los mecanismos de flujo asociados al corte.

En las Fig. (5.12) se ilustra la transferencia de masa vs coordenada adimensional "y" en función de los números adimensionales α^* y We. En la Fig. (5.12) los gradientes: (i) eléctrico, y de (ii) presión son constantes igual a la unidad. El número de We =1, i.e. el sistema es viscoelástico. Es claro que para los tres valores del número α^* , el flux de masa aumenta. Esto quiere decir que los efectos eléctricos, favorecen el flux de masa J_x^{*} y su efecto es más evidente conforme el sistema se aproxima a la pared.

En la siguiente sección se presentan las conclusiones de este trabajo y perspectivas para futuras investigaciones en flujos electro-osmóticos.

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

6.1 Comentarios finales

En este trabajo se estudió el flujo combinado gradiente de presión constante y electro-osmótico de un líquido viscoelástico en el que se tiene una distribución de cargas (electrólito), en un sistema de placas paralelas separadas a una distancia 2H (Afonso et al. 2009). El sistema de coordenadas se coloca en el centro del micro canal de tal manera que este, equidista en H y -H unidades lineales (Fig. 3.1).

Para caracterizar la reología y la transferencia de momento en el sistema, se utiliza un modelo acoplado el cual, es una extensión de la ecuación codeformacional de Maxwell (Bird et al. 2007; Castillo et al. 2014) acoplada con una ecuación codeformacional en el flux de transferencia de masa (Castillo et al. 2014). Suponiendo que los procesos de relajación del flux de masa son despreciables y que la concentración en el sistema es constante (Castillo et al. 2014), se obtuvo una ecuación convectiva superior-difusiva de Maxwell que describe los cambios del esfuerzo a través de las variaciones espaciales y temporales del tensor de esfuerzos (Ec. 3.10). Su poniendo estacionario, proceso isotérmico y líquido incompresible (Afonso et al. 2011-2013). Los mecanismos inerciales, gravitacionales son despreciables. El fluido es deformado irreversiblemente debido a la acción combinada de un gradiente de presión y un campo eléctrico (Afonso et al. 2011-2013).

El efecto de las cargas en la superficie del material induce una primera y segunda capa eléctrica (Bruss 2008). Se supuso, que la película que forman estas es de un espesor pequeño del orden de la aproximación de Debye-Huckell (Afonso et al. 2009, 2011-2013). Se tiene un electrolito simétrico, i.e., el número de cargas positivas y negativas son las mismas, por lo que el sistema en el bulto, se encuentra eléctricamente neutro (Ferrás et al. 2016, 2018).

A partir de las ecuaciones de conservación de la carga (Nernst-Planck), y suponiendo que los efectos eléctricos son pequeños en comparación con los térmicos, se obtiene una expresión analítica para la distribución de cargas (Ec. 2.1, Ver apéndices A; Bruss 2008; Ferrás et al. 2016, 2018).

Una vez que, se sustituye la distribución de cargas en la ecuación de momento (Ec. 2.1), se obtuvieron las siguientes expresiones analíticas: (i) primera

diferencia de esfuerzos normales (Ec. 4.3), (ii) perfil de velocidades (Ec. 4.8), (iii) flujo volumétrico (Ec. 4.9) y Flux de masa (Ec. 4.10).

Para simplificar el análisis de los diferentes mecanismos involucrados, se propuso un conjunto de variables adimensionales con el fin de obtener 4 grupos adimensionales { α^* , D_{σ^*} , We, We_{λ}} que describen la física del sistema asociada a los procesos eléctricos-térmicos (α^*), difusivos-viscoelásticos (D_{σ^*}), viscosos-elásticos (We), de transferencia de materia (We_{λ}) (Ver apéndice G para los detalles en el escalamiento de las variables adimensionales). El análisis propuesto en esta tesis de licenciatura mediante una ecuación codeformacional de Maxwell modificada por los mecanismos difusivos, permite llegar a las siguientes conclusiones:

A) Perfil de velocidades

- Los mecanismos eléctricos y térmicos afectan al perfil de velocidades a través del número adimensional α.
- (ii) El perfil de velocidades, se puede separar claramente en la contribución de cada mecanismo: (i) Gradiente de presión, (ii) Flujo electro-osmótico, (iii) Difusivos
- (iii) Si α << 1, el sistema es gobernado por las fuerzas térmicas y el perfil de velocidades en parabólico.
- (iv) A números alfas grandes, i.e. α >>1, el sistema es dominado por los mecanismos eléctricos y se forma un frente homogéneo de velocidades.
- (v) Los mecanismos difusivos son un múltiplo de los electro-osmótico.
- (vi) El signo negativo de los mecanismos difusivos vana en el sentido opuesto al del gradiente de presión y flujo electro-osmótico.

B) Flujo volumétrico

- (i) El flujo volumétrico es la contribución de tres mecanismos. 1. Gradiente de presión, 2. Flujo electro osmótico y 3. Difusivos respectivamente.
- (ii) En todos los casos de estudio, el flujo volumétrico muestra un comportamiento monótono creciente a α << 1 y moderados α ∈ (1, 10).
 Para valores de α << 1, se observa el máximo cambio en el flujo

volumétrico inducido por los mecanismos térmicos sobre los térmicos a través del número adimensional α.

- (iii) A valores de α > 10, el flujo volumétrico es independiente de este, y en este punto, el sistema es dominado por los mecanismos eléctricos.
- (iv) Los gradientes de presión, eléctrico y los difusivos solo desfasan el comportamiento del flujo volumétrico con respecto al número adimensional α.

C) Mecanismos viscoelásticos

(i) Los mecanismos viscoelásticos se cuantifican por medio del esfuerzo cortante σ_{xx} a través de la primera diferencia de esfuerzos normales.

(ii) En forma adimensional el número de Weissenberg determina estos efectos a través de un tiempo característico del sistema y una rapidez de proceso.

(iii) La primera diferencia de esfuerzos normales, depende de los gradientes de presión dp^{*}/dx^{*}, eléctrico d ϕ^* /dx^{*} y de α^* a través de los mecanismos eléctricos y térmicos.

D) Flux de masa

(i). El flux de masa se calcula a través de las variaciones espaciales del esfuerzo cortante σ_{xy} , $\mathbf{J} = \lambda_{\sigma} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$

(ii) La expresión para el flux de masa J_x^* es válida para tiempos de relajación pequeños.

(iii). En forma adimensional, el flux de masa, es el producto de un número adimensional y los cambios espaciales de la componente cortante σ_{xy} del tensor de esfuerzos.

(iv) La transferencia de masa se debe a dos mecanismos: (i) Gradiente de presióny (ii) a los mecanismos electro-osmóticos.

A continuación, se presentan algunas de los caminos que pueden explorarse en la continuación de este trabajo.

6.2Trabajo futuro

En esta investigación varias vertientes no fueron discutidas las cuales, son mencionadas a continuación. El estudio del flujo a nivel micro y nano se ve afectado por el tipo de geometría (Cruz and Pinho 2004; Ferrás et al. 2016, 2018) y diferentes tipos de fluidos (Manero et al. 2012; Herrera et al. 2017; Jendrejack et al. 2003; Moyers et al. 2008). Caracterizar el flujo y la reología del sistema con diferentes ecuaciones constitutivas con el fin de incorporar viscoelasticidad no-lineal, i.e. en el régimen de altas deformaciones (Manero et al. 2012; Afonso et al. 2009, 2011-2013; Alves et al. 2001; Bird et al. 1977). Efectos de solvente son muy importantes en fluidos viscoelásticos y viscoelásticos biológicos (Cruz et al. 2005; Moyers et al. 2008; Owens 2006; Herrera et al. 2017). Estudiar mecanismos reológicos como son: a) adelgazamiento y engrosamiento al corte (Alves et al. 2001; Cruz y Pinho 2004; Cruz et al. 2004, 2005, 2007 Sousa et al. 2011), o ecuaciones constitutivas que describen efectos tixotrópicos, elásticos y plásticos (Bautista et al. 1999; Manero et al. 2012). En este trabajo, las Inestabilidades elásticas y eléctricas se presentan en el estudio del flujo electro-osmótico (Castillo et al 2018; Pimenta y Alves 2018) en micro-canales, no fueron discutidas y es un tema que representa un reto desde el punto de vista matemático y físico. Efectos no isotérmicos y transferencia de energía son de vital importancia en el estudio del flujo electro-osmótico (Mala et al. 1997). Mecanismos acoplados entre transferencia de momento y masa en fluidos no newtonianos y porosidad, son sistemas que tienen una aplicación potencial en liberación de fármacos (Sourav y Sirshendu 2013; Stone et al. 2004). Al incrementar los mecanismos que describen el flujo electro-osmótico, el nivel de complejidad aumenta por lo que, las soluciones analíticas ya no son posibles, así que los métodos numéricos son de vital importancia en la solución de las ecuaciones diferenciales que describen estos sistemas (Castillo et al. 2018).

Finalmente, es importante, resaltar que este trabajo de licenciatura, presenta un primer esfuerzo en futuras investigaciones y aplicaciones en biología, medicina y farmacia mediante librado de fármacos, anticoagulantes y micro-dispositivos (Bruss 2008; Chakkraborty 2005; Chopin 2012; Jendrejack 2003)

BIBLIOGRAFÍA

Afonso AM, Alves MA, Pinho FT. Analytical solution of mixed electroosmotic/pressure driven flows of viscoelastic fluids in microchannels, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 159 (2009) 50–63.

Afonso AM, Alves MA, Pinho FT, Electro-osmotic flows of viscoelastic fluids in microchannels under asymmetric zeta potential, J. Eng. Math. 71 (2011) 15-30.

Afonso AM, Pinho FT, Alves MA, "Electro-osmosis of viscoelastic fluids and predictions of electro-elastic Flow instabilities in a cross slot using a finite-volume method", J. Non-Newtonian Fluid Mech. 179-180 (2012) 55-68.

Afonso AM, Alves MA, Pinho FT. Analytical solution of two fluid electro-osmotic flows of viscoelastic fluids, J. Colloid Interface Sci. 395 (2013) 277-286.

Alves AM, Pinho FT, Oliveira PJ. Study of steady pipe and channel flows of a singlemode Phan Thien–Tanner fluid, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 101 (2001) 55–76.

Arulanandam S, Li D. Liquid transport in rectangular microchannels by electroosmotic pumping, Colloids Surf. A. 161 (2000) 29–102.

Bautista F, de Santos JM, Puig JE, Manero O, Understanding thixotropic and anti thixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I. The model, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 80 (1999), 93–113.

Berli CLA, Olivares ML. Electro-kinetic flow of non-Newtonian fluids in microchannels, J. Colloid Interface Sci. 320 (2008) 582–589.

Bird RB, Armstrong RC, Hassager O (1977) Dynamyc of polymeric liquids, vol 1. Fluid Mechanics, (1977) Wiley, New York

Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. Transport Phenomena, 2nd Edition (2012) John Wiley and Sons, Inc.

Bruus H. Theoretical Microfluidics, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, Oxford, UK, 2008.

Burgreen D, Nakache FR. Electrokinetic flow in ultrafine capillary slits, J. Phys. Chem. 68 (1964) 1084–1091.

Castillo HA, Castillo Tejas J, García-Sandoval J, Matus O, Bautista F, Puig JE, Manero O. Derivation of the mechanical and thermodynamic potentials from the generalized BMP model under shear-banding flow, J. of Non-Equilib. Thermodynamics, 2014; 39 (4), 231-248.

Castillo HA, Wilson HJ. Elastic instabilitieds in pressure-driven channel flow of thixotropic-viscoelasto-plastic fluids. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 261 (2018) 10–24.

Chakraborty S. Electroosmotically driven capillary transport of typical non Newtonian biofluids in rectangular microchannels, Anal. Chim. Acta 605 (2007) 175– 184.

Chakkraborty S. Dynamics of capillary flow of blood in to a micro fluidic channel, Lab-on-a-chip 5 (2005) 421–430.

Chopin DM, Principios básicos de electroforesis capilar: técnica analítica de separación analítos, Tecnología en salud, 1 (2012) 86-89.

Cruz DOA, Pinho FT. Skewed Poiseuille-Couette flows of sPTT fluids in concentric annuli and channels, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 121 (2004) 1–14.
Cruz DOA, Pinho FT, Oliveira PJ. Analytical solutions for fully developed laminar flow of some viscoelastic liquids with a Newtonian solvent contribution, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 132 (2005) 28–35.

Das S, Chakraborty S. Analytical solutions for velocity, temperature and concentration distribution in electroosmotic microchannel flows of a non-Newtonian bio-fluid, Anal. Chim. Acta 559 (2006) 15–24.

Dhinakaran S, Afonso AM, Alves MA, Pinho FT, "Steady viscoelastic fluid flow between parallel plates under electro-osmotic forces: Phan-Thien-Tanner model" J. Colloid-Interfaces Sci. 344 (2010) 513-520.

Dutta P, Beskok A. Analytical solution of combined electroosmotic/pressure driven flows in two-dimensional straight channels: finite Debye layer effects, Anal. Chem. 73 (2001) 1979–1986.

Ferrás LL, Afonso AM, Alves MA, Nóbrega JM, Pinho FT. Analytical and numerical study of the eelctro-osmotic annula flow of viscoelastic fluids, J. Colloid-Interfaces Sci. 420 (2014) 152-157.

Ferrás LL, Afonso AM, Alves MA, Nóbrega JM, Pinho FT. Electro-osmotic and pressure-driven Flow of viscoelastic fluids in microchannels: Analytical and semianalytical solutions, Phys Fuids 28 (2016) 093102.

Ferrás LL, Cavadas AS, Resende AS, Afonso AM, Pinho FT. Effect of the solvent viscosity of pure electro-osmotic flow of viscoelastic fluids, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 259 (2018) 125–129.

Herrera-Valencia EE. Calderas F, Medina-Torres L, Pérez Camacho M, Moreno L, Manero O. On the pulsating Flow behavior of a biological fluid: human blood, Rheo. Acta 56 (2017) 387-407.

Jendrejack RM, Dimalanta ET, Schwartz DC, Graham MD, de Pablo JJ. DNA dynamics in a microchannel, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 038102.

Kostal V, Katzenmeyer J, Arriaga E. Capillary electrophoresis in bioanalysis. Anal. Chem. 80 (2008) 4533-4550.

Levine S, Marriott JR, Neale G, Epstein N. Theory of electro kinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials, J. Colloid Interface Sci. 52 (1975) 136.

Mala GM, Li D, Dale JD. Heat transfer and fluid flow in microchannels, Int. J. Heat Mass Transfer 40 (1997) 3079–3088.

Manero O, Bautista F, Soltero JFA, Puig JE, Dynamics of worm-like micelles: The Cox-Merz rule, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 106 (2002) 1-15.

Marsden JE, Tromba AJ, Análisis Vectorial. Addison-Wesley. 5ª ED. (2004) 1-696.

Moyers-Gonzalez M, Owens RG. Fang J. A non-homogeneous constitutive model for human blood. Part I: Model derivation and steady flow, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 617 (2008) 327–354.

Muñoz-Garduño KD. Estudio experimental comparative de la dinámica de flujo en contracción/expansion en geometrías axi-simétrica y cuadrada de fluidos complejos. Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México (2017)

Ortega A, Oliva I, Contreas KE, Gonzalez I, Cruz-Díaz MR, Rivero EP. Arsenic removal from water by hybrid electro-regeneration anion exchange resin/electrodialysis process, Sep. Purif. Technol. 184 (2017) 319-326.

Park HM, Lee WM, "Helmholtz-Smoluchowski velocity for viscoelastic electroosmotic flows," J. Colloid-Interfaces Sci. 317 (2008) 631-636.

Pimenta F, Alves AM, Electro-elastic instabilities in cross-shaped microchannels, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 259 (2018) 61-77.

Rasouli G, Rey AD, "Acoustic detection of pressure induced pase separation spinodals in polymer solutions", Chem. Eng. Sci. 102, (2013), 67-75.

Rice CL, Whitehead R. Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary, J. Phys. Chem. 69 (1965) 4017–4024.

Sousa JJ, Afonso AM, Pinho FT, Alves MA, "Effect of the skimming layer on electroosmotic-Poiseuille flows of viscoelastic fluids," Microfluid. Nanofluid. 10 (2011) 107-122.

Sourav M, Sirshendu D. Effects of non-Newtonian power law rheology on mass transfer of a neutral solute for osmotic flow in a porous microtube, Biomicrofluidics 7 (2013) 044113.

Stone HA, Stroock AD, Ajdari A. Engineering flows in small devices: microfluidics toward a Lab-on-a-Chip, Annu. Rev. Fluid Mech. 36 (2004) 381–411.

Wang C, Wong TN, Yang C, Ooi KT. Characterization of electro-osmotic flow in rectangular microchannels, Int. J. Heat Mass Transf. 50 (2007) 3115–3121.

Yang C, Li D. Electrokinetic effect on pressure-driven liquid flow sin rectangular microchannels, J. Colloid Interface Sci. 194 (1997) 95–107.

APÉNDICE A

Ecuaciones de Nernst-Planck Distribución de cargas en el sistema de estudio.

En este apéndice, se desarrolla la ecuación que describe la distribución de cargas en el sistema (Bruus 2008; Afonso et al. 2009; Afonso et al. 2011-2013). Si consideramos que la carga se conserva, i.e. satisface una ecuación de la forma:

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{t}} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{c} = 0 \tag{A.1}$$

En donde el flux J_c se descompone en dos contribuciones, la primera debido a los procesos difusivos, convectivos y el último debido al potencial eléctrico asociado con el gradiente eléctrico (movilidad):

$$\mathbf{J} = -D\nabla \mathbf{c} + \mathbf{u}\mathbf{c} - D\frac{\mathbf{z}\mathbf{e}}{\mathbf{k}_{\mathrm{B}}\mathrm{T}}\mathbf{c}\nabla\phi$$
(A.2)

En la Ec. (A.2) *D*, es el coeficiente difusivo, ∇ es operador nabla, **u** es la velocidad del sistema, c es la concentración, z es la valencia, e es la carga fundamental del electrón, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y ϕ es el potencial eléctrico del sistema. Si consideramos que el sistema se encuentra en estado estacionario, i.e. que la derivada temporal de la densidad de carga por unidad es cero ($\partial c/\partial t = 0$), por lo que, combinando las Ecs. (A1) y (A2), se tiene lo siguiente:

$$\nabla \cdot \left[-D\nabla \mathbf{c} + \mathbf{u}\mathbf{c} - D\frac{\mathbf{z}\mathbf{e}}{\mathbf{k}_{\mathrm{B}}\mathrm{T}}\mathbf{c}\nabla\phi \right] = 0$$
(A.3)

Si suponemos que la parte convectiva de la Ec. (A.3) debido al movimiento global del fluido es despreciable con respecto a los procesos de difusión y por mecanismos eléctricos, el vector velocidad de la Ec. (A.1) se anula, i.e. $\mathbf{u} = \mathbf{0}$, por lo que la Ec. (A.3) toma la forma:

$$\nabla \cdot \left[-D\nabla c - D\frac{ze}{k_{B}T}c\nabla\phi \right] = 0$$
(A.4)

Si la difusión no depende de la posición se puede factorizar del operador diferencial por lo que, se tiene lo siguiente:

$$\nabla \cdot \left[\frac{1}{c} \nabla c + \nabla \left(\frac{ze}{k_{\rm B}T} \right) \phi \right] = 0 \tag{A.5}$$

Dividiendo la Ec. (A.5) por 1/c y aplicando cálculo elemental, se tiene la siguiente expresión:

$$\nabla \cdot \left[\nabla \text{Lnc} + \nabla \left(\frac{\text{ze}}{\text{k}_{\text{B}} \text{T}} \right) \phi \right] = 0$$
(A.6)

Utilizando la propiedad matemática $c^{-1}\nabla c = \nabla Lnc$, la Ec. (A.6) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\nabla \cdot \left\lfloor \nabla \left(\text{Lnc} + \left(\frac{\text{ze}}{\text{k}_{\text{B}} \text{T}} \right) \phi \right) \right\rfloor = 0$$
(A.7)

Del análisis vectorial, se sabe que la divergencia de un gradiente es el operador de Laplace, así que la Ec. (A-7) toma la forma:

$$\nabla^2 \left(\text{Lnc} + \left(\frac{\text{ze}}{\text{k}_{\rm B} \text{T}} \right) \phi \right) = 0$$
(A.8)

Si suponemos que, las variaciones del sistema se dan entre las placas, es decir con respecto al eje coordenado "y", la Ec. (A.8) se simplifica a la siguiente forma:

$$\frac{d^2}{dy^2} \left(Lnc + \left(\frac{ze}{k_B T} \right) \phi \right) = 0$$
(A.9)

La Ec. (A.9) es de segundo orden homogénea por lo que, al integrar con respecto al eje y se tiene lo siguiente:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dy}}\left(\mathrm{Lnc} + \left(\frac{\mathrm{ze}}{\mathrm{k}_{\mathrm{B}}\mathrm{T}}\right)\phi\right) = \mathrm{C}_{\mathrm{1}} \tag{A.10}$$

En la Ec. (A.10) C₁ es una constante de integración. Al integrar la Ec. (A.8) una segunda vez, se obtiene la solución general:

$$\operatorname{Lnc}(y) + \left(\frac{\operatorname{ze}}{\operatorname{k}_{B}T}\right)\phi(y) = \operatorname{C}_{1}y + \operatorname{C}_{2}$$
(A.11)

La Ec. (A.11) contiene dos constantes de integración {C₁, C₂} respectivamente. Para determinar su valor, se necesitan imponer dos condiciones de frontera en el sistema. Físicamente la distribución de cargas positivas y negativas en la pared, tienen una concentración inicial, la cual depende del potencial en la pared. La distribución de cargas positivas en la pared es: c(y = 0) = Exp[-ze/k_BT ϕ (y = 0). Bajo este contexto, la constante C₂ = 0. Alejado de la pared, en el infinito, la distribución de cargas tiende

a un valor en el equilibrio, i.e. $c \rightarrow c_0$, $\phi \rightarrow 0$, $y \rightarrow \infty$, por lo que la constante C1 debe de valer cero, por consistencia física, debido a que la concentración no puede ser infinita. Al sustituir las condiciones de frontera en la ecuación general, se tiene la siguiente ecuación particular:

$$Lnc(y) + \left(\frac{ze}{k_{B}T}\right)\phi(y) = 0$$
(A.12)

Despejando la concentración de la especie química cargada por unidad de volumen, se tiene lo siguiente:

$$c(y) = Exp\left(-\frac{ze}{k_{B}T}\phi(y)\right)$$
(A.13)

En general, se tiene lo siguiente relación para las especies cargadas positivas y negativamente:

$$c^{\pm}(y) = Exp\left(\pm \frac{ze}{k_{B}T}\phi(y)\right)$$
 (A.14)

Si consideramos que el sistema se encuentra eléctricamente neutro, i.e. se tiene la misma cantidad de cargas positivas y negativas en el sistema, la densidad de carga neta $\rho_e(y)$, se puede expresar de la siguiente forma:

$$\rho_{e}(y) = n_{0}ez(c^{+}(y) - c^{-}(y))$$
(A.15)

Si sustituimos las concentraciones positivas de las especies cargadas positivamente y negativamente:

$$\rho_{e}(\mathbf{y}) = n_{0}ez \left(Exp \left(+ \frac{ez}{k_{B}T} \phi(\mathbf{y}) \right) - Exp \left(- \frac{ez}{k_{B}T} \phi(\mathbf{y}) \right) \right)$$
(A.16)

De las funciones hiperbólicas se tiene la siguiente relación

$$2\operatorname{Sinh}\left(\frac{\operatorname{ez}}{\operatorname{kT}}\phi(\mathbf{y})\right) = \operatorname{Exp}\left(+\frac{\operatorname{ez}}{\operatorname{kT}}\phi(\mathbf{y})\right) - \operatorname{Exp}\left(-\frac{\operatorname{ez}}{\operatorname{kT}}\phi(\mathbf{y})\right)$$
(A.17)

Por lo que, al combinar las Ecs. (A.16) y (A.17), la distribución de cargas se tiene lo siguiente:

$$\rho_{\rm e} = -2(n_0 e) z {\rm Sinh}\left(\frac{ez}{kT}\phi\right)$$
(A.18)

Finalmente, la distribución de cargas ρ_e , depende de número de iones por unidad de volumen en el sistema, de la carga "e" de electrón, z la valencia de la especie química, de la temperatura en el sistema, de la constante de Boltzmann, ϕ es el potencial eléctrico y Sinh(x) es la función hiperbólica del seno.

APÉNDICE B

Potencial y fuerza eléctrica

En este apéndice, se presenta la deducción del potencial eléctrico en el sistema de estudio (Bruus 2008; Afonso 2009, 2011-2013; Ferrás et al. 2014, 2016, 2018). Para describir la distribución de cargas en un elemento de control se utilizarán las relaciones de Maxwell, por lo que se obtendrá una distribución de cargas que describa el sistema coloidal en el medio y las interacciones en el mismo. De la primera ley de Maxwell de la electrodinámica se tiene la relación entre el campo eléctrico y la distribución de cargas, es decir:

 $\varepsilon_{0}(\nabla \cdot \mathbf{E}) = \rho_{e}$

(B.1)

La ecuación diferencial (Ec. B.1) es una ecuación diferencial parcial que describe las variaciones espaciales del campo eléctrico, son inducidas por una distribución de cargas en el sistema, multiplicadas por una constante (1/ ϵ_0). La Ec. (B.1) se conoce como la primera ley de Maxwell. La constante ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ρ_e es la distribución de cargas en el sistema la cual, fue calculada en el apéndice A (Ec. A.18). Esta ecuación implica que los cambios espaciales en el campo eléctrico son inducidos por una distribución de cargas en el medio. Por otra parte, si el campo eléctrico es conservativo, i.e. resultado de un potencial negativo se tiene que:

$$\mathbf{E} = -\nabla \Phi \tag{B.2}$$

En donde $\Phi = \phi + \Psi$ es la suma de dos potenciales eléctricos. El primero de ellos, es por el potencial eléctrico aplicado en el sistema, mientras que el segundo se obtiene, debido a las cargas que se encuentran en la superficie de las placas del sistema, inducidas por los procesos de fisi-adsorción, y las fuerzas de Van der-Walls. Al sustituir estos potenciales en la primera ecuación de Maxwell,

$$\varepsilon_{0}\left(\nabla \cdot \left(-\nabla \Phi\right)\right) = \varepsilon_{0}\left(\nabla \cdot \left(-\nabla \left(\phi + \psi\right)\right)\right) = \rho_{e}$$
(B.3)

Aplicando la propiedad distributiva del operador nabla, se tiene lo siguiente: $\nabla^2 \phi + \nabla^2 \psi = -\rho_e / \epsilon_o$ (B.4)

La Ec. (Ec. B.4) es punto de partida del siguiente análisis físico. En este punto, Afonso et al. (2012), postularon que el laplaciano del potencial eléctrico inducido en las paredes es pequeño por lo que se puede suponer, que la distribución de cargas

se debe implícitamente a la aplicación del campo eléctrico en el medio, el potencial Ψ se debe a los procesos superficiales en las placas superior e inferior respectivamente y no contribuye a la distribución de estas, por lo que, el laplaciano de Ψ es cero, i.e.

$$\nabla^2 \psi = 0 \tag{B.5}$$

Al tomar la divergencia de un gradiente, se tiene el operador laplaciano que es de segundo orden con respecto a las derivadas parciales:

$$\nabla^2 \phi = -\rho_e / \varepsilon_o \tag{B.6}$$

Si la distribución de cargas, i.e. la densidad de cargas se puede expresar en términos de una función continua

$$\rho_{\rm e} = -2n_0 \text{ezSinh}\left(\frac{\text{ez}}{\text{kT}}\phi\right) \tag{B.7}$$

Al sustituir estas expresiones en la Ec. (B.6) se tiene lo siguiente:

$$\nabla^2 \phi = -\rho_e / \varepsilon_0 = +2n_0 \text{ezSinh}\left(\frac{\text{ez}}{\text{kT}}\phi\right) / \varepsilon_0$$
(B.8)

La Ec. (B.8) requiere para su solución métodos numéricos por lo que en orden de avanzar en la parte analítica se propone tomar una aproximación de la misma. Si suponemos que el argumento de la función hiperbólica es menor a la unidad, está puede ser expandida en una serie de Taylor (esto expansión significa que los mecanismos eléctricos son pequeños en comparación de los térmicos), por lo que:

$$\operatorname{Sinh}\left(\frac{\mathrm{ez}}{\mathrm{kT}}\phi\right) \approx \frac{\mathrm{ez}}{\mathrm{kT}}\phi \tag{B.9}$$

Al combinar las dos expresiones se tiene lo siguiente:

$$\nabla^2 \phi = + \frac{2n_0 \left(ez\right)^2 / kT}{\varepsilon_0} \phi$$
(B.10)

Si suponemos que las variaciones espaciales solo son importantes con respecto a la coordenada espacial y, por lo que se tiene:

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \cong \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{d^2}{dy^2}$$
(B.11)

Por lo que, al combinar las Ecs. (B.9-B.11 se tiene la siguiente ecuación diferencial de segundo orden homogénea de coeficientes constantes:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{2n_0 \left(ez\right)^2 / kT}{\varepsilon_0}\right) \phi = 0$$
(B.12)

Si se asume lo siguiente:

$$\alpha^{2} = \frac{2n_{0}\left(ez\right)^{2}/kT}{\varepsilon_{0}}$$
(B.13)

Este cambio nos permite simplificar los cálculos matemáticos. Nótese que la variable α tiene unidades de inverso de longitud. Al sustituir la Ec. (B.13),

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} - \alpha^2\right)\phi = 0 \tag{B.14}$$

El polinomio característico está dado por

$$p(m) = m^2 - \alpha^2$$
 (B.15)

Si p(m) = 0, las raíces del polinomio son:

$$m = \pm \alpha$$
 (B.16)

Al sustituir las raíces (Ec. B-16) en la solución general, se tiene lo siguiente:

$$\phi(\mathbf{y}) = C_1 \text{Cosh}[\alpha \mathbf{y}] + C_2 \text{Sinh}[\alpha \mathbf{y}]$$
(B.17)

En la Ec. (B-17), $\{C_1 \ y \ C_2\}$ son constantes que deben de ser determinadas suponiendo condiciones en la frontera. Si suponemos, que el potencial es conocido en la pared, es decir

$$y = H \Longrightarrow \phi = \phi_{\rm H} \tag{B.18}$$

Y que el sistema presenta un eje de simetría:

$$y = 0 \Rightarrow \frac{d\phi(y)}{dy} = 0$$
 (B.19)

Al sustituir las Ecs. (B.18) y (B.19) se tiene la primera ecuación algebraica:

$$\phi_{H} = \phi(H) = C_{1} \text{Cosh}[\alpha H] + C_{2} \text{Sinh}[\alpha H]$$
(B.20)

Al derivar y aplicar la segunda condición de frontera se tiene que:

$$0 = \frac{d\phi(y)}{dy}\Big|_{y=0} = \alpha C_1 \text{Sinh}[\alpha \cdot 0] + \alpha C_2 \text{Cosh}[\alpha \cdot 0]$$
(B.21)

Esto implica que la constante C_2

$$C_{2} = 0$$

(B.22)

Por lo que, C1 está dado por:

$$C_1 = \frac{\phi_H}{\text{Cosh}[\alpha \text{H}]}$$
(B.23)

Al sustituir la Ecs. (B.22) y (B.23) en la Ec. (B.17), se obtiene finalmente el potencial eléctrico en función de la coordenada y.

$$\phi(\mathbf{y}) = \phi_H \frac{\operatorname{Cosh}[\alpha \mathbf{y}]}{\operatorname{Cosh}[\alpha \mathbf{H}]}$$
(B.24)

La Ec. (B.24) describe la variación del potencial eléctrico en función de las propiedades eléctricas y térmicas en el sistema a través del parámetro α . Partiendo de la distribución de cargas en el medio calculada en el apéndice A, Ec. (A.18), $\rho_e = -2n_0ezSinh(ez\phi/kT)$, y suponiendo que los mecanismos térmicos dominan sobre los eléctricos, el seno hiperbólico puede ser desarrollado mediante una serie de Taylor:

$$\operatorname{Sinh}\left(\frac{\operatorname{ez}}{\operatorname{kT}}\phi\right) = \frac{\operatorname{ez}}{\operatorname{kT}}\phi + \frac{1}{3!}\left(\frac{\operatorname{ez}}{\operatorname{kT}}\phi\right)^3 + \frac{1}{5!}\left(\frac{\operatorname{ez}}{\operatorname{kT}}\phi\right)^5 + \dots + = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(\operatorname{ez}/\operatorname{kT})\phi}{(2n+1)!}$$
(B.25)

Si consideramos solo las contribuciones de primer orden de la expansión, se tiene lo siguiente

$$\operatorname{Sinh}\left(\frac{\mathrm{ez}}{\mathrm{kT}}\phi\right) \approx -2n_0 \mathrm{ez}\left(\frac{\mathrm{ez}}{\mathrm{kT}}\phi\right) = -\frac{2n_0 (\mathrm{ez})^2}{\mathrm{kT}}\phi \tag{B.26}$$

Si se sustituye la Ec. (B.26) en la distribución de cargas ρ_e (Ec. B.7) se obtiene la siguiente expresión:

$$\rho_{\rm e} = -\frac{2n_0({\rm ez})^2}{kT}\phi({\rm y})$$
(B.27)

Al sustituir el potencial ϕ (y), Ec. (B. 24)

$$\rho_{\rm e} = -\varepsilon_0 \frac{2n_0 (\rm ez)^2}{\rm kT}\varepsilon_0 \phi_H \frac{\rm Cosh[\alpha y]}{\rm Cosh[\alpha H]}$$
(B.28)

La Ec. (B.28) puede ser simplificada mediante la Ec. (B.13),

$$\rho_{e} = \varepsilon_{0} \left(-\phi_{H} \right) \alpha^{2} \frac{\operatorname{Cosh}[\alpha y]}{\operatorname{Cosh}[\alpha H]}$$
(B.29)

La Ec. (B.29) es punto de partida en la presente tesis de licenciatura y nos especifica la distribución de cargas en el medio electrolítico, viscoelástico.

La fuerza eléctrica en el sistema está dada por:

$$\mathbf{F}\mathbf{e} = \rho_{e}\mathbf{E} = -\rho_{e}\nabla\phi \tag{B.30}$$

Combinando las dos expresiones y suponiendo que el campo eléctrico es unidireccional, La Ec. (B.30) se multiplica por el vector unitario en la dirección del eje coordenado x, por lo que:

$$\mathbf{F}\mathbf{e}\cdot\hat{\mathbf{e}}_{x} = \rho_{e}\mathbf{E}\cdot\hat{\mathbf{e}}_{x} = -\rho_{e}\nabla\phi\cdot\hat{\mathbf{e}}_{x}$$
(B.31)

el campo eléctrico es constante en la dirección de x, se tiene el siguiente resultado:

$$\mathbf{F}\mathbf{e}_{x} = \rho_{e}\mathbf{E}_{x} = -\rho_{e}\nabla\phi = +\varepsilon_{0}\phi_{H}\alpha^{2}\frac{\mathrm{Cosh}[\alpha y]}{\mathrm{Cosh}[\alpha H]}\nabla\phi$$
(B.32)

APÉNDICE C

Modelo BMP acoplado con masa

Este apéndice ilustra la deducción del modelo convectivo superior empleado en este trabajo (Castillo et al. 2014).

El conjunto de ecuaciones diferenciales que describen el flujo y la transferencia de masa inducida por corte, fueron desarrolladas por Manero y colaboradores en varias publicaciones. Estas ecuaciones describen un sistema no lineal de ecuaciones diferenciales parciales, que presentan varios fenómenos interesantes como son: (i) Adelgazamiento, (ii) Engrosamiento, (iii) Esfuerzo de cedencia, (iv) flujo bandeado y (v) difusión y (vi) dispersión.

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\varphi}}{\mathrm{d}t} = \frac{\boldsymbol{\varphi}_0 - \boldsymbol{\varphi}}{\lambda} + \mathbf{K}_0 \left(1 + \boldsymbol{\theta} \mathbf{II}_{\mathrm{D}}\right) \left(\boldsymbol{\varphi}_{\infty} - \boldsymbol{\varphi}\right) \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} + \boldsymbol{\varphi}_0 \boldsymbol{\beta}_0^* \nabla \cdot \mathbf{J}$$
 C-1

$$\mathbf{J} + \tau_1 \frac{\phi_0}{\phi} \mathbf{J} = -\mathcal{D} \frac{\phi_0}{\phi} \nabla \mathbf{c} - \frac{\beta_0}{\phi} \nabla \phi + \beta_2 \frac{\phi_0}{\phi} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}, \qquad \qquad \mathbf{C-2}$$

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{G_0 \boldsymbol{\varphi}} \boldsymbol{\overset{\nabla}{\sigma}} = \frac{2}{\boldsymbol{\varphi}} \mathbf{D} + \beta_2^* \frac{\boldsymbol{\varphi}_o}{\boldsymbol{\varphi}} \nabla \mathbf{J} \,.$$
 C-3

En donde las derivadas convectivas del tensor de esfuerzos y del flux de masa sondefinidas de la siguiente manera:

$$\stackrel{\nabla}{\mathbf{J}} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{J}}{\mathrm{d}t} - \mathbf{L} \cdot \mathbf{J}, \qquad \qquad \mathbf{C} - \mathbf{4}$$

$$\stackrel{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{\mathbf{D}\boldsymbol{\sigma}}{\mathbf{D}\mathbf{t}} - \left(\mathbf{L}\cdot\boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{L}^{\mathrm{T}}\right)$$
C-5

En las Ecs. (C-4) y (C-5) **L** es el tensor gradiente de velocidad, **D** es el tensor rapidez de deformación, que es la parte simétrica del tensor especial gradiente de velocidad, II_D es el Segundo invariante del tensor rapidez de deformación, φ es la fluidez que es el inverso de la función viscosidad, φ_0 (= η_0^{-1}) es la fluidez a orden cero, G₀ es el módulo elástico, λ es el tiempo de restructuración del sistema, K₀

puede ser interpretado como una constante cinética que describe el rompimiento y destrucción de la estructura bajo flujo, τ_1 es un tiempo de relajación para el flux de masa, D es la difusividad inducida por el corte, *c* es la concentración del sistema y ϑ , β_0 , β_0' , β_2 y β_2' son parámetros fenomenológicos. Las Ecs. (C-1-C-4) junto con la ecuación de continuidad sin generación, forman un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales no lineales y junto con las condiciones iniciales y de contorno, forman un conjunto cerrado. Este conjunto de ecuaciones diferenciales está doblemente acoplado y se utilizan para describir el comportamiento reológico lineal y no lineal de sistemas complejos.

A. Viscoelasticidad lineal (bajas deformaciones)

Suponiendo bajas deformaciones en el sistema, el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas se simplifica de la siguiente manera:

$$\mathbf{J} + \tau_1 \frac{\phi_0}{\phi} \mathbf{J} = -\mathcal{D} \frac{\phi_0}{\phi} \nabla \mathbf{c} - \frac{\beta_0}{\phi} \nabla \phi + \beta_2 \frac{\phi_0}{\phi} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$$
 C-6

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{G_0 \boldsymbol{\varphi}} \boldsymbol{\sigma}^{\nabla} = \frac{2}{\boldsymbol{\varphi}} \mathbf{D} + \beta_2^* \frac{\boldsymbol{\varphi}_0}{\boldsymbol{\varphi}} \nabla \mathbf{J} \,.$$
 C-7

En este punto, la función fluidez es contante igual a φ_0 , por lo que:

$$\mathbf{J} + \boldsymbol{\tau}_1 \overset{\nabla}{\mathbf{J}} = -\mathcal{D} \nabla \mathbf{c} + \boldsymbol{\beta}_2 \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$$
 C-8

El esfuerzo cortante

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{G_0 \phi_0} \boldsymbol{\overset{\nabla}{\sigma}} = \frac{2}{\phi_0} \mathbf{D} + \beta_2^* \nabla \mathbf{J} .$$
 C-9

En donde las derivadas convectivas del tensor de esfuerzos y del flux de masa son definidas de la siguiente manera:

$$\vec{\mathbf{J}} = \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t},$$
C-10

$$\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial t}$$
 C-11

Si suponemos que el tiempo de relajación asociado a la transferencia de masa es pequeño y que la concentración permanece constante, el sistema se reduce a:

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\beta}_2 \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$$
 C-12

El esfuerzo cortante

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{\mathbf{G}_0 \boldsymbol{\varphi}_0} \mathbf{\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}} = \frac{2}{\boldsymbol{\varphi}_0} \mathbf{D} + \boldsymbol{\beta}_2^* \nabla \mathbf{J}$$
 C-13

Al combinar las Ecs. (C-12) y (C-13), se tiene lo siguiente:

$$\mathbf{J} = \beta_2 \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$$
 C-14

La ecuación constitutiva toma la forma:

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{G_0 \boldsymbol{\phi}_0} \boldsymbol{\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}} = \frac{2}{\boldsymbol{\phi}_0} \mathbf{D} + \boldsymbol{\beta}_2^* \nabla \left[\boldsymbol{\beta}_2 \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \right]$$
C-15

Simplificando

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{G_0 \phi_0} \boldsymbol{\nabla} = \frac{2}{\phi_0} \mathbf{D} + \beta_2 \beta_2^* \nabla [\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}]$$
 C-16

Por lo que,

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{G_0 \phi_0} \boldsymbol{\overset{\nabla}{\sigma}} = \frac{2}{\phi_0} \mathbf{D} + \beta_2 \beta_2^* \left(\nabla^2 + \nabla \times \nabla \times \right) \boldsymbol{\sigma}$$
 C-17

Si las constantes se definen de la siguiente manera: $\beta_2^* = D$ y $\beta_2 = \lambda_\sigma$

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{\mathbf{G}_{0}\boldsymbol{\varphi}_{0}} \boldsymbol{\sigma}^{\nabla} = \frac{2}{\boldsymbol{\varphi}_{0}} \mathbf{D} + \lambda_{\sigma} D \left(\nabla^{2} + \nabla \times \nabla \times \right) \boldsymbol{\sigma}$$
 C-18

Finalmente, la ecuación que se propone para este trabajo queda expresada como:

$\frac{FLUJO ELECTRO-OSMÓTICO DE UN FLUIDO}{VISCOELÁSTICO}$ $\boxed{\sigma + \frac{1}{G_0 \phi_0} \overset{\nabla}{\sigma} = \frac{2}{\phi_0} \mathbf{D} + \lambda_{\sigma} D \left(\nabla^2 + \nabla \times \nabla \times \right) \sigma} \qquad C-19$

Y la transferencia de materia está dada por:

$$\mathbf{J} = \lambda_{\sigma} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$$
 C-20

APÉNDICE D

Modelo viscoso: Newton

En este apéndice, se ilustran los pasos matemáticos para deducir expresiones analíticas para: (i) el perfil de velocidades y (ii) flujo volumétrico del modelo newtoniano (Afonso et al. 2009; 2011-2013; Ferrás et al. 2014, 2016, 2018)

El modelo de Newton es el más simple debido a que relaciona el tensor de esfuerzos con el tensor rapidez de deformación de una forma lineal y solo contiene una propiedad material que lo describe η_0

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\eta_0 \mathbf{D} \tag{D-1}$$

El tensor rapidez de deformación que es la parte simétrica del tensor gradiente de velocidad

$$2\mathbf{D} = \nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \tag{D-2}$$

Al combinar las dos últimas expresiones, se tiene lo siguiente:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\eta}_0 \left(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \right) \tag{D-3}$$

Para un flujo cortante simple, el tensor de esfuerzos y los tensores gradiente de velocidad y gradiente de velocidad transpuesto toman la forma:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0\\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$
(D-4)

El tensor gradiente de velocidad toma la forma para un flujo cortante simple

$$\nabla \mathbf{V} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial \mathbf{V} \mathbf{x}}{\partial \mathbf{y}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(D-5)

De la misma manera, la transpuesta del tensor gradiente de velocidad toma la forma:

$$\nabla \mathbf{V} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial \mathbf{V} \mathbf{x}}{\partial \mathbf{y}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{\mathrm{T}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial \mathbf{V} \mathbf{x}}{\partial \mathbf{y}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(D-6)

Sustituyendo las matrices del modelo newtoniano en la ecuación tensorial, se tiene lo siguiente:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0\\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \eta_0 \begin{cases} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0\\ \frac{\partial Vx}{\partial y} & 0 & 0\\ \frac{\partial y}{\partial y} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial Vx}{\partial y} & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{cases}$$
(D-7)

Simplificando el sistema matricial se tiene lo siguiente:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0\\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \eta_0 \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial Vx}{\partial y} & 0\\ \frac{\partial Vx}{\partial y} & 0 & 0\\ \frac{\partial Qy}{\partial y} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(D-8)

Desacoplando las ecuaciones, obtenemos las siguientes ecuaciones algebraicas

$$\sigma_{xx} = 0$$
(D-9)
$$\sigma_{xy} = \eta_0 \frac{\partial Vx}{\partial y}$$
(D-10)

$$\sigma_{yx} = \eta_0 \frac{\partial Vx}{\partial y}$$
(D-11)

$$\sigma_{yy} = 0 \tag{D-12}$$

$$\sigma_{zz} = 0 \tag{D-13}$$

Las Ecs. (D-10) y (D-11) son iguales debido a la simetría del tensor de esfuerzos. Por otra parte, los esfuerzos normales Ecs. (D-9, D-12, D-13) son iguales a cero, lo que implica que, el modelo de Newton, no captura las componentes elásticas del material.

A. Perfil de velocidad combinado

Al igualar la componente xy del tensor de esfuerzos con la componente x de la ecuación de movimiento, se tiene lo siguiente:

$$\mu \frac{dVx}{dy} = \frac{dp}{dx} y + \varepsilon_0 \phi_H \alpha (d\phi / dx) \frac{\operatorname{Senh}(\alpha y)}{\operatorname{Cosh}(\alpha H)}$$
(D-14)

Dividiendo entre la viscosidad Newtoniana:

$$\frac{dVx}{dy} = \frac{1}{\mu} \frac{dp}{dx} y + \frac{\varepsilon_0 \phi_H \alpha (d\phi/dx)}{\mu} \frac{\operatorname{Senh}(\alpha y)}{\operatorname{Cosh}(\alpha H)}$$
(D-15)

Separando variables se tiene lo siguiente:

$$dVx = \left(\frac{1}{\mu}\frac{dp}{dx}y + \frac{\varepsilon_0\phi_H\alpha(d\phi/dx)}{\mu}\frac{\operatorname{Senh}(\alpha y)}{\operatorname{Cosh}(\alpha H)}\right)dy$$
(D-16)

Integrando con respecto a la variable de integración y, se tiene lo siguiente

$$\int dVx = \frac{\varepsilon_0 \phi_H \alpha (d\phi/dx)}{\mu Cosh(\alpha H)} \int Senh(\alpha y) \, dy + \frac{1}{\mu} \frac{dp}{dx} \int y \, dy$$
(D-17)

Al integrar la Ec. (D-17) con respecto a la coordenada se obtiene:

$$Vx(y) = \frac{\varepsilon_0 \phi_H (d\phi/dx)}{\mu} \frac{Cosh(\alpha y)}{Cosh(\alpha H)} + \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} y^2 + C_1$$
(D-18)

Aplicando las condiciones de frontera, en la pared, en Ec. (D-18) se tiene lo siguiente:

$$y = H;$$
 $Vx(y) = 0$ (D-19)

Aplicando las condiciones de frontera, se tiene lo siguiente:

$$0 = \frac{\varepsilon_0 \phi_H \left(d\phi / dx \right)}{\mu} + \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} H^2 + C_1$$
(D-20)

Despejando la constante C1 se tiene:

$$C_1 = -\frac{\varepsilon_0 \phi_H \left(d\phi / dx \right)}{\mu} - \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} H^2$$
(D-21)

Sustituyendo la Ec. (D-21) en Ec. (D-18) obtenemos la siguiente expresión:

$$Vx(y) = \frac{\varepsilon_0 \phi_H (d\phi/dx)}{\mu} \frac{Cosh(\alpha y)}{Cosh(\alpha H)} + \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} y^2 - \frac{\varepsilon_0 \phi_H (d\phi/dx)}{\mu} - \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} H^2$$
(D-19)

Reordenando la Ec. (D-19) obtenemos:

$$Vx(y) = \frac{\varepsilon_0 \left(-\phi_H\right)}{\mu} \left(\frac{d\phi}{dx}\right) \left[1 - \frac{\cosh\left(\alpha y\right)}{\cosh\left(\alpha H\right)}\right] + \frac{H^2}{2\mu} \left(-\frac{dp}{dx}\right) \left[1 - \left(\frac{y}{H}\right)^2\right]$$
(D-20)

Si consideramos que los mecanismos eléctricos son despreciables con respecto a los térmicos, por lo que, desarrollando las funciones hiperbólicas,

$$\boxed{\mathbf{Vx}(\mathbf{y}) = -\frac{\mathbf{H}^2}{2\mu} \frac{\mathbf{d}}{\mathbf{dx}} \left(\varepsilon_0 \alpha^2 \phi_H \phi + \mathbf{P} \right) \left[1 - \left(\frac{\mathbf{y}}{\mathbf{H}} \right)^2 \right] = -\frac{\mathbf{H}^2}{2\mu} \frac{\mathbf{d} \mathbf{P} \mathbf{e}}{\mathbf{dx}} \left[1 - \left(\frac{\mathbf{y}}{\mathbf{H}} \right)^2 \right]} \quad (D-21)$$

La Ec. (D-21) es el perfil newtoniano parabólico inducido por una fuerza motriz combinado por un gradiente de presión y mecanismos eléctricos.

B. Flujo volumétrico combinado

Es importante notar que la Ec. (D-21), es par por lo tanto satisface la condición de frontera Vx(y=-H) = 0. Integrando la Ec. (D-21) con respecto al área de flujo

$$Q = \int_{0}^{w} \int_{-H}^{H} Vx(y) \, dy \, dz$$
 (D-22)

La velocidad axial en x, no depende de la coordenada z, la integral con respecto a y puede salir de la integral doble, por lo que se tiene lo siguiente:

$$Q = \left(\int_{-H}^{H} Vx(y) \, dy\right) \int_{0}^{w} dz = \left(\int_{-H}^{H} Vx(y) \, dy\right) z \Big|_{0}^{w} = 2W \int_{0}^{H} Vx(y) \, dy$$
(D-23)

Escalando los límites por la longitud característica H, para obtener la siguiente expresión:

$$Q = 2WH \int_{0}^{1} Vx(y) d\left(\frac{y}{H}\right)$$
 (D-24)

Sustituyendo Ec. (D-21) en Ec.(D-245) tenemos.

$$Q = 2WH \int_{0}^{1} \left\{ \frac{\varepsilon_{0}\left(-\phi_{H}\right)}{\mu} \left(\frac{d\phi}{dx}\right) \left[1 - \frac{Cosh\left(\alpha Hy^{*}\right)}{Cosh\left(\alpha H\right)} \right] + \frac{H^{2}}{2\mu} \left(-\frac{dp}{dx}\right) \left[1 - y^{*2} \right] \right\} dy^{*}$$
(D-25)

Integrando con respecto a y^{*}=y/H obtenemos:

$$Q = 2WH \left[\frac{\varepsilon_0 \left(-\phi_H \right)}{\mu} \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \left[1 - \frac{1}{\alpha H} \frac{\operatorname{Senh} \left(\alpha H \right)}{\operatorname{Cosh} \left(\alpha H \right)} \right] + \frac{H^2}{3\mu} \left(-\frac{dp}{dx} \right) \right]$$
(D-26)

La Ec. (D-26) presenta dos términos, el primero de ellos asociado al flujo eléctrico y está constituida por:

$$Q = 2WH \frac{\varepsilon_0 \left(-\phi_H\right)}{\mu} \left(\frac{d\phi}{dx}\right) \left(1 - \frac{Tanh(\alpha H)}{\alpha H}\right)$$
(D-27)

Y el segundo término que representa la velocidad por el diferencial de presiones, la cual está constituida por:

$$Q = \frac{2}{3} \frac{WH^3}{\mu} \left(-\frac{dp}{dx} \right)$$
(D-28)

De la misma manera, que, en el caso del perfil de velocidades, se tiene lo siguiente:

$$1 - \frac{\operatorname{Tanh}(\alpha H)}{\alpha H} \approx \frac{1}{3} (\alpha H)^2$$
 (D-29)

Sustituyendo esta expresión y simplificando se obtiene la siguiente expresión:

$$Q = \frac{2}{3} \frac{WH^3}{\mu} \left(-\frac{d}{dx} \left(\varepsilon_0 \alpha^2 \phi_H \phi + p \right) \right) = \frac{2}{3} \frac{WH^3}{\mu} \left(-\frac{dPe}{dx} \right)$$
(D-30)

APÉNDICE E

Fluido viscoelástico

.

En este apéndice se deduce el perfil de velocidades, flujo volumétrico y esfuerzo normal de un líquido viscoelástico (Afonso et al. 2009; 2011-2013; Ferrás et al. 2014, 2016, 2018).

A. Ecuación codeformacional de Maxwell (MCM)

La ecuación codeformacional de Maxwell es una extensión del modelo viscoelástico lineal más sencillo (Maxwell). Es importante mencionar que solo es válida en el régimen de deformaciones bajas. Suponiendo estado estacionario y flujo cortante, se tiene la siguiente expresión para el modelo codeformacional de Maxwell:

$$\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\lambda}_0 \left(\nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{V} \right) = \boldsymbol{\eta}_0 \left(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \right)$$
(E-1)

Sustituyendo las matrices en la ecuación tensorial, se tiene lo siguiente:

Simplificando las matrices de la Ec. (E-2), se obtiene lo siguiente:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} - \lambda_0 \begin{pmatrix} \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{yx} + \sigma_{xy} \dot{\gamma}_{xy} \end{pmatrix} & \sigma_{xy} - \lambda_0 \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{yy} & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \sigma_{yx} - \lambda_0 \sigma_{yy} \dot{\gamma}_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \eta_0 \begin{pmatrix} \dot{z} & \vdots \\ 0 & \dot{\gamma}_{xy} & 0 \\ \dot{\gamma}_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(E-3)

Desacoplando las ecuaciones, obtenemos las siguientes ecuaciones algebraicas

$$\sigma_{xy} - \lambda_0 \gamma_{xy} \sigma_{yy} = \eta_0 \gamma_{xy}$$
(E-4)

$$\sigma_{yx} - \lambda_0 \sigma_{yy} \dot{\gamma}_{xy} = \eta_0 \dot{\gamma}_{xy}$$
(E-5)

$$\sigma_{xx} - \lambda_0 \left(\dot{\gamma}_{xy} \sigma_{yx} + \sigma_{xy} \dot{\gamma}_{xy} \right) = 0$$

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$$
(E-6)
(E.7)

Es claro que las Ecs. (E-4) y (E-5) tiene las mismas estructuras algebraicas debido a la simetría del tensor de esfuerzos $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$, por lo que se tiene el mismo resultado del fluido newtoniano es decir:

$$\sigma_{xy} = \eta_0 \gamma_{xy}$$
(E-8)

B. Perfil de velocidades y flujo volumétrico

Los perfiles de velocidad para el fluido viscoelástico caracterizado con el modelo de Maxwell, tiene la misma forma que el modelo newtoniano, por lo que:

$$V_{X}(y) = \frac{H^{2}}{2\mu} \left(-\frac{dp}{dx}\right) \left[1 - \left(\frac{y}{H}\right)^{2}\right] + \frac{\varepsilon_{0}\left(-\phi_{H}\right)}{\mu} \left(\frac{d\phi}{dx}\right) \left[1 - \frac{Cosh(\alpha y)}{Cosh(\alpha H)}\right]$$
(E-9)

Y para el flujo volumétrico

$$\frac{Q}{2WH} = \frac{H^2}{3\mu} \left(-\frac{dp}{dx} \right) + \frac{\varepsilon_0 \left(-\phi_H \right)}{\mu} \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \left[1 - \frac{1}{\alpha H} \frac{\operatorname{Senh} \left(\alpha H \right)}{\operatorname{Cosh} \left(\alpha H \right)} \right]$$
(E-10)

En la Ec. (E-9) se supuso que no existen efectos de deslizamiento en la pared. Las Ecs- (E-9) y (E-10) establecen que la velocidad y el flujo son la suma de las contribuciones debido al gradiente de presión y al flujo electro-osmótico, i.e. Vx = Vx, e + Vx, p y Q = Qp + Qe.

C. Esfuerzos normales σ_{xx}

A partir de la Ec. (E-8) obtenemos la componente xx del tensor de esfuerzos:

$$\sigma_{xx} = 2\lambda_0 \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{xy} = 2\lambda_0 \eta_0 \dot{\gamma}_{xy}$$
(E-9)

La Ec. (E-9) es la misma que en el fluido newtoniano. Sustituyendo el valor de la rapidez de deformación, se tiene lo siguiente:

$$\sigma_{xx} = 2\lambda_0\eta_0 \dot{\gamma}_{xy} = 2\lambda_0\eta_0 \left[\frac{1}{\eta_0} \frac{dp}{dx} y + \frac{\varepsilon_0\phi_H\alpha(d\phi/dx)}{\eta_0} \frac{\operatorname{Senh}(\alpha y)}{\operatorname{Cosh}(\alpha H)} \right]^2 \quad (\text{E-10})$$

Como el componente σ_{xx} es diferente de cero debido a que el fluido presenta elasticidad, y esta se debe principalmente a dos contribuciones:

 (iii) La primera de ellas asociada a un gradiente de presión constante (sin campo eléctrico)

$$\sigma_{xx} = 2\lambda_0 \eta_0 \dot{\gamma}_{xy}^2 = \frac{2}{G_0} \left(\frac{dp}{dx}y\right)^2$$
(E-11)

(iv) La segunda de ellas asociada al flujo electro-osmótico

$$\sigma_{xx} = 2\lambda_0 \eta_0 \dot{\gamma}_{xy}^2 = \frac{2}{G_0} \left(\epsilon_0 \phi_H \alpha \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \frac{\operatorname{Senh}(\alpha y)}{\operatorname{Cosh}(\alpha H)} \right)^2$$
(E-13)

(v) Para un fluido newtoniano, el esfuerzo normal σ_{xx} es cero, debido a que el tiempo viscoelástico de Maxwell es cero, i.e. $\lambda_0 = 0$.

APÉNDICE F

Fluido viscoelástico-difusivo

Ecuación codeformacional de Maxwell modificada

El último modelo que se analiza es el modelo convectivo superior modificado por la difusión inducida por el corte (Castillo et al. 2014). En este modelo se añade el laplaciano del tensor de esfuerzos por lo que, en estado estacionario, se tiene la siguiente ecuación matricial:

$$\boldsymbol{\sigma} - \lambda_0 \left(\nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{V} \right) = \eta_0 \left(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \right) + D_{\sigma} \lambda_{\sigma} \nabla^2 \boldsymbol{\sigma} \quad (\mathsf{F-1})$$

En la Ec. (F-1) D_{σ} y λ_{σ} son el coeficiente difusivo y un tiempo característico asociado a la difusión. En forma matricial, se tiene lo siguiente:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} - \lambda_0 \begin{pmatrix} \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{yx} + \sigma_{xy} \dot{\gamma}_{xy} \end{pmatrix} & \sigma_{xy} - \lambda_0 \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{yy} & 0 \\ \dot{\sigma}_{yx} - \lambda_0 \sigma_{yy} \dot{\gamma}_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \eta_0 \begin{pmatrix} \dot{\sigma}_{xy} & 0 \\ \dot{\gamma}_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + D_{\sigma} \lambda_{\sigma} \nabla^2 \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$
(F-2)

Desacoplando las expresiones, se tiene lo siguiente:

$\sigma_{xy} - \lambda_0 \gamma_{xy} \sigma_{yy} - D_{\sigma} \lambda_{\sigma} \nabla$	$^{2}\sigma_{xy} = \eta_{0}$	$\dot{\gamma}_{xy}$	(F-3)
•	2		

$$\sigma_{yx} - \lambda_0 \sigma_{yy} \gamma_{xy} - D_\sigma \lambda_\sigma \nabla^2 \sigma_{xy} = \eta_0 \gamma_{xy}$$
(F-4)

$$\sigma_{xx} - 2\lambda_0 \gamma_{xy} \sigma_{yx} - D_\sigma \lambda_\sigma \nabla^2 \sigma_{xx} = 0$$
(F-5)

$$\sigma_{yy} - D_{\sigma} \lambda_{\sigma} \nabla^2 \sigma_{yy} = 0 \tag{F-6}$$

$$\sigma_{zz} - D_{\sigma} \lambda_{\sigma} \nabla^2 \sigma_{zz} = 0 \tag{F-7}$$

Perfil de velocidades

.

La ecuación más importante de la presente investigación, es la componente xy de la ecuación constitutiva, por lo que se tiene lo siguiente:

$$(1 - D_{\sigma} \lambda_{\sigma} \nabla^2) \sigma_{xy} = \lambda_0 \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{yy} + \eta_0 \dot{\gamma}_{xy} \cong \eta_0 \dot{\gamma}_{xy}$$
 (F-8)

Si suponemos que los esfuerzos normales $\sigma_{yy} = 0$ son pequeños comparados con los viscosos, la ecuación diferencial anterior puede ser integrada con respecto a la coordenada y aplicando la misma condición de frontera, que en la ecuación constitutiva (ECSM), i.e. Vx(y = H) = 0, se tiene lo siguiente:

$$Vx(y) = \frac{H^2}{2\eta_0} \left(-\frac{dp}{dx}\right) \left(1 - \left(\frac{y}{H}\right)^2\right) + \left(1 - D_\sigma \lambda_\sigma \alpha^2\right) \frac{\varepsilon_0 \phi_H \left(-d\phi / dx\right)}{\eta_0} \left(1 - \frac{Cosh(\alpha y)}{Cosh(\alpha H)}\right)$$
(F-9)

Nótese, que la Ec. (F-9) incluye los términos difusivos de la ecuación de movimiento.

Si D_{σ} es cero, la ecuación se reduce al modelo newtoniano previamente calculado.

Flujo volumétrico

Sustituyendo el perfil de velocidades difusivo en la doble integral del flujo volumétrico, el siguiente resultado analítico es obtenido:

$$Q=2WH\left(\left(1-D_{\sigma}\lambda_{\sigma}\alpha^{2}\right)\frac{\varepsilon_{0}\phi_{H}}{\eta_{0}}\left(-\frac{d\phi}{dx}\right)\left[1-\frac{Tanh\left(\alpha H\right)}{\alpha H}\right]+\frac{H^{2}}{3\eta_{0}}\left(-\frac{dp}{dx}\right)\right]$$
(F-10)

La Ec. (F-10) presenta dos términos, el primero de ellos asociado al flujo eléctrico y está constituida por:

$$Qe = 2WH \left(1 - D_{\sigma}\lambda_{\sigma}\alpha^{2}\right) \frac{\varepsilon_{0}\phi_{H}}{\eta_{0}} \left(-\frac{d\phi}{dx}\right) \left[1 - \frac{Tanh(\alpha H)}{\alpha H}\right]$$
(F-11)

Y el segundo término que representa la velocidad por el diferencial de presiones, la cual está constituida por:

$$Q_{\rm P} = \frac{2}{3} \frac{\rm WH^3}{\eta_0} \left(-\frac{\rm dp}{\rm dx}\right)$$
(F-12)

Nótese:

La Ec. (F-11) contiene los términos difusivos inducidos por el corte. Un caso particular de esta, es cuando el coeficiente difusivo es igual a:

$$D_{\sigma} = \frac{\alpha^2}{\lambda_{\sigma}}$$
 (F-13)

El flujo volumétrico es dominado por los mecanismos asociados al gradiente de presión respectivamente. En la siguiente sección se presenta un resumen de las ecuaciones principales, deducidas en esta sección.

Mecanismos elásticos difusivos

En los mecanismos difusivos-elásticos la ecuación dinámica que los describe, tiene la siguiente forma matemática:

$$(1 - D_{\sigma}\lambda_{\sigma}\nabla^{2})\sigma_{xx} = 2\lambda_{0}\dot{\gamma}_{xy}\sigma_{yx} = \frac{2}{G_{0}}\left(\eta_{0}\dot{\gamma}_{xy}\right)\sigma_{yx} = \frac{2}{G_{0}}\left(\sigma_{yx}\right)^{2}$$
(F-14)

Al substituir el esfuerzo cortante en la ecuación diferencial se tiene lo siguiente:

$$\left(1 - D_{\sigma}\lambda_{\sigma}\frac{d^{2}}{dy^{2}}\right)\sigma_{xx} = \frac{2}{G_{0}}\left(\frac{dp}{dx}y + \varepsilon_{0}\phi_{H}\alpha(d\phi/dx)\frac{\text{Senh}[\alpha y]}{\text{Cosh}[\alpha H]}\right)^{2}$$
(F-15)

Esta ecuación diferencial de segundo orden nos describe las variaciones elásticas del sistema (Fluido-distribución de cargas) en función de las propiedades materiales del sistema. Cuando los mecanismos difusivos son cero, el sistema se reduce al esfuerzo normal σ_{yy} asociado a los mecanismos viscoelásticos. Por otra parte, para resolverla, se necesitan especificar dos condiciones de frontera. La primera de ellas, se basa en la suposición de que la elasticidad es cero en el eje de simetría, i.e.

$$\sigma_{xx}(y=0) = 0 \tag{F-16}$$

Y la segunda de ellas, se supone que el esfuerzo normal en la pared se conoce, y su valor está determinado por:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{xx}}{\mathrm{d}y}\Big|_{y=\mathrm{H}} = 0 \tag{F-17}$$

La ecuación diferencial de segundo orden se resuelve por el método de variación de parámetros:

$$\left(1 - D_{\sigma}\lambda_{\sigma}\frac{d^{2}}{dy^{2}}\right)\sigma_{xx} = \left(Ay + BSenh\left[\alpha y\right]\right)^{2}$$
(F-18)

En donde A y B son definidos de la siguiente manera:

$$A = \sqrt{\frac{2}{G_0}} \frac{dp}{dx}; B = \sqrt{\frac{2}{G_0}} \frac{\varepsilon_0 \phi_H \alpha (d\phi / dx)}{Cosh [\alpha H]}$$
(F-19)

La solución particular se calcula por el método de variación de parámetros:

$\sigma_{xx,P} = \frac{B^{2}\alpha_{1} - 2A^{2}(2+y^{2}\alpha_{1})}{2\alpha_{1}^{2}} + B\left(\frac{BCosh[2y\alpha]}{8\alpha^{2} - 2\alpha_{1}} + \frac{2Ay(\alpha^{2} - \alpha_{1})Sinh[y\alpha] - 4A\alpha Cosh[\alpha y]}{(\alpha^{2} - \alpha_{1})^{2}}\right) (F-20)$

En la solución homogénea y particular α_1 se puede interpretar como el inverso de una longitud característica asociada a los procesos difusivos y de relajación por efecto de los mecanismos de corte:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\sqrt{D\lambda_{\sigma}}}$$
(F-21)

Al aplicar las condiciones de frontera, las constantes quedan determinadas de la siguiente manera:

$$C_{1} + C_{2} = \frac{4A^{2} - B^{2}\alpha_{1}}{2\alpha_{1}^{2}} + B\left(\frac{4A\alpha}{(\alpha^{2} - \alpha_{1})^{2}} - \frac{B}{8\alpha^{2} - 2\alpha_{1}}\right)$$
(F-22)

$$\sigma_{xx,P} = \frac{B^{2}\alpha_{1} - 2A^{2}\left(2 + y^{2}\alpha_{1}\right)}{2\alpha_{1}^{2}} + B\left(\frac{BCosh[2y\alpha]}{8\alpha^{2} - 2\alpha_{1}} + \frac{2Ay\left(\alpha^{2} - \alpha_{1}\right)Sinh[y\alpha] - 4A\alpha Cosh[\alpha y]}{\left(\alpha^{2} - \alpha_{1}\right)^{2}}\right)$$
(F-23)

Por lo tanto, la solución de la componente σ_{xx} depende de una solución homogénea y particular, las cuales dependen de los mecanismos:

- a) Viscosos
- b) Elásticos
- c) Difusivos

En este punto, se supone que la elasticidad solo depende de la componente σ_{xx} es claro que los procesos difusivos inducen un flujo no homogéneo, es decir, el tensor de esfuerzos depende de los gradientes espaciales y por lo tanto es un flujo que no es reométricos, por lo que no se puede hablar de funciones materiales, ya que estas, se calculan bajo suposiciones <u>de estado estacionario y homogéneo</u>. Otro de los puntos importantes que deben de estudiarse es concerniente a las condiciones de frontera para el esfuerzo normal σ_{xx} .

APÉNDICE G
I. Variables y números adimensionales

En este apéndice se presentan las variables características, y grupos adimensionales (Afonso et al. 2009, 2011-2013). Las variables escaladas son: (i) Velocidad axial, (ii) Flujo volumétrico, (iii) Esfuerzo cortante, (iv) Esfuerzo normal, (v) Presión respectivamente.

A. Coordenadas adimensionales

Para simplificar las coordenadas x y y se ha utilizado como longitud característica H. Para la coordenada y se tiene lo siguiente:

$$0 \le y^* = \frac{y}{H} \le 1 \tag{G-1}$$

Para la coordenada x,

$$0 \le \mathbf{x}^* = \frac{\mathbf{x}}{\mathbf{H}} \le \left(\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{H}}\right)_{\max} >> 1 \tag{G-2}$$

Nótese que la coordenada adimensional y esta normalizada a la unidad, mientras que x no lo está y su valor máximo es mayor a uno, i.e. $(x/H)_{max} >> 1$.

B. Velocidad axial y flujo volumétrico

La velocidad axial adimensional y el flujo volumétrico se escalan con la velocidad electro-osmótica de Helmholtz- Smoluchowski (Afonso et al. 2009).

$$V_{\rm HS} = \frac{\varepsilon_0 \phi_{\rm H}^2}{\mu \rm H} \tag{G-3}$$

Por lo que, el perfil de velocidades tiene la forma:

$$0 \le Vx^* = \frac{Vx}{V_{HS}} \le \left(Vx^*\right)_{max} \tag{G-4}$$

Y el flujo volumétrico, tiene la forma:

$$0 \le \mathbf{Q}^* = \frac{\mathbf{Q}}{2\mathbf{HWV}_{\mathrm{HS}}} \le \left(\mathbf{Q}^*\right)_{\mathrm{max}} \tag{G-5}$$

La Ecs. (G-5) y (G-6) no están normalizadas a la unidad, como en el caso de la coordenada cartesiana y (Ec. G-1).

C. Presión, esfuerzo cortante y normales

La presión y los esfuerzos son escalados con la siguiente variable característica:

$$p_c = \sigma_c = \eta_0 \frac{V_{HS}}{H}$$
(G-6)

En la Ec. (G-6) η_0 es la viscosidad a bajo corte. Cuando se trata de un fluido newtoniano, es la viscosidad cortante μ , V_{HS} se definió en la Ec. (G-3) y H es la longitud característica del centro a la pared del micro-canal.

La presión adimensional toma la forma:

$$p^{*} = \frac{p}{\eta_{0} V_{HS} / H}$$
(G-7)

El esfuerzo cortante toma la forma:

$$\sigma_{xy}^* = \frac{\sigma_{xy}}{\eta_0 V_{\text{HS}} / \text{H}}$$
(G-8)

El esfuerzo normal

$$\sigma_{xx}^* = \frac{\sigma_{xx}}{\eta_0 V_{\text{HS}} / \text{H}}$$
(G-9)

Las Ecs. G-7-G-9) no están normalizadas como en el caso de la coordenada adimensional "y".

D. Flux másico de transferencia de masa

El flux de masa es escalado con la viscosidad en el régimen de viscoelasticidad lineal dividido por la longitud característica H la cual, es la mitad del micro-canal.

$$Jc = \eta_0 / H$$
 (G-10)

El flux de masa toma escalado toma la forma

$$\mathbf{J}_{\mathbf{x}}^{*} = \frac{\mathbf{J}_{\mathbf{x}}}{\mathbf{\eta}_{0}/\mathbf{H}} \tag{G-11}$$

II. Grupos adimensionales

Este conjunto de variables adimensionales nos permitió obtener los grupos adimensionales correspondientes:

A Mecanismos eléctricos y térmicos

$$\alpha^* = \sqrt{\frac{2n_0 \left(ez\right)^2 H^2 / \varepsilon_0}{kT}}$$
(G-12)

B Mecanismos viscoelásticos

$$We = \lambda_0 \frac{V_{HS}}{H}$$
(G-13)

C Mecanismos difusivos viscoelásticos

$$D_{\sigma}^{*} = \frac{D_{\sigma}}{H^{2}/\lambda_{\sigma}}$$
(G-14)

D Mecanismos de transferencia de masa y electro-osmóticos

$$We_{\sigma} = \frac{\lambda_{\sigma}}{H/V_{HS}}$$
(G-15)

El primer número adimensional α^* descrito en la ecuación anterior es el cociente de dos longitudes características asociadas a la geometría del sistema H y el otro, a las propiedades eléctricas combinada con los mecanismos térmicos del flujo electro-osmótico.

$$\alpha^* = \sqrt{\frac{2n_0 (ez)^2 H^2 / \varepsilon_0}{kT}} = \frac{\text{Mecanismos-Eléctricos}}{\text{Mecanismos-Termicos}}$$
G-17

El segundo de ellos, es el número de Weissenberg, el cual es un número adimensional que relaciona los mecanismos viscosos y elásticos del sistema.

El segundo número, es el Weissenberg el cual tiene tiene límites clásicos

$$We = \lambda_0 \frac{V_{HS}}{H} = \begin{cases} 0: Fluido newtoniano\\ 1: Fluido viscoelástico\\ \infty: Fluido elástico \end{cases} G-18$$

A We << 1, el sistema es dominado por los mecanismos viscosos y el sistema se puede considerar inelástico. Por una parte, para We igual a la unidad, i.e. We = 1, el sistema es viscoelástico por lo que se presenta disipación a través de los mecanismos viscosos y de recuperación a través de la elasticidad del material. Por otra parte, a We >> 1, los mecanismos viscosos son pequeños y la leasticidad rige el sistema físico.

El tercer número_está relacionado con los procesos difusivos asociados con el corte, y los inducidos por los mecanismos de relajación asociados con el tiempo característico λ_{σ} . Si el número adimensional D_{σ}^* es cero, el sistema partículas-bulto no presenta mecanismos difusivos.

El cuarto número adimensional es una relación entre un tiempo de característico asociado al corte y una rapidez de deformación característica. Esta, involucra la velocidad del sistema electro-osmótico y una variable geométrica asociada a la separación de las placas en el flujo electro-osmótico.

$$We_{\sigma} = \lambda_{\sigma} \frac{V_{HS}}{H}$$
G-19

Si el número We_{σ} es cero, el flux de Masa J_x^* es cero por lo que no existe transferencia de masa en la dirección x. Es importante resaltar que, si es mayor que 1, i.e. $We_{\sigma} >> 1$, la transferencia de masa en el sistema aumenta y depende de la combinación de mecanismos asociados al gradiente de presión y los mecanismos electro-osmóticos.