

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
AGROINDUSTRIA**

**DESARROLLO DE UN SOFTWARE ACADÉMICO PARTI-SUITE  
BASADO EN LA TEORÍA DE FILTRACIÓN COLOIDAL  
MEDIANTE LA REPRESENTACIÓN DE ELEMENTOS  
DISCRETOS DE HETEROGENEIDAD A ESCALA  
NANOMÉTRICA.**

**TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DE GRADO DE MÁSTER (MSc.) EN  
METALURGIA EXTRACTIVA**

**ING. LUIS EDUARDO GRANDA SUASNAVAS**

**DIRECTOR: ING. EDDY PAZMIÑO, PhD**

**Quito, junio 2020**

© Escuela Politécnica Nacional (2020)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo, Luis Eduardo Granda Suasnavas, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente

---

Luis Eduardo Granda Suasnavas

CI 1713176400

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Luis Eduardo Granda Suasnavas bajo mi supervisión.

---

Ing. Eddy Pazmiño, PhD.  
**DIRECTOR DE PROYECTO**

## **DEDICATORIA**

A mis hijas Sofía y Doménica; a mi esposa Evelyn; a mi madre Miriam y a mi abuela Rosario

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecimiento especial al Ing. Eddy Pamiño, PhD por el sabio direccionamiento de este trabajo y también para todos los profesores del DEMEX que impartieron sus conocimientos con experticia y paciencia para mi formación.

# Desarrollo de un Software Académico Parti-Suite Basado en la Teoría de Filtración Coloidal Mediante la Representación de Elementos Discretos de Heterogeneidad a Escala Nanométrica.

Granda Luis<sup>1</sup>; Pazmiño Eddy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química, Quito, Ecuador

**Resumen:** La teoría clásica de filtración coloidal no predice adecuadamente la retención coloidal en colectores específicos debido a la presencia de barreras energéticas. La falta de correspondencia entre teoría y experimentos ha llevado a la formulación de la teoría de filtración coloidal basado en la representación de elementos discretos de heterogeneidad a escala nanométrica (RDNH), que se basa en la existencia de zonas de carga eléctrica opuesta a la carga de los coloides, haciendo posible la retención de las partículas en el seno del colector. Sin embargo, esta teoría requiere el uso de software no disponible para la comunidad científica. Esta investigación presenta un software basado en la teoría RDNH que predice adecuadamente los experimentos usando un código construido en Matlab. El programa presenta cuatro módulos: El módulo *ETA CORRELATIONS* que calcula la eficiencia del colector usando las ecuaciones más extensamente usadas de cinco autores. El módulo *xDLVO* que calcula los perfiles energéticos y de fuerzas en función de la distancia de separación entre coloide y colector. El módulo *TRAJ HAP* de cálculos de trayectoria, en el modelo de colector de esfera en celda de Happel, que simula grandes cantidades de partículas interactuando con el colector en una interfaz que permite observar en tiempo real las partículas que son capturadas en el colector con el fin de evaluar la eficiencia del mismo. Finalmente, el módulo *UPSCALE CONTINUUM* de escalamiento continuo permite inferir coeficientes cinéticos de filtración a partir de simulaciones de trayectorias coloidales en sistemas microscópicos con el objetivo de escalarlos a sistemas macroscópicos.

Palabras clave: coloide, colector, simulación, trayectoria, filtración, escalamiento.

## Development of a Parti-Suite Academic Software based on Colloidal Filtration Theory using Discrete Representative Nanoscale Heterogeneities.

**Abstract:** The classical colloidal filtration theory does not adequately predict colloidal retention in specific collectors due to the presence of energy barriers. The lack of correspondence between theory and experiments has led to the formulation of the colloidal filtration theory based on discrete representative nanoscale heterogeneities (DRNH). This theory establishes the existence of charged areas with opposite charge from the colloids, making possible the retention of the particles within the collector. However, this theory requires the use of software not available for the scientific community. This research presents a software based on the DRNH theory that adequately predicts the experiments using a code built in Matlab. The program presents four modules: The *ETA CORRELATIONS* module that calculates the efficiency of the collector using the most widely used equations of five authors. The *xDLVO* module that calculates the energy and force profiles based on the separation distance between colloid and collector. The trajectory calculation module, in the Happel cell sphere collector model, which simulates large quantities of particles interacting with the collector in an interface that allows to observe in real time the particles that are captured in the collector in order to evaluate its efficiency. Finally, the continuum scaling module allows to infer kinetic filtration coefficients from simulations of colloidal trajectories in microscopic systems in order to upscale them to macroscopic systems.

Keywords: colloid, collector, simulation, trajectory, filtration, upscale.

### 1. INTRODUCCIÓN

La filtración coloidal es de gran interés para muchos campos de la ciencia y la ingeniería pues describe el transporte de microorganismos y nano-partículas en el medio ambiente, permite diseñar filtros más eficientes para el tratamiento de efluentes y se aplica a muchos procesos industriales como son la descontaminación de aguas residuales, la esterilización de líneas de agua por mecanismos físicos, o el incremento de la eficiencia de la ósmosis inversa (Adamczyk, Z, Czameckr, J,

Dabros, T y van de Ven, T G M. 1983).

Otros campos de aplicación de este fenómeno, son las ciencias ambientales, donde es muy útil por ejemplo en simulaciones para el transporte de contaminantes coloidales en acuíferos subterráneos. Incluso la predicción de la liberación de biocoloides (bacterias), después de una alteración del flujo del sistema (fuertes lluvias) (Auld, H. MacIver, D. y Klaassen J. 2004).

El término 'deposición de partícula' se refiere a la captura de partículas coloidales, que provienen de una suspensión fluida, por superficies sólidas llamadas colectores. Los colectores en sistemas de filtración coloidal (CFT), son las estructuras que tienen la función de atrapar las partículas coloidales y usualmente tienen distintas formas y tamaños que influyen en el campo de flujo y el patrón de deposición de los coloides (Elimelech, 1991).

La filtración coloidal se caracteriza porque permite describir mecánicamente la captura de coloides por un colector. Estos mecanismos son descritos a partir de principios básicos mediante un balance de fuerzas fundamentales y de rango microscópico (Pazmino, E. Trauscht, J. Dame, B. Johnson, W. P. 2014).

El estudio a fondo de sistemas coloidales permite entender cómo una partícula más pequeña que los diámetros de poro de un lecho de filtración formado por muchos colectores, quede retenida en el sistema. Adicionalmente el desarrollo de una teoría de filtración coloidal provee herramientas que permiten caracterizar esta operación (Elimelech y O'Melia, 1990).

**Fundamentos de la teoría DLVO.**- La deposición involucra dos pasos esenciales: transporte y atrapamiento. El transporte de coloides suspendidos a una superficie estacionaria está dominado por la hidrodinámica del sistema, gravedad y difusión en diversos grados que son función del tamaño del coloide o partícula. Por otra parte el atrapamiento está controlado por fuerzas de interacción de rango microscópico entre la partícula y el colector. Entre estas interacciones destacan van der Waals, doble capa eléctrica (EDL) y repulsión de Born. (Elimelech, 1994).

Las interacciones van der Waals se originan por la alineación breve de dipolos moleculares resultando predominantemente en fuerzas atractivas que operan en un rango de aproximadamente 100 a 200 nanómetros de separación entre las superficies. La doble capa eléctrica se origina cuando las superficies tienen carga y se encuentran en un medio electrolítico (sales disueltas en agua) (Gregory, 1981).

La EDL se forma por una capa de iones de esta sal de carga opuesta a la superficie y una capa subsecuente más externa de iones de la misma carga de la superficie. Esta interacción resulta en fuerzas atractivas o repulsivas según las cargas de las superficies. Es fuertemente dependiente de la fuerza iónica del electrolito en el medio acuoso y opera en un rango más cercano relativo a van der Waals (decenas de nanómetros) (Lin y Wiesner, 2012).

Finalmente la repulsión de Born se origina cuando las superficies tienen una separación mínima (aprox. <1 nm) a la cual los orbitales electrónicos empiezan a solaparse, resultando en una fuerza de repulsión extremadamente fuerte y en un rango muy reducido. Este efecto se conoce también como pared dura (Ruckenstein y Prieve, 1976).

La suma de estas interacciones conforma la energía de interacción total de sistemas coloidales. Esta teoría fue propuesta y desarrollada por los autores Derjaguin-Landau y

Verwey-Oberbeek, por lo que se la conoce como la teoría DLVO. (Elimelech y O'Melia, 1990).

En condiciones favorables, cuando la carga de los coloides es opuesta a la carga del colector (medio atractivo), van der Waals y EDL son aditivas y aumentan la fuerza de atracción neta. Cuando la distancia de separación es menor que unos pocos nanómetros, Born es la interacción dominante y la fuerza neta cambia a alta repulsividad. Este cambio de atracción a repulsión define un punto de equilibrio de fuerza cero y energía mínima y alta estabilidad (mínimo primario). En condiciones no favorables, cuando la carga del colector es la misma que la carga de los coloides (medio repulsivo), van der Waals y EDL son opuestas haciendo que la fuerza neta sea predominantemente repulsiva o exista una barrera energética que no permite que las partículas lleguen a la superficie del colector. (Pazmiño, et al. 2014).

Adicionalmente, la teoría DLVO en condiciones no favorables, generalmente predice un mínimo energético secundario a distancias de separación de unos pocos a decenas de nanómetros. Esto se origina por la superposición de las interacciones de Van der Waals y EDL en donde la primera es ligeramente mayor que la segunda. Este mínimo secundario tiende a que en condiciones no favorables, en un rango de distancia de separación específico, los coloides se encuentren débilmente asociados a la superficie, moviéndose muy lentamente cerca de ella, pero sin llegar a ser capturados. Este mínimo secundario es responsable de extensos tiempos de residencia y una significativa liberación de coloides ante perturbaciones que cambien las interacciones DLVO (reducción de fuerza iónica). (Van Ness, K.; Rasmuson, A.; Ron, C.; Johnson, W.P, 2019).

La teoría DLVO funciona bien para predecir las interacciones entre dos superficies a escala microscópica. En el caso de la filtración, esta teoría predice muy bien los resultados de experimentos en los cuales las interacciones netas son atractivas (favorables). En contraste, cuando las interacciones netas predichas por DLVO son repulsivas (no favorables), se espera que la filtración no ocurra y los coloides no puedan ser capturados por el colector. (Pazmiño et al., 2014).

La información derivada de esta teoría sirvió como un componente clave para desarrollar la teoría de filtración coloidal (Yao, K; Habiban, T; O'Melia, C, 1971).

**Teoría clásica de filtración coloidal.**- La propuesta inicial de esta teoría contempla tres mecanismos de transporte de un coloide desde una suspensión fluida hasta la superficie de un colector. El primer mecanismo es la intercepción por arrastre hidrodinámico, donde la partícula a ser removida de una suspensión coloidal, sigue el patrón de flujo dictado por el movimiento del fluido alrededor del colector (se denomina colector a una partícula de lecho filtrante), y es atrapado en virtud de su propio tamaño. La segunda forma es la intercepción por sedimentación. En este caso, la partícula se dirige hacia al colector debido a la atracción gravitacional. Finalmente, el coloide puede ser atrapado gracias a la naturaleza browniana de partículas microscópicas en virtud de su difusión en trayectoria aleatoria. (Yao et al., 1971).

Sin embargo, la importante investigación de Yao et al. (1971), por sí sola no completa a detalle de la filtración en lecho poroso. Para una comprensión teórica más específica, es necesario tomar en cuenta al menos dos temas importantes (Elimelech y O'Melia, 1990):

- La selección de un sistema experimental que permita observar directamente los mecanismos de captura coloidal en acción a escala microscópica (escala de poro) con el fin de obtener datos que ayuden al desarrollo de la teoría de filtración coloidal.
- Desarrollar un modelo teórico adecuado que permita escalar desde la información obtenida a escala de poro hasta un nivel macroscópico, con el fin caracterizar la filtración en sistemas de ingeniería y de campo.

Por ello, experimentalmente, con el fin de poner a prueba la teoría, se desarrollaron sistemas donde el proceso de deposición puede ser directamente observado a través de un microscopio (Johnson, W.P., Pazmino, E., Ma, H. 2010).

Paralelamente, se han desarrollado modelos computacionales que simulan directamente estos sistemas y permiten inferir mejoras a la teoría de filtración coloidal clásica (Pazmiño et al., 2014). Finalmente, se han intentado distintas estrategias para escalar esta información a sistemas macroscópicos, pero aún no existe una teoría sólidamente establecida (Johnson, W.P.; Rasmuson A., Pazmino, E.; M. Hilpert. 2018).

**Eficiencia del colector  $\eta$ .** En las últimas 4 décadas, la teoría de la filtración coloidal (CFT) ha avanzado integrando diversos modelos de celda unitaria y con muy buenas predicciones a los experimentos realizados en condiciones favorables. Sin embargo, esta teoría todavía no logra integrar en su descripción teórica la deposición en la presencia de una barrera de energía repulsiva (condiciones desfavorables) y lograr una representación más realista de biocoloides como bacterias y virus. (Nelson y Ginn, 2011).

La celda unitaria es un modelo que representa un colector único (Figura 1, un solo grano de medio filtrante). El modelo de celda más utilizado es la esfera de Happel (Happel, 1958).

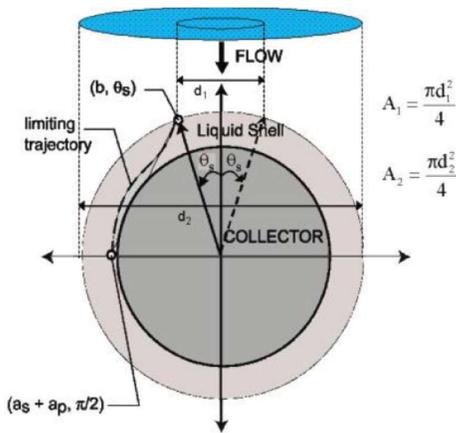


Figura 1. Modelo de la esfera de Happel tomado de Nelson y Ginn (2005).

En la figura 1 se muestra una esfera de Happel en la cual se representa un solo colector perfectamente esférico rodeado por una envoltura de fluido. El grosor de esta envoltura está directamente relacionado con la porosidad del sistema. El campo de velocidades de fluido dentro de esta envoltura es calculado analíticamente y se escala de manera directa con la velocidad superficial en un filtro (Happel, 1958).

La eficiencia del colector  $\eta$  se define como el número de partículas capturadas relativo al número de partículas inyectadas en una celda unitaria. En el caso de Happel (1958), las partículas se inyectan en el límite exterior de la envoltura de fluidos a favor de la velocidad superficial (hemisferio superior en la Figura 1) (Long y Hilpert, 2009).

Es de gran utilidad definir la región de inyección de coloides para la cual el transporte hacia la superficie del colector está garantizado; esta región está definida por la trayectoria límite de transporte. Para determinar esta trayectoria, se inyectan miles de coloides en todo el borde del hemisferio superior y se determinan las posiciones iniciales de las partículas capturadas. La región definida por estas posiciones iniciales, indica el radio de inyección límite dentro del cual se garantiza el transporte de los coloides hacia la superficie. De esta manera, no es necesario simular la inyección de coloides en toda la envoltura sino solo en el área definida por la trayectoria límite. En el caso de la esfera de Happel, esta área está definida por el radio limitante de inyección (Figura 2).

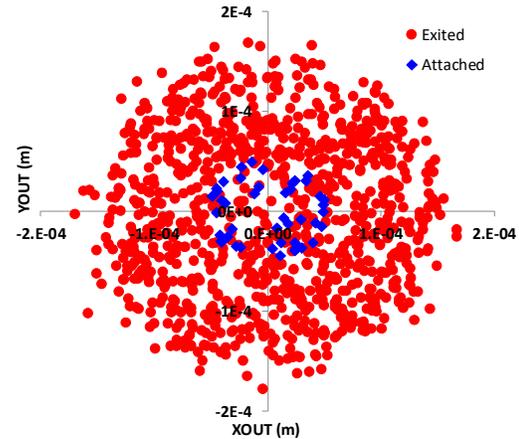


Figura 2. Descripción gráfica del radio limitante de inyección.

Las posiciones iniciales de partículas capturadas y de partículas que abandonan el sistema se representan por rombos azules y círculos rojos, respectivamente (gráfico tomado del software Parti Suite, módulo "TRAJ HAP").

Por otro lado, el coeficiente de adhesividad  $\alpha$  representa la probabilidad de que un coloide, una vez que impacta el colector, se quede adherido al mismo. Este coeficiente fue propuesto para representar la discrepancia entre  $\eta$  experimental en condiciones no favorables y el  $\eta$  en condiciones favorables ( $\eta_0$ ) que podía ser predicho por la CFT (Long y Hilpert, 2009). Al ser  $\alpha$  simplemente un factor de ajuste, no provee ninguna información de la captura en condiciones no favorables, y se utiliza simplemente como un indicador, donde  $(1-\alpha)$  es el grado de repulsividad del sistema. (Long and Hilpert, 2009). En consecuencia, la eficiencia del

colector será simplemente el producto de  $\alpha$  por  $\eta_0$ . (Ecuación 1).

### **Representación discreta de heterogeneidad nanométrica.-**

Con el fin de solventar la limitación de  $\alpha$  en la CFT, durante la última década se han desarrollado nuevas estrategias, destacándose la incorporación de heterogeneidades en la superficie del coloide y/o colector. CFT predice la captura coloidal nula en condiciones moderadamente desfavorables. Esto se debe a que la teoría se basa en aproximaciones de campo promedio que suponen que las características de las superficies (como los potenciales  $\zeta$ ) son homogéneas (Duffadar y Davis, 2008).

La evidencia experimental de captura coloidal en condiciones no favorables y estudios microscópicos de la superficie, indican que estas no son completamente lisas (heterogeneidad física) ni de composición completamente uniforme (heterogeneidad química). Esto indica que una característica heterogénea a nano o micro escala, como una micro-zona de carga opuesta o una aspereza en la superficie, sea responsable de la captura coloidal en presencia de barreras energéticas. (Pazmiño et al. 2014).

Estas zonas son denominadas “representaciones discretas de heterogeneidades a nanoescala (RDNH)”. Asumiendo la existencia de estas heterogeneidades y utilizando el cálculo de las trayectorias, mediante los balances de fuerzas detallados en la teoría clásica de filtración coloidal, se pueden simular modelos mecanísticos de captura de coloides en condiciones no favorables, que explican las observaciones experimentales. Esta nueva estrategia contrasta drásticamente con  $\alpha$  y permite inferir los mecanismos de captura en dichas condiciones. (Duffadar y Davis, 2008), (Ma, Pazmiño y Johnson, 2011).

Ma, Pedel, Fife y Johnson, (2009) incluyeron estas heterogeneidades en un modelo de celda unitaria para representar zonas de captura de coloides en un medio repulsivo; posteriormente Trauscht, Pazmiño y Johnson (2015) definieron un modelo específico de distribución de las heterogeneidades y lo contrastaron con datos experimentales, utilizando colectores de vidrio y microesferas de poliestireno modificadas, encontrando un buen ajuste con las observaciones.

### **Escalamiento basado en la teoría RDNH a sistemas de filtración macroscópicos.-**

La teoría RDNH ha sido utilizada en varios modelos (Duffadar y Davis, 2008; Ma et al 2011, Pazmiño et al 2014) y permite representar la captura de coloides en condiciones no favorables. En estos modelos se observaron largos tiempos de residencia de los coloides previo a su captura por heterodominios. En contraste, en condiciones favorables los tiempos de residencia son relativamente cortos. Esta discrepancia se debe a la asociación débil de los coloides con el colector cuando existe un mínimo secundario.

Analizando las distribuciones de tiempo en condiciones favorables y no favorables con RDNH se identifican distintas poblaciones de coloides. Estas poblaciones permiten obtener la fracción de coloides relativa a la población total que

experimentó un comportamiento diferente (Johnson et al., 2018). Esta fracción es análoga a  $\eta$  pero ocurre en regiones definidas en la celda unitaria (lejos de la superficie, en el mínimo secundario y en contacto con el colector). Estas fracciones son convertidas en constantes cinéticas que caracterizan el transporte de masa (coloides) entre estas regiones. Estas constantes forman parte de un modelo cinético desarrollado por Johnson et al. (2018) que preliminarmente ha sido capaz de predecir observaciones de filtración a escala macroscópica.

### **Importancia de una herramienta computacional para simulación de ensayos de captura de coloides utilizando la teoría RDNH.-**

El modelo clásico de filtración coloidal ha sido ampliamente utilizado en el diseño y predicción del grado de remoción de partículas para sistemas de ingeniería. Su capacidad predictiva está limitada a condiciones favorables de remoción, esto quiere decir, cuando existen fuerzas de atracción entre el coloide y la superficie del filtro (colector) (Pazmiño et al., 2014).

Sin embargo, dichas condiciones no son las más representativas y en la práctica la teoría clásica predice remoción nula cuando existe repulsión coloide-colector. Esta falta de acuerdo entre teoría y experimentos ha llevado a que en la última década se propongan mejoras como la inclusión de heterogeneidad en dichas superficies mediante una representación utilizando RDNH (Van Ness et al. 2019; Johnson et al. 2018, Rasmuson A.; VanNess, K; Ron, C; Johnson, W.P, 2019; Ron, C; VanNess, K; Rasmuson A.; Johnson, W.P. 2019;).

Los modelos desarrollados con estas mejoras han demostrado buenas capacidades predictivas y han provisto de valiosa información para inferir los mecanismos que gobiernan la filtración coloidal. No obstante, la complejidad inherente de esta teoría en su aplicación y su desarrollo, orientado para el uso de computadoras de alto desempeño ha limitado su aplicación como una herramienta predictiva y de investigación en la comunidad científica.

El objetivo de este estudio es proveer de una herramienta de software que mediante una interfaz visual, permita el aprendizaje accesible y ultimadamente la adopción de una nueva teoría de filtración coloidal.

El presente trabajo es una presentación del software a la comunidad académica. La construcción del software ha sido un trabajo desarrollado por la Escuela Politécnica Nacional (Quito, Ecuador) y por la Universidad de Utah (Utah, USA). El autor principal de este artículo ha contribuido mayoritariamente en el desarrollo del módulo “*Eta Correlations*”.

El software facilitará la comprensión de esta nueva teoría a través del cálculo de interacciones coloidales, determinación de eficiencias de colector único, simulación de trayectorias de coloides, y estimación del escalado de la filtración a sistemas macroscópicos naturales y de ingeniería.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL SOFTWARE PARTI-SUITE BASADO EN LA TEORÍA RDNH Y RESULTADOS DE SU UTILIZACIÓN

**Descripción del módulo para el cálculo de la eficiencia del colector ( $\eta$ ) "ETA CORRELATIONS".-** Este módulo construido en Matlab calcula la eficiencia del colector utilizando las ecuaciones de cinco autores que utilizaron concepciones diferentes para proponer los sistemas de deducción matemática. La arquitectura de este módulo se basa en que durante la filtración, las partículas de una suspensión coloidal son removidas de una corriente de alimentación debido a que los coloides son capturados en el seno de los colectores (filtros).

Debido a la compleja geometría de los filtros, modelos simples de celda unitaria se desarrollaron para explicar la dinámica de la filtración. Los modelos esquematizan un filtro granular representado por un colector simple en el cual se determina su eficiencia de remoción de partículas, llamado eficiencia de colector simple,  $\eta$ . Debido a las bajas velocidades de Darcy usadas durante el tratamiento de aguas al usar filtros de lecho poroso, se asumen flujos laminares, por tanto se puede afirmar que a través del filtro, está pasando un flujo de Stokes (Elimelech, 1994).

De esta forma, la eficiencia de un colector simple puede ser calculada como el producto de la eficiencia del colector, asumiendo interacciones favorables ( $\eta_0$ ) por la eficiencia de adhesión ( $\alpha$ ) (Long y Hilpert, 2009).

$$\eta = \alpha * \eta_0 \quad (1)$$

Dentro del paquete computacional Parti Suite desarrollado en el módulo para el cálculo de la eficiencia del colector "ETA CORRELATIONS" se encuentran los algoritmos para el cálculo de  $\eta$  basados en los cálculos que han desarrollado varios autores como se mencionó anteriormente. Esta sección permite hacer variaciones en los parámetros de entrada del aplicativo como son: el diámetro de partícula, el diámetro del colector, densidades del fluido y partícula, viscosidad del fluido y porosidad. Con esta información, el software entregará perfiles de disminución de concentración de coloides en el seno del líquido a medida que se incrementa la profundidad del filtro. Adicionalmente, graficará la variación de  $\eta$  en función de un rango específico perteneciente a un parámetro de entrada con el fin de observar la evolución de  $\eta$ .

Con el objetivo de comprender como este módulo, es necesario entender la visión de cada autor que asumieron para llegar a sus ecuaciones para el cálculo de  $\eta$ .

Para calcular la trayectoria de una partícula suspendida en la fase acuosa del medio poroso del modelo, Rajagopalan y Tien (1976) realizaron un balance de fuerzas y un balance de torques en la partícula suspendida. Las fuerzas y los torques incluidos en su análisis determinístico fueron: la gravedad, la fuerza London - Van der Waals, la fuerza advectiva generada en el campo de flujo de la esfera de Happel, las fuerzas de arrastre y los torques que resultan del efecto del retardo hidrodinámico. Usando este análisis de trayectoria, algunos cálculos de  $\eta$  fueron interpretados para el rango de valores de parámetros típicos de filtración en lecho profundo ( $0 < N_G <$

$10^{-1}$ ,  $10^{-4} < N_R < 10^{-1}$ , y  $10^{-8} < N_{LO} < 10^{-1}$ ; donde  $N_G$  es número de gravedad,  $N_R$  es número de Reynolds y  $N_{LO}$  es el número de London-Van del Waals). Rajagopalan y Tien (1976) entonces realizaron un análisis de regresión lineal logarítmica en sus resultados numéricos para obtener una expresión aproximada de forma cerrada para  $\eta$ .

Rajogapalan y Tien (1976) siguieron la metodología de Yao et al. (1971) para asignar una parte de la eficiencia del colector a cada tipo de atrapamiento según la teoría de filtración coloidal, es decir, una parte de la eficiencia del colector es asignada a la sedimentación por gravedad  $\eta_G$ , otro término aporta la eficiencia del colector por arrastre hidrodinámico  $\eta_I$  y finalmente un término para la eficiencia del colector para la difusión  $\eta_D$ .

$$\eta_0 = \eta_I + \eta_G + \eta_D \quad (2)$$

La diferencia de la ecuación de Rajagopalan y Tien (1976) con otros autores radica que al componente de  $\eta$  debido a la difusión sola, Rajogapalan y Tien (1976) la agregaron por separado (suponiendo que la difusión actúa independientemente de todas las otras fuerzas determinísticas). Para que el término de difusión sea consistente y venga de la misma definición de  $\eta$ , es necesario incorporar el término  $Y^2$  que es una expresión en función de la porosidad.  $Y^2 = (1-\epsilon)^{2/3}$ , donde  $\epsilon$  es la porosidad (Nelson y Ginn, 2005).

Entonces la expresión de Rajogapalan y Tien (1976) para el cálculo de  $\eta$  queda:

$$\eta_0 = \gamma^2 \left[ A_s N_{LO}^{1/8} N_R^{15/8} + 0.00338 A_s N_G^{1.2} N_R^{-0.4} + 4 A_s^{1/3} N_{PE}^{-2/3} \right] \quad (3)$$

Donde  $A_s$  es un parámetro dependiente de la porosidad que cuenta para los efectos de los colectores vecinos,  $N_{LO}$  es un número adimensional que describe la atracción de las fuerzas de London - Van der Waals,  $N_R$  es un número adimensional que describe el efecto del tamaño de partícula y del tamaño de los colectores,  $N_G$  es el número adimensional que describe el efecto de la sedimentación gravitacional y  $N_{PE}$  es el número adimensional que describe el efecto de la difusión browniana.

Long y Hilpert (2009), hicieron una aproximación al modelo de Lattice-Boltzman para formular su ecuación con ciertas condiciones de borde. Entre las condiciones de borde que asumieron está que la concentración de partículas en la superficie del colector es 0. La otra condición es que el diámetro de partícula de los coloides es mucho menor al diámetro de los colectores y finalmente que el coeficiente de adhesión  $\alpha$  es igual a 1, es decir, que todos los coloides que impactan al colector quedan atrapados. Para lograr esto, Long y Hilpert (2009) usaron una columna experimental a la que inyectaron una suspensión coloidal de concentración conocida, por un tiempo adecuado, hasta llegar a un estado cuasi-estacionario. Los coloides y colectores tenían cargas opuestas. Esto se cumplió usando una solución de alta fuerza iónica para reproducir condiciones favorables. La expresión que obtuvieron fue la siguiente:

$$\eta_0 = (15.56 \pm 0.21) \frac{(1-\epsilon)^3}{\epsilon^3} N_{PE}^{-0.65 \pm 0.023} N_R^{0.19 \pm 0.03} + 0.55 A_s N_R^{1.675} N_A^{0.125} + 0.22 N_R^{-0.24} N_G^{1.11} N_{vdw}^{0.053} \quad (4)$$

Donde  $N_A$  es el número adimensional de atracción que representa la influencia combinada de las fuerzas de atracción de Van der Waals y de la velocidad del fluido en la velocidad de sedimentación de la partícula por intercepción, y  $N_{vdw}$  es el número adimensional de Van der Waals derivado de la interacción de la energía de Van der Waals y la energía térmica de la partícula, (Tufenkji y Elimelech, 2004). El resto de números adimensionales, fueron detallados en la correlación de Rajogapalan y Tien (1976) descrito anteriormente.

La correlación de Long y Hilpert (2009), ha demostrado mayor concordancia con datos experimentales que la correlación de Rajogapalan y Tien (1976) especialmente en diámetros de partícula para coloides menores a 1 micra.

Tufenkji y Elimelech (2004) asumieron otra estrategia para poder hallar una correlación para  $\eta_0$ . Para hallar el coeficiente de difusión,  $\eta_D$  "desactivaron" los otros componentes que aportan a la eficiencia del colector, como son la gravedad y la intercepción. Para desactivar la gravedad, igualaron la densidad del fluido con la densidad de la partícula y generaron las regresiones lineales para hallar los exponentes y coeficientes de los tres números adimensionales más importantes que intervienen en la difusión  $N_{PE}$ ,  $N_R$ , y  $N_{vdw}$ . De la misma forma para hallar los componentes  $\eta_I$  y  $\eta_G$  utilizaron artificios y asunciones físicas para desactivar los otros mecanismos y hallar las expresiones, luego de hacer las regresiones logarítmicas de los números adimensionales que intervienen en cada mecanismo.

La expresión final hallada por Tufenkji y Elimelech (2004) se muestra a continuación:

$$\eta_0 = 2.4 A_s^{1/3} N_R^{-0.081} N_{PE}^{-0.715} N_{vdw}^{0.052} + 0.55 A_s N_R^{1.675} N_A^{0.125} + 0.22 N_R^{-0.24} N_G^{1.11} N_{vdw}^{0.053} \quad (5)$$

Ma et al. (2009) hallaron una expresión para la eficiencia del colector basado en la geometría de hemisferios en celda. Si bien es cierto la geometría de Happel, usada por la mayoría de autores, es capaz de representar varias porosidades, el flujo y el transporte de partículas en ausencia de barreras energéticas, no puede representar de manera efectiva las interacciones grano a grano, ni tampoco es posible generar un modelo en que varias esferas de Happel puedan apilarse para representar dichas interacciones.

Por ello, Ma et al. (2009), generaron su expresión para el cálculo de  $\eta_0$  basados en una aproximación lagrangiana donde se hace un balance de fuerzas que incluyen: la fuerza de gravedad, de arrastre hidrodinámico, de empuje, electrostática, Van der Waals y browniana. La falta de una solución cerrada para el campo de flujo en la geometría de hemisferios en celda, hizo necesario el uso de herramientas computacionales avanzadas para dinámica de fluidos.

La expresión final de Ma et al. (2009) contempla las interacciones grano a grano, que son muy comunes en el campo de la filtración de aguas residuales por el tipo de filtros que se utilizan. El flujo es dirigido de forma perpendicular a la

línea que conecta los centros de dos hemisferios, lo que es común también en los filtros de lecho profundo. La expresión final de Ma et al. (2009), se muestra a continuación.

$$\eta_0 = \gamma^2 \left[ 2.3 A_s^{1/3} N_{PE}^{-0.65} N_R^{-0.08} N_A^{0.052} + 0.55 A_s N_A^{0.15} N_R^{1.8} + 0.2 N_R^{-0.10} N_G^{1.1} N_{PE}^{0.053} N_A^{0.053} \right] \quad (6)$$

Las velocidades de deposición derivadas de la última ecuación detallada arriba, en las simulaciones matemáticas, tuvieron concordancia con las velocidades de deposición experimentales observadas en columnas en condiciones equivalentes. Lo cual valida el modelo utilizado como expresión alternativa para el cálculo de  $\eta_0$ .

Finalmente, Nelson y Ginn (2011), por otro lado utilizaron la expresión de Rajogapalan y Tien (1976) para generar 3750 valores de  $\eta_0$  para un amplio rango de parámetros de entrada como son: el radio de partícula, radio del colector, velocidad del fluido, viscosidad del fluido, densidad del fluido, densidad de la partícula, constante de Hamaker, temperatura y porosidad. Cada simulación contenía un suficiente número de trayectorias para obtener las soluciones aproximadas de la ecuación. Con estos datos, los autores realizaron convergencias no lineales por métodos numéricos de cada trayectoria envuelta en las 3750 simulaciones con el fin de obtener una nueva convergencia que agrupe todas las trayectorias simuladas, generando la siguiente expresión:

$$\eta_0 = \gamma^2 \left[ 2.4 A_s^{1/3} \left( \frac{N_{PE}}{N_{PE+16}} \right)^{0.75} N_{PE}^{-0.68} N_{LO}^{0.015} N_G^{0.8} + A_s N_{LO}^{1/8} N_R^{15/8} + 0.7 \left( \frac{N_G}{N_G+0.9} \right) N_R^{-0.05} N_G^{1.1} \right] \quad (7)$$

Todas estas expresiones de los cinco autores señalados, fueron usadas para el desarrollo del aplicativo Parti Suite para el cálculo de  $\eta$  (Figura 3).

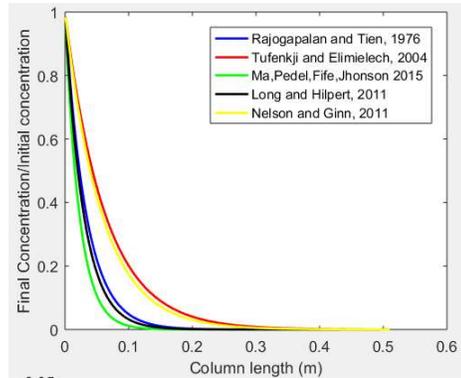


Figura 3. Perfiles de remoción de partículas respecto a la longitud de la columna de filtración para los cinco autores considerados en el desarrollo del código.

El código abarca el rango de los parámetros de entrada que han utilizado los autores donde han probado sus correlaciones con el fin de que el usuario observe como trabaja cada correlación. El aplicativo grafica la relación de remoción de partículas ( $C/C_0$ ) respecto a la longitud del filtro ( $L$ ) como se observa en la Figura 3.

Una de las ventajas del código desarrollado y que no está disponible en las publicaciones consideradas, es que es posible generar una evolución del valor de  $\eta$  respecto a un rango específico de cualquier parámetro de entrada como se muestra en la Figura 4, donde se representa el comportamiento de  $\eta$  en función del rango de tamaños de partícula entre 0.2 micras y 3 micras.

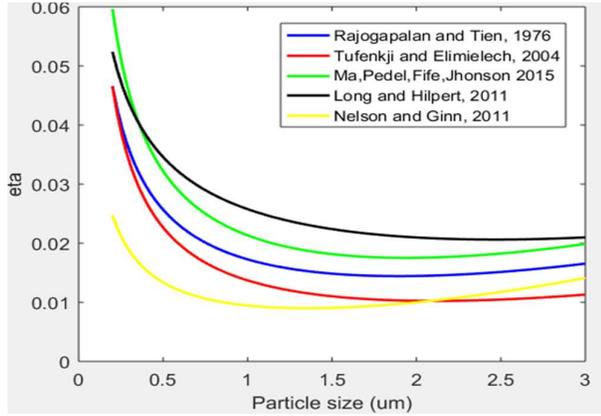


Figura 4. Perfil de la eficiencia del colector  $\eta$  respecto al cambio de tamaño de partícula.

**Descripción del módulo "xDLVO".**- El objetivo del módulo "xDLVO" desarrollado en Matlab del paquete Parti Suite es describir y calcular las fuerzas y energías libres respecto a la distancia de separación implicadas en el sistema coloide-colector. El aplicativo computacional se basa en las expresiones detalladas a continuación:

La fuerza  $F(H)$  que interactúa entre 2 partículas que tienen una separación  $H$ , puede ser relacionada a la energía libre de dos placas  $\Delta G(H)$  por unidad de área mediante la aproximación de Derjaguin (Russel, W., Saville, D., y Schowalter, W., 1989).

$$F(H) = 2\pi R_{eff} \Delta G(H) \quad (8)$$

Donde  $R_{eff}$  es el radio efectivo dado por

$$R_{eff} = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \quad (9)$$

Donde  $a_1$  y  $a_2$  son los radios de las partículas involucradas. Esta aproximación es buena cuando el tamaño de las partículas es mayor en comparación con el rango de las fuerzas involucradas, que normalmente es el caso en la mayoría de los sistemas coloidales.

Cuando la fuerza entre dos partículas es conocida, uno puede calcular la energía libre ( $\Delta G$ ) de interacción usando la integración de la fuerza respecto a la distancia de la siguiente forma:

$$\Delta G(H) = \int_h^\infty F(H') dH' \quad (10)$$

La teoría DLVO asume que la energía libre por unidad de área puede ser aproximada a dos contribuciones aditivas que son la energía de Van der Waals ( $\Delta G_{vdw}$ ) y la energía de la doble capa eléctrica ( $\Delta G_{EDL}$ ), como se ha explicado anteriormente, de la siguiente forma:

$$\Delta G(H) = \Delta G_{vdw}(H) + \Delta G_{EDL}(H) \quad (11)$$

Las fuerzas de Van der Waals están siempre presentes y son el resultado de la rotación y fluctuación de los dipolos de los átomos y de las moléculas. En el componente xDLVO del paquete Parti Suite se ha tomado la expresión de Gregory (1981).

$$\Delta G_{vdw}(H) = \frac{A * R_{eff}}{6H} \left[ 1 - \frac{5.32 * H}{\lambda_{vdw}} * \ln \left( 1 + \frac{\lambda_{vdw}}{5.32 * H} \right) \right] \quad (12)$$

Donde  $\lambda_{vdw}$  es la longitud de onda característica de Van der Waals y  $A$  es la constante de Hamaker que define su fuerza.

En muchas de las situaciones la constante de Hamaker es positiva, haciendo que la fuerza de Van der Waals sea atractiva. Valores típicos para  $A$  están entre  $10^{-19}$  y  $10^{-21}$  J. Estos valores decrecen un poco si se incrementa la fuerza iónica o aumenta la concentración de electrolitos en el medio acuoso. Esta relación funciona muy bien para superficies lisas y a pequeñas separaciones. La rugosidad de las partículas hace decrecer el efecto de Van der Waals, y su magnitud decae drásticamente cuando las distancias de separación se incrementan.

Las interacciones de la doble capa eléctrica son importantes para sustratos cargados, especialmente a bajas concentraciones de electrolitos o sal en el medio. La expresión de Lin y Weisner (2012) usando funciones hiperbólicas, es más efectiva para las cargas y distancias que se manejan en el sistema coloide-colector tradicionales, es la siguiente:

$$\Delta G_{EDL}(H) = 64\pi\epsilon R_{eff} \left( \frac{k_B T}{ze} \right)^2 \tanh \left( \frac{ze\zeta_1}{4k_B T} \right) \tanh \left( \frac{ze\zeta_2}{4k_B T} \right) e^{-\kappa H} \quad (13)$$

Donde  $\epsilon$  es la permitividad del agua,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del medio,  $z$  es la valencia del electrolito,  $e$  es la carga elemental del electrón,  $\zeta_1$  es el potencial  $z$  del colector,  $\zeta_2$  es el potencial  $z$  del coloide y  $\kappa$  es la longitud de Debye inversa.

Además de las interacciones más relevantes que se han detallado (Van der Waals y doble capa eléctrica), el componente xDLVO de Parti Suite considera otras aportaciones de energía presentes en la filtración coloidal que impactan en el cálculo de las fuerzas y energías libres inherentes a las interacciones coloide-colector. Estas energías, consideradas adicionalmente en el paquete informático, son las energías ácido-base de Lewis, la energía de Born y la energía estérica de hidratación repulsiva.

Las moléculas de cadena (bacterias, virus, ADN, ARN, nanopartículas) que están unidas en algún punto a una superficie y que cuelgan en el solvente, son térmicamente móviles. Al acercarse a otra superficie, la entropía de confinamiento de estas cadenas colgantes da como resultado una fuerza entrópica repulsiva que ocurre por superposición de moléculas de polímero (o bacteria, o resto de ADN), la cual se conoce como fuerza "estérica" o repulsión de "superposición" pues el espacio que ocupan estas macromoléculas y las cargas que generan hacen difícil que se acerquen a otras superficies. (Butt, H; Capella, B; Kappl, M., 2005).

La cuantificación de esta fuerza tomada en cuenta en el aplicativo xDLVO de Parti Suite se calcula con el expresión de Butt et al. (2005) que indica:

$$\Delta G_{Ste} = \gamma_0^{Ste} \exp\left(-\frac{H}{\lambda_{Ste}}\right) (\pi a_{ste}^2) \quad (14)$$

Donde  $\Delta G_{Ste}$  es la energía de separación mínima  $\lambda_{Ste}$  es la longitud de decaimiento estérico de deshidratación y  $a_{ste}$  es el radio de hidratación de contacto estérico. Todas estas variables están definidas en Butt et al. (2005) donde se detalla que fueron medidas e inferidas con un microscopio de fuerza atómica (AFM).

Las interacciones ácido-base de Lewis, en el marco de la teoría DLVO, representan todas las interacciones que involucran un donador de electrones y un aceptor de electrones, generando solo una energía libre característica y una forma de descomposición o decaimiento. Este decaimiento es exponencial, caracterizado frecuentemente por una longitud de decaimiento de Lewis ( $\lambda_{AB}$ ). Este tipo de interacción abarca las energías libres de los puentes de hidrógeno, así como la energía necesaria para eliminar capas adsorbidas de moléculas de una superficie (energía de hidratación). (Wood y Rehmann, 2014). Las expresiones base para la interacción ácido-base utilizada en Parti Suite se detallan a continuación:

$$\Delta G_{AB}(H) = (\text{Correction}) * \pi R_{eff} \lambda_{AB} \gamma_0^{AB} \exp\left(-\frac{H-h_0}{\lambda_{AB}}\right) \quad (15)$$

$$(\text{Correction}) = \left[1 - \frac{\lambda_{AB}}{R_{eff}} + \left(1 + \frac{\lambda_{AB}}{R_{eff}}\right) e^{-2R_{eff}/\lambda_{AB}}\right]$$

Donde  $\gamma_0^{AB}$  es la energía a separación mínima y  $h_0$  es la distancia de separación mínima

Finalmente, en el aplicativo está considerada la energía libre de Born que es una interacción molecular de corto alcance, resultante de la superposición de orbitales de electrones. Para estimar la repulsión de Born entre una esfera y una placa, los autores Ruckenstein y Prive (1976), asumieron que estas interacciones moleculares también podrían superponerse linealmente, para obtener la siguiente expresión.

$$\Delta G_{Born}(H) = \frac{A * \sigma_c^6}{7560} \left[ \frac{6a_1 - H}{H^7} + \frac{8a_1 + H}{(2a_1 + H)^7} \right] \quad (16)$$

Donde  $\sigma_c$  es el diámetro de colisión de Born,  $a_1$  es el diámetro del coloide,  $A$  es la constante de Hamaker y  $H$  la distancia de separación entre coloide y colector.

El aplicativo es interactivo. Mediante una barra de scroll bar, es posible ir variando algunos datos de entrada como los radios del coloide y colector. En el aplicativo, se observa de forma dinámica, cómo van variando las fuerzas y las energías de cada aportación hasta generar el perfil de energía total (Figura 5) donde se puede apreciar el mínimo primario y el mínimo secundario. El mínimo primario significa que el coloide ha sido capturado y es necesaria una gran cantidad de energía para cambiar su estado de atrapamiento. El mínimo secundario es un estado donde el coloide no está en contacto con el colector sino a una distancia donde es difícil que sea arrastrado y salga del sistema. Sin embargo, la energía para abandonar el estado de cuasi atrapamiento en el mínimo secundario, es mucho menor que la energía requerida en el mínimo primario para que

el coloide abandone la superficie del colector. Por ello, es posible que los coloides inmovilizados en el mínimo secundario, abandonen la zona de influencia del colector, al producirse un cambio repentino de flujo como una inundación o una variación de la concentración de electrolitos (Ron et al., 2019).

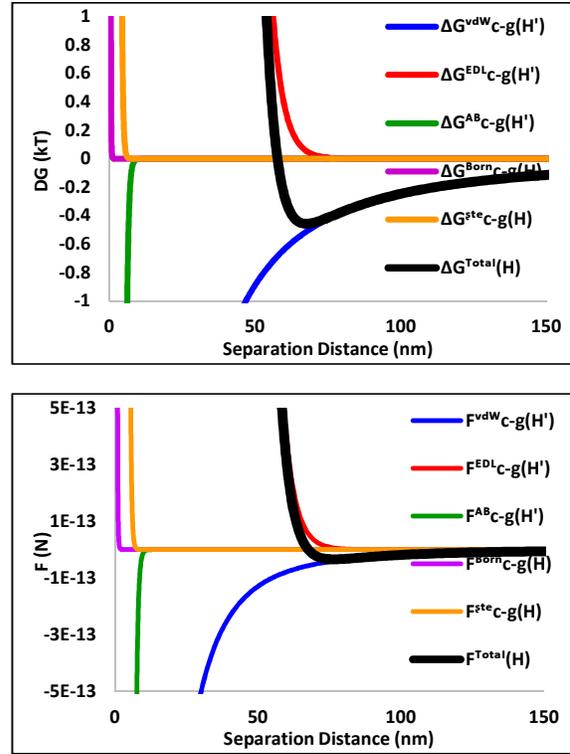


Figura 5. Perfiles energía y fuerza y en función de la distancia de separación entre coloide y colector para las condiciones citadas en el ANEXO 11.

Luego de introducir los datos de entrada al software según la aplicación del estudio, como el radio del coloide, radio del colector, temperatura, fuerza iónica, potenciales  $z$ , permitividad del agua, longitud de decaimiento de Lewis, distancia de separación mínima, valencia del electrolito, diámetro de colisión de Born y constantes físicas, el software muestra los perfiles de energía libre de Gibbs y Fuerza (Figura 5).

**Descripción del módulo de simulación de trayectorias de coloides y captura en el modelo de esfera en celda de Happel "TRAJ HAP".-** El software Parti Suite presenta un aplicativo desarrollado bajo la arquitectura de Matlab que describe las trayectorias de los coloides en el modelo de esfera en celda de Happel y de forma interactiva muestra como una parte de ellos son capturados por el colector (esfera) y otros abandonan el sistema sin ser atrapados.

El desarrollo del aplicativo está basado en la teoría RDNH. Pazmino et al. (2014) presentó un estudio demostrando cómo en presencia de barreras energéticas, es posible la captura de coloides en colectores de vidrio de forma experimental, utilizando una variedad de tamaños de partícula, con diferentes fuerzas iónicas y velocidades. Los datos experimentales luego fueron comparados con un modelo que utilizaba trayectorias lagrangianas para simular la captura de

coloides en dicho sistema. Existieron concordancias entre teoría y experimentos al explicar las capturas con la teoría RDNH.

El aplicativo proporciona simulaciones mecánicas de trayectorias lagrangianas utilizando balances de fuerzas y balances de torque completos en cada partícula simulada siguiendo los lineamientos descritos en Pazmino et al (2014) y Trauscht et al. (2014). Las partículas siguen trayectorias respetando las líneas de flujo generadas por la geometría de colector de la esfera de Happel (Figura 6).

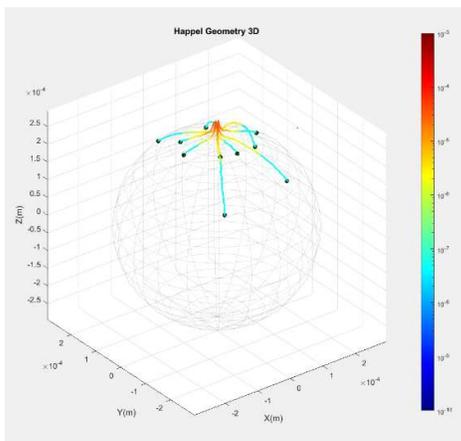


Figura 6. Modelo del colector "esfera en celda de Happel" utilizado para simular capturas de coloides en el aplicativo Parti Suite

El código puede ser ejecutado en modo "contacto" o en modo "perfecto hundimiento". El modo contacto toma en cuenta las fuerzas estéricas, las fuerzas ácido-base de Lewis y las fuerzas de Born, explicadas en el componente xDLVO. La mecánica de contacto define una distancia de separación dentro de la cual estas fuerzas combinadas cercanas a la superficie, son extremadamente fuertes. Las distancias de contacto menores, en el rango cercano a 1 nm hasta 7 nm, dependen de la fuerza estérica y la fuerza ácido-base de Lewis. La difusión no es tomada en cuenta en los balances de torque y de fuerza cuando se aplica la mecánica de contacto explicada.

Por otro lado, en el modo perfecto hundimiento, el colector atrapa al coloide una vez que este alcanza una distancia de separación definida como contacto y que es superior a la definida en el modo 'contacto'.

Es posible también realizar simulaciones de liberación de partículas en el código de trayectorias, especificando el modo de perturbación en la interfaz del código.

Estos códigos de trayectoria permiten mejorar la eficiencia numérica para no sacrificar tiempo innecesario de simulación, al reconocer y diferenciar la captura práctica del coloide, de los coloides con movimiento lento en contacto con la superficie del colector como se muestra en la Figura 7, es decir, el software reconoce una captura en el mínimo secundario (movimiento lento y alto tiempo de retención) evitando etiquetarla como "no capturada" (usando los botones DFACTC, factor de desplazamiento de contacto y DFACTNS factor de desplazamiento cerca de la superficie).

Estas funciones son usadas para determinar si el desplazamiento de la partícula sobre un tiempo específico es menor que un factor esperado para desplazamiento debido a la difusión, por tanto deben ser calibradas adecuadamente. Estas funciones solo se aplican cuando la distancia de separación es menor a 200 nm y cuando la partícula está en la superficie, dependiendo si el código está siendo ejecutado como "contacto" o como "perfecto hundimiento".

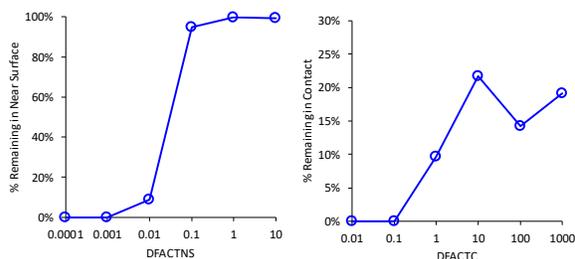


Figura 7.- Porcentaje de partículas que quedan cerca de la superficie (perfecto hundimiento) o en contacto.

Estos parámetros deben ser calibrados adecuadamente con el fin de evitar etiquetar a una partícula como no capturada cuando en realidad por su velocidad y distancia del colector ya puede considerarse como capturada como se detalla en la Figura 8.

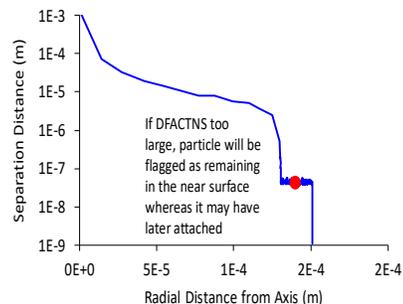


Figura 8.- Se muestra el resultado de la trayectoria de una partícula como no capturada cerca de la superficie cuando en realidad puede considerarse como capturada si el valor de DFACTNS está erróneamente calibrado (parámetro sobreestimado).

Durante las simulaciones es necesario calibrar el radio de inyección, porque detrás de un radio límite especificado, las partículas no tienen opción de impactar la superficie del colector. Con el fin de ahorrar tiempo de simulación, las partículas deben ser inyectadas sobre un radio RLIM especificado en la ficha de trayectoria de flujo. Este parámetro RLIM debe ser calibrado en un radio mayor al radio límite donde no hay probabilidades de impacto. Este parámetro es función del tamaño de partícula, radio del colector y velocidad del fluido. Por ejemplo, pequeñas partículas son mayormente influenciadas por la difusión que permite abandonar las líneas de flujo para impactar con el colector. RLIM debe ser primeramente probado en ausencia de barreras energéticas (alimentando potenciales z opuestos para coloide y colector) y generar el gráfico de posiciones iniciales x e y de las poblaciones de partículas capturadas y excitadas para visualizar el radio límite como se observa en la Figura 2.

La ventaja de este paquete informático es que es posible calibrar los parámetros de entrada con los parámetros usados en diversos experimentos, para construir modelos que generen resultados comparables a los resultados experimentales y de esta forma entender de mejor forma la cinética de la filtración en presencia de barreras energéticas.

**Módulo de Escalamiento de Parti-Suite, descripción de parámetros y resultados del software "Upscale Continuum".**- El código de este módulo construido en Matlab, permite inferir constantes cinéticas de filtración en una celda unitaria a partir de los tiempos de residencia de los coloides en el sistema. Posteriormente, estas constantes pueden ser utilizadas para el escalamiento de la filtración en modelos macroscópicos que permitan entender la filtración coloidal en presencia de barreras energéticas para sistemas de filtración usados en la industria.

La captura de coloides en condiciones desfavorables produce perfiles de coloides retenidos que difieren del perfil predicho por la CFT bajo condiciones de estado estacionario (Johnson et al., 2018). La predicción de estas diferencias en los perfiles de retención, requiere la predicción de la captura de coloides en condiciones desfavorables. Esto se puede lograr mediante la inclusión de heterogeneidades a escala de poro en la superficie del colector (Ron et al., 2019). Recientemente se describió un método para utilizar simulaciones de trayectoria a escala de poro para identificar poblaciones de fijación rápida y de fijación lenta, y se desarrolló un algoritmo para escalar los tiempos de residencia antes de la captura y de esa forma obtener coeficientes de velocidad de escala continua para la captura y para la permanencia de los coloides en dominio del fluido que se encuentra cerca de la superficie del colector (Johnson et al., 2018).

En condiciones favorables, el aumento de escala de poro a escala continua se realiza para producir coeficientes de velocidad con el fin de utilizarlos en simulaciones de escala continua. Esto se produce calculando eficiencias que se determinan a través de simulaciones de trayectoria a escala de poro. En condiciones favorables (que carecen de una barrera repulsiva), la eficiencia relevante es la eficiencia del colector ( $\eta$ ) (número de coloides capturados / número de coloides introducidos). El aumento de escala se describe en Johnson y Hilpert (2013) de la siguiente forma:

$$k_f = -\left(\frac{N_c}{L} v\right) \ln(1 - \eta) \quad (17)$$

Nótese que el primer término de la ecuación es el inverso del tiempo de residencia característico, que viene dado por producto del número de colectores por unidad de longitud ( $N_c / L$ ) y una velocidad característica ( $v$ ), que es la velocidad promedio del agua en los poros. El segundo término es una probabilidad determinada por la eficiencia del colector. El aumento de escala por lo tanto produce un coeficiente de tasa ( $1 / t$ ) que refleja la relación de una probabilidad a un tiempo de residencia característico (Johnson et al., 2018). En un colector de esfera en celda de Happel, con diámetro de  $d_c$  y contenido de agua volumétrico,  $\theta$ ,  $N_c / L$  es (Nelson y Ginn, 2011):

$$N_c/L = \frac{(1-\theta)^{1/3}}{2d_c} \quad (18)$$

Bajo condiciones desfavorables, en las que existe una barrera repulsiva para la captura, los coloides se trasladan a través del grano del colector, en el dominio de fluido cercano a la superficie, en la zona de influencia del mínimo secundario, ya que la repulsión desde la superficie impide su fijación, excepto donde existen zonas de atracción a nanoescala (heterodominios) (Pazmino et al., 2014 ; Ron et al., 2019). Las eficiencias relevantes a escala de poro en condiciones desfavorables son (Johnson et al., 2018):

- a) Eficiencia de captura rápida ( $\alpha_1$ ), que es la fracción de todos los coloides que ingresan cerca de la superficie y que son capturados rápidamente generando tiempos de residencia enmarcados dentro de un rango de tiempos perteneciente a condiciones favorables.
- b) Eficiencia de captura lenta ( $\alpha_2$ ), que es la fracción de todos los coloides que ingresan cerca de la superficie y luego son capturados después de un tiempo de residencia enmarcado fuera del rango de tiempos que ocurre en condiciones favorables.
- c) Eficiencia RFSZ ( $\alpha_{RFSZ}$ ), que es la fracción de todos los coloides que se quedan en la zona de influencia del mínimo secundario con altísimos tiempos de retención.
- d) Algunos coloides que ingresan cerca de la superficie volverán al seno del líquido ( $\alpha_{reentrain}$ ) luego de abandonar la zona de influencia del mínimo secundario, de modo que todas las eficiencias de la escala de poros anteriores totalicen la unidad:

$$1 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_{RFSZ} + \alpha_{reentrain} \quad (25)$$

Debido a que el colector de esfera en celda de Happel no es físico, no representa contactos de grano a grano y no puede representar la eficiencia de la transferencia de coloides cercanos a la superficie en el grano RFSZ a un grano aguas abajo, se requiere la formulación de una eficiencia adicional:

- e) Eficiencia de transferencia de grano a grano ( $\alpha_{trans}$ ), que es la fracción de coloides RFSZ que se transfieren a la superficie cercana de un grano aguas abajo en lugar de expulsar al fluido bulk al llegar al RFSZ.

**Operación del módulo de escalamiento continuo.**- El módulo de escalamiento continuo utiliza tiempos de residencia a escala de poro usando las trayectorias coloidales del colector de esfera en celda de Happel para producir coeficientes de velocidad para la simulación de escala continua. Las expresiones que relacionan los coeficientes de velocidad con los tiempos de residencia de la escala de poro se proporcionan en Johnson et al. (2018).

El módulo de escalamiento continuo, es la implementación numérica de una hipótesis permanente expresada en Johnson et al. (2018), que es que una población de coloides idénticos produce subpoblaciones de fijación rápida y fijación lenta que parecen estar relacionadas con sus ubicaciones coloidales iniciales en el campo de flujo, algunas de las cuales producen una fijación rápida. Estas ubicaciones iniciales de fijación rápida no se reponen durante el transporte de poro a poro, pues son heterodominios ocupados, dando como resultado una efectiva subpoblación separada y de rápida captura. La población restante está sujeta a una fijación lenta que puede simularse implícita o explícitamente para representar el

dominio de fluido cercano a la superficie del colector que es influenciado por la pseudo-captura en el mínimo secundario.

El módulo de escalamiento utiliza coeficientes de velocidad calculados a partir de simulaciones de trayectoria del módulo "TRAJ HAP". Para calcular los coeficientes de velocidad basados en simulaciones de trayectoria a escala de poro, el código lee los archivos de salida de las simulaciones de trayectoria de la esfera en celda de Happel, para calcular los tiempos de residencia, los perfiles de elución respecto al tiempo e historiales de captura respecto a las coordenadas de entrada de la suspensión coloidal (Figura 9).

Los códigos de trayectoria a escala de poro desarrollados, discriminan entre los coloides retenidos en la zona de estancamiento influenciados por el mínimo secundario, frente a los retenidos en la superficie.

En un medio poroso real, los coloides influenciados en el mínimo secundario pueden ser: a) trasladados directamente a la superficie cercana de un grano siguiendo el gradiente del flujo en concordancia con  $\alpha_{TRANS}$ ; o b) expulsado al fluido ( $1-\alpha_{trans}$ ).

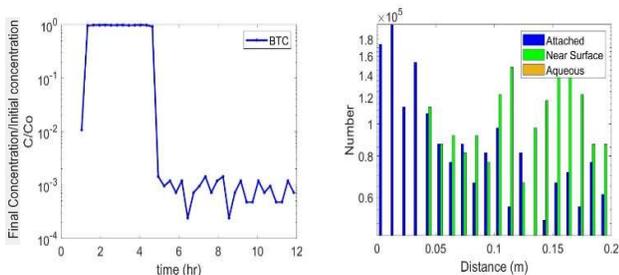


Figura 9: Perfiles de avance de elución respecto al tiempo e historiales de captura respecto a las coordenadas de entrada de la suspensión coloidal para colectores de vidrio.

**Ejemplos de resultado.-** En la Figura 9 se proporcionan los historiales de concentración de elución y perfiles de coloides retenidos durante las simulaciones. Se producen perfiles correspondientes a los observados experimentalmente (es decir, para colectores vidrio y perlas modificadas de carbonolátex, CML) (Johnson et al., 2018).

Se observa que existen 2 poblaciones de coloides: las representadas en el histograma de azul que es la población que fue capturada rápidamente y las de verde que tienen tiempos de retención extensos influenciados por la zona del mínimo secundario. Con estos tiempos se calculan los coeficientes de velocidad de acuerdo a la Ecuación 17, con el fin de tener las constantes que se utilizarán para el escalamiento a sistemas macroscópicos.

### 3. CONCLUSIONES

- La teoría RDNH a lo largo de varios trabajos en la literatura científica (Van Ness et al., 2019; Rasmuson et al. 2017.; Ron et al 2019.; Johnson et al 2018), ha demostrado que puede predecir resultados acordes a los datos experimentales, mucho mejor que la teoría clásica

de filtración coloidal. La internalización y el uso de la teoría RDNH en el software Parti-Suite proporciona una herramienta computacional poderosa, que permite aplicar los datos de entrada de modelos experimentales reales en simulaciones. Es de fácil uso a fin de comparar resultados experimentales con resultados simulados con el objetivo de mejorar el entendimiento de los mecanismos que gobiernan la filtración coloidal y predecirla en otras condiciones.

- La sección de cálculo de trayectorias y captura de coloides en la esfera en celda de Happel ha sido probada con los datos experimentales de Johnson et al. (2018), demostrando que la teoría de filtración coloidal y sobre todo la incorporación de la teoría RDNH permiten capturar los fenómenos reales de transporte de coloides en lechos porosos.
- Todos los componentes del paquete Parti Suite, han sido desarrollados para orientar a la comunidad científica en adoptar la teoría RDNH como herramienta para emplear su capacidad predictiva en diversas condiciones experimentales y lograr conjuntamente un mejor entendimiento de la filtración coloidal en condiciones no favorables cuando existen barreras energéticas.

### REFERENCIAS

- Adamczyk, Z. Czameckr, J. Dabros, T. and van de Ven, T G M. (1983) Particle transfer to solid surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 19, 183-252. doi: 10.1016/0001-8686(83)80001-3
- Auld, H. MacIver, D. y Klaassen J. (2004). Heavy rainfall and waterborne disease outbreaks: the Walkerton example, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 67, 20-22, 1879-1887. doi: 10.1080/15287390490493475.
- Butt, H; Capella, B; Kappl, M. (2005). Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 59, 1-6, 1-152. doi: 10.1016/j.surfrep.2005.08.003.
- Duffadar, R. Davis, J. (2008); Dynamic adhesion behavior of micrometer-scale particles flowing over patchy surfaces with nanoscale electrostatic heterogeneity. *Journal for colloid and Interface Science*, 326, 1, 18-27. doi: 10.1016/j.jcis.2008.07.004
- Elimelech, M. (1991), Kinetics of capture of colloidal particles in packedbeds under attractive double-layer interactions, *Journal of Colloid and Interface Science.*, 146, 337-352. doi: 10.1016/0021-9797(91)90199-1.
- Elimelech, M. (1994), Particle deposition on ideal collectors from dilute flowing suspensions: Mathematical formulations, numerical solution, and simulations, *Separations Technology*, 4, 186-212. doi: 10.1016/0956-9618(94)80024-3.
- Elimelech, M., and O'Melia C. R (1990), Effect of particle-size on collision efficiency in the deposition of Brownian particles with electrostatic energy barriers, *Langmuir*, 6, 1153-1163. doi: 10.1021/la00096a023.

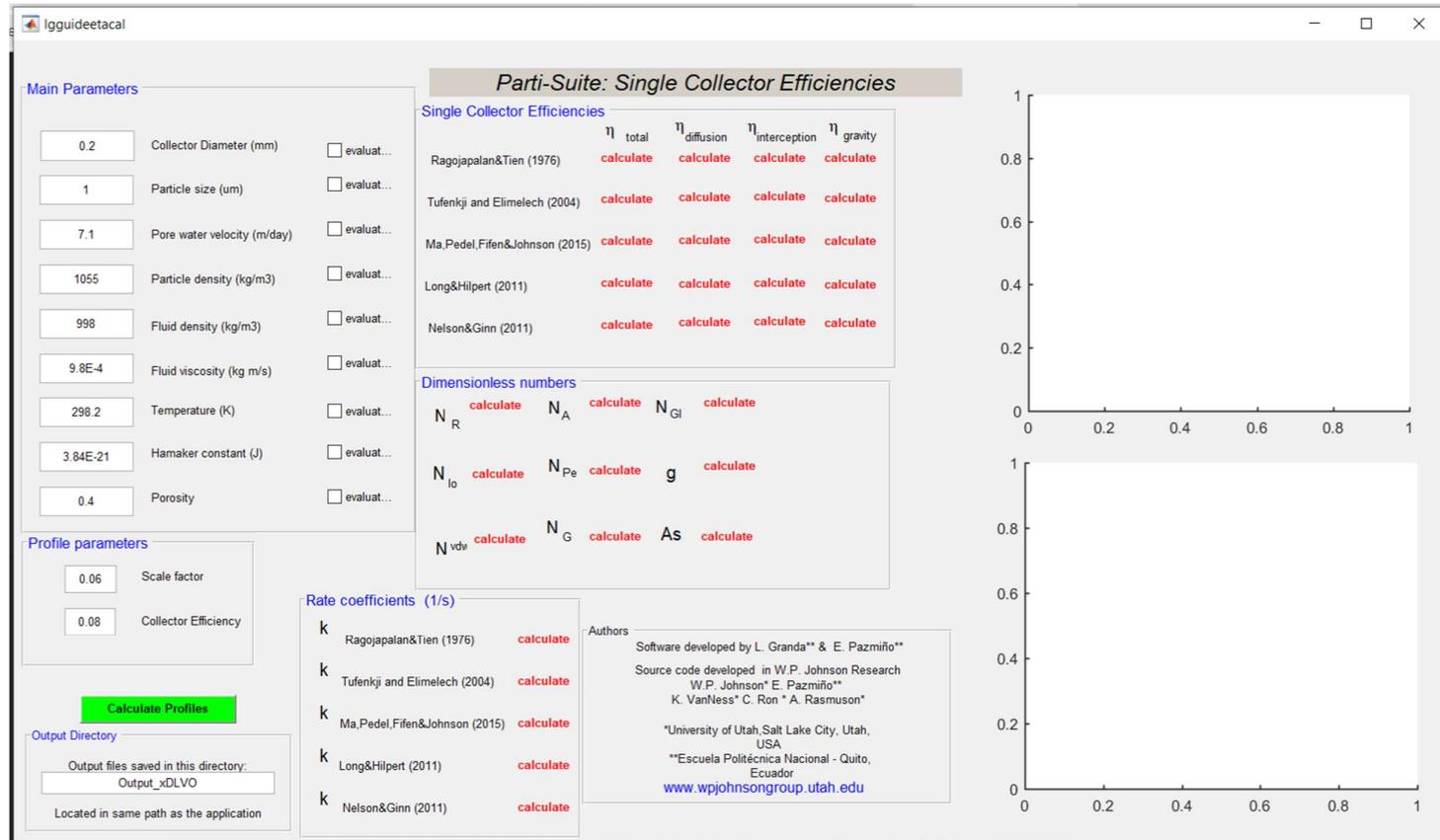
- Gregory, J. (1981). Approximate expressions for retarded van der Waals interaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83, 138-145. doi: 10.1016/0021-9797(81)90018-7.
- Happel, Jhon (1958). Viscous flow in multiparticle systems: Slow motion of fluids relative to beds of spherical particles. *AIChE Journal*, 4, 2, 197-201. doi: 10.1002/aic.690040214.
- Johnson, W.P.; Rasmuson A., Pazmino, E.; M. Hilpert. (2018). Why Variant Colloid Transport Behaviors Emerge among Identical Individuals in Porous Media When Colloid-Surface Repulsion Exists. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13, 7230-7239. doi:10.1021/acs.est.8b00811.
- Johnson, W.P.; Pazmino, E.; Ma, H. (2010). Direct observations of colloid retention in granular media in the presence of energy barriers, and implications for inferred mechanisms from indirect observations. *Water Research*, 44, 1158-1169. doi: 10.1016/j.watres.2009.12.014.
- Johnson, W.; Hilpert, M. (2013) Upscaling colloid transport and retention under unfavorable conditions : Linking mass transfer to pore and grain topology. *Water Resources Research*, 49, 9, 5328-5341. doi: 10.1002/wrcr.20433.
- Long, W; Hilpert, M. A. (2009). Correlation for the Collector Efficiency of Brownian Particles in Clean -Bed Filtration in Sphere Packings by a Lattice-Boltzmann Method. *Environ. Sci. Technol.* 43, 12, 4419-4424. doi:10.1021/es8024275.
- Lin, S; Wiesner, M. (2012). Theoretical Investigation on the Steric Interaction in Colloidal Deposition. *Langmuir*, 28, 43, 15233-15245 doi: 10.1021/la302201g.
- Ma, H.; Pazmino, E.; Johnson, W. P. (2011) Surface heterogeneity on hemispheres-in-cell model yields all experimentally-observed nonstraining colloid retention mechanisms in porous media in the presence of energy barriers. *Langmuir*, 27, 24, 14982-14994. doi: 10.1021/la203587j.
- Ma, H; Pedel, J; Fife, P and Johnson, W.P. (2009). Hemispheres-in-Cell Geometry to Predict Colloid Deposition in Porous Media. *Environ. Sci. Technol*, 43, 22, 8573-8579. doi: 10.1021/es901242b.
- Nelson, K; Ginn, T. (2011). New collector efficiency equation for colloid filtration in both natural and engineered flow conditions. *Water Resources Research*. 47, 5, W05543, doi:10.1029/2010WR009587.
- Nelson, K; Ginn, T. (2005). Colloid Filtration Theory and the Happel Sphere-in-Cell Model Revisited with Direct Numerical Simulation of Colloids. *Langmuir*, 21, 6, 2173-2184. doi: 10.1021/la048404i.
- Pazmino, E.F.; Trauscht, J.; Dame, B.; Johnson, W. P. (2014). Power law size-distributed heterogeneity explains colloid retention on soda lime glass in the presence of energy barriers. *Langmuir*, 30 (19), 5412-5421. doi: 10.1021/la501006p.
- Rajogapalan, R; Tien, Ch. (1976). Trajectory Analysis of Deep-Bed Filtration with the Sphere-in-cell Porous Media Model. *AIChE Journal*. 22, 3, 523-533. doi: 10.1002/aic.690220316.
- Rasmuson A.; VanNess, K; Ron, C; Johnson, W.P. (2019). Hydrodynamic versus surface interaction impacts of roughness in closing the gap between favorable and unfavorable colloid transport conditions. *Environ. Sci. Technol*, 53, 5, 2450-2459. doi: 10.1021/acs.est.8b06162.
- Ron, C; VanNess, K; Rasmuson A.; Johnson, W.P. (2019). How Nanoscale Surface Heterogeneity Impacts Transport of Nano- to Micro-Particles on Surfaces under Unfavorable Attachment Conditions. *Environmental Science Nano*. 6, 6. doi: 10.1039/C9EN00306A.
- Ruckenstein, E. Prieve, D (1976). Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation. *AIChE Journal*. 22,2, 276-283. doi: 10.1002/aic.690220209.
- Russel, W. B., Saville, D. A., and Schowalter, W. R. (1989) Colloidal Dispersions. *Cambridge University Press*. doi: 10.1017/CBO9780511608810.
- Trauscht, J.; Pazmino, E.F.; Johnson, W. P. (2015). Prediction of nanoparticle and colloid attachment on unfavorable mineral surfaces using representative discrete heterogeneity. *Langmuir* 2015, 31 (34), 9366-9378. doi: 10.1021/acs.langmuir.5b02369.
- Tufenkji, N; Elimelech, M. (2004); Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 2004. 38,2, 529-536. doi: 10.1021/es034049r.
- Van Ness, K.; Rasmuson, A.; Ron, C.; Johnson, W.P. (2019). A Unified Theory for Colloid Transport: Predicting Attachment and Mobilization under Favorable and Unfavorable Conditions. *Langmuir*, 35, 27, 9061-9070. doi:10.1021/acs.langmuir.9b00911.
- Wood, JA; Rehmann, L. (2014). Geometric effects on non-DLVO forces: relevance for nanosystems. *Langmuir*, 30, 16, 4623-4632. doi: 10.1021/la500664c.
- Yao, K; Habiban, T; O'Melia, C. (1971). Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications. *Environ. Sci. Technol.* 5, 11, 1105-1112. doi:10.1021/es60058a005

## INDICE DE ANEXOS

	<b>PÁGINA</b>
<b>ANEXO I</b> Interfaz de módulo ETA CORRELATIONS	1
<b>ANEXO II</b> Variaciones de los parámetros de entrada respecto a ETA	3
<b>ANEXO III</b> Condiciones XDLVO	11

## ANEXO I.

### INTERFAZ DE EL MÓDULO ETA CORRELATIONS



**FIGURA AI.1:** FICHA TÉCNICA DEL GUIDE DEL MÓDULO *ETA CORRELATIONS*

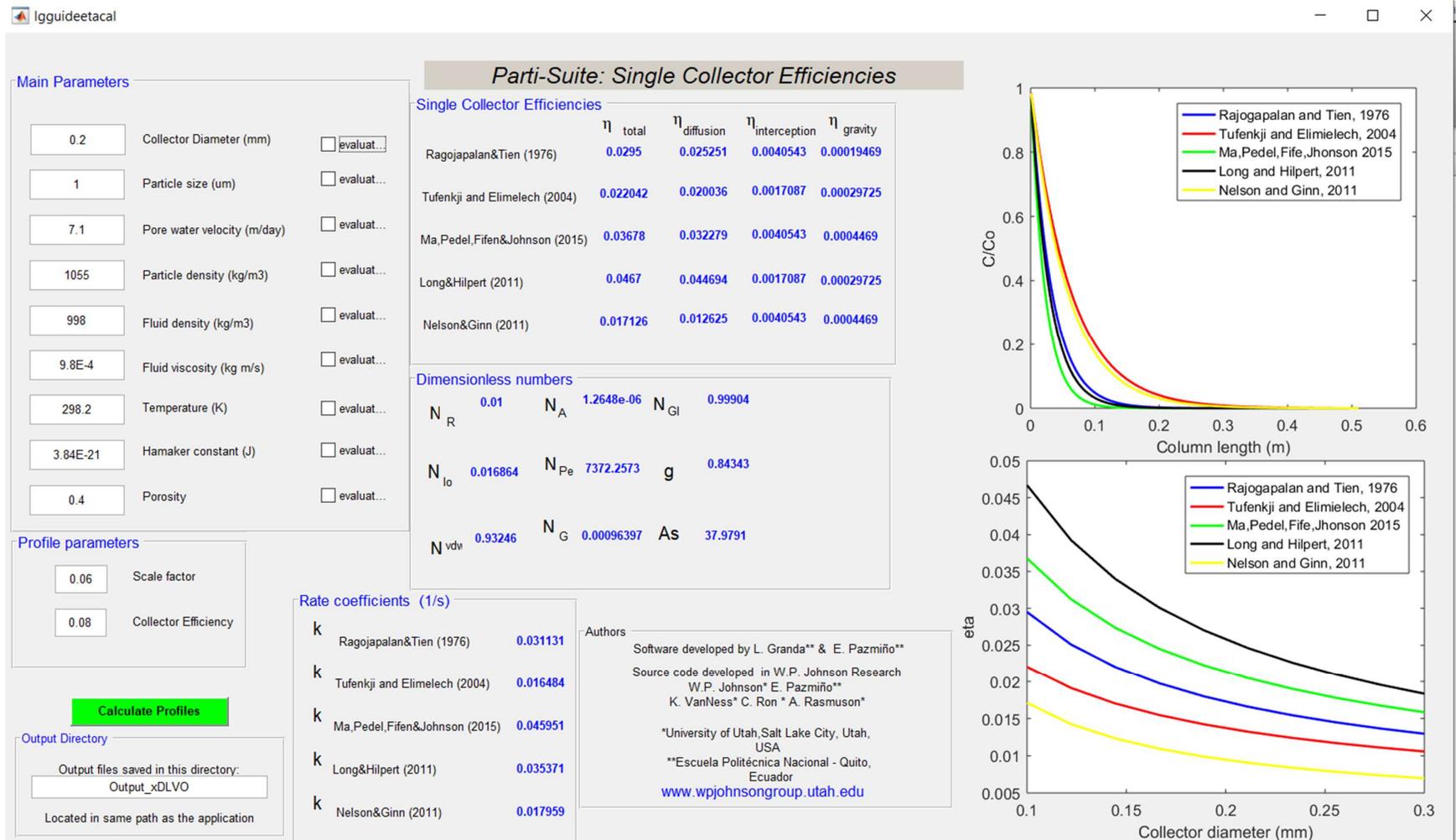


FIGURA AI.2: DISPLAY DE RESULTADOS DEL GUIDE *ETA CORRELATIONS*

## ANEXO II

## VARIACIONES DE LOS PARÁMETROS DE ENTRADA RESPECTO A ETA

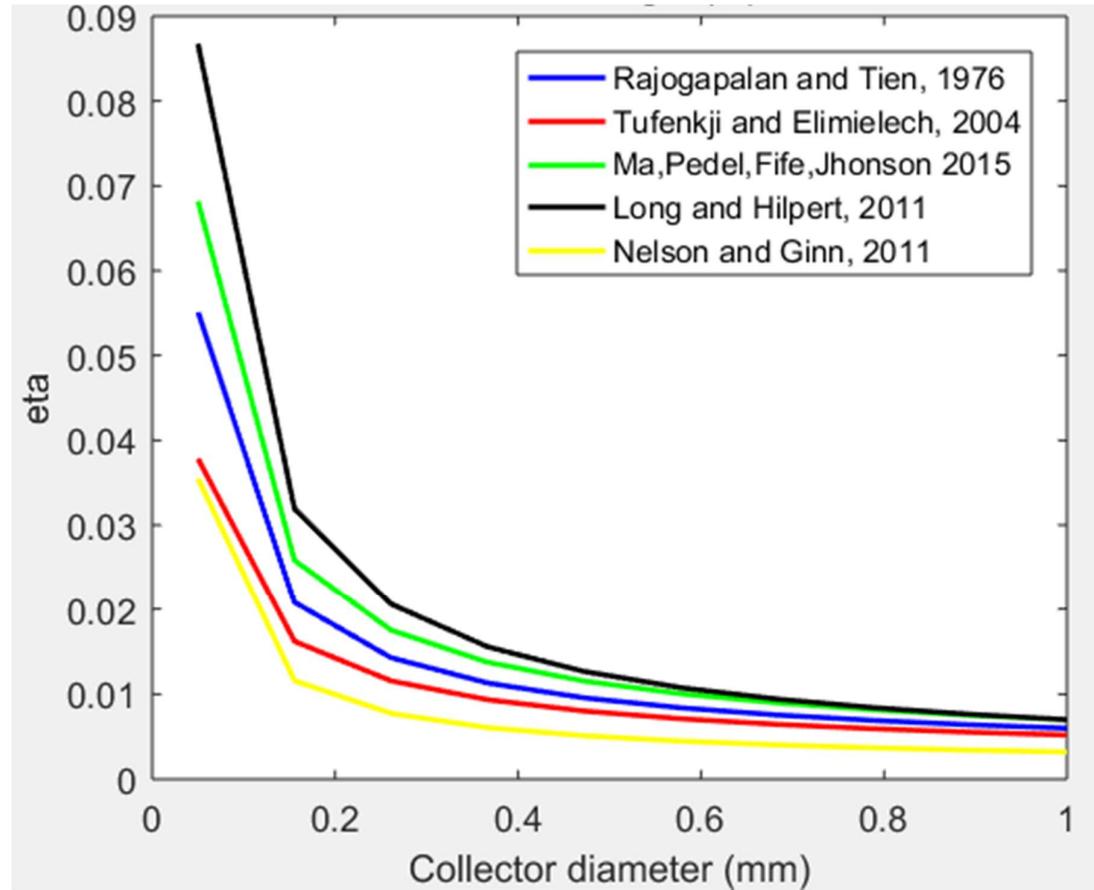
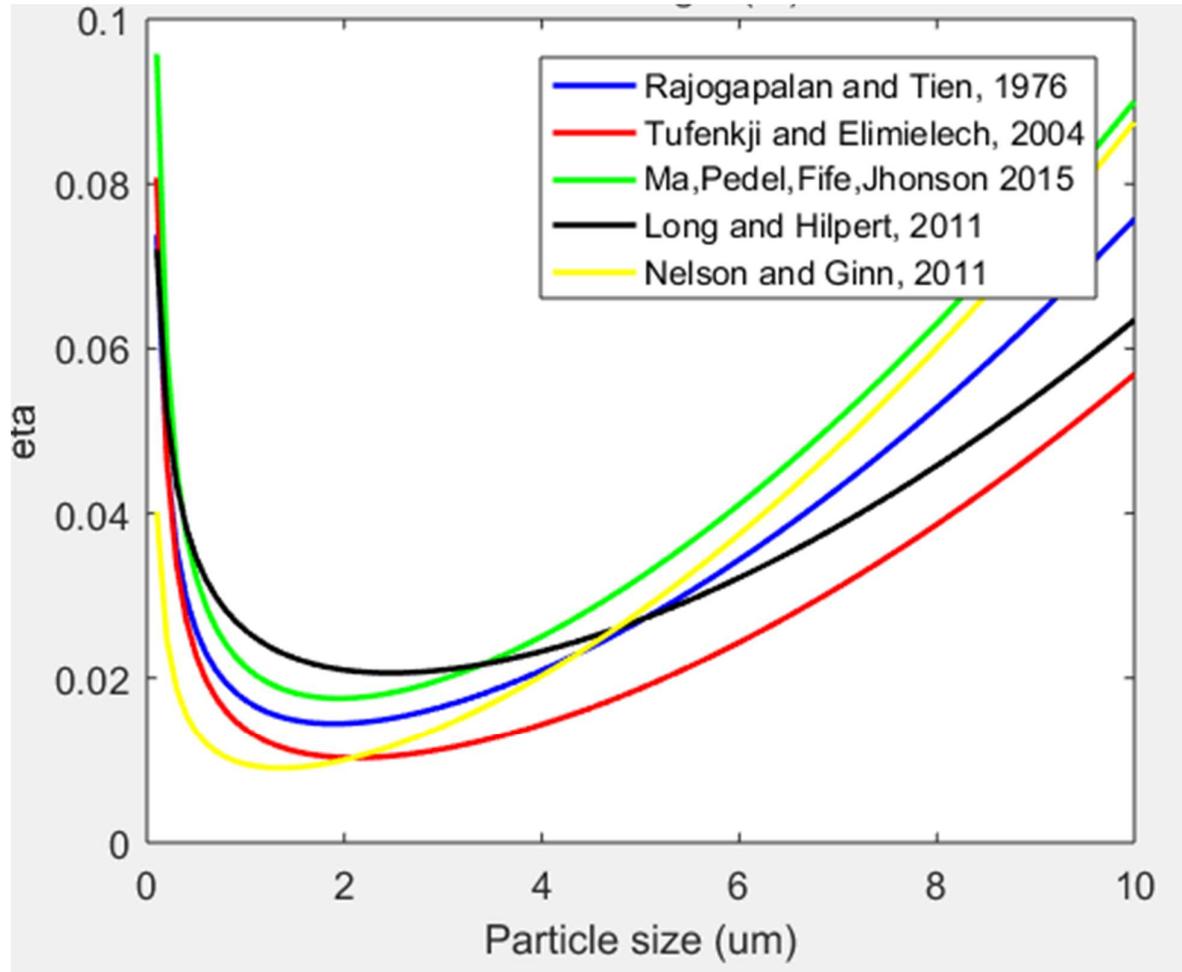
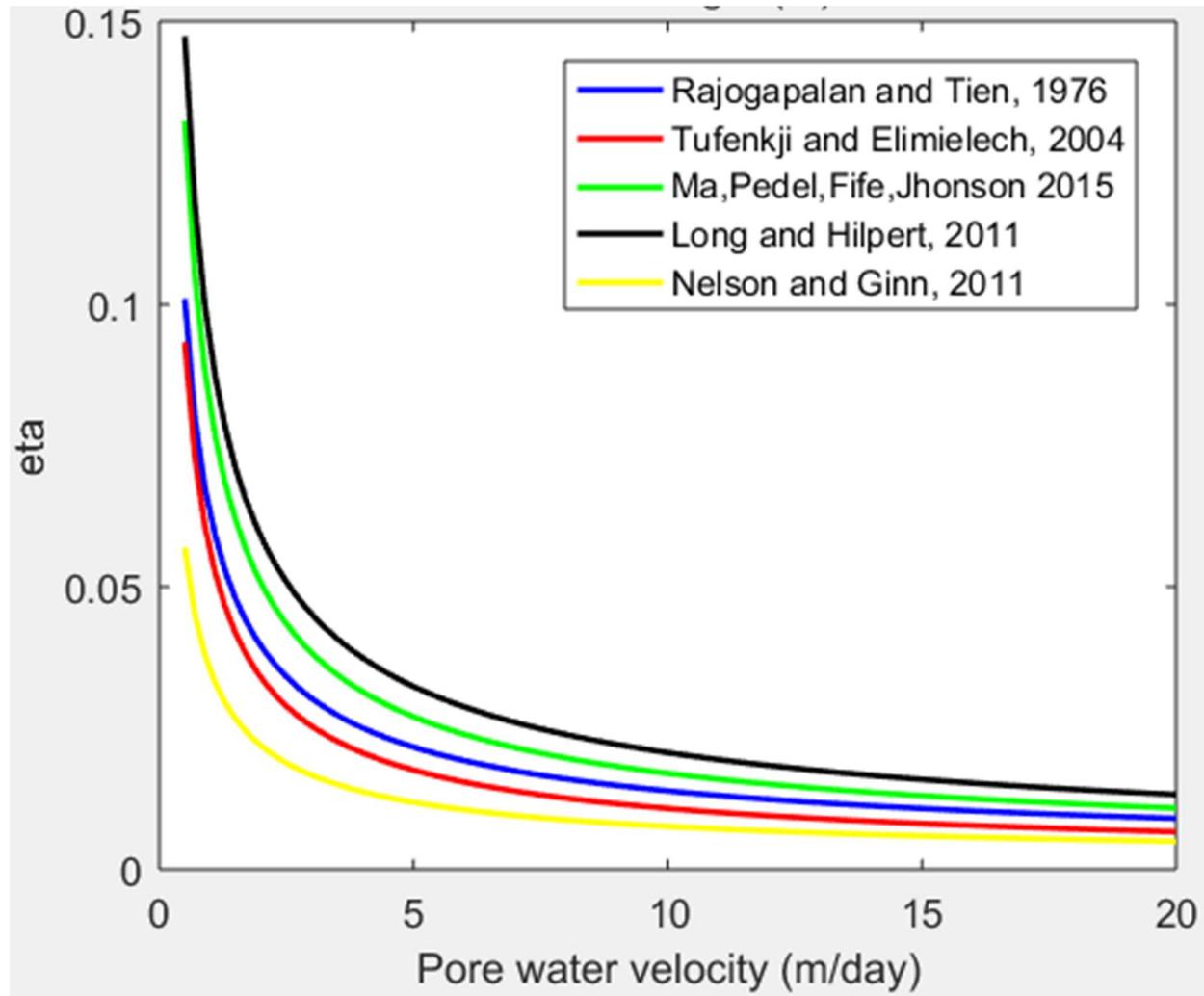


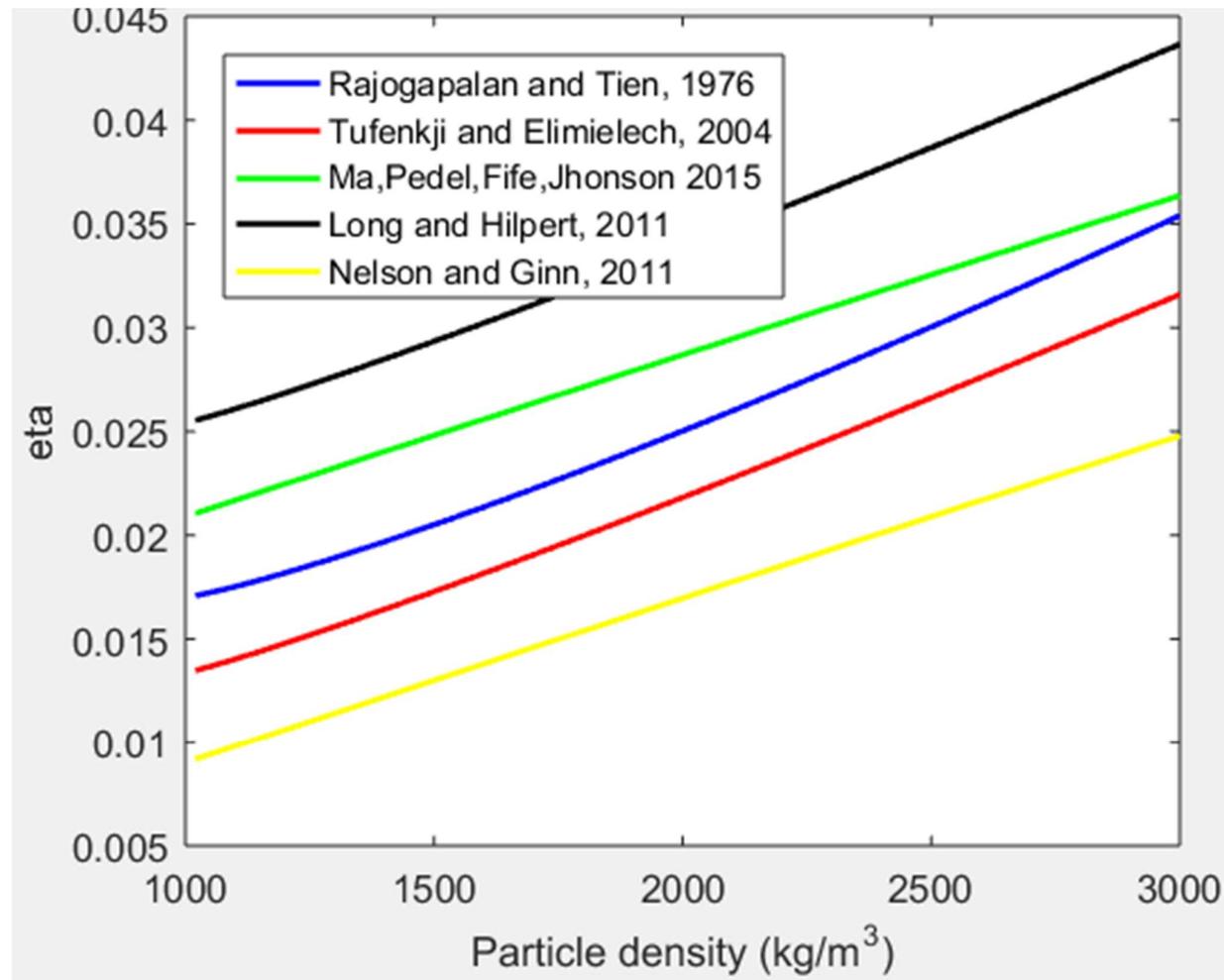
FIGURA AII.1 VARIACIÓN DE ETA EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO DE COLECTOR ENTRE 0.05 mm. 1 mm.



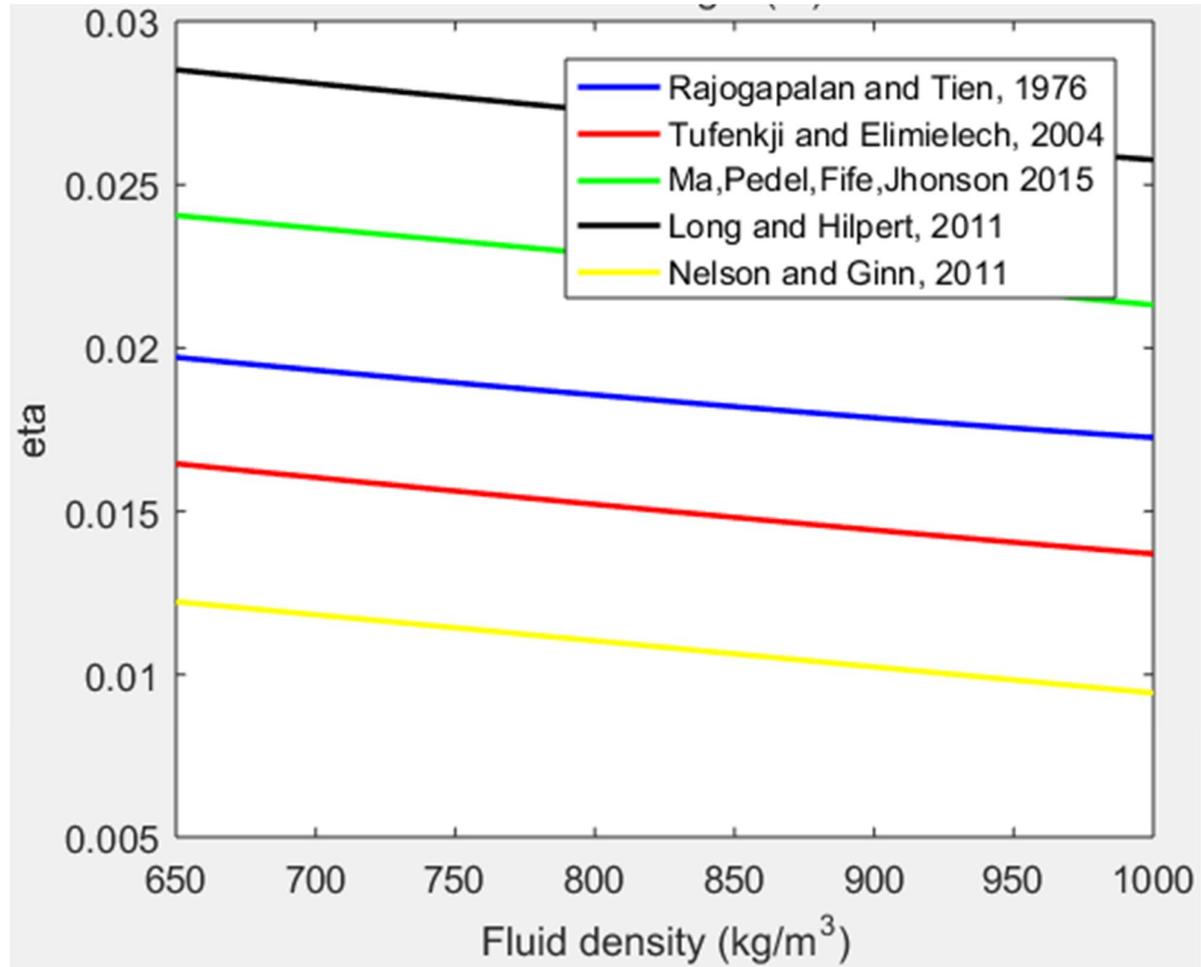
**FIGURA AII.2:** VARIACIÓN DE ETA EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA COLOIDAL 0.01 micrones y 10 micrones.



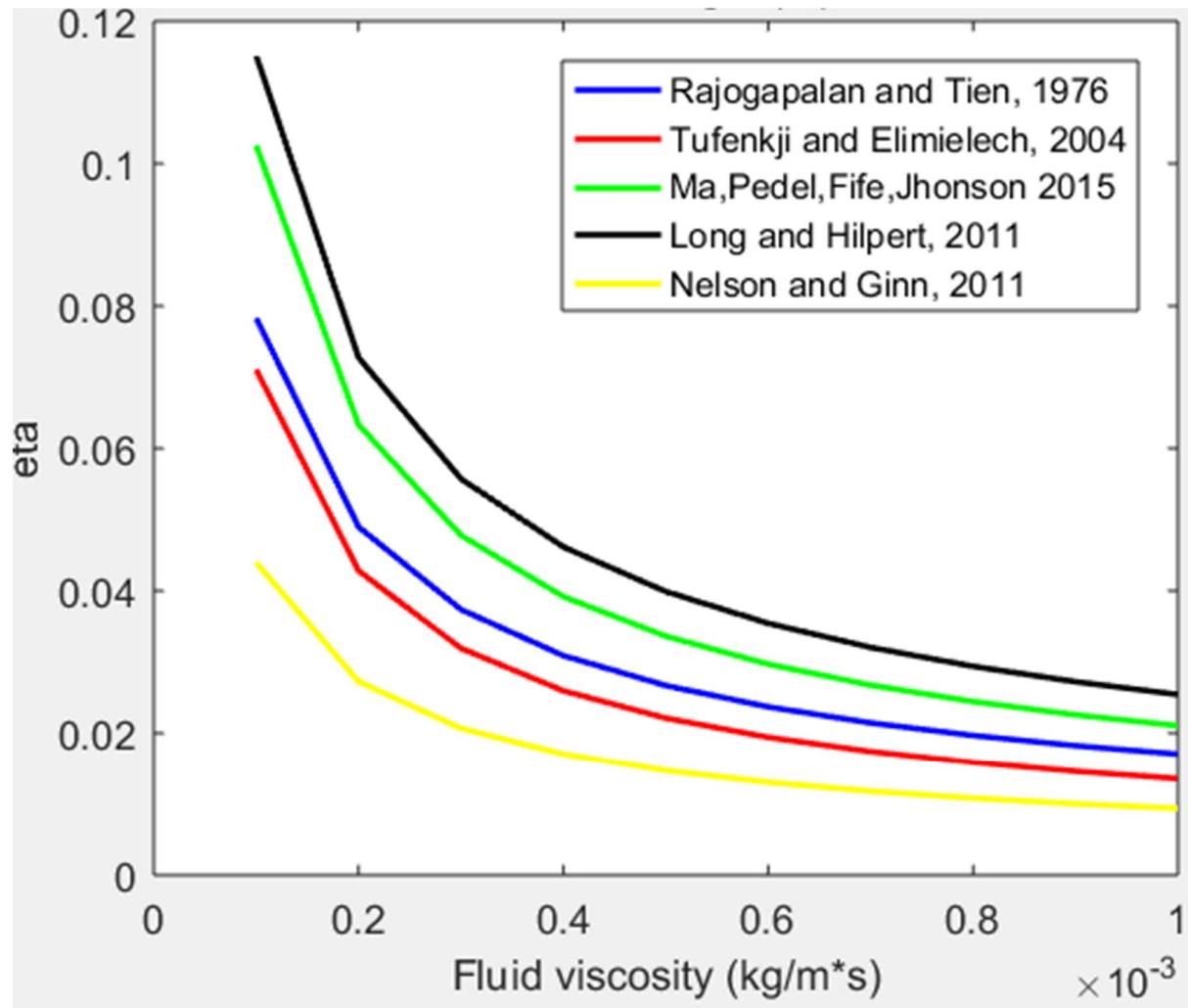
**FIGURA AII.3:** VARIACIÓN DE ETA EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DEL AGUA A TRAVÉS DE EL LECHO DE 0.5 m/día a 20 m/día.



**FIGURA AII.4:** VARIACIÓN DE ETA EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE LOS COLOIDES DE 1020 kg/m<sup>3</sup> a 3000 kg/m<sup>3</sup>.



**FIGURA AII.5:** VARIACIÓN DE ETA EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DEL FLUÍDO DE 650 kg/m<sup>3</sup> a 1000 kg/m<sup>3</sup>.



**FIGURA AII.6:** VARIACIÓN DE ETA EN FUNCIÓN DE LA VISCOSIDAD DEL FLUÍDO DE  $1\text{E}-04$   $\text{kg/ms}$  a  $1\text{E}-03$   $\text{kg/ms}$ .

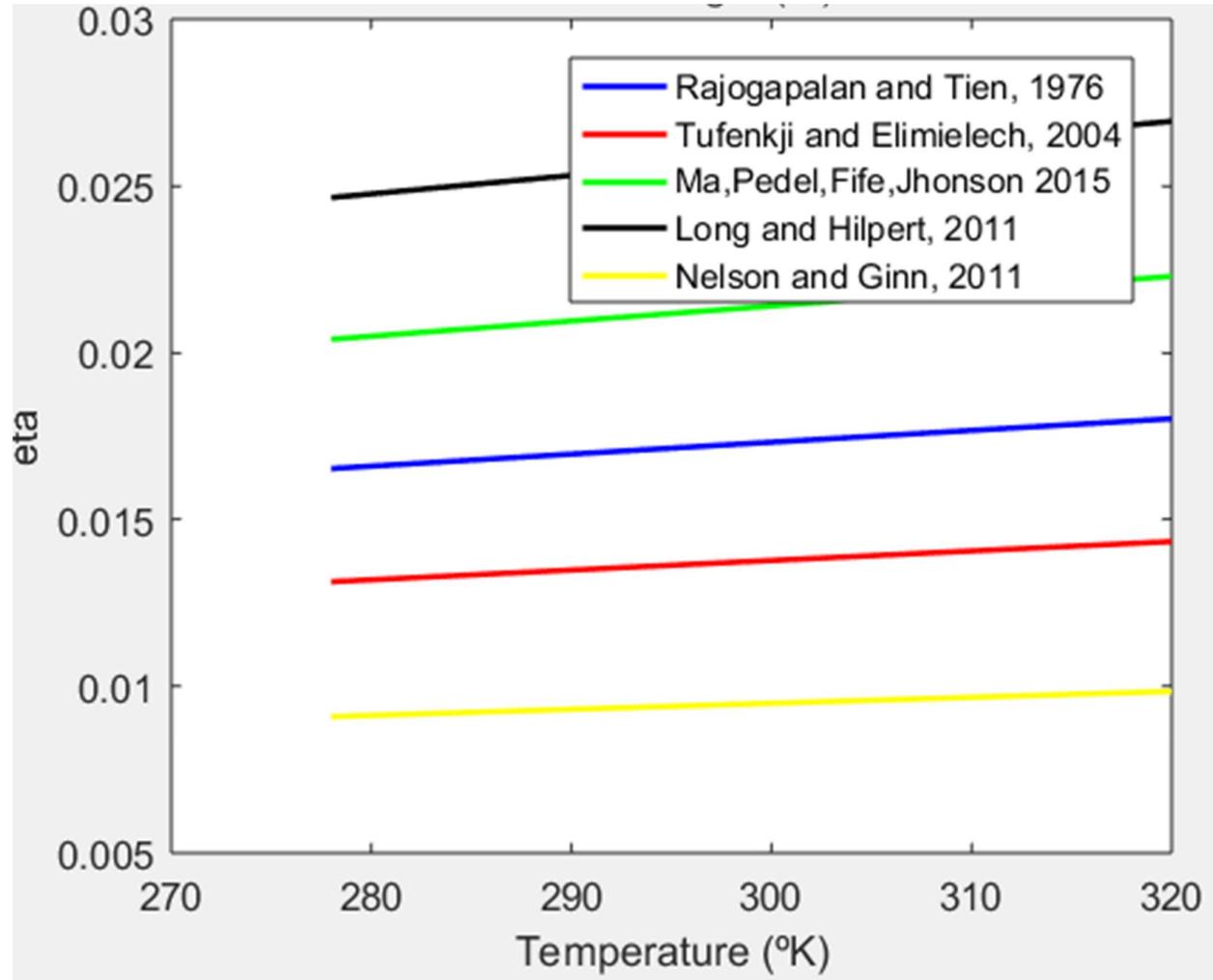


FIGURA AII.7: VARIACIÓN DE ETA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE 278  $^{\circ}\text{K}$  a 320 $^{\circ}\text{K}$ .

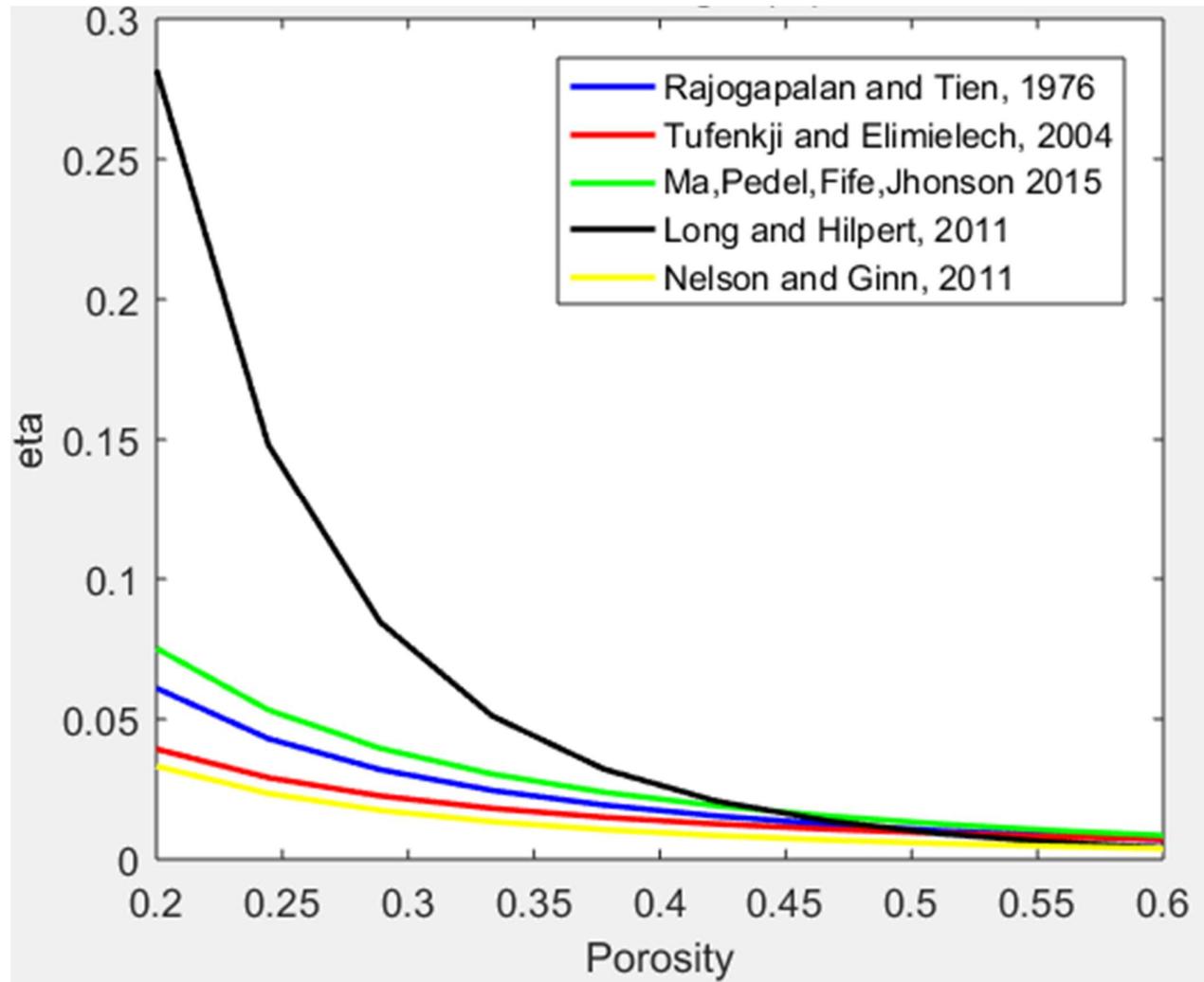


FIGURA AII.8: VARIACIÓN DE ETA EN FUNCIÓN DE LA POROSIDAD DE 0.3 a 0.6.

## ANEXO III.

## CONDICIONES xDLVO

**TABLA AIII.1:** CONDICIONES DE ENTRADA PARA EL GRÁFICO DE LOS PERFILES FUERZA Y ENERGÍA EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA DE SEPARACIÓN ENTRE COLOIDE Y COLECTOR, EN EL MÓDULO xDLVO EN LA FIGURA 5.

Parámetro	Identificación	Valor	Unidad
Radio del coloide	$a_1$	1.00E-06	m
Radio del colector	$a_2$	2.55E-04	m
Fuerza iónica	IS	6	mol/m <sup>3</sup>
Potencial zeta del coloide	$\zeta_1$	-0.051	V
Potencial zeta del colector	$\zeta_2$	-0.060	V
Diámetro de colisión de Born	$\sigma_c$	5.00E-10	m
Distancia de separación mínima	$h_0$	1.58E-10	m
Temperatura	T	20.0	°C
Longitud de onda característica de Van der Walls	$\lambda_{vdW}$	1.00E-07	m
Longitud de decaimiento ácido-base de Lewis	$\lambda_{AB}$	6.00E-10	m
Longitud de decaimiento de hidratación estérica	$\lambda_{Ste}$	4.00E-10	m
Energía de separación mínima	$\gamma_0^{Ste}$	1.95E-02	J/m <sup>2</sup>
Permisividad relativa del agua	$\epsilon_r$	80.0	-
Valencia del electrolito simétrico	z	1	-