



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

TÍTULO

**EFFECTOS DEL DESORDEN EN LOS COEFICIENTES EFECTIVOS DE
TRANSPORTE DE UN MATERIAL HETEROGÉNEO**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA**

PRESENTA

SERGIO MIGUEL QUINTAL LÓPEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL

ASESORES

DR. JAIME SILVERIO ORTEGÓN AGUILAR

DR. JAVIER VÁZQUEZ CASTILLO

DR. VÍCTOR HUGO SOBERANIS CRUZ

DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES



CHETUMAL QUINTANA ROO, MÉXICO, NOVIEMBRE DE 2018



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

TRABAJO DE TESIS TITULADO
“EFECTOS DEL DESORDEN EN LOS COEFICIENTES EFECTIVOS DE TRANSPORTE DE UN
MATERIAL HETEROGÉNEO”

ELABORADO POR
SERGIO MIGUEL QUINTAL LÓPEZ

BAJO SUPERVISIÓN DEL COMITÉ DE ASESORÍA Y APROBADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO DE:

INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA

COMITÉ DE TESIS

DIRECTOR:



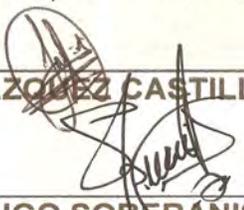
DR. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL

ASESOR:



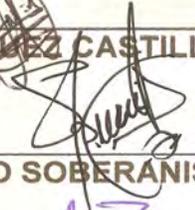
DR. JAIME SILVERIO ORTEGÓN AGUILAR

ASESOR:



DR. JAVIER VÁZQUEZ CASTILLO

ASESOR:



DR. VÍCTOR HUGO SOBERANIS CRUZ

ASESORA:



DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES



CHETUMAL QUINTANA ROO, MÉXICO, NOVIEMBRE DE 2018

Dedicatoria

A todos mis seres amados:

Mis padres.

Mi familia, y aquí incluyo a mis amigos y familia política.

Y en especial a Walkiria, quien se desvelaba todas las noches esperando a que termine de experimentar para acompañarme a mi hogar, velando por mi salud e integridad física y mental.

Agradecimientos

A todas las combinaciones dadas de cada una de las situaciones experimentadas, que me llevaron a conocer gente maravillosa hasta este punto de mi vida.

A la paciencia, amor y dedicación dados por mis padres, que impulsaron las decisiones tomadas por mí. Mi madre siempre dispuesta a dar todo de sí con tal de mantenerme con energías y a mi padre donde sea que esté descansando por sus consejos que bien han servido en el desarrollo de mi carácter.

A mi esposa, que estuvo cerca de mí durante el desarrollo de la metodología de esta tesis, por enseñarme a luchar por una causa en común, a ser ordenado y sobre todo asertivo; gracias a su atención, paciencia y sobre todo a su amor; porque con esas herramientas impulsaba mi moral dándome aliento hasta altas horas de la noche.

A mis amigos que reforzaban mis ganas de seguir adelante y me daban ese momento de risas tan necesario después de una semana llena de estrés.

A mi director y asesores de tesis, por la guía en este camino de desarrollo y el apoyo incondicional.

Un especial agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Secretaría de Energía (SENER-CONACYT), por beca brindada bajo el proyecto “Consolidación del Laboratorio de Energías Renovables del Sureste (LENERSE)” con clave FSE-2014-01-254667 y al proyecto SEP-CONACYT CB-2013/221988.

Contenido

Resumen	7
Planteamiento de problema	7
Justificación del estudio	8
Objetivo general.....	8
Objetivos particulares	8
Capítulo 1 Introducción	9
1.1 Materiales heterogéneos	9
1.2 Hidrógeno y celdas de combustible	10
1.3. Capas catalíticas	12
1.4 Coeficientes efectivos de la CL-PEMFC	12
Capítulo 2 Conceptos fundamentales	14
2.1. Algoritmos de simulación computacional	14
2.2. CET – Percolación y Eficiencia de Conducción	15
2.4. Procesos de desorden	17
2.5. Descriptores de microestructura	19
Capítulo 3 Metodología	21
3.1. Algoritmo del proceso general	21
3.2 Detección de bordes mediante el uso de gradientes	24
3.3. Funciones de intercambio (adición y remoción de pixel)	26
3.4 Función de correlación de dos puntos (FS2)	27
3.5 Función de correlación de trayectoria lineal (FLP).....	27
3.6. Error cuadrático	27
3.7. CET - Eficiencia de Conducción	27
Capítulo 4 Resultados	29
4.1 Respuesta de las funciones de correlación	29
4.2. Error normalizado de las funciones de correlación	33
4.3. Resultados de eficiencia de conducción	35
4.4 Cambio de condiciones iniciales.....	36
Conclusiones.....	40
Referencias	42

Resumen

Este trabajo de titulación aborda el análisis computarizado para la obtención de coeficientes efectivos de transporte de un material heterogéneo aleatorio. Se realizó la simulación de un material ordenado y se realizan los procesos necesarios para llevarlo a un estado de desorden. Posteriormente se aplican funciones de correlación que sirven como descriptores de la microestructura, a la par del cálculo del área efectiva de contacto entre los extremos del material. En el proceso de desorden se parte de la representación matricial de una imagen binaria que está compuesta de bandas de color negro (valor 1) y color blanco (valor 0), se realizan un millón de iteraciones donde se reubican los elementos (píxeles) con el fin de mantener la fracción de superficie para obtener la misma imagen con diferente arreglo entre sus píxeles. Durante el proceso de desorden se recopilan datos y a cierto número de iteraciones se aplican las funciones de correlación de dos puntos (FS2) y de camino lineal (FLP) iterando renglón por renglón y columna por columna para el análisis en el eje "Y" y "X", respectivamente. También se identifican todos los cuerpos que cumplen la condición de tener continuidad desde un extremo hasta otro, estos cuerpos se conocen como clústers infinitos y solo los que cumplen la condición se contabilizan para el cálculo del área efectiva de percolación (los que no cumplen la condición de continuidad solo son llamados clústers y no se contabilizan para el cálculo del área efectiva de percolación). La percolación es en otras palabras la "filtración" a través de un camino libre de energía o masa, por ejemplo: agua, electrones, aire, entre otros. Para la percolación en electricidad se necesita un camino libre de un material conductor, que es el que representamos como material negro, aunque en su analogía para otro tipo de análisis puede ser el vacío en el caso del agua. Al final se calcula el error en las funciones de correlación comparando todos los elementos con el primero. Se normaliza el error en un rango de 0 a 1, debido a la diferencia de órdenes de magnitud de los errores de las funciones de correlación en direcciones horizontal y vertical, así como entre FS2 y FLP. Al final se presentan las gráficas con los totales promediados de las gráficas de error, así como con la multiplicación de elemento por elemento de la gráfica del área efectiva.

Planteamiento de problema

Los materiales heterogéneos se encuentran presentes en diversos sistemas empleados en ingeniería, incluyendo elementos estructurales, electrodos en celdas de combustible (FC, fuel cell), entre otros tipos de medios porosos y materiales compuestos [1-1]. Es muy importante conocer las propiedades de dichos materiales para poder garantizar su funcionamiento de acuerdo con la aplicación deseada. En el caso de las FC's, se busca optimizar la microestructura de los electrodos para que no existan elementos que operen con un rendimiento más bajo que el esperado, y garantizar la mayor eficiencia de generación de energía eléctrica [2-1].

Las propiedades de los materiales heterogéneos que presentan una estructura “simple”, por ejemplo, un ordenamiento de sus fases puede ser determinado fácilmente [3-1]. Sin embargo, cuando existe desorden en la estructura del material, las técnicas analíticas se delimitan a configuraciones geométricas exactas, es decir no existen técnicas para predecir su comportamiento sin conocer los detalles de su configuración. Cabe mencionar que los materiales heterogéneos fabricados mediante los procesos de manufactura industrializados presentan por lo general un desorden estructural [4-1]. Este es el caso de los electrodos de FCs, los cuales no son fabricados con un ordenamiento específico de sus fases, y por consiguiente no se puede predecir el transporte de los gases suministrados y de los fluidos recuperados durante su operación, ni tampoco determinar su eficiencia de conducción protónica y electrónica [1-1, 2-1].

Justificación del estudio

Los coeficientes efectivos de transporte (CET's) caracterizan las propiedades macroscópicas o efectivas de un material heterogéneo estocástico (MHE). Los MHE's son ampliamente utilizados en la industria. Asimismo, cabe mencionar que los CET's se pueden determinar de manera analítica y numérica, para configuraciones simples ordenadas y para configuraciones complejas aleatorias. Estas premisas justifican un estudio teórico, para crear códigos de simulación numérica que nos permitan relacionar el orden (o desorden) con la respuesta del material heterogéneo. En esta tesis de licenciatura se realizan códigos inéditos (originales) que permitan este estudio, tomando como marco de referencia códigos previamente programados por el comité de titulación.

Objetivo general

Estudiar la eficiencia de conducción de un material heterogéneo para relacionar su respuesta con descriptores estadísticos, considerando la programación en Matlab del orden y desorden de un material bifásico.

Objetivos particulares

1. Generar código de cómputo para digitalizar un material heterogéneo ordenado, para posteriormente desordenarlo gradual e intencionalmente, mediante técnicas de simulación numérica.
2. Caracterizar las diferentes etapas de ordenamiento del material mediante descriptores estadísticos (funciones de correlación) para cuantificar el orden en la estructura del material.
3. Generar un código para relacionar la respuesta del material con los parámetros propuestos de orden y los descriptores estadísticos.

Capítulo 1 Introducción

1.1 Materiales heterogéneos

Los materiales heterogéneos (MH) juegan un papel importante, principalmente en el ámbito ingenieril, dado que muchos elementos estructurales y energéticos contienen a los MH en su composición. La ciencia de materiales es la encargada del estudio de los MH. De acuerdo con el libro de Callister, los MH son materiales que nacen de la combinación de dos o más materiales en busca de mejorar sus propiedades individuales, como lo son la conductividad eléctrica, la difusividad de masa o la transferencia de calor [5].

Por su parte, Salvatore Torquato [6-7], define a un MH como un medio que a niveles macroscópicos puede ser estudiado como un solo elemento, pero a niveles microscópicos está constituido por diferentes fases. También se define que una fase es un medio, pero el dominio de ese medio cuenta con una identidad diferente al resto de las demás fases que componen el MH y que el “nivel micrométrico” se refiere a lo que puede verse por encima de las dimensiones moleculares. Otro dato importante es que los MH en la naturaleza no están “ordenados”, se le llamará ordenado al material que cumpla con un patrón de diseño a lo largo de su dominio y desordenado al que tiene los elementos de sus fases dispuestos de manera aleatoria en toda su composición. A estos materiales se les conoce comúnmente como “Materiales Heterogéneos Aleatorios” (MHA) aunque igual es correcto sustituir la palabra “Aleatorios” por “Estocásticos”.

Las propiedades macroscópicas de los MHA son afectadas por las propiedades físicas de las fases, las fracciones volumétricas de su composición y la estructura de los elementos que lo componen [7-12]. Es decir, el Coeficiente Efectivo de Transporte (CET) de un MHA debe caracteriza todo el dominio del material, considerando su estructura interna. El CET, se convierte en un estudio de diseño [12], para un MHA consistente de n fases, su CET general es:

$$CET=f(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n, \dots; \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n; \Omega) \quad (2.1)$$

donde el subíndice de las variables indica la fase en cuestión, ρ es la constante de proporcionalidad de la fase, ϕ la fracción volumétrica de la fase y Ω la información microestructural de todo el medio [7-12]. Los MHA abundan en la naturaleza, por ejemplo: compósitos sólidos o porosos de fibras y/o partículas, coloides, geles, espumas, micro-emulsiones, concretos, policristales, suelos, arenas, medios granulares, hielos del océano, maderas, huesos, agregados celulares, por mencionar algunos [12].

Una de las aplicaciones más difundidas de los MHA's, es para la generación de energía. Esto es debido a que la característica “multi-fase” nos lleva al beneficio “multi-fenómenos”. En particular, esta tesis resaltará la aplicación de MHA's en electrodos electroquímicos de celdas de combustible. Está tecnología fue seleccionada debido a que los electrodos de las celdas de combustible deben tener la capacidad de desarrollar de manera simultánea “múltiples fenómenos”. En las siguientes subsecciones se hace una breve introducción a la tecnología de las celdas de combustible.

1.2 Hidrógeno y celdas de combustible

Los hidrocarburos han jugado un papel importante en el desarrollo de la humanidad, sin embargo, las emisiones que desprenden al ambiente han tenido efectos desastrosos en nuestra atmósfera. La humanidad necesita urgentemente un combustible limpio y que se genere de una manera amigable con el ambiente. Una alternativa es utilizar hidrógeno, ya que en un ciclo de combustión interna se quema junto con el aire para formar agua, calor, y trabajo mecánico, otra de las formas de consumirlo es suministrándolo a una celda de combustible para generar electricidad mediante un proceso electroquímico que combina el hidrógeno con el oxígeno para formar agua en forma de vapor como emisión al medio [8]. El autor Colleen Spieguel considera que las celdas de combustible serán la fuente de energía de los años que vienen [1].

Estas razones motivan a que, los centros de investigaciones, gobiernos y las empresas que comercian con hidrocarburos, han enfocado una buena parte de recursos para la consolidación del hidrógeno como portador de energía y el desarrollo de procesos que mejoren la eficiencia de su producción, almacenamiento, transporte y utilización. En la literatura, la tecnología más conveniente para las aplicaciones portátiles son las de celdas de combustible de membrana de intercambio protónico [8-9].

Las celdas de combustible (FC's) son dispositivos electroquímicos en el que el hidrógeno gaseoso proviene de un reservorio, se combina con el oxígeno del aire en presencia de catalizadores para producir electricidad [10]. Las FC's comparadas con todos los sistemas de conversión de energía, son la manera más limpia, silenciosa y eficiente de aprovechar este recurso además del muy poco mantenimiento a los que son sujetos. Los productos secundarios no son contaminantes, simplemente son agua y calor, las aplicaciones son clasificadas de acuerdo a tres criterios [10]:

- Uso estacionario. Para dar energía a sistemas que necesiten alimentación de la red, incluso en lugares remotos.
- Uso portátil. Puede sustituir a las baterías convencionales debido a su gran densidad de potencia para su reducido tamaño.
- En transporte. En algunos modelos de medios de transporte como autobuses o automóviles eléctricos se han implementado con éxito.

Existen varios tipos de celdas de combustible, en breve se enlistan las diferentes tecnologías de FC de acuerdo al tipo de electrolito utilizado [11].

- PEMFC. Es la celda de combustible de membrana de intercambio protónico o igual se le conoce como de membrana polimérica, de allí su acrónimo (PEMFC). Su ion conductor es el H^+ , su temperatura de operación es de 60 a 80°C, cuenta con una elevada densidad de potencia. Más adelante se enfatizará en este tipo de FC, la razón es su elevada densidad de potencia.
- PAFC. FC de ácido fosfórico. Su ion conductor es el H^+ con una temperatura de operación de 200 °C, con una densidad de potencia media, es muy pesada y costosa.

- DMFC. El ion conductor sigue siendo el H⁺, es la FC de metanol directo, tiene una temperatura de operación de 60 a 120°C.
- AFC. Celda de combustible alcalina. El ion conductor en este caso es el OH⁻, con temperaturas que oscilan entre los 100 a 250 °C, cuenta con densidad de potencia alta.
- MCFC. Celda de combustible de carbonato fundido, utiliza el CO₂ con temperaturas de operación muy altas, el electrolito es corrosivo.
- SOFC. Celda de combustible de óxido sólido, usa O₂ como ion conductor, tiene las temperaturas de operación más altas que van desde los 600 a los 1000°C.

Como se mencionó anteriormente, una PEMFC consiste en un electrodo cargado negativamente (ánodo), un electrodo cargado positivamente (cátodo), y una membrana electrolítica hecha de un polímero. Descritas como celdas de electrolito sólido, son livianas y poco volubles, su membrana se encuentra prensada entre ambos electrodos que son de un material compuesto de una matriz de carbón y partículas dispersas de platino [8], a esto se le llama ensamble membrana electrodo (MEA), la membrana normalmente es el ionómero Nafion (de la marca Dupont).

El hidrógeno se oxida en el ánodo y el oxígeno es reducido en el cátodo. Una PEMFC tiene las siguientes reacciones electroquímicas. Los componentes se enlistan en la tabla 1.1.

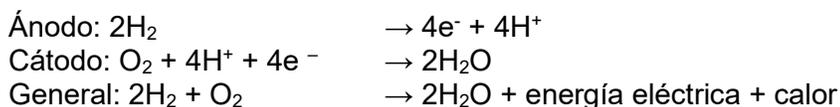


Tabla 1.1. Componentes de una PEMFC.

Componente	Descripción	Tipos comerciales
Membrana de intercambio protónico.	Permite que los protones del hidrógeno viajen del ánodo al cátodo.	Membrana de ácido persulfónico (Nafion 112, 115, 117).
Capas catalíticas.	Rompen el combustible en protones y electrones. Los protones se combinan con el oxidante para formar agua en el cátodo de la celda de combustible. Los electrones viajarán a la carga.	Catalizador de platino y carbono.
Capas difusoras de gases.	Permite al combustible/oxidante viajar a través de la capa porosa, mientras colecta electrones.	Tela de carbón o papel Toray.
Placas de campo deflujo.	Distribuye el combustible y el oxidante a la capa difusora de gases.	Grafito, acero inoxidable.
Sellos.	Previenen la fuga del gas, y ayuda a distribuir la presión eventualmente.	Silicio, teflón.

Placas externas.	Mantienen las capas del stack en su lugar.	Acero inoxidable, grafito, polietileno, PVC.
------------------	--	--

1.3. Capas catalíticas

A los electrodos de una PEMFC, también se les conoce como capas catalíticas (CL) y son los componentes donde se dan las reacciones electroquímicas. Están compuestas típicamente de un soporte a base de carbón con nanopartículas de un electrocatalizador, que normalmente es el platino (Pt). Como parte fundamental de la celda, se le pone especial atención a sus propiedades físicas y electroquímicas, los fenómenos ocurren a escala microscópica, es por eso por lo que su información microestructural es la más importante para la eficiencia de la celda. El transporte de masa, en las escalas de dimensión de la CL, debe ser eficiente. Para evitar tener complicaciones de transporte, dado a que los electrodos están propensos a tener tortuosidad, en esta tesis de licenciatura se estudia la microestructura y su influencia en las trayectorias de transporte, tanto de masa, electrones y protones. El material soporte, el Pt y el electrolito disperso deben estar unidos, de no ser así la función del electrocatalizador corre el riesgo de entrar en inactividad, el precio elevado del platino ha obligado a los investigadores a desarrollar la manera de reducir el uso del platino sin que afecte el desempeño de la celda logrando concentraciones menores a 1 mg/cm^2 por celda obteniendo en el mejor de los casos una densidad de corriente de 4 A/cm^2 , cuando en los inicios de esta tecnología se utilizaban 28 mg/cm^2 . Se cree que el platino no es el único material capaz de realizar esta función [12-14].

1.4 Coeficientes efectivos de la CL-PEMFC

La composición y estructura de la CL de una PEMFC (CL-PEMFC) la definen como un MHA. Desde un punto de vista microestructural, la respuesta global de la CL-PEMFC es condicionada directamente por tres CET's: conductividad para transporte de electrones, conductividad para transporte de protones, permeabilidad o difusividad para transporte de masa y conductividad para transporte de energía térmica [12]. De forma teórica y experimental, estos fenómenos pueden ser estudiados de forma individual mediante técnicas físicas; sin embargo, el comportamiento eléctrico global del electrodo caracterizará el desempeño eléctrico global de la celda. Resaltando que los CET's afectarán todos los fenómenos internos, perturbando a las curvas de polarización electroquímica.

Las curvas de polarización son una forma rápida de determinar el comportamiento global de una PEMFC's. Este comportamiento eléctrico es caracterizado por caídas de potencial que corresponden a las irreversibilidades del sistema, las cuales, a su vez, son condicionadas por los CET's de la CL. La figura 1.1 muestra una curva de polarización típica de una PEMFC.

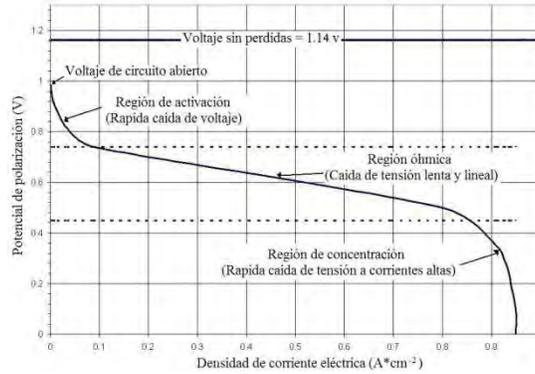


Figura 1.1. Curva típica del potencial en función de la densidad de corriente eléctrica de una PEMFC [12].

En la curva se observan tres regiones que son atribuidas a fenómenos específicos [15]: al iniciar la reacción se tiene una caída logarítmica de potencial, esta región se conoce como zona de activación, la cual es afectada por el CET de densidad de corriente de intercambio. La segunda región conocida como óhmica corresponde a una caída de potencial lenta y lineal, la cual es afectada por el CET de conductividad eléctrica y conductividad protónica. Por último, la región de concentración donde el potencial cae rápida y logarítmicamente respecto a la corriente, la cual es afectada por el CET de permeabilidad y/o difusividad de masa.

Como es evidente, el comportamiento eléctrico global de la celda acopla al menos 4 CET's, de esta forma, esta tesis se justifica y vincula al área energética. En el capítulo 2 se presentan más detalles de los fundamentos básicos y desarrollos metodológicos de este trabajo de investigación.

Capítulo 2 Conceptos fundamentales

Respecto a los fenómenos de transporte, se definen por ser el flujo de masa o energía conducidos por gradientes con una relación lineal. Claros ejemplos son el fenómeno de difusión relacionado de manera estrecha con la transferencia de masa, la conducción de calor relacionado con la transferencia de calor y la conductividad eléctrica relativo a la transferencia de electrones, por mencionar algunos [16]. Conociendo lo anterior y lo mencionado en la sección anterior, se puede definir al CET como un coeficiente de proporcionalidad característico del dominio de un MHA propio de un fenómeno de transporte en específico [12].

Diferentes técnicas y métodos, analíticos y numéricos, pueden ser implementados para la determinación del CET. En esta tesis, se implementan métodos numéricos, los cuales tienen mejor respuesta al compararse con las ecuaciones analíticas, a continuación, se detallan las principales ventajas y desventajas de la simulación computacional.

2.1. Algoritmos de simulación computacional

Es bien sabido que las computadoras son una herramienta muy útil para el hombre en tareas muy complejas. Entre las ventajas de utilizar PC's para estas tareas de modelado y simulación, se encuentran:

- Reducción de tiempo. Esto implica que pueden realizarse más pruebas y mejores siempre y cuando la lógica de los algoritmos se encuentre muy bien implementada.
- Reducción de costos de producción de información relevante. Si bien en los experimentos se obtiene muy buena información del objeto de estudio, el ambiente simulado por computadora se encuentra controlado y es totalmente reproducible con la finalidad de corroborar información y no es necesario utilizar más material.
- El control del ambiente de experimentación es estable. En los experimentos que no son por PC, es muy difícil reproducir el ambiente idóneo necesario para el experimento porque existen factores ambientales, humanos y otros no visibles por el experimentador que afectan al desempeño de los elementos de experimentación.

Entre las desventajas se pueden mencionar las siguientes:

- Errores de truncamiento, redondeo, punto flotante. Dados por la capacidad de procesamiento o arquitectura de los microprocesadores, el error puede ser menor si se cuenta con buses de 64 bits para representar información, aunque pueden establecerse criterios para desprestigiar los errores.
- Mala implementación lógica. Este factor solo depende de quien escribe un código fuente donde se ejecuta un programa.
- Problemas de memoria. Una gran cantidad de datos puede ocupar mucha memoria por eso el ambiente de desarrollo debe ser lo suficientemente vasto para albergar tantos datos como sean posibles.

- Discretización. En este contexto, la imagen se discretiza (se divide en fragmentos muy pequeños y finitos de forma definida). Un pixel es un elemento con forma definida y si se trata de representar un elemento con mucho detalle se llegará a un punto donde el dominio del objeto en cuestión se definirá por el porcentaje de ocupación de un pixel que se encuentre en los bordes y al caso contrario igual, esta es la razón por la que los círculos representados por imágenes de mapa de bits al realizarles un acercamiento se ven “cuadrados” o “pixelados” y no se notan las curvas. Esto se resuelve añadiendo criterios de discretización.

Las ventajas tienen mucho mayor impacto que las desventajas ya que pueden ser corregidas teniendo buenas prácticas y asumiendo criterios para la exactitud de la información, aunque se ha demostrado que de igual manera el ser humano tampoco puede ser tan preciso como se espera.

2.2. CET – Percolación y Eficiencia de Conducción

Como ya se ha descrito previamente, el CET caracteriza al dominio global de un MHA. Asimismo, se ha mencionado que diversas técnicas y metodologías pueden ser aplicadas. En este trabajo ahondaremos sobre la evaluación de la percolación y un área efectiva como una estrategia de estudiar los CET.

La estrategia para determinar el CET, implementada por el grupo de investigación UQROO, es la implementación de la solución numérica, mediante volúmenes de control finitos, para determinar el flujo local generalizado J , de acuerdo con el promedio de un potencial aplicado generalizado E , de acuerdo con la ecuación 2.1 [6-7, 12, 17-18].

$$J \propto CET \cdot \Delta E \quad (2.1)$$

Esta ecuación lineal puede ser aplicada a diferentes teorías físicas de transporte denotadas como conducción, principalmente para: transporte de carga eléctrica, carga protónica y calor. Estas teorías físicas responden a los modelos de la ley de corriente eléctrica de Ohm y la ley de flujo de transferencia de calor por conducción de Fourier, ecuación 2.2 y 2.3, respectivamente.

$$I = \frac{1}{R} \Delta E \quad (2.2)$$

$$Q = \frac{1}{R} \Delta T \quad (2.3)$$

En donde I es la corriente eléctrica, ΔE el potencial eléctrico, Q el flujo de calor, ΔT el potencial térmico y R la resistencia al proceso de transporte. $1/R$ para ambos casos está relacionado con la conductividad, el área y la longitud de transporte, de acuerdo con la ecuación 2.4 [19]

$$\frac{1}{R} = K = \frac{kA}{L} \quad (2.4)$$

Donde K (mayúscula) es la conductancia, k (minúscula) es la conductividad, eléctrica o térmica, según el fenómeno, A es el área transversal y L la longitud de transporte, ambos respecto al sentido del flujo. Precisando, las ecuaciones anteriores indican que la conductancia K , cuando es de un MHA, puede ser usado como $K_{eff} = CET$. En esta tesis

de licenciatura, con el propósito de estandarizar y generalizar los resultados, se implementará el concepto de eficiencia de conducción, η_{κ} [12, 17-18], la cual está basada en la segunda ley de la termodinámica. La ecuación 2.5, proporciona la eficiencia de conducción de la fase π ,

$$\eta_{\kappa,\pi} = K_{\text{eff},\pi} / K\pi \quad (2.5)$$

Esta estrategia permite reducir el análisis numérico significativamente, en especial cuando las dimensiones de los volúmenes de control tienen las mismas dimensiones, como es el caso de este trabajo. Por otro lado, para simplificar el estudio, también se considera el concepto de percolación y “clúster infinito”, por lo que a continuación se introducen los conceptos más importantes.

Los sistemas que son concernientes a la percolación son los sistemas discretos en un número de n dimensiones. Pueden ser en una dimensión, como ejemplo se toma un arreglo unidimensional de canicas en una manguera rígida del mismo diámetro. En dos dimensiones, las redes pueden ser cuadradas, triangulares, en forma hexagonal. En tres dimensiones contemplan, por ejemplo, las formas de las redes de Bravais en materiales cristalinos. Cada sitio de la red es ocupado aleatoria e independientemente de una probabilidad p , donde a los vecinos más cercanos se les conoce como los sitios con al menos un lado/cara en común. Por otro lado, un clúster es un grupo de sitios vecinos. Un sitio puede ser un campo, o un nodo de la red.

La percolación de frontera de estos ejemplos presenta, con la probabilidad x , que exista contacto continuo entre dos fronteras opuestas (por ejemplo: norte-sur, este-oeste). Los sitios conectados entre sí que denominaremos conexiones (sitios ocupados con material conductor) y al resto de las conexiones las denominaremos blancas (sitios ocupados con material no conductor). Para esta tesis, se determinaron las conexiones negras, donde existe un camino hecho por material conductor que no se desvanece. Este número de densidad de umbral se conoce como umbral de percolación. Las propiedades físicas de los medios porosos donde los poros están distribuidos aleatoriamente cambian drásticamente en función de la variación del umbral de percolación.

La teoría de percolación se divide en geométrica y física, la primera investiga la estructura, estadísticas y conexiones “negras” así como las conexiones “blancas” ya sean sitios o áreas, clúster infinitos y finitos en espacios de diferentes dimensiones; la parte física de la percolación considera los procesos como conducción de corriente eléctrica, fenómenos termoeléctricos, deformaciones elásticas y no elásticas en un medio de dos o más fases con un número de densidad cercano al umbral de percolación.

El set de conexiones negras (fronteras) que conectan desde el infinito negativo hasta el positivo se conoce como clúster infinito. Lo que se puede señalar que en el caso de clúster infinito existe la percolación. En un clúster infinito se pueden reconocer partes donde la corriente fluye sin problemas, “callejones sin salida” que son partes del clúster infinito donde la corriente no fluye aunque no deje de ser parte del clúster infinito, “conexiones rotas”, que son conexiones simples caracterizadas normalmente porque solo una cara o lado del sitio está conectado con otro sitio y están colocados de tal manera que si se remueve uno el clúster se vuelve finito; el clúster “esqueleto” es un set de los caminos más cortos desde el nodo dado a otros en una longitud en particular [16]. A

forma de ejemplo, en la figura 2.1 se presentan los clústers de una imagen sintética generadas en esta tesis.

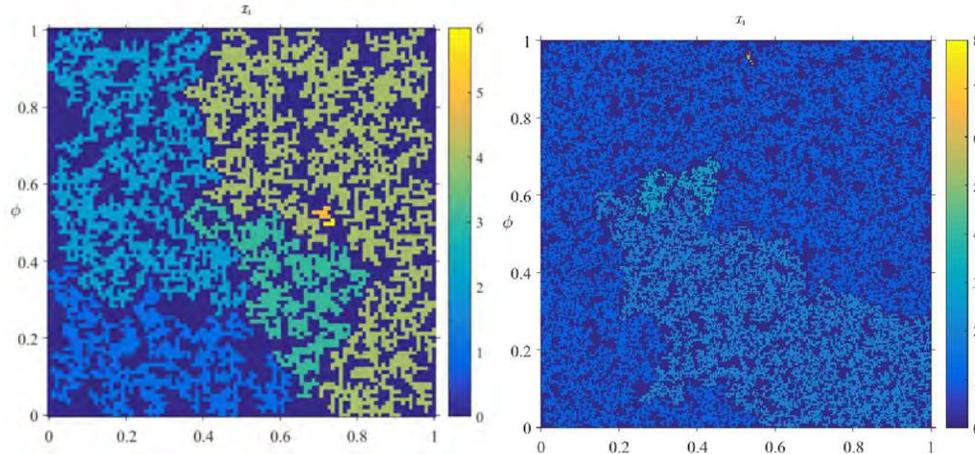


Figura 2.1. Representación de los clústers analizados.

En la figura 2.1., del lado izquierdo, con escala de colores, existen 6 clústers, de los cuales solo 4 están conformados por más de 10 píxeles. Desde el extremo superior hasta el extremo inferior está conectado el clúster 4 (color verde limón) que es el 41.38 por ciento del material de la fase conductora. Este clúster se denomina “infinito”. Del lado derecho existen 8 clústers, de igual forma solo 1 está conectado.

La percolación existe si hay trayectorias de conducción (clúster infinito existe) y no existe si los clústers están separados. Esta condición tiene dos posibilidades 1 cuando si existe y 0 cuando no existe. Para esta tesis la eficiencia de conducción será calculada con los clústers infinitos (volúmenes de control que cumplan con la condición de percolación).

2.4. Procesos de desorden

Las propiedades físicas que involucran los fenómenos de transporte presentan el llamado problema de percolación planteado por Broadbent y Hammersley [20], donde hablan sobre el umbral de percolación como un número de densidad de poros que al ir variando su tamaño de menor a mayor este número varía en una relación directamente proporcional al número de densidad de poros, ahí tratan el tema del filtro de una máscara de gas y tasan que tan buena es para filtrar el aire a través de los poros, en un caso ideal, tanto como el aire y las partículas a filtrar pueden penetrar el filtro completamente si su disposición y orientación es periódica, no aleatoria y favorable para el transporte de masa y bloquear completamente el aire de estar en una disposición no favorable para el transporte de masa. Para relacionarlo con un sistema desordenado y con la conductividad eléctrica hay que abstraer el problema y representarlo con un material bidimensional con conexiones aleatorias donde el material conductor tiene p número de conexiones y $1-p$ corresponde a conexiones con la fase no conductora. Al partir de un estado completamente ordenado, periódico y favorable al paso de electrones e ir desordenando, el número de conexiones de la fase conductora va cambiando y también el transporte de electrones a través de la fase conductora. El número de conexiones entre el material conductor y el número de densidad de poros están relacionados.

Como ejemplo al proceso de desorden, la figura 2.2 y 2.3 muestra ejemplos (de fuente propia) de cómo un material se va desordenando en cada iteración. En la figura 2.2 se muestran capturas cuando el número de iteraciones tomaron valores específicos, dados por una secuencia logarítmica base 10 comprendidas entre el rango 101 - 106. Para asegurar la efectividad del desorden del material, a cada prueba del algoritmo se le requirió un millón de iteraciones.

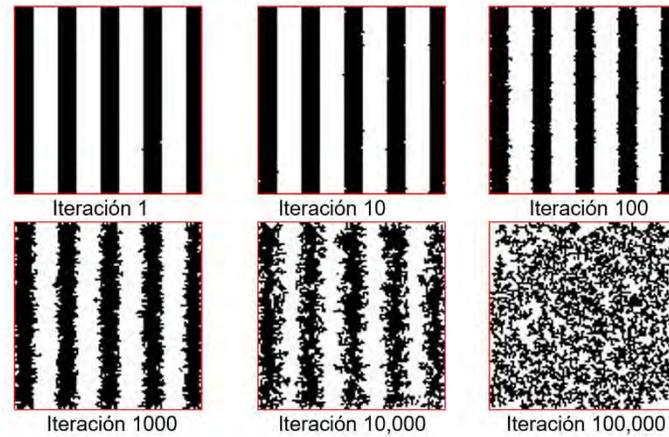


Figura 2.2. Imágenes capturadas en el proceso de desorden propuesto

La figura 2.3 muestra ejemplos con diferentes condiciones de iniciación, en fracción superficial y tamaño y número de barras, antes y después de sus respectivos procesos de desorden.

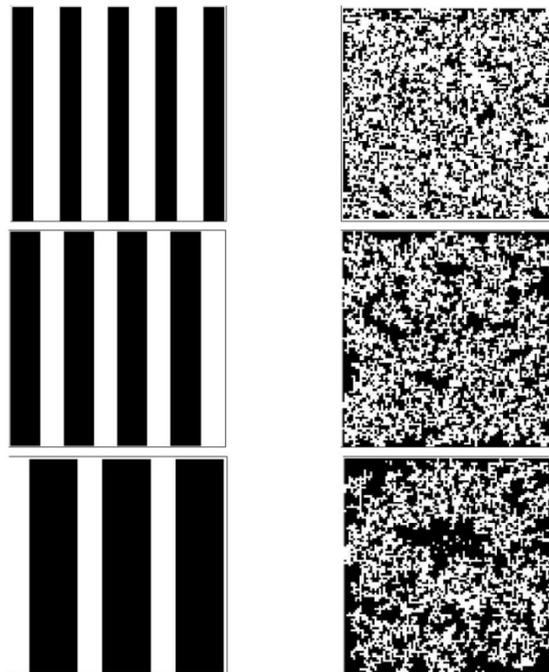


Figura 2.3 Las imágenes de la izquierda representan al material ordenado y las de la derecha representa al material después del proceso de desorden.

En las siguientes secciones se detallará la metodología de caracterización y obtención de los CET.

2.5. Descriptores de microestructura

Los MH, por su complejidad microestructural son difíciles de caracterizar, pero estadísticamente pueden arrojar características que no se pueden deducir con métodos de análisis analíticos. Los MHE's lo han podido describir con detalle, esto gracias a las funciones de correlación, principalmente: fracciones volumétricas de las fases, cuantificación del área superficial o interfacial, orientación, distribuciones de tamaño conectividad de las fases [6-7, 12]. Las funciones de correlación, en este trabajo, serán implementadas exclusivamente como funciones estadísticas descriptivas, sin embargo, estas también pueden ser usadas para expresar diversas características, por ejemplo: que tan conectada está una fracción de superficie y su tendencia al agrupamiento. Las funciones describen computacionalmente el MHE, ya que la información promedio de una colección de diferentes estructuras es caracterizada estadísticamente por una variable aleatoria, que es función del espacio, del tiempo y una subestructura. El descriptor en este caso se comporta de la forma condicional, toma el valor verdadero cuando el punto pertenece a la fase y a la condición definida (dependiendo de la función) y falso cuando no. Para manejar valores lógicos y numéricos que pueden ser recabados, resume como valor=1 si pertenece y valor=0 si no pertenece. A continuación, se describen las dos funciones usadas en este trabajo.

2.5.1. Función de correlación de dos puntos (FS2)

La función de correlación de dos puntos señala la probabilidad de que dos puntos separados por una distancia lineal coincidan en ser de la misma fase. Se debe definir la unidad de medida de los puntos, en este caso son los pixeles. Una función de correlación puede extraer información estadística de un subespacio dimensional de un tamaño moderado. Para un MHA isotrópico esta función puede ser obtenida al lanzar aleatoriamente un segmento de línea de longitud r con orientación específica y contar el número de veces que el inicio (x) y final ($x+r$) de la línea se encuentra en la fase π , la función es un promedio estadístico que resulta al evaluar todo el dominio de cómputo.

$$FS2(x, r) = \langle I(x)I(x+r) \rangle \quad (2.6)$$

El método consiste en barrer una matriz de $n \times n$ y verificar si ambos pixeles cuentan con el mismo valor numérico, ya tomando en cuenta que la matriz representa a una imagen binarizada donde cada elemento $e_{i,j}$ de la matriz puede contener los valores 0 y 1. La FS2, por su gran capacidad de descripción estadística y la simplicidad en su aplicación en programas de cómputo, es uno de los descriptores de mayor uso. En este documento será utilizado como indicador de conectividad entre fases y escala de orden.

2.5.2. Función de correlación de trayectoria lineal (FLP)

La función de correlación lineal es la probabilidad de que un segmento de puntos, (cada uno separado por un espacio discreto) pertenezca a una línea recta, de la fase definida previamente. De igual manera se barre una matriz bidimensional (para el caso de este documento, 2D), y se valida si todos los pixeles que conforman la línea pertenecen a la

misma fase. Esta función contiene información de conectividad a lo largo de una trayectoria lineal, proporcionando con esto información de gran relevancia del sistema. En un MHA isotrópico, la FLP solamente depende de la distancia de la línea r . Cuando $r = 0$ la FLP es igual a la fracción volumétrica de la fase estudiada ($L_p(0) = S_2(0) = \phi_1$).

$$FLP(x,r) = \langle \sum I \pi(x+i) \rangle \quad (2.7)$$

Para evaluar $FLP(x,r)$ en un sistema digitalizado, es suficiente con tomar valores enteros de en direcciones ortogonales, especialmente para medios isotrópicos. En este sentido, el procedimiento se reduce simplemente a identificar la longitud de las cuerdas de la fase correspondiente.

Capítulo 3 Metodología

Este capítulo presenta la metodología propuesta para alcanzar los objetivos de esta tesis de licenciatura, el algoritmo general, así como cada uno de los subprocesos involucrados en el análisis, los diagramas de flujo correspondientes a cada uno de los elementos y subelementos.

3.1. Algoritmo del proceso general

El proceso general de la metodología, en su descripción más básica, requiere un mapeo de dos fases en una matriz lógica, cada fase la identificamos numéricamente y en código de colores podemos describirla como “fase de color negro” y “fase de color blanco”. Las dimensiones de la matriz corresponden a $n \times n$. Donde n corresponde al número de píxeles por renglón y columna (es cuadrada). La matriz generada representa un dominio constituido por volúmenes de control, en donde el dominio constituye un material. El proceso general inicia con un material ordenado y una secuencia específica provoca el desorden. Para esta tesis de licenciatura, al material en su estado inicial estará ordenado con barras (barras de color negro y barras de color blanco). El algoritmo siguiente describe su creación en el entorno de programación de Matlab.

***Definición de material ordenado**

1. Se solicita al usuario ingresar los parámetros que van a definir la configuración de la matriz. Tales parámetros son: la fracción de superficie, en ancho de cada una de las barras y el número de píxeles por renglón.
2. Una operación algebraica multiplica la fracción de superficie deseada (φ) por el número de píxeles por renglón (P_{renglon}), para así obtener el total de píxeles por renglón de la fase deseada (P_{fase}).

$$P_{\text{fase}} = \varphi \cdot P_{\text{renglon}} \quad (3.1)$$

3. El número de barras (N_{barras}), de la fracción de superficie en cuestión se determina con la relación entre el total de píxeles por renglón de fase (P_{renglon}) entre el ancho de las barras ($\text{Ancho}_{\text{barra}}$), redondeando al entero.

$$N_{\text{barras}} = \text{Redondear} (P_{\text{renglon}}/\text{Ancho}_{\text{barra}}) \quad (3.2)$$

4. Se declara la matriz lógica con las dimensiones $n \times n$ con todos los valores en la fase inicial igual a cero.
5. Se itera en un ciclo "for" desde 1 hasta el ancho de una barra, donde todos los píxeles de una columna cambian su valor a 1, termina el ciclo "for". Se guardará otra instancia de la matriz creada en una variable que la representa, esto para tener la segunda como una referencia en cálculos posteriores. La figura 3.3 describe el diagrama de bloques del proceso general desordenamiento y caracterización.



Figura 3.3: Diagrama de flujo general del proceso de desordenamiento

***Ciclo de desorden**

6. El desorden del material se realiza de manera secuencial, se itera en un ciclo “for” desde el 1 hasta un millón para realizar el proceso de intercambio.
 - a. Se inicializa un arreglo unidimensional con 0, este arreglo almacenará, en cada iteración, el valor resultante del coeficiente de tortuosidad.
 - b. Se implementa la función bwlabel() a la matriz actual I_i , con grado de conectividad: 4 vecinos. Esta función comprueba si un pixel vecino en cualquiera de las direcciones norte, sur, este u oeste tienen el mismo valor, y lo etiquetan con un número dentro de la matriz. Esto con el fin de identificar el número de clústers en la matriz, cada clúster se identificará con un número creciente desde el 1 hasta el número total de clústers. En este algoritmo devuelve la imagen etiquetada que se denotará como I_e .
 - c. Para seleccionar aleatoriamente una de las barras de la matriz, se debe obtener el valor mayor existente en la matriz el cual representa el número de cuerpos en la imagen y seleccionar un número aleatorio entre 1 hasta el número total de clústers, N_t siendo el número total de clústers y r el valor seleccionado aleatoriamente.
 - d. En una nueva variable se guarda una comparación lógica de la matriz principal con el valor aleatorio resultante en el paso 7.c, esto con el fin de aislar solo un clúster I_a .
 - e. Se implementa la función gradiente para obtener los bordes de ambas fases del dominio del material (desarrollada previamente y descrita en la siguiente sección 3.2). Donde ∇_i simboliza a la matriz que contiene los bordes de la fase 1, V_{ix} y V_{iy} son vectores que contienen los valores de las coordenadas de cada pixel de ∇_i ; ∇_o se refiere a la matriz de los bordes de

la fase 2 y V_{ox} en conjunto con V_{oy} contienen las coordenadas de cada pixel de los bordes de ∇_o .

- f. Se implementa la adición de un pixel en la parte posterior al contorno del clúster seleccionado. Se retorna la imagen con un pixel añadido, I_+ . Esta función de intercambio es detallada en la siguiente sección 3.3.
- g. Se implementa la remoción de un pixel en la parte anterior al contorno del clúster seleccionado. Se retorna la imagen con el pixel removido, I_- . Esta función de intercambio es detallada en la siguiente sección 3.3.
- h. Fin del ciclo for. La figura 3.4 representa de manera gráfica el ciclo “for” de desorden.

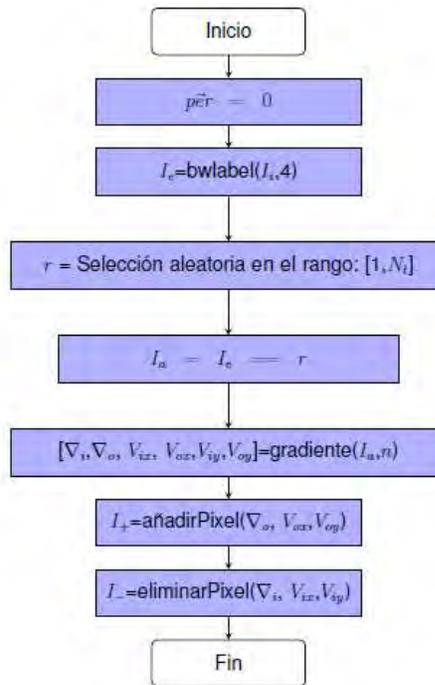


Figura 3.4. Diagrama de flujo que representa el bucle de desordenamiento

***Recopilación de datos de percolación y eficiencia de la fracción superficial**

7. El cálculo de la percolación y coeficiente de tortuosidad se realiza en cada mil iteraciones con el fin de aminorar el ruido en las gráficas. Esto es programado en un ciclo “for” hasta el número total de clústers de la matriz.
 - a. Si alguno de los valores de los renglones de los extremos (dependiendo si el análisis es en orientación vertical u horizontal) de la matriz lógica coinciden (clúster infinito), se asigna una “bandera de percolación” con valor verdadero, de lo contrario el valor de percolación se torna a falso y sigue con la ejecución.
 - b. Se realiza el cálculo de la eficiencia en la fracción de superficie para todos los clústers que cumplan el criterio anterior. Se utiliza la expresión $\chi = \mu/\phi$; donde μ representa la cantidad de pixeles que percolan, ϕ corresponde a el número de pixeles por fase, χ es la fracción de superficie que percolación.

3.2 Detección de bordes mediante el uso de gradientes

A continuación, se describe el proceso de la función de detección de bordes con el gradiente, la función tiene de entrada dos argumentos: una matriz de $n \times n$ que representa a nuestro material bidimensional y un número entero que representa n . La siguiente secuencia lógica y diagrama de flujo explica la detección de los bordes, esta secuencia es propuesta de manera analítica y lógica durante la definición de esta tesis de licenciatura.

1. Se realiza una resta “elemento a elemento” de dos submatrices, A_x y B_x . La matriz A_x representa a todas las columnas de la matriz de entrada excepto la primera y la matriz B_x se representa por todas las columnas de la matriz de entrada excepto la última, quedando ambas matrices y una resultante C_x de $n \times (n-1)$.

$$A_{x(n, n-1)} - B_{x(n, n-1)} = C_{xj(n, n-1)} \quad (3.3)$$

2. Se realiza la resta en viceversa, es decir:

$$B_{x(n, n-1)} - A_{x(n, n-1)} = D_{xj(n, n-1)} \quad (3.4)$$

3. Se repite el paso 1, las submatrices de este paso se notarán como A_y para la submatriz que representa a todos los renglones menos el primero y B_y representa a todos los renglones excepto el último.

$$A_{y(n-1, n)} - B_{y(n-1, n)} = C_{yj(n-1, n)} \quad (3.5)$$

4. Se realiza la resta en viceversa correspondiente, es decir:

$$B_{y(n-1, n)} - A_{y(n-1, n)} = D_{yj(n-1, n)} \quad (3.6)$$

5. Dado que las matrices resultantes son lógicas, no pueden tomar valores diferentes a 0 y 1, el siguiente paso es realizar una conversión de tipo a int8 que son números enteros de 8 bits con signo, ya que los valores que se necesitan para el reconocimiento de bordes son el 1, 0 y -1.

6. Se considera que las matrices que servirán para efectos de este algoritmo debe ser de $n \times n$ por lo tanto cada una de las submatrices serán complementadas de la manera siguiente:

- La submatriz $C_{xj(n, n-1)}$ corresponde a todas las columnas excepto la última de la matriz $C_{x(n, n)}$, por lo cual, los lugares restantes tienen el valor de 0.
- La submatriz $D_{xj(n, n-1)}$ corresponde a todas las columnas excepto la primera de la matriz $D_{x(n, n)}$ por lo cual, los lugares restantes tienen el valor de 0.
- La submatriz $C_{yj(n-1, n)}$ corresponde a todos los renglones excepto el último de la matriz $C_{y(n, n)}$ por lo cual, los lugares restantes tienen el valor de 0.
- La submatriz $D_{yj(n-1, n)}$ corresponde a todos los renglones excepto el primero de la matriz $D_{y(n, n)}$ por lo cual, los lugares restantes tienen el valor de 0.

7. Se realiza la comparación lógica entre todos los elementos que son igual a 1 en la matrices $C_{x(n, n)}$ y $D_{x(n, n)}$, respetando su posición en las matrices.

8. Se realiza la comparación lógica “OR” entre las comparaciones lógicas de igualdad de las matrices del paso anterior, dando lugar a una nueva matriz que se llamará $\nabla_{x(n, n)}$.

9. Se realiza la comparación lógica entre todos los elementos que son igual a -1 en la matrices $C_{x(n, n)}$ y $D_{x(n, n)}$.

10. Se realiza la comparación lógica “OR” entre las comparaciones lógicas de igualdad de las matrices del paso anterior, se guarda en una variable $\nabla_{-x(n, n)}$.
11. Se repiten los pasos 8-11 con las matrices $C_{y(n, n)}$ y $D_{y(n, n)}$, y se obtienen las matrices $\nabla_{y(n, n)}$ y $\nabla_{-y(n, n)}$.
12. Se realiza la comparación lógica “OR” entre $\nabla_{-x(n, n)}$ y $\nabla_{-y(n, n)}$ para obtener los bordes interiores de cada uno de los cuerpos de la imagen representados por la matriz lógica $\nabla_{i(n, n)}$.
13. Se realiza la comparación lógica “OR” entre $\nabla_{x(n, n)}$ y $\nabla_{y(n, n)}$ para obtener los bordes exteriores de cada uno de los cuerpos de la imagen representados por la matriz lógica $\nabla_{o(n, n)}$.
14. Los pasos del 7 al 13 pueden resumirse de la siguiente manera

$$C_x(n, m) \vee D_x(n, m) \vee C_y(n, m) \vee D_y(n, m) = \begin{cases} 0 & \text{si } M_j(n, n) \neq 1 \\ 1 & \text{si } M_j(n, n) = 1 \end{cases} \rightarrow \nabla_o(n, m)$$

$$C_x(n, m) \vee D_x(n, m) \vee C_y(n, m) \vee D_y(n, m) = \begin{cases} 0 & \text{si } M_j(n, n) \neq -1 \\ 1 & \text{si } M_j(n, n) = -1 \end{cases} \rightarrow \nabla_i(n, m)$$

Donde M es la literal que identifica la matriz; j es el subíndice que indica si la orientación es horizontal o vertical, x sustituyendo indica si es horizontal, y sustituyendo indica si es vertical; n el índice de la cantidad de renglones de la matriz; m el índice de la cantidad de columnas de la matriz. En efectos de esta expresión se tiene que: $n = m$ para hacer coincidir con los demás pasos del algoritmo.

15. Se aplica la función predefinida “find”, que se ocupa de encontrar los valores que cumplen con criterios específicos, en este caso encontrará todas las coordenadas correspondientes a los bordes internos y externos de la siguiente manera:
 - Para los bordes internos el criterio de búsqueda consiste en encontrar las coordenadas de todo elemento de la matriz $\nabla_{i(n, n)}$ que sea igual a 1, retornando los vectores V_{vix} y V_{viy} que respectivamente son las coordenadas del número de columna y de renglón.
 - Para los bordes externos el criterio de búsqueda es idéntico al del paso anterior pero aplicándose sobre $\nabla_{o(n, n)}$, retornando los vectores V_{vox} y V_{voy} que respectivamente son las coordenadas del número de columna y de renglón.

La figura 3.5 presenta el diagrama de bloques de la secuencia descrita para la detección de bordes mediante el uso de gradientes.

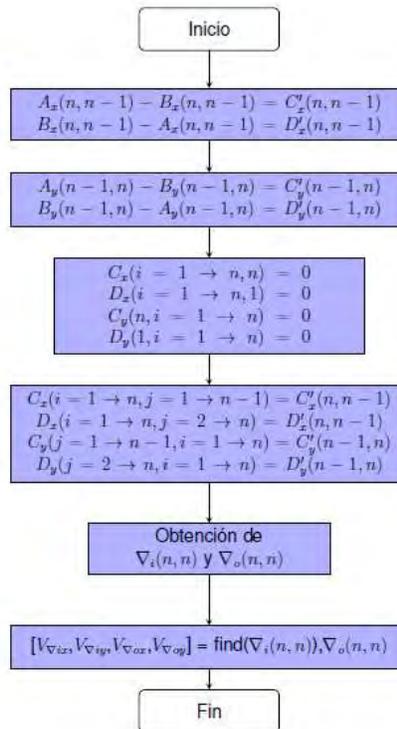


Figura 3.5. Diagrama de flujo resumido de la función gradiente.

3.3. Funciones de intercambio (adición y remoción de pixel)

Las funciones de intercambio, en este trabajo, son las se encargan de añadir y remover uno a uno los pixeles del clúster. Estas funciones trabajan por separado, una se encarga de añadir y otra se encarga de remover un pixel a la vez. Lo siguiente es la descripción de la función que se ocupa de añadir un píxel a un clúster. Se reciben como argumentos: un atributo del tipo matriz cuadrada el cual se refiere a la imagen original binarizada y una lista con las coordenadas de todos los puntos referentes al borde externo del clúster en proceso de intercambio.

Función de adición de pixel: Se encuentra previamente seleccionado un clúster para el intercambio del pixel, por lo cual se selecciona aleatoriamente un pixel que se encuentre en la lista de las coordenadas que conforman el borde externo de éste. Actualmente en la matriz de entrada el valor de los pixeles que representan el contorno externo es 0, el valor del pixel seleccionado en el paso anterior pasa a ser 1. Se retorna la matriz con un pixel diferente.

Función de remoción de pixel: En esta ocasión, como argumentos de entrada se encuentran: la matriz de salida de la función de adición de pixel y una lista con las coordenadas de los bordes internos de el mismo clúster tratado en la función anterior. Se encuentra previamente seleccionado un clúster para el intercambio del pixel, se selecciona aleatoriamente un pixel que se encuentre en la lista de los que conforman el borde interno.

Actualmente el valor de los pixeles que representan el contorno interno es 1, por lo que se procede a sobre-escribir el valor del pixel seleccionado en el paso anterior con un 0. Se

retorna la matriz ya modificada y pasa a ser la matriz inicial de la siguiente iteración del bucle.

3.4 Función de correlación de dos puntos (FS2)

La aplicación de la FS2 es la siguiente:

1. Se requiere de entrada la matriz binaria, de ella se obtiene un renglón y una columna, las cuales servirán para comparar si coincide el valor con un sitio diferente.
2. Se inicializan en ceros dos matrices, que servirán para ir guardando los valores por renglón y columna.
3. A partir del renglón obtenido, se itera comparando lógicamente con los renglones siguientes hasta llegar al final de la dimensión de la matriz la identidad como fase.
4. Se declaran un vector columna y un vector renglón que servirán para la iteración.
5. Cuando coinciden la identidad de fase de dos pixeles se incrementa en un vector renglón un contador inicializado dada la comparación lógica, como es una matriz binaria, se le suma su valor.
6. Se repite en los renglones siguientes hasta llegar al penúltimo. 7. Se promedia a través de un arreglo decreciente

3.5 Función de correlación de trayectoria lineal (FLP)

La aplicación de la FLP se describe a continuación:

1. Del mismo modo que la FS2, se requiere la matriz binaria, de ella se obtiene un renglón y una columna, las cuales servirán para comparar si coincide el valor con un sitio diferente.
2. Se itera a partir del renglón hasta el escalar que representa el tamaño de la imagen estudiada.
3. Se comparan lógicamente subconjuntos por cada columna del renglón, estos subconjuntos son líneas representadas por pixeles consecutivos, en caso de coincidir con su identidad de fase se van guardando los valores en un vector dedicado a este fin. Cuando no coincida, no guarda valores.
4. Los vectores guardados sirven como histograma del proceso.
5. Se realiza el promedio.

3.6. Error cuadrático

Cada una de las iteraciones del desorden de los pixeles de la imagen del material han sido aprovechados añadiendo funciones adicionales, se ha programado una función que mide el error entre las funciones FS2_i y FLP_i, respectivamente, donde i es el número de iteración, esto con el objetivo de comparar con el primer resultado todas las iteraciones para determinar la respuesta estadística del proceso de desorden.

Para el error en FS2: $e_{FS2} = (FS2_i - FS2_1)^2$ (3.7)

Para el error en FLP: $e_{FLP} = (FLP_i - FLP_1)^2$ (3.8)

3.7. CET - Eficiencia de Conducción

En esta tesis, el CET que se estudiará mediante la eficiencia de conducción (ecuación 2.5), la cual se simplifica al cuantificar el área del material con percolación “clúster infinito” sobre el área correspondiente a la fase (vinculada con la fracción superficial de la fase). Esta evaluación es simplificada, para volúmenes de la misma dimensión a $\eta_{\kappa,\pi} = VCI/VF$, donde VCI es la cuantificación del clúster infinito y VF es la cuantificación correspondiente a la fase estudiada. El código para esta evaluación se realizó usando el etiquetado con la función bwlabel para evaluar el área de los clústers infinitos. Esta función simplifica la implementación de la operación de la ecuación 2.1.

Capítulo 4 Resultados

Este capítulo muestra los resultados de la tesis, los casos de estudio fueron seleccionados y acotados para cumplir con el objetivo general de la tesis, se debe mencionar que las preguntas de estudio al final de la tesis son mayores que al inicio de ella. Se presenta primero, de manera sistemática, para un solo caso de estudio ($\phi=0.5$, $n=100$), la evolución del comportamiento de las funciones de correlación, el error entre las funciones de correlación, y la evolución de la eficiencia de conducción. Posteriormente se presenta la comparación de la respuesta del error global normalizado y la eficiencia de conducción de tres casos de estudio seleccionados.

4.1 Respuesta de las funciones de correlación

Las siguientes figuras contienen una imagen del material y las dos funciones de correlación analizadas, función de correlación de dos puntos (FS2) y función de trayectoria lineal (FLP), ambas en dirección vertical y horizontal. Con el objetivo de observar y comparar la evolución de la respuesta estadística, en función del desorden, se presentan los resultados para una secuencia analítica del número de iteración. Las gráficas de la izquierda representan la función de correlación correspondiente en sentido horizontal y en la derecha la gráfica correspondiente al sentido vertical. La primera secuencia que se presenta corresponde a un material con fracción superficial de $\phi=0.5$, en un dominio de $n=100$ pixeles (100×100). La figura 4.2 corresponde a la iteración $i=1$.

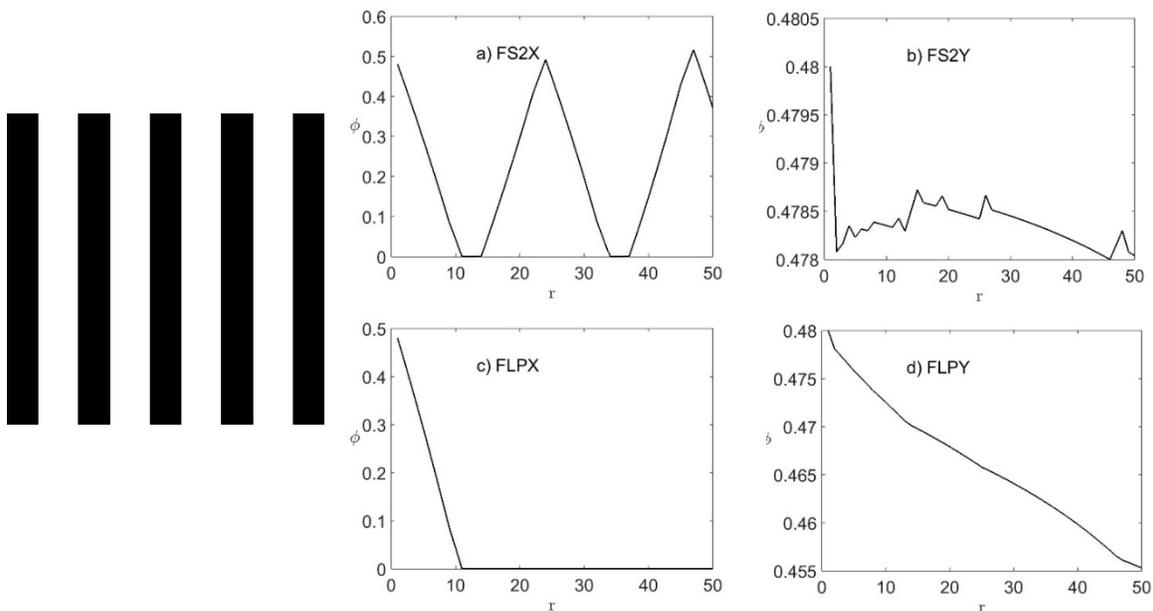


Figura 4.2. Respuesta de las funciones de correlación para el material, en la iteración $i=1$; $\phi=0.5$, $n=100$. A la izquierda se presenta una imagen del material; a) FS2 en eje x, b) FLP en eje x, c) FS2 en eje y y d) FLP en eje y.

El material no se ha desordenado, es ligeramente diferente al original. Es evidente la diferencia entre la respuesta estadística del eje x respecto al eje y. La respuesta de FS2x

es periódica, respondiendo al hecho del orden entre las fases, por esta razón los picos de la función FS2 oscilan entre cero y cero punto cinco (la fracción superficial, $\phi=0.5$), FS2y no cae al cuadrado de la fracción superficial, lo cual indica que no es homogénea (es ordenada). La respuesta de FLPx cae a cero de manera inmediata, mientras que en FLPy es siempre alrededor de 0.5, esto es debido a la probabilidad de conducción en función de la fracción superficial (FLPy nunca cae a cero, como debe de comportarse un material heterogéneo estocástico).

La figura 4.3 corresponde a la iteración $i=100$, del mismo material anterior: fracción superficial de $\phi=0.5$, en un dominio de $n=100$ pixeles (100×100).

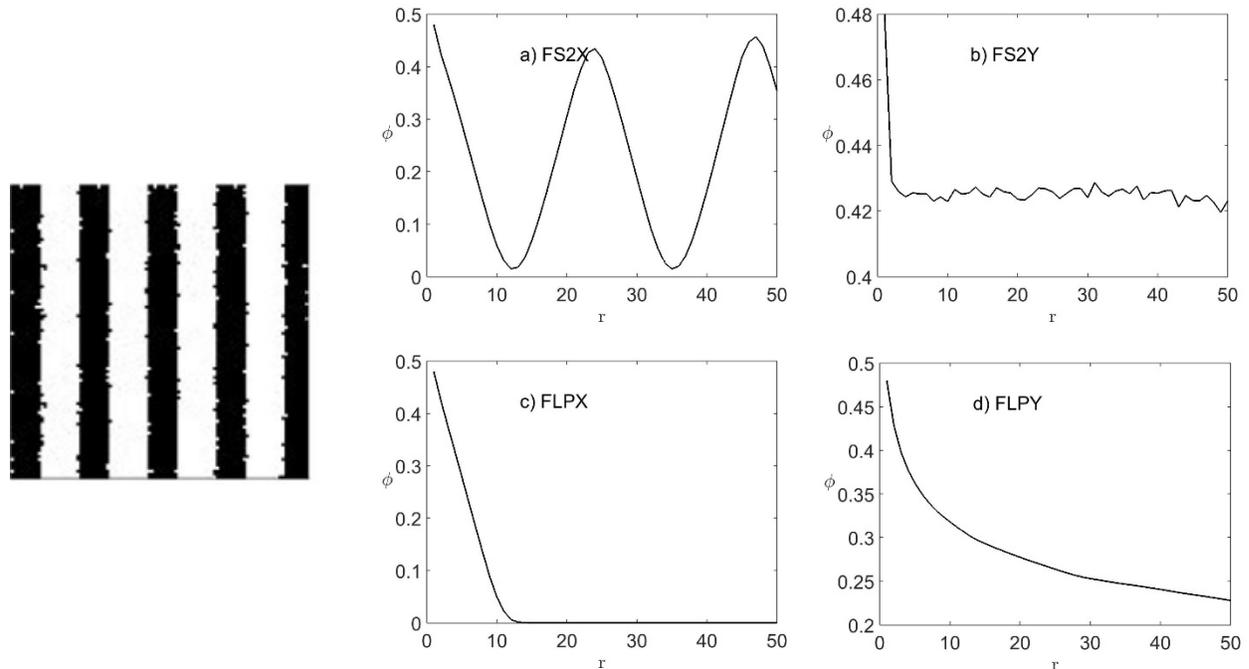


Figura 4.3. Respuesta de las funciones de correlación para el material, en la iteración $i=100$; $\phi=0.5$, $n=100$. A la izquierda se presenta una imagen del material; a) FS2 en eje x, b) FLP en eje x, c) FS2 en eje y y d) FLP en eje y.

Se observa como la interfaz de las barras se va desordenando de acuerdo con la secuencia antes descrita, sin embargo, el material aún tiene una tendencia mucho mayor al orden. De tal forma que la FS2x sigue siendo periódica, FS2y no se homogeneiza en ϕ^2 , FLP_x cae drásticamente a cero y FLP_y sigue sin caer a cero.

La figura 4.4 corresponde a la iteración $i=10,000$, del mismo material: fracción superficial de $\phi=0.5$, en un dominio de $n=100$ pixeles (100×100).

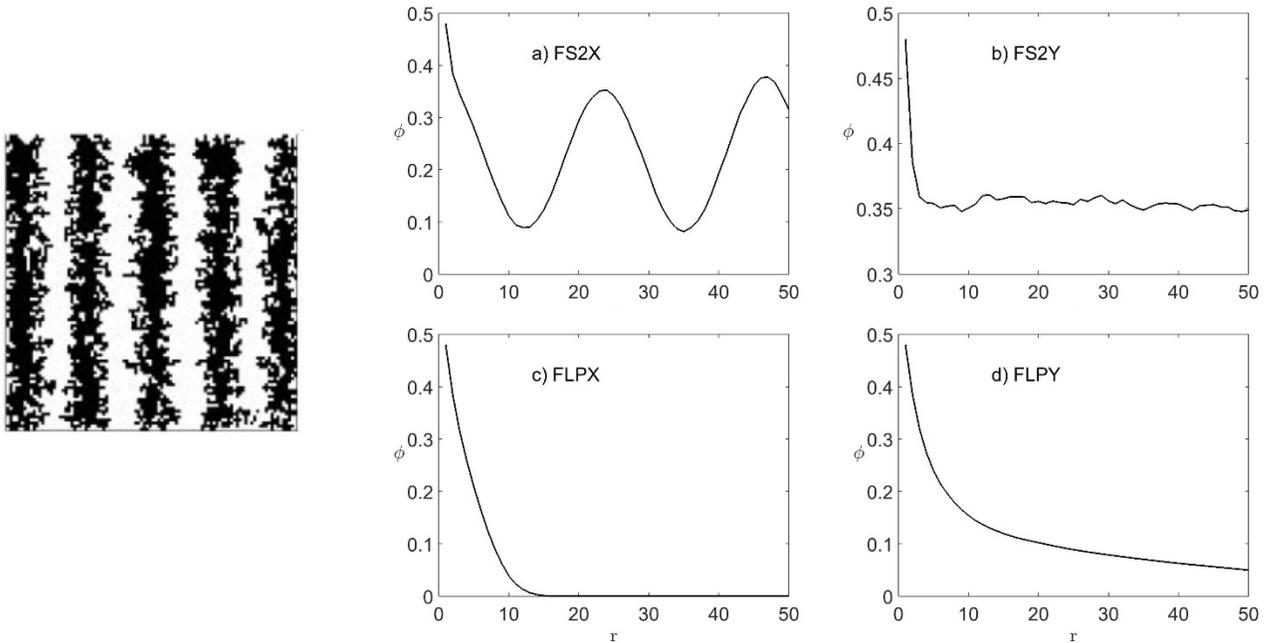


Figura 4.4. Respuesta de las funciones de correlación para el material, en la iteración $i=10,000$; $\phi=0.5$, $n=100$. A la izquierda se presenta una imagen del material; a) FS2 en eje x, b) FLP en eje x, c) FS2 en eje y y d) FLP en eje y.

En la imagen del material el desorden es más evidente que en la imagen 4.3, pero aún se identifica la tendencia de barras alineadas en eje y. Al analizar la FS2x se observa que aún hay una secuencia periódica pero ya no cae ninguna probabilidad a cero y las “puntas” de la secuencia son más redondas. La respuesta de FS2y tiene una magnitud menor a la respuesta en $i=100$, pero aún no se homogeneiza en ϕ^2 . FLPx ya no tiene una tendencia 100% lineal, alrededor de $r=10$ el comportamiento es exponencial; por su parte FLPy ya presenta una tendencia evidente a cero (característica de un material heterogéneo estocástico). En esta iteración ($i=10,000$), como veremos más adelante, el coeficiente de tortuosidad = 0.7875, el errorX = 0.0282 y el errorY = 0.1304

La figura 4.5 corresponde a la iteración $i=100,000$, del mismo material: fracción superficial de $\phi=0.5$, en un dominio de $n=100$ pixeles (100x100).

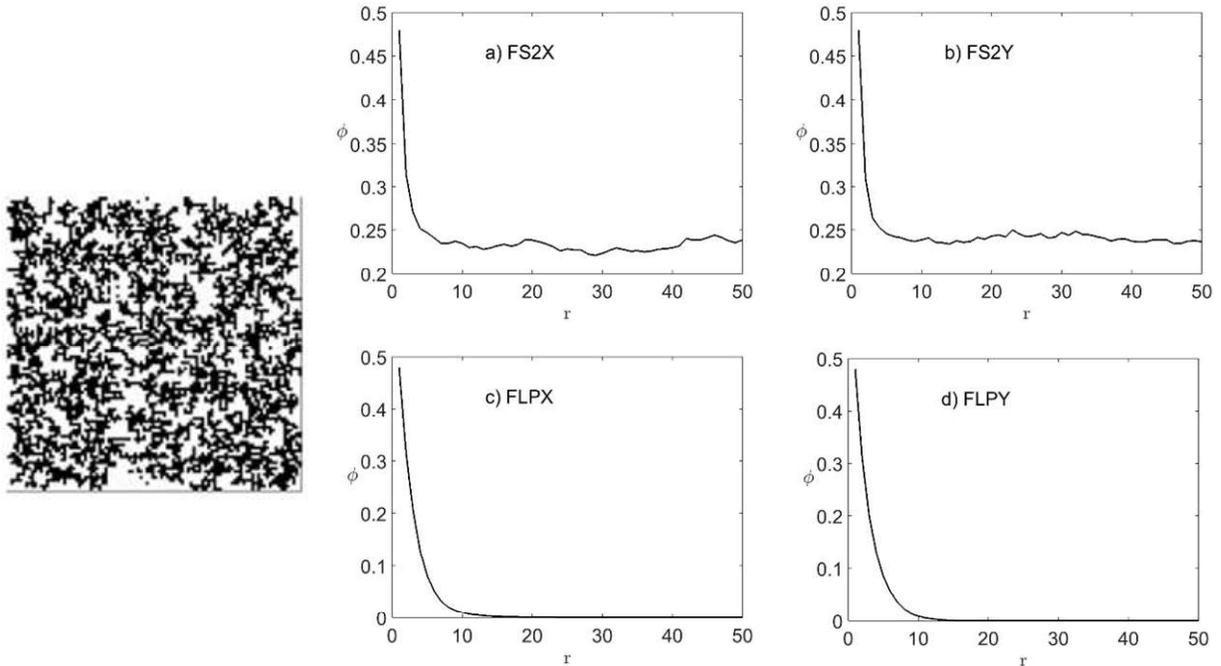


Figura 4.5. Respuesta de las funciones de correlación para el material, en la iteración **$i=100,000$** ; $\phi=0.5$, $n=100$. A la izquierda se presenta una imagen del material; a) FS2 en eje x, b) FLP en eje x, c) FS2 en eje y y d) FLP en eje y.

En la imagen del material ya no hay barras evidentes. Al analizar la FS2x ya no se observa la secuencia periódica, tanto la respuesta de FS2x como FS2y son homogéneas en $\phi=0.25$. Por su parte, tanto FLPx, como FLPy tienen un comportamiento exponencial, que alcanza un valor de cero en aproximadamente $r=11$. En esta iteración ($i=100,000$), como veremos más adelante, el coeficiente de tortuosidad = 0.9981, errorX = 0.0675, errorY = 0.24.

La figura 4.6 muestra imágenes la imagen del material en las iteraciones: 200,000, 300,000 y 400,000.

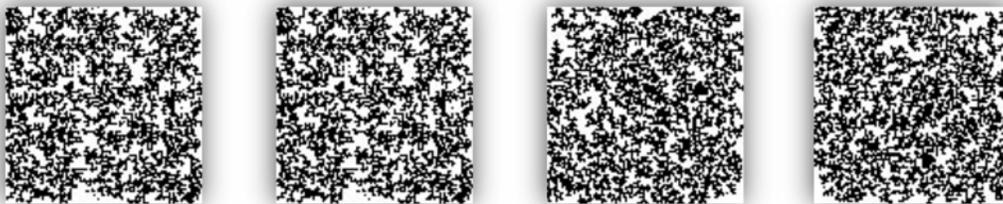


Figura 4.6. después de 200mil, 300mil, 400mily 1 millon de iteraciones.

A simple vista no se observa cambio significativo, con los datos del error se cuantificará y detallará más adelante. Para no dejar inconclusa la secuencia del análisis realizado, la figura 4.8 presenta la última iteración, $i=1,000,000$. La figura 4.7 corresponde a la iteración $i=1,000,000$, del mismo material: fracción superficial de $\phi=0.5$, en un dominio de $n=100$ pixeles (100x100).

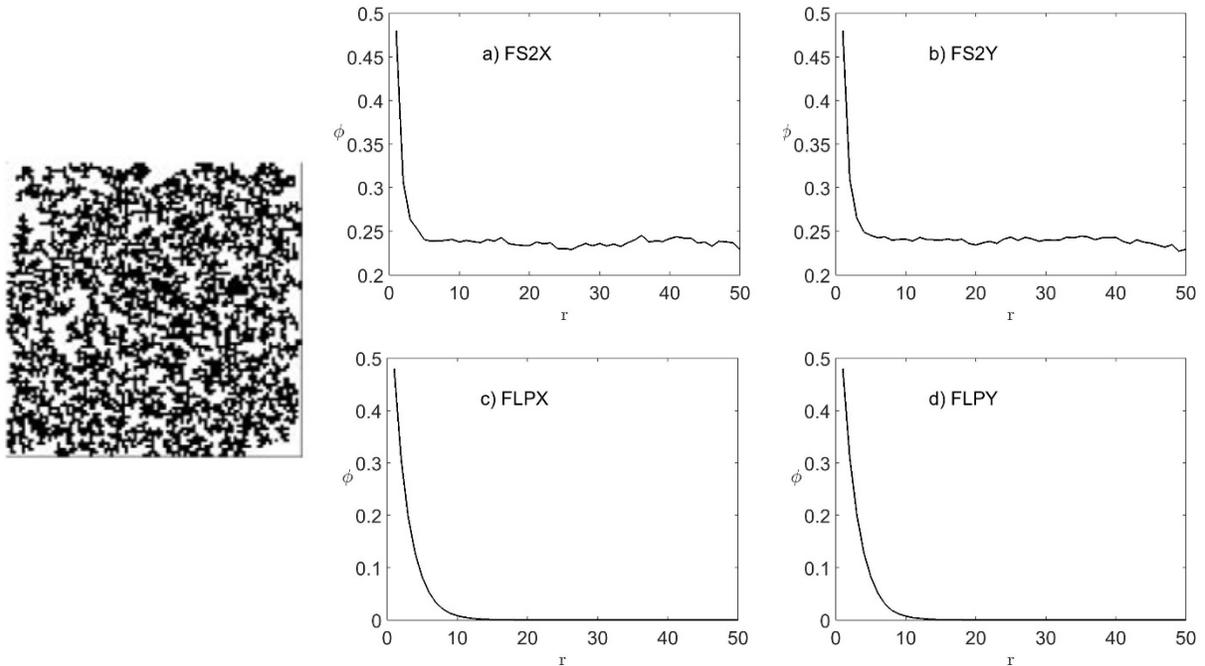


Figura 4.7. Respuesta de las funciones de correlación para el material, en la iteración $i=1,000,000$; $\phi=0.5$, $n=100$. A la izquierda se presenta una imagen del material; a) FS2 en eje x, b) FLP en eje x, c) FS2 en eje y y d) FLP en eje y.

Como ya se mencionó, a simple vista, de manera cualitativa se puede observar que la imagen 4.7 es muy similar a la imagen 4.5: en el material ya no hay barras evidentes y todas las funciones son casi iguales (figura 4.5 $i=100,000$ vs figura 4.7 $i=1,000,000$).

4.2. Error normalizado de las funciones de correlación

El error de la función de correlación es determinado con las ecuaciones 3.7 y 3.8, para normalizar los órdenes de magnitud se utilizaron las siguientes expresiones:

$$\text{FS2: } e\text{FS2}_N = (e\text{FS2}_1, e\text{FS2}_2, \dots, e\text{FS2}_N) / \text{Valor M\acute{a}ximo } e\text{FS2}_{(1, 2, \dots, N)}$$

$$\text{FLP: } e\text{FLP}_N = (e\text{FLP}_1, e\text{FLP}_2, \dots, e\text{FLP}_N) / \text{Valor M\acute{a}ximo } e\text{FLP}_{(1, 2, \dots, N)}$$

La figura 4.8 presenta la respuesta del error para cada una de las funciones y separadas por eje. Vale la pena recalcar que es el error de la función del material en la iteración i respecto a la función del material ordenado (original).

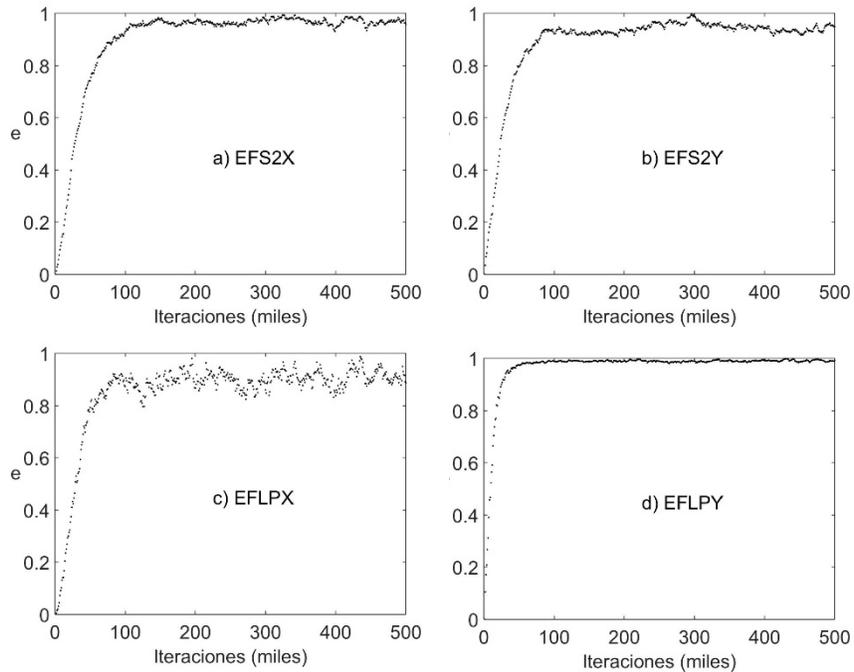


Figura 4.8. Error de las funciones de correlación en la iteración i respecto a la función de la imagen original, para el material $\varphi=0.5$, $n=100$. a) FS2 en eje x, b) FLP en eje x, c) FS2 en eje y y d) FLP en eje y.

La gráfica de la izquierda tiene una evolución más lenta que la de la derecha, ya que en dirección horizontal originalmente la imagen se topa con la periodicidad y a lo largo de las iteraciones presenta convergencia con la gráfica de la derecha, que presenta menos error porque en vez de periodicidad, se encuentra con la continuidad de la fase analizada.

Error normalizado global promedio

Todos los valores del error de cada una de las gráficas anteriores se normalizaron para estar entre el rango 0.0-1.0. Para determinar un solo error normalizado, se promediaron los resultados anteriores. La figura 4.9 presenta este error global para el material $\varphi=0.5$, $n=100$, usando la siguiente expresión,

$$e_{FS2LPN} = (e_{FLPNx} + e_{FS2Nx} + e_{FLPNy} + e_{FS2Ny})/4$$

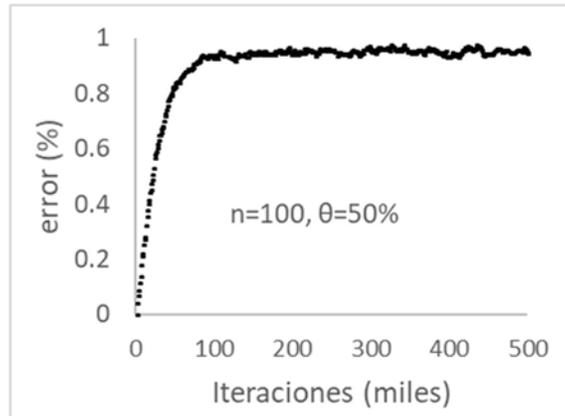


Figura 4.9. Error global, respuesta del material $\phi=0.5$, $n=100$.

Se observa un comportamiento logarítmico. Desde cero hasta la iteración 100,000 el cambio del error es de 0.928, en 150,000 es de 0.937. El promedio entre la iteración 200,000 y 500,000 es de 0.952 con una desviación estándar de 0.009.

4.3. Resultados de eficiencia de conducción

La eficiencia de conducción fue determinada por la ecuación 2.5 ($\eta_{K,\pi} = K_{eff,\pi} / K\pi$). Cabe recalcar que se usó el etiquetado bwlable para evaluar el área de los clústers infinitos. La figura 4.10 presenta la evolución del resultado de $\eta_{K,\pi}$, obtenidos para el material $\phi=0.5$, $n=100$.

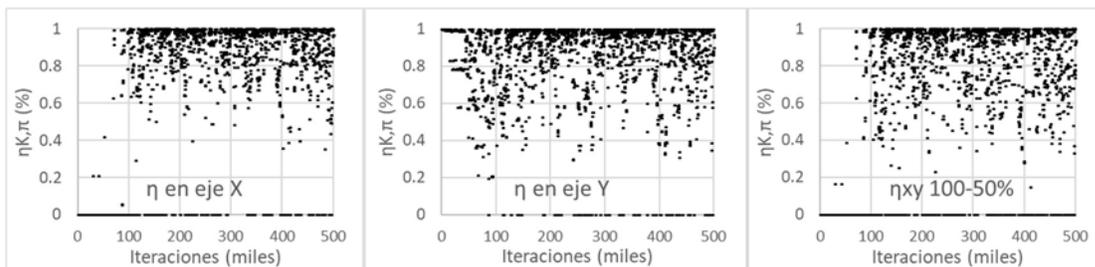
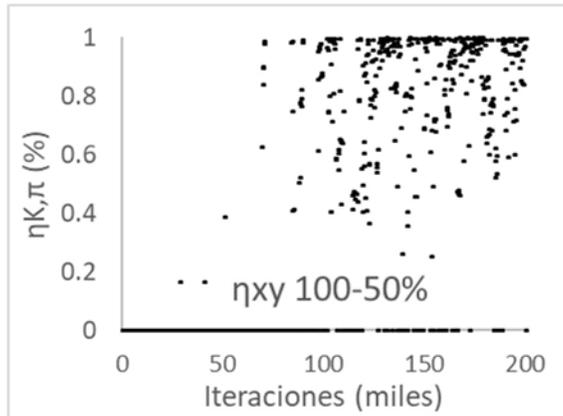


Figura 4.10. Respuesta $\eta_{K,\pi}$ para los dos ejes, en función del desorden, para material $\phi=0.5$, $n=100$. a) $\eta_{K,\pi}$ eje x, b) $\eta_{K,\pi}$ eje y; c) eficiencia global 2D, multiplicación del eje x por eje y, al tratarse de un material isotrópico.

La respuesta de la eficiencia $\eta_{K,\pi}$ tiene una relación intrínseca con CET de la especie de transporte. Al tener un material isotrópico (2D), podemos admitir que la multiplicación de la eficiencia en cada eje representará la eficiencia de transporte global del material, caracterizando las dos dimensiones. La figura 4.11 muestra una ampliación de la imagen del extremo derecho de la figura 4.10.



4.11. Reducción del límite superior para acercamiento de la escala.

Se observa que antes de 25,000 iteraciones, $\eta_{K,\pi}$ tiene valores únicamente de cero. Después de la iteración 75,000 algunos valores de la eficiencia llegan hasta el máximo, sin embargo, de manera aleatoria existen valores intermedios e incluso valores de cero (el mínimo). Después de las 100,000 iteraciones, prácticamente no hay diferencia, ni patrón de seguimiento.

4.4 Cambio de condiciones iniciales

Ampliando los casos de estudio, se realiza el análisis de la variación de la fracción superficial (fracción superficial mayor, $\phi=0.8$) y el cambio de la dimensión del dominio (muestra de mayor tamaño, $n=300$). Se puede observar que a medida que la concentración de fase va aumentando, la magnitud de $\eta_{K,\pi}$ respecto al número de iteraciones aumenta, mejorando la conexión del sistema en ambas direcciones (CET mayor). La figura 4.13 muestra la respuesta del error para cada una de las funciones y separadas por eje, para un material con fracción superficial $\phi=0.8$ y $n=100$.

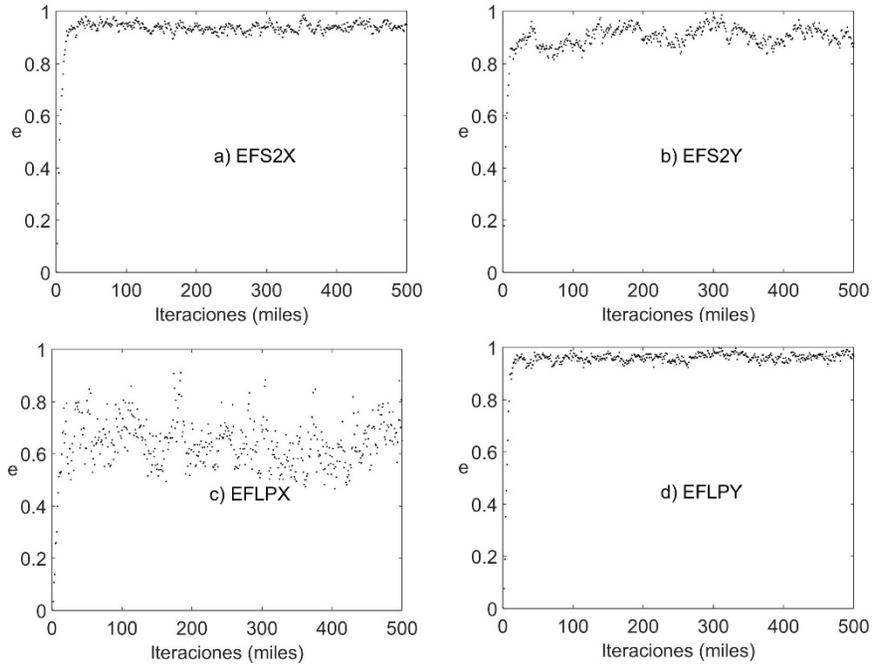


Figura 4.13. Error de las funciones de correlación en la iteración i respecto a la función de la imagen original, para el material $\phi=0.8$, $n=100$. a) FS2 en eje x, b) FLP en eje x, c) FS2 en eje y d) FLP en eje y. La figura 4.14 presenta la respuesta del error para cada una de las funciones y separadas por eje, para un material con fracción superficial $\phi=0.5$, pero con $n=300$.

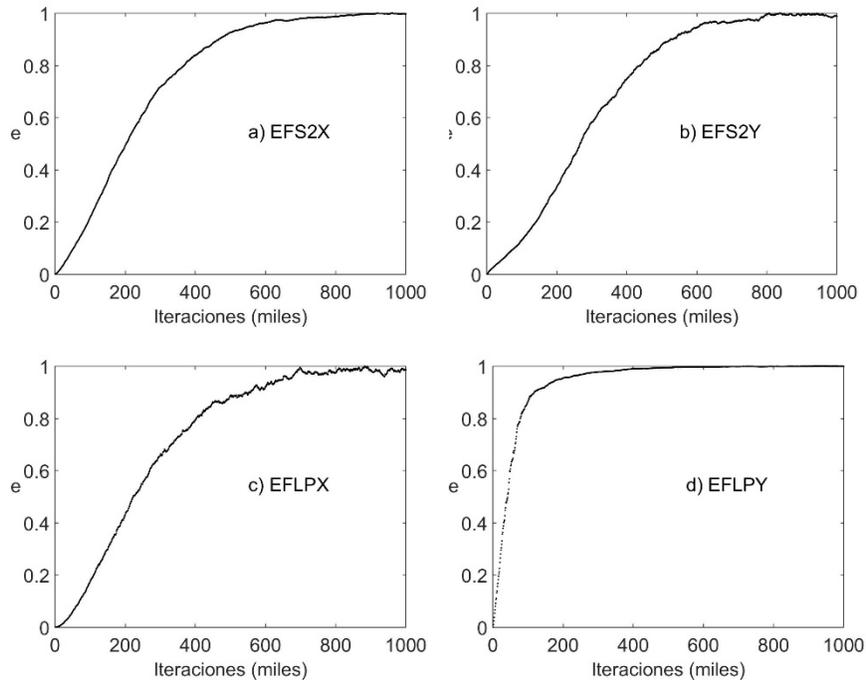


Figura 4.14. Error de las funciones de correlación en la iteración i respecto a la función de la imagen original, para el material $\varphi=0.5$, $n=300$. a) FS2 en eje x, b) FLP en eje x, c) FS2 en eje y d) FLP en eje y.

4.4.1. Comparación del error normalizado

La figura 4.15 muestra la curva del error global, para los tres materiales seleccionados: M1) $\varphi=0.5$ y $n=100$; M2) $\varphi=0.8$ y $n=100$; M3) $\varphi=0.5$ y $n=300$.

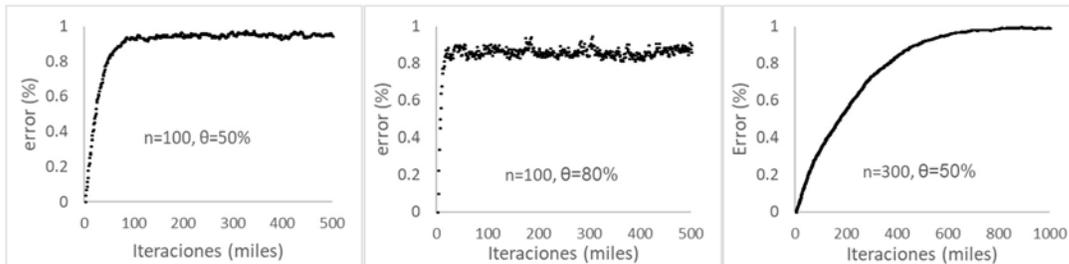


Figura 4.15. Error global normalizado, M1) $\varphi=0.5$ y $n=100$; M2) $\varphi=0.8$ y $n=100$; M3) $\varphi=0.5$ y $n=300$.

Se observa que cuando el dominio se incrementa, al error le toma más iteraciones llegar a un estado estable en comparación a una imagen de dominio menor con la misma fracción de superficie. Otro factor que influye en la estabilización del error es la fracción de superficie, porque cuando aumenta, el error se estabiliza en un rango de valores en menor cantidad de iteraciones, a pesar de que los valores varían mucho dentro del rango de valores comprendido entre 0.85 y 0.95, observable en la figura 4.15.

4.4.2. Comparación de la eficiencia de conducción

La figura 4.16 presenta los resultados de la eficiencia de conducción en ambas direcciones, comparando las tres muestras seleccionadas.

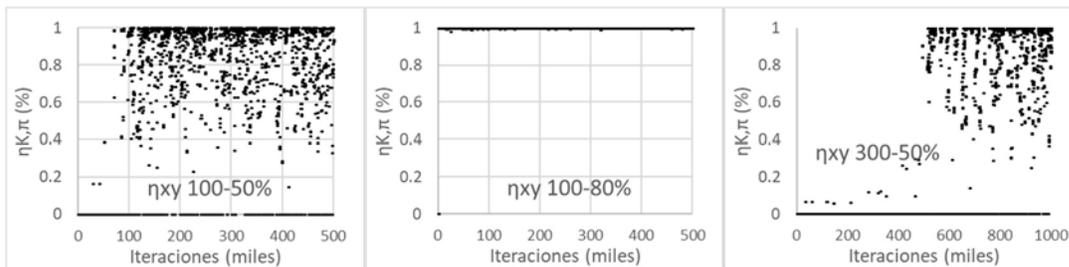


Figura 4.16. $\eta_{k,\pi}$ de las estructuras seleccionadas. De izquierda a derecha, $\varphi=0.5$ y $n=100$; $\varphi=0.8$ y $n=100$; y al extremo derecho $\varphi=0.5$ y $n=300$.

La principal observación es que la velocidad de cambio del error entre las funciones de correlación es proporcional a la tendencia de cambio de la eficiencia de conducción. Esta observación, que será una de las principales conclusiones de este trabajo, se expresa en detalles de las tres estructuras seleccionadas: 1) para la muestra $n=100, \varphi=0.5$ el error se va estabilizando a partir de ~ 100 mil iteraciones (de 100 mil a 200 mil cambia ~ 0.02 unidades), esto coincide con el cambio que existe en el comportamiento de la eficiencia de conducción, en donde después de ~ 100 mil también hay un cambio drástico. 2) Para la

muestra $n=100, \phi=0.8$ el error sube drásticamente desde el inicio, lo cual coincide también con el aumento drástico de la eficiencia de conducción desde $\sim 1,000$ iteraciones. 3) para la muestra $n=300, \phi=0.5$ el error se va estabilizando hasta ~ 600 mil iteraciones, que también esto coincide con el cambio del comportamiento de la eficiencia de conducción ~ 600 mil iteraciones.

Asimismo, se debe resaltar: 1) el aumento de la fracción superficial disminuye el número de iteraciones requeridas para alcanzar un error promedio normalizado alto, sin embargo, en este trabajo, con estas condiciones, el error en la fracción superficial de 80%, no llega al máximo. 2) El aumento de las dimensiones del dominio incrementa el número de iteraciones necesarias para alcanzar el valor de error máximo. De hecho, en este trabajo, las iteraciones se ampliaron a un millón para llegar al error máximo. 3) Con la fracción superficial de 50%, los valores de la eficiencia de conducción no se estabilizan, existe una variación alta, de manera aleatoria desde el máximo hasta el mínimo.

Cabe resaltar, que la simulación abarcó otras variables y otras condiciones de diseño, sin embargo, se seleccionaron estas tres por ser las más representativas. En las perspectivas de trabajos futuros se incluyen ideas para simulación y modelado físico con metas de mayor alcance, sin embargo, este trabajo se delimita en función del tiempo disponible y principalmente porque se considera que el alcance de tesis de licenciatura y los objetivos planteados han sido cubiertos.

Conclusiones

Se programaron las herramientas de cómputo en un código de Matlab que permitieron estudiar la eficiencia de conducción de microestructuras de materiales heterogéneos estocásticos. Los resultados son tres subrutinas principales: 1) generación de microestructura ordenada y proceso de desorden; 2) caracterización estadística sistemática y 3) caracterización de eficiencia de conducción sistemática.

Las funciones de correlación (FS2 y FLP) fueron implementadas y analizadas en función del desorden. Los resultados cumplen con la tendencia analítica del estado del arte, principalmente: FS2 y FLP en $r=0$ indica la fracción de superficie y para el material heterogéneo estocástico (después del proceso de desorden) cuando r tiende a n la magnitud de FS2 se aproxima al cuadrado del valor de la fracción de superficie, en el caso de FLP, cuando r tiende a n , su magnitud es cero.

Al tratarse el inicio de un material ordenado en una dirección selectiva (ordenado por barras horizontales), las tendencias de las funciones en el proceso de desorden son muy diferentes al comparar el eje x y el eje y . En la dirección horizontal, la FS2 al principio el comportamiento fue similar a la de una función senoidal debido al orden inicial, pero a medida que se desordena la magnitud del eje horizontal converge con su respectiva estadística del eje vertical. Para la FLP, al inicio del proceso de desorden, la magnitud de la función en el eje horizontal es abrupto a cero y para el eje vertical no converge a cero (como es de esperarse); conforme avanza el desorden la tendencia de la magnitud del eje horizontal es suavizarse con comportamiento exponencial y los resultados de ambos ejes concluyen por ser similares. Resaltando que los resultados permiten concluir que el material heterogéneo es estocástico e isotrópico.

Respecto al error global de las funciones de correlación, la conclusión principal es que si es un parámetro que indica el grado de desorden y si está relacionado con el coeficiente efectivo de transporte. Asimismo, podemos observar, como es de esperarse, que al aumentar la fracción superficial, el error aumenta drásticamente con pocas iteraciones y al aumentar el tamaño del dominio se requieren más iteraciones.

Respecto a la respuesta de la eficiencia de conducción, al observar los resultados de manera separada el eje horizontal y vertical, tenemos que el eje horizontal, que inicia en cero, puede alcanzar el valor máximo, por su parte el eje vertical, siempre mantiene una probabilidad de tener el valor máximo. La probabilidad mencionada es una de las principales perspectivas de estudio para continuar este trabajo de investigación. Al analizar la respuesta de la eficiencia global del material isotrópico (después del desorden), se observa que al aumentar el desorden la eficiencia puede alcanzar el valor máximo. Al aumentar la fracción superficial existe una mayor y más rápida probabilidad de que en ambas direcciones el material se encuentre conectado.

La conclusión más importante, que valida el cumplimiento del objetivo general, es que se demostró que la velocidad de cambio del error entre las funciones de correlación es proporcional a la tendencia de cambio de la eficiencia de conducción.

Las principales perspectivas para trabajos futuros son: detallar los cambios del comportamiento entre los ejes del dominio, aumentar la capacidad analítica del error entre funciones de correlación para cuantificar el desorden, aumentar el nivel de análisis de la eficiencia de conducción para relacionarla analíticamente con el coeficiente efectivo de transporte determinado con la simulación numérica con volúmenes de control finitos, obtener un modelo analítico de la magnitud de la eficiencia con las funciones de correlación, estudiar diferentes modelos propuestos en la literatura mediante la variación de las posibles geometrías desordenadas, por último (en el posdoc quizá) validar experimentalmente con técnicas de síntesis de materiales ordenados.

Referencias

- [1] Spiegel C., PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB, Primera ed., Oxford: Academic Press, 2008.
- [2] Barbosa R., et. al. Stochastic reconstruction at two scales and experimental validation to determine the effective electrical resistivity of a PEMFC catalyst layer, ECS Transactions, 2061:2071, 2011.
- [3] Snarskii A., et. al., Transport Processes in Macroscopically Disordered Media: From Mean Field to Percolation, Primera Ed., Springer Verlag, New York, 2016.
- [4] Ruiz-Camacho B., Torres M.y Solorza-Feria O., Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Pt y Pt-Au como Electrodo para PEMFC, Libros de ciencia y tecnología No 1: Energías renovables biológicas-hidrógeno-pilas de combustible, Ecatepec, Ed., Ecatepec de Morelos, CINVESTAV, 2008, pp. 109-122.
- [5] William D. Callister Jr. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Ed. AO.
- [6] Torquato S. y Sheehan N., Generating Microstructures with Specified Correlation Functions. J. Appl. Phys., 89, 53, 2001
- [7] Torquato S. y Dvorak G., Modeling of Physical Properties of Composite Materials. In Research Trends in Solid Mechanics, ed., Elsevier Science Ltd., Oxford, United Kingdom, 2000.
- [8] K. Bennaceur, F. M. Orr, T. S. Ramakrishnan, C. Roulet, and E Stout. El hidrógeno: Un futuro portador energético. El hidrógeno: Un futuro portador energético, 2005.
- [9] Hajimiragha, A.H., et al. Sustainable convergence of electricity and transport sectors in the context of a hydrogen economy. Int. J. Hydrogen Energy (2012) 36: 6357-6375.
- [10] EERE. Fuel cell technologies program. Technical report, U.S. Department of Energy, 2010.
- [11] R. G. González-Huerta and O Solorza-Feria. Libro de ciencia y tecnología n°2. Technical report, Tecnológico de estudios superiores de Ecatepec, 2009.
- [12] Gliserio Romeli Barbosa Pool. Estudio teórico-experimental de la capa catalítica y su influencia en los fenómenos de transporte en una PEMFC. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.
- [13] C. J. Mena-Durán, I.L. Alonso-Lemus, P. Quintana, Romeli Barbosa, L.C. Ordoñez, B. Escobar. Preparation of metal-free electrocatalysts from cassava residues for the oxygen reduction reaction: a sulfur functionalization approach. Int. J. Hydrogen Energy, 2018; 43: 3172-79.
- [14] B. Escobar, K.Y. Perez-Salcedo, I.L. Alonso-Lemus, D. Pacheco, Romeli Barbosa. N-doped porous carbon from Sargassum spp. as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. Int. J. Hydrogen Energy, 2017: 42: 30274-30283.
- [15] Cooper K. R., et al. Experimental Methods and Data Analyses for PEMFC. Scribner Associates Inc. (2005).
- [16] Andrei A. Snarskii, Igor V. Bezsudnov, Vladimir A. Sevryukov, Alexander Mo- rozovskiy, and Joseph Malinsky. Transport Processes in Macroscopically Disordered Media. From Mean Field Theory to Percolation. Springer Nature, 2016.
- [17] Romeli Barbosa, et al. Multiscale relationship of electronic and ionic conduction efficiency in a PEMFC catalyst layer. Int. J. Hydrogen Energy, 2016, 41: 19399- 19407.
- [18] R. Barbosa, et. al, Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a PEMFC catalyst layer, J. Power Sources 2011; 196.
- [19] Y.A. Çengel, M. A. Boles, Termodinámica, Mcgraw-Hill/Interamericana editores, 2009.
- [17] Broadbent Sr and Hammersley JM. Percolation processes. Proc Camb Phyl Soc, 1957.

Apéndice A

Código

A.1. Código para el proceso general

```
%% Barras de ancho homogéneo
% Se limpia el espacio de trabajo
clc;
clear;
rng shuffle;
% Funciona para reiniciar el generador de números aleatorios

%% Parámetros de entrada
% Se pide el ancho de las barras, la fracción y la resolución
onesFrac = input('Fracción:');
onesBarWidth = input('Ancho de barra: ');
pixInARow = input('Píxeles por renglón: ');

%% Operaciones
% El número de blancos es igual a la fracción de blancos por la resolución,
% el número de blancos representa el material
onesNumber = onesFrac*pixInARow;

%%
% El número de barras blancas es igual al número de blancos entre el ancho
% de los blancos
numberOfOnesBars = floor(onesNumber/onesBarWidth);

%%
```

```

% La fracción de negros es igual a 1 menos la fracción de blancos
zerosFrac = 1-onesFrac;

%%
% El número de barras negras es igual al número de barras blancas menos 1.
numberOfZerosBars = numberOfOnesBars - 1;

%%
% Entonces el ancho de los negros es aproximado y redondeado del producto
% de la resolución y la fracción de negros entre el número de barras negras
zerosBarWidth = round(pixInARow*zerosFrac/numberOfZerosBars);

%% Gráficoando los resultados
% Se inicializa con ceros una matriz en función de la resolución
barImg = false(pixInARow);

%%
%
% El siguiente ciclo se encarga de darle valor a los elementos de la matriz
for i=1:onesBarWidth;
    barImg(: , i:zerosBarWidth+onesBarWidth:pixInARow) = 1;
end

ref = double(barImg);
% Imagen copia guardada para referenciar

log = 10.^(1:6);
% Arreglo log para las capturas importantes en el proceso

%% Gráfica resultante
% fig = showFigure(barImg,pixInARow,3);

%% Intercambio aleatorio de elementos
%% Aquí se podrán intercambiar vectores columnas de la matriz de pixeles

%% Gradiente
% Aquí se ejecuta el gradiente de elemento a elemento
for i=1:10^6
    i % Es para imprimir el número de iteración actual}
    atr.per.coef(i) = 0; % Se inicializa el coeficiente de percolación.

```

```

barImg = bwlabel(barImg,4); % se etiquetan los clusters
maxVal = max(max(barImg));
           % Se obtiene el número de clusters,
           % obteniendo el valor máximo en las
random = randi(maxVal); % etiquetas random es el cluster
           % seleccionado aleatoriamente por la
           % función randi, que genera números
           % aleatorios enteros desde 1 hasta el
           % valor del argumento, en este caso maxVal

barImgx = barImg == random; % Comparación lógica para aislar el
           % cluster sobre el que se va a trabajar

[grad,barImgx] = gradiente(barImgx,pixInARow); % Llamada a la función gradiente
[posAct,barImg] = add (grad,barImg); % Llamada a la función añadir pixel
[posAct,barImg] = remove(grad,barImg); % Llamada a la función remover pixel

if any(i==log) || i < 10 % Compara si el número de iteración coincide con
           % alguno del arreglo log, imprime una imagen

    str = strcat('img',num2str(i)); % Constructor del nombre del archivo
    archivo = imprimirImgPBM(barImg,pixInARow,str); % Impresión del archivo
end

atr.err(i) = immse(double(logical(barImg)),ref); % Llamada a la función del MSE

for j=1:maxVal           % Inicia un ciclo para comprobar si alguno de
           % los clusters existentes en la imagen percola

    if any(barImg(1,:) == j) && any(barImg(end,:) == 1)
        % Si el renglón inicial y final de la imagen
        % contienen la misma etiqüeda, quiere decir
        % que percola

        per(i) = 1;           % Se registra una incidencia de percolación
        atr.per.coef(i) = atr.per.coef(i) + sum(sum(barImg==j))/(sum(sum(ref~=0)));
        % Se obtiene el coeficiente de percolación
    end
end

```

```

        else
            per(i) = 0; % De ser el caso contrario,
                       % se registra una incidencia de no percolación
        end
    end
end
end

```

A.2. Algoritmo del gradiente

```

function [nabla,Mp1] = gradiente(Mp, dim)
%%
% Se calculan los gradientes y se expresan en números enteros de 8 bytes,
% esto se hace por cada fila y por cada columna.
    Mp1 = Mp;
    nabla.Y = Mp(2:dim,1:dim)- Mp(1:dim-1,1:dim);
    nabla.mY = Mp(1:dim-1,1:dim)- Mp(2:dim,1:dim);
%%
    nabla.Y = int8(nabla.Y); % Conversión para no ocupar demasiada memoria
    nabla.mY = int8(nabla.mY);
    nabla.Y(dim,:) = 0;
    nabla.vY = zeros(1,dim);
    nabla.mY = vertcat(nabla.vY,nabla.mY);
%%
    nabla.X = Mp(1:dim,2:dim)- Mp(1:dim,1:dim-1);
    nabla.mX = Mp(1:dim,1:dim-1)- Mp(1:dim,2:dim);
%%
    nabla.X = int8(nabla.X);
    nabla.mX = int8(nabla.mX);
    nabla.X(:,dim) = 0;
    nabla.vX = zeros(dim,1);
    nabla.mX = horzcat(nabla.vX,nabla.mX);
%%
    nabla.X1 = (nabla.mX==1)|(nabla.X==1);
    nabla.Xm1 = (nabla.mX==-1)|(nabla.X==-1);
    nabla.Y1 = (nabla.mY==1)|(nabla.Y==1);
    nabla.Ym1 = (nabla.mY==-1)|(nabla.Y==-1);
%%
    nabla.inner = nabla.Xm1 | nabla.Ym1;
%% Sólo para las barras

```

```

nabla.inner(1:dim,1)=nabla.inner(1:dim,1)|Mp1(1:dim,1);
nabla.inner(1,1:dim)=nabla.inner(1,1:dim)|Mp1(1,1:dim);
nabla.inner(1:dim,dim)=nabla.inner(1:dim,dim)|Mp1(1:dim,dim);
nabla.inner(dim,1:dim)=nabla.inner(dim,1:dim)|Mp1(dim,1:dim);
%
nabla.outer = nabla.X1 | nabla.Y1;
%% Aclaración
% La función find devuelve en el orden de renglones, columnas, vector. El
% movimiento en y se dará entre renglones y el movimiento en x se dará
% entre columnas
[nabla.yI, nabla.xI, nabla.vI] = find(nabla.inner==1);
[nabla.yO, nabla.xO, nabla.vO] = find(nabla.outer==1);
nabla.all = nabla.inner | nabla.outer;

end

```

A.3. Función añadir pixel

```

function [posAct,Mp1]= add (grad,Mp1)

%%
% grad es una estructura, donde se encuentra toda la
% información de los gradientes, que en la función gradiente,
% $ tiene el nombre de nabla
% add es un número aleatorio del tamaño de la dimensión del vector de borde
% externo, se utilizará como un subíndice
add = randi(size(grad.vO,1));

%%
% Xe y Ye son las coordenadas de un pixel que puede ser añadido en el borde
% externo, cada uno con el subíndice add
posAct.Xout=grad.xO(add); % El mov en x se da entre columnas
posAct.Yout=grad.yO(add); % El mov en y se da entre renglones
Mp1(posAct.Yout,posAct.Xout) = 1;

end

```

A.4. Función remover pixel

```
function [posAct,Mp1]= remove(grad,Mp1,pixInARow)
remove = randi(size(grad.vI,1));
%%
% Xe y Ye son las coordenadas de un pixel que puede ser añadido en el borde
% externo, cada uno con el subíndice add
posAct.Xin=grad.xI(remove); % El mov en x se da entre columnas
posAct.Yin=grad.yI(remove); % El mov en y se da entre renglones
Mp1(posAct.Yin,posAct.Xin) = 0;
end
```

A.5. Función de correlación de 2 puntos (F2S)

```
% img = int8(randi([0,1],10));

data = int8(zeros(size(img,1)));
% Inicialización en ceros

for i=1:size(img(1,:),2)-1
    % Se itera hasta el número de columnas - 1

    data1 = int8(img(i,:));
    % Conversión del vector que trabaja la matriz

    for j=i+1:size(img(1,:),2)
        % Iteración desde el siguiente renglón hasta el último

        data1 = data1 + int8(data1&img(j,:));
        % Guardado de los valores acumulados en dirección
        % horizontal descendiente

    end

    data(i,:) = data(i,:) + data1;
    % Guardado del último renglón trabajado

    data1 = 0;
    % Vaciado del renglón de iteración
```

```

end

data(size(img(1,:),2),:) = img(size(img(1,:),2),:);
% Retorno de los valores

```

A.6. Función de correlación de trayectoria lineal (FLP)

```

% img = int8(randi([0,1],10));

data = int8(zeros(size(img,1)));
% Inicialización en ceros

for i=1:size(img(1,:),2)-1
    % Se itera hasta el número de columnas - 1

    data1 = int8(img(i,:));
    % Conversión del vector que trabaja la matriz

    for j=i+1:size(img(1,:),2)
        % Iteración desde el siguiente renglón hasta el último

        data1 = data1 + int8(all(img(i:j,:)));
        % Aquí se comprueba que una matriz creciente
        % que inicia como vector registre incidencias
        % con todos los pixeles de su columna en 1
        % si existe un cero, no registrará incidencias

    end

    data(i,:) = data(i,:) + data1;
    % Guardado del último renglón trabajado

    data1 = 0;
    % Vaciado del renglón de iteración
end

```