

UCLV

**Universidad** Central

"Marta Abreu" de Las Villas



**MFC** Facultad de Matemática Física y Computación

Departamento de Física

# TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Estudio de la difusión de humedad con coeficiente dependiente de la concentración: Enfoques analítico y numérico

Autor: David Rodríguez Fernández Tutores: Dr. Jesús Eleuterio Hernández Ruiz

> Santa Clara, julio, 2019 Copyright©UCLV





UCLV

**Universidad** Central

"Marta Abreu" de Las Villas



**MFC** Facultad de Matemática Física y Computación

Academic Departament of Physics

# **DIPLOMA THESIS**

Title: Study of diffusion with concentration-dependent coefficent: Analytical and numerical Aproaches

Author: David Rodríguez Fernández Thesis Director: PhD Jesús Eleuterio Hernández Ruiz

> Santa Clara, July, 2019 Copyright©UCLV



Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria "Chiqui Gómez Lubian" subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

Atribución- No Comercial- Compartir Igual



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830 Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

"La ciencia, muchacho, está hecha de errores, pero de errores útiles de cometer, pues poco a poco, conducen a la verdad." Julio Verne

A mi mamá y a mi churri.

### Agradecimientos

- A mi tutor, Jesús E. Hernández Ruiz, por todo su apoyo, paciencia y horas dedicadas a esta empresa.
- A todos mis profesores, por esa grandísima y necesaria labor que ejercen día a día para formar las futuras generaciones y en especial a Carlos de la Caridad Rodríguez Fadragas por su contribución a este trabajo y por inculcarme el amor a la Física Teórica.
- A Jorge David Hernández Llanes por los conocimientos y asesoría con el Wolfram Mathematica.
- A toda mi familia, a mi papá, mi tía, mis abuelos y a Alina por su apoyo y en especial a mi mamá por estar a mi lado incondicionalmente durante cada segundo de mis 24 años.
- A mi esposa por todo el amor, la paciencia y el apoyo en estos maravillosos 6 años y a su familia que me ha acogido como uno más.
- A Addiel Lucena por crear un hábitat para los físicos.
- A todas y cada una de las personas que han contribuido a mi formación de una manera u otra,

Muchas gracias.

### Resumen

En el presente trabajo se presenta el estudio de la cinética de absorción-desorción de humedad en materiales de diferente naturaleza cuando existe cierta dependida del coeficiente de difusión con la concentración de la sustancia difusora. Se clasifican los mecanismos de absorción fundamentalmente en dos tipos: cuando el transporte de sustancia, ocasionado por la presencia de un gradiente de concentraciones en el sistema, y debido al movimiento molecular aleatorio, es el proceso predominante, al cual se le denomina difusión fickiana; y la difusión no fickiana, en la que está presente el flujo difusivo, pero existe una marcada interacción entre las moléculas del material con las moléculas de la sustancia difusora o penetrante. La difusión no fickiana se explica en términos de la dependencia funcional entre el coeficiente de difusión y la concentración de la sustancia difusora, mediante la introducción de varias funciones representativas de dicha dependencia, las cuales han sido clásicamente reportadas en la literatura. Se formula el problema de contorno, asumiendo tales dependencias entre el coeficiente de difusión y la concentración, para modelar la difusión de humedad en las probetas experimentales usualmente utilizadas en los ensayos de humectación. La solución del problema formulado se realiza en el Wolfram Mathematica 11.0 y con el empleo del Método de Líneas. El resultado fundamental es un procedimiento numérico, el cual ha sido implementado computacionalmente, que permite caracterizar cualitativa y cuantitativamente la cinética de difusión de la humedad en materiales donde existe cierta dependencia del coeficiente de difusión con la concentración de la sustancia difusora. Los parámetros cinéticos de la difusión de humedad en diferentes tipos de materiales, con o sin dependencia del coeficiente de difusión de humead con la concentración, pueden ser estimados empleando este procedimiento y los datos experimentales obtenidos de los ensayos clásicos de humectación. El modelo propuesto se valida mediante su ajuste a los datos experimentales reportados para la absorción de humedad en un material de matriz cuasi-cerámica empleado en la fabricación de un fundente aglomerado para la soldadura por arco sumergido.

# Abstract

In the present research, the study of the absorption-desorption kinetics of moisture in materials of different nature when there is some dependence of the diffusion coefficient with the concentration of the diffusing substance is presented. Absorption mechanisms are classified basically into two types: when the transport of substance, caused by the presence of a concentrations gradient in the system, and due to random molecular movement, is the predominant process, which is called fickian diffusion; and non-fickian diffusion, in which the diffusive flow is present, but there is a marked interaction between the molecules of the material with the molecules of the diffusing or penetrating substance. The non-fickian diffusion is explained in terms of the functional dependence between the diffusion coefficient and the diffusing substance concentration, through the introduction of several representative functions of this dependence, which have been classically reported in the literature. The boundary problem is formulated, assuming such dependencies between the diffusion coefficient and the concentration, to model the moisture diffusion in the experimental specimens usually used in the wetting tests. The problem formulated is solved in the Wolfram Mathematica 11.0 and with the use of the Method of Lines. The fundamental result is a numerical procedure, which has been implemented computationally, which qualitatively and quantitatively characterizes the kinetics of diffusion of moisture in materials where there is a certain dependence of the diffusion coefficient with the diffusing substance concentration. The kinetic parameters of the moisture diffusion in different types of materials, with or without dependence on the moisture diffusion coefficient with the concentration, can be estimated using both this procedure and the experimental data obtained from the classic wetting tests. The proposed model is validated by fitting it to the experimental data reported for moisture absorption in a quasi-ceramic matrix destined to agglomerated fluxes for Submerged Arc Welding.

# Índice general

Resumen			$\mathbf{V}$	
A	bstra	act V.	[]	
In	trod	ucción	1	
1	Teo	ría de la difusión de humedad	7	
	1.1	Difusión de humedad	7	
		1.1.1 Humedad relativa	7	
		1.1.2 Humedad Sorbida. Adsorción y Absorción	8	
		1.1.3 Ejemplo de mecanismos de transporte de masa durante la difusión no fickiana	1	
	1.2	Leyes de Fick de la Difusión	4	
		1.2.1 Solución analítica a la ecuación de difusión con coeficiente de difusión constante	17	
		1.2.2 Reflexión y superposición en la frontera	9	
		1.2.3 Difusión en una lámina plana	20	
	1.3	Difusión no fickiana	24	
		1.3.1 Modelo tipo Langmuir	24	
		1.3.2 Ecuación de difusión con coeficiente de difusión variable	26	
2	Sob	ore las diferencias finitas y el ajuste de curvas 2	29	
	2.1	Métodos numéricos para la resolución de EDPs	29	
		2.1.1 Elementos sobre la discretización	29	
		2.1.2 Enfoque de los métodos explícitos e implícitos	32	
		2.1.3 Método de Crank-Nicolson	35	
		2.1.4 Método de líneas	38	
	2.2	Ajuste de modelos a datos experimentales	39	
		2.2.1 Comparación de modelos con diferentes grados de libertad	11	
3	Res	sultados y discusión 4	15	
	3.1	Solución a la ecuación de difusión con coeficiente de difusión dependiente de la		
		concentración mediante el MOL	15	
	3.2	Ejemplos y análisis de soluciones	17	
	3.3	Comparación entre las curvas de absorción y desorción	19	
	3.4	Ajuste del modelo analítico clásico	51	

3.5	5 Ajuste 3.5.1	de los modelos numéricos a los datos experimentales	53 53
3.6	3.5.2 6 Comp	Ajuste del modelo numérico con coeficiente de difusión dependiente de la concentración	54 55
Conc	lusiones		57
Reco	mendaci	ones	59
A Eo	cuación (	diferencial de la difusión	65
B m	étodo de	e separación de variables	67
C m	étodo de	e transformada de Laplace	71
D C	ódigo de	l MOL	75
E Co	ódigo de	l ajuste numérico	77

# Índice de figuras

1.1	Esquema de diferentes tipos curvas de absorción que puede presentar un determinado material.(a) Difusión fickiana, (b)difusión pseudo-fickiana, (c)sigmoidal. Tomada de Bond y Smith (Bond and Smith, 2006).	10
1.2	Curvas de absorción desorción para un <i>composite</i> de matriz epóxica.Tomada de (Weitsman and Henson, 1986)	12
1.3	Relación entre la actividad y la temperatura con en los mecanísmos dominantes durante el proceso de sorción en un sistema polímero-penetrante. Tomada de (Hop- fonborg and Frisch, 1060)	12
1 /	Créfice de la función $C(\mathbf{x}, t)$ para varios instantos de tiempo	10
1.4	Esquema de una lámina fina de dimensiones $a \times b \times c$ , en la que ocurre la difusión	15
	de sustancia a lo largo de la dirección $x$ .	21
1.6	Esquema de una lámina fina de longitud $2L$	22
1.7	Gráfica de los primeros términos de las series obtenidas por los métodos de separa- ción de variables y transformada de Laplace respectivamente	23
1.8	Gráfica de los primeros términos de las series obtenidas por los métodos de separa- ción de variables y transformada de Laplace respectivamente	24
2.1	Discretización del plano xy.	30
2.2	Esquema del método explícito, donde los cada valor desconocido de la malla, puntos vacios, se calcula a partir de tres valores conocidos, puntos rellenados	33
2.3	Esquema del método implícito donde los círculos rellenados representan valores co-	94
24	Fisqueme de la discretización centrada en $(i \pm )$ i) correspondiente al método de	34
2.4	Crank-Nicolson.	35
2.5	Esquema del método del método de Crank-Nicolson.	37
2.6	Esquema que representa el MOL aplicado a la ecuación de difusión o segunda ley	
	de Fick, problema unidimensional.	39
2.7	Soluciones mediante el método de líneas a la ecuación de difusión representada en	
	forma de un conjunto de funciones $c_j(x)$	40
3.1	forma de un conjunto de funciones $c_j(x)$	40

3.2	a) Gráfica del comportamiento de la función $f(c)$ vs. $c$ para la función $f(c) = 1 + \alpha c$ con $\alpha = \{-1, 1, -1, 2, -1, 5, -1, 4, -1, 5\}$ b) Gráfica de las curvas de absorción	
	$M_t/M_{\infty}$ vs. $\tau$ correspondientes.	49
3.3	Curvas de absorción para cada una de las dependencias asumidas en el presente	
3 /	trabajo, con $\alpha = 1$ . (a) Dependencias crecientes. (b) Dependencias decrecientes Bepresentación de las curvas de absorción y desorción asumiendo coeficiente de	50
0.4	difusión dependiente de la concentración (caso esponencial $f(c) = \exp(\alpha c)$ ) y co-	
	eficiente de difusión constante. $\dots \dots \dots$	50
3.5	Representación de las curvas de absorción y desorción asumiendo coeficiente de	
	difusión dependiente de la concentración, (caso esponencial $f(c) = \exp(\alpha(1-c)))$ ,	
	y coeficiente de difusión constante.	51
3.6	Representación de las curvas de absorción y desorción asumiendo coeficiente de	
	difusión dependiente de la concentración, (caso esponencial $f(c) = \exp(-\alpha c)$ ), y	۲1
37	Esquema de la de la probeta empleada en los experimentos de adsorción de humedad	51
0.1	realizados a la muestra de la matriz cuasi cerámica estudiada por Hernandez Ruiz	
	y colaboradores (Hernández Ruiz et al., 2016).	52
3.8	(a) Ajuste del modelo fickiano a los datos experimentales del ensayo de absorción para la matriz de cuasi-cerámica. (b) Comparación entre la solución analítica y	
	numérica.	53
3.9	Ajuste del modelo numérico con coeficiente de difusión constante a los datos expe-	
	rimentales	54
3.10	Ajuste de los modelos con coeficiente de difusión variable (en rojo) y con coeficiente	
	de difusión constante (en azul) de los datos experimentales (en negro).	56
A.1	Esquema de un elemento de volumen $dV = dxdydz$ fijo en el espacio a través del cual ocurre el transporte de ssustancia difusora	65
		00
B.1	Esquema de una lámina fina de longitud $2L$ expuesta a un ambiente de temperatura y humedad controladas.	68

# Índice de tablas

1.1	Funciones que relacionan el coeficiente de difusión con la concentración de pene- trante supuestas por los autores (Crank and Henry, 1949).	27
1.2	Funciones que relacionan el coeficiente de difusión con la concentración de pene- trante supuestas por los autores (Ash and Espenhahn, 1999), donde $n = \{1, 2, 3\}$ .	27
3.1	Valores $M_t/M_{\infty}$ de las curvas de absorción presentadas en la figura 3.1(b) para varios valores del tiempo.	48
3.2	Valores de saturación de las curvas de la figura 3.2(b)	49
3.3	Resultados del ajuste del modelo fickiano a los datos experimentales de absorción de humedad realizados a la muestra de la matriz cuasi cerámica estudiada por	50
3.4	Resultados del ajuste del modelo numérico con coeficiente de difusión constante a	52
	los datos experimentales de la matriz de cuasi-cerámica	53
3.5	Modelos con coeficiente de difusión dependientes de la concentración que mejor ajustan los datos experimentales de absorción de humedad en la matriz de cuasi-	
	cerámica.	54
3.6	Comparación de los modelos con coeficiente de difusión constante y variable a través	
	del Criterio de Información de Akaike.	55

## Introducción

Los materiales de diferentes tipos y naturalezas se encuentran expuestos al medio ambiente, y particularmente los de uso tecnológico e industrial son almacenados, trasportados, y a veces, almacenados nuevamente; y posteriormente sometidos a severas condiciones de servicio. Estos son los casos, entre otros, de diferentes tipos de granos, usados tanto para semillas, como para la alimentación humana y animal, los que se encuentran durante la cosecha, secado, transportación y almacenamiento expuestos en diferentes ambientes; de los materiales y dispositivos para la electrónica y microelectrónica, específicamente de las cerámicas y diferentes tipos de *composites* que se emplean como materiales aislantes, de los encapsulados y recubrimientos fabricados de diferentes tipos de polímeros para la protección y aislamiento de los componentes electrónicos, los que deben operar en medios más o menos agresivos y bajo los efectos combinados de la humedad y de los cambios de temperatura que tienen lugar durante la operación de estos dispositivos, de los recubrimientos de los electrodos para soldadura manual y los fundentes para soldadura en general, los cuales pueden humectarse e inducir defectos y y consecuentemente el posterior deterioro de las propiedades mecánicas de las producciones con ellos realizadas; y de los machos de fundición fabricados con arena como material de relleno, los que previo al vertido del metal fundido en los moldes deben permanecer durante tiempos prolongados bajo la acción del ambiente del taller de fundición y después, durante su servicio, deben soportar las grandes presiones metalostáticas y las acciones erosivas del metal líquido sobre sus paredes.

Una parte importante de estos materiales son notoriamente higroscópicos, es decir, poseen la propiedad de absorber (desorber) la humedad de la atmósfera circundante hasta tanto están en equilibrio con ella. Esto adquiere una connotación especial en las condiciones de climas tropicales y húmedos como el cubano, pues la exposición de estos materiales durante largos períodos de tiempo, en estas atmósferas altamente humectantes, influye, casi siempre de forma negativa, en sus propiedades generales y muy particularmente en las físico-químicas y mecánicas (Hernández Ruiz, 2008).

Así por ejemplo, en la literatura se describe como diferentes tipos de granos, situados en ambientes con contenidos de humedad superiores a la que ellos mismos contienen, inicialmente se recubren de humedad (humedad intergranular), la que posteriormente se difunde en su estructura (Hsu, 1983), provocando cambios en sus propiedades físicas y mecánicas (Chigbo, 2016; Seifi and Alimardani, 2014). A esto hay que añadir que en el caso de los granos, su actividad metabólica, junto a la de los insectos y hongos que pueden estar presentes generan calor, agua y  $CO_2$  (Reuss et al., 1994), lo cual agrava esta situación, pues los altos contenidos de humedad junto a favorables condiciones de temperaturas favorecen el desarrollo de bacterias, hongos e insectos (Navarro and Noyes, 2002). De este modo, se produce el deterioro de las propiedades generales y muy particularmente las nutritivas, mecánicas, físico – químicas; y en el caso de las semillas, de su capacidad de germinación.

Análogamente ocurre con los materiales utilizados para el empaquetamiento de los componentes microelectrónicos y otros materiales aislantes y protectores, los que en su mayoría presentan estructuras poliméricas; y su exposición en ambientes húmedos puede causar una disminución del tiempo de vida útil de los mismos. En el caso particular de los materiales poliméricos, las moléculas de agua que difunden en la matriz inducen tensiones en el material, produciendo el hinchamiento higroscópico e incluso puede conducir a la ruptura del material (Fan et al., 2009). Asimismo, la humedad puede modificar las propiedades mecánicas y físicas del compuesto, disminuyendo por ejemplo su módulo elástico y la temperatura de transición vítrea, lo cual limita la temperatura máxima de operatividad del material (Placette et al., 2011).

En el caso de los materiales para fundición y los de soldadura, además del deterioro de algunas de sus propiedades, por ejemplo, de las resistencias mecánica a la tracción y a la compresión de las estructuras de machos de fundición con su incremento en masa húmeda, la que ha sido verificada en probetas estándar (Valencia Morales et al., 2001), son también un problema de interés tecnológico los defectos que se producen en las piezas de acero y en las uniones soldadas, como consecuencia de la evaporación de la humedad presente en estos materiales, según sea el caso, en los moldes y machos o en los fundentes. El agua absorbida por estos materiales al descomponerse a altas temperaturas (>2000 °C) produce hidrógeno y oxígeno atómico, los que presentan una alta solubilidad en el acero líquido. Parte de este hidrógeno puede quedar atrapado al solidificarse el metal y al recombinarse forma la molécula de  $H_2$ , provocando la formación de poros, grietas y tensiones en la pieza fundida o en el metal depositado, mientras que el oxígeno reacciona con los componentes del acero produciendo inclusiones endógenas (Naro, 2000; Lancaster, 1999). Todos estos defectos que se originan disminuyen apreciablemente las propiedades mecánicas de la pieza fundida o del cordón de soldadura.

La absorción y desorción de la humedad en estos y otros materiales ha sido ampliamente estudiada. En la descripción de la cinética de la difusión de la humedad en estos materiales generalmente se emplea la teoría clásica de la difusión, en cuya base se encuentran las conocidas Leyes de Fick. Con tal propósito se han desarrollado modelos físico-matemáticos, tanto analíticos como numéricos, que permiten estimar los parámetros cinéticos de la difusión de humedad en diferentes tipos de materiales y en disímiles situaciones. En la solución de estos problemas de contorno de la Física-Matemática, en aras de la simplicidad y en muchos casos en una primera descripción del sistema, sin perder rigurosidad en su solución, es común asumir el coeficiente de difusión como una magnitud constante. Sin embargo, en múltiples casos una descripción más cercana a la realidad exige considerar la dependencia del coeficiente de difusión de otros parámetros, tales como la concentración de la sustancia difusora, temperatura, etc.. Al mismo tiempo, el desarrollo de los métodos numéricos, entre los que destacan las diferencias finitas; y de la computación han facilitado correspondientemente la solución numérica de estos problemas y su programación, para así lograr un análisis más riguroso de la cinética de difusión de la humedad en diferentes tipos de materiales. En este contexto, los estudiosos de estos temas desarrollan modelos cada vez más cercanos y particularizados a la realidad física, tipo de material y condiciones que se estudian. De este modo, el problema de la difusión de humedad en materiales industriales y tecnológicos,

#### INTRODUCCIÓN

a pesar de que ha sido ampliamente estudiado, es un problema de interés científico y técnico actual.

**Problema práctico**: Necesidad de estimar adecuadamente los parámetros de la cinética de la difusión de humedad en materiales que presentan una cierta dependencia del coeficiente de difusión con la concentración.

**Problema científico:** Se requiere desarrollar y validar modelos que permitan describir la difusión de humedad en materiales de diferente naturaleza que contemplen la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración mediante funciones que expresen adecuadamente tal dependencia.

**Objeto de investigación:** Difusión de humedad en materiales de diferente naturaleza, tales como granos, materiales compuestos, materiales de fundición y para soldadura, polímeros y otros.

Población: Materiales higroscópicos.

Muestra: Materiales en los que se manifiesta alguna dependencia del coeficiente de difusión con la concentración.

**Hipótesis:** Si se desarrolla un modelo difusivo que contemple la dependencia de coeficiente de difusión de la humedad con la concentración mediante funciones apropiadas para cada tipo de sistema, entonces es posible estimar los parámetros cinéticos de la difusión con adecuada precisión.

**Objetivo general**: Describir el problema de la difusión de humedad en materiales higroscópicos en los que se manifiesta alguna dependencia del coeficiente de difusión con la concentración.

#### **Objetivos específicos:**

- 1. Formular el problema de contorno que modele la difusión de humedad en las probetas experimentales usualmente utilizadas en los ensayos de humectación de materiales donde se toma en cuenta una cierta dependencia del coeficiente de difusión con la concentración.
- 2. Implementar la solución numérica del problema de contorno seleccionado en el software Wolfram Mathematica 11.0 empleando el método de líneas MOL y asumiendo diferentes tipos de funciones representativas de la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración en diferentes tipos de materiales.
- 3. Implementar un algoritmo de ajuste del modelo numérico obtenido, para estimar los parámetros cinéticos de la difusión de humedad en diferentes tipos de materiales, empleando el software Wolfram Mathematica 11.0.
- 4. Validar el modelo desarrollado empleando los datos experimentales reportados para la absorción de humedad en un material de matriz cuasi-cerámica empleado para la fabricación de un fundente para soldadura por arco sumergido.

### Tareas:

- 1. Investigación documental sobre la teoría clásica de la difusión, con énfasis en la difusión de humedad en diferentes tipos de materiales, los modelos físico-matemáticos reportados, en particular cuando se tiene dependencia del coeficiente de difusión con la concentración, y los métodos de solución analítico y numéricos correspondientes.
- 2. Formulación del problema de contorno que modele la difusión de humedad en las probetas experimentales usualmente utilizadas en los ensayos de humectación de materiales donde existe una cierta dependencia del coeficiente de difusión con la concentración.
- 3. Obtención de la solución numérica del problema de contorno seleccionado empleando el método de líneas MOL y asumiendo diferentes tipos de funciones representativas de la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración en diferentes tipos de materiales.
- 4. Programación del modelo desarrollado empleando el software Wolfram Mathematica 11.0, de modo que permita estimar los parámetros cinéticos de la difusión de humedad en diferentes tipos de materiales.
- 5. Validación del modelo desarrollado empleando los datos experimentales reportados para la absorción de humedad en un material de matriz cuasi-cerámica empleado para la fabricación de un fundente para soldadura por arco sumergido.

**Novedad Científica:** Desarrollo y solución de un modelo numérico para estimar los parámetros cinéticos de la difusión de humedad en diferentes tipos de materiales cuando existe una cierta dependencia del coeficiente de difusión con la concentración empleando el método de líneas MOL y su implementación con el software Wolfram Mathematica.

**Aporte Metodológico:** Se presenta una metodología para la determinación de los parámetros cinéticos de difusión de humedad en materiales que presentan una cierta dependencia del coeficiente de difusión con la concentración de sustancia difusiva.

Valor práctico: Se dispone de un procedimiento numérico implementado en el Wolfram Mathematica 11.0 para la determinación de los parámetros cinéticos de la difusión de humedad en materiales con cierta dependencia del coeficiente de difusión con la concentración, el cual permite describir y predecir el comportamiento de dicho material cuando es expuesto a un ambiente húmedo.

Estructura de la tesis: Al tratarse de una tesis de licenciatura, consta de una introducción, tres capítulos, conclusiones, recomendaciones que proponen la continuidad al estudio iniciado, referencias bibliográficas y cinco anexos, todo agrupado en un total de 77 páginas.

• Introducción: Se presenta las motivaciones y el problema científico que condujeron a la investigación.

#### INTRODUCCIÓN

- Capítulo 1 Teoría de la difusión de humedad: Se abordan los temas relacionados con la humedad, humedad relativa y absoluta y la actividad. Se diserta sobre la adsorción y absorción de humedad, haciendo especial énfasis en los principales mecanismos mediante los cuales ocurre la absorción de humedad y otros penetrantes de bajo peso molecular en diferentes tipos de materiales sólidos. Se estudian los temas relacionados con la teoría clásica de la difusión fickiana, particularizando en la difusión de humedad en materiales. Se plantea y resuelve el problema de la difusión unidimensional en sistemas finitos. Se explica la difusión no fickiana en términos del modelo de absorción tipo Langmiur y en términos de asumir dependencia entre el coeficiente de difusión y la concentración de penetrante en el medio.
- Capítulo 2 Sobre las diferencias finitas y el ajuste de curvas: Se aborda el método de diferencias finitas para resolver ecuaciones diferenciales en derivadas parciales y la discretización de las derivadas de primer y segundo orden. Se discute sobre los métodos explícito, implícito y el método de Crank-Nicolson. Además, se introduce la idea del método de líneas ampliamente abordado en la literatura y utilizado en el presente trabajo. Se expone lo asociado con el ajuste de curvas a datos experimentales y sobre la comparación de modelos con diferente número de grados de libertad; haciendo especial énfasis en el Criterio de Información de Akaike.
- Capítulo 3 Resultados y Discusión: Se resuelve numéricamente el problema de difusión unidimensional con coeficiente de difusión dependiente de la concentración mediante el método de líneas. Se ajusta el modelo fickiano clásico a los datos experimentales de absorción de humedad de la matriz de cuasi-cerámica. Se ajustan los modelos numéricos con coeficiente de difusión constante y variable obtenidos a los datos experimentales de absorción de humedad de la matriz de cuasi-cerámica. Se comparan ambos modelos, con coeficiente de difusión y con coeficiente de difusión variable mediante el Criterio de Información de Akaike.
- Conclusiones
- Recomendaciones
- Bibliografía
- Apéndice A Ecuación diferencial de la difusión
- Apéndice B Solución de la ecuación de difusión mediante el método de separación de variables
- Apéndice C Solución de la ecuación de difusión mediante el método de transformada de Laplace
- Apéndice D Código del MOL implementado en Wolfram Mathematica 11.0
- Apéndice E Código del ajuste numérico implementado en el Wolfram Mathematica 11.0

## Capítulo 1

## Teoría de la difusión de humedad

### 1.1 Difusión de humedad

### 1.1.1 Humedad relativa

El término humedad se refiere a la presencia de vapor de agua disuelto en un gas, que puede ser una mezcla, como el aire, o un gas puro como nitrógeno o argón (Nelson and Huang, 2011). Cuando la mezcla de gases es el aire, entonces la cantidad de agua presente en este se denomina humedad del aire. En la descripción de la humedad tradicionalmente han sido utilizadas tanto la humedad relativa como la humedad absoluta. La humedad absoluta se refiere a la densidad o concentración de vapor de agua, o sea, la masa de vapor de agua por unidad de volumen del gas o de la mezcla de gases. Es bien conocido que la densidad de vapor de agua a una presión dada es una función de la temperatura. Debido a esto se hace necesario definir la magnitud relativa correspondiente, conocida como humedad relativa (HR) y por esta misma razón es el término mayormente empleado para describir la humedad. La (HR) es la razón entre la presión de vapor del aire a una temperatura dada y la presión de saturación del vapor en el aire a la misma temperatura y se expresa como:

$$HR = \frac{P_w(T)}{P_{ws}(T)} \times 100\%.$$
 (1.1.1)

El valor de HR expresa el contenido de vapor como por ciento de la concentración requerida para causar la saturación de dicho vapor en el aire, esto es, la formación de pequeñas gotas de agua que precipitan a dicha temperatura.

Con el objetivo de describir la higroscopicidad y absorción de humedad en la industria alimenticia y farmacéutica entre otras, además de las humedades absoluta y relativa, usualmente se emplea la magnitud "actividad acuosa o actividad del agua" que se denota por  $(a_w)$  del inglés water activity. Esta magnitud tiene un basamento termodinámico. La actividad del agua  $(a_w)$  se define como la razón entre la presión de vapor de agua dentro de la sustancia, ya sea en estado líquido o sólido, y la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura (Gerst et al., 2018), se formula como:

$$a_w = \frac{p_w(T)}{p_0(T)},$$
(1.1.2)

donde  $p_w$  es la presión de vapor de agua dentro de la sustancia y  $p_0$  es la presión de vapor de agua pura a la misma temperatura.

Una nueva magnitud que resulta útil en el estudio de la humectación de materiales de diversa naturaleza es humedad relativa del aire en equilibrio con la sustancia que se denota por (HRE) y usualmente se relaciona directamente con la actividad del agua de una determinada sustancia a partir de la expresión:

$$HRE = a_w 100\,\%. \tag{1.1.3}$$

La actividad del agua es por lo general una magnitud análoga a la humedad relativa, debido a que en la mayoría de los casos el material sólido o líquido se encuentra en equilibrio de presiones con su alrededor y se puede establecer que HR = HRE.

De acuerdo con lo anterior, la actividad del agua puede expresarse tanto en por ciento (0-100%)como normalizada en una escala (0-1). La actividad del agua describe el potencial químico del agua libre dentro del sólido y no la masa de agua como un porciento de su peso. Mientras el agua pura posee el mayor potencial químico (cuya saturación es a 100% HRE o 1 de  $a_w$ ), cada interacción del vapor de agua con el sólido o el líquido disminuirá el potencial químico y por ende la actividad del agua por debajo de la unidad.

#### 1.1.2 Humedad Sorbida. Adsorción y Absorción

Cuando cierto material es ubicado en un ambiente húmedo se produce el enriquecimiento en la concentración de moléculas de vapor de agua en su superficie, a este fenómeno se le denomina adsorción. Con posterioridad si el material es poroso o granulado la humedad penetra en el interior de la matriz del material, y a este fenómeno que procede a la adsorción se le denomina absorción. El término sorción se utiliza para describir ambos procesos, la adsorción en la superficie del material y de absorción dentro de la matriz del mismo.

El fenómeno de la adsorción de gases es inherente a cualquier sólido, pues los átomos que componen la frontera virgen del sólido poseerán diferentes vecinos en ambas direcciones. Hacia afuera del sólido se encuentran las moléculas del medio gaseoso que lo rodea, mientras hacia su interior se encuentran sus propias moléculas. Esto provoca la existencia de un campo de fuerzas que tiende a concentrar en sus alrededores moléculas de las fases gaseosas, llenándose de esta manera el espacio que rodea al sólido con una mono o multicapa de ese gas, más concentrado y ordenado, con el objetivo de disminuir lo más posible las diferencias entre ambos vecinos (Thiele, 1953). La adsorción como comportamiento general y espontáneo de la interacción sólido-gas trae consigo la disminución de la tensión superficial de la interfase, lo que provocará una disminución de la energía libre del sistema ( $\Delta F < 0$ ); además, como se pasa de un estado desordenado a otro más ordenado en esa zona concentrada, el sistema decrecerá su entropía ( $\Delta S < 0$ ). Entonces, al tratarse de un proceso reversible (sólo la adsorción física no la química), de acuerdo con la relación:  $\Delta H = F + T\Delta S < 0$ , el proceso de adsorción de un gas por un sólido es exotérmico (Roque-Malherbe, 1987, 1988).

#### 1.1. DIFUSIÓN DE HUMEDAD

Por otra parte, si la adsorción ocurre sin que se produzca una reacción con intercambio de electrones entre las moléculas del gas y los átomos de la superficie del sólido, sin la consiguiente formación de enlaces, tendremos el caso de la adsorción física (fisiadsorción) a diferencia de la adsorción química (quimiadsorción), donde en principio deberán formarse productos de la reacción distintos a las fases que le dieron origen (Roque-Malherbe, 1987, 1988). Si la adsorción física no afecta sensiblemente la estructura de la superficie del sólido, entonces se le se puede considerar como un sustrato inerte, que aporta solamente el campo de fuerzas y una superficie geométrica donde se asentarán las moléculas del gas, como fase adsorbida, con personalidad independiente. El modelo de sólido inerte se cumple bien para las superficies no porosas y porosas, no así para las microporosas, donde el diámetro medio de los poros es menor que 2 nm, como las zeolitas (Roque-Malherbe, 1987), donde después que transcurre el proceso de desorción se tienen cambios apreciables en la estructura zeolítica.

En la gran mayoría de los casos, luego que la sustancia ha sido adsorbida en la superficie del material, ocurre la adsorción de dicha sustancia hacia el interior, la matriz del material, que por lo general presenta cierta porosidad. Este proceso de absorción es un proceso de transporte de sustancia de un lugar a otro del sistema.

Similarmente a como ocurrió en el caso de la adsorción, el núcleo del material puede comportarse como una matriz inerte durante todo el proceso, proveyendo solamente el campo de fuerzas que provoca el flujo. Cuando el flujo de sustancia ocurre a través de una matriz inerte se dice que el mecanismo de transporte de sustancia presente o predominante es la difusión. El flujo difusivo que se establece depende fuertemente de la estructura y características morfológicas del material (Villar Cociña et al., 2001), pudiendo ocurrir a través de los intersticios de la matriz, a través de los granos, etc. Así por ejemplo Korkees y colaboradores (Korkees et al., 2017) describen como la absorción de agua en materiales compuestos de resina epoxy reforzados con fibra de carbono depende de la disposición y distribución de las fibras. En un primer instante la absorción se debe a la difusión de agua en la dirección de las fibras del material y en un segundo momento la difusión ocurre en las direcciones perpendiculares a la disposición lineal de las fibras, la primera etapa es tres veces más lenta que la segunda.

Cuando el mecanismo de transporte que domina el proceso de absorción es la difusión, el problema se modela a partir de la leyes de Fick y el modelo es conocido como difusión fickiana. Las curvas obtenidas de masa ganada por una determinado material por concepto de humectación, mediante la difusión fickiana poseen el perfil que se observa en la figura 1.1(a).

Por otra parte, durante el proceso de absorción puede ocurrir, que a diferencia de los antes explicado, el rol predominante lo tenga la interacción entre la sustancia que difunde (penetrante) y la matriz. Este puede ser, por ejemplo, el caso de la absorción de vapor de agua por determinados polímeros epoxy (Wong et al., 1999). En este caso, las interacción matriz-penetrante está determinada por la interacción entre las moléculas de agua y la matriz polimérica y es quien juega el papel fundamental en el proceso de absorción. Como es conocido, las moléculas de agua son polares y pueden irrumpir en las cadenas moleculares de la matriz epóxica y quedar químicamente enlazadas (El Yagoubi et al., 2012). Ademas, en el caso de los materiales microporosos las moléculas de agua pueden ses adsorbidas dentro de los microporos del material, es decir, quedar inmovilizadas por un determinado tiempo, durante el cual no contribuyen al flujo difusivo, i.e., al flujo fickiano (Leger et al., 2010). La posibilidad de interacción entre el penetrante y la matriz descrita anteriormente conlleva a un mecanismo de transporte de masa alternativo conocido como "*dual-mode* sorption" donde algunas moléculas son difundidas normalmente dentro del polímero mientras que otras quedan parcialmente inmovilizadas mediante diferentes mecanismos.

Los autores Carter y Kibler (Carter and Kibler, 1978) explicaron el mecanismo de "dual-mode sorption" en términos de una probabilidad de enlace, esto es, de la probabilidad de que el penetrante interaccione con la matriz. Estos autores asumieron que en los instantes iniciales del proceso de absorción la probabilidad de enlace es muy pequeña y el mecanismo de transporte dominante es la difusión fickiana. A medida que mayor cantidad de penetrante es absorbida, aumenta considerablemente la probabilidad de que las moléculas interaccionen con el material ralentizando el proceso de transporte. Debido a su generalidad y relativa simplicidad matemática, este modelo ha sido ampliamente utilizado por diferentes autores (Barink et al., 2016; Apeagyei et al., 2014; Joliff et al., 2013). Sucede que, luego de ocurrido el proceso de absorción la muestra alcanza la concentración de penetrante en equilibrio con el exterior, si posteriormente la muestra es ubicada en un ambiente con una concentración de penetrante nula, debe desorber toda la sustancia inicialmente absorbida. Sin embargo, Moy y Karasz (Moy and Karasz, 1980) observaron que en los sistemas en los que existe una interacción matriz-penetrante, el sistema no alcanza nuevamente las condiciones de masa seca para la matriz. Es decir, dentro de la matriz permanece una cantidad residual de penetrante, la cual solo puede ser removida bajo condiciones de secado a altas temperaturas. De este modo, la descripción del fenómeno de la absorción cuando la interacción matriz-penetrante es la etapa limitante del proceso, en términos de las leyes de la difusión de Fick no es completamente satisfactoria. La forma más común que presentan las curvas de absorción para este tipo de sistema se observa en la figura 1.1(b). Estas curva se denomina seudo-fickianas, y su principal característica es que la concentración de penetrante se acerca al equilibrio a un ritmo menor que el predicho por la teoría de difusión fickiana.



Figura 1.1: Esquema de diferentes tipos curvas de absorción que puede presentar un determinado material.(a) Difusión fickiana, (b)difusión pseudo-fickiana, (c)sigmoidal. Tomada de Bond y Smith (Bond and Smith, 2006).

La interacción matriz-penetrante también es utilizada para explicar el comportamiento de curvas como la que se muestra en la figura 1.1(c), curva en forma de ese, denominada sigmoide. Neogi (Neogi, 1993) reportó curvas con forma sigmoidal y propuso que la forma de la curva podía estar relacionada con la absorción y transporte de las moléculas del penetrante en el interior y a través de los microporos presentes en la matriz. Él propuso la idea de que cuando las moléculas de penetrante alcanzan microporos en la matriz, suficientemente grandes como para albergar a más de una molécula de penetrante, estas son adsorbidas en la superficie de dichos microporos y a

#### 1.1. DIFUSIÓN DE HUMEDAD

medida de que aumenta el número de moléculas dentro de los microporos aumenta la probabilidad de que ocurra adsorción química. Esto conduce a un decremento del ritmo de transporte fuera de los microporos, sobre todo a bajas concentraciones, hasta que los microporos del material queden saturados. Alcanzada la saturación de los microporos, se recupera en el sistema el mecanismo de transporte dominado por difusión.

Cuando en el sistema existen mecanismos de transporte diferentes al modelado por las Leyes de Fick con coeficiente de difusión constante como los anteriormente descritos se dice que el proceso es no fickiano o difusión no fickiana. Existen un gran número de mecanismos que participan en los procesos de absorción (desorción) diferentes a los que se han expuesto con anterioridad, en la gran mayoría de los casos las consideraciones que se hacen y los modelos que se proponen tienen en cuenta características particulares del sistema bajo estudio, matriz-penetrante. De manera general, las formas de las curvas experimentales presentadas en la figura 1.1 dan información sobre el tipo de mecanismo dominante en el proceso.

También se han reportado (Crank and Henry, 1949; Weitsman and Henson, 1986) otras formas de identificar cuándo se está en presencia de fenómenos de absorción gobernados por la difusión pura (fickianos) y no fickianos, en los que pueden estar presente otros mecanismos que perturban el ritmo de la absorción del penetrante. Entre los métodos para determinar si los procesos son fickianos o no se encuentra, el procedimiento tradicional de análisis de las curvas de absorcióndesorción (Weitsman, 2012). Se conoce que la teoría de Fick de la difusión predice la no ocurrencia de histérisis en las curvas de absorción-desorción. Luego la presencia o no de histérisis durante el análisis de los procesos de absorción desorción de un determinado penetrante en cierta matriz es indicativo de que se está en presencia de difusión fickiana o no fickiana respectivamente. La figura 1.2 muestra las curvas experimentales de absorción-desorción reportadas por los autores Henson y Weitsman (Weitsman and Henson, 1986). En la figura se observa claramente el fenómeno de histérisis, para los primeros momentos de los procesos la desorción es más rápida que la absorción, cuando  $\sqrt{t} \approx 14 \,\mathrm{h}^{1/2}$  las curvas de adsorción y desorción se cortan y posteriormente el ritmo de absorción supera al de desorción. Crank y Henry (Crank and Henry, 1949) aplicaron este criterio para el análisis de procesos de difusión donde existe una cierta dependencia del coeficiente de difusión con la concentración. Para varias funciones propuestas obtuvieron las relaciones entre las curvas de absorción-desorción. Considerar el coeficiente de difusión como una determinada función de la concentración significa tener en cuenta la interacción matriz-penetrante. Debido a que el coeficiente de difusión constante representa el ritmo al cual difunde el penetrante en una matriz inerte, la variación de dicho coeficiente con la concentración debe dar una medida de como afecta la concentración de penetrante a su propio ritmo de difusión y por ende como afecta a la matriz. De este modo, algunas de las características de la difusión no fickiana, en particular de la difusión seudo-fickiana, pueden ser reproducidas a partir de considerar al coeficiente de difusión como una determinada función de la concentración.

### 1.1.3 Ejemplo de mecanismos de transporte de masa durante la difusión no fickiana

Un ejemplo de difusión no fickiana bien estudiado y argumentado en la literatura, debido a su importancia tanto práctica como teórica, consiste en la difusión de sustancias de baja masa mole-



Figura 1.2: Curvas de absorción desorción para un *composite* de matriz epóxica. Tomada de (Weitsman and Henson, 1986).

cular, como el vapor de agua, en polímeros de alta densidad. Los primeros estudios experimentales realizados en dichos sistemas se deben a Alfrey y colaboradores (Alfrey et al., 1966), quienes argumentaron que en general la difusión en estos sistemas puede ser controlada mediante dos mecanismos fundamentales a los que denominaron Caso I y Caso II. Estos mecanismos presentan las siguientes características:

- Caso I (controlado por difusión): Ocurre en sistemas donde el penetrante realiza una acción despreciable sobre la matriz, la cual se comporte como un medio inerte al paso del penetrante. En el caso de la absorción de vapor de agua por polímeros de alta densidad, la acción higroelástica sobre el polímero es despreciable, o sea, el proceso de hinchamiento que tiene lugar en el polímero, como consecuencia de la absorción del vapor de agua es insignificante. Sus principales características son:
  - (a) En los instantes iniciales del proceso de absorción la relación entre la razón masa ganada sobre masa en equilibrio  $(M_t/M_{\infty})$  y la raíz cuadrada del tiempo  $(\sqrt{t})$  es lineal, esto es,  $M_t/M_{\infty} = K\sqrt{t}$ .
  - (b) Cuando el coeficiente de difusión es independiente de la concentración las curvas de absorción desorción se superponen.
- 2. Caso II (controlado por la relajación): En el cual la presión osmótica producida por el penetrante conduce a la relajación del polímero, proceso que consiste en el decrecimiento de las tensiones con el tiempo en respuesta a una deformación generada en el medio. La relajación es más rápida que el proceso interno de difusión, es decir la relajación domina sobre la difusión como mecanismo. Los autores (Alfrey et al., 1966) explican sobre la presencia de una frontera móvil notablemente marcada que separa una región de polímero gomoso hinchado saturado de penetrante denominado gel y otra región no hinchada de polímero vítreo completamente seca. La concentración de penetrante dentro del polímero disminuye la temperatura de transición vítrea  $(T_g)$ , el polímero puede pasar de estado vítreo a gomoso a temperatura ambiente. Como la absorción de penetrante puede causar una transformación

#### 1.1. DIFUSIÓN DE HUMEDAD

de fase es común relacionar dicha transformación con la concentración de transición vítrea (van der Wel and Adan, 1999). Sus principales caraclterísticas son:

- (a) La frontera entre el gel hinchado y el núcleo vítreo avanza a una velocidad constante.
- (b) En los instantes iniciales del proceso de absorción la relación entre la razón masa ganada sobre masa en equilibrio  $(M_t/M_{\infty})$  y el tiempo (t) es lineal  $(M_t/M_{\infty} = Kt)$ . Es decir que la relación con la raíz cuadrada del tiempo es  $M_t/M_{\infty} = K(t^{1/2})^2$ . En una gráfica de  $(M_t/M_{\infty})$  vs.  $(\sqrt{t})$  la curva es una parábola.

En la práctica las curvas de absorción-desorción presentan características de ambos mecanismos, tanto del proceso de difusión como del de relajación u cualquier otro proceso de naturaleza no difusiva. Cuando durante el proceso de absorción (desorción) los ritmos de difusión y de relajación son comparables, es decir que ambos mecanismos están presentes y no hay uno que domine sobre el otro, se dice que que el mecanismo es de difusión anómala. La difusión anómala no es un mecanismo separado de los proceso de difusión y relajación sino una superposición de dos mecanismos límites y se encuentra afectada por la interacción polímero-penetrante. Según Hopfenberg y Frish (Hopfenberg and Frisch, 1969) los mecanismos antes explicados no dependen exclusivamente del sistema matriz-penetrante, sino también de la actividad del penetrante sobre la matriz, y de factores medioambientales como la temperatura. La figura 1.3 muestra un esquema que relaciona la actividad del penetrante y la temperatura del medio con los principales mecanismos de absorción anteriormente descritos.



Figura 1.3: Relación entre la actividad y la temperatura con en los mecanísmos dominantes durante el proceso de sorción en un sistema polímero-penetrante. Tomada de (Hopfenberg and Frisch, 1969).

### 1.2 Leyes de Fick de la Difusión

La difusión es el proceso mediante el cual la sustancia es transportada de una parte a otra de un sistema como resultado del movimiento molecular aleatorio. La fuerza motriz de la difusión es el gradiente de potencial químico de las especies difusivas y ocurre en el sentido de disminución de este gradiente hasta hacerlo cero. En la mayoría de los casos esta disminución en el gradiente de potencial químico conlleva a la disminución del gradiente de concentraciones de las especies difusivas entre una y otra región del sistema. En este caso se está en presencia de la difusión normal o cuesta abajo, mientras que en el caso contrario, en que la disminución del gradiente de potencial químico produce un aumento del gradiente de las concentraciones, se habla de difusión anómala o ascendente.

De acuerdo con Philibert (Philibert, 2006) el primer estudio sistemático realizado sobre la difusión es debido al químico escocés, Thomas Graham. Él fue el inventor del término diálisis el cual definió como un método de separación, por difusión a través de una membrana. Sus trabajos de investigación sobre la difusión de gases y sales en líquidos fueron pioneros en esta temática. Graham realizó una serie de experimentos de difusión en líquidos y notó que la difusión en líquidos era por tres ordenes magnitud menor que la difusión en gases, y que el ritmo de difusión disminuía a medida que aumentaba el tiempo. Además, Graham no solamente realizó el primer experimento cuantitativo de difusión, sino que realizó la primera medición confiable que permitió la determinación del coeficiente de difusión. A pesar de todo expuesto anteriormente, es el científico Adolf Eugen Fick quien es conocido como el padre de la teoría de la difusión.

El físico alemán Adolf Eugen Fick es conocido por sus trabajos sobre la difusión, los que realizó durante un período próximo al año 1855, cuando publicó su primer artículo en física (Fick, 1855b) y un resumen del mismo artículo traducido al inglés (Fick, 1855a) sobre la difusión de especies químicas en soluciones acuosas, en dónde estableció la ecuación de difusión, conocida como Primera Ley de Fick y estableció los fundamentos de lo que en la actualidad de conoce como teoría de la difusión.

En los trabajos de Fick anteriormente citados (Fick, 1855b,a), él propone que resulta bastante natural suponer que la ley para describir la difusión de una sal en un disolvente debe ser idéntica a la ley que describe la conducción de calor en un conductor, propuesta por Fourier en 1822 en su artículo (Fourier, 1822), y a la ley aplicada por Ohm para estudiar el fenómeno de la conducción eléctrica en conductores metálicos. De acuerdo con esta ley, la transferencia de sal y agua por unidad de tiempo, entre dos elementos del sistema con disoluciones de la misma sal en diferentes concentraciones, debe ser directamente proporcional a la diferencia de concentraciones e inversamente proporcional a la distancia entre un elemento y otro. De esta manera, Fick infirió que la difusión de especies químicas es un proceso similar a las conducciones calorífica y eléctrica, no solo desde el punto de vista matemático sino también desde el punto de vista fenomenológico, debido a que la transferencia de calor por conducción y la difusión de sustancia son procesos ocasionados por movimiento molecular aleatorio de la sustancia.

De acuerdo con los conocimientos de Fick, el fenómeno de la difusión ocurre cuando en una determinada región de un sistema existe una mayor concentración de una especie química comparada con la concentración de la misma especie en otra región del sistema. Luego, espontáneamente se establece un flujo de las especies químicas, de la región de mayor a la de menor concentración, de manera tal que la densidad de flujo de sustancia difusiva es proporcional al gradiente de concentración medido según la dirección normal a la superficie a través de la cual ocurre el flujo, el cual se anula cuando las concentraciones se igualan y el sistema alcanza el equilibrio. En esencia, esta es la Ley de Fick, que para medios homogéneos e isótropos se expresa matemáticamente como:

$$\vec{\mathbf{F}} = -D\vec{\boldsymbol{\nabla}}C,\tag{1.2.1}$$

donde  $\vec{\mathbf{F}}$  es la densidad de flujo de sustancia difusiva, esto es masa de la sustancia que difunde por unidad de tiempo por unidad de área transversal al flujo,  $\vec{\nabla}C$  es el gradiente de concentración y Des una constante de proporcionalidad denominada coeficiente de difusión. Los fenómenos difusivos han sido ampliamente estudiados experimental y matemáticamente suponiendo el coeficiente de difusión constante, lo cual es correcto solamente en algunos casos, mientras que en otros, como la difusión de humedad en polímeros de alta densidad, el coeficiente de difusión puede depender marcadamente de la concentración. En la ecuación (1.2.1) la densidad de flujo ( $\vec{\mathbf{F}}$ ) y el gradiente de concentración ( $\vec{\nabla}C$ ) tienen dimensiones de ( $MT^{-1}L^{-2}$ ) y ( $ML^{-4}$ ) respectivamente. Por lo que, el coeficiente de difusión (D) tendrá dimensiones de ( $L^2T^{-1}$ ) y en el sistema Internacional de Unidades se expresa en unidades de m<sup>2</sup>/s.

La ecuación diferencial que describe el proceso de difusión en un medio isotrópico es denominada Segunda Ley de Fick y se obtiene a partir de la (1.2.1), ver Apéndice A par la demostración, matemáticamente se expresa como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left( D \vec{\nabla} C \right), \tag{1.2.2}$$

en esta ecuación se supone que el coeficiente de difusión puede ser una determinada función de las coordenadas, la concentración y otros parámetros físicos D = D(C, x, y, z, t). En el caso en que el coeficiente de difusión puede ser considerado constante la ecuación (1.2.2) se convierte en:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C, \qquad (1.2.3)$$

donde  $\nabla^2 C$  es el Operador de Laplace aplicado a la concentración y en dependencia de la geometría a tratar este puede ser escrito en diferentes sitemas coordenados como: coordenadas cartesianas, cilíndricas y esféricas.

En el caso en que se estudien fenómenos difusivos en medios anisótropos, como los son los cristales, las fibras textiles y las láminas poliméricas entre otros, en los cuales las propiedades difusivas varían en las diferentes direcciones del material la ley de Fick toma forma tensorial y se escribe como:

$$\vec{\mathbf{F}} = -\mathbf{D}\vec{\boldsymbol{\nabla}}C,\tag{1.2.4}$$

donde **D** es el tensor de difusión, el cual en forma de diádico se expresa como:

 $\mathbf{D} = D_{11}\mathbf{\hat{i}}\mathbf{\hat{i}} + D_{12}\mathbf{\hat{i}}\mathbf{\hat{j}} + D_{13}\mathbf{\hat{i}}\mathbf{\hat{k}} +$  $+ D_{21}\mathbf{\hat{j}}\mathbf{\hat{i}} + D_{22}\mathbf{\hat{j}}\mathbf{\hat{j}} + D_{23}\mathbf{\hat{j}}\mathbf{\hat{k}} +$  $+ D_{31}\mathbf{\hat{k}}\mathbf{\hat{i}} + D_{32}\mathbf{\hat{k}}\mathbf{\hat{j}} + D_{33}\mathbf{\hat{k}}\mathbf{\hat{k}}.$ 

Cuando el gradiente de concentraciones se expresa en coordenadas cartesianas, entonces cada una de las componentes de la ecuación (1.2.4) se escriben como:

$$F_x = -\left(D_{11}\frac{\partial C}{\partial x} + D_{12}\frac{\partial C}{\partial y} + D_{13}\frac{\partial C}{\partial z}\right),\tag{1.2.5}$$

$$F_y = -\left(D_{21}\frac{\partial C}{\partial x} + D_{22}\frac{\partial C}{\partial y} + D_{23}\frac{\partial C}{\partial z}\right),\tag{1.2.6}$$

$$F_z = -\left(D_{31}\frac{\partial C}{\partial x} + D_{32}\frac{\partial C}{\partial y} + D_{33}\frac{\partial C}{\partial z}\right),\tag{1.2.7}$$

donde los elementos  $D_{ij}$  con i, j = [1, 3] representan las componentes del tensor de difusión, y su significado es bastante simple, por ejemplo: el término  $D_{12}\partial C/\partial y$  representa la contribución a la densidad de flujo de sustancia difusora en la dirección x debido al gradiente de concentración en la dirección y. De acuerdo con lo antes expresado, la ecuación de la Segunda Ley de Fick para medios anisótropos se expresa como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C}{\partial x_i \partial x_j},\tag{1.2.8}$$

donde se utiliza el criterio de suma de Einstein. Desarrollando la suma, y teniendo en cuenta que las derivadas cruzadas de segundo orden son iguales, se obtiene que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 C}{\partial x_1^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C}{\partial x_2^2} + D_{33} \frac{\partial^2 C}{\partial x_3^2} + (D_{12} + D_{21}) \frac{\partial^2 C}{\partial x_1 \partial x_2} + (D_{13} + D_{31}) \frac{\partial^2 C}{\partial x_1 \partial x_3} + (D_{23} + D_{32}) \frac{\partial^2 C}{\partial x_2 \partial x_3}, \quad (1.2.9)$$

aplicando una transformación ortogonal para transformar el sistema de ejes coordenados (x, y, z)en un nuevo sistema de ejes  $(\xi, \eta, \zeta)$  en relación al cual el tensor de inercia es diagonal se puede reducir la ecuación (1.2.9) a una expresión de la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + D_3 \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2}.$$
(1.2.10)

Los nuevos ejes  $\xi, \eta, \zeta$  son denominados los ejes principales de difusión y  $D_1, D_2, D_3$  son los

coeficientes principales de difusión. Introduciéndose el cambio de escala dado por:

$$\xi_1 = \xi \sqrt{D_{ef}/D_1}, \tag{1.2.11.1}$$

$$\eta_1 = \eta \sqrt{D_{ef}/D_2},\tag{1.2.11.2}$$

$$\zeta_1 = \zeta \sqrt{D_{ef}/D_3}, \tag{1.2.11.3}$$

donde  $D_{ef}$  es un coeficiente de difusión efectivo escogido de forma tal que se haga posible la introducción de las nuevas variables  $(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)$ . Luego la ecuación (1.2.10) toma la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ef} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial \eta_1^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta_1^2} \right).$$
(1.2.12)

La ecuación (1.2.12) deducida para medios anisótropos puede ser obtenida a partir de la ecuación (1.2.3) deducida para medios isótropos desarrollando el laplaciano en coordenadas ortogonales  $(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)$ . Resulta evidente que el problema sobre la difusión en medios anisótropos puede ser reducido al problema de difusión en medios isótropos, con la limitación de que la ecuación (1.2.12) no tiene en cuenta los coeficientes de difusión principales, que informan sobre el ritmo de difusión en cada una de las direcciones ortogonales, sino que contiene un coeficiente de difusión efectivo  $D_{ef}$  que solo aproxima las propiedades reales del medio.

Si el proceso de difusión estudiado es unidimensional en el sentido de que solo existe el gradiente de concentración en una determinada dirección, hágase coincidir con la dirección  $\xi$ , la ecuación (1.2.10) se reduce a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2},\tag{1.2.13}$$

donde el coeficiente de difusión en la dirección  $\xi$  coincide con el único coeficiente de difusión necesario para caracterizar al medio  $D_1 = D$ .

### 1.2.1 Solución analítica a la ecuación de difusión con coeficiente de difusión constante

La ecuación (1.2.13) es una ecuación diferencial en derivadas parciales el tipo parabólico. Su solución, en un dominio no acotado, es fácil de encontrar a partir de la función de Green, la cual es una herramienta comúnmente utilizada en el estudio de las ecuaciones diferenciales parabólicas y elípticas. Referencia y anexo, a continuación pasas a su análisis y discusión. Según describe Trangenstein (Trangenstein, 2013) la función de Green se puede introducir en forma de lema matemático.

Lema 1 (Kernel de Calor) Supóngase que  $\phi(\mathbf{x}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$  y  $f(\mathbf{x},t) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d) \forall t > 0$ . Si se define el kernel de calor (también conocido como función de Green) como:

$$G_d(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(4\pi t)^{d/2}} \exp\left(-\|x\|^2/4t\right), \qquad (1.2.14)$$

entonces una solución de la ecuación del calor

0

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} - \vec{\nabla}_{\mathbf{x}} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{x}} u(\mathbf{x}, t) &= f(\mathbf{x}, t) \\ u(\mathbf{x}, 0) &= \phi(\mathbf{x}) \end{aligned} \qquad \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^{d}, \, \forall t > 0, \\ \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^{d}, \, \forall t > 0, \\ \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^{d}, \, \forall t > 0, \end{aligned}$$

es

$$u(\mathbf{x},t) = \int_{\mathbb{R}^d} G_d(\mathbf{x}-\mathbf{y},t)\phi(\mathbf{y})d\mathbf{y} + \int_0^t \int_{\mathbb{R}^d} G_d(\mathbf{x}-\mathbf{y},t-s)f(\mathbf{y},s)d\mathbf{y}ds.$$
(1.2.15)

Aplicando el Lema 1 a la (1.2.13) se obtiene una solución a la ecuación de difusión con coeficiente de difusión constante. Se ha tenido en cuenta que  $f(\mathbf{x}, t) \equiv 0$ , esto es, que no existen fuentes de concentración en todo el dominio. Luego, la solución de la ecuación de difusión puede escribirse como:

$$C(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x-y,t)\phi(y)dy,$$
 (1.2.16)

donde la función de Green es  $G(x,t) = (1/4\pi t) \exp(-(x-y)^2/4Dt)$ . Tomando como ejemplo el caso en que las condiciones iniciales impuestas al problema son en forma de una función delta de Dirac  $\phi(y) = \delta(y)$  se obtiene como solución a la integral de la ecuación (1.2.16) la propia función de Green:

$$C(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x-y,t)\delta(y)dy = G(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right).$$
 (1.2.17)

Puede comprobarse fácilmente por diferenciación que la ecuación (1.2.16) convierte a la ecuación (1.2.13) en una identidad. En la figura 1.4 se muestra el comportamiento de la función C(x, t) para diferentes instantes de tiempo. Por un problema de comodidad se ha tomado D=1. Si en un momento inicial la concentración en todo el dominio es cero, excepto en el origen, donde vale infinito, entonces se establece un flujo de sustancia hasta tanto la concentración se equilibre en todo el dominio. Debido a lo anterior, a medida que el tiempo avanza, la concentración tiende a la función idénticamente nula, lo cual ocurre en un tiempo teóricamente infinito.

Como se evidenció anteriormente la función  $\phi(y)$  representa la condición inicial del problema, es decir, el valor que tiene la concentración de sustancia difusora en el momento en que se establece el flujo difusivo. Además de la o las condiciones iniciales, para obtener una solución única de la ecuación (1.2.13) se hace necesario especificar las condiciones de frontera del problema, es decir, los valores que toman la concentración, sus derivadas o una cierta relación entre ellas en las fronteras del dominio.

Las condiciones de frontera pueden ser diferentes, según el régimen de concentraciones en las fronteras. Se estudian tres tipos diferentes de condiciones de fronteras.

La primera fija el valor de la función concentración en la frontera  $x = x_0$ , por lo que se escribe como:



Figura 1.4: Gráfica de la función C(x,t) para varios instantes de tiempo.

$$C(x_0, t) = \mu(t). \tag{1.2.18}$$

La segunda condición fija el valor de la derivada de la función concentración en la frontera  $x=x_{\rm 0}$ 

$$\frac{\partial C(x_0, t)}{\partial x} = \nu(t). \tag{1.2.19}$$

A esta condición de frontera se llega si se especifica el flujo F que pasa por una sección unitaria de área en la frontera.

La tercera condición se expresa como una relación lineal entre la derivada y la función en la frontera  $x=x_0$ 

$$\frac{\partial C(x_0, t)}{\partial x} = -\lambda \left[ C(x_0, t) - \theta(t) \right].$$
(1.2.20)

### 1.2.2 Reflexión y superposición en la frontera

La solución a la ecuación de difusión (1.2.13) en un dominio acotado o semi-acotado puede ser relacionada con otra solución de la misma ecuación en un cierto dominio que cumple con una serie de propiedades. A estas se les denomina propiedades de reflexión y superposición en la frontera y pueden ser presentadas en forma de lema según Trangenstein (Trangenstein, 2013):

**Lema 2** La solución a la ecuación de difusión con condiciones de frontera de Dirichlet homogéneas en el dominio x > 0:
$$\begin{split} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} & \forall x > 0, \, \forall t > 0, \\ u(0,t) &= 0 & \forall t > 0, \\ u(x,0) &= \phi(x) & \forall x > 0, \end{split}$$

es igual a la solución a la ecuación de difusión con una extensión impar de las condiciones iniciales en el dominio  $-\infty < x\infty$ :

$$\begin{split} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} & \forall x \in (-\infty, \infty), \, \forall t > 0, \\ u(x, 0) &= \phi(x) & \forall x > 0, \\ u(x, 0) &= -\phi(-x) & \forall x > 0. \end{split}$$

**Lema 3** La solución a la ecuación de difusión con condiciones de frontera de Neumann homogéneas en el dominio x > 0:

$$\begin{split} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} & \forall x > 0, \, \forall t > 0, \\ \frac{\partial u}{\partial x} &= 0 & \forall t > 0, \\ u(x,0) &= \phi(x) & \forall x > 0, \end{split}$$

es igual a la solución a la ecuación de difusión con una extensión par de las condiciones iniciales en el dominio  $-\infty < x < \infty$ :

$$\begin{split} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} & \forall x \in (-\infty, \infty), \, \forall t > 0, \\ u(x, 0) &= \phi(x) & \forall x > 0, \\ u(x, 0) &= \phi(-x) & \forall x > 0. \end{split}$$

Lemas similares pueden ser enunciados para condiciones de frontera de Dirichlet y Neumann inhomogéneas. En el presente estudio dichas condiciones no serán de utilidad práctica por lo cual no serán abordadas.

#### 1.2.3 Difusión en una lámina plana

Las investigaciones experimentales de absorción (desorción) de humedad en materiales sólidos de diversa naturaleza son realizadas, por lo general, con probetas en forma de lámina plana de dimensiones  $a \times b \times c$ , según muestra la figura 1.5. Estas láminas son finas, es decir a, b >> c, de manera que, el transporte de masa a través de los bordes de la placa puede ser despreciado

#### 1.2. LEYES DE FICK DE LA DIFUSIÓN

y se puede considerar que todo el flujo de sustancia ocurre en una única dirección, la dirección x según muestra la figura 1.5. Si el mecanismo dominante en el proceso de absorción (desorción) es el difusivo entonces el problema puede ser modelado a partir de la segunda Ley de Fick con coeficiente de difusión constante, la cual en el caso unidimensional se expresa mediante la ecuación (1.2.13). Vale destacar que la ecuación (1.2.13) se deduce tanto si el material que forma la lámina es anisótropo, a partir de la ecuación (1.2.10), como si el material es isótropo. De acuerdo con lo anteriormente planteado, resulta de suma importancia obtener la solución analítica para la ecuación de difusión unidimensional con coeficiente de difusión constante en una geometría de lámina plana.



Figura 1.5: Esquema de una lámina fina de dimensiones  $a \times b \times c$ , en la que ocurre la difusión de sustancia a lo largo de la dirección x.

Si se hace coincidir el plano de simetría de la placa con el origen del sistema de coordenadas y el ancho c de la lámina igual a 2L, entonces los planos que marcan las fronteras de la lámina se localizarán en x = -L y x = L según se puede apreciar en la propia figura 1.5. Si en un instante inicial la concentración de penetrante dentro de la lámina es  $C_0$  y en las fronteras la concentración es  $C_b$ , entonces la concentración en cualquier lugar de la lámina en cualquier intervalo de tiempo C(x, t) se obtiene resolviendo la ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},\tag{1.2.21}$$

con condiciones iniciales y de frontera:

$$C(x,0) = C_0 \qquad \qquad \forall x \in (-L,L), \qquad (1.2.22)$$

$$C(-L,t) = C_b \qquad \forall t \ge 0. \tag{1.2.23}$$

$$C(L,t) = C_b \qquad \forall t \ge 0. \tag{1.2.24}$$

En virtud del lema 3 las condiciones de frontera pueden ser modificadas introduciendo la condición de impermeabilidad en x = 0, lo cual indica que no existe flujo neto de penetrante a través



Figura 1.6: Esquema de una lámina fina de longitud 2L.

de dicho plano, pues el flujo de penetrante a través de dicho plano en las direcciones -x y x son iguales. De acuerdo con esto, las condiciones iniciales y de frontera pueden ser reescritas como:

$$C(x,0) = C_0 \qquad \qquad \forall x \in (-L,L), \qquad (1.2.25)$$

$$C(L,t) = C_b \qquad \forall t \ge 0, \qquad (1.2.26)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0,t) = 0 \qquad \qquad \forall t \ge 0. \tag{1.2.27}$$

La solución a la ecuación (1.2.21) con las condiciones (1.2.25), (1.2.26) y (1.2.27) impuestas es bien conocida (Carslaw and Jaeger, 1959; Crank, 1975). Esta puede ser obtenida fundamentalmente por dos métodos: el método de Separación de Variables y el método de Transformada de Laplace. Empleando el primer método la solución que se obtiene se escribe en términos de una serie trigonométrica de Fourier<sup>1</sup>:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_b - C_0} = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{(2n+1)} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right) e^{-D\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}t}.$$
 (1.2.28)

Integrando ambos términos desde -L hasta L, se tiene que el término  $M_t = \int_0^L (C(x,t) - C_0) dx$ es la masa de penetrante dentro de la lámina en un instante de tiempo t y que  $m_{\infty} = (C_b - C_0)l$ es la masa de penetrante dentro de la lámina en el equilibrio. Luego la expresión de  $M_t/M_{\infty}$  es:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-D\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2}t}.$$
(1.2.29)

Este resultado en forma de series trigonométricas de Fourier converge satisfactoriamente para tiempos largos o moderados del proceso.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Los detalles de la solución se pueden encontrar en el Apéndice B.

Por otra parte, aplicando el método de transformada de Laplace se obtiene una solución de la forma:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_b - C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L - x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L + x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (1.2.30)$$

donde  $\operatorname{erfc}(\xi) = 1 - \operatorname{erf}(\xi)$  se denomina Función Error de Gauss conjugada y  $\operatorname{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} \exp(-\xi'^2) d\xi'$  se denomina Función Error de Gauss. Como en el caso anterior, los detalles de la obtención de la ecuación (1.2.30) se pueden encontrar en el Apéndice C. De igual manera, integrando de 0 a L se obtiene una expresión para  $M_t/M_{\infty}$  de la forma:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 2\sqrt{\frac{Dt}{L^2}} \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc}\left(\frac{nL}{\sqrt{Dt}}\right) \right).$$
(1.2.31)

Esta serie de funciones error converge rápidamente para los primeros valores de t.

Utilizando ambas series, ecuaciones (1.2.30) y (1.2.31), se puede construir una solución aproximadamente válida para todos los tiempos del fenómeno de difusión. La gráfica de  $M_t/M_{\infty}$  vs. t, donde se toma solamente el primer término de cada una de las series se muestra en la figura 1.7, donde  $\tau = \sqrt{Dt/L^2}$ .



Figura 1.7: Gráfica de los primeros términos de las series obtenidas por los métodos de separación de variables y transformada de Laplace respectivamente.

El punto de intersección de ambas gráficas es  $\tau = 0,461555$  por lo cual una solución aproximada de la ecuación (1.2.13) es la función definida a trozos:

$$M_t/M_{\infty} = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau & 0 < \tau < 0,461555\\ 1 - 8/\pi^2 \exp(-\pi^2 \tau^2/4) & 0,461555 < \tau < \infty \end{cases}$$
(1.2.32)

La gráfica de la función  $M_t/M_{\infty}$  definida como (1.2.32) se presenta en la figura 1.8.



Figura 1.8: Gráfica de los primeros términos de las series obtenidas por los métodos de separación de variables y transformada de Laplace respectivamente.

# 1.3 Difusión no fickiana

#### 1.3.1 Modelo tipo Langmuir

Como ya se ha explicado, el modelo de difusión no fickiana tipo Langmuir propuesto por los autores (Carter and Kibler, 1978) consiste en explicar la interacción matriz-penetrante en términos de probabilidad de enlace y desenlace de las moléculas de penetrante dentro de la matriz. Dichos autores estudiaron la absorción de humedad en materiales resinosos.

Luego, considérese que en un determinado tiempo y lugar de la resina n moléculas móviles de agua por unidad de volumen difunden con un coeficiente de difusión constante D y se convierten en moléculas vinculadas a la resina con un ritmo por unidad de volumen  $\gamma n$ , donde  $\gamma$  es la probabilidad por unidad de tiempo que una molécula del medio pase de móvil a vinculada. Bajo las mismas condiciones N moléculas vinculadas por unidad de volumen se convierten en móviles con un ritmo por unidad de volumen  $\beta N$ . En el equilibrio, de igual manera que en la teoría de adsorción de Langmuir, los ritmos de transformación por unidad de volumen de móvil a vinculada y viceversa son iguales, es decir  $\gamma n_{\infty} = \beta N_{\infty}$ .

Se asume que la difusión de moléculas móviles se modela a partir de la teoría clásica con coeficiente de difusión constante y agregando un término de fuente y sumidero  $\partial N/\partial t$ . Luego para la difusión unidimensional, según la coordenada x las ecuaciones que modelan el fenómeno son:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t},\tag{1.3.1}$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N, \qquad (1.3.2)$$

agregando las condiciones iniciales y de frontera usualmente utilizadas en los experimentos de absorción en láminas finas de longitud 2L se tiene que:

#### 1.3. DIFUSIÓN NO FICKIANA

$$n(x,0) = 0$$
  $N(x,0) = 0$   $\forall x \in (-L,L),$  (1.3.3)

$$\frac{\partial n}{\partial x}(0,t) = 0 \qquad \qquad n(L,t) = n_{\infty} \qquad \qquad \forall t \ge 0. \tag{1.3.4}$$

Aplicando el método de transformada de Laplace al sistema de ecuaciones (1.3.1) y (1.3.2) se obtienen las soluciones:

$$N(x,t) = \frac{n_{\infty}\gamma}{\beta} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (r_1 \exp(-r_2 t) - r_2 \exp(-r_1 t))}{(2n+1)(r_1 - r_2)} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right) \right], \quad (1.3.5)$$

donde

$$r_{1,2} = \frac{1}{2} \left[ (k(2n+1)^2 + \gamma + \beta) \pm \sqrt{(k(2n+1)^2 + \gamma + \beta)^2 - 4k\beta(2n+1)^2} \right],$$
(1.3.6)  
$$\pi^2 D_{\gamma}$$
(1.3.7)

$$k = \frac{\pi^2 D_\gamma}{4L^2},\tag{1.3.7}$$

derivando la expresión (1.3.5) con respecto al tiempo y sustituyendo en (1.3.2) se obtiene la expresión para n(x,t):

$$n(x,t) = n_{\infty} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (r_1 \exp(-r_2 t) - r_2 \exp(-r_1 t))}{(2n+1)(r_1 - r_2)} + \frac{4}{\pi\beta} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n r_1 r_2 (\exp(-r_2 t) - \exp(-r_1 t))}{(2n+1)(r_1 - r_2)}\right] \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right). \quad (1.3.8)$$

El término  $m(t) = M_w(n(t) + N(t)) = M_w(\int_{-L}^{L} n(x,t)dx + \int_{-L}^{L} N(x,t)dx)$  es la masa ganada por la placa por concepto de humectación en función del tiempo, donde  $M_w$  es la masa promedio de una molécula de agua, n(t) la cantidad total de moléculas libres dentro de la placa y N(t) la cantidad total de moléculas vinculadas. Luego, se tiene que:

$$m(t) = m_{\infty} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(r_1 \exp(-r_2 t) - r_2 \exp(-r_1 t))}{(2n+1)^2 (r_1 - r_2)} + \frac{8k\beta}{\pi(\gamma+\beta)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(r_1 \exp(-r_2 t) - r_2 \exp(-r_1 t))}{(r_1 - r_2)}\right].$$
 (1.3.9)

Debido a la complejidad de la ecuación (1.3.9) resulta conveniente obtener una simplificación cuando  $2\gamma, 2\beta \ll k$ . Dicha aproximación es válida para todos los tiempos del fenómeno de absorción. La expresión que se obtiene al aplicar la simplificación al modelo es:

$$m(t) = m_{\infty} \left[ \frac{\beta \exp(-\gamma t)}{\gamma + \beta} \left( 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-k(2n+1)^2 t)}{(2n+1)^2} \right) + \frac{\beta(\exp(-\beta t) - \exp(-\gamma t))}{\gamma + \beta} + (1 - \exp(-\beta t)) \right], \quad (1.3.10)$$

en donde se hizo  $r_1 \approx k(2n+1)^2 + \gamma$ ,  $r_2 \approx \beta$  y  $r_1 - r_2 \approx k(2n+1)^2$ . El término entre paréntesis que contiene la suma infinita es igual al obtenido en el caso referido a la difusión fickiana clásica. La expresión (1.3.10) puede ser simplificada, obteniéndose expresiones válidas para los tiempos iniciales y finales del proceso, según la expresión:

$$M_t/M_{\infty} = \begin{cases} \frac{4}{\pi^{3/2}} \left(\frac{\gamma}{\gamma+\beta} m_{\infty}\right) \sqrt{kt} & t \lesssim 0.7/k, \\ 1 - 8/\pi^2 \exp(-\pi^2 \tau^2/4) & t \gg 1/k. \end{cases}$$
(1.3.11)

De esta manera los parámetros  $\gamma, \beta$  y D pueden ser obtenidos a partir de datos experimentales de absorción, obteniéndose un buen ajuste cuando existe interacción en el sistema matrizpenetrante.

#### 1.3.2 Ecuación de difusión con coeficiente de difusión variable

En el caso en que el coeficiente de difusión varíe con la concentración la ecuación (1.2.13) toma la forma más general:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right), \qquad (1.3.12)$$

donde D(C) es la función que representa la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración. Los autores (Crank and Henry, 1949) sugieren escoger la dependencia funcional de forma tal que:  $D(C) = D_0 f(C)$ , donde  $D_0$  es el coeficiente de difusión en el medio cuando la concentración de penetrante dentro de la matriz es igual cero y f(C) = 1. El coeficiente de difusión  $D_0$  caracteriza a la matriz debido a que es independiente de la concentración de penetrante.

Varias han sido las dependencias sugeridas en las literatura. Los propios autores Crank y Henry (Crank and Henry, 1949) emplearon dependencias que contienen de uno a tres parámetros de ajuste. La más sencilla de todas describe una relación lineal entre el coeficiente de difusión y la concentración de penetrante  $f(C) = 1 \pm \alpha C$ , donde  $\alpha$  es el parámetro de ajuste. La dependencia más compleja supone una función de la forma  $f(C) = 1 + \alpha \operatorname{erf}(\beta C) + \gamma C$ , donde existen tres parámetros de ajuste lo cual aumenta el nivel de complejidad del modelo. En la tabla 1.1 se muestran las funciones utilizadas por los autores Crank y Henry (Crank and Henry, 1949).

Los autores Ash y Espenhahn (Ash and Espenhahn, 1999), durante el estudio del transporte a través de membranas, propusieron clasificar la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración en dos grupos atendiendo al criterio de la monotonía de la función. La Clase A de funciones se refiere a las funciones monótonamente crecientes para todo el dominio de concentraciones, mientras que las funciones contenidas dentro de la Clase B son todas monótonamente Tabla 1.1: Funciones que relacionan el coeficiente de difusión con la concentración de penetrante supuestas por los autores (Crank and Henry, 1949).

$$\frac{f(C)}{1 + \alpha C} \\
1 + \alpha C^{n} \\
1 + \alpha C^{n} e^{-\beta C^{m}} \\
f(C) = 1 + \alpha \operatorname{erf}(\beta C) + \gamma C$$

decrecientes para todo el dominio de concentraciones. Es válido agregar un tercer grupo llamado Clase C que contenga aquellas funciones que presentan extremos locales en el dominio considerado; un ejemplo de estas relaciones son la tercera y cuarta función que se muestra en la tabla 1.1. En la tabla 1.2 se muestran las dependencias asumidas por los autores Ash y Espenhahn (Ash and Espenhahn, 1999). Todas están dependencias son monótonamente crecientes y decrecientes en todo el dominio de concentraciones y dependen de un único parámetro de ajuste.

Tabla 1.2: Funciones que relacionan el coeficiente de difusión con la concentración de penetrante supuestas por los autores (Ash and Espenhahn, 1999), donde  $n = \{1, 2, 3\}$ .

Clase A	Clase B
$(1+\alpha C)^n$	$(1 - \alpha C)^n$
$1 + \alpha C^n$	$1 - \alpha C^n$
$\exp(\alpha C)$	$\exp(-\alpha C)$
$\cosh(\alpha C)$	

Un gran número de autores han asumido una determinada dependencia entre el coeficiente de difusión y la concentración, aplicando dicha dependencia al estudio de la absorción de sustancias de bajo peso molecular en diferentes tipos de matrices. Es de destacar los estudios de (Hsu, 1981, 1983) sobre el transporte de moléculas de agua en granos y legumbres durante el remojo, en el cual se asume una dependencia exponencial creciente entre el coeficiente de difusión y la concentración.

En estudios sobre permeación transitoria de solventes orgánicos a través de láminas de materiales poliméricos, los autores Clément y colaboradores (Clément et al., 1995) afirman que la variación en el contenido de solvente a lo largo de la membrana puede afectar los ritmos de permeación, debido a un cambio en el coeficiente de difusión permeante con la concentración local de solvente. La dependencia más ampliamente utilizada entre el coeficiente de difusión y la concentración de solvente es denominada ecuación de Long (Prager and Long, 1951). Dicha dependencia corresponde a la relación exponencial creciente de la forma  $D(C) = D^* \exp(\gamma C)$ , donde  $D^*$  es el coeficiente de difusión límite del penetrante en el polímero seco y  $\gamma$  es denominado coeficiente de plastificación. El producto ( $\gamma C$ ) es un término adimensional, debido a lo cual, el coeficiente  $\gamma$  tiene dimensiones reciprocas a la concentración, de  $(L^3M^{-1})$ . De acuerdo con Rogers (Rogers, 1965), el parámetro  $\gamma$ puede caracterizar la habilidad del penetrante en plastificar al polímero. La monotonía creciente de la dependencia entre el coeficiente de difusión con la concentración de penetrante se justifica a partir de la idea de que la inserción de moléculas de penetrante entre las cadenas poliméricas produce una modificación en la estructura del polímero e induce volúmenes libres; mientras mayor sea el contenido de penetrante dentro del polímero, mayores serán los volúmenes libres disponibles para la difusión de penetrante en la región hinchada del polímero.

De acuerdo con lo anteriormente planteado, en el caso de dependencias que contengan un único parámetro de ajuste, este puede ser interpretado como caracterizador del fenómeno físico-químico que da origen a dicha dependencia. En los ejemplos anteriores, el efecto de la concentración de penetrante sobre el coeficiente de difusión fue el de favorecer el ritmo de difusión de penetrante. Sin embargo, resulta lógico pensar de la existencia de sistemas en los que la concentración de penetrante desarrolle barreras físicas para el fenómeno de difusión.

# Capítulo 2

# Sobre las diferencias finitas y el ajuste de curvas

# 2.1 Métodos numéricos para la resolución de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (EDPs)

## 2.1.1 Elementos sobre la discretización

Las ideas fundamentales sobre los métodos numéricos y las diferencias finitas que se exponen a continuación están en consonancia con lo expuesto por Anderson y colaboradores (Anderson et al., 1992). La discretización es el procedimiento mediante el cual expresiones matemáticas, tales como funciones o ecuaciones diferenciales e integrales referidas a dichas funciones, son sustituidas por expresiones aproximadas evaluadas en un conjunto discreto de puntos pertenecientes al dominio de las variables independientes. Al dominio de las variables independientes se le denomina mallas y a los conjunto discreto de punto pertenecientes a dicho dominio se le denominan nodos.

Mientras que la solución analítica de las EDPs consiste en encontrar la expresión que relaciona a la(s) variable(s) dependiente(s) con la(s) independiente(s) de manera continua y que convierta a la EDP en una identidad; la solución numérica de dichas ecuaciones solo informa de la respuesta en los nodos de la malla.

Considérese la figura 2.1, en la cual se discretiza el plano xy de manera tal que el espaciamiento entre puntos consecutivos de la malla en la dirección del eje x se denota por  $\Delta x$  y el espaciamiento entre puntos consecutivos de la malla en la dirección del eje y se denota por  $\Delta y$ . Ambos espaciamientos son considerados uniformes, aunque no necesariamente iguales; de manera general los valores de  $\Delta x$  y de  $\Delta y$  pueden variar a los largo y ancho de la malla. Sin embargo, un gran número de aplicaciones de los métodos numéricos en la solución de las EDPs involucran mallas con una distribución uniforme de puntos, debido a que garantiza una mejor convergencia del método. De igual manera, cabe destacar que esta discretización uniforme no debe realizarse obligatoriamente en un plano físico xy, sino que puede suceder en un espacio computacional transformado que presenta uniformidad en el espaciamiento para las variables transformadas independientes, pero que corresponde a un espaciamiento no uniforme para las variables físicas reales.



Figura 2.1: Discretización del plano xy.

En la figura 2.1 los puntos de la malla se identifican mediante el par  $\{i, j\}$ ; donde *i* y *j* corren por la *x* y la *y* respectivamente. De esta manera, si la solución analítica de una determinada (EPD) consiste en determinar la función c = c(x, y), la solución numérica consiste en determinar la misma función pero ahora evaluada en cada uno de los puntos de la malla, es decir, en los *i*-ésimos, *j*-ésimos lugares.

Con el objetivo de aplicar la teoría de la discretización a la solución de las EDPs es necesario representar las derivadas parciales de la(s) variable(s) dependientes(s) mediante diferencias finitas. Para lograr este objetivo se debe desarrollar dicha función en serie de Taylor. Por ejemplo, según la figura 2.1 el término  $c_{i+1,j}$  puede ser desarrollado en serie de Taylor alrededor del punto (i, j)de la malla mediante:

$$c_{i+1,j} = c_{i,j} + \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i,j} \Delta x + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{i,j} (\Delta x)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3}\right)_{i,j} (\Delta x)^3 + \dots,$$
(2.1.1)

resolviendo la (2.1.1) para el término  $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i,j}$  se obtiene la expresión:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i,j} = \frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta x} - \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{i,j} (\Delta x) - \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3}\right)_{i,j} (\Delta x)^2 + \dots,$$
(2.1.2)

donde al primer término del miembro derecho se le denomina diferencia finita y al resto de los términos error de truncamiento. Si se aproxima la derivada parcial al término denotado como diferencia finita se obtiene:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i,j} \approx \frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta x}.$$
(2.1.3)

El término de menor orden en el error de truncamiento que se desprecia depende de la primera potencia de  $\Delta x$ , debido a esto, se dice que la ecuación (2.1.3) es una diferencia finita de primer orden de precisión. La ecuación (2.1.3) se escribe de manera exacta como:

#### 2.1. MÉTODOS NUMÉRICOS PARA LA RESOLUCIÓN DE EDPS

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i,j} = \frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta x} + O(\Delta x), \qquad (2.1.4)$$

donde  $O(\Delta x)$  es un O-pequeño de orden  $\Delta x$ , que cumple con:  $O(\Delta x) \to 0$  cuando  $\Delta x \to 0$ . La ecuación (2.1.4) guarda información sobre la función c = c(y, x) en los puntos (i, j + 1) e (i, j), debido a esto, se le denomina diferencia finita en adelanto de primer orden de precisión.

Luego, desarrollando el término  $c_{i-1,j}$  en serie de Taylor centrada en el punto i, j se obtiene la expresión:

$$c_{i-1,j} = c_{i,j} - \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i,j} \Delta x + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{i,j} (\Delta x)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3}\right)_{i,j} (\Delta x)^3 + \dots,$$
(2.1.5)

resolviendo para  $\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{i,j}$  se obtiene que:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i,j} = \frac{c_{i,j} - c_{i-1,j}}{\Delta x} + O(\Delta x).$$
(2.1.6)

Como la información contenida en (2.1.6) relaciona los valores de la función c(y, x) en (i, j) con sus valores en (i-1, j) la expresión se conoce como diferencia finita en atraso con un primer orden de precisión.

En un gran número de ocasiones las diferencias finitas de primer orden de precisión no son suficientes. Es necesario encontrar una expresión para las diferencia finitas de derivadas de primer orden con una precisión de hasta el segundo orden. Restando la ecuación (2.1.5) a la ecuación (2.1.1) se obtiene que:

$$c_{i+1,j} - c_{i-1,j} = \frac{2}{1!} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i,j} \Delta x + \frac{2}{3!} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3}\right)_{i,j} (\Delta x)^3 + \dots,$$
(2.1.7)

resolviendo la ecuación (2.1.7) con respecto a  $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i,j}$  se obtiene:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i,j} = \frac{c_{i+1,j} - c_{i-1,j}}{2\Delta x} + O(\Delta x^2).$$
(2.1.8)

Como la ecuación (2.1.8) contiene información sobre la función en los puntos de la malla (i+1, j)e (i-1, j), se le denomina diferencia finita centrada con una precisión de hasta el segundo orden.

De esta manera, se han obtenido tres expresiones diferentes para aproximar las derivadas parciales de primer orden. Pero, en la gran mayoría de los problemas de la física matemática participan derivadas de segundo orden, por lo tanto se hace necesario encontrar una expresión que aproxime a estas. Sumando la ecuaciones (2.1.1) y (2.1.5) se obtiene:

$$c_{i+1,j} + c_{i-1,j} = 2c_{i,j} + \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{i,j} (\Delta x)^2 + \frac{2}{4!} \left(\frac{\partial^4 c}{\partial x^4}\right)_{i,j} (\Delta x)^4 + \dots,$$
(2.1.9)

resolviendo la ecuación (2.1.9) con respecto a  $\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{i,j}$  se obtiene la expresión:

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{i,j} = \frac{c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2),$$
(2.1.10)

donde el segundo término de la ecuación (2.1.10) es la diferencia finita centrada para la segunda derivada parcial con respecto a x en el punto (i, j), el segundo término de la ecuación muestra que la diferencia finita es de segundo orden de precisión.

Diferencias finitas de ordenes de precisión mayores al segundo son posibles de obtener teniendo información del comportamiento de la función en un número mayor de puntos de la malla. El empleo de estas diferencias a la teoría de las ecuaciones diferenciales es un campo de estudio actual entre alguna de las características de la utilización de estas se pueden mencionar que: se requiere una cantidad mayor de tiempo de cálculo en cada uno de los pasos y las soluciones obtenidas pueden considerarse de una mayor calidad. Al mismo tiempo, durante la revisión realizada se ha podido verificar que generalmente se trabaja con diferencias finitas de hasta el segundo orden de precisión. Por lo cual en el presente trabajo se tendrán en cuenta diferencias finitas de hasta el segundo orden de precisión.

Cabe destacar que hasta ahora se han tratado diferencias finitas para las derivadas parciales de segundo y primer orden con respecto a la coordenada x, las mismas expresiones obtenidas para esta variable pueden generalizarse para la variable y o cualquier otra, simplemente variando el índice j en vez del i.

#### 2.1.2 Enfoque de los métodos explícitos e implícitos

Hasta ahora todo lo que se ha dicho ha sido sobre las posibles expresiones utilizadas para aproximar las derivadas parciales contenidas en el problema. Estas diferencias pueden ser vistas como herramientas para solucionar el problema. La forma en que se aplican son denominadas técnicas, y cualquiera que esas técnicas sean, se pueden clasificar en dos grupos generales, denominados el método explícito y el método implícito.

Para dar una idea de las características principales de dichos métodos y simplificar el análisis, se propone como ejemplo la solución numérica a la ecuación homogénea de tipo parabólico, como la utilizada para describir la difusión fickiana:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \alpha \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}.$$
(2.1.11)

Sustituyéndose la primera y segunda derivada parcial por las diferencias finitas en adelanto y centrada respectivamente, evaluadas ambas en el punto (i, j) de la malla, se obtiene:

$$\frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta x} = \alpha \frac{c_{i,j+1} - 2c_{i,j} + c_{i,j-1}}{\Delta y^2},$$
(2.1.12)

para percatarse mejor del significado de la ecuación (2.1.12), debe arreglarse de la siguiente forma:

$$c_{i+1,j} = \frac{\alpha \Delta x}{\Delta y^2} c_{i,j+1} + \left(1 - \frac{2\alpha \Delta x}{\Delta y^2}\right) c_{i,j} + \frac{\alpha \Delta x}{\Delta y^2} c_{i,j-1}.$$
(2.1.13)

Si en un *i* lugar de la malla se conocen los valores de la función para todos los valores *j*, entonces se pueden determinar de manera explícita los valores de la función en el instante posterior de tiempo i + 1 y en todos los lugares *j*-ésimos de la placa correspondientes a dicho tiempo. Mediante este procedimiento quedarán determinados para el tiempo i + 1 todos los valores de la función en los *j* lugares. Una vez realizado esto, se puede proceder para la columna denotada con i + 2 y así sucesivamente hasta resolver el problema. La figura 2.2 muestra que en el cálculo participan cuatro puntos de la malla, tres de ellos cuyos valores son conocidos y uno a determinar. A este procedimiento se le denomina método explícito.



Figura 2.2: Esquema del método explícito, donde los cada valor desconocido de la malla, puntos vacios, se calcula a partir de tres valores conocidos, puntos rellenados.

Luego, existen muchas otras maneras para expresar mediante diferencias finitas la ecuación (2.1.11). Si por ejemplo, se sustituyen en dicha ecuación las derivadas parciales de primer y segundo orden por diferencias finitas en retroceso y centradas respectivamente, entonces se obtiene que:

$$\frac{c_{i,j} - c_{i-1,j}}{\Delta x} = \alpha \frac{c_{i,j+1} - 2c_{i,j} + c_{i,j-1}}{\Delta y^2},$$
(2.1.14)

arreglando la ecuación (2.1.14),

$$-\frac{\alpha\Delta x}{\Delta y^2}c_{i,j+1} + \left(1 + \frac{2\alpha\Delta x}{\Delta y^2}\right)c_{i,j} - \frac{\alpha\Delta x}{\Delta y^2}c_{i,j+1} = c_{i-1,j}.$$
(2.1.15)

Si para un determinado instante de tiempo i - 1 se conocen los valores de la función para todos los valores de j, entonces la ecuación (2.1.15) no puede ser resuelta de manera explícita, debido a que existen tres variables desconocidas. La manera de enfrentar problema consiste en resolver el sistema de ecuaciones algebraicas que surge de variar j desde 0 hasta m. Dicho sistema es compatible determinado debido a que los valores de  $c_{i,0}$  y  $c_{i,m}$  se conocen para todo valor de i, estas son precisamente las condiciones de frontera. Una vez resuelto el sistema, se conocerán los valores que toma la función en todos y cada uno de los elementos de la columna i. Aplicando este procedimiento sucesivamente se obtendrán los valores de la función en cada uno de los puntos de la malla. Debido a que cada ecuación surgida de este procedimiento contiene al menos dos variables desconocidas, el método se denomina implícito. La figura 2.3 muestra los puntos de la malla que participan en cada una de las ecuaciones.



Figura 2.3: Esquema del método implícito donde los círculos rellenados representan valores conocidos y los vacios valores a determinar.

Algunas de las características a destacar de ambos métodos pueden ser resumidas de la siguiente manera:

- 1. Método explícito
  - (a) Ventajas: Simple de modelar y programar.
  - (b) Desventajas: Para un determinado valor del  $\Delta y$  es necesario escoger un límite menor para el  $\Delta x$  impuesto por las condiciones de estabilidad. En la mayoría de los casos  $\Delta x$ debe ser muy pequeño, lo que conduce a un elevado tiempo de cálculos computacionales para el programa.
- 2. Método implícito
  - (a) Ventajas: Se mantiene estable para valores mayores del  $\Delta x$  comparado con el método explícito.
  - (b) Desventajas: Es más complicado de modelar y programar.

El tiempo de calculo computacional es mayor en cada paso debido al manejo de grandes sistemas de ecuaciones.

Debido a que el  $\Delta x$  puede ser escogido relativamente grande, el error de truncamiento para la derivada con respecto a x es grande. Si se pretende dar especial importancia a la dependencia de la variable independiente con respecto al tiempo, entonces el resultado puede no ser tan preciso como el obtenido mediante el enfoque explícito.

#### 2.1.3 Método de Crank-Nicolson

Es posible formular un método entre los métodos explícitos e implícitos anteriormente tratados que posea lo favorable de ambos métodos. Este método fue sugerido originalmente por Crank y Nicolson (Crank and Nicolson, 1947) y empleado en la soluciones EDPs que aparecen en problemas de flujo calorífico, donde existe una fuente interna de generación del calor debido a reacciones químicas en cada punto del medio. En dichos puntos el ritmo de generación de calor depende de la temperatura.

Las ideas fundamentales sobre el método de Crank-Nicolson se describen según los autores Anderson y colaboradores (Anderson et al., 1992). Este método consiste en discretizar las expresiones alrededor del punto de la malla  $(i + \lambda, j)$ , con  $\lambda = [0, 1]$ . Originalmente, Crank y Nicolson asumieron que el parámetro lambda toma valor  $\lambda = 1/2$ .

En la figura 2.4 se presenta la discretización del plano xy y se señala con una cruz el punto alrededor del cual se van a expresar las diferencias finitas.



Figura 2.4: Esquema de la discretización centrada en  $(i + \lambda, j)$  correspondiente al método de Crank-Nicolson.

Para determinar la diferencia finita de la derivada parcial de primer orden con respecto a la variable x, se desarrollan en serie de Taylor los término  $c_{i+1,j}$  y  $c_{i-1,j}$  alrededor del punto  $(i + \lambda, j)$ , obteniéndose las expresiones:

$$c_{i+1,j} = c_{i+\lambda,j} + \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i+\lambda,j} (\Delta x - \lambda) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{i+\lambda,j} (\Delta x - \lambda)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3}\right)_{i+\lambda,j} (\Delta x - \lambda)^3 + \dots, \quad (2.1.16)$$

$$c_{i,j} = c_{i+\lambda,j} - \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i+\lambda,j} \lambda + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{i+\lambda,j} \lambda^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3}\right)_{i+\lambda,j} \lambda^3 + \dots,$$
(2.1.17)

restando la ecuación (2.1.17) a la ecuación (2.1.16), y resolviendo para  $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i+\lambda,i}$ , se obtiene:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{i+\lambda,j} = \frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta x} + \left(\lambda - \frac{1}{2}\right)O(\Delta x) + O(\Delta x^2).$$
(2.1.18)

Nótese que para  $\lambda = 0$ , la ecuación (2.1.18) se reduce a la utilizada durante el método explícito. De modo similar, cuando  $\lambda = 1$  se obtiene el método implícito. Cabe destacar que cuando  $\lambda = 1/2$ , se obtiene una diferencia finita del segundo orden de precisión para la derivada parcial de primer orden, lo cual supera la precisión de los métodos explícito e implícito.

Luego, sustituyendo la derivada de segundo orden con respecto a y por su valor medio se obtiene la expresión:

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right)_{i+\lambda,j} = \lambda \left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right)_{i+1,j} + (1-\lambda) \left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right)_{i,j},\tag{2.1.19}$$

y sustituyendo cada una de las derivadas de segundo orden por la diferencia finita centrada, ecuación (2.1.10), se obtiene que:

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right)_{i+\lambda,j} = \lambda \left(\frac{c_{i+1,j+1} - 2c_{i+1,j} + c_{i+1,j-1}}{\Delta y^2}\right) + (1-\lambda) \left(\frac{c_{i,j+1} - 2c_{i,j} + c_{i,j-1}}{\Delta y^2}\right).$$
(2.1.20)

Sustituyendo las ecuaciones (2.1.20) y (2.1.18), en la ecuación de difusión (2.1.11) se obtiene que:

$$\frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta x} = \frac{\alpha}{\Delta y^2} \left[ \lambda \left( c_{i+1,j+1} - 2c_{i+1,j} + c_{i+1,j-1} \right) + \left( 1 - \lambda \right) \left( c_{i,j+1} - 2c_{i,j} + c_{i,j-1} \right) \right]. \quad (2.1.21)$$

Si en un instante de tiempo *i*-ésismo se conocen los valores de la función para todos los valores de j, entonces es posible reescribir la ecuación (2.1.21) organizando los valores conocidos en el miembro derecho y los valores a determinar en el miembro izquierdo de modo tal que:

$$-\sigma c_{i+1,j+1} + (1+2\sigma) c_{i+1,j} - \sigma c_{i+1,j-1} = \sigma c_{i,j+1} + (1-2\sigma) c_{i,j} + \sigma c_{i,j-1}, \qquad (2.1.22)$$

donde  $\sigma = \alpha \Delta x/2\Delta y^2$  y con  $\alpha = 1/2$ . La ecuación (2.1.22) representa el sistema de ecuaciones algebraicas lineales a resolver para cada paso *i*-ésimo de la malla. La figura 2.5 muestra un esquema del método de Crank-Nicolson, el cual se comienza a resolver a partir del punto de la malla (0,1) conociéndose los valores en los puntos (*i*,0) con *i* = [0,*n*] y (0,*j*) con *j* = (0,*m*]. Para cada paso debe resolverse un sistema de *m* ecuaciones independientes con *m* variables. Cada ecuación contiene seis de los puntos de la malla debido a esto, se dice que, este método es más envolvente que los anteriormente discutidos. Los valores en la frontera y = L pueden conocerse directamente o se pueden establecer mediante una relación entre los puntos interiores y/o exteriores de la malla. Una vez resuelto el sistema de ecuaciones algebraicas lineales para el paso *i* se procede al paso *i* + 1, y así sucesivamente se obtienen todos los valores buscados.

36



Figura 2.5: Esquema del método del método de Crank-Nicolson.

La linealidad en el sistema de ecuaciones algebraicas tratado con anterioridad en la ecuación (2.1.22) se debe a la naturaleza del problema físico y a la EDP utilizada para modelarlo. Luego, para un problema física y matemáticamente más complejo, el sistema debe resultar no-lineal y la simplicidad se pierde. Tómese como ejemplo la suposición de que en ciertos sistemas el coeficiente de difusión puede ser considerado función de la concentración de sustancia difusora en el medio. La ecuación de difusión unidimensional en ese caso se escribe como:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left( D(c) \frac{\partial c}{\partial y} \right). \tag{2.1.23}$$

Si se discretiza la ecuación (2.1.23) a partir de diferencias finitas obtenidas mediante el método de Crank-Nicolson (Crank and Henry, 1949), entonces se obtiene la expresión:

$$\frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta x} = \frac{1}{2\Delta y^2} [\overline{D}_{j+1/2}((c_{i+1,j+1} + c_{i,j+1}) - (c_{i,j+1} + c_{i,j})) + \overline{D}_{j-1/2}((c_{i+1,j} + c_{i,j}) - (c_{i,j-1} + c_{i,j-1}))], \quad (2.1.24)$$

donde  $\overline{D}_{j+1/2}$  y  $\overline{D}_{j-1/2}$  son los valores medios del coeficiente de difusión D(c) en el intervalo  $\Delta x$ y en los puntos  $(j+1)\Delta y$  y  $(j-1)\Delta y$  respectivamente, esto es,  $\overline{D}_{j+1/2} = D((c_{i+1,j+1} + c_{i,j+1} + c_{i+1,j+1} + c_{i,j+1} + c_$ 

El sistema de m ecuaciones algebraicas representado por la ecuación (2.1.24) es no lineal y sumamente complejo de resolver, ya que contiene el producto de algunas de sus incógnitas, ej:  $(c_{i+1,j+1})(c_{i+1,j})$ . Sin embargo, con el objetivo de simplificar el problema matemático se puede evaluar el coeficinete de difusión en un pto de la malla de concentración conocida. Además, el problema de máxima complejidad puede ser investigado con la ayuda de algoritmos, bien establecidos en la actualidad, utilizados en la resolución de sistemas de ecuaciones algebraicas, incluso de sitemas no lineales. Estos algoritmos se pueden encontrar en sofware como Mathlab, Wolfram Mathemática, Octave, entre otros.

## 2.1.4 Método de líneas

El método de líneas <sup>1</sup> es uno de los métodos numéricos más utilizados y eficientes utilizados en la resolución de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales y sistemas de EDPs. A pesar de que las primeras ideas fueron planteadas por el matemático Erich Rothe (Rothe, 1930), no fue hasta finales del siglo pasado y principios del presente que estas ideas han tenido un mayor auge aparejado al creciente desarrollo de modernos algoritmos computacionales para resolver complejos problemas matemáticos. Autores como Schiesser y Griffiths (Schiesser, 1991; Schiesser and Griffiths, 2009) han contribuido notablemente a la aplicación del MOL en disimiles campos de la física como la Dinámica de Fluidos, Mecánica Ondulatoria, Electrodinámica y Fenómenos de Transporte, entre otros. Otros autores, hacen referencia a métodos similares al MOL, entre estos se encuentra el denominado Método Continuo en el Tiempo (Trangenstein, 2013).

La idea básica del MOL consiste en, dado un sistema de EDPs, sustituir todas las derivadas parciales respecto a las variables independientes por diferencias finitas, todas excepto aquellas derivadas parciales respecto a las variables relacionadas con las condiciones iniciales del problema. Por lo general, la variable asociada con las condiciones iniciales es el tiempo t. De esta manera, el sistema de EDPs se transforma en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias EDOs que aproxima al problema original. La solución al nuevo sistema de EDOs son las funciones  $f_{i,j,k,...}(t)$ , donde los índices  $\{i, j, k, ...\}$  se asocian a la discretización de las variables independientes, por lo general las variables espaciales x, y, z.

La principal potencialidad del MOL es utilizar algoritmos existentes y generalmente bien establecidos para resolver sistemas de EDOs (Hamdi et al., 2009). Las soluciones de dichos sistemas pueden ser tanto analíticas como numéricas, debido a lo anterior Pregla y Helfert (Pregla and Helfert, 2008) se refieren al MOL como un método semi-analítico.

Como ejemplo ilustrativo los principios del MOL pueden ser aplicados a la segunda ley de Fick, ecuación 2.1.11. Sustituyendo la derivada parcial de segundo orden en el segundo miembro de la ecuación por la diferencia finita, dada por la expresión (2.1.10) se obtiene que:

$$\frac{\mathrm{d}c_j(x)}{\mathrm{d}x} = \alpha \frac{c_{j+1}(x) - 2c_j(x) + c_{j-1}(x)}{\Delta y^2}.$$
(2.1.25)

Esta discretización de la coordenada y se representa gráficamente en la figura 2.6, donde la ecuación (2.1.11) se aplica en el dominio  $0 \le y \le L$  y el índice j corre en el intervalo [0, m] con  $m = L/\Delta y$ . El sistema representado por la ecuación (2.1.25) consta de m ecuaciones diferenciales ordinarias para valores del índice j = [1, m]. No existe una ecuación para j = 0 debido a que la función  $c_0 = c_b(x)$  se obtiene mediante la condición de frontera establecida en y = 0. La variable  $c_{m+1}$  que cae fuera del dominio toma valores a partir de la condición de frontera establecida en y = L, p. ej.: las condición de reflexión en la frontera x = L establecen la relación entre los valores de

 $<sup>^{1}(</sup>MOL)$  por sus siglas en inglés



Figura 2.6: Esquema que representa el MOL aplicado a la ecuación de difusión o segunda ley de Fick, problema unidimensional.

concentración fuera y dentro del dominio de la malla  $c_{m+1} = c_{m-1}$ . De esta manera, se obtiene un sistema EDOs acopladas.

Como ejemplo en la figura 2.6 se presentan los resultados de aplicar el método de líneas en la resolución de la ecuación (2.1.11), donde se evaluó el parámetro  $\alpha = 10$ , L = 10 y  $\Delta y = 0.5$ . Las condiciones iniciales y de frontera se establecieron de manera tal que:

$$c(y,0) = 0,$$
  

$$c(0,x) = 10,$$
  

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}y}(L,x) = 0.$$

Como puede observarse en la figura 2.7(a) se representa la solución de la ecuación (2.1.11) mediante el método de líneas. Las funciones  $c_j(x)$  aproximan a la superficie c(y, x), la cual representa la solución analítica a la ecuación (2.1.11). En la figura 2.7(b) se muestra la proyección sobre el plano cx de las funciones  $c_j(x)$ . En dicha figura se observa que las curvas que tienden más rápidamente al equilibrio son aquellas que están más cercanas a la frontera y = 0. Este resultado resulta coherente con la condición de impermeabilidad establecida en la frontera y = L, esto es, la sustancia solo difunde desde la frontera x = 0.

## 2.2 Ajuste de modelos a datos experimentales

En el campo de la validación de modelos físico-matemáticos resulta de gran importancia el ajuste de dichos modelos a un conjunto de datos experimentales. Un modelo se representa de forma general por la expresión matemática  $\hat{y} = f(\mathbf{x}, \mathbf{b})$ , donde  $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, ...\}$  es el conjunto de variables independientes y  $\mathbf{b} = \{b_1, b_2, ...\}$  el conjunto de parámetros de dicha función. La idea fundamental del ajuste del modelo a un conjunto de datos experimentales, o regresión como también se conoce,



Figura 2.7: Soluciones mediante el método de líneas a la ecuación de difusión representada en forma de un conjunto de funciones  $c_i(x)$ .

es encontrar la función de la familia de funciones  $\hat{y}$  que mejor describe a los datos experimentales. La diferencia entre los valores predichos por el modelo y los datos experimentales se denominan residuos y se calculan mediante la expresión  $e_i = y_i - \hat{y}_i$ . Existen varios criterios para encontrar la función y los parámetros de mejor ajuste, entre los que se encuentra el criterio de máxima verosimilitud. Este criterio consiste en encontrar la función dentro de la familia de funciones  $\hat{y}$ que maximiza a la función de verosimilitud L, dicha función se interpreta como la probabilidad de que el modelo genere al conjunto de datos experimentales. Para determinar la forma de la función de verosimilitud es necesario conocer la función de distribución conjunta de los residuos. Si los residuos siguen una función de distribución normal con media cero,  $e_i \sim N[0,\sigma]$ , y son independientes entonces la función de verosimilitud se obtienen mediante:

$$L = \prod_{i=1}^{n} P(e_i) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\right)^n \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\frac{SRC}{\sigma^2}\right),\tag{2.2.1}$$

donde  $SRC = \sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2$  es la suma residual de cuadrados. La función de verosimilitud es máxima cuando la SRC es mínima. El criterio a partir del cual la función de mejor ajuste hace mínima la suma residual de cuadrados es utilizado frecuentemente. A partir de la suma residual de cuadrados se puede determinar otro índice denominado coeficiente de determinación o  $R^2$ , el cual se calcula como:

$$R^2 = 1 - \frac{SRC}{STC},\tag{2.2.2}$$

donde  $STC = \sum_{i=1}^{n} (y_i - \overline{y})^2$  es la suma total de cuadrados y  $\overline{y}$  es la media aritmética de los valores  $y_i$ . Los valores del coeficiente de determinación están en el rango entre 0 y 1. A medida que el valor de  $R^2$  sea más cercano a uno mayor será la bondad del ajuste. De esta manera, la función de la familia de funciones que tenga mayor coeficiente de determinación y más cercano a la

41

unidad, ajustará mejor a los datos experimentales. Tanto el criterio asociado con la suma residual de cuadrados como el criterio asociado con el coeficiente de determinación pueden ser utilizados para determinar la curva de mejor ajuste bajo el supuesto de normalidad e independencia de los residuos.

#### 2.2.1 Comparación de modelos con diferentes grados de libertad

Los criterios abordados anteriormente resultan útiles a la hora de comparar modelos con el mismo número de parámetros. Si los modelos a comparar no posean igual número de parámetros y por ende diferentes grados de libertad, esto es, N = n-p, donde n es el número de datos experimentales y p el número de parámetros, entonces se necesita de criterios más fuertes que justifique cuál de las funciones ajusta mejor los datos experimentales. Existen varios criterios que resuelven el presente problema, uno de los cuales consiste en determinar el coeficiente de regresión ajustado, que se define como:

$$R_a^2 = 1 - \frac{SRC/(n-1)}{STC/(n-p)}.$$
(2.2.3)

Introducir el término (n-p)/(n-1) en el coeficiente de regresión penaliza al modelo por tener un mayor grado de complejidad. Si el  $R^2$  ajustado de un modelo con mayor número de parámetros es mayor que el mismo índice para un modelo con menor número de parámetros, entonces se encoge el modelo con mayor grado de complejidad. En el caso contrario, es probable que el nivel de complejidad agregado al modelo no sea necesario. Este criterio, basado en el cálculo del coeficiente de regresión ajustado, es utilizado cuando el número de parámetros del modelo es grande.

Un criterio ampliamente utilizado es el conocido Criterio de Información de Akaike AIC. Akaike (Akaike, 1998) propone estudiar el problema de la comparación de modelos desde la perspectiva de la descripción estadística. La solución dada por Akaike es elegir como función de mejor ajuste aquella que haga mínima la perdida de información a partir de hacer mínimo el índice AIC. Este criterio se basa en la medida de información de Kullback-Leibler, la cual permite interpretar la distancia entre dos distribuciones, en el caso que se analizara en este trabajo las distribuciones de los residuos, a partir de la máxima función de verosimilitud  $\hat{L}$  de un modelo. El índice AIC se obtiene mediante la expresión:

$$AIC = -2\ln(\hat{L}) + 2p. \qquad (2.2.4)$$

Si para la función de distribución de los residuos se asume normalidad e independencia, entonces el logaritmo de la máxima función de verosimilitud es:  $-2\hat{L} = n \ln(SRC/n)$ . Luego, el índice de Akaike se calcula mediante:

$$AIC = n\ln(SRC/n) + 2p. \tag{2.2.5}$$

El modelo con menor AIC será el modelo que haga mínima la pérdida de información, es decir el más probable entre todos los modelos especificados para unos datos experimentales dados, es decir, será el modelo preferido. Se puede señalar que la construcción del AIC supone a priori que cada modelo es correcto y no es necesario que los diferentes modelos que compiten estén anidados 42

entre sí. El primer término de la ecuación (2.2.5) caracteriza la bondad del ajuste, mientras menor sea dicho término mejor será el ajuste; el segundo término de dicha ecuación penaliza al modelo por su complejidad. Si el número de parámetros p de un modelo aumenta, entonces el modelo gana complejidad y el término de penalización se incrementa, pero a su vez, el desajuste disminuye, por tanto, el valor final del AIC supone un equilibrio entre reducir la complejidad y mantener un valor mínimo de desajuste entre el modelo teórico y los datos experimentales.

La ecuación (2.2.5) se basa en aproximaciones asintóticas y solo es válida para un gran número de puntos experimentales. Se recomienda que cuando n/p < 30 (Hurvich et al., 1998) se utilice una corrección (Criterio AIC de 2do orden) más precisa dada por:

$$AIC_c = AIC + \frac{2p(p+1)}{n - (p+1)}.$$
(2.2.6)

Los valores individuales de AIC y  $AIC_c$  no brindan mucha información debido a que contienen constantes arbitrarias y dependen del tamaño de la muestra (Burnham and Anderson, 2004)(se han obtenido valores de AIC desde -600 hasta 340000). Un parámetro mucho más útil resulta:

$$\Delta AIC_i = AIC_i - AIC_{\min}, \qquad (2.2.7)$$

donde  $AIC_{\min}$  es el mínimo del conjunto  $AIC_i$  obtenidos para cada modelo. Para el modelo más probable  $\Delta AIC = 0$ , mientras que el resto de los  $AIC_i$  son valores positivos (Burnham and Anderson, 2004). Luego,  $\Delta AIC_i$  representa la pérdida de información experimentada por utilizar como modelo de ajuste con índice de Akaike  $AIC_i$  en vez del modelo más probable. Mientras mayor sea  $\Delta AIC$  menos plausible será la decisión de escogerlo como modelo de ajuste. Algunas reglas simples son útiles para evaluar la plausibilidad de un modelo entre el conjunto de candidatos y evaluar su estatus con respecto al mejor modelo, estas son: Modelos con un  $\Delta AIC_i \leq 2$  presentan sustancial evidencia de que el modelo que se está comparando con el supuesto mejor modelo es probable que ajuste los datos tan bien como el mejor, aquellos en los que  $4 \leq \Delta AIC_i \leq 7$  el modelo que se compara tiene considerablemente menos probabilidad, y modelos con  $\Delta AIC_i > 10$ son esencialmente improbables.

Un término que se calcula de manera sencilla mediante  $\exp(-\Delta AIC_i/2)$  representa la verosimilitud del *i*-ésimo modelo dados los datos experimentales, esto es  $L(f_i(\mathbf{x}, \mathbf{b})|\text{datos})$  la probabilidad de que el *i*-ésimo modelo entre los que se comparan genere los datos. La verosimilitud relativa entre un modelo *i* y un modelo *j* de determina mediante la razón  $L(f_i(\mathbf{x}, \mathbf{b})|\text{datos})/L(f_j(\mathbf{x}, \mathbf{b})|\text{datos})$ , a este término también se le denomina razón de evidencia y no depende de ninguno de los otros modelos bajo comparación, solo del *i* y del *j*.

Otro término sumamente útil a la hora de comparar los modelos son las pesadas de Akaike  $w_i$ . Dado que resulta conveniente normalizar las verosimilitudes de los modelos de forma tal que su suma sea igual a 1, se introducen las pesadas de Akaike dadas por:

$$w_{i} = \frac{\exp(-\Delta AIC_{i}/2)}{\sum_{r=1}^{R} \exp(-\Delta AIC_{r}/2)},$$
(2.2.8)

donde R es el número total de modelos candidatos. El término  $w_i$  se interpreta como la probabilidad de que el *i*-ésimo sea el mejor de los modelos entre todos los posibles candidatos. Si se divide la

pesada de Akaike de un modelo entre la del otro,  $w_i/w_j$ , se obtiene de igual manera la razón de evidencia introducida con anterioridad.

# Capítulo 3

# Resultados y discusión

# 3.1 Solución a la ecuación de difusión con coeficiente de difusión dependiente de la concentración mediante el MOL

El problema consiste en resolver la ecuación de difusión unidimensional con coeficiente de difusión dependiente de la concentración:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(C(x,t)) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right), \qquad (3.1.1)$$

con condiciones iniciales y de frontera:

$$C(x,0) = 0 \qquad \qquad \forall x \in (-L,L), \qquad (3.1.2)$$

$$C(-L,t) = C_b \qquad \forall t \ge 0, \qquad (3.1.3)$$

$$C(L,t) = C_b \qquad \forall t \ge 0, \qquad (3.1.4)$$

mediante el MOL.

A la hora de resolver numéricamente ecuaciones diferenciales resulta conveniente introducir variables adimensionales debido a que todos los parámetros en la ecuación deben ser evaluados. Se propone utilizar el cambio de variables:

$$c = C/C_0,$$
  $\xi = x/L,$   $\tau = D_0 t/L^2,$   $f(c) = D(C)/D_0,$  (3.1.5)

donde el miembro izquierdo de cada una de las cuatro ecuaciones representa las variables adimensionales. Introduciendo las nuevas variables, la ecuación (3.1.1) y las condiciones iniciales y de frontera (3.1.2), (3.1.3) y (3.1.4) se reducen a:

$$\frac{\partial c(\xi,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left( f(c(\xi,\tau)) \frac{\partial c(\xi,\tau)}{\partial \xi} \right), \qquad (3.1.6)$$

$$c(\xi, 0) = 0$$
  $\forall \xi \in (-1, 1),$  (3.1.7)

$$c(-1,\tau) = 1 \qquad \qquad \forall \tau \ge 0, \tag{3.1.8}$$

$$c(1,\tau) = 1 \qquad \qquad \forall \tau \ge 0. \tag{3.1.9}$$

Una vez normalizado el problema se procede a aplicar el MOL, dicretizando la coordenada adimensional  $\xi$  asociada con la coordenada espacial x. Luego, la ecuación (3.1.6) se escribe como:

$$\frac{\mathrm{d}c_i(\tau)}{\mathrm{d}\tau} = \frac{1}{\Delta\xi^2} \left( \overline{f}_{i+1/2}(c_{i+1}(\tau) - c_i(\tau) - \overline{f}_{i-1/2}(c_i(\tau) - c_{i-1}(\tau))) \right), \tag{3.1.10}$$

donde semejante a como se escribió para el método de Crank-Nicolson,  $\overline{f}_{i+1/2}$  y  $\overline{f}_{i-1/2}$  son los valores medios de f(c) entre los lugares i + 1/2 y i - 1/2 respectivamente, esto es,  $\overline{f}_{i+1/2} = f(1/2(c_{i+1}(\tau) + c_i(\tau)))$  y  $\overline{f}_{i-1/2} = f(1/2(c_i(\tau) + c_{i-1}(\tau)))$ . De acuerdo con esto la ecuación (3.1.10) se escribe como:

$$\frac{\mathrm{d}c_i(\tau)}{\mathrm{d}\tau} = \frac{1}{\Delta\xi^2} (f(1/2(c_{i+1}(\tau) + c_i(\tau)))(c_{i+1}(\tau) - c_i(\tau)) + -f(1/2(c_i(\tau) + c_{i-1}(\tau)))(c_i(\tau) - c_{i-1}(\tau))). \quad (3.1.11)$$

Si el índice *i* corre desde 1 hasta *p*, donde  $p = L/\Delta\xi$  es el número total de intervalos en los que se discretiza la coordenada  $\xi$ , entonces la ecuación (3.1.11) representa un sistema de *p* ecuaciones diferenciales ordinarias para el conjunto de *p*+2 funciones desconocidas { $c_{-1}(\tau), c_0(\tau), c_1(\tau), c_2(\tau), ..., c_p(\tau)$ }. Para que el sistema sea compatible determinado debe conocerse el valor de dos de estas variables. Mediante las condiciones de frontera puede conocerse el valor de las variables  $c_{-1}(\tau)$  y  $c_p(\tau)$ , si se discretizan la encuación (3.1.9) y la condición de impermeabilidad el la frontera x = 0, que se escribe como  $\partial c(0, \tau)/\partial \xi = 0$ , entonces se tiene que:

$$c_p(\tau) = 1,$$
  $c_{-1}(\tau) = c_1(\tau).$  (3.1.12)

Luego, el sistema de ecuaciones (3.1.11) se convierte en un sistema de p EDOs con p funciones desconocidas. Dicho sistema tiene solución si se especifican las condiciones iniciales, o sea, los valores de las p funciones en el instante inicial del proceso. En el problema presente las condiciones iniciales se escriben como  $\{c_0(0) = 0, c_1(0) = 0, ..., c_{p-1}(0) = 0\}$ . Una vez resuelto el sistema (3.1.11) y obtenido el conjunto de funciones  $\{c_0(\tau), c_1(\tau), ..., c_{p-1}(\tau)\}$  debe integrarse de 0 a L para obtener la razón entre la masa ganada por la placa en un tiempo  $t(M_t)$  y la masa el la placa en el equilibrio  $M_{\infty}$ . Luego, se obtiene la expresión:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{\int_0^L C(x,t)dx}{LC_0} = \int_0^1 c(\xi,\tau)d\xi \approx \Delta\xi \sum_{i=0}^{p-1} c_i(\tau).$$
(3.1.13)

El método anteriormente expuesto proporciona una expresión numérica aproximada de  $M_t/M_{\infty}$ para el problema de difusión unidimensional con coeficiente de difusión dependiente de la concentración de penetrante. La solución al problema correspondiente de desorción se obtiene a partir de aplicar el mismo método a la ecuación (3.1.1), remplazando las condiciones de iniciales y de frontera (3.1.7), (3.1.8) y (3.1.9) por:

$$c(\xi, 0) = 1$$
  $\forall \xi \in (-1, 1),$  (3.1.14)

$$c(-1,\tau) = 0 \qquad \qquad \forall \tau \ge 0, \tag{3.1.15}$$

$$c(1,\tau) = 0 \qquad \qquad \forall \tau \ge 0. \tag{3.1.16}$$

Luego, si se considera que  $M_t$  es la cantidad de penetrante desorbido por la placa en el instante ty  $M_{\infty}$  es la cantidad de penetrante desorbido después de un tiempo teóricamente infinito, entonces:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \int_0^1 c(\xi, \tau) d\xi \approx 1 - \Delta \xi \sum_{i=0}^{p-1} c_i(\tau).$$
(3.1.17)

El MOL, expuesto en detalles anteriormente fue implementado utilizando el software Wolfram Mathematica en su versión 11.0. El algoritmo se presenta en el apéndice D.

# 3.2 Ejemplos y análisis de soluciones

Se obtuvieron soluciones del problema teniendo en cuenta las dependencias entre el coeficiente de difusión y la concentración de penetrante expuestas en la tabla 1.2. El coeficiente de difusión más simple es aquel que varía linealmente con la concentración de penetrante, de forma creciente o decreciente, la dependencia de escribe como:

$$f(c) = 1 + \alpha c \tag{3.2.1}$$

donde c es la concentración adimensional y normalizada  $c \in [0, 1]$ , y  $\alpha$  es una constante también adimensional. En la figura 3.1(b) se muestran las soluciones numéricas obtenidas, en forma de funciones interpoladas, para  $\alpha = \{-1, -0.5, 0, 0.5, 1\}$ . Para valores negativos de  $\alpha$  la función (3.2.1) es monótona decreciente, y las curvas de absorción obtenidas se encuentran por debajo de la curva de absorción para  $\alpha = 0$ , esto es el modelo con coeficiente de difusión constante. Lo anterior es consecuente con la idea de que para una dependencia decreciente, a medida que aumenta la concentración de penetrante en el medio la interacción matriz-penetrante crea barreras físicas al proceso difusivo y ralentiza el ritmo de absorción. En el caso contrario, cuando el parámetro  $\alpha$  es positivo y la dependencia es creciente, las curvas de absorción se encuentran por encima de la curva para  $\alpha = 0$ , la interacción matriz-penetrante genera mecanismos que favorecen el ritmo de absorción. Mientras mayor es el valor absoluto de  $\alpha$  más alejadas de encuentran las curvas de aquella con coeficiente de difusión constante, lo contrario sucede cuando  $\alpha \rightarrow 0$ , las curvas tienden a aquella con coeficiente constante. Cabe destacar que las cinco curvas presentadas se saturan a  $M_t/M_{\infty} = 1$ , aunque unas lo hacen más rápido que otras. La tabla 3.1 muestra valores de  $M_t/M_{\infty}$ 



de las curvas que se observan en la figura 3.1(b) para once valores de  $\tau$  entre 0 y 1, dichos valores corroboran lo discutido anteriormente.

Figura 3.1: a) Gráfica del comportamiento de la función f(c) vs. c para la función  $f(c) = 1 + \alpha c$ , con  $\alpha = \{-1, -0.5, 0, 0.5, 1\}$  b) Gráfica de las curvas de absorción  $M_t/M_{\infty}$  vs.  $\tau$  correspondientes.

Tabla 3.1: Valores  $M_t/M_{\infty}$  de las curvas de absorción presentadas en la figura 3.1(b) para varios valores del tiempo.

τ	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\alpha = -1.0$	0	0.1891	0.2774	0.3449	0.4003	0.4469	0.4867	0.5212	0.5513	0.5779
$\alpha = -0.5$	0	0.2707	0.3951	0.4896	0.5658	0.6285	0.6807	0.7245	0.7616	0.7931
$\alpha = 0.0$	0	0.3337	0.4852	0.5983	0.6861	0.7548	0.8084	0.8502	0.8830	0.9086
$\alpha = 0.5$	0	0.3868	0.5609	0.6868	0.7786	0.8446	0.8914	0.9244	0.9475	0.9636
$\alpha = 1.0$	0	0.4338	0.6271	0.7598	0.8483	0.9054	0.9415	0.9640	0.9779	0.9864

Valores de saturación  $M_t/M_{\infty} < 1$  pueden ser obtenidos a partir de considerar valores del parámetro  $\alpha$  menores que -1. Como se observa en la figura 3.2(a) la función  $f(c) = 1 + \alpha c$  toma valores negativos en el dominio de definición [0, 1] de la variable normalizada c; lo cual indica que a partir de una determina concentración diferente a la de equilibrio, cuando  $f(c) \leq 0$ , la muestra comenzará a desorber el penetrante en exceso y presentará una concentración de saturación diferente a la concentración ambiente. La figura 3.2(b) muestra las curvas de absorción para valores de  $\alpha = \{-1,5, -1,4, -1,3, -1,2, -1,1\}$ . Puede observarse claramente como las curvas poseen valores de saturación diferentes a 1. La tabla 3.2 muestra los valores de  $M_t/M_{\infty}$  de las curvas de la figura 3.2(b) para varios valores de  $\tau$ , estos son los valores de saturación para cada valor de  $\alpha$ .

Del total de funciones analizadas en el presente trabajo solamente la dependencia exponencial asegura curvas cuyo valor de saturación sea igual a uno, debido a que para cualquier valor negativo de  $\alpha$  las funciones f(c) tienden asintóticamente a 0.

En la figura 3.3 se muestra la comparación de las curvas de absorción para varias dependencias crecientes y decrecientes haciendo  $\alpha = 1$ . En la figura 3.3(a) se muestra la comparación para la dependencias creciente, puede observarse que la curvas obtenidas a partir de asumir coeficiente de



Figura 3.2: a) Gráfica del comportamiento de la función f(c) vs. c para la función  $f(c) = 1 + \alpha c$ , con  $\alpha = \{-1.1, -1.2, -1.5, -1.4, -1.5\}$  b) Gráfica de las curvas de absorción  $M_t/M_{\infty}$  vs.  $\tau$  correspondientes.

au	30.	30.1	30.2	30.3	30.4	30.5
$\alpha = -1.5$	0.3333	0.3333	0.3333	0.3333	0.3333	0.3333
$\alpha = -1.4$	0.4286	0.4286	0.4286	0.4286	0.4286	0.4286
$\alpha = -1.3$	0.5385	0.5385	0.5385	0.5385	0.5385	0.5385
$\alpha = -1.2$	0.6667	0.6667	0.6667	0.6667	0.6667	0.6667
$\alpha = -1.1$	0.8181	0.8181	0.8181	0.8181	0.818115	0.8181

Tabla 3.2: Valores de saturación de las curvas de la figura 3.2(b).

difusión dependiente de la concentración están por encima de la curva con coeficiente de difusión constante. Luego, el menor ritmo de difusión se obtiene asumiendo coeficiente de difusión constante. Sucede exactamente lo contrario cuando se utilizan dependencias decrecientes con la concentración; la figura 3.3 muestra que las curvas obtenidas considerando coeficiente de difusión variable están por debajo de aquella con coeficiente de difusión constante.

## 3.3 Comparación entre las curvas de absorción y desorción

Crank y Henry (Crank and Henry, 1949) estudiaron las posiciones relativas entre las curvas de absorción y desorción para varias dependencias entre el coeficiente de difusión y la concentración. Algunos de sus resultados son sumamente útiles a la hora de estudiar la difusión con coeficiente de difusión variable. Estas ideas fueron reproducidas mediante las soluciones numéricas obtenidas por el método de líneas. Para todas las dependencias asumidas en el presente trabajo la comparación cualitativa entre las curvas de absorción y desorción es similar. Debido a lo anterior los resultados se presentan para la dependencia exponencial, dada por la función  $f(c) = \exp(\alpha c)$ , y se generalizan para las demás dependencias.

La figura 3.4 muestra las curvas de absorción y desorción considerando dependencia exponencial entre el coeficiente de difusión y la concentración de penetrante y evaluando  $\alpha = 1$ , además



Figura 3.3: Curvas de absorción para cada una de las dependencias asumidas en el presente trabajo, con  $\alpha = 1$ . (a) Dependencias crecientes. (b) Dependencias decrecientes.



Figura 3.4: Representación de las curvas de absorción y desorción asumiendo coeficiente de difusión dependiente de la concentración, (caso esponencial  $f(c) = \exp(\alpha c)$ ), y coeficiente de difusión constante.

se muestran las curvas de absorción y desorción cuando el coeficiente de difusión es constante. Se observa con claridad como en el caso de la dependencia exponencial creciente las curvas de absorción y desorción no coinciden, es decir, presentan histérisis. Lo contrario sucede cuando se asume coeficiente de difusión constante, ambas curvas coinciden completamente, lo cual es una característica de la difusión fickiana. La no histérisis también puede ser obtenida a partir de una dependencia simétrica con respecto a c = 0.5 p.e.j.:  $f(c) = \alpha c(1-c)$ . A partir del resultado obtenido y presentado en la figura 3.4 puede generalizarse que ambas curvas, de absorción y desorción, cuando se considera una dependencia monótonamente creciente en el dominio [0, 1], se encuentran por encima de las curvas de absorción y desorción con coeficiente de difusión constante. Además, resulta importante destacar que en este caso el ritmo de absorción es mayor que el de desorción, es decir, la lámina alcanza el equilibrio más rápido en la absorción que en la desorción.

Si como variable independiente de la función f(c) se sustituye (1-c) por c, entonces la ecuación de difusión (3.1.1) se mantiene invariable, pero las condiciones iniciales y de frontera para el problema de absorción se transforman en las condiciones iniciales y de frontera para el problema de desorción y viceversa (Crank and Henry, 1949). Luego, como muestra la figura 3.5 las curvas

de absorción y desorción intercambian lugares.



Figura 3.5: Representación de las curvas de absorción y desorción asumiendo coeficiente de difusión dependiente de la concentración, (caso esponencial  $f(c) = \exp(\alpha(1-c))$ ), y coeficiente de difusión constante.

En el caso que se asume una dependencia decreciente, como la función  $f(c) = \exp(-\alpha c)$ , las curvas que se obtienen se presentan en la figura 3.6. Contrario a lo sucedido con la dependencia creciente, ahora las curvas de absorción y desorción con coeficiente de difusión variable se encuentran por debajo de las curvas asumiendo coeficiente de difusión constante y el proceso de desorción es más rápido que el de absorción.



Figura 3.6: Representación de las curvas de absorción y desorción asumiendo coeficiente de difusión dependiente de la concentración, (caso esponencial  $f(c) = \exp(-\alpha c)$ ), y coeficiente de difusión constante.

# 3.4 Ajuste del modelo analítico clásico

Se realizó la validación del modelo numérico con coeficiente de difusión dependiente de la concentración de penetrante desarrollado en el epígrafe 3.1, empleando para ello los datos experimentales de absorción de humedad por parte de una matriz cuasi-cerámica empleada para la fabricación de un fundente para soldadura por arco sumergido (Hernández Ruiz et al., 2016).

En el ensayo de absorción realizado por Hernández Ruiz y colaboradores (Hernández Ruiz et al., 2016), se utilizaron muestras en forma de disco fino de espesor L y diámetro  $d(d \gg L)$ ,



Figura 3.7: Esquema de la de la probeta empleada en los experimentos de adsorción de humedad realizados a la muestra de la matriz cuasi cerámica estudiada por Hernandez Ruiz y colaboradores (Hernández Ruiz et al., 2016).

según muestra la figura 3.7. El espesor y diámetro de las muestras estuvieron en el orden de 3 mm y 3 cm respectivamente. En sus análisis los autores asumieron que la difusión tiene lugar solamente a través de la cara superior, debido a la pequeñez de las áreas laterales respecto al área superficial y a que la muestra fue depositada en una cápsula de porcelana, material este poco higroscópico. Además, los datos experimentales fueron obtenidos bajo condiciones de humedad relativa y temperatura constantes de  $HR = 92.5\pm0.6$  %, T = 293 K.

Ajustando el modelo modelo analítico fickiano, modelo no lineal representado por la ecuación (1.2.29), la cual desarrollada hasta el segundo término viene dado por:

$$M_t/M_{\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_0}{4*(3,01)^2}t\right) - \frac{8}{9\pi^2} \exp\left(-\frac{9\pi^2 D_0}{4*(3,01)^2}t\right).$$
(3.4.1)

El ajuste no lineal se realizó utilizando el software Wolfram Mathematica 11.0. Los resultados de este ajuste se presentan en la tabla 3.3. El coeficiente de difusión resulto ser  $D_0 = 0.26 \pm 0.01 \text{ mm}^2/\text{min}$ , con coeficiente de regresión igual a  $R^2 = 0.972158$  cercano a uno lo cual habla a favor de la exactitud del ajuste.

Tabla 3.3: Resultados del ajuste del modelo fickiano a los datos experimentales de absorción de humedad realizados a la muestra de la matriz cuasi cerámica estudiada por Hernandez Ruiz y colaboradores (Hernández Ruiz et al., 2016).

$D_0$	$\Delta D_0$	SRC	$R^2$
$0.26\mathrm{mm^2/min}$	$0.01\mathrm{mm^2/min}$	0.0745445	0.972158

En la figura 3.8(a) se muestra la curva analítica de mejor ajuste en azul y los datos experimentales en negro. A partir del valor del coeficiente de difusión obtenido mediante el método analítico, se obtuvo solución numérica del modelo fickiano con coeficiente de difusión constante. En la figura 3.8(b) se muestra la solución obtenida mediante el MOL con puntos rojos. En la gráfica puede observarse como la solución numérica resulta muy semejante a la analítica, como medida de la semejanza entre ambas soluciones el coeficiente de regresión es  $R^2 = 0.994105$ . La pequeña diferencia presentada por ambas soluciones pudiera residir fundamentalmente en que ambas son soluciones aproximadas a un mismo problema, en el caso de la solución numérica es potencialmente el método numérico el que introduce el error y en el caso de la solución analítica el error puede ser introducido por la acotación de la serie hasta un segundo término. El valor tan cercano a cero del  $R^2$  calculado habla a favor de la exactitud del método numérico utilizado.



Figura 3.8: (a) Ajuste del modelo fickiano a los datos experimentales del ensayo de absorción para la matriz de cuasi-cerámica. (b) Comparación entre la solución analítica y numérica.

# 3.5 Ajuste de los modelos numéricos a los datos experimentales

## 3.5.1 Ajuste del modelo numérico con coeficiente de difusión constante

Debido a la diferencia entre las soluciones obtenidas a partir de los métodos analítico y numérico, es de esperar que el modelo numérico con  $D_0 = 0.26 \text{ mm}^2/\text{min}$  no sea el de mejor ajuste. Luego, se procedió a ajustar el modelo numérico a los datos experimentales. En el problema de obtener solución numérica de una EDP los parámetros deben ser evaluados, por lo cual no aparecen en la solución final. Como la solución no es una función de la forma  $y = f(\mathbf{x}, \mathbf{b})$ , sino un conjunto de coordenadas  $(x_i, y_i)$  con los que se aproxima la solución analítica del problema, el ajuste del modelo numérico no puede realizarse con software comúnmente utilizados. El ajuste numérico fue programado en el Wolfram Mathematica 11.0. El código de programación puede ser encontrado en el apéndice E. Los resultados del ajuste se ilustran en la tabla 3.4. En la figura 3.9 se muestra una comparación entre los modelos con  $D_0 = 0.26 \text{ mm}^2/\text{min}$ , en puntos rojos, con  $D_0 = 0.28 \text{ mm}^2/\text{min}$ , en puntos azules y los datos experimentales en puntos negros. Cabe destacar que el ajuste a partir del modelo numérico disminuyó la *SRC* y aumentó el  $R^2$ , lo cual indica que el modelo numérico puede resultar superior a la aproximación analítica.

Tabla 3.4: Resultados del ajuste del modelo numérico con coeficiente de difusión constante a los datos experimentales de la matriz de cuasi-cerámica.

$D_0$	SRC	$R^2$
$0.28\mathrm{mm^2/min}$	0.0521668	0.980516



Figura 3.9: Ajuste del modelo numérico con coeficiente de difusión constante a los datos experimentales.

# 3.5.2 Ajuste del modelo numérico con coeficiente de difusión dependiente de la concentración

Una vez obtenido el modelo numérico de mejor ajuste con coeficiente de difusión constante, se procedió a obtener el modelo con coeficiente de difusión dependiente de la concentración que mejor ajusta a los datos. Los resultados se muestran en la tabla 3.5, en la primera columna aparecen las dependencias asumidas, y sucesivamente el valor de los parámetros determinados en el ajuste, el número de parámetros, la suma residual de cuadrados del ajuste y el coeficiente de regresión ajustado. Como los modelos tienen el mismo número de parámetros pueden ser comparados escogiendo aquel que menor SRC y mayor  $R_a^2$  tenga. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue aquel en el que se asumió la dependencia  $D(c) = 0.35 (1 - 0.5 c^3)$ . Cabe destacar que, en cada una de las dependencias asumidas el modelo de mejor ajuste es el decreciente, dado que  $\alpha$  es menor que cero.

Tabla 3.5: Modelos con coeficiente de difusión dependientes de la concentración que mejor ajustan los datos experimentales de absorción de humedad en la matriz de cuasi-cerámica.

Modelos	$D_0$	α	parámetros	SRC	$R_a^2$
$f(c) = 1 + \alpha c$	0.42	-0.5	2	0.0502168	0.980575
$f(c) = (1 + \alpha c)^2$	0.37	-0.2	2	0.0505024	0.980464
$f(c) = (1 + \alpha c)^3$	0.42	-0.2	2	0.0505779	0.980435
$f(c) = 1 + \alpha c^2$	0.37	-0.5	2	0.0490616	0.981021
$f(c) = 1 + \alpha c^3$	0.35	-0.5	2	0.0481139	0.981388
$f(c) = \exp(\alpha c)$	0.41	-0.6	2	0.0505626	0.980441

# 3.6 Comparación entre modelos con coeficiente de difusión constante y variable

Con el propósito de discernir si existe dependencia del coeficiente de difusión con la concentración de la sustancia difusora (o penetrante) en el material, se compararon los diferentes modelos con coeficiente de difusión variable, cuyas funciones de dependencia de D = D(c) se pueden apreciar en la primer columna de la tabla 3.6, con el modelo para el cual el coeficiente de difusión se ha sumido constante. La comparación se realizó a partir del Criterio de Información de Akaike y los resultados de muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6: Comparación de los modelos con coeficiente de difusión constante y variable a través del Criterio de Información de Akaike.

Modelos	$D_0$	α	parámetros	AICc	$\Delta AICc$	$L_i$	$w_i$
f(c) = 1	0.28	0	1	-86.4564	0.1247	0.939554	0.20
$f(c) = 1 + \alpha c$	0.42	-0.5	2	-85.2977	1.2834	0.526397	0.11
$f(c) = (1 + \alpha c)^2$	0.37	-0.2	2	-85.1276	1.4535	0.483478	0.10
$f(c) = (1 + \alpha c)^3$	0.42	-0.2	2	-85.0828	1.4983	0.472768	0.10
$f(c) = 1 + \alpha c^2$	0.37	-0.5	2	-85.9959	0.5852	0.746321	0.16
$f(c) = 1 + \alpha c^3$	0.35	-0.5	2	-86.5811	0	1	0.22
$f(c) = \exp(\alpha c)$	0.41	-0.6	2	-85.0918	1.4893	0.4749	0.10

El modelo con menor índice de Akaike es el que asume la dependencia de la forma D(c) = $0.35(1 - 0.5c^3)$ , lo cual indica que es el modelo más probable o que hace mínima la pérdida de información. El segundo modelo con menor índice de Akaike es el que asume coeficiente de difusión constante. La diferencia entre ambos índices es  $\Delta AICc = -0.1247$ , lo cual indica que este segundo modelo también será probable. La penúltima columna representa la verosimilitud del modelo, esto es, la probabilidad de que el modelo genere a los datos experimentales dentro de los modelos comparados. Mediante este criterio se obtiene que el modelo con coeficiente de difusión constante ajusta con un 94% de probabilidad tan bien a los datos experimentales como el mejor modelo. Excepto el modelo que asume la dependencia de la forma  $D(c) = 0.37 (1 - 0.5 c^2)$ , las otras verosimilitudes están por debajo del 50%, es decir, la probabilidad de que generen los datos es menor del cincuenta por ciento. El criterio de mayor peso a la hora de comparar estos modelos son las Pesadas de Akaike que se muestran en la última columna. Las mismas dan la probabilidad de que cada modelo sea el mejor entre todos los candidatos. Este índice también asegura que los modelos más probables son el penúltimo y primero de la tabla en ese orden. Cuando se comparan solamente estos dos modelos la probabilidad del modelo con coeficiente de difusión variable es del 52 % y la de coeficiente de difusión constante de 48 %. El estudio anterior indica que es más probable que el coeficiente de difusión de humedad en la matriz cuasi cerámica presente una dependencia con la concentración de la forma  $D(c) = 0.35 (1 - 0.5 c^3)$ . La figura 3.10 muestra los modelos con coeficiente de difusión variable y constante que mejor ajustan a los datos experimentales.


Figura 3.10: Ajuste de los modelos con coeficiente de difusión variable (en rojo) y con coeficiente de difusión constante (en azul) de los datos experimentales (en negro).

#### Conclusiones

- 1. Se formuló el problema de contorno para modelar la absorción(desorción) de humedad en probetas experimentales usualmente utilizadas en los ensayos de humectación de materiales donde se asume una cierta dependencia del coeficiente de difusión con la concentración.
- 2. Se implementó la solución numérica al problema de contorno formulado empleando el MOL en el software Wolfram Mathematica 11.0; se asumieron diferentes tipos de funciones representativas de la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración en diferentes tipos de materiales.
- 3. Se implementó un algoritmo de ajuste del modelo numérico obtenido, para estimar los parámetros cinéticos de la difusión de humedad en diferentes tipos de materiales, empleando el software Wolfram Mathematica 11.0.
- 4. El procedimiento implementado se validó utilizando los datos experimentales de absorción de humedad en una matriz cuasi-cerámica empleada para la fabricación de un fundente para soldadura por arco sumergido. Se ajustó el modelo numérico con coeficiente de difusión constante, obteniéndose el coeficiente de difusión  $D_0 = 0.28 \text{ mm}^2/\text{min}$  con coeficiente de regresión  $R_a^2 = 0.980516$ , en tanto al ejecutar el procedimiento de ajuste con coeficiente de difusión variable se obtiene que el modelo de mejor ajuste es el que presenta dependencia cúbica decreciente en la forma  $D(c) = D_0(1 + \alpha c^3)$ , con  $\alpha = -0.5 \text{ y } D_0 = 0.35 \text{ mm}^2/\text{min}$ . Se comparó el modelo de mejor ajuste con coeficiente de difusión variable con el modelo de mejor ajuste con coeficiente de difusión variable con el modelo de mejor ajuste con coeficiente de difusión variable con el modelo de mejor ajuste con coeficiente de difusión variable con el modelo de mejor ajuste con coeficiente de difusión variable con el modelo de mejor ajuste con coeficiente de difusión variable con el modelo de mejor ajuste con coeficiente de difusión dependiente de la concentración de Akaike, y se obtuvo que el modelo con coeficiente de difusión dependiente de la concentración en la forma  $D(c) = 0.35 (1 0.5 \text{ c}^3)$  tiene una probabilidad igual al 52 % de ser el modelo más probable, mayor que la probabilidad del modelo con coeficiente de difusión constante igual al 48 %.

## Recomendaciones

- 1. Desarrollar procedimientos a partir de las herramientas de la física estadística y la termodinámica que permitan proponer y justificar teóricamente diferentes tipos de dependencia del coeficiente de difusión con concentración de penetrante, en función de la naturaleza del material y el penetrante, así como diseñar experimentos que permitan su corroboración.
- 2. Disminuir el incremento utilizado en el espacio de los parámetros a la hora de ajustar el modelo numérico a los datos experimentales y comparar los resultados con otros métodos y herramientas de ajuste.
- 3. Desarrollar modelos de dos etapas que considere difusión fickiana en los primeros instantes del proceso y difusión dependiente de la concentración en instantes posteriores.

#### Bibliografía

- Akaike, H. (1998). Information Theory and an Extension of the Maximum Likelihood Principle. pages 199–213. Springer, New York, NY. 41
- Alfrey, T., Gurnee, E. F., and Lloyd, W. G. (1966). Diffusion in glassy polymers. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 12(1):249–261. 12
- Anderson, J. D., Degrez, G., Dick, E., and Grundmann, R. (1992). Computational Fluid Dynamics. An Introduction. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 29, 35
- Apeagyei, A. K., Airey, G. D., and Grenfell, J. R. (2014). Application of Fickian and non-Fickian diffusion models to study moisture diffusion in asphalt mastics. *Materials and Structures*. 10
- Ash, R. and Espenhahn, S. E. (1999). Transport through a slab membrane governed by a concentration-dependent diffusion coefficient. Part I. The four time-lags: Some general considerations. Journal of Membrane Science, 154(1):105–119. XIII, 26, 27
- Barink, M., Mavinkurve, A., and Janssen, J. (2016). Microelectronics Reliability Predicting non-Fickian moisture diffusion in EMCs for application in micro-electronic devices. *Microelectronics Reliability*. 10
- Bond, D. A. and Smith, P. A. (2006). Modeling the Transport of Low-Molecular-Weight Penetrants Within Polymer Matrix Composites. *Applied Mechanics Review*, 59:249–268. XI, 10
- Burnham, K. P. and Anderson, D. R. (2004). Multimodel Inference. Sociological Methods & Research, 33(2):261–304. 42
- Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C. (1959). Conduction of heat in solids. Clarendon Press. 22
- Carter, H. G. and Kibler, K. G. (1978). Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *Journal of Composite Materials*, 12(118):118–131. 10, 24
- Chigbo, O. J. (2016). Selected Physical Properties of Soybean In Relation To Storage Design. International Journal of Engineering Research and Applications. 1
- Clément, R., Nguyen, Q. T., Grosse, J. M., and Uchytil, P. (1995). Simulation and modelling of transient permeation of organic solvents through polymer films in the case of a concentration dependent diffusion coefficient. *Macromolecular Theory and Simulations*, 4(5):921–933. 27

- Crank, J. (1975). The Mathematics of Diffusion. OUP Oxford, Oxford, edición: 2 edition. 22, 71
- Crank, J. and Henry, M. E. (1949). Diffusion in media with variable properties. *Trans.Farad Soc.*, 45(240):636–650. XIII, 11, 26, 27, 37, 49, 50
- Crank, J. and Nicolson, P. (1947). A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 43(50):50–67. 35
- El Yagoubi, J., Lubineau, G., Roger, F., and Verdu, J. (2012). A fully coupled diffusionreaction scheme for moisture sorption e desorption in an anhydride-cured epoxy resin. *Polymer*, 53(24):5582–5595. 9
- Fan, X. J., Lee, S. W., and Han, Q. (2009). Experimental investigations and model study of moisture behaviors in polymeric materials. *Microelectronics Reliability*, 49(8):861–871. 2
- Fick, A. (1855a). On liquid diffusion. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, X:33–38. 14
- Fick, A. (1855b). Über Diffusion. Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, 94:59–86. 14
- Fourier, J. B. (1822). Theorie Analytique de la Chaleur. 14
- Gerst, P., MacDonald, B. C., Carabillo, D., Monahan, A. P., Timpano, R. J., Lippke, J., Ticehurst, M., Wood, G., and Ryan, K. O. (2018). The Humidity Exposure of Packaged Products. *Accelerated Predictive Stability*, pages 105–146. 7
- Hamdi, S., Griffiths, G. W., and Schiesser, W. E. (2009). Method of lines Method of Lines. Scholarpedia, 2(7):12. 38
- Hernández Ruiz, J. E. (2008). Determinación de la vida límite de machos de fundición fabricados con mezclas autofraguantes con vidrio líquido aplicando la teoría clásica de la difusión. PhD thesis, Central University of Las Villas. 1
- Hernández Ruiz, J. E., Pino Rivero, L., and Quintana Puchol, R. (2016). Humectation Kinetics of a quasi-ceramic matrix destined to agglomerated fluxes for Submerged Arc Welding. XII, XIII, 51, 52
- Hopfenberg, H. B. and Frisch, H. L. (1969). Transport of organic micromolecules in amorphous polymers. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 7(6):405–409. XI, 13
- Hsu, K. H. (1981). Water uptake of soybeans during the soaking treatment. In 66th Annual Meeting of AACC, pages 25–29, Denver. 27
- Hsu, K. H. (1983). A diffusion Model with a Concentration-Dependent Diffusion Coefficient for Describing Water Movement in Legumes During Soaking. *Journal of Food Science*, 48(5). 1, 27

- Hurvich, C. M., Simonoff, J. S., and Tsai, C.-L. (1998). Smoothing parameter selection in nonparametric regression using an improved Akaike information criterion. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology)*, 60(2):271–293. 42
- Joliff, Y., Belec, L., and Chailan, J. F. (2013). Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass / fibre composite due to the interphase area : Experimental , analytical and numerical approach. *Composite Structures*, 97:296–303. 10
- Korkees, F., Alston, S., and Arnold, C. (2017). Directional Diffusion of Moisture into Unidirectional Carbon Fiber / Epoxy Composites : Experiments and Modeling. *POLYMER COMPOSITES*, pages 1–11. 9
- Lancaster, J. F. (1999). Metallurgy of welding. Abington Pub. 2
- Leger, R., Roy, A., and Grandidier, J. (2010). Non-classical water diffusion in an industrial adhesive. Int J Adhes Adhes, 30:744–753. 9
- Moy, P. and Karasz, F. E. (1980). Epoxy Water Interactions. Polym. Eng. Sci, 20:315–319. 10
- Naro, R. L. (2000). Porosity in iron castings from mold-metal interface reactions. 90:4 pp. 2
- Navarro, S. and Noyes, R. T. (2002). The mechanics and physics of modern grain aeration management. CRC Press. 1
- Nelson, E. D. and Huang, H. (2011). Practical Considerations in the Measurement of the Internal Relative Humidity of Pharmaceutical Packages with Data Loggers. AAPS PharmSciTech, 12(1):331–336. 7
- Neogi, P. (1993). A hole-filling theory of anomalous diffusion in glassy polymers. Effects of microvoids. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 31(6):699–710. 10
- Philibert, J. (2006). One and a half century of diffusion: Fick, Einstein, before and beyond. Diffusion Fundamentals, 4(6):1–19. 14
- Placette, M. D., Fan, X., Zhao, J.-H., and Edwards, D. (2011). A dual stage model of anomalous moisture diffusion and desorption in epoxy mold compounds. In 2011 12th Intl. Conf. on Thermal, Mechanical & Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems, pages 1/8–8/8. IEEE. 2
- Prager, S. and Long, F. A. (1951). Diffusion of Hydrocarbons in Polyisobutylene 1. Journal of the American Chemical Society, 73(9):4072–4075. 27
- Pregla, R. and Helfert, S. (2008). Analysis of electromagnetic fields and waves : the method of lines. J. Wiley & Sons/Research Studies Press. 38
- Reuss, R., Damcevski, K., and Annis, P. (1994). The impact of temperature, moisture content, grain quality and their interactions on changes in storage vessel atmospheres. 1

- Rogers, C. E. (1965). Physics and chemistry of the organic solid state. Vol. edited by D. Fox, MM Labes, A. Weissberger, Interscience, New York. 27
- Roque-Malherbe, R. (1987). Adsorción física de gases. Ediciones ENPES. 8, 9
- Roque-Malherbe, R. (1988). Física química de las zeolitas. Ministerio de Educacion Superior. 8, 9
- Rothe, E. (1930). Zweidimensionale parabolische Randwertaufgaben als Grenzfall eindimensionaler Randwertaufgaben. *Math.Anna.*, 102:650–670. 38
- Schiesser, W. E. (1991). The Numerical Method of Lines Integration of Partial Differential Equations. Academic Press, San Diego. 38
- Schiesser, W. E. and Griffiths, G. W. (2009). A compendium of partial differential equation models : method of lines analysis with Matlab. Cambridge University Press. 38
- Seifi, M. R. and Alimardani, R. (2014). The Moisture Content Effect on Some Physical and Mechanical Properties of Corn (Sc 704). Journal of Agricultural Science. 1
- Thiele, H. (1953). The Dynamical Character of Adsorption, von H. J. de Boer. Oxford University Press, 1953. 1. Aufl. X V, 239 S., 45 Abb. gebd. s. 30.—. Angewandte Chemie, 65(16):431–431.
- Trangenstein, J. A. (2013). Numerical Solution of Elliptic and Parabolic Partial Differential Equations Numerical Solution of Elliptic and Parabolic. Cambridge University Press. 17, 19, 38
- Valencia Morales, E., Villar Cociña, E., Hernández Ruíz, J., and Vega Leyva, J. (2001). Moisture Diffusion in Some Sand-Molasses Mixtures for Iron Foundry Cores. Foundry, management and technology. 2
- van der Wel, G. K. and Adan, O. C. G. (1999). Moisture in organic coatings a review. Progress in Organic Coatings, 37(1-2):1–14. 13
- Villar Cociña, E., Valencia Morales, E., and González Rodríguez, R. (2001). Kinetics of absorption of the environmental moisture in grainy materials. *Revista Mexicana de Física*, 7(1):37–42. 9
- Weitsman, Y. (2012). Fluid effects in polymers and polymeric composites. Springer. 11
- Weitsman, Y. and Henson, M. (1986). Stress Effects on Moisture Transport in an Epoxy Resin and Its Composite. In Proceedings of the Third Japan–US Conference on Composite Materials. XI, 11, 12
- Wong, E. H., Chan, K. C., Lam, T. F., and Road, S. P. (1999). Non-Fickian Moisture Properties Characterisation and Diffusion Modeling for Electronic Packages. pages 302–306. 9

# Apéndice A Ecuación diferencial de la difusión

La Ley de Fick definida según la ecuación (1.2.1) establece que durante el proceso de difusión la densidad de flujo de sustancia penetrante  $\vec{\mathbf{F}} = F_x \hat{\mathbf{i}} + F_y \hat{\mathbf{j}} + F_z \hat{\mathbf{k}}$ , esto es masa del penetrante por unidad de tiempo por unidad de superficie transversal al flujo, es proporcional al gradiente de concentraciones medido normal a dicha superficie  $\vec{\nabla}C = \frac{\partial C}{\partial x}\hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial C}{\partial y}\hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial C}{\partial z}\hat{\mathbf{k}}$ , lo cual se expresa como:

$$\vec{\mathbf{F}} = -D\vec{\boldsymbol{\nabla}}C,\tag{A.0.1}$$

donde D es la constante de proporcionalidad que relaciona ambos términos y se denomina coeficiente de difusión. La ecuación (A.0.1) se define de esta manera si el medio en que difunde el penetrante es homogéneo e isótropo.



Figura A.1: Esquema de un elemento de volumen dV = dxdydz fijo en el espacio a través del cual ocurre el transporte de ssustancia difusora.

La ecuación diferencial que describe el fenómeno de la difusión puede ser deducida a partir de (A.0.1) como se muestra. Considérese un elemento de volumen en forma de paralelepípedo rectangular cuyas aristas aristas tienen longitudes dx, dy, dz según muestra la figura A.1. El paralelepípedo se encuentra centrado en el punto P de coordenadas (x, y, z) donde la concentración de sustancia es C = C(x, y, z, t) y la densidad de flujo es  $\vec{\mathbf{F}} = \vec{\mathbf{F}}(x, y, z, t)$ , en caso de flujo estacionario la densidad de flujo solo es función de las coordenadas espaciales y no del tiempo  $\vec{\mathbf{F}} = \vec{\mathbf{F}}(x, y, z)$ . El flujo neto de penetrante por la cara izquierda de área dydz perpendicular al eje x es:

$$\left(F_x - \frac{1}{2}\frac{\partial F_x}{\partial x}\right)dydz,\tag{A.0.2}$$

de igual manera el flujo neto de sustancia por unidad de tiempo a través de la cara derecha del paralelepípedo de área dydz es:

$$\left(F_x + \frac{1}{2}\frac{\partial F_x}{\partial x}\right)dydz,\tag{A.0.3}$$

la contribución neta al ritmo de incremento de penetrante, debido al flujo por ambas caras se escribe como:

$$\left(F_x - \frac{1}{2}\frac{\partial F_x}{\partial x}\right)dydz - \left(F_x + \frac{1}{2}\frac{\partial F_x}{\partial x}\right)dydz = -\frac{\partial F_x}{\partial x}dxdydz.$$
(A.0.4)

Similarmente debido al flujo por las caras perpendiculares a los ejes y y z se obtiene un rimo neto de incremento de penetrante igual a:

$$-\frac{\partial F_y}{\partial y}dxdydz,\tag{A.0.5}$$

$$-\frac{\partial F_z}{\partial z} dx dy dz. \tag{A.0.6}$$

Luego, el ritmo al cual la cantidad total de penetrante varía en el paralelepípedo es:

$$\frac{\partial C}{\partial t}dxdydz,\tag{A.0.7}$$

las expresiones (A.0.4), (A.0.5), (A.0.6) y (A.0.7) pueden escribirse como una identidad en la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0.$$
(A.0.8)

Luego, a partir de la primera ley de Fick para medios homogéneos e isótropos se sabe que  $F_x = \partial C/\partial x$ ,  $F_y = \partial C/\partial y$  y  $F_z = \partial C/\partial z$ . Sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación (A.0.8) se obtiene la ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right), \tag{A.0.9}$$

de manera general D puede ser función tanto de las variables independientes  $\{x, y, z, t\}$ como de la independiente C. Si se asume que el coeficiente de difusión es independiente de las magnitudes anteriores la ecuación (A.0.9) se escribe como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right).$$
(A.0.10)

#### Apéndice B

# Solución de la ecuación de difusión mediante el método de separación de variables

Un método estandarizado para darle solución analítica a la ecuación de difusión es el método de separación de variables. Sea la ecuación de difusión con coeficiente constante, que se escribe de la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},\tag{B.0.1}$$

suponiendo que la concentración de la sustancia difusora, la cual es función de la coordenada x y del tiempo t, es el producto de dos funciones X(x) y T(t), las que son funciones de x y t respectivamente. De este modo, C(x,t) = X(x)T(t). Sustituyendo en (B.0.1), se obtiene:

$$\frac{1}{DT(t)}\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{X(x)}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2},\tag{B.0.2}$$

si el miembro izquierdo de la ecuación (2.1.21) depende únicamente de la variable independiente ty el miembro derecho únicamente de la variable independiente x, entonces la única forma de que ambos miembros sea iguales es que se igualen a una constante, que por conveniencia se escoge como  $-\lambda^2$ . Luego, se obtienen dos (EDOs) una asociada a la función X(x) y otra asociada a T(t), las cuales se escriben como:

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \lambda^2 X(x) = 0,$$
(B.0.3)

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} + D\lambda^2 T(t) = 0. \tag{B.0.4}$$

Las soluciones entandares de las ecuaciones anteriores son conocidas. la solución de la primera de estas ecuaciones, es decir, de la ecuación dependiente de la coordenada es:

$$X(x) = A\sin(\lambda x) + B\cos(\lambda x), \qquad (B.0.5)$$

y la solución de la ecuación dependiente del tiempo es:

$$T(t) = C \exp(-D\lambda^2 t).$$
(B.0.6)

Luego, la solución general se expresa como:

$$C(x,t) = X(x)T(t) = C\left(A\sin(\lambda x) + B\cos(\lambda x)\right)\exp\left(-D\lambda^2 t\right)$$
(B.0.7)

Las constantes A,  $B \neq C$  se determinan a partir de especificar las condiciones iniciales y de frontera del problema. Supóngase que se tiene una lámina de longitud 2L de un determinado material expuesta a un ambiente de humedad y temperatura controladas según se muestra en la figura B.1. La concentración inicial de humedad en la placa es  $C_0$ . La concentración de humedad en las fronteras  $x = L \neq x = -L$  es  $C_b$ . Luego en el lugar x = 0 de la lámina el flujo neto de humedad es cero y puede introducirse la condición de impermeabilidad. Dichas condiciones iniciales y de frontera se escriben como:



Figura B.1: Esquema de una lámina fina de longitud 2L expuesta a un ambiente de temperatura y humedad controladas.

$$C(x,0) = C_0 \qquad \qquad \forall x \in (-L,L), \qquad (B.0.8)$$

$$C(L,t) = C_b \qquad \qquad \forall t \ge 0, \tag{B.0.9}$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0,t) = 0 \qquad \qquad \forall t \ge 0. \tag{B.0.10}$$

Con el objetivo de homogeneizar la condición de frontera (B.0.9) se introduce el cambio de variables:

$$C(x,t) = C_b + v(x,t),$$
 (B.0.11)

luego, se obtiene para la nueva función v(x,t) que cumple también con la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v}{\partial x^2},\tag{B.0.12}$$

con las condiciones iniciales y de frontera:

$$v(x,0) = C_0 - C_b = v_0$$
  $\forall x \in (-L,L),$  (B.0.13)

$$v(L,t) = 0 \qquad \qquad \forall t \ge 0, \tag{B.0.14}$$

$$\frac{\partial x}{\partial x}(0,t) = 0 \qquad \qquad \forall t \ge 0. \tag{B.0.15}$$

Como ya se dijo, la solución de la ecuación (B.0.12) es  $v(x,t) = (E \sin(\lambda x) + F \cos(\lambda x)) \exp(-D\lambda^2 t)$ donde E = A \* C y E = B \* C. Luego, evaluando en las condiciones de frontera (B.0.14) y (B.0.15) se obtiene el sistema de ecuaciones:

$$v(L,t) = (E\sin(\lambda L) + F\cos(\lambda L)) = 0, \qquad (B.0.16)$$

$$\frac{\partial v}{\partial x}(0,t) = (E\cos(0) - F\sin(0)) = 0.$$
 (B.0.17)

La segunda ecuación del sistema tiene solución E = 0, sustituyendo este resultado en la primera ecuación del sistema se obtiene  $F \cos(\lambda L) = 0$ ; F debe ser diferente de cero para que la solución del problema sea diferente a la solución trivial. De esta manera se obtiene  $\cos(\lambda L) = 0$ , lo cual implica que  $\lambda_n = (2n+1)\pi/2$ , donde  $n \in \mathbb{Z}$ . Estos son los autovalores del problema, sustituyendo en la solución se obtienen las autofunciones:

$$v_n(x,t) = F_n \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}t\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right).$$

Aplicando el principio de superposición

$$v(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} v_n(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} F_n e^{-D\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} t} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right),$$

y evaluando en las condiciones iniciales con el objetivo de obtener las constantes  $F_n$ , se obtiene:

$$v(x,0) = \sum_{n=1}^{\infty} v_n(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} F_n \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right) = v_0$$
(B.0.18)

Para obtener los valores de los coeficientes de Fourier  $F_n$  se multiplican ambos términos de la ecuación (B.0.18) por  $\cos((2m+1)\pi/2L)x$ , con  $m \in \mathbb{Z}$ , y se integra de 0 a L, luego, se obtiene:

$$\int_{0}^{L} \sum_{n=1}^{\infty} F_n \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right) dx = v_0 \int_{0}^{L} \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) dx, \quad (B.0.19)$$

la integral del miembro izquierdo se anula para  $m \neq n$  debido a que el conjunto de funciones  $\cos((2m+1)\pi/2Lx)$  es ortogonal. Cuando m = n la integral resulta en:

$$\int_{0}^{L} F_{n} \cos^{2}\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) dx = \int_{0}^{L} \frac{F_{n}}{2} dx + \frac{F_{n}}{2} \int_{0}^{L} \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{L}x\right) dx = \frac{F_{n}L}{2}, \quad (B.0.20)$$

la solución del miembro derecho es fácil de obtener y se expresa como:

$$v_0 \int_0^L \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right) dx = \frac{2Lv_0}{(2n+1)\pi} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right) \Big|_0^L = \frac{(-1)^n 2Lv_0}{(2n+1)\pi},$$
 (B.0.21)

luego, se obtiene:

$$F_n = \frac{4(-1)^n v_0}{(2n+1)\pi} = \frac{4(-1)^n (C_0 - C_b)}{(2n+1)\pi}.$$
(B.0.22)

Una vez obtenidas las constantes  $F_n$ , la solución general del problema se escribe como:

$$C(x,t) = C_b + v(x,t) = C_b + \frac{4(C_0 - C_b)}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right) \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}t\right).$$
 (B.0.23)

Si la lámina en el instante inicial está seca, entonces la concentración inicial es  $C_0 = 0$ , luego se obtiene:

$$\frac{C(x,t)}{C_b} = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{(2n+1)} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right) e\left(-D\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}t\right).$$
 (B.0.24)

Integrando la función C(x,t) desde 0 hasta L se elimina la dependencia espacial y obtiene la expresión:

$$\frac{\int_0^L C(x,t) \,\mathrm{d}x}{C_b} = L\left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-D\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}t\right)\right),\tag{B.0.25}$$

si  $\int_0^L C(x,t) dx$  es la masa ganada por la lámina en un tiempo t, denotada como  $M_t$ , y  $LC_b$  la masa ganada por la lámina en el equilibrio, denotada por  $M_\infty$ , entonces la ecuación (B.0.25) se escribe como:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2}t\right).$$
 (B.0.26)

#### Apéndice C

# Solución de la ecuación de difusión mediante el método de transformada de Laplace

La transformada de Laplace es una herramienta de la física matemática utilizada por lo general en la resolución de ecuaciones y/o sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias y en derivadas parciales. La aplicación de la Transformada de Laplace en la resolución de la ecuación de difusión (1.2.13) elimina la derivada temporal y convierte la ecuación diferencial en derivadas parciales en una ecuación diferencial ordinaria donde la variable dependiente se expresa en función de las variables independientes espaciales y del un parámetro complejo. La transformada de Laplace de una función f(x, t) se denota por F(x,p) y se define como:

$$F(x,p) = \mathcal{L}[f(x,t)] = \int_0^\infty \exp(-pt)f(x,t)dt,$$
 (C.0.1)

donde p = r + iq es una variable o parámetro imaginario. La operación inversa a la a la transformada de Laplace se denomina antitranformada de Laplace y se define como:

$$f(x,t) = \mathcal{L}^{-1}[F(x,p)] = \frac{1}{2\pi i} \lim_{q \to \infty} \oint_{r-iq}^{r+iq} \exp(pt)F(x,p)dp.$$
(C.0.2)

Por lo general la ecuación (C.0.6) representa una integral de contorno cerrado en el plano complejo de una función de variable compleja y su solución se obtiene por cualquiera de las vías desarrolladas en la teoría del análisis de funciones de variables complejas. Las antitransformadas de algunas funciones han sido tabuladas y se pueden encontrar en (Crank, 1975).

Las condiciones suficientes que garantizan la existencia de  $\mathcal{L}[f(x,t)]$  son que: f[x,t] sea continua a pedazos en el intervalo  $t \in [0,\infty)$  y de orden exponencial  $\forall t \geq T$ , eso es  $||f(x,t)|| \leq M \exp(ct)$  $\forall t \geq T$  donde c, M y T son constantes

Luego, el problema consiste en hallar la solución a la ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},\tag{C.0.3}$$

con las condiciones iniciales y de frontera:

$$C(x,0) = C_0 \qquad \qquad \forall x \in (-L,L), \qquad (C.0.4)$$

$$C(L,t) = C_b \qquad \forall t \ge 0, \qquad (C.0.5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0,t) = 0 \qquad \qquad \forall t \ge 0. \tag{C.0.6}$$

Introduciendo la nueva variable  $f(x,t) = C(x,t) - C_0$  la condición inicial queda homogenizada y el problema a resolver se reduce a la ecuación:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2},\tag{C.0.7}$$

con condiciones iniciales y de frontera dadas por:

$$f(x,0) = 0 \qquad \qquad \forall x \in (-L,L), \qquad (C.0.8)$$

$$f(L,t) = C_b - C_0 = f_b \qquad \forall t \ge 0, \qquad (C.0.9)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x}(0,t) = 0 \qquad \qquad \forall t \ge 0. \tag{C.0.10}$$

Multiplicando ambos términos de la ecuación (C.0.7) por  $\exp(-pt)$  e integrando desde 0 hasta  $\infty$  se obtiene:

$$\int_{0}^{\infty} \exp(-pt) \frac{\partial f}{\partial t} dt = D \int_{0}^{\infty} \exp(-pt) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} dt, \qquad (C.0.11)$$

integrando por partes el miembro izquierdo de la ecuación (C.0.11) se obtiene la expresión:

$$\int_0^\infty \exp(-pt)\frac{\partial f}{\partial t}dt = \exp(-pt)f(x,t)\Big|_0^\infty + p\int_0^\infty \exp(-pt)f(x,t)dt = = -f(0,t) + pF(x,p), \quad (C.0.12)$$

de igual manera se trabaja el miembro izquierdo y se obtiene la expresión:

$$\int_0^\infty \exp(-pt)\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}dt = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^\infty \exp(-pt)f(x,t)dt = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}(x,p).$$
 (C.0.13)

De esta manera al sustituir las ecuaciones (C.0.12) y (C.0.13) en (C.0.11), se deduce la expresión:

$$\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}x^2} - \frac{p}{D}F = 0, \tag{C.0.14}$$

con las condiciones de frontera, también transformadas, de la forma:

$$F(L,p) = \frac{f_b}{p} = \frac{C_b - C_0}{p}, \qquad \qquad \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}(0,p) = 0. \qquad (C.0.15)$$

La solución general de la ecuación (C.0.14) se escribe como:

$$F(x,p) = A\exp(kx) + B\exp(-kx), \qquad (C.0.16)$$

donde  $k^2 = p/D$ , A y B son constantes a determinar a partir de las condiciones de frontera del problema dadas por (C.0.15). Evaluando en dichas condiciones de frontera se obtiene:

$$F(x,p) = \frac{f_b}{p} \frac{\exp(kx) + \exp(-kx)}{\exp(kL) + \exp(-kL)} = \frac{f_b}{p} \frac{\cosh(kx)}{\cosh(kL)}.$$
 (C.0.17)

Existen varias formas para determinar la antitransformada  $\mathcal{L}^{-1}[F(x,p)]$ . Con el objetivo de utilizar las antitransformadas tabuladas debe desarrollarse el segundo miembro de la ecuación (C.0.17) de la siguiente forma:

$$\frac{\exp(kx) + \exp(-kx)}{\exp(kL) + \exp(-kL)} = \frac{\exp(-k(L-x)) + \exp(-k(x+L))}{1 + \exp(-2kL)},$$
(C.0.18)

desarrollando en serie de potencia  $1/(1 + \exp(-2kL)) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \exp(-2nkL)$  y sustituyendo en el denominador del miembro derecho de la ecuación (C.0.18) se obtiene:

$$F(x,p) = \frac{f_b}{p} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \exp(-k((2n+1)L - x)) + \sum_{n=0}^{\infty} (-1^n) \exp(-k((2n+1)L + x)) \right].$$
 (C.0.19)

La antitransformada de la ecuación (C.0.19) se obtiene fácilmente sabiendo que  $\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{1}{p}\exp\left(-\frac{p}{D}x\right)\right]$ =  $\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ , y teniendo en cuenta la linealidad del operador antitransformada puede escribirse que:

$$f(x,t) = f_b \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L - x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L + x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (C.0.20)$$

volviendo a la veriable C(x, t) se obtiene la solución a la ecuación (C.0.7) y se escribe como:

$$C(x,t) = C_0 + (C_b - C_0) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L - x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L + x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (C.0.21)$$

integrando la ecuación (C.0.21) de -L a L se pierde la dependencia temporal y se obtiene la razón entre la masa del penetrante en un tiempo t denotada por  $M_t$  y la masa del penetrante en el equilibrio  $M_{\infty}$ , esto es en un tiempo teóricamente infinito. Luego la expresión que se obtiene es:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 2\sqrt{\frac{Dt}{L^2}} \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc}\left(\frac{nL}{\sqrt{Dt}}\right) \right).$$
(C.0.22)

En el paso de la ecuación (C.0.21) a (C.0.22) es necesario tener en cuenta que  $\int \operatorname{erfc}(x) dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) - x \operatorname{erfc}(x) = \operatorname{ierfc}(x)$ 

#### Apéndice D

## Código del MOL implementado en Wolfram Mathematica 11.0

(\*Método de líneas (MoL) aplicado en la solución de la ecuación de difusión con coeficiente de difusión dependiente de la concentración\*)

```
(*Definición de las variables relacionadas con la geometría del
problema*)
L = 1;
dx = 0.05;
p = L/dx;
(*Definición de las condiciones de frontera*)
Subscript[c, 0][t] = 1;
Subscript[c, 21][t] = Subscript[c, 19][t];
(*Definición de la función f(c) y del parámetro a*)
f[y_] := 1 + a*y;
a = 1;
(*Definición del arreglo de funciónes Subscript[c, i][t] que \setminus
discretizan a la función c[x,t]*)
c[t_] := Table[Subscript[c, i][t], {i, 1, p}];
(*Definición del sistema de (EDOs) que aproxima a la ecuación de
difusión con coeficiente de difusión variable*)
sistema[t_] =
Table[D[Subscript[c, i][t], t] ==
1/(dx)^2 (f[(Subscript[c, i + 1][t] +
Subscript[c, i][t])/2] (Subscript[c, i + 1][t] -
Subscript[c, i][t]) -
```

```
f[(Subscript[c, i][t] + Subscript[c, i - 1][t])/
2] (Subscript[c, i][t] - Subscript[c, i - 1][t])), {i, 1,
p}];
(*Resolución del sistema de (EDOs) utilizando la función NDSolve con
las condiciones iniciales Subscript[c, i][0]=0*)
concentraciones =
NDSolve[{sistema[t], Table[Subscript[c, i][0] == 0, {i, 1, 20}]},
c[t], {t, 0, 2}];
(*integración numérica de las soluciones según la coordenada x*)
sumaconcentraciones = dx*
Sum[Evaluate[c[t] /. concentraciones[[1, i]]][[i]], {i, 1, p}];
(*Ploteo de la solución en forma de función interpolada*)
Plot[sumaconcentraciones, {t, 0, 2},
AxesLabel -> {"t",
"M_t/M_\infty"}, LabelStyle -> Directive[Black, Bold],
PlotRange -> Full]
```

#### Apéndice E

## Código del ajuste numérico implementado en el Wolfram Mathematica 11.0

(\*Definición de las variables relacionadas con la geometría del problema\*) L = 1;d = 3.01;dx = 0.05;p = L/dx;(\*Condiciones de frontera\*) Subscript[c, 0][t] = 1;Subscript[c, 21][t] = Subscript[c, 19][t]; (\*Datos experimentales y términos estadísticos relacionados con los mismos\*) data = {{0, 0}, {1, 0.0827642}, {2, 0.1611089}, {3, 0.2386501}, {4, 0.3129771}, {5, 0.3848935}, {6, 0.4503817}, {7, 0.5110486}, {8, 0.5668943}, {9, 0.6179188}, {10, 0.6641221}, {12, 0.7055042}, {14, 0.7420651}, {16, 0.7738047}, {18, 0.8031338}, {20, 0.8300522}, {25, 0.8545601}, {30, 0.8766573}, {35, 0.8963439}, {40, 0.9136199}, {45, 0.9284853}, {55, 0.942949}, {65, 0.9562073}, {75, 0.9666533}, {85, 0.9762957}, {95, 0.9839293}, {115, 0.9903576}, {135, 0.9959823}, {155, 1}, {180,  $1\}\};$ (\*Tamaño de la muestra\*) n = Length[Part[data]]; (\*Media aritmética de la muestra\*) med = 1/n\*Sum[Part[data, m, 2], {m, 30}]; (\*Suma total de cuadrados de la muestra\*) SST = Sum[(Part[data, m, 2] - med)<sup>2</sup>, {m, 30}];

```
(*Definición del arreglo de funciones Subscript[c, i][t] que
discretiza a la función c[x,t]*)
c[t_] = Table[Subscript[c, i][t], {i, 1, p}];
(*Números de parámetros de los modelos*)
q = 1;
m = 2;
(*Límites de los ciclos For*)
y = 22;
z = 51;
(*Algoritmo que realiza el ajuste: recorriendo el espacio de los \
parámetros al inicio, luego, resolviendo el sistema de EDPs y \
guardando en varias tablas los estadígrafos a comparar*)
For [1 = 1, 1 < y, 1++,
Subscript[a, 1] = (11 - 1)*10^{-1};
For [j = 1, j < z, j++,
Subscript[k, j] = (j)*10^{-2};
Subscript[concentraciones, j, 1][t_] =
Table[Subscript[c, i][t], {i, 1, p}];
Subscript[sistema, j, 1][t_] =
Table[D[Subscript[c, i][t], t] ==
Subscript[k,
j]/(dx)^2 ((1 +
Subscript[a,
1] ((Subscript[c, i + 1][t] + Subscript[c, i][t])/
2)^3) (Subscript[c, i + 1][t] -
Subscript[c, i][t]) - (1 +
Subscript[a,
1] ((Subscript[c, i][t] + Subscript[c, i - 1][t])/
2)^3) (Subscript[c, i][t] - Subscript[c, i - 1][t])), {i,
1, p}];
Subscript[Absortionlines, j, 1] =
NDSolve[{Subscript[sistema, j, 1][t],
Table[Subscript[c, i][0] == 0, {i, 1, 20}]},
Subscript[concentraciones, j, 1][t], {t, 0, 20}];
Subscript[sumaAbsortionlines, j, 1] =
Sum[Evaluate[
Subscript[concentraciones, j, 1][t] /.
Subscript[Absortionlines, j, 1][[1, i]]][[i]]*dx, {i, 1, p}];
Subscript[model, j, 1] =
```

Table[{Part[data, i, 1], Subscript[sumaAbsortionlines, j, 1] /. t -> Part[data, i, 1]/d<sup>2</sup>}, {i, 1, 30}]; Subscript[SRC, j, 1] = Sum[(Part[data, m, 2] - Part[Subscript[model, j, 1], m, 2])^2, {m, 30}]; If[1 == 11,Subscript[Rsquared, j, 1] = 1 - Subscript[SRC, j, 1]/SST, Subscript[Rsquared, j, 1] = 1 - (Subscript[SRC, j, 1]\*(n - 1))/(SST\*(n - 2))]; If[1 == 11,Subscript[AIC, j, 1] = n\*Log[Subscript[SRC, j, 1]] + 2 q, Subscript[AIC, j, 1] = n\*Log[Subscript[SRC, j, 1]] + 2 m]; If[1 == 11,Subscript[AICc, j, 1] = Subscript[AIC, j, 1] +  $(2 q^2 + 2 q)/(n - q - 1)$ , Subscript[AICc, j, 1] = Subscript[AIC, j, 1] + (2 m<sup>2</sup> + 2 m)/(n - m - 1)]; ]]