



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

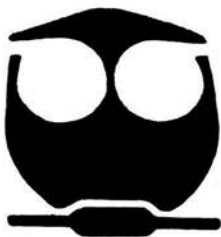
ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA SOLUCIÓN EXACTA
DE UNA ECUACIÓN DE DIFUSIÓN TRANSITORIA Y
ALGUNAS APROXIMACIONES EN TRANSFERENCIA
DE MASA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A ;
LEONARDO FLORES ELENES



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA



CD. UNIVERSITARIA

2004

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente MANUEL JESÚS AGUILAR GÓMEZ
Vocal RAFAEL HERRERA NÁJERA
Secretario ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS
Primer suplente MARIANO PÉREZ CAMACHO
Segundo suplente AMADO SALVADOR GRANADOS AGUILAR

El sitio donde se desarrolló el trabajo de tesis es el Departamento de Ingeniería Química en la Facultad de Química, Edificio E.

Asesor del tema


Dr. A. Enrique Chávez Castellanos

Sustentante


Leonardo Flores Elenes

A la vida...

A México por mi excelsa Universidad

A mi familia entera por su cálido apoyo y amor

A mis maestros y maestras por su decisiva guía

A mis amigas y amigos por su invaluable compañía

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción y objetivo	1
2. Antecedentes.....	2
2.1 Difusión.....	2
2.2 Ecuaciones Diferenciales Parciales.....	3
2.2.1 Combinación de Variables.....	4
2.3 Funciones y valores característicos.....	10
2.4 Relación de ortogonalidad.....	10
2.5 Ecuaciones de Bessel.....	10
3. Desarrollo.....	13
3.1 Método de separación de variables (Captación)	13
3.1.1 La placa o el disco.....	13
3.1.2 El cilindro.....	21
3.1.3 La esfera.....	25
3.2 Método de la transformada de Laplace (Liberación).....	30
3.2.1 La placa o el Disco.....	31
3.2.2 El cilindro.....	36
3.2.3 La esfera.....	38
3.3 Sobre las aproximaciones de las soluciones exactas.....	41
3.3.1 Aproximaciones tardías.....	41
3.3.2 Aproximaciones tempranas.....	42
3.3.3 Errores en las aproximaciones.....	43
3.4 Comparación de geometrías.....	50
4. Análisis de Resultados.....	51
5. Conclusiones.....	52
6. Apéndice.....	52
6.1 Argumentos matemáticos.....	52
6.2 Código ejemplo.....	53
7. Bibliografía.....	54

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

La información incluida en este trabajo de tesis tiene como fin ser de utilidad en áreas de la química tales como la tecnología farmacéutica molecular y la liberación controlada de fármacos, así como aportar un material accesible y de interés para las asignaturas de Fenómenos de transporte y Procesos de separación.

A modo de breve introducción, uno puede decir que los sistemas de liberación controlada son aquellos que liberan un fármaco a una tasa predeterminada por un periodo de tiempo definido¹³. En general, las tasas de liberación están determinadas por el diseño del sistema y son casi independientes de las condiciones ambientales, tal como el pH. Estos sistemas pueden liberar fármacos por intervalos de tiempo largos (días a años) y en comparación con las terapias convencionales, los sistemas de liberación controlada proveen ventajas tales como mantener la concentración del fármaco en el rango terapéutico deseado vía una sola administración, entregar localmente el fármaco a una parte específica del cuerpo y preservar moléculas de medicamentos que serían, de otra manera, rápidamente destruidas por el organismo.

Para la investigación y diseño de este tipo de fármacos se necesita medir la cantidad de soluto que se libera a un sistema con respecto al tiempo. Así se puede predecir la concentración del soluto estudiado en el medio, y estimar los parámetros de interés. Cabe destacar que en la práctica los investigadores de esta área utilizan, por simplicidad, aproximaciones de las soluciones exactas de la ecuación de difusión que describen la *captación* de un fármaco; fenómeno opuesto a la *liberación*. Por esta razón, la presente tesis tiene como objetivo particular analizar estas aproximaciones de difusión en sólidos y mostrar el grado de exactitud que poseen.

Las bases teóricas necesarias para comprender el desarrollo de esta tesis están expuestas sucintamente en los antecedentes; se incluyen los temas de difusión, ecuaciones diferenciales parciales, eigenfunciones y la propiedad de ortogonalidad. En la sección de desarrollo se resuelven los problemas de captación y liberación de una especie química desde una placa (o disco), cilindro y una esfera por el método de separación de variables y la transformada de Laplace respectivamente. También se analizan en esta sección las aproximaciones a las soluciones exactas y se compara el fenómeno de captación para los sólidos con las geometrías estudiadas. Más adelante se exponen el análisis de resultados y la conclusión de este trabajo, junto con un pequeño apéndice que incluye la explicación de algunos argumentos matemáticos utilizados en el desarrollo y un ejemplo de código de programación en MATLAB[®] 5.3. Finalmente se menciona la bibliografía que sirve de base para esta tesis.

2. ANTECEDENTES

2.1 DIFUSIÓN

El movimiento de las moléculas independiente de cualquier movimiento global del fluido se denomina difusión molecular¹¹, cuya magnitud depende de la temperatura y de la presión del sistema. Cuando se desplazan, las moléculas llevan consigo su propia masa, una cierta cantidad de energía y de cantidad de movimiento.

La primera ley de Fick describe el transporte de materia mediante el flux de masa, que es proporcional al gradiente de concentración de una especie A en un sistema dado. Matemáticamente esto es expresado así:

$$\underline{J}_A = -D_{AB} \nabla C_A$$

donde \underline{J}_A es el flux de la sustancia A, o flujo por unidad de área. D_{AB} es el coeficiente de difusión: una medida de la *facilidad* con la que una especie A se difunde en B.

Según la primera ley de Fick, la masa se mueve en la dirección en que decrece la concentración de la especie A. Sea el flux \underline{N}_A la suma de la contribución difusiva y convectiva al movimiento de A:

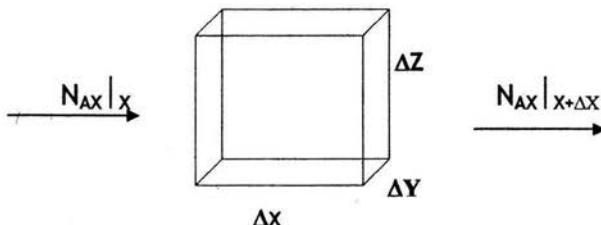
$$\underline{N}_A = -D_{AB} \nabla C_A + x_A (\underline{N}_A + \underline{N}_B) = -D_{AB} \nabla C_A + C_A \underline{v} \quad (2-0)$$

x_A es la fracción masa de A, y \underline{v} es la velocidad media molar, definida como

$$\underline{v} = \frac{C_A \underline{v}_A + C_B \underline{v}_B}{C_A + C_B}$$

Balance molar en coordenadas rectangulares para la transferencia de masa

Considérese una sustancia A que, en su camino, entra y sale de una sección cúbica:



donde N_{AX} es el componente en la dirección X del flux de masa de la especie A. La ecuación general de balance dice que *Entradas + Generación = Salidas + Acumulación*. Hágase un despeje:

$$\text{Salidas} - \text{Entradas} + \text{Acumulación} - \text{Generación} = 0$$

$$N_{AX}|_{X+\Delta X} \Delta y \Delta z - N_{AX}|_X \Delta y \Delta z + \frac{\Delta C_A}{\Delta t} \Delta x \Delta y \Delta z - R_A \Delta x \Delta y \Delta z = 0$$

donde R_A es la velocidad de generación de A: $R_A [=] \frac{\text{concentración}}{\text{tiempo}}$

Divídase la ecuación anterior entre el volumen de la sección cúbica:

$$\frac{N_{AX}|_{X+\Delta X} - N_{AX}|_X}{\Delta x} + \frac{\Delta C_A}{\Delta t} - R_A = 0$$

y hágase disminuir las diferencias finitas lo más cercanamente posible al cero:

$$\frac{\partial N_{AX}}{\partial x} + \frac{\partial C_A}{\partial t} - R_A = 0$$

La ecuación anterior puede ser generalizada si se supone la existencia, no sólo de un flux en la dirección X, sino también en las dos direcciones restantes del espacio \mathcal{R}^3 .

$$\nabla \cdot \underline{N}_A + \frac{\partial C_A}{\partial t} - R_A = 0$$

Ahora, se sustituye \underline{N}_A por su definición (2-0)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{AB} \nabla C_A + C_A \underline{v}) - R_A = 0$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C_A \underline{v}) - \nabla \cdot (D_{AB} \nabla C_A) - R_A = 0$$

y se supone en el sistema considerado que D_{AB} es constante⁶:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C_A \underline{v}) = D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A$$

Los casos estudiados en esta tesis serán de difusión en sólidos y como consecuencia de su estado de agregación: $\nabla \cdot \underline{v} = 0$. Por esta razón, al escribir la ecuación anterior en sus componentes, se produce esta versión extendida:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A$$

El término de reacción química y la velocidad media son nulos en los problemas de difusión a considerar. Una vez descartados los términos, uno obtiene una ecuación conocida como la segunda ley de Fick,

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A$$

que es la ecuación diferencial principal en esta tesis.

2.2 ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES

Las ecuaciones diferenciales parciales son aquellas que contienen una o más derivadas parciales². Ellas deben, por lo tanto, involucrar por los menos dos variables independientes. El orden de la ecuación diferencial parcial es el de la derivada de mayor orden en la ecuación. Este tipo de ecuaciones surgen en conexión con problemas geométricos o problemas físicos. Entre los métodos más utilizados para resolverlas son la separación de variables, la transformación de Laplace y la combinación de variables. Sólo los dos primeros métodos son tratados en el desarrollo de esta tesis, por lo que para hacer de esta tesis un

⁶ Esta suposición continuará por el resto de esta tesis.

trabajo más completo, a continuación se muestra una aplicación del método de combinación de variables.

2.2.1 Combinación de variables

El éxito del método de combinación de variables depende de la selección de una transformación de similitud que se pueda usar para reducir la ecuación diferencial a una de tipo ordinario, con la reducción apropiada en el número de condiciones limitantes⁵. La transformación de similitud que se va a usar aquí se puede encontrar por un análisis dimensional de las variables independientes de la ecuación diferencial parcial. Este método se ha usado con éxito en la solución de problemas de régimen no permanente cuando la dimensión espacial se extiende hasta el infinito.

Como ejemplo, se considerará un sistema donde aparece una ecuación diferencial parcial, cuyas condiciones limitantes permiten el uso de esta técnica. Este sistema es una columna de pared húmeda diseñada para absorber una especie A desde un gas inerte hacia un líquido B. Éste fluye laminarmente en una película de espesor pequeño en comparación con el radio de la columna. La sustancia A no es reactiva en el líquido B. Analícese una sección tan pequeña de la película con ancho ε , tal que la curvatura de la columna sea despreciable y se puedan utilizar coordenadas rectangulares para describir el problema, tal como se muestra en la figura 0.

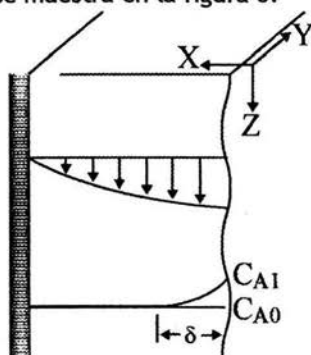


Figura 0
Difusión en una película descendente

Esta columna ya está trabajando a régimen permanente, por lo que el perfil de velocidades en la dirección Z está bien definido y no cambia. Cuando la especie A se transfiere al líquido, ésta avanza hacia el fondo de la película (dirección X). También, la masa de A transferida desde el gas a cierta altura de la columna, se desplazará hacia abajo (dirección Z) con el resto de la película. Con esto en mente, se puede proponer un balance molar sobre un pequeño elemento de la película:

$$\varepsilon \Delta Z \underline{N}_{AX}|_X - \varepsilon \Delta Z \underline{N}_{AX}|_{X+\Delta X} + \varepsilon \Delta X \underline{N}_{AZ}|_Z - \varepsilon \Delta X \underline{N}_{AZ}|_{Z+\Delta Z} = 0$$

ε es el ancho de la película en la dirección Y. Divídase entre $\varepsilon \Delta X \Delta Z$ y hágase disminuir las diferencias finitas ΔX y ΔZ lo más posible. De esta manera obtenemos la ecuación diferencial que describe el sistema propuesto:

$$\frac{\partial N_{AX}}{\partial X} + \frac{\partial N_{AZ}}{\partial Z} = 0 \quad (2-1)$$

Tómese ahora una vista más cercana a los dos componentes de N_A mencionados en la ecuación anterior. En la dirección X se tiene

$$N_{AX} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial X} + C_A v_X$$

difusión + convección

donde v_X es la velocidad media en la dirección X. Se sabe que el líquido B desciende laminarmente por la torre, así es que no se esperan corrientes que transporten a la especie A en la dirección X por convección. Sí, la especie A se mueve en esta dirección sólo gracias a la difusión:

$$N_{AX} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial X} \quad (2-2)$$

El razonamiento anterior implica que en la dirección Z la contribución difusiva a la transferencia de masa en comparación con la convectiva será despreciable. Por tanto

$$N_{AZ} = C_A v_Z \quad (2-3)$$

donde v_Z es la velocidad media en la dirección Z. Nótese que al tomar una velocidades media, estamos suponiendo que la distribución de velocidades en la dirección Z no es parabólica, sino uniforme. Esto simplificará la resolución del problema.

En la torre, la especie A logra desplazarse una pequeña distancia δ en la dirección X antes de ser arrastrada. Por esta razón, en nuestro análisis la velocidad de la superficie (v_{Zmax}) es más representativa que la media.

Actualícese ahora (2-1) al sustituir las expresiones modificadas de los componentes del flux N_A . El lector recordará que en este trabajo de tesis el coeficiente de difusión se supondrá constante.

$$D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} = v_{Zmax} \frac{\partial C_A}{\partial Z}$$

o bien

$$D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} = \frac{\partial C_A}{\partial (Z / v_{Zmax})} \quad (2-4)$$

Físicamente, si Z es igual al largo de la columna, Z / v_{Zmax} es el tiempo que pasa el líquido en la columna; es decir, el tiempo de residencia. Nótese entonces la similitud de la ecuación anterior con la segunda ley de Fick.

Para resolver la ecuación diferencial anterior, se necesita especificar tres condiciones limitantes. La superficie de la película ($X = 0$) está en contacto directo con el gas. Por lo tanto, allí debe encontrarse la concentración máxima

de la especie C_{A1} . La mínima concentración C_{A0} se halla en la alimentación ($Z = 0$); pero también se halla en el fondo de la película donde el efecto difusivo no logra transportar a la especie A. Luego podría decirse que la concentración de A es mínima cuando X tiende a infinito. De esta manera, hemos hallado las condiciones limitantes:

$$CL_1: C_A = C_{A0} \text{ a } Z = 0 \text{ para toda } X$$

$$CL_2: C_A = C_{A1} \text{ a } X = 0 \text{ para toda } Z$$

$$CL_3: C_A = C_{A0} \text{ a } X = \infty \text{ para toda } Z$$

Trabajar con una concentración adimensional probará ser útil en la solución de la ecuación. Sea entonces:

$$f = \frac{C_A - C_{A0}}{C_{A1} - C_{A0}} \quad (2-5)$$

De esta forma, $f = 0$ si $C_A = C_{A0}$ (la menor concentración) y $f = 1$ si $C_A = C_{A1}$ (la mayor concentración -la interfacial-). Al hacer el cambio de variable, la ecuación (2-4) se convierte en la (2-6):

$$D_{AB} \frac{\partial^2 f}{\partial X^2} = \frac{\partial f}{\partial (Z/v_{Zm\acute{a}x})} \quad (2-6)$$

cuyas condiciones limitantes ahora son

$$CL_1: f = 0 \text{ a } Z = 0$$

$$CL_2: f = 1 \text{ a } X = 0$$

$$CL_3: f = 0 \text{ a } X = \infty$$

Nótese que gracias al cambio de variable, las condiciones limitantes uno y tres son ahora homogéneas, es decir, la concentración adimensional es igual a cero.

Utilícese ahora el método de combinación de variables. El primer paso es hallar una variable de similitud. Conviene en este caso usar la función η que depende de las dos variables independientes X y Z :

$$\eta(X, Z/v_{Zm\acute{a}x}) = \frac{X}{\sqrt{4D_{AB}Z/v_{Zm\acute{a}x}}} \left[= \right] \frac{L}{\sqrt{\frac{L^2 LT}{LT}}} = \text{adimensional}$$

donde L = longitud y T = tiempo. El siguiente paso consiste en hacer la transformación de similitud; es decir, hacer el cambio de variable y obtener una ecuación cuya única variable independiente sea η . Así se habrá simplificado la ecuación diferencial parcial al hacerla ordinaria. Al aplicar la regla de la cadena, se usan las siguientes funciones: $f = f(\eta) = f(x, z)$ y $\eta = \eta(x, z)$

$$\frac{\partial f}{\partial X} = \frac{df}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial X}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right) = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{df}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial X} \right) = \frac{\partial \eta}{\partial X} \frac{d}{d\eta} \left(\frac{df}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial X} \right) = \frac{d^2 f}{d\eta^2} \left(\frac{\partial \eta}{\partial X} \right)^2 \quad (2-7)$$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

de la especie C_{A1} . La mínima concentración C_{A0} se halla en la alimentación ($Z = 0$); pero también se halla en el fondo de la película donde el efecto difusivo no logra transportar a la especie A. Luego podría decirse que la concentración de A es mínima cuando X tiende a infinito. De esta manera, hemos hallado las condiciones limitantes:

$$CL_1: C_A = C_{A0} \text{ a } Z = 0 \text{ para toda } X$$

$$CL_2: C_A = C_{A1} \text{ a } X = 0 \text{ para toda } Z$$

$$CL_3: C_A = C_{A0} \text{ a } X = \infty \text{ para toda } Z$$

Trabajar con una concentración adimensional probará ser útil en la solución de la ecuación. Sea entonces:

$$f = \frac{C_A - C_{A0}}{C_{A1} - C_{A0}} \quad (2-5)$$

De esta forma, $f = 0$ si $C_A = C_{A0}$ (la menor concentración) y $f = 1$ si $C_A = C_{A1}$ (la mayor concentración -la interfacial-). Al hacer el cambio de variable, la ecuación (2-4) se convierte en la (2-6):

$$D_{AB} \frac{\partial^2 f}{\partial X^2} = \frac{\partial f}{\partial (Z/v_{Zmax})} \quad (2-6)$$

cuyas condiciones limitantes ahora son

$$CL_1: f = 0 \text{ a } Z = 0$$

$$CL_2: f = 1 \text{ a } X = 0$$

$$CL_3: f = 0 \text{ a } X = \infty$$

Nótese que gracias al cambio de variable, las condiciones limitantes uno y tres son ahora homogéneas, es decir, la concentración adimensional es igual a cero.

Utilícese ahora el método de combinación de variables. El primer paso es hallar una variable de similitud. Conviene en este caso usar la función η que depende de las dos variables independientes X y Z :

$$\eta(X, Z/v_{Zmax}) = \frac{X}{\sqrt{4D_{AB}Z/v_{Zmax}}} [=] \frac{L}{\sqrt{\frac{L^2 LT}{LT}}} = \text{adimensional}$$

donde L = longitud y T = tiempo. El siguiente paso consiste en hacer la transformación de similitud; es decir, hacer el cambio de variable y obtener una ecuación cuya única variable independiente sea η . Así se habrá simplificado la ecuación diferencial parcial al hacerla ordinaria. Al aplicar la regla de la cadena, se usan las siguientes funciones: $f = f(\eta) = f(x, z)$ y $\eta = \eta(x, z)$

$$\frac{\partial f}{\partial X} = \frac{df}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial X}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right) = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{df}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial X} \right) = \frac{\partial \eta}{\partial X} \frac{d}{d\eta} \left(\frac{df}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial X} \right) = \frac{d^2 f}{d\eta^2} \left(\frac{\partial \eta}{\partial X} \right)^2 \quad (2-7)$$

Úsese la definición de η y dérivesela con respecto a X manteniendo constante a $Z/v_{Zmáx}$. Al incorporar este resultado en la ecuación (2-7), se tiene

$$\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} = \frac{d^2 f}{d\eta^2} (4D_{AB} Z / v_{Zmáx})^{-1} \quad (2-8)$$

Al usar de nuevo la regla de la cadena,

$$\frac{\partial f}{\partial (Z/v_{Zmáx})} = \frac{df}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial (Z/v_{Zmáx})} \quad (2-9)$$

Al regresar a la definición de η , derivarla parcialmente con respecto a $Z/v_{Zmáx}$ manteniendo constante a X , la ecuación (2-9) se modifica:

$$\frac{\partial f}{\partial (Z/v_{Zmáx})} = \frac{df}{d\eta} \left[-2D_{AB} X (4D_{AB} Z / v_{Zmáx})^{-\frac{3}{2}} \right] \quad (2-10)$$

Sustitúyanse los resultados de las ecuaciones desarrolladas (2-8) y (2-10) en la ecuación (2-6):

$$D_{AB} \frac{d^2 f}{d\eta^2} (4D_{AB} Z / v_{Zmáx})^{-1} = \frac{df}{d\eta} \left[-2D_{AB} X (4D_{AB} Z / v_{Zmáx})^{-\frac{3}{2}} \right]$$

Al multiplicar ambos lados de la ecuación por $4Z/v_{Zmáx}$ e igualarla a cero,

$$\frac{d^2 f}{d\eta^2} + \frac{df}{d\eta} \left[8D_{AB} (4D_{AB} Z / v_{Zmáx})^{-\frac{3}{2}} \right] = 0$$

y reducir los términos dentro del corchete, resulta:

$$\frac{d^2 f}{d\eta^2} + \frac{df}{d\eta} \left(\frac{X}{\sqrt{D_{AB} Z / v_{Zmáx}}} \right) = 0$$

Aplicáse la definición de la variable de similitud η para arreglar la ecuación anterior:

$$\frac{d^2 f}{d\eta^2} + 2\eta \frac{df}{d\eta} = 0 \quad (2-11)$$

Transfórmense las condiciones limitantes usando la variable de similitud:

$$CL_1: f=1 \quad \text{a} \quad \eta=0$$

$$CL_2: f=0 \quad \text{a} \quad \eta=\infty$$

Nótese que, gracias a la combinación de variables, sólo quedan dos condiciones limitantes independientes. Para resolver la ecuación (2-11), se utilizará el método de reducción de orden de una ecuación diferencial. Por tanto, sea $\psi = df/d\eta$:

$$\frac{d\psi}{d\eta} + 2\eta\psi = 0$$

$$\frac{d\psi}{\psi} + 2\eta d\eta = 0$$

Se integra indefinidamente: $\ln \psi = -\eta^2 + \ln K_1$

$$\psi = K_1 e^{-\eta^2}$$

Regrésese $d f / d \eta$ a ψ y arreglése para integrar

$$\int df = K_1 \int_0^{\eta} e^{-w^2} dw$$

$$f = K_1 \int_0^{\eta} e^{-w^2} dw + K_2$$

Se aplica la primera condición limitante,

$$1 = K_1 \int_0^0 e^{-w^2} dw + K_2$$

$$K_2 = 1$$

después la segunda condición limitante:

$$0 = K_1 \int_0^{\infty} e^{-w^2} dw + 1$$

$$K_1 = -\frac{1}{\int_0^{\infty} e^{-w^2} dw} = \frac{-2}{\sqrt{\pi}}^{\#}$$

Por tanto, la solución a la ecuación (2-11) se puede escribir así:

$$f = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-w^2} dw$$

o bien
$$f = \frac{C_A - C_{A0}}{C_{A1} - C_{A0}} = \text{erfc}(\eta) = \text{erfc}\left(\frac{X}{\sqrt{4D_{AB}Z/v_{Z\text{máx}}}}\right)$$

donde la función error complementaria (erfc) se define como

$$\text{erfc}(\eta) = 1 - \text{erf}(\eta) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta$$

La función error complementaria aparece con frecuencia en problemas de difusión de régimen no permanente. La integral definida se puede evaluar al expandirse la exponencial en series de Taylor alrededor de cero e integrarse término a término. De esta forma, la función error puede expresarse también como⁴:

$$\text{erf}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\eta^{2n+1}}{n!(2n+1)}$$

[#] Consultar la sección 6.1.1. Allí se halla la demostración de la siguiente igualdad $\int_0^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$

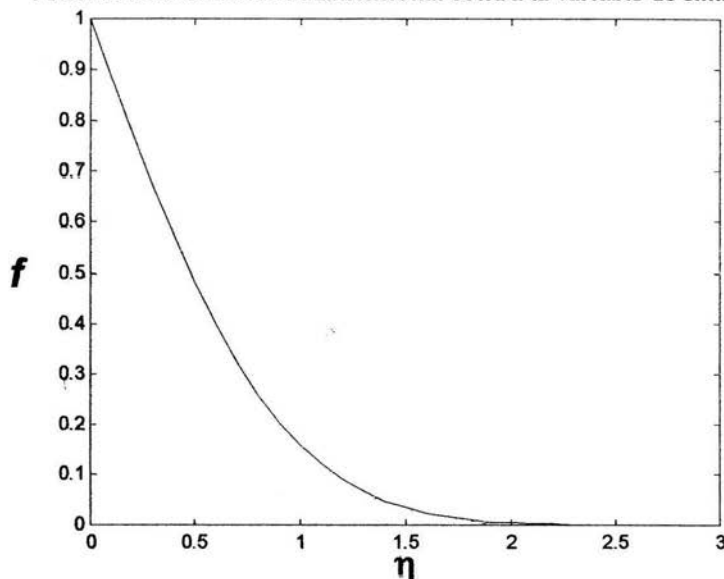
En la tabla 1 se presenta una lista de valores de f en función de η , la variable que incluye el efecto combinado de X y Z . Después se presenta en la gráfica 1 el perfil de la concentración adimensional contra la variable de similitud.

Tabla 1

η	f	η	f	η	f
0.00	1.0000	0.40	0.5716	1.30	0.0660
0.01	0.9887	0.50	0.4795	1.40	0.0477
0.02	0.9774	0.60	0.3961	1.50	0.0339
0.04	0.9549	0.70	0.3222	1.60	0.0237
0.06	0.9324	0.80	0.2579	1.80	0.0109
0.08	0.9099	0.90	0.2031	2.00	0.0047
0.10	0.8875	1.00	0.1573	2.20	0.0019
0.20	0.7773	1.10	0.1198	2.50	0.0004
0.30	0.6714	1.20	0.0897	∞	0.0000

Gráfica 1

Perfil de concentración adimensional contra la variable de similitud



A partir de la definición de la variable de similitud, uno nota que η es directamente proporcional con X e inversamente proporcional con Z ; es decir que cuando η aumenta, también lo hace X , pero Z disminuye. Así, a partir de esta gráfica, se aprecia que f disminuye cuando η aumenta su valor. Dicho en otras palabras, la concentración de A disminuye cuando se avanza en la profundidad de la película (X aumenta); pero también cuando uno toma una

muestra del líquido con una ubicación cada vez más cercana a la alimentación ($Z = 0$).

2.3 FUNCIONES Y VALORES CARACTERÍSTICOS⁶

En muchos casos de problemas con condiciones limitantes, las soluciones de una ecuación diferencial de segundo orden

$$y = C_1 U_1(x) + C_2 U_2(x)$$

dependen de un parámetro λ que puede tomar varios valores constantes para un sistema particular. Para cada valor de λ , se obtiene una solución que involucra a un factor multiplicativo. Los problemas de este tipo se conocen como problemas de valor característico, y los valores de λ para los que existen soluciones no triviales se obtienen por una *función característica* del problema.

Es importante señalar que existen otros términos ampliamente usados para describir a un valor característico: valor propio y eigenvalor. Lo mismo vale para el término función característica.

2.4 RELACIÓN DE ORTOGONALIDAD

El lector recordará que dos vectores \underline{f} y \underline{g} con componentes f_k y g_k ($k = 1, 2, 3$) son ortogonales si y sólo si

$$\underline{f} \cdot \underline{g} = \sum_{k=1}^3 f_k g_k = 0$$

donde \underline{f} y \underline{g} viven en un espacio lineal (o vectorial) con un producto punto definido¹⁷.

Esta noción puede ser aplicada a un espacio n -dimensional al extender la suma de arriba sobre n en vez de 3 términos. Es posible concebir una función $f(x)$ como un vector con número infinito de componentes que correspondan a los puntos de un segmento lineal $[a, b]$. Tal noción conduce a la terminología usada en la siguiente definición:

Si las funciones $f(x)$ y $g(x)$ son ortogonales en el intervalo $a \leq x \leq b$, entonces

$$f(x) \cdot g(x) = \langle f, g \rangle = \int_a^b f(x)g(x)dx = 0$$

2.5 ECUACIÓN DE BESSEL

La ecuación de Bessel tiene la forma

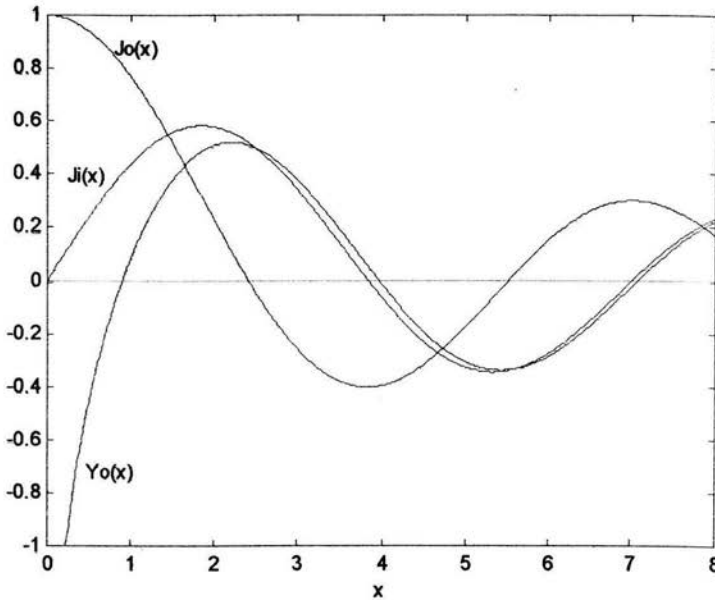
$$x^2 y'' + xy' + (x^2 - k^2)y = 0$$

Su solución se compone de la suma de dos series infinitas

$$y = J_k(x) + Y_k(x)$$

conocidas como las soluciones de primera y segunda clase respectivamente, cuyo orden depende del valor de k .

En esta tesis serán resueltas un par de ecuaciones de Bessel de orden cero ($k = 0$) que aparecen en los problemas de difusión de sólidos cilíndricos. A continuación se encuentran graficadas J_0, J_1 , y Y_0 . Más abajo se presentan sus definiciones correspondientes.



donde⁹

$$J_0(x) = -\frac{1}{1!^2} \left(\frac{x}{2}\right)^2 + \frac{1}{2!^2} \left(\frac{x}{2}\right)^4 - \frac{1}{3!^2} \left(\frac{x}{2}\right)^6 + \dots$$

$$J_1(x) = \frac{x}{2} - \frac{1}{2!} \left(\frac{x}{2}\right)^3 + \frac{1}{2! \cdot 3!} \left(\frac{x}{2}\right)^5 + \dots$$

$$Y_0(x) = \frac{2}{\pi} [\ln(0.5x + \gamma)] J_0(x) - \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} (0.5x)^{2n+2}}{[(n+1)!]^2} \varphi(n+1)$$

y se usan

$$\gamma = \lim_{m \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{m} - \ln(m) \right) = 0.5772$$

$$\varphi(m+1) = 1 + \frac{1}{2} + \dots + \frac{1}{m+1}$$

En las secciones 3.1.2 y 3.2.2 se utilizarán las raíces de $J_0(x)$; la tabla 2 presenta las primeras veintitrés. El lector puede verificar las primeras dos raíces con la ayuda de la gráfica anterior.

Tabla 2
Raíces de $J_0(x)$

<i>No. de Raíz</i>	<i>X</i>	<i>No. de Raíz</i>	<i>X</i>
1	2.40483	13	40.05531
2	5.52008	14	43.19690
3	8.65373	15	46.33849
4	11.79153	16	49.48008
5	14.93092	17	52.62177
6	18.07106	18	55.76327
7	21.21164	19	58.90486
8	24.35247	20	62.04645
9	27.49348	21	65.18805
10	30.63053	22	68.32964
11	33.77212	23	71.47123
12	36.91371		

3. DESARROLLO

3.1 METODO DE SEPARACIÓN DE VARIABLES (CAPTACIÓN)

El método de separación de variables se puede usar para resolver una amplia variedad de ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden lineales homogéneas y no homogéneas (siempre que exista algún cambio de variable que finalmente logre convertirlas a homogéneas) encontradas en la transferencia de masa difusional⁵. La clase general de ecuaciones que se resuelven por este método se puede representar por:

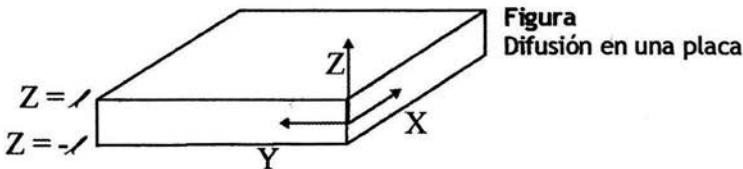
$$a_1(\zeta) \frac{\partial^2 C_A}{\partial \zeta^2} + a_2(\zeta) \frac{\partial C_A}{\partial \zeta} + a_3(\zeta) C_A + b_1(\gamma) \frac{\partial^2 C_A}{\partial \gamma^2} + b_2(\gamma) \frac{\partial C_A}{\partial \gamma} + b_3(\gamma) C_A = 0$$

donde las variables independientes ζ y γ pueden representar el tiempo y la coordenada espacial. Los problemas de régimen no permanente por lo común se pueden resolver por separación de variables, si la ecuación diferencial y todas excepto una de las condiciones limitantes son homogéneas.

En esta sección, se considerarán tres problemas de captación de un agente químico para demostrar la técnica de separación de variables en geometrías distintas.

3.1.1 La placa o el disco

El sólido en forma de placa que se observa en la figura de abajo se sumergirá en un líquido con una concentración arbitraria C_{A1} de cierta especie A. El sólido no tiene absorbido en su cuerpo poroso nada de soluto A ($C_{A0} = 0$). La superficie de la placa que se extiende a lo largo del plano XY es mucho más que grande que la superficie de los bordes (planos YZ y XZ), luego es razonable suponer que el soluto A no será absorbido apreciablemente a través de ellos. El líquido en el que se sumerge nuestro sólido es tan vasto, que a pesar de que la placa absorberá un poco de A, la concentración de esta especie no variará significativamente. Esto implica que la concentración de A en la superficie de la placa permanecerá constante.



El flux de masa tendrá consecuentemente sólo un componente, a saber N_{AZ} ; es decir que la transferencia de masa se llevará a cabo en la dirección Z. De esta manera, las condiciones expuestas permiten escribir la ecuación de difusión como la segunda ley de Fick en coordenadas rectangulares:

$$D \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (3-1)$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie química a través del cuerpo, el cual se supone constante tal como se mencionó en la sección 2.1

Un poco de reflexión acerca del problema, lleva a uno a percibir que el perfil de concentración a lo largo del eje Z en la placa tiene un eje de simetría en $Z = 0$, ya que el soluto entra a la placa por las dos caras. En este punto, la concentración siempre será mínima. Se aprovechará esta condición simétrica del problema, al suponer que si se halla el perfil de la placa de $Z = 0$ a $Z = \ell$, entonces el problema estará resuelto.

Sean entonces las condiciones limitantes e inicial

$$\begin{aligned} \text{CL}_1: \quad & \frac{\partial C_A}{\partial Z} = 0 & \text{a } Z = 0 & \quad \forall t \\ \text{CL}_2: \quad & C_A = C_{A1} & \text{a } Z = \ell & \quad \forall t \\ \text{CI:} \quad & C_A = C_{A0} = 0 & \text{a } t = 0 & \quad \forall Z \end{aligned}$$

Conviene definir una expresión de concentración adimensional para facilitar la resolución de la ecuación (3-1):

$$\theta = \frac{C_{A1} - C_A}{C_{A1} - C_{A0}}$$

Aquí, $\theta = 0$ representa la mayor concentración y $\theta = 1$ la menor concentración. Con este cambio de variable, la ecuación (3-1) ahora toma la siguiente forma,

$$D \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3-2)$$

y las condiciones limitantes e inicial son:

$$\begin{aligned} \text{CL}_1: \quad & \frac{\partial \theta}{\partial Z} = 0 & \text{a } Z = 0 & \quad \forall t \\ \text{CL}_2: \quad & \theta = 0 & \text{a } Z = \ell & \quad \forall t \\ \text{CI:} \quad & \theta = 1 & \text{a } t = 0 & \quad \forall Z \end{aligned} \quad (3-4)$$

La ecuación (3-2) es homogénea y todas excepto una de las condiciones anteriores son homogéneas (iguales a cero), por lo tanto el método de separación de variables se puede usar para encontrar una solución.

Dado que la concentración adimensional $\theta(Z,t)$ es una función del tiempo y la coordenada Z , el método supone una *solución producto* de dos funciones; cada una depende de sólo una variable, el tiempo y la posición en Z respectivamente.

$$\theta(Z,t) = \zeta(Z)\tau(t) \quad (3-5)$$

Sustitúyase la solución propuesta (3-5) en la ecuación (3-2). Se necesitan las derivadas de las funciones:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \zeta \frac{d\tau}{dt}$$

* Es importante destacar que esta ecuación también describe la captación de un soluto A por un disco poroso (cilindro con longitud pequeña).

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} = \tau \frac{d^2 \zeta}{dZ^2}$$

La sustitución produce una nueva forma para la ecuación:

$$\tau \frac{d^2 \zeta}{dZ^2} = \frac{\zeta}{D} \frac{d\tau}{dt} \quad (3-6)$$

Manipúlese la ecuación para que cada lado de ella contenga exclusivamente una función con su variable independiente.

$$\frac{1}{\zeta} \frac{d^2 \zeta}{dZ^2} = \frac{1}{\tau D} \frac{d\tau}{dt}$$

La expresión anterior dice que dos funciones que dependen de variables distintas son iguales. Este sorprendente argumento puede sólo ser cierto si ambos lados de la ecuación son iguales a una constante⁶,

$$\frac{1}{\zeta} \frac{d^2 \zeta}{dZ^2} = \frac{1}{\tau D} \frac{d\tau}{dt} = a$$

llamada constante de separación. Ahora sólo se necesita resolver las dos ecuaciones diferenciales *ordinarias* para conocer la forma de las dos funciones de concentración.

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \zeta}{dZ^2} &= a\zeta \\ \frac{d\tau}{dt} &= aD\tau \end{aligned} \quad (3-7)$$

El problema ahora es especificar a la constante a . ¿Existe? Entonces, ¿qué signo tiene? Sígase con la resolución del problema para hallar la respuesta. τ tiene la siguiente forma:

$$\tau = K \exp(aDt)$$

Esta expresión describe el comportamiento de la concentración de A en la placa mientras pasa el tiempo. ¿Es a igual a cero? Si este fuera el caso, la concentración de A respecto al tiempo sería la constante K; es decir que no habría variación con el tiempo. Se rechaza esta posibilidad porque no corresponde a la realidad física del problema. Ahora que se sabe que la constante de separación no es cero, uno necesita saber su signo. Si la constante fuese positiva, el término exponencial se dispararía. Esto no es posible porque el fenómeno de absorción o captación está acotado; es decir, la placa puede tomar como mínimo el valor de concentración inicial y como máximo la concentración de A en el líquido. La última opción dicta que la constante es negativa; esto implica que cuando el tiempo avanza, el término exponencial decrece lentamente y tiende a cero. Esta posibilidad comulga con la condición física de saturación del soluto A y por lo tanto, se acepta. De esta manera es acertado reemplazar a a por $-\lambda^2$, ya que al considerar el negativo de un número real al

⁶ En la sección 6.1.2 del apéndice aparece el argumento matemático que valida esta aseveración.

cuadrado, se garantiza que será negativo. Incorpórese, entonces, la forma de la constante a las ecuaciones ordinarias anteriores,

$$\frac{d^2 \zeta}{dZ^2} + \lambda^2 \zeta = 0$$

$$\frac{d\tau}{dt} = -\lambda^2 D\tau$$

y hállese su solución:

$$\zeta = K_1 \exp(i\lambda Z) + K_2 \exp(-i\lambda Z)$$

$$\tau = K_3 \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (3-8)$$

Finalmente se conoce la forma de las dos funciones concentración, cuyo producto fue propuesto como solución. Es tiempo de regresar a la ecuación (3-5) y seguir el proceso de resolución:

$$\theta(Z, t) = [K_1 \exp(i\lambda Z) + K_2 \exp(-i\lambda Z)] K_3 \exp(-\lambda^2 Dt)$$

o bien
$$\theta(Z, t) = [A \exp(i\lambda Z) + B \exp(-i\lambda Z)] \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (3-9)$$

En seguida se obtendrá el valor de las constantes A y B con ayuda de las condiciones limitantes e inicial. Sustitúyase la condición limitante 1 (3-3)

$$CL_1: \frac{\partial \theta}{\partial Z} = (Ai\lambda \exp(i\lambda Z) - Bi\lambda \exp(-i\lambda Z)) \exp(-\lambda^2 Dt) = 0 \quad \text{a } Z = 0 \quad \forall t$$

Arriba se observa el producto de dos funciones que igualan a cero. La función de la derecha no puede ser igual a cero para todo t, porque se arriba a la solución trivial de la ecuación diferencial; a saber, el caso donde la concentración es igual a cero en la placa para todo t. Se concluye que la primera función evaluada en $Z = 0$ debe ser igual a cero:

$$Ai\lambda \exp(0) - Bi\lambda \exp(0) = 0$$

$$A = B$$

Al actualizar la ecuación (3-9),

$$\theta(Z, t) = A[\exp(i\lambda Z) + \exp(-i\lambda Z)] \exp(-\lambda^2 Dt)$$

uno observa que se puede simplificar el término entre corchetes mediante la siguiente función:

$$2 \cos(\lambda Z) = \exp(i\lambda Z) + \exp(-i\lambda Z)$$

Así se tiene:

$$\theta(Z, t) = A(\cos \lambda Z) \exp(-\lambda^2 Dt)$$

El número dos es absorbido por la constante. Aplíquese ahora la CL₂:

$$A \cos \lambda \ell = 0$$

Si se desea hallar una solución no trivial para la ecuación diferencial, entonces $A \neq 0$.

$$\cos \lambda \ell = 0$$

Con base en la característica periódica de la función coseno, se puede hallar la solución de la anterior ecuación trigonométrica²¹.

²¹Recordar la sección 2.4 acerca de los valores característicos.

$$\lambda \ell = \frac{(2n+1)\pi}{2}$$

o bien

$$\lambda = \frac{(2n+1)\pi}{2\ell}$$

El lector entonces se preguntará por qué una constante tiene tantos valores como raíces tiene la función coseno. Al respuesta es que $\cos \lambda \ell = 0$ es realmente una función propia del problema y cada raíz es un valor característico. Por esta razón, λ no es una constante, sino un conjunto de constantes: una por cada valor de n . Cada valor de λ genera una solución distinta de la ecuación diferencial, y es por esto que todos los valores característicos deben de ser tomados en cuenta para hallar la solución de la ecuación diferencial, que ahora toma la forma de la suma con tantos sumandos como valores característicos existen para la eigenfunción:

$$\theta(Z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \left[\cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \right] \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4\ell^2} \right] \quad (3-10)$$

Se pide al lector notar una analogía interesante al comparar la ecuación anterior con la expansión de un vector en sus componentes:

$$B = B_1 \hat{e}_1 + B_2 \hat{e}_2 + B_3 \hat{e}_3 = \sum_{n=1}^3 B_n \hat{e}_n \quad (\text{donde } \hat{e}_n \text{ es un vector base del espacio } \mathfrak{R}^3)$$

Es decir que la ecuación (3-10) se puede considerar como la expansión del vector $\theta(Z, t)$ en su número infinito de componentes. Sí, de hecho pensar en las funciones como vectores resultará ser parte fundamental en la resolución de ecuaciones diferencial parciales. Y trabajar en un espacio de funciones que cumplan las condiciones de un espacio vectorial será necesario.

De vuelta al problema, se necesita conocer los distintos valores que toma A_n . Para este fin, utilícese la condición inicial, a saber, que a tiempo igual a cero, la concentración de la placa es cero ($\theta = 1$):

$$1 = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \left[\cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \right] = A_0 \cos \frac{\pi Z}{2\ell} + A_1 \cos \frac{3\pi Z}{2\ell} + A_2 \cos \frac{5\pi Z}{2\ell} + \dots \quad (3-11)$$

Es tiempo de recordar el concepto de ortogonalidad[‡] para funciones, ya que la función propia

$$\cos \left(\frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \right)$$

es ortogonal en el intervalo $0 \leq Z \leq +\ell$ (la mitad superior de la placa). En otras palabras, sean el sumando m y el sumando n (donde $m \neq n$), dos términos diferentes de la suma en la ecuación (3-11). El producto punto entre ellos es siempre cero, porque son ortogonales:

[‡] Recordar la sección 2.3, donde se halla una breve explicación de la propiedad de ortogonalidad.

$$\cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \cdot \cos \frac{(2m+1)\pi Z}{2\ell} = \int_0^{+\ell} \left[\cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \cos \frac{(2m+1)\pi Z}{2\ell} \right] dZ = 0$$

Empero es importante resaltar el hecho de que los sumandos deben ser diferentes para ser ortogonales. Si se toma el producto punto entre dos términos iguales de la suma, la integral será distinta de cero.

Para utilizar esta propiedad, se necesita multiplicar (3-11) por un sumando cualquiera de (3-11): $\cos [(2m+1)\pi Z / 2\ell]$ y después integrar en la región de ortogonalidad:

$$\int_0^{+\ell} \cos \frac{(2m+1)\pi Z}{2\ell} dZ = \int_0^{+\ell} \sum_{n=0}^{\infty} A_n \left[\cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \cos \frac{(2m+1)\pi Z}{2\ell} \right] dZ$$

La suma y la integral pueden cambiar de orden¹⁷ porque el producto de funciones coseno es un función continua. A_n sale de la integral por ser un conjunto de constantes:

$$\int_0^{+\ell} \cos \frac{(2m+1)\pi Z}{2\ell} dZ = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \int_0^{+\ell} \left[\cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \cos \frac{(2m+1)\pi Z}{2\ell} \right] dZ$$

A continuación se desarrolla unos cuantos términos del lado derecho de la ecuación anterior:

$$A_0 \int_0^{+\ell} \left[\cos \frac{\pi Z}{2\ell} \cos \frac{(2m+1)\pi Z}{2\ell} \right] dZ + A_1 \int_0^{+\ell} \left[\cos \frac{3\pi Z}{2\ell} \cos \frac{(2m+1)\pi Z}{2\ell} \right] dZ + \\ + A_2 \int_0^{+\ell} \left[\cos \frac{5\pi Z}{2\ell} \cos \frac{(2m+1)\pi Z}{2\ell} \right] dZ + \dots + A_n \int_0^{+\ell} \left[\cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \cos \frac{(2m+1)\pi Z}{2\ell} \right] dZ + \dots$$

Como la función propia es ortogonal en la región de integración, todos los términos serán cero; sólo sobrevive aquel eventual término afortunado cuya $n = m$. De esta manera, ya no se tiene una serie infinita de términos en el lado derecho de la ecuación, sino sólo uno.

$$\int_0^{+\ell} \cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} dZ = A_n \int_0^{+\ell} \left[\cos^2 \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \right] dZ$$

Llévese a cabo la integración para obtener

$$\frac{2\ell}{(2n+1)\pi} \operatorname{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi}{2} \right) = \frac{A_n}{4} \left[\frac{2\ell}{(2n+1)\pi} \right] \left[(2n+1)\pi + \operatorname{sen}(2n+1)\pi \right]$$

y simplifíquese para acabar despejando A_n :

$$A_n = \frac{4 \left\{ \operatorname{sen} \left[\frac{(2n+1)\pi}{2} \right] \right\}}{\pi(2n+1)} = \frac{4 \{ (-1)^n \}}{\pi(2n+1)}$$

De esta forma, la solución general para la ecuación (3-2) se expresa por

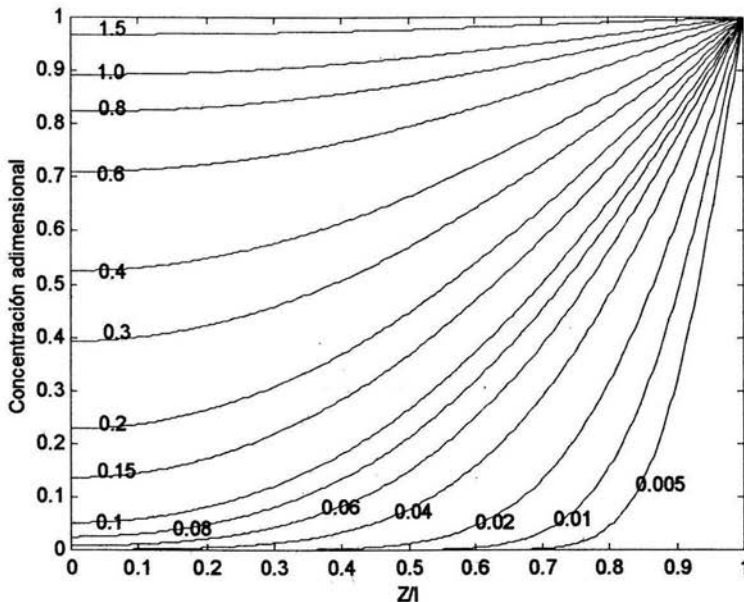
$$\theta(Z,t) = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4\ell^2} \right] \quad (3-12)$$

Sustitúyase la definición de θ y modifíquese la para obtener otra expresión de concentración adimensional, donde uno es igual al mayor valor de la concentración (C_{A1}):

$$\frac{C_A - C_{A0}}{C_{A1} - C_{A0}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4\ell^2} \right] \quad (3-13)$$

Nótese que las expresiones en los argumentos de las funciones coseno y exponencial, son adimensionales. Z/ℓ será referida como la posición adimensional y Dt/ℓ^2 como el tiempo adimensional difusivo o sólo tiempo adimensional.

A continuación, se usan las tres expresiones adimensionales utilizadas hasta ahora, para construir una gráfica que permita visualizar la ecuación (3-13).



Gráfica 2. Perfiles de concentración en una placa. Los números sobre las curvas son para varios valores de Dt/ℓ^2 . La concentración adimensional se define por

$$\frac{C_A - C_{A0}}{C_{A1} - C_{A0}}$$

Es importante tener presente que para la solución de este problema se supuso que la forma de la placa no variaba al pasar el tiempo, que la concentración del líquido no cambia significativamente y que el coeficiente de difusión mantiene constante su valor. Con esto en mente podemos dar una interpretación física de la gráfica 2. La posición adimensional Z/ℓ va de -1 a 1, pero aquí se muestra de 0 a 1; esto quiere decir que se aprovecha la naturaleza simétrica del problema en la placa. Para conocer el perfil de concentración de la otra mitad de la placa, basta imaginarse la reflexión de la gráfica 2 mediante un espejo a lo largo del eje vertical. Cada curva que aparece representa un valor de tiempo adimensional Dt/ℓ^2 . Ya que tanto D como ℓ^2 permanecen constantes, cada línea se puede interpretar como una variación exclusiva de t , una vez que se ha tomado en cuenta el efecto del tamaño de la placa y su material. Así, a valores pequeños de tiempo, la concentración se mantiene cercana a cero para la mayor parte del espesor de la placa. Se alcanza un valor mínimo a la mitad ($Z/\ell = 0$) y se aprecia que la concentración siempre es C_{A1} en la superficie ($Z/\ell = \pm 1$), tal como lo especifican las condiciones limitantes. Mientras el tiempo avanza, el perfil de concentración a lo largo del espesor de la placa se hace más uniforme y tiende a tomar el valor máximo de concentración; es decir, la placa capta cada vez más y más soluto hasta llegar a el valor de saturación.

Búscase ahora una expresión que dependa sólo del tiempo y que sea capaz de estimar la fracción de soluto captado por la placa en cualquier tiempo. Intuitivamente, el lector puede pensar en el cociente de dos funciones. Para empezar, sea M_t la cantidad de soluto A transferida dentro de la placa porosa en cualquier momento. Esta expresión se determina al integrar $C_A(Z,t)$ sobre $0 \leq Z \leq \ell$ y multiplicar por dos (por la condición de simetría).

$$M_t = 2C_{A1} \int_0^{\ell} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2\ell} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4\ell^2} \right] \right] dZ$$

El resultado de la integral es:

$$M_t = 2C_{A1} \ell - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4\ell^2} \right] \frac{2\ell}{(2n+1)\pi} \operatorname{sen} \frac{(2n+1)\pi}{2}$$

$$M_t = 2C_{A1} \ell \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4\ell^2} \right] \right]$$

Ahora, con la idea de hallar ese cociente de fracciones en mente, se busca el valor de M_t cuando se deja transcurrir el tiempo sin restricción, es decir, la captación máxima:

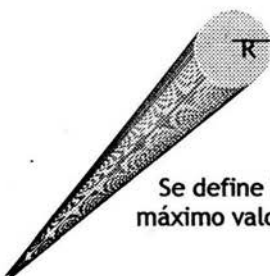
$$M_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} [M_t] = 2C_{A1} \ell$$

La expresión que se busca se expresa por la siguiente razón, cuyo nombre es captación fraccional (una gráfica similar de esta ecuación se muestra en la sección 3.1.3):

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4\ell^2} \right]$$

3.1.2 El Cilindro

En esta sección se estudiará el problema de la difusión en un sólido cilíndrico, que se sumerge de pronto en un líquido cuya concentración de cierta especie A es C_{A1} . Este cilindro tiene una longitud tan grande en comparación con su radio, que se puede decir que absorbe o capta a la especie A solamente a través de su superficie radial y no de sus dos extremos. Entonces el flux de masa tiene un sólo componente y éste aparece en la dirección radial. El coeficiente de difusión se considera constante (suposición de este trabajo) y la concentración inicial del soluto en el cilindro es una C_{A0} , que para este problema se tomará como cero. Como el cilindro está inicialmente vacío, durante el llenado siempre existirá una mínima concentración del soluto A en el centro del cilindro, que es el lugar más alejado desde la superficie. Además supóngase, como en el caso de la placa, que la concentración de su superficie se mantiene constante y que el material del que está hecho el sólido poroso es químicamente inerte para el líquido en el que se sumerge. Luego, las condiciones limitantes para este problema son



$$\begin{array}{ll} \text{CL}_1: & \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad a \quad r = 0 \quad \forall t \\ \text{CL}_2: & C_A = C_{A1} \quad a \quad r = R \quad \forall t \\ \text{CI:} & C_A = C_{A0} = 0 \quad a \quad t = 0 \quad \forall r \end{array}$$

Se define la concentración adimensional θ , donde cero es el máximo valor.

$$\theta = \frac{C_{A1} - C_A}{C_{A1} - C_{A0}}$$

Las condiciones son ahora

$$\text{CL}_1: \quad \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \quad a \quad r = 0 \quad (3-14)$$

$$\text{CL}_2: \quad \theta = 0 \quad a \quad r = R \quad (3-15)$$

$$\text{CI:} \quad \theta = 1 \quad a \quad t = 0 \quad (3-16)$$

El modelo matemático que describe este problema de difusión es de nuevo la segunda ley de Fick, pero ahora en coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) = 0 \quad (3-17)$$

Ya que todas excepto una de las condiciones son homogéneas y la ecuación diferencial a resolver también lo es, se puede aplicar nuevamente el método de separación de variables. Así, como primer paso, se propone la solución como un producto de funciones de una sola variable,

$$\theta(r, t) = \rho(r)\tau(t) \quad (3-18)$$

que uno puede incorporar fácilmente a la ecuación (3-17)

$$\rho \frac{d\tau}{dt} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \tau \frac{d\rho}{dr} \right) = \frac{D\tau}{r} \left(r \frac{d^2\rho}{dr^2} + \frac{d\rho}{dr} \right)$$

Sepárense las variables en cada lado de la ecuación e iguálase el total a una constante de separación $-\alpha^2$, por las razones expuestas en la sección anterior. Después, uno puede resolver sin dificultad la ecuación diferencial ordinaria de $\tau(t)$:

$$\tau = E \exp(-\alpha^2 Dt)$$

Por otro lado, la ecuación diferencial ordinaria en la dirección radial

$$r^2 \frac{d^2 \rho}{dr^2} + r \frac{d\rho}{dr} + \rho \alpha^2 r^2 = 0$$

resulta ser una ecuación tipo Bessel de orden cero^Ω, cuya solución es

$$\rho(r) = CJo(\alpha r) + BYo(\alpha r)$$

Al aplicar la condición (3-14), la función $Yo(\alpha r)$ se descarta, porque tiende a menos infinito en el centro del cilindro (cuando $r = 0$). Debido al hecho físico de la inexistencia de concentraciones menos infinitas, uno concluye que la constante B debe ser igual a cero. Así, la solución queda reducida a

$$\rho(r) = CJo(\alpha r)$$

La condición (3-15) establece que

$$0 = CJo(\alpha_n R)$$

Si se busca una solución no trivial a la ecuación diferencial, C debe ser distinta de cero. Por lo tanto llegamos a una función propia,

$$Jo(\alpha_n R) = 0$$

cuyos valores característicos (α_n) son las distintas raíces de Jo . El lector recordará que en la sección 2.5, la tabla 2 contiene las primeras veintitrés raíces de la función $Jo(x)$. Como ejemplo, se muestra el primer valor característico:

$$\alpha_1 = \frac{2.40483}{R}$$

Dado que existe un número infinito numerable de valores característicos para la ecuación, y que cada uno genera una solución distinta de la ecuación diferencial, es necesario incluirlos a todos y cada uno para llegar a la solución:

$$\theta(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n Jo(\alpha_n r) \exp(-\alpha_n^2 Dt) \quad (3-19)$$

Al aplicar la última condición (3-16), se tiene

$$1 = \sum_{n=1}^{\infty} C_n Jo(\alpha_n r)$$

El procedimiento para hallar los valores de C_n es análogo al de la sección anterior. Aprovechese la propiedad de ortogonalidad y multiplíquense ambos lados de la ecuación anterior por Jo evaluado en un valor característico arbitrario

^Ω Consultar la sección 2.5 para recordar la solución de este tipo de ecuaciones.

β e intégrese en la región de ortogonalidad ($r \in [0, R]$). El lector recordará que el hecho de que la función $J_0(x)$ es ortogonal significa que

$$J_0(\alpha r) \cdot J_0(\beta r) = \int_0^R J_0(\alpha r) J_0(\beta r) r dr = 0$$

sólo si las dos J_0 están evaluadas en valores característicos diferentes ($\beta \neq \alpha$). Al continuar, se escribe

$$\int_0^R r J_0(\alpha_n r) dr = \int_0^R \sum_{n=1}^{\infty} C_n J_0(\alpha_n r) J_0(\beta_n r) dr \quad (3-20)$$

Gracias a la propiedad de ortogonalidad, la suma infinita del lado derecho de la ecuación anterior se reduce a un solo término: aquel cuya $\alpha = \beta$

$$C_n \int_0^R r J_0^2(\alpha r) dr = \frac{C_n}{2} R^2 J_1^2(R\alpha_n)^{16}$$

donde $J_1(x)$ es la función de Bessel de primera clase y primer orden y α es una raíz cualquiera de $J_0(x)$. La integración del lado izquierdo de la ecuación (3-20) resulta sencilla al utilizar la igualdad

$$\int_0^u w J_0(w) dw = u J_1(u)^{16}$$

$$\int_0^R r J_0(\alpha_n r) dr = \frac{R}{\alpha_n} J_1(\alpha_n R)$$

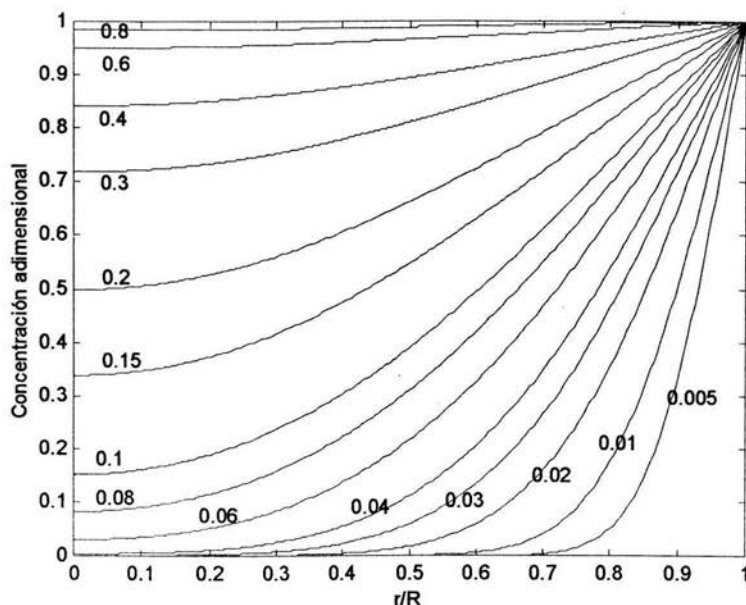
Finalmente se sustituyen los resultados de las integrales en (3-20) para hallar

$$C_n = \frac{2}{R\alpha_n J_1(R\alpha_n)}$$

Luego se sustituye C_n en (3-19) y se aplica la definición de θ

$$1 - \theta = \frac{C_A - C_{A0}}{C_{A1} - C_{A0}} = 1 - \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t) J_0(r\alpha_n)}{\alpha_n J_1(R\alpha_n)}$$

Esta solución se muestra en la gráfica 3. Dado que en este problema, D y R^2 son constantes, la variación de Dt/R^2 también corresponde a una variación exclusiva del tiempo asociado al proceso difusivo. En la gráfica se observa cómo el perfil de concentración en el cilindro, conforme avanza el tiempo, paulatinamente se torna más uniforme y cercano a la concentración máxima. La condición de que la concentración es máxima y constante en la superficie se aprecia en la gráfica, así como el mínimo de concentración en el centro del cilindro ($r/R = 0$) para cualquier tiempo.



Gráfica 3. Perfiles de concentración en un cilindro. Los números sobre las curvas son para varios valores de Dt/R^2 . La concentración adimensional se define por

$$\frac{C_A - C_{A0}}{C_{A1} - C_{A0}}$$

El procedimiento para hallar la captación fraccional en el cilindro es paralelo a aquel en la sección pasada. Se define M_t como la cantidad de sustancia que ha entrado o salido del cilindro en un tiempo t

$$M_t = \int_0^R C_A(r, t) r dr = C_{A1} \int_0^R r - \frac{2}{R} \sum_1^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t) r J_0(r\alpha_n)}{\alpha_n J_1(\alpha_n R)} dr$$

$$M_t = \frac{C_{A1} R^2}{2} - 2C_{A1} \sum_1^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t)}{\alpha_n^2}$$

y M_{∞} la cantidad de A transferida cuando $\lim_{t \rightarrow \infty} M_t$ es

$$M_{\infty} = \frac{C_{A1} R^2}{2}$$

Por lo tanto, la captación fraccional del cilindro es

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{R^2 \alpha_n^2} \exp(-D\alpha_n^2 t)$$

La forma gráfica de esta ecuación se muestra en la siguiente sección.

3.1.3 La Esfera

Ahora es el turno de considerar a un sólido poroso con geometría esférica que se sumerge en un líquido con concentración C_{A1} . La estructura porosa de esta esfera es tal que permite que la difusión promedio de lleve a cabo, para fines prácticos, exclusivamente en la dirección radial. Una vez más se supone que el sólido no sufre cambios al ser sumergido en el líquido que contiene a la especie A, la superficie de la esfera mantiene una concentración superficial constante en todo momento y su concentración inicial (C_{A0}) es cero, porque se encuentra "vacía". De nuevo la segunda ley de Fick describe el problema, la cual en coordenadas esféricas es:

$$D \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = r^2 \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (3-21)$$

$$\text{CL}_1: \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad \text{a } r = 0$$

$$\text{CL}_2: \quad C_A = C_{A1} \quad \text{a } r = R$$

$$\text{CI: } \quad C_A = C_{A0} = 0 \quad \text{a } t = 0$$

Se introduce la variable de concentración como una expresión adimensional dada por la siguiente ecuación,

$$\theta = \frac{C_{A1} - C_A}{C_{A1} - C_{A0}}$$

y se hace el cambio de variable en la ecuación (3-21)

$$D \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) = r^2 \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3-22)$$

con las nuevas condiciones limitantes

$$\text{CL}_1: \quad \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \quad \text{a } r = 0$$

$$\text{CL}_2: \quad \theta = 0 \quad \text{a } r = R$$

$$\text{CI: } \quad \theta = 1 \quad \text{a } t = 0$$

Parecería que el procedimiento para hallar la solución por medio del método de separación de variables sería exactamente igual que en los dos problemas pasados, pero no sucede así. Cuando se propone la solución como un producto de dos funciones con una sola variable y se sustituyen en (3-22), no es posible llegar a una expresión que sea separable y produzca dos ecuaciones diferenciales ordinarias. Sin embargo, sí se puede llegar a una solución: se propone un cambio de variable⁵

$$\psi(r, t) = r\theta(r, t)$$

qué transforma la ecuación (3-22) a la (3-23), es decir, se logra cambiar la expresión de la segunda ley de Fick en coordenadas esféricas a una forma análoga a las ya resueltas en las secciones anteriores, en consecuencia allanando el camino para hallar la solución.

Continúese con el proceso de cambio de variable. θ_r y θ_t son entonces

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \psi$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Al sustituir en la ecuación (3-22), tenemos

$$D \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} - \psi \right) = r^2 \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Por lo que, después de hacer las operaciones algebraicas, la nueva ecuación para la transferencia de masa en la esfera es

$$D \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (3-23)$$

con las condiciones limitantes transformadas

$$CL_1: \psi = 0 \text{ a } r = 0 \quad (3-24)$$

$$CL_2: \psi = 0 \text{ a } r = R \quad (3-25)$$

$$CI: \psi = 0 \text{ a } t = 0 \quad (3-26)$$

Dado que la función auxiliar $\psi(r,t)$ depende tanto del tiempo y como de la coordenada radial, se propondrá una solución compuesta del producto de dos funciones que dependen exclusivamente de la posición y del tiempo:

$$\psi(r,t) = \rho(r)\tau(t)$$

Se busca incorporar esta propuesta a (3-23)

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \rho \frac{d\tau}{dt} \quad \text{y} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \tau \frac{d^2 \rho}{dr^2}$$

y se sustituyen las expresiones resultantes. Se propone una vez más la variable de separación negativa $-\lambda^2$

$$\frac{1}{\rho} \frac{d^2 \rho}{dr^2} = \frac{1}{\tau D} \frac{d\tau}{dt} = -\lambda^2$$

que genera las siguientes dos ecuaciones diferenciales ordinarias

$$\frac{1}{\rho} \frac{d^2 \rho}{dr^2} = -\lambda^2 \quad \text{y} \quad \frac{d\tau}{dt} = -\lambda^2 D \tau$$

cuyas soluciones: $\tau = K_3 \exp(-\lambda^2 Dt)$ y $\rho = K_1 \sin \lambda r + K_2 \cos \lambda r$, se multiplican para obtener la solución de la ecuación (3-23)

$$\psi(r,t) = (K_1 \sin \lambda r + K_2 \cos \lambda r) K_3 \exp(-\lambda^2 Dt)$$

o bien

$$\psi(r,t) = (A \sin \lambda r + B \cos \lambda r) \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (3-27)$$

Los valores de A, B y λ se deben escoger tal que se cumplan las condiciones limitantes uno y dos, así como la condición inicial. Cuando la condición limitante CL_1 (3-24) se aplica a la ecuación (3-27),

$$CL_1: \psi = (A \sin 0 + B \cos 0) \exp(-\lambda^2 Dt) = 0 \quad \text{a } r = 0$$

uno observa que $\sin 0 = 0$ y $\cos 0 = 1$. Y para que $\psi = 0$, B debe ser igual a cero.

$$\psi(r,t) = A \sin(\lambda r) \exp(-\lambda^2 Dt)$$

Con el objeto de satisfacer la CL₂ (3-25), se tiene

$$A \operatorname{sen}(\lambda R) = 0$$

Si uno quiere obtener otra solución aparte de la trivial, A debe ser distinta de cero. Al dividir ambos lados de la ecuación anterior entre A , se tiene:

$$\operatorname{sen} \lambda R = 0$$

la función característica. La función seno toma el valor de cero periódicamente: $0, \pi, 2\pi, \dots$

$$\lambda R = n\pi$$

o bien

$$\lambda(n) = \frac{n\pi}{R}$$

Una vez más, se incluyen todos los valores característicos en la ecuación solución como la siguiente serie infinita convergente:

$$\psi(r, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \left[\operatorname{sen} \frac{n\pi r}{R} \right] \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2} \right]$$

Las constantes representadas por A_n se pueden evaluar usando la condición inicial (3-26)

$$r = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \left[\operatorname{sen} \frac{n\pi r}{R} \right] \quad (3-28)$$

Ahora utilizaremos el concepto de la ortogonalidad[†] aplicado a las funciones $\operatorname{sen} [n\pi r/R]$ que viven en un espacio vectorial con un producto punto. Se puede demostrar que la función característica, $\operatorname{sen} [n\pi r/R]$, es ortogonal en la región $0 \leq r \leq R$:

$$\int_0^R \left[\operatorname{sen} \frac{n\pi r}{R} \operatorname{sen} \frac{m\pi r}{R} \right] dr = 0 \quad \text{si } m \neq n$$

$$\int_0^R \left[\operatorname{sen} \frac{n\pi r}{R} \operatorname{sen} \frac{m\pi r}{R} \right] dr \neq 0 \quad \text{si } m = n$$

Por lo tanto, después de multiplicar ambos lados de la ecuación (3-28) por $\operatorname{sen} (n\pi r/R)$, se integra en la región de ortogonalidad y aprovechamos esta propiedad para que la suma infinita se reduzca sólo a un término, en donde $m = n$. Así se tiene:

$$\int_0^R \operatorname{sen} \frac{n\pi r}{R} dr = A_n \int_0^R \left[\operatorname{sen}^2 \frac{n\pi r}{R} \right] dr$$

Al integrar la ecuación anterior y despejar A_n , se obtiene:

$$A_n = \frac{-2R}{\pi} (-1)^n$$

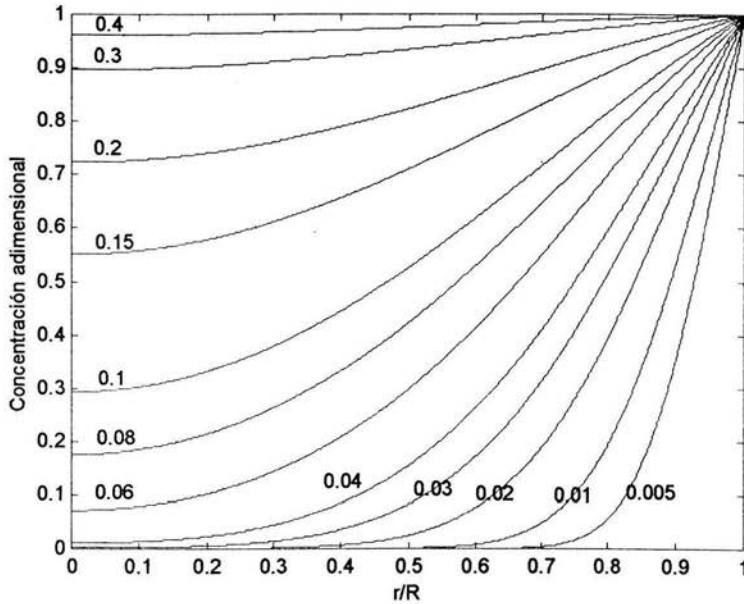
Finalmente, la solución general para la ecuación (3-23) queda:

$$\psi(r, t) = \frac{-2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi r}{R} \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2} \right]$$

[†] Consulte la sección 2.4

o también (después de sustituir la definición de ψ y θ)

$$\frac{C_A - C_{A0}}{C_{A1} - C_{A0}} = 1 - \theta = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi r}{R} \exp\left[-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{R^2}\right] \quad (3-29)$$



Gráfica 4. Perfiles de concentración en una esfera. Los números sobre las curvas son para varios valores de Dt/R^2 . La concentración adimensional se define por

$$\frac{C_A - C_{A0}}{C_{A1} - C_{A0}}$$

La cantidad de agente químico acumulado dentro de la esfera en cualquier momento dado se puede determinar al integrar la concentración con respecto al radio.

$$M_t = \int_V (C_A - C_{A0}) dV$$

donde $dV = 4\pi r^2 dr$, ya que se está analizando el caso de una esfera. Se puede obtener una expresión para $C_A - C_{A0}$ fácilmente a partir de la ecuación (3-29)

$$M_t = (C_{A1} - C_{A0}) \int_0^R \left\{ 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi r}{R} \exp\left[-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{R^2}\right] \right\} (4\pi r^2 dr)$$

El resultado de la integración es:

$$M_t = (C_{A1} - C_{A0}) \left\{ \frac{4}{3} \pi R^3 - \frac{8R^3}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4R^2} \right] \right\} \quad (3-30)$$

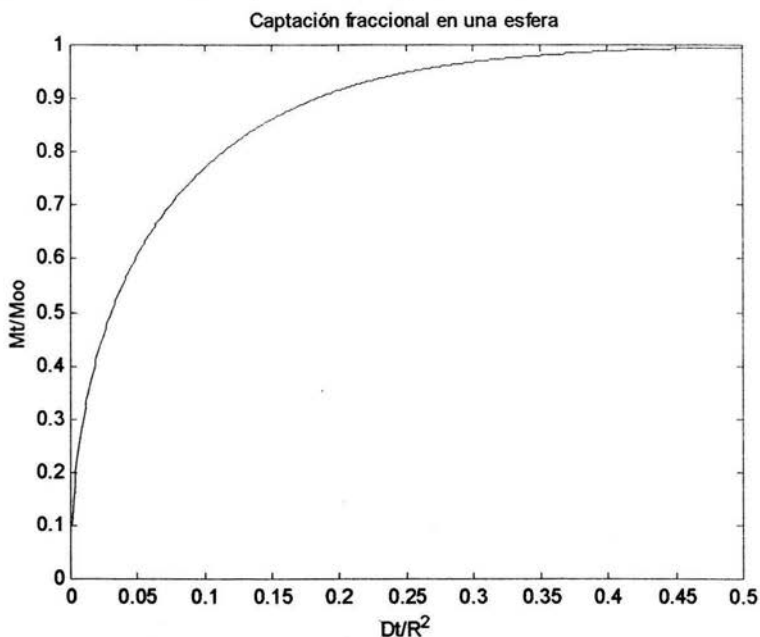
La captación máxima por la esfera se encuentra al hallar el valor limitante de (3-30) cuando t aumenta sin restricciones.

$$M_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} M_t = \frac{4(C_{A1} - C_{A0})\pi R^3}{3}$$

Finalmente, la captación fraccional está dada por

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[\frac{-n^2 \pi^2 Dt}{R^2} \right]$$

La siguiente gráfica muestra comportamiento de la captación fraccional del soluto A en la esfera con respecto al tiempo adimensional.



Gráfica 5 El perfil de la captación fraccional M_t/M_{∞} contra el tiempo adimensional (Dt/R^2)

La rapidez de captación es grande al inicio; sin embargo, mientras más soluto la esfera capta, la velocidad disminuye hasta llegar a la saturación.

3.2 EL MÉTODO DE LA TRANSFORMADA DE LAPLACE (LIBERACIÓN)

El lector se habrá dado cuenta ya que un gran número de problemas de difusión conducen a ecuaciones diferenciales parciales lineales con coeficientes constantes. Otro método útil para resolver estas ecuaciones es la transformación de Laplace, cuya ventaja sobre el método de separación, es que las condiciones limitantes no necesitan tener valores finitos.

En esta sección se usará este método para hallar la solución de las ecuaciones diferenciales parciales de difusión que describen la liberación de una sustancia química a partir de tres sólidos con distintas geometrías: un disco o una placa, un cilindro y una esfera. Es decir, mientras que en la sección de la tesis 3.1 se resolvieron problemas de captación de una sustancia, en la sección 3.2 se resolverán problemas de liberación por el método de la transformada de Laplace.

Definición de la transformada de Laplace

La transformada de Laplace de una función $f(t)$ se define por la expresión siguiente

$$\mathcal{L}[f(t)] = F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (3-31)$$

donde s puede ser cualquier variable compleja y la función $f(t)$ es integrable. Como un ejemplo, si $f(t) = a$

$$\mathcal{L}[a] = \int_0^{\infty} a e^{-st} dt = \lim_{l \rightarrow \infty} \left[-\frac{a}{s} e^{-st} \right]_0^l = \frac{a}{s}$$

Para el fin de esta sección, es necesario definir la transformada de Laplace para funciones con dos variables independientes $f(x, t)$. Debido a que esta transformación sólo puede considerar a una variable a la vez, se trata a una de las dos variables como parámetro. Sea la variable x la constante, y aplíquese la transformación a $f(x, t)$ como si sólo fuera una función de t .

$$\mathcal{L}[f(x, t)] = F(x, s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(x, t) dt$$

La transformada de la derivada con respecto al tiempo está dada por

$$\mathcal{L}\left[\frac{\partial f(x, t)}{\partial t}\right] = s \mathcal{L}[f(x, t)] - f(x, 0) \quad (3-32)$$

Empero, la transformada de la derivada parcial con respecto a x es diferente. Al usar la definición de la transformada (3-31) y suponiendo que se permite intercambiar el orden de integración y diferenciación...

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\left[\frac{\partial f(x, t)}{\partial x}\right] &= \int_0^{\infty} e^{-st} \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} dt \\ &= \frac{d}{dx} \int_0^{\infty} e^{-st} f(x, t) dt \end{aligned}$$

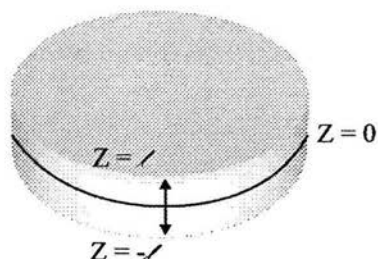
$$= \frac{dF(x, s)}{dx}$$

En general, la ecuación anterior se puede escribir como

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial^n f(x, t)}{\partial x^n} \right] = \frac{d^n F(x, s)}{dx^n}$$

Una vez que se transforma una ecuación diferencial parcial al dominio s y se resuelve como ecuación diferencial ordinaria, es necesario antitransformar la expresión resultante. El método que se utilizará en esta tesis será simplemente el buscar la expresión resultante en un tabla de transformadas, dejando así el tema de la integral de inversión fuera de esta tesis.

3.2.1 La Placa o el disco



La aplicación del método de transformada de Laplace se puede demostrar al resolver la ecuación diferencial parcial que describe la liberación de un agente químico de un disco. La ecuación diferencial parcial que describe este fenómeno es la misma que se resolvió en la sección 3.1.1.

$$D \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

La diferencia estriba en las condiciones limitantes. La figura siguiente muestra el sólido en cuestión

Figura. Un disco con una concentración Inicial uniforme C_{A1}

Las nuevas condiciones limitantes son las siguientes

$$\begin{array}{lll} \text{CL}_1: & \frac{\partial C_A}{\partial Z} = 0 & \text{a } Z = 0 \quad \forall t \\ \text{CL}_2: & C_A = C_{A0} = 0 & \text{a } Z = l \quad \forall t \\ \text{CI:} & C_A = C_{A1} & \text{a } t = 0 \quad \forall l \end{array}$$

La condición limitante número uno enuncia la simetría existente en el sistema, la condición limitante dos describe un sumidero perfecto de masa; físicamente esto quiere decir que el sistema que está recibiendo la sustancia A es tan grande,

que su concentración no cambia significativamente. La condición inicial expresa que el sólido tiene una concentración C_{A1} uniforme al tiempo cero.

Ahora, se define la concentración adimensional de la siguiente manera:

$$\theta = \frac{C_A}{C_{A1}}$$

De esta forma, θ valdrá uno cuando la concentración sea máxima. Al cambiar las concentraciones por la expresión adimensional, las condiciones ahora son:

$$\begin{aligned} \text{CL}_1: \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} &= 0 & \text{a } Z &= 0 \\ \text{CL}_2: \quad \theta &= 0 & \text{a } Z &= \ell \\ \text{CI:} \quad \theta &= 1 & \text{a } t &= 0 \end{aligned}$$

Con el cambio de variable, la ecuación que describe el fenómeno es

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2}$$

y por conveniencia:

$$\frac{\partial \theta}{\partial Dt} = \frac{\partial \theta}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} \quad (3-33)$$

Para mantener una notación simple, de aquí en adelante $t^* = t$. Una vez hallada la solución a la ecuación, procederemos a sustituir $t^* = Dt$. Ahora, si se considera a Z como un parámetro, la transformada del lado derecho de la ecuación (3-33) se encuentra de la manera siguiente

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial^2 \theta(Z,t)}{\partial Z^2} \right] = \frac{d^2 F(Z,s)}{dZ^2}$$

donde $F(Z,s)$ es la transformada de $\theta(Z,t)$. Aplicando la ecuación (3-32), es posible escribir la transformada del lado izquierdo como

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial \theta(Z,t)}{\partial t} \right] = sF(Z,s) - \theta(Z,0) = sF(Z,s) \quad (3-34)$$

Nótese que la primera condición limitante se usó para eliminar $\theta(z,0)$ y dar la ecuación anterior. La ecuación diferencial parcial se transforma de este modo en una ecuación diferencial ordinaria no homogénea:

$$\frac{d^2 F(Z,s)}{dZ^2} = sF(Z,s) + 1 \quad (3-35)$$

La solución general de la ecuación (3-35) es

$$F = F_h + F_p$$

Para hallar F_h utilizamos la ecuación auxiliar:

$$\begin{aligned} r^2 - s &= 0 \\ r^2 &= s \\ r &= \pm \sqrt{s} \end{aligned}$$

$$F_s(Z, s) = K_1 \exp(Z\sqrt{s}) + K_2 \exp(-Z\sqrt{s})$$

Para hallar la solución particular se sugiere una constante. Al sustituir esta solución en la ecuación (3-35) se halla que

$$-sC = 1$$

$$C = \frac{-1}{s}$$

Por lo tanto, la solución general de la ecuación diferencial ordinaria es:

$$F(Z, s) = K_1 \exp(Z\sqrt{s}) + K_2 \exp(-Z\sqrt{s}) - \frac{1}{s} \quad (3-36)$$

Antes de que las constantes de integración, K_1 y K_2 , se puedan evaluar, las condiciones limitantes se deben transformar también.

$$CL_1 \quad \mathcal{L} \left[\frac{\partial \theta}{\partial z} \right] = \frac{dF}{dZ} = 0$$

$$CL_2 \quad \mathcal{L}[1] = \frac{1}{s} = F(\ell/2, s)$$

Introdúzcase CL_1 en la ecuación (3-36)

$$\frac{dF}{dZ} = K_1 \sqrt{s} \exp 0\sqrt{s} - K_2 \sqrt{s} \exp 0\sqrt{s} = 0$$

$$K_1 = K_2$$

Luego las dos constantes tienen el mismo valor. Utilícese ahora la siguiente función matemática para expresar de forma sucinta la solución

$$2 \cosh z = \exp(z) + \exp(-z)$$

$$F = 2K \cosh Z\sqrt{s} - \frac{1}{s}$$

Gracias a la condición limitante número dos, se puede encontrar el valor de la constante única

$$F = 2K \cosh \frac{\ell}{2} \sqrt{s} - \frac{1}{s} = 0$$

$$K = \frac{1}{2s \cosh \frac{\ell \sqrt{s}}{2}}$$

La forma final de la ecuación (3-36) es

$$F(Z, s) = \frac{\cosh Z\sqrt{s}}{s \cosh \frac{\ell \sqrt{s}}{2}} - \frac{1}{s} \quad (3-37)$$

La función adimensional de concentración que se busca como el objetivo se encuentra al antitransformar la solución anterior y llevarla al dominio del tiempo con la ayuda de la siguiente entrada de un tabla de transformadas de Laplace¹⁰

$$\left(a = \frac{\ell}{2} \right)$$

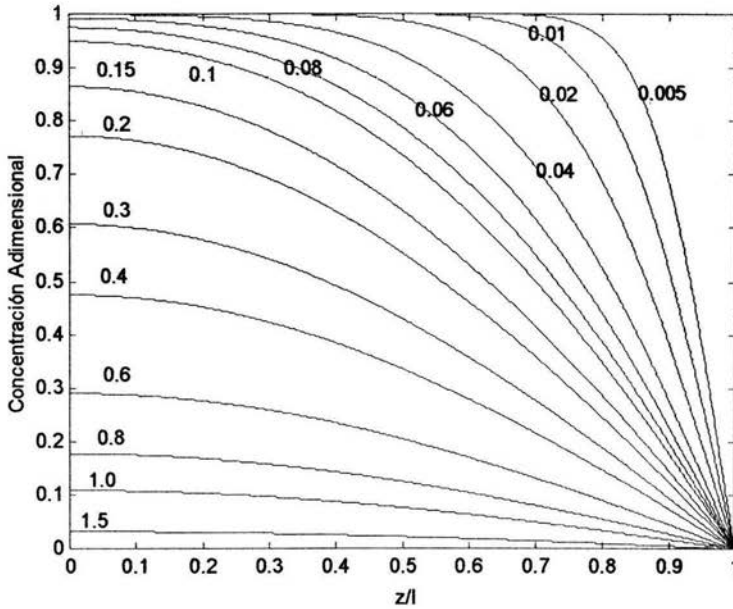
$f(s)$	$1/s$
$F(t)$	1
$f(s)$	$\frac{\cosh x\sqrt{s}}{s \cosh a\sqrt{s}}$
$F(t)$	$1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp\left(\frac{-(2n-1)^2 \pi^2 t}{4a^2}\right) \cos \frac{(2n-1)\pi x}{2a}$

Después de invertir y sustituir $t^* = Dt$

$$\theta(Z,t) = \frac{C_A}{C_{A1}} = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp\left(\frac{-(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4\ell^2}\right) \cos \frac{(2n-1)\pi Z}{2\ell} - 1$$

$$\frac{C_A(Z,t)}{C_{A1}} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp\left(\frac{-(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4\ell^2}\right) \cos \frac{(2n-1)\pi Z}{2\ell}$$

La siguiente gráfica ilustra los perfiles de concentración para la liberación de una sustancia de una placa. Nótese que, acorde con las condiciones limitantes del problema, la concentración siempre es cero en la superficie del disco $Z = \pm\ell$ (condición de sumidero perfecto). Y también, la concentración alcanza un máximo en el centro del disco ($Z/\ell = 0$), demostrando así la naturaleza simétrica del problema. Una vez más como en la sección 3.1.1., imagínese la sección $Z/\ell \in [-1, 0]$ como el reflejo de la imagen de un espejo localizado sobre el eje Y. Dado que ℓ y D permanecen constantes, cada curva en la gráfica depende sólo del valor del tiempo. Se aprecia cómo la distribución de la concentración tiende a acercarse al mínimo uniformemente mientras avanza el tiempo, es decir, el soluto abandona el disco progresivamente hasta vaciarlo.



Gráfica 6. Los número sobre las curvas representan diferentes valores del tiempo adimensional $\left(\frac{Dt}{\ell^2}\right)$

Ahora, para hallar la expresión de la liberación fraccional se adopta un procedimiento análogo al seguido para hallar la captación fraccional. La cantidad de agente químico transferido fuera del sólido en cualquier momento dado se puede determinar al integrar la concentración sobre el espesor. Por tanto, la masa transferida en cualquier momento por unidad de superficie es:

$$M_t = 2(C_{A1} - C_{A0}) \int_0^l \left\{ \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos \frac{(2n+1)\pi Z}{2l} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2} \right] \right\} dZ$$

$$M_t = 2(C_{A1} - C_{A0}) l \left\{ \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2} \right\}$$

La cantidad máxima de la especie A que se puede liberar está contenida dentro del cuerpo sólido al tiempo cero; en vez de representar esta propiedad con el símbolo M_0 utilizaremos M_{∞} para conservar la similitud con el problema de captación y para concordar con la literatura⁷.

$$M_0 = M_{\infty} = M_t(0) = 2l(C_{A1} - C_{A0})$$

De esta manera, la liberación fraccional está dada por el siguiente modelo

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}\right]$$

Al comparar las expresiones de liberación y captación fraccional:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}\right]$$

se observa que esta última puede plantearse como la complementaria de la liberación.

3.2.2 El Cilindro

Considérese la liberación de una sustancia a partir de un cilindro tan largo con respecto a su radio, que la única dirección de transferencia de masa significativa es la radial. Este sólido se sumerge en un líquido lo suficientemente abundante como para suponer la condición de sumidero perfecto. El lector se dará cuenta que el fenómeno que se plantea en esta sección es opuesto a aquél tratado en 3.1.2. Nótese que la ecuación que describe la liberación de una especie A por difusión en un cilindro es la ecuación (3-17)

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)$$

donde θ es la concentración adimensional y se define como

$$\theta = \frac{C_{A1} - C_A}{C_{A1} - C_{A0}}$$

Las condiciones para el caso de liberación son las siguientes:

$$\begin{aligned} \text{CL}_1: \quad & \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0 \quad \text{a} \quad r = 0 \\ \text{CL}_2: \quad & \theta = 1 \quad \text{a} \quad r = R \\ \text{CI:} \quad & \theta = 0 \quad \text{a} \quad t = 0 \end{aligned}$$

En palabras: se tiene un máximo de concentración en el centro del cilindro durante la liberación de la especie. La concentración de la sustancia A es siempre cero en la superficie del cuerpo e inicialmente la concentración es máxima e igual a C_{A1} .

Ahora utilícese la transformada de la ecuación (3-17) con respecto a t tomando a r como un parámetro. De nuevo, se utiliza el cambio de variable $t^* = tD$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial t^*} &= \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \\ sF(r, s) - \theta(r, 0) &= \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial F}{\partial r} \end{aligned}$$

Al utilizar la condición inicial la ecuación se reduce a

$$sF(r, s) = \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial F}{\partial r} \quad (3-38)$$

El resto de las condiciones se transforman también

$$CL_1: F = \frac{1}{s} \quad \text{a} \quad r = R$$

$$CL_2: F_r = 0 \quad \text{a} \quad r = 0$$

La ecuación (3-38) también puede describirse como

$$F_{rr} + \frac{1}{r}F_r - sF = 0$$

$$r^2 F_{rr} + rF_r - (r^2 s - 0)F = 0$$

En esta forma la ecuación diferencial se reconoce fácilmente como una ecuación de Bessel de orden cero cuya solución es

$$F = AJ_0(ir\sqrt{s}) + BY_0(ir\sqrt{s})$$

La condición limitante dos se refiere al centro del cilindro ($r = 0$). Tal valor de r no está definido para la función $Y_0(ir\sqrt{s})$, porque $Y_0(0) = -\infty$. Ya que una concentración negativa infinita no tiene significado físico, concluimos que el valor del coeficiente B debe ser igual a cero.

Después sustituimos la CL_1

$$F = \frac{1}{s} = AJ_0(iR\sqrt{s})$$

$$A = \frac{1}{sJ_0(iR\sqrt{s})}$$

Por lo tanto, la solución de la ecuación diferencial es

$$F = \frac{J_0(ir\sqrt{s})}{sJ_0(iR\sqrt{s})}$$

Con ayuda de la siguiente entrada en una tabla de transformadas de Laplace¹⁰, convertiremos la solución a una función que dependa del tiempo de nuevo.

$f(s)$	$F(t)$
$\frac{J_0(ix\sqrt{s})}{sJ_0(iR\sqrt{s})}$	$1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_n^2 t) J_0(\alpha_n x)}{R \alpha_n J_1(\alpha_n R)}$

donde α_n son las raíces positivas de la ecuación $J_0(\alpha_n R)$

Así, después de invertir y sustituir $t^* = Dt$, uno tiene

$$\theta = \frac{C_1 - C}{C_1} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_n^2 Dt) J_0(\alpha_n r)}{R \alpha_n J_1(\alpha_n R)}$$

$$C = 2C_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_n^2 Dt) J_0(\alpha_n r)}{R \alpha_n J_1(\alpha_n R)}$$

La expresión para la liberación fraccional de la sustancia en el cilindro es:¹¹

¹¹ Comparar con la captación fraccional al final de la sección 3.1.2

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{R^2 \alpha_n^2} \exp(-D \alpha_n^2 t)$$

Notar que se cumple la siguiente relación:

$$\text{Captación fraccional} = 1 - \text{liberación fraccional}$$

3.2.3 La Esfera

Hasta ahora se ha mostrado la resolución de tres ecuaciones de difusión para distintas geometrías por el método de separación de variables. Con esta sección se termina la resolución de problemas de difusión por el método de la transformada de Laplace.

Considérese la liberación de un soluto a partir de un sólido de geometría esférica. El mecanismo de transferencia de masa es puramente difusivo en dirección radial. Se supone también que el líquido es lo suficientemente vasto para que la concentración del soluto en cuestión permanezca prácticamente cero. La ecuación de difusión en una geometría esférica es la (3-21)

$$D \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = r^2 \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

Por conveniencia se hace el cambio de variable que permite manejar la concentración como una variable adimensional,

$$\theta = \frac{C_A - C_{A0}}{C_{A1} - C_{A0}}$$

cuyo valor es uno cuando la concentración es la máxima (C_{A1}). De esta manera se llega a la ecuación (3-22)

$$D \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) = r^2 \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

Para disminuir el número de términos en la ecuación y facilitar su solución, se lleva a cabo un segundo cambio de variable, a saber $\psi = r\theta$, que conduce a la ecuación (3-23)

$$D \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Las condiciones en esta sección describirán el fenómeno de liberación del soluto a partir de la esfera

$$\text{CL}_1: \psi = r \quad a \quad r = 0$$

$$\text{CL}_2: \psi = 0 \quad a \quad r = R$$

$$\text{CI: } \psi = r \quad a \quad t = 0$$

Antes de transformar la ecuación (3-23), se propone que $t^* = tD$; de esta manera se evita lidiar con la constante D . Una vez hecho el cambio, se hace la transformación

$$sF - \psi(r,0) = \frac{d^2 F}{dr^2}$$

Al utilizar la condición inicial, la ecuación anterior toma la siguiente forma

$$F_r - sF = -r \quad (3-39)$$

Como el lector sabe, esta ecuación diferencial ordinaria lineal no homogénea tiene como solución la suma de la partes homogénea y particular ($F = F_h + F_p$).

Para encontrar F_h uno usa la ecuación auxiliar $m^2 - s = 0$; $m = \pm\sqrt{s}$. Así

$$F_h = C_1 \exp(r\sqrt{s}) + C_2 \exp(-r\sqrt{s})$$

Por otra parte, se propone que la solución particular F_p sea igual $F_p = ar + b$. Al sustituir esta solución en (3-39), se genera

$$0 - s(ar + b) = -r$$

$$sar + b = r$$

Por lo tanto, $b = 0$ y $a = 1/s$.

$$F = C_1 \exp(r\sqrt{s}) + C_2 \exp(-r\sqrt{s}) + \frac{1}{s}r$$

Ahora se transforman las condiciones limitantes para hallar las dos constantes de integración.

$$\text{CL}_1: \quad F = 0 \quad r = R$$

$$\text{CL}_2: \quad F = 0 \quad r = 0$$

Cuando se aplica la segunda condición:

$$0 = C_1 + C_2 + 0$$

$$C_2 = -C_1$$

y al aplicar la condición restante y utilizar la definición $2\text{senh } x = e^x - e^{-x}$

$$0 = C_1 \exp(R\sqrt{s}) - C_1 \exp(-R\sqrt{s}) + \frac{R}{s}$$

$$0 = 2C_1 \text{senh}(R\sqrt{s}) + \frac{R}{s}$$

$$C_1 = \frac{-R}{s \cdot 2\text{senh}(R\sqrt{s})}$$

Ahora ya es posible escribir la solución a la ecuación

$$F = \frac{-R \cdot e^{r\sqrt{s}}}{s \cdot 2\text{senh}(R\sqrt{s})} + \frac{R \cdot e^{-r\sqrt{s}}}{s \cdot 2\text{senh}(R\sqrt{s})} + \frac{1}{s}r$$

$$F = \frac{-R \cdot \text{senh}(r\sqrt{s})}{s \cdot \text{senh}(R\sqrt{s})} + \frac{1}{s}r$$

Una vez más se usa una tabla de transformadas de Laplace¹⁰ para obtener la solución en función del tiempo, donde $x = r$, y $a = R$

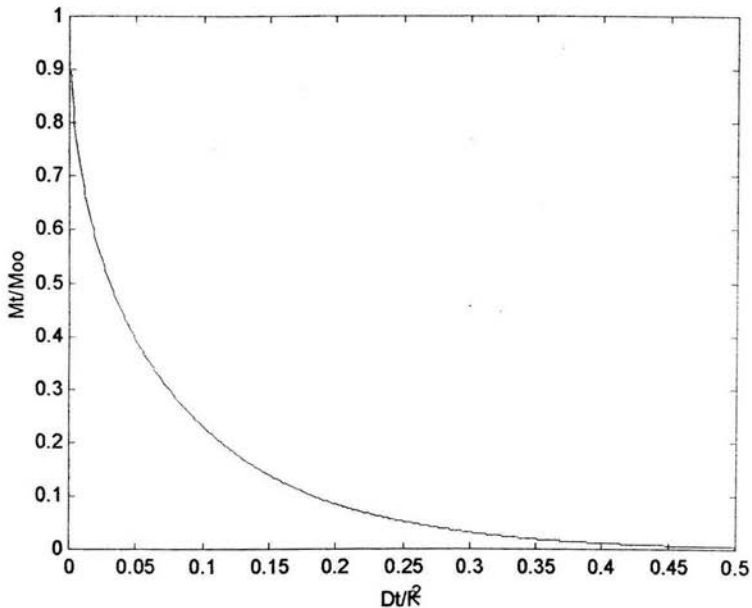
$f(s)$	$F(t)$
$\frac{\text{senh}(x\sqrt{s})}{s \cdot \text{senh}(a\sqrt{s})}$	$\frac{x}{a} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 t}{a^2}\right) \text{sen} \frac{n\pi x}{a}$

$$\psi = -r - \frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 t D}{R^2}\right) \text{sen} \frac{n\pi r}{R} + r$$

$$\theta = \frac{C}{C_1} = -\frac{2R}{r\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(\frac{-n^2\pi^2 tD}{R^2}\right) \operatorname{sen} \frac{n\pi r}{R}$$

La liberación fraccional se expresa así, donde $M_{\infty} = M_0$

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[\frac{-n^2\pi^2 Dt}{R^2}\right]$$



Gráfica 7 El perfil de la liberación fraccional M_t/M_{∞} contra el tiempo adimensional (Dt/R^2)

La rapidez de liberación es alta inicialmente. No obstante, ésta disminuye en magnitud al avanzar el tiempo adimensional. La explicación involucra al gradiente de concentraciones entre el líquido con concentración de A cero y el sólido. Mientras más se vacía la esfera, menor es su concentración. Y mientras menor es su concentración de A, también disminuye el gradiente.

3.3 SOBRE LAS APROXIMACIONES DE LAS SOLUCIONES EXACTAS

Los problemas de captación (liberación) difusiva de una sustancia hacia (desde) un sólido son de interés -por mencionar sólo un campo- en el área de la liberación controlada de fármacos. Las soluciones de estas ecuaciones y su uso aparecen en la literatura especializada^{7,12,14,15}. Los investigadores de farmacia prefieren trabajar con modelos matemáticos que resulten más prácticos en su uso cotidiano en el laboratorio. Algunas aproximaciones a las soluciones exactas se han tomado de libros especializados en difusión³. Es común también que los investigadores de este campo deriven las aproximaciones para la liberación (o captación en su caso) con respecto al tiempo para obtener una medida de la velocidad; las aproximaciones son también derivadas con respecto al tiempo. Veamos en esta sección un análisis cuantitativo de la pérdida de exactitud incurrida al llevar a cabo estas prácticas matemáticamente menos rigurosas.

3.3.1 Aproximaciones tardías

Para cada geometría estudiada se ha obtenido una expresión para la captación (y liberación) fraccional y éstas tienen la forma de series infinitas. A tiempos adimensionales cortos (0.0 a 0.2 aprox), se requieren más de una decena de términos en la serie para lograr una exactitud de 10^{-7} en el valor obtenido (condición a la que de aquí en adelante será referida como *lograr convergencia*). Sin embargo, al incrementar los valores del tiempo adimensional, el número de términos necesarios de la suma para lograr convergencia se reduce a uno solo. Esta característica de la serie infinita se aprovecha para obtener aproximaciones tardías del fenómeno al tomar el primer término de cada serie.

La captación fraccional para la placa es descrita por la siguiente ecuación vista en la sección 3.1.1

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2}\right]$$

y su aproximación tardía es el primer término de la serie, es decir

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt}{4l^2}\right)$$

En el caso del cilindro, la captación fraccional se expresa por la ecuación

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{R^2 \alpha_n^2} \exp(-D\alpha_n^2 t)$$

donde α_n es la solución de la ecuación (3-19) de la sección 3.1.2, a saber $J_0(\alpha_n R) = 0$. En la misma sección se muestra la primera raíz $\alpha_1 = \frac{2.40483}{R}$. Por lo tanto, la aproximación tardía para la captación fraccional de un cuerpo cilíndrico es

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{4}{2.40483^2} \exp\left(\frac{-(2.40483)^2 Dt}{R^2}\right)$$

Finalmente, para el caso de la esfera la ecuación siguiente

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[\frac{-n^2 \pi^2 Dt}{R^2}\right]$$

precisa la captación fraccional. De esta manera, la aproximación tardía posee la consiguiente forma

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt}{R^2}\right)$$

3.3.2 Aproximaciones tempranas

Crank incluye en su libro³ expresiones alternativas para la captación (o liberación) fraccional. Estas ecuaciones también contienen series, pero con una característica especialmente útil: a tiempos adimensionales pequeños toman formas más sencillas. Por lo tanto, son de ayuda para la interpretación del comportamiento difusivo temprano. A continuación se muestran las ecuaciones para cada geometría.

La solución para el disco o la placa tiene la forma de una serie infinita de la primera integral de la función error complementaria (ierfc):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left[\frac{Dt}{l^2} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \text{ierfc} \frac{nl}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

donde $\text{ierfc}(x) = \int_x^{\infty} \text{erfc}(w) dw = \frac{1}{\sqrt{x}} e^{-x^2} - x \text{erfc}(x)$ según Abramowitz¹. A tiempos adimensionales pequeños, la suma infinita es prácticamente igual a cero; por lo que la aproximación temprana toma la siguiente forma sencilla:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left[\frac{Dt}{\pi l^2} \right]^{1/2}$$

Para la esfera, existe una solución alternativa que también hace uso de una serie infinita de la primera integral de la función error complementaria:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6 \left[\frac{Dt}{R^2} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{nR}{\sqrt{Dt}} \right] - 3 \frac{Dt}{R^2}$$

En este caso la suma infinita también toma valores muy cercanos a cero para tiempos adimensionales cortos, por lo que la aproximación temprana para la esfera es:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6 \left[\frac{Dt}{\pi R^2} \right]^{1/2} - 3 \left[\frac{Dt}{R^2} \right]$$

La solución alternativa para el cilindro tiene una forma diferente a las dos anteriores, ya que no contiene funciones error:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left[\frac{Dt}{\pi R^2} \right]^{1/2} - \pi \left[\frac{Dt}{\pi R^2} \right] - \frac{\pi}{3} \left[\frac{Dt}{\pi R^2} \right]^{3/2} + \dots$$

De esta serie de términos exponenciales se toman sólo los dos primeros términos para obtener una solución sencilla similar a las de la placa y la esfera

De esta manera, la aproximación temprana para un cilindro infinitamente largo es:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left[\frac{Dt}{\pi R^2} \right]^{1/2} - \frac{Dt}{R^2}$$

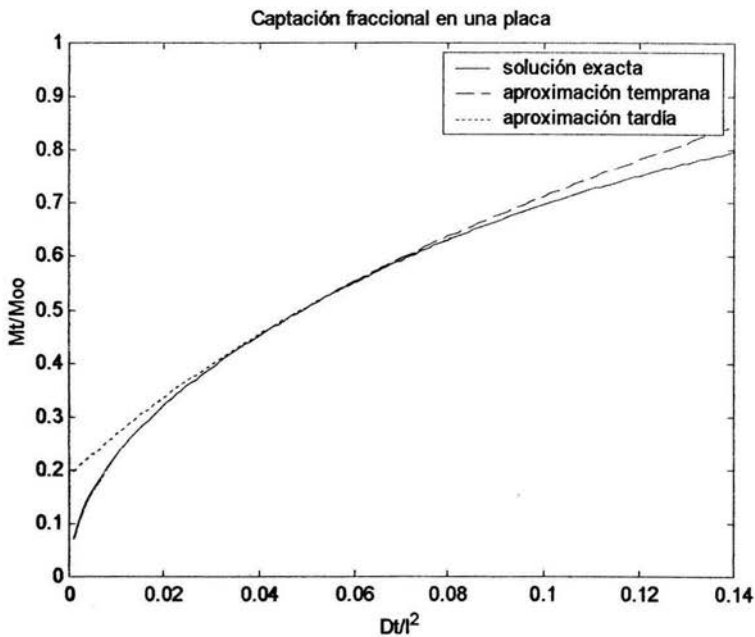
Para terminar esta sección, se pide al lector que recuerde que las soluciones alternativas aquí presentadas también son exactas. Las aproximaciones que se derivan a partir de ellas son las que dejan de serlo, como veremos a continuación.

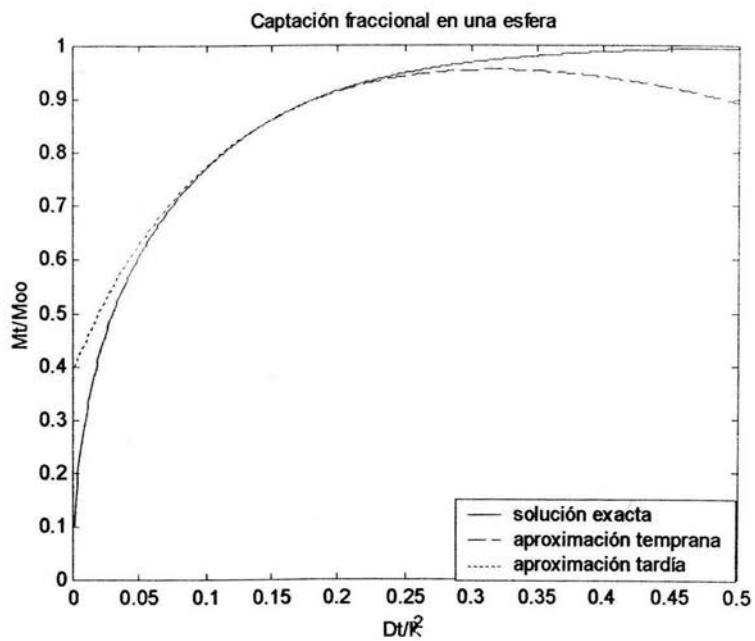
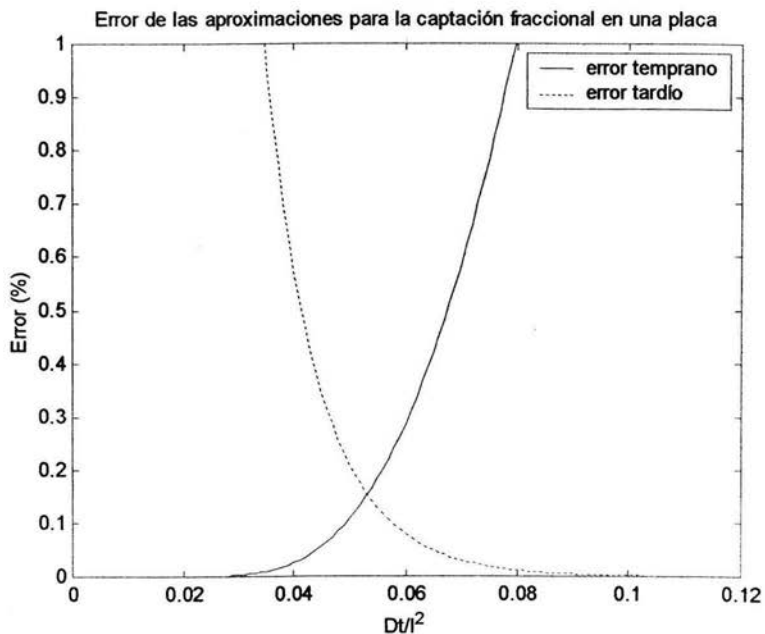
3.3.3 Errores en las aproximaciones

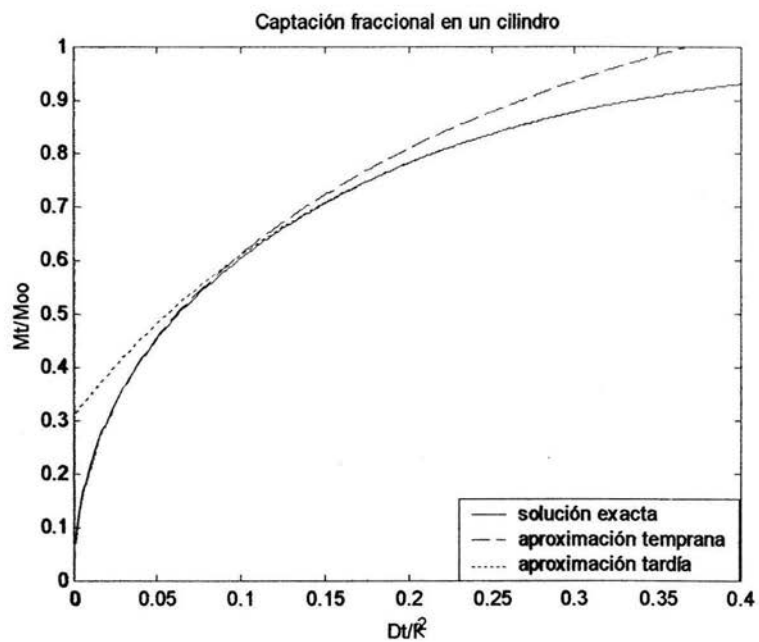
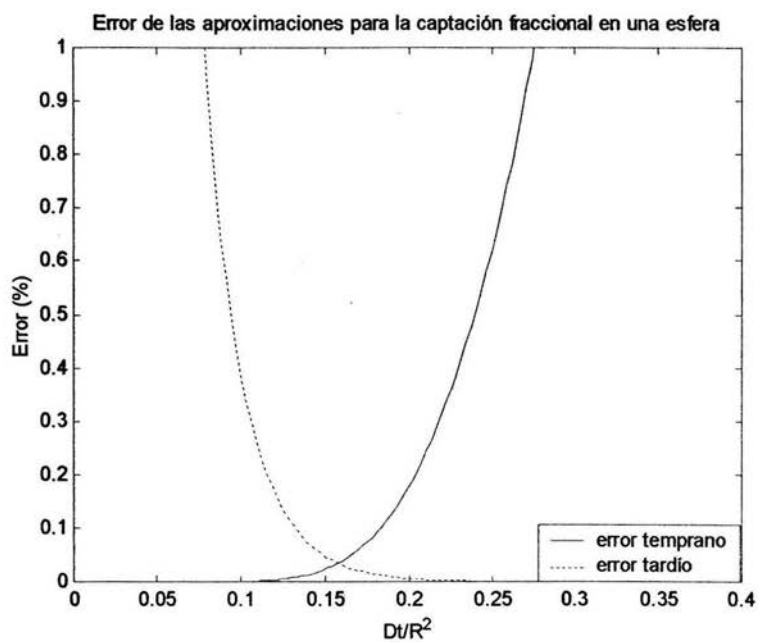
Esta sección se apoya en argumentos gráficos para hacer comparaciones entre las soluciones exactas y las aproximaciones. Las gráficas que se presentan a continuación se crearon con [®]MATLAB 5.3 con programas creados por el autor de este trabajo de tesis. El error tolerado para los valores de captación fraccional en todas las gráficas es de 10^{-7} .

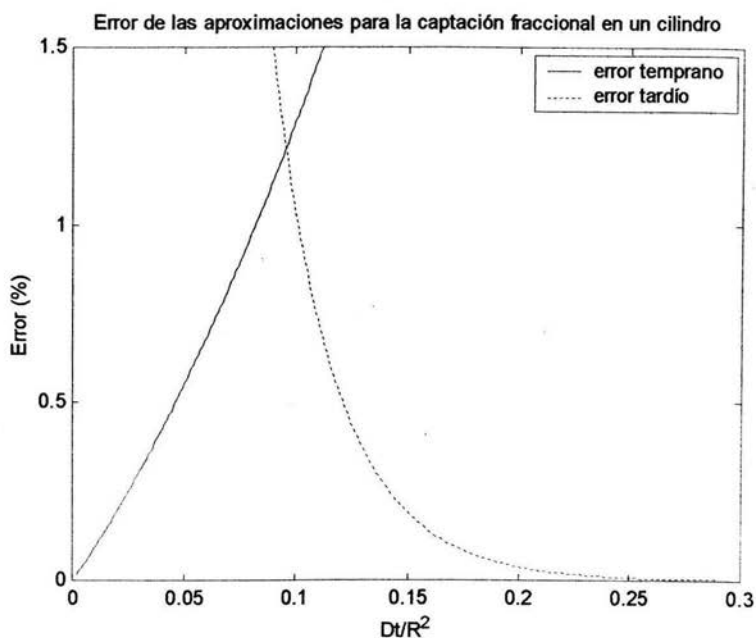
A continuación se presentan las gráficas de la captación fraccional contra el tiempo adimensional para las tres geometrías, junto con su error porcentual, definido como

$$\%E = \frac{|\text{exacto} - \text{aproximación}|}{\text{exacto}} \times 100$$







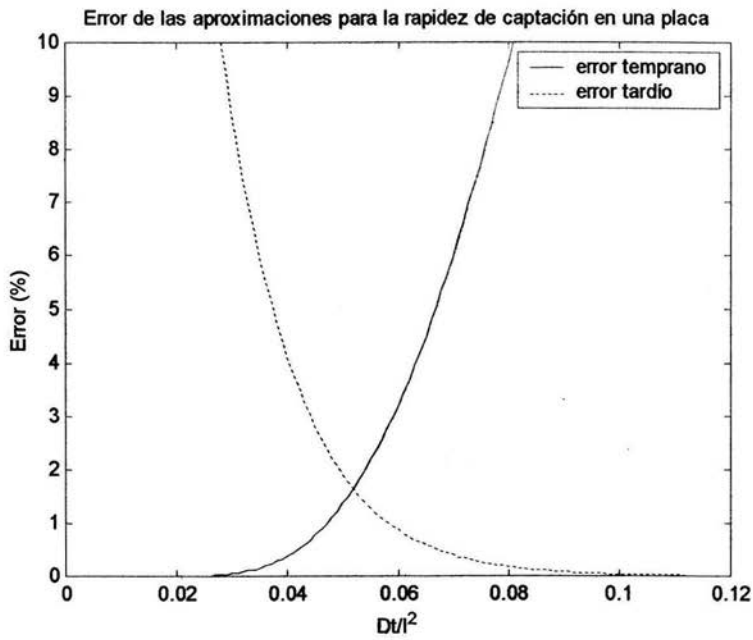
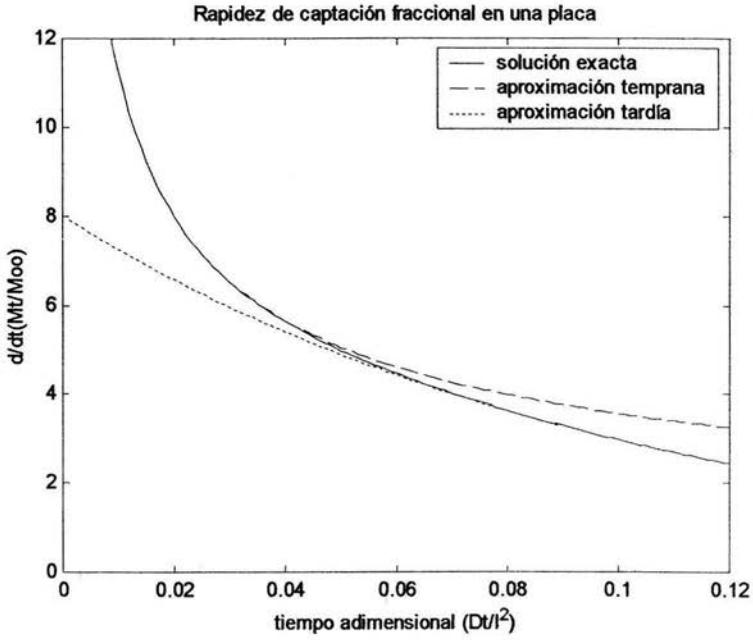


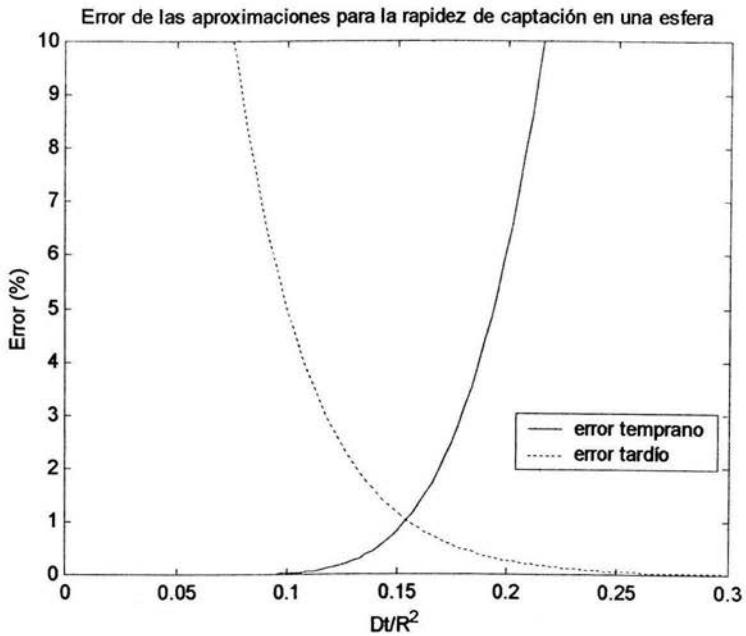
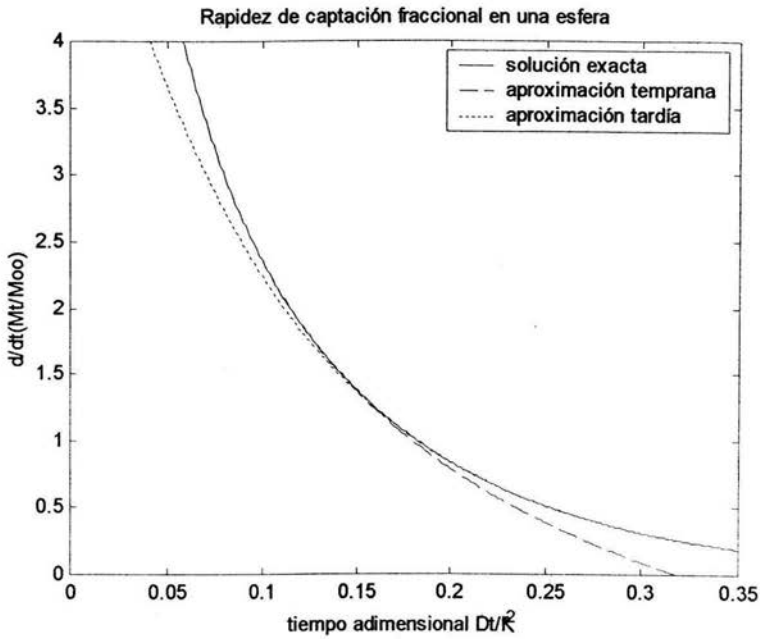
En la tabla 3 se resumen las gráficas anteriores al presentar los intervalos de exactitud. Cada uno se define para aquellos valores con un error menor a 10^{-4} de las aproximaciones de la captación fraccional. Como se aprecia en cada gráfica de captación, mientras una aproximación deja la solución exacta y se aleja, la otra se acerca y se incorpora, al superponerse a la exacta y cubrir el tiempo adimensional estudiado. No obstante, éste proceso no es perfecto y existe un máximo error de aproximación que se observa en las gráficas de error de aproximación como la intersección de las dos curvas. Este error es inevitable y, para cada geometría, se registra en la tabla la coordenada (tiempo adimensional, %E) donde se presenta.

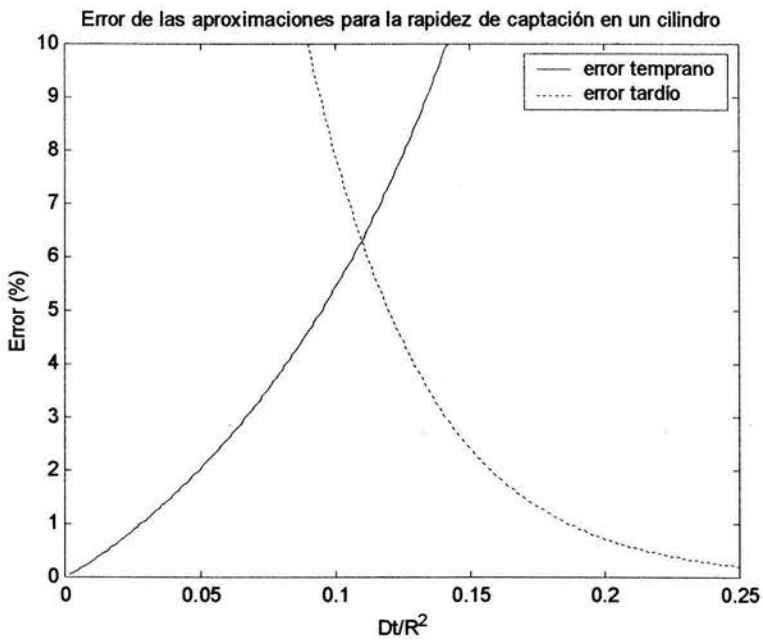
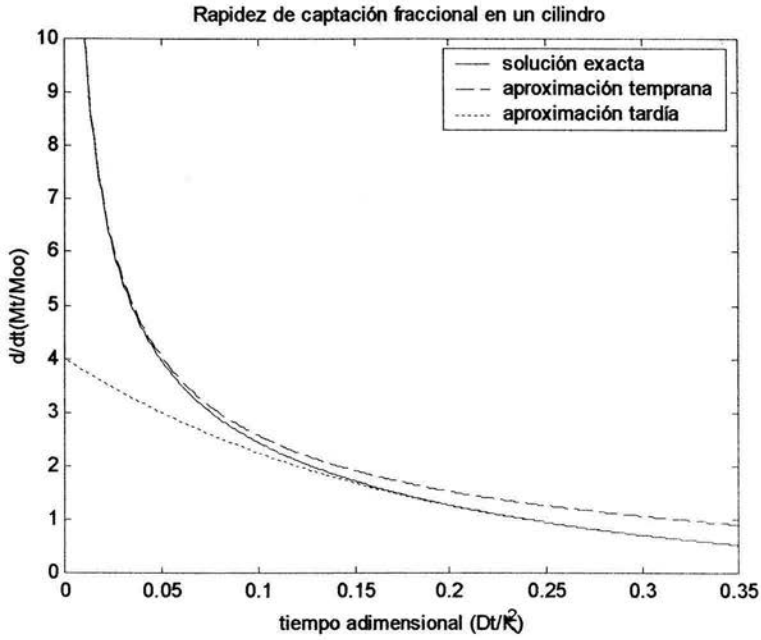
Tabla 3

	Exactitud temprana	Exactitud tardía	Coordenadas del máximo error
Placa o disco	(0.00,0.04)	(0.08 , ∞)	(0.05,0.15%)
Esfera	(0.00,0.14)	(0.19, ∞)	(0.16,0.04%)
Cilindro	(0.00,0.00)	(0.24, ∞)	(0.10,1.20%)

Es común que los investigadores de farmacia utilicen también la derivada con respecto al tiempo de la captación fraccional para obtener una rapidez de captación. Las aproximaciones se utilizan en su forma derivada. Las siguientes gráficas ilustran el perfil de rapidez de captación de cada geometría, así como el error que se genera al utilizar la derivada de las aproximaciones.







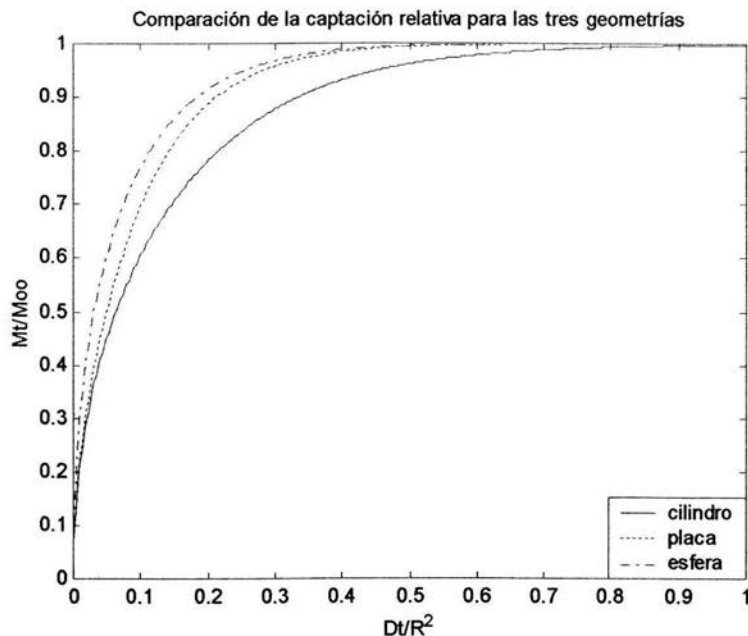
En la tabla 4 se resumen las gráficas anteriores al presentar los intervalos de exactitud (error menor a 10^{-4}) de las aproximaciones para la rapidez de captación. También se presenta el error máximo de aproximación y el valor de tiempo adimensional donde se presenta en las coordenadas (tiempo adimensional, %E)

Tabla 4

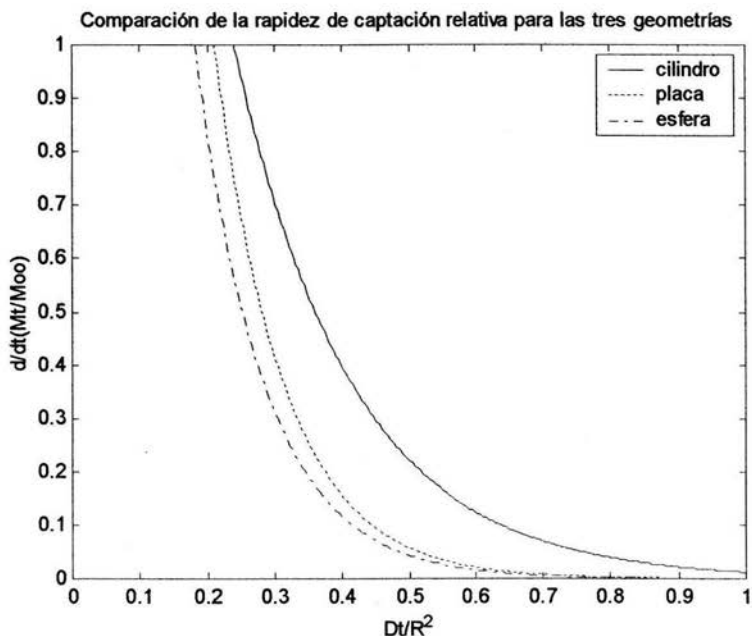
	Exactitud temprana	Exactitud tardía	Coordenadas del máximo error
Placa o disco	(0.00,0.02)	(0.12 , ∞)	(0.05,1.63%)
Esfera	(0.00,0.10)	(0.31, ∞)	(0.15,1.02%)
Cilindro	(0.00,0.00)	(0.37, ∞)	(0.11,6.25%)

3.4 COMPARACIÓN DE GEOMETRÍAS

Un análisis de la captación fraccional difusiva de una sustancia a partir de distintos cuerpos sólidos no puede estar completo sin una comparación del comportamiento del fenómeno en cada geometría. A continuación una comparación de la captación fraccional



Para el lector interesado en la programación, en la sección 6.2 se encuentra el código usado para generar la gráfica anterior.



4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se hallan grandes similitudes entre los modelos que describen la captación y la liberación difusional de sustancias a partir de sólidos. Existe una relación entre los dos modelos, a saber Liberación = 1- Captación.

Si uno dispone de una tabla de transformadas de Laplace, éste resulta ser un método rápido para resolver ecuaciones diferenciales parciales que poseen por lo menos una condición inicial. El método de separación de variables no tiene esta restricción.

Las aproximaciones tardías y tempranas son exactas hasta y desde cierto valor de tiempo adimensional, tal y como se muestra en la tabla 3 (sección 3.3.3). También se observa que entre las distintas geometrías, el intervalo de exactitud y porcentaje máximo de error varían. Existe un intervalo de inexactitud entre las aproximaciones; este tiene aproximadamente la misma longitud para la placa y esfera, mientras que para el cilindro la longitud es sensiblemente mayor. Es importante notar que la aproximación temprana para el cilindro siempre tiene un error mayor a 10^{-4} .

Para la rapidez de captación, el intervalo de exactitud para las tres geometrías se hace más estrecho. También, el error máximo crece radicalmente en magnitud -de 0.04% a 1.02% en el caso de la esfera-.

Al comparar la captación y su velocidad en cada una de las tres geometrías estudiadas para sólidos, se observa que para un tiempo adimensional dado, la captación es siempre mayor para el caso de la esfera y la menor para el caso del

cilindro. La diferencia entre las 3 geometrías se acentúa a tiempos dimensionales cortos y disminuye al avanzar el mismo.

5. CONCLUSIONES

Existen varios métodos para resolver ecuaciones diferenciales parciales. En gran parte, las condiciones limitantes e iniciales determinan cuál es el más apropiado. Por ejemplo, para el método de combinación de variables visto en los antecedentes, se necesita que una dimensión espacial se extienda hasta el infinito. Por el método de la transformada de Laplace, se necesita por lo menos una condición inicial especificada. En términos de velocidad de resolución, este último método es el más conveniente, bajo el supuesto de poder antitransformar la expresión resultante con la ayuda de una tabla de transformadas. Finalmente, el método de separación de variables es útil cuando la ecuación diferencial parcial es homogénea y todos excepto una de las condiciones limitantes son homogéneas.

Resolver el problema inverso de la captación (la liberación) nos brinda una expresión distinta de la que aparece en la literatura especializada^{7,12,14,15}. En estos artículos, los investigadores utilizan la expresión de la captación relativa en vez de la liberación, práctica inexacta que podría dañar la interpretación de sus resultados.

Las aproximaciones expuestas en la tesis, tienen implicaciones experimentales de importancia, ya que brindan ecuaciones más sencillas, a partir de las cuales se pueden estimar propiedades (como el coeficiente de difusión) más fácilmente en comparación con las soluciones que involucran series infinitas.

Para cada geometría de los cuerpos sólidos, existe un rango distinto de exactitud en la aproximación. El investigador decidirá la rigurosidad del modelo que necesita, es decir, el porcentaje de error que puede tolerar para que los resultados de su experimento se ajusten y que su determinación de parámetros sea exacta.

En la comparación de las geometrías de los sólidos se concluye que la esfera tiene el perfil de captación (o liberación más rápido) y el cilindro el más lento. Una vez más se argumenta que el investigador podrá decidir, basado en la tasa de liberación o captación que necesite, qué tipo de geometría se ajusta más a su fin.

6. APÉNDICE

6.1 ARGUMENTOS MATEMÁTICOS

6.1.1 Evaluación de la integral $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (3-40)$$

Para obtener (3-40), se debe reconocer primero que la integral indefinida $\int e^{-ax^2} dx$ no puede ser evaluada en términos de funciones elementales. Un

cambio apropiado de variables permitirá evaluar la integral impropia. La ecuación (3-40) puede ser escrita también como

$$I = \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy \quad (3-41)$$

así es que el producto de las ecuaciones (3-40) y (3-41) es

$$I^2 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy \quad (3-42)$$

A continuación, se transforma la ecuación anterior a coordenadas polares (r, θ). Sean, $x^2 + y^2 = r^2$ y $dx dy = r dr d\theta$. Debido a que el área de integración es el primer cuadrante, la ecuación (3-42) se convierte en

$$I^2 = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr d\theta = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr$$

$$I^2 = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} \left(\frac{-1}{2a}\right) d(e^{-ar^2}) = -\frac{\pi}{4a} \lim_{t \rightarrow \infty} [e^{-at^2}]_0^t = -\frac{\pi}{4a} [0 - 1] = \frac{\pi}{4a}$$

La ecuación anterior es el cuadrado de la integral impropia, así

$$I = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

6.1.2 Dos funciones que son iguales a una constante

Sean $f(z)$ y $g(t)$ dos funciones continuas equivalentes

$$f(z) = g(t)$$

Derivemos la ecuación anterior con respecto a z .

$$\frac{d}{dz} f(z) = \frac{d}{dz} g(t)$$

$$f'(z) = 0$$

Ahora derivemos la ecuación (1) con respecto a t .

$$\frac{d}{dt} f(z) = \frac{d}{dt} g(t)$$

$$0 = g'(t)$$

Por tanto, ambas funciones son iguales a una constante.

6.2 EJEMPLO DE PROGRAMA UTILIZADO

El código de programa que se muestra a continuación (un archivo tipo "m" de MATLAB[®]), se utilizó para generar la primera gráfica de la (sección 3.4) de comparación de geometrías.

```
function y=geomMt(tau)
%tau significa Dt/R^2
%tau=[0.001:.003:1];geomMt(tau)
```

```

%Evaluación del cilindro
alpha=[2.40483 5.52008 8.65373 11.79153 14.93092 18.07106 21.21164...
        24.35247 27.49348 30.63053 33.77212 36.91371 40.05531 43.19690...
        46.33849 49.48008 52.62177 55.76327 58.90486 62.04645 65.18805...
        68.32964 71.47123];

S=0;
for n=1:23;
    S=S+exp(-alpha(n)^2.*tau)/alpha(n)^2;
end
cylind=1-4*S;

%Evaluación de la placa
n=0; S=0; S1=1;
while max(S1)>1e-7;
    S1=1/(2*n+1)^2*exp(-pi^2*(2*n+1)^2.*tau);
    S=S+S1;
    n=n+1;
end
slab=1-8/pi^2*S;

%Evaluación de la esfera
n=1; S=0; S1=1;
while max(S1)>1e-7;
    S1=1/n^2*exp(-pi^2*n^2.*tau);
    S=S+S1;
    n=n+1;
end
sph=1-6/pi^2*S;

plot(tau,cylind,'k',tau,slab,'k',tau,sph,'k-.')
xlabel('Dt/R^2');ylabel('Mt/Moo');title('Comparación de la captación
relativa para las tres geometrías')
legend('cilindro','placa','esfera')
axis([0 1 0 1])

```

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Abramowitz, M. *Handbook of mathematical functions*. Department of Commerce. Washington, D.C., 1970
2. Ayres, F. *Differential Equations*. Ed. Schaum Publishing. New York, 1952
3. Crank, J.. *The Mathematics of diffusion*. Clarendon Press. Oxford, UK, 1986
4. Leithold, L. *El Cálculo con Geometría Analítica*. Ed. Harla. México, 1987
5. Hines, A.L. y R.N.Maddox. *Transferencia de masa*. Ed. PrenticeHall. México, 1987.
6. Mickley, H., T. Sherwood, and C. Reed. *Applied Mathematics in Chemical Engineering*. Ed. McGraw-Hill. USA, 1957
7. P.L. Ritger and N. A. Peppas, *Journal of Controlled Release*, 5(1987) 23
8. Nakamura, S. *Numerical Methods with Matlab*. Ed. Prentice Hall. New Jersey, 1996
9. Rice, R. and Do, D. *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*. Ed. John Wiley and Sohns. USA, 1995

10. Spiegel, M. *Theory and problems of Laplace Transforms*. Schaum Publishing. New York, 1965
11. Valiente, A. *Introducción a la transferencia de masa*. México, 2000.
12. A.R. Khare and N.A. Peppas. *J. of Biomaterials*, 4(1993) 275.
13. R. Langer. *Science*, 249 (1990) 1527.
14. R.S. Harland and N.A. Peppas. *J. of Pharm. Sciencies*, 78(1989) 146.
15. E.M. Ouriemchi and J.M. Vergnaud. *Comp. and Theor. Pol. Sc.*, 10(2000) 391.
16. Wolfram Research. *Math world*.
<http://mathworld.wolfram.com/BesselFunctionoftheFirstKind.html>
17. Marsden, J. E. *Elementary Classical Analysis*. Ed. Freeman and Company. San Francisco, 1974