



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DIFUSIÓN DE AGUA EN EL MONOLITO DE LA DIOSA
TLALTECUHTLI”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

PRESENTA

JOSÉ RAZIEL ÁLVAREZ PÉREZ



MÉXICO, D.F.

2014



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: Dra. Margarita Chávez Martínez

VOCAL: Dra. María Elena del Refugio Villafuerte y Castrejón

SECRETARIO: Dr. Jorge Balmaseda Era

1er. SUPLENTE: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

2° SUPLENTE: Dr. José Martín Enrique Carreto Cortes

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 003, Edificio E, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Jorge Balmaseda Era

SUSTENTANTE:

José Raziel Álvarez Pérez

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	- 5 -
RESUMEN	- 7 -
INTRODUCCIÓN	- 8 -
Capítulo 1. Estado de la ciencia	- 10 -
1.1 El monolito de Tlaltecuhltli, diosa de la tierra	- 10 -
1.2 Difusión	- 12 -
1.3 Fundamentos Matemáticos	- 19 -
1.4 Sorci3n din3mica de vapores	- 23 -
Capítulo 2. Materiales y m3todos	- 26 -
2.1 Muestra objeto de estudio	- 26 -
2.2 Caracterizaci3n de la muestra	- 27 -
2.3 Determinaci3n de la cin3tica de sorci3n	- 28 -
2.4 Estimaci3n de los coeficientes de difusi3n	- 29 -
Capítulo 3. Resultados y discusi3n	- 32 -
3.1 Caracterizaci3n espectrosc3pica, t3rmica y cristalogr3fica de la muestra	- 32 -
3.2 Cin3tica de sorci3n	- 35 -
3.3 Determinaci3n y an3lisis del coeficiente de difusi3n	- 37 -
CONCLUSIONES	- 43 -
RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS	- 44 -
BIBLIOGRAFÍA	- 45 -
APÉNDICES	- 48 -
A1. Origen y estructura de la andesina	- 48 -
A.1.1 Referencias	- 50 -
A2. Termodinámica de la difusi3n	- 50 -
A.2.1 Referencias	- 53 -
A3. Resoluci3n de la ecuaci3n de difusi3n por el m3todo de las funciones de Green	- 53 -
A.3.1 Referencias	- 63 -
A4. Estadística asociada a las gr3ficas de Arrhenius	- 63 -

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1. Atributos de la representación escultórica de la deidad Tlaltecuhltli. Fue Moctezuma Xocoyotzin quién la mandó a hacer en honor de su antecesor Ahuizotl.	- 11 -
Figura 2. Ilustración de la primera ley de Fick	- 14 -
Figura 3. Bloque infinitesimal de un fluido donde la salida del componente x del flujo de difusión se indica con una flecha. Los otros componentes (no considerados) son análogos....	- 15 -
Figura 4. Esquema del instrumento de sorción dinámica de vapores	- 25 -
Figura 5 a, b. Muestras pertenecientes al monolito de la diosa Tlaltecuhltli. a) Fragmentos sin restos de decoración y b) pieza objeto de estudio en forma de paralelepípedo en el que se presentan las mediciones de las aristas de una de sus caras.	- 26 -
Figura 6. Configuración experimental para el registro de la cinética de sorción, además se muestra un elemento infinitesimal en una de las caras que delimita la elección de la concentración externa.	- 28 -
Figura 7. Espectro en el infrarrojo de la muestra del monolito de la diosa Tlaltecuhltli.....	- 33 -
Figura 8. Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra del monolito que se obtuvo con el programa Match!.....	- 34 -
Figura 9. Termograma de la muestra del monolito.....	- 35 -
Figura 10. Curvas experimentales de la cinética de sorción en la muestra del monolito, adicionalmente se muestran las curvas de los modelos ajustados para una temperatura constante de 20.6 °C.	- 36 -
Figura 11. Coeficiente de difusión en función de la humedad relativa	- 38 -
Figura 12. Gráfico de Arrhenius de la difusión de agua en la muestra del monolito	- 39 -
Figura 13. Recta de regresión lineal para el gráfico de Arrhenius a 70 %HR constante.....	- 40 -
Figura 14. Rectas de regresión de la gráfica de Arrhenius para 14 y 42.8 %HR	- 41 -
Figura 15. Sistema ternario de los feldespatos, donde se muestra la nomenclatura de la serie de las plagioclasas de alta temperatura (Deer, Zussman, & Howie, 2001).	- 49 -
Tabla 1. Flujos resultantes de diferentes gradientes espaciales en el que se indican los correspondientes procesos de transporte (Deen, 1998).....	- 13 -
Tabla 2. Diferentes tipos de coeficientes de difusión que implican distintas descripciones ...	- 17 -
Tabla 3. Clasificación de las ecuaciones con varias variables independientes	- 20 -
Tabla 4. Medición de las aristas del paralelepípedo; en la solución de la ecuación de difusión se usa l_1 , l_2 y l_3	- 27 -
Tabla 5. %p/p ₀ de las disoluciones de sales delicuescentes usadas en la calibración.....	- 28 -
Tabla 6. Concentración externa en mg/m ³ para cada valor de humedad relativa y temperatura	- 30 -
Tabla 7. Valores de χ^2 de la bondad de ajuste para cada una de las curvas de sorción	- 37 -

Tabla 8. Coeficientes de difusión, $D_A^{H_2O}$, en m²/s para cada valor de humedad relativa y temperatura- 37 -

Tabla 9. Resumen de la salida de Excel del análisis de regresión para el gráfico de Arrhenius a 70 %HR.....- 63 -

Tabla 10. Resumen de la salida de Excel del análisis de regresión para el gráfico de Arrhenius a 42.8 %HR.....- 64 -

Tabla 11. Resumen de la salida de Excel del análisis de regresión para el gráfico de Arrhenius a 14 %HR.....- 64 -

RESUMEN

Este trabajo de tesis aborda la difusión de agua en una muestra del monolito que representa a la diosa Tlaltecuhltli (“Señor o Señora de la Tierra”), como base preliminar para la posterior evaluación del impacto que tienen las condiciones actuales de su exhibición en el museo del Templo Mayor con respecto a las medidas actualmente adoptadas para su conservación. Para esto, se determinó la composición de la muestra y su coeficiente de difusión de agua en función de la temperatura y humedad relativa, en tales circunstancias.

Mediante espectroscopia en el infrarrojo, difracción de rayos X en polvos y análisis térmico; se determinó que la muestra objeto de estudio correspondía mayoritariamente a andesina, un feldespato plagioclásico. Sin embargo, dado a las sustituciones isomórficas y el gran intervalo de disoluciones sólidas involucradas, se presentan desviaciones respecto a la composición ideal.

Se resolvió la segunda ley de Fick para un paralelepípedo de dimensiones conocidas sujeto a la condición inicial $c(x, y, z, 0) = 0$ y a las condiciones de contorno: $c(0, y, z, t) = c(l_1, y, z, t) = c_{ext}$, $c(x, 0, z, t) = c(x, l_2, z, t) = c_{ext}$ y $c(x, y, 0, t) = c(x, y, l_3, t) = c_{ext}$; donde x, y y z son coordenadas cartesianas, t es el tiempo, c es la concentración y c_{ext} es la concentración externa del vapor de agua. Este problema de contorno se desarrolló utilizando el método de las funciones de Green, para transformar la ecuación diferencial a una integral y obtener la solución analítica de la ecuación de difusión.

Se registró la cinética de sorción de vapor de agua para las siguientes condiciones a la que fue expuesto el monolito en el museo del Templo Mayor del 17 de Junio del 2010 al 11 de Enero del 2011: 14, 42.8 y 70%HR, y 12.9, 20.6 y 26°C; que corresponden al mínimo, al promedio y máximo de humedad relativa y temperatura, respectivamente. Con base en esto, se estimaron los coeficientes de difusión a partir del ajuste de la curva de sorción con la solución propuesta de la ecuación de difusión que se expresó en relación con el incremento en masa. Los coeficientes de difusión, $D_A^{H_2O}$, se obtuvieron dentro de un intervalo de $(6.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$ a $(1.767 \pm 0.007) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para las condiciones anteriormente descritas.

Finalmente, se determinó la variación del coeficiente de difusión con la humedad relativa y la temperatura, esté último mediante una ecuación tipo Arrhenius. Con lo cual se observa, en general, una correlación positiva entre la difusividad y los parámetros anteriores, que se refleja en el incremento del coeficiente de difusión. Sin embargo, no se encontró una dependencia lineal con el gráfico de Arrhenius en todo el intervalo experimental en que se trabajó.

INTRODUCCIÓN

México es reconocido a nivel mundial por el valioso patrimonio arqueológico, artístico e histórico, con el que cuenta. Las piezas arqueológicas que lo forman, son una de las partes más importantes del legado del pasado, las cuales son prueba de los cambios y la evolución a través del tiempo. Son huella de las épocas de la historia que nos precedieron y que forman parte en los cimientos de nuestras raíces.

El 2 de Octubre de 2006, un salvamento arqueológico realizado por el Programa de Arqueología Urbana (PAU) del Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH), descubrió el monolito mexicana más grande hasta ahora conocido. La escultura representa a una advocación antropomorfa femenina de Tlaltecuhltli (“Señor o Señora de la Tierra”), está labrada en andesita rosa que proviene del cerro del Tenayo y conserva su policromía original.

Tras su hallazgo, el equipo de restauradores inició su trabajo. El 5 de noviembre de 2007 la pieza fue retirada de su posición original para continuar con su restauración y análisis en un laboratorio temporal. Finalmente, el 17 de mayo de 2010, la pieza monumental se llevó al Museo del Templo Mayor para su exhibición, en el que se supervisó el levantamiento y traslado de cada una de las cuatro partes en los que está fragmentada la escultura. (Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2010)

Una de las prioridades del INAH es la conservación del monolito ya que está ligado a procesos de transformación fisicoquímica que intervienen en su deterioro. En consecuencia, se requiere de una investigación multidisciplinar para entender y, en la medida de lo posible, evitar los tales procesos para asegurar su permanencia (Porto T., 2000). Por ello, expertos del INAH diseñaron una base para el monolito, de madera y hule espuma, además de que se controlan las condiciones de humedad, temperatura e iluminación en su exhibición. Adicionalmente, las capas pictóricas de la escultura recibieron tratamientos de preservación durante tres años (Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2010).

Lo anterior se debe a que, para los materiales pétreos, el agua es el principal agente de deterioro. Así, la presencia de humedades altas no únicamente cambia la química de la roca, sino también sus propiedades físicas como son porosidad, permeabilidad, difusividad efectiva y la resistencia a la compresión y tracción (Navarre-Stichler *et al.*, 2009).

Adicionalmente, el agua es el agente de transporte de otros compuestos degradantes como son, entre otros, sales disueltas y partículas contaminantes de polución. En consecuencia, este tipo de material se degrada más fácilmente cuanto mayor es la cantidad de agua que retiene y cuanto más fácil es su movilidad por su interior (Mingarro, 1996). Por lo tanto, la modelación del transporte de agua en los materiales arqueológicos es de vital importancia.

De acuerdo con los antecedentes anteriormente expuestos se propone el siguiente objetivo general para este trabajo de tesis:

Evaluar el coeficiente de difusión de agua en el monolito de la diosa Tlaltecuhтли y su variación con la temperatura y humedad relativa.

Para alcanzarlo se proponen los siguientes objetivos particulares:

1. Determinar la composición de la muestra mediante estudios de espectroscopia en el infrarrojo, difracción de rayos X en polvos y termogravimetría.
2. Determinar el coeficiente de difusión de agua en un paralelepípedo de dimensiones conocidas de la muestra objeto de estudio, sujeto a las condiciones de contorno experimentales en función de la temperatura y humedad relativa a la cual el monolito se exhibe.

Estos objetivos parten de la hipótesis de que el coeficiente de difusión es independiente de la concentración de vapor de agua en la muestra material del monolito y que la difusión esta descrita con exactitud con las ecuaciones de Fick, debido a que las constricciones estructurales son pequeñas y que la cantidad de disolvente total adsorbido es mucho menor en relación al volumen total del sistema penetrado.

Este trabajo de tesis se estructura de la siguiente forma. En el capítulo 1, el estado de la ciencia, describe el hallazgo, historia y relevancia del monolito. Además se mencionan los fenómenos de transporte, profundizando en el de difusión. Adicionalmente, se presentan las bases matemáticas para la resolución de la segunda ley de Fick y los fundamentos de la sorción dinámica de vapores, técnica instrumental principal. El capítulo 2 expone la descripción de los materiales, los métodos utilizados para su caracterización, la determinación de la cinética de sorción y los cálculos involucrados para la determinación de los coeficientes de difusión. Por último, en el capítulo 3 se discuten los resultados de la caracterización de los fragmentos del monolito, aunado a la evaluación de los coeficientes de difusión y su comportamiento con respecto a la temperatura y humedad relativa.

Capítulo 1. Estado de la ciencia

1.1 El monolito de Tlaltecuhltli, diosa de la tierra

Desde su fundación en 1939, el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH) ha sido la institución encargada, por el Estado, de regular todo lo concerniente a los bienes arqueológicos e históricos de la nación. De acuerdo con la Ley Federal sobre Monumentos y Zonas Arqueológicas, Artísticas e Históricas (1972), el patrimonio arqueológico es propiedad de la nación y por tal motivo, es el INAH la única institución responsable de su conservación, protección, investigación y difusión.

El proyecto Templo Mayor (1978-1982) se llevó a cabo en la Ciudad de México bajo la dirección del arqueólogo Eduardo Matos Moctezuma y resultó de gran relevancia. Inició con el hallazgo de la gran escultura que representa a la Coyolxahuqui (Diosa de la Luna). En el trabajo, que duró cinco años, se exploraron los templos de Tláloc y Huitzilopochtli, el basamento o gran pirámide por sus cuatro lados con sus siete épocas constructivas, el Templo rojo, el Conjunto de las Águilas, altares y otros 15 edificios y 3 plazas. Entre los hallazgos más importantes están las 118 ofrendas con más de 8 000 objetos, además de esculturas, pintura mural, relieves, entre otros.

Una vez que finalizaron las excavaciones, se prosiguió al análisis y a la interpretación. Con todo el conocimiento adquirido con respecto al Templo Mayor, se vio la necesidad de ampliar las perspectivas de investigación tomando como núcleo el principal templo azteca. Fue así como a mediados de 1991 surgió el Programa de Arqueología Urbana (PAU), siendo su objetivo principal el conocer el proceso de desarrollo de esta área específica.

Con base en lo anterior, se trata de tomar como base el antiguo recinto ceremonial de México-Tenochtitlan y observar cómo, a lo largo de varios siglos, dicha área evolucionó. El PAU pretende, por lo tanto, estudiar las transformaciones ocurridas en este espacio, entender el por qué y cómo se desarrolló, analizar los cambios cualitativos y cuantitativos de cada etapa y concebir cómo devino en lo que es ahora (Martínez & Bader, 2004).

El 2 de octubre del 2006, dentro del perímetro del predio las Ajaracas, ubicado frente al Museo del Templo Mayor, en el Centro Histórico de la Ciudad de México, el PAU descubrió el monolito mexicana más grande hasta ahora conocido (Fig. 1). El monolito con un peso de 12.35 toneladas es una impresionante lápida cuadrangular de 4.19 m de alto, 3.62 m de ancho y un espesor máximo de 38 cm con 15 cm de relieve que representa a la advocación femenina de Tlaltecuhltli (“Señor o Señora de la Tierra”). Esta escultura es el más grande monolito descubierto hasta el momento, superando a la Piedra del Sol y la Coyolxauhqui (Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2010).

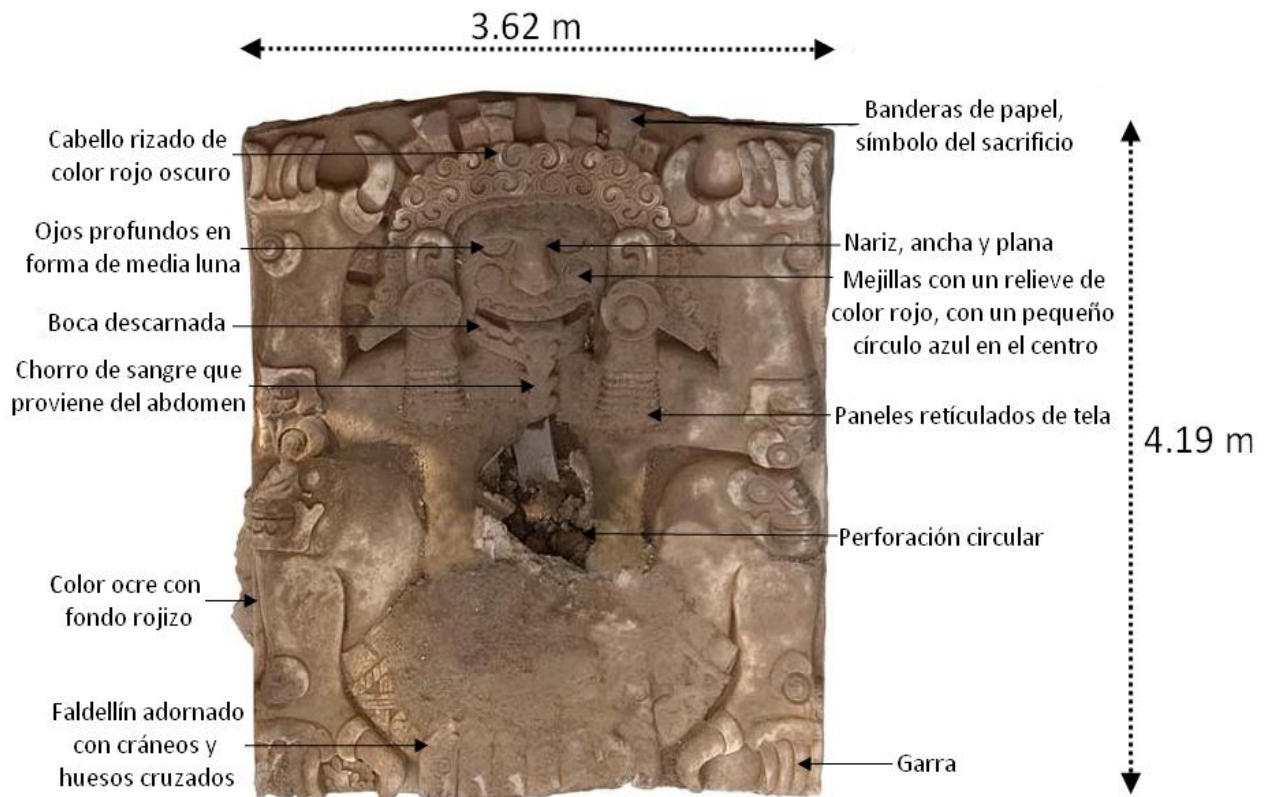


Figura 1. Atributos de la representación escultórica de la deidad Tlaltecuhltli. Fue Moctezuma Xocoyotzin quién la mandó a hacer en honor de su antecesor Ahuizotl.

Está esculpida en relieve, estucada parcialmente y policromada con rojo, ocre, blanco, azul y negro, hecha en andesita de lamprobolita¹. Se trata de una roca intermedia ígnea extrusiva de tonos rosáceos y violáceos. Está conformada principalmente por plagioclasas sódicas, como la andesina, más un mineral máfico² (píroxeno, hornoblenda o biotita) y de minerales accesorios de acuerdo con el mineral máfico dominante. La andesina³ es una plagioclasa intermedia que suele formar cristales bien definidos (Nesse, 2000).

Los pueblos de la Cuenca de México la conocían por el apelativo específico de *tenayocátetl* (“piedra de Tenayuca”). Estos materiales proceden de las numerosas canteras de la Formación Chiquihuite, la cual aflora en la Sierra de Guadalupe, principalmente en los cerros del Chiquihuite, Tianquillo, Tenayo, Gordo y Botano (López, Torres, & Montúfar, 2003). La pieza corresponde a la etapa VII (1502-1521), lo que significa que fue labrada antes de la llegada de los españoles, en la última fase de los mexicas. Esta pieza parece ser la lápida sepulcral de Ahuítzol, con base en que el espacio debajo del monumento es equiparado simbólicamente con el inframundo y a las fechas calendáricas esculpidas dentro de una garra del monolito.

¹ Es conocida en la literatura arqueológica como “cantera” o “cantera rosa”.

² Minerales con magnesio y hierro o de color obscuro.

³ Consultar el apéndice A.1 para una discusión desde el punto de vista químico y estructural.

Tlaltecuhтли viene de *tlalli*, tierra y *tecuhтли*, señor o señora ya que, como muchas otras deidades, tiene un aspecto masculino y otro femenino pues siempre se tendía a personificar a los fenómenos naturales. La tierra era representada por los mexicas como un ser monstruoso, con las fauces siempre abiertas, el cual devoraba al Sol en el ocaso y todo lo viviente cada noche para resucitar todos los días al amanecer. Este concepto de la tierra es muy antiguo.

Las diferentes imágenes de Tlaltecuhтли se pueden agrupar en cuatro categorías. La primera como figuras antropomorfas masculinas, la segunda como figuras antropomorfas femeninas, la tercera como figuras zoomorfas femeninas y la cuarta como figuras con rostro de Tláloc. Esta última se debe a que las divinidades terrestres, y de la fertilidad, estaban ligadas a las del agua, la vegetación y la abundancia. Sin embargo, las viejas diosas terrestres también presentaban rasgos guerreros, debido a la influencia y la progresiva asimilación de las tradiciones chichimecas en el altiplano central (Matos M. & López L., 2007).

1.2 Difusión

Un sistema puede estar fuera del equilibrio porque la materia y/o energía están siendo transportadas entre el sistema y sus alrededores o entre una y otra parte del sistema. Tales fenómenos son los fenómenos de transporte e implican la evolución de una propiedad del sistema a transportar en respuesta a una distribución espacial de no equilibrio de la misma (Levine, 2004).

Un concepto central en los fenómenos de transporte es el flujo, que se define como la cantidad transferida a través de un área dada en una cantidad de tiempo. El flujo tendrá lugar cuando exista un gradiente de una propiedad del sistema y actuará en sentido opuesto a ese gradiente. La base teórica de todos los procesos de transporte implica al flujo y el hecho de que el gradiente espacial de una propiedad del sistema dará lugar al correspondiente flujo. La relación más básica entre el flujo y el gradiente espacial de la propiedad transportada es:

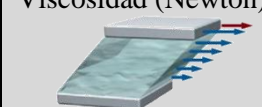
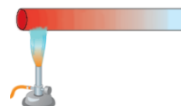
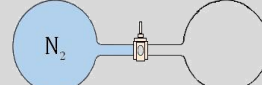
$$J_{ix} = -\alpha \frac{d(\text{propiedad})}{dx} \quad [1.2.1]$$

Donde J_{ix} es el flujo de la sustancia i en el eje x , en unidades de (área de la propiedad)⁻¹ tiempo⁻¹ y la derivada de la ecuación representa el gradiente espacial de la cantidad de interés (Tabla 1). El factor α , matemáticamente, es la constante de proporcionalidad entre el gradiente y el flujo y se define como el coeficiente de transporte, una propiedad intrínseca del sistema. Cabe remarcar que dado a la proporcionalidad entre el flujo y el gradiente, en cuanto más abrupto sea el cambio de la propiedad del sistema mayor será el flujo.

La relación lineal entre el flujo y el gradiente espacial de la propiedad es razonable cuando el desplazamiento con respecto al equilibrio es moderado. El signo negativo indica que el flujo

tiene lugar en el sentido opuesto al gradiente; por tanto, el flujo producirá una reducción del gradiente si no se realiza una acción externa para mantenerlo. Pese a que las deducciones de cada propiedad de transporte parecen diferentes, el principio subyacente a todos los fenómenos de transporte es la relación entre el flujo y el gradiente (Engel, Reid, & Hehre, 2006).

Tabla 1. Flujos resultantes de diferentes gradientes espaciales en el que se indican los correspondientes procesos de transporte (Deen, 1998).

Gradiente	Flujo de movimiento	Flujo de Energía	Flujo de la especie <i>i</i>
Velocidad	Viscosidad (Newton) 		
Temperatura		Conducción (Fourier) 	Difusión térmica (Soret)
Concentración de la especie <i>i</i>		Termodifusión (Dufour)	Difusión (Fick) 
Concentración de la especie <i>j</i> (<i>≠i</i>)			Difusión multicomponente (Stefan-Maxwell)
Potencial eléctrico			Migración iónica (Nernst-Planck)

Cuando una sustancia no está homogéneamente distribuida en un medio se observa que la densidad de partículas evoluciona en respuesta a un gradiente espacial, como la diferencias de concentración⁴, en la que el sistema se relajará hacia el equilibrio, eliminando ese gradiente. A este proceso que espontánea e irreversiblemente lleva materia desde unos sitios a otros, como resultado de movimientos aleatorios, se denomina difusión.

Según la termodinámica, este gradiente espacial supone un gradiente del potencial químico⁵, y existirá una fuerza que tiende a igualar el potencial químico de la misma en todo el espacio. Esta difusión de partículas, que pueden ser átomos, moléculas o iones, se puede describir por las leyes de Fick⁶. Para el caso en el que el flujo de difusión de las partículas ocurre en la dirección *x*, la primera ley de Fick para un medio isotrópico se puede escribir como:

$$J_{ix} = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad [1.2.2]$$

⁴ Hay otras condiciones físicas que producen un gradiente espacial: diferencias de temperatura y presión así como las diferencias en las fuerzas creadas por campos externos (gravitacional, magnético y eléctrico).

⁵ Para su justificación, consultar el apéndice A.2

⁶ En honor al fisiólogo alemán Adolf Eugen Fick (1829-1901), quién desarrolló las leyes que regulan matemáticamente la difusión, en analogía con el trabajo de Jean Baptiste Joseph Fourier, para estudiar el flujo sanguíneo.

Donde J_{ix} es el flujo de difusión y c_i la concentración de la sustancia i (Fig. 2). El signo negativo indica la dirección contraria del flujo de difusión y el gradiente de concentración. El factor de proporcionalidad, D_i , es el *coeficiente de difusión* o la *difusividad* de la especie i considerada. Ya que tanto el flujo como la concentración son funciones de la coordenada x y del tiempo t , se suelen expresar como $J_{ix}(x, t)$ y $c_i(x, t)$ (Mehrer, 2007). Si usamos notación vectorial, la primera ley de Fick se generaliza fácilmente a tres dimensiones:

$$J_i = -D_i \nabla c_i \quad [1.2.3]$$

El símbolo *nabla*, ∇ , se usa para expresar la operación vectorial sobre el lado derecho de la ecuación. El operador *nabla* actúa sobre el escalar de concentración $c_i(x, y, z, t)$ y produce el gradiente de concentración ∇c_i . Cabe destacar que la ecuación [1.2.3] es, en general, consistente únicamente para medios isotrópicos, cuya estructura y propiedades de difusión en los alrededores de cualquier punto son, relativamente, los mismos en todas las direcciones.

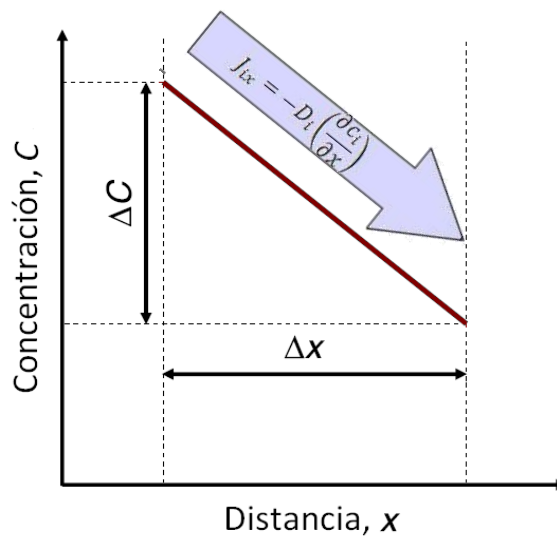


Figura 2. Ilustración de la primera ley de Fick

El flujo de difusión se expresa en número de partículas (o moles) que atraviesan una unidad de área por unidad de tiempo [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] y la concentración en número de partículas por unidad de volumen, por lo tanto, $\partial c_i / \partial x$ es [mol m^{-4}]. Consecuentemente, la difusividad D_i tiene las dimensiones de *longitud² por tiempo⁻¹* y asume las unidades en el sistema SI de [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]. En la práctica, los coeficientes de difusión suelen expresarse en [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] y en el campo biológico se emplea en ocasiones el fick como unidad; 1 fick = $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Laidler & Meiser, 2005).

Usualmente, en los procesos de difusión, el número de partículas que difunden se conserva. Para especies que difunden, las cuales obedecen la ley de conservación, se puede formular una ecuación de continuidad. Considere una sección en un bloque horizontal de un fluido en el cual las propiedades de interés dependen exclusivamente de la coordenada x (Fig. 3).

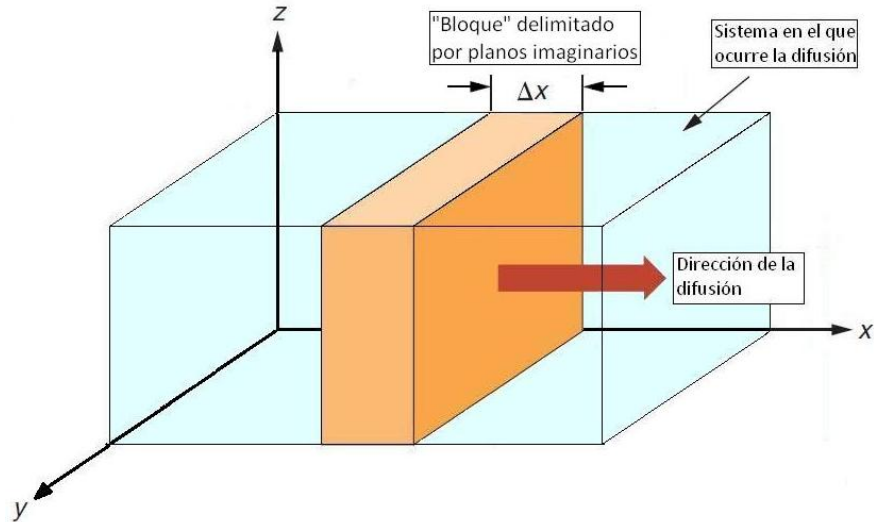


Figura 3. Bloque infinitesimal de un fluido donde la salida del componente x del flujo de difusión se indica con una flecha. Los otros componentes (no considerados) son análogos

El origen del bloque se localiza en $x=x'$. El área de la cara del bloque es \mathcal{A} y el espesor es Δx . Asumiendo que la sustancia i difunde en la dirección positiva x , la cantidad neta de la sustancia i que entra en el bloque por segundo es:

$$\text{entrada} = \mathcal{A}J_{ix}(x') \quad [1.2.4]$$

Donde $J_{ix}(x')$ es el flujo de difusión de la sustancia i evaluada en x' . La cantidad neta que deja el bloque por segundo a través de la superficie es proporcional al flujo de difusión evaluado en $x' + \Delta x$ (el extremo del bloque):

$$\text{salida} = \mathcal{A}J_{ix}(x' + \Delta x) \quad [1.2.5]$$

Para la razón de cambio de n_i , la cantidad de sustancia i en el bloque es igual al flujo de entrada menos el de salida:

$$\frac{dn_i}{dt} = \mathcal{A}[J_{ix}(x') - J_{ix}(x' + \Delta x)] \quad [1.2.6]$$

La concentración molar de la sustancia i , denotada por c_i , es la cantidad de sustancia i por unidad de volumen. El volumen del bloque es $\mathcal{A}\Delta x$, así que la razón de cambio de c_i es:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{(dn_i/dt)}{\mathcal{A}\Delta x} = \frac{J_{ix}(x') - J_{ix}(x' + \Delta x)}{\Delta x} \quad [1.2.7]$$

Se escribe $\partial c_i/\partial t$ como una derivada parcial porque está tomando un valor fijo de x . Tomando ahora el límite cuando Δx tiende a cero así que el lado derecho de la ecuación anterior se convierte en el negativo de la derivada. El resultado es la versión unidimensional de la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_{ix}}{\partial x} \quad [1.2.8]$$

El significado físico de esta ecuación es la conservación de la materia. Esto es equivalente a decir que la razón de cambio en la concentración es simplemente la diferencia entre lo que entra y lo que sale. La versión tridimensional de la ecuación de continuidad es:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\left(\frac{\partial J_{ix}}{\partial x} + \frac{\partial J_{iy}}{\partial y} + \frac{\partial J_{iz}}{\partial z}\right) = -\nabla \cdot J_i \quad [1.2.9]$$

Donde $\nabla \cdot J_i$ es la divergencia de J_i . La divergencia es una cantidad escalar, una medida de la razón a la cual las “líneas de corriente”⁷ de la trayectoria de un flujo difieren unos de otros. Si se sustituye la ecuación [1.2.3] en la ecuación [1.2.9], se obtiene la segunda ley de Fick de la difusión para el caso unidimensional:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad [1.2.10]$$

Si D_i es independiente de la posición, la ecuación de difusión para una dimensión es:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad [1.2.11]$$

Si la concentración depende de las tres coordenadas cartesianas y D_i es constante, la ecuación de difusión es:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right] = D_i \nabla^2 c_i \quad [1.2.12]$$

El operador ∇^2 (nabla al cuadrado) es el operador Laplaciano (Mortimer, 2008). Sin embargo, en muchos sistemas, por ejemplo, la interdifusión de metales o la difusión de vapores orgánicos en polímeros de alto peso molecular, D_i depende de la concentración de la sustancia i que difunde. En este caso, D_i varía de un punto a otro, con lo cual se tiene:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad [1.2.13]$$

Donde D_i puede ser una función de x , y , z y c_i . La solución de esta ecuación requiere la especificación de las condiciones iniciales y de frontera apropiadas, de acuerdo con el sistema en estudio (Crank, 1975). Adicionalmente, la difusión en los materiales se caracteriza por diferentes coeficientes de difusión que describen varias situaciones (Tabla 2). Como la difusión en volumen de sistemas ternarios producen complicaciones matemáticas mayores, solamente se abordan los sistemas unarios y binarios (Heitjans & Kärger, 2005).

⁷ Una línea de corriente se define como la tangente al vector velocidad en cada uno de los puntos del campo de flujo y es un concepto muy útil para describir el movimiento de un fluido (Welty, Wicks, & Wilson, 2012).

Tabla 2. Diferentes tipos de coeficientes de difusión que implican distintas descripciones

	Tipo de Coeficiente	Símbolo	Descripción
Trazadores	de autodifusión	D_A^{A*}	Difusión de átomos A* dentro de un elemento sólido A
	de difusión de impurezas o de átomos foráneos	D_A^C	Difusión de átomos C dentro de un elemento sólido A
	de interdifusión*	\tilde{D}	Se refiere a la difusión de una especie en una dirección y la difusión de otra especie en la dirección contraria

* Los términos difusión mutua e interdifusión química se emplean en ocasiones (Freer, 1981)

Las medidas cuantitativas de la razón a la cual un proceso de difusión ocurre se expresan, usualmente, en términos del coeficiente de difusión (Cussler, 1997). Los métodos experimentales para su medición se pueden agrupar en dos grandes categorías: directos e indirectos. Los métodos directos se basan en las leyes de Fick y utilizan la definición fenomenológica del coeficiente de difusión.

Por otro lado, los métodos indirectos no se basan, directamente, en estas leyes y requieren de un modelo microscópico que relacione el coeficiente de difusión D y la distancia, λ , a la que una partícula se puede desplazar cuando tiene lugar la difusión en un tiempo t^{δ} ; sin embargo, algunas de estas son muy limitadas en cuanto aplicación (Philibert, 1991).

Entre los métodos existentes para medir el coeficiente de difusión de un gas o vapor en un sólido (Mehrer, 2007), el de sorción ofrece considerables ventajas desde el punto de vista experimental. La muestra, por lo general, tiene una geometría bien definida, y la ganancia de peso se mide en función del tiempo en una atmosfera a temperatura y presión constante (Balik, 1996). El coeficiente de difusión se puede determinar, esencialmente, ajustando la solución apropiada de la ecuación de difusión a la curva de sorción experimental de incremento en masa en función del tiempo (Ruthven, 1984).

Las ecuaciones de Fick describen con exactitud la difusión en sistemas en donde las constricciones estructurales son pequeñas, esto quiere decir que el movimiento de las moléculas es aleatorio y no a través de rutas preferenciales. Una condición que es común para los sistemas fickianos es que la cantidad de disolvente total adsorbido es mucho menor en relación al volumen total del sistema penetrado y que la estructura del material en el cual se difunde no se modifica. Lo anterior se debe a que las sustancias que difunden y los materiales a través de los cuales ocurre la difusión influyen en la magnitud de los coeficientes de difusión, al igual que el mecanismo por el cual este proceso se lleva a cabo (Ibañez G., 2001).

⁸ La ecuación es $D=\lambda^2/2t$, deducida por Albert Einstein y por la física polaca Marian Ritter von Smolan-Smoluchowski, quienes supusieron que las partículas tienen un movimiento aleatorio. Es la conexión entre los detalles microscópicos del movimiento de las partículas y los parámetros macroscópicos relacionados con la difusión.

La temperatura influye en gran medida en los coeficientes de difusión y, comúnmente, su variación se puede expresar en términos de la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad [1.2.14]$$

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura (en kelvin), Q es la energía de activación de difusión (J/mol o eV/átomo) y D_0 es un término constante referido como el factor pre-exponencial o factor de frecuencia (m^2/s). Ambos, Q y D_0 , son los parámetros de activación de la difusión. Su interpretación física (Callister & Rethwish, 2010) depende del mecanismo de difusión, del proceso de difusión y de la geometría de la red cristalina. Tomando el logaritmo natural en ambos lados de la ecuación [1.2.14] tenemos:

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{Q}{RT} \quad [1.2.15]$$

La ecuación [1.2.15] es la ecuación de una recta y cuando se cumple esta correlación se dice que el sistema exhibe un comportamiento del tipo Arrhenius. Sin embargo, no debe asumirse como universal ya que la dependencia con la temperatura de algunos sistemas no es de tipo Arrhenius, es decir, no se obtiene una línea recta cuando el $\ln(D)$ se gráfica en función de $1/T$. Aunque, aun así, todavía es posible definir una energía de activación a cualquier temperatura como:

$$Q = RT^2 \left(\frac{d \ln D}{dT} \right) = -R \left(\frac{d \ln D}{d(1/T)} \right) \quad [1.2.16]$$

Esta ecuación es más general porque permite obtener Q de la pendiente (a la temperatura de interés), de una gráfica de Arrhenius aunque la gráfica no sea una línea recta. Para explicar el comportamiento no Arrhenius, se tiene que incluir las fluctuaciones energéticas asociadas con el desorden presente en el material y, en particular, del proceso difusivo (Atkins, de Paula, & Friedman, 2009).

La ecuación de difusión tiene validez universal y se aplica a problemas de muy diverso origen. Aunque la ecuación de difusión no puede resolverse de manera analítica para todos los conjuntos de condiciones de frontera pertinentes a los problemas de mayor interés, por lo cual es común recurrir a esquemas de resolución numérico, es muy útil un modelo teórico sólidamente justificado que permita simplificar el esquema de resolución (Pineda, Vinicio, & Dagdug, 2010).

1.3 Fundamentos Matemáticos

Diversos temas de la ciencia e ingeniería están dominados por el estudio de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales o EDP, que son ecuaciones que contienen las derivadas parciales de una o más variables dependientes, respecto de dos o más variables independientes (Kreyszig, 2011).

Las EDP se pueden clasificar de acuerdo a diferentes criterios. La primera clasificación es de acuerdo al orden de la ecuación. El orden está determinado por la derivada parcial de mayor orden presente en la expresión. También se pueden clasificar según su linealidad en: lineales, cuasilineales y no lineales. Tomando por ejemplo la siguiente ecuación:

$$a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + b \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + d = 0 \quad [1.3.1]$$

Se pueden presentar los siguientes casos (Cornejo, Villalobos, & Quintana, 2008):

- i. Si los coeficientes a , b , c y d son constantes o función de las variables independientes (x, y) , entonces se trata de una EDP lineal.
- ii. Si los coeficientes a , b , c y d son funciones de la variables dependiente, y /o de sus derivadas de menor orden que el de la ecuación diferencial $(x, y, u, \partial u / \partial x, \partial u / \partial y)$, entonces tenemos una EDP cuasilineal.
- iii. Si los coeficientes a , b , c y d son funciones de derivadas del mismo orden que el de la ecuación diferencial $(x, y, u, \partial^2 u / \partial x^2, \partial^2 u / \partial y^2, \partial^2 u / \partial x \partial y)$, entonces es una EDP no lineal.

En una EDP lineal la variable dependiente y sus derivadas parciales aparecen sólo en la primera potencia. La expresión general de una EDP lineal de segundo orden con n variables independientes de una función desconocida u , es una ecuación de la forma:

$$\sum_{i,j=1}^n a_{ij}(\mathbf{x}) \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} + \sum_{i=1}^n b_i(\mathbf{x}) \frac{\partial u}{\partial x_i} + c(\mathbf{x})u = g(\mathbf{x}) \quad [1.3.2]$$

Donde $\mathbf{x}=\{x_1, \dots, x_n \}$, además a_{ij} , b_i , c y g son todos reales y se definen en alguna región del espacio \mathbf{x} . Cuando $g(\mathbf{x})$ es igual a cero, se dice que la ecuación es homogénea, de otra forma, es no homogénea. Ahora bien, si se tiene una EDP lineal de segundo orden con dos variables independientes y con coeficientes constantes:

$$a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + b \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + d \frac{\partial u}{\partial x} + e \frac{\partial u}{\partial y} + fu = 0 \quad [1.3.3]$$

Donde a, b, c, d, e y f son constantes reales. Así, la EDP se puede clasificar en uno de tres tipos⁹ (Tabla 3). Esta clasificación sólo depende de los coeficientes de las derivadas de segundo orden, suponiendo que al menos uno de los coeficientes es distinto de cero.

Tabla 3. Clasificación de las ecuaciones con varias variables independientes

Tipo de ecuación	Relación entre los coeficientes
Elíptica	Si $b^2 - 4ac < 0$
Parabólica	Si $b^2 - 4ac = 0$
Hiperbólica	Si $b^2 - 4ac > 0$

Las EDP cuya teoría está mejor desarrollada y cuyas aplicaciones son más significativas y variadas son las ecuaciones lineales de segundo orden. Todas ellas se pueden clasificar en una de las tres anteriores categorías y son prototipos de las ecuaciones de Laplace, calor y onda; respectivamente. La clasificación es importante, ya que el tipo de condición de frontera y la naturaleza de la solución difieren bastante en los tres casos (Boyce & DiPrima, 2009).

La solución general de una EDP es una familia de funciones arbitrarias, a menudo n funciones para una ecuación de orden n , que satisfacen la ecuación en alguna región del espacio R de las variables independientes. Así, las funciones contienen todas las derivadas parciales que aparecen en la ecuación en algún dominio que contiene a R . Sin embargo, en las aplicaciones nos interesa menos encontrar soluciones generales que encontrar soluciones particulares, es decir, una de las funciones de la familia, que satisfagan condiciones iniciales o de frontera.

Las condiciones iniciales se refieren a valores o derivadas de la solución. Las condiciones de frontera se refieren a los valores o derivadas de la función incógnita en la frontera de la región (o intervalo) de las variables de espacio independientes. Muchas veces consideramos las condiciones iniciales como una forma de condición de frontera y nos referimos a una EDP con todas las condiciones como un problema de valores en la frontera (Kaplan, 1985).

En general, hay tres tipos de condiciones de frontera asociados con las EDP. En una frontera podemos especificar los valores de:

$$i) \ u, \quad ii) \ \frac{\partial u}{\partial n}, \quad o \quad iii) \ \frac{\partial u}{\partial n} + hu, \quad h \text{ una constante}$$

Estas se conocen como: *i*) condición de Dirichlet, *ii*) condición de Neumann y *iii*) condición de Robin. Un problema que combina las condiciones de Dirichlet y Neumann, se dice que es un problema con condiciones de Cauchy (Dennis & Cullen, 2009). Cada tipo de EDP requiere

⁹ Esta clasificación de las ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden se puede extender a n variables y con coeficientes no constantes (aunque en este último caso el tipo de la ecuación puede variar con la posición). Este se obtiene con la matriz de coeficientes, a partir del número de los autovalores positivos e iguales a cero. Con lo cual se obtiene un tipo adicional de ecuación en la clasificación, la ultra hiperbólica (Polyanin, 2002).

diferentes tipos de condiciones de frontera, con el fin de tener una solución única y estable¹⁰. Por lo tanto, se tienen los siguientes requerimientos para cada tipo de EDP (Bhamra, 2010):

- Las ecuaciones elípticas requieren condiciones de frontera de Dirichlet o Neumann sobre una frontera cerrada alrededor de la región de interés. Otras condiciones de frontera son insuficientes para determinar una solución única o son demasiadas restrictivas.
- Las ecuaciones hiperbólicas requieren condiciones de frontera de Cauchy sobre una superficie abierta. Otras condiciones son o demasiado restrictivas para que la solución exista o insuficientes para determinar una solución única
- Las ecuaciones parabólicas requieren condiciones de Dirichlet o Neumann sobre una superficie abierta. Otras condiciones de frontera son demasiado restrictivas.

Existe una gran variedad de métodos para la resolución de las EDP, entre las cuales se pueden enlistar (Farlow, 1993):

1. Separación de variables. Es una técnica clásica y eficaz en la cual se busca una solución particular en forma de un producto de dos funciones, reduciendo de esta forma una EDP de n variables en n ecuaciones diferenciales ordinarias
2. Transformada integral. Es una transformación que, a partir de funciones dadas, produce nuevas funciones que dependen de una variable diferente y aparecen en forma de una integral, está reduce la EDP de n variables independientes a una de $n-1$ variables.
3. Cambio de coordenadas. Este método cambia la EDP a otra EDP más sencilla de resolver que la primera o en una ecuación diferencial ordinaria por el cambio de coordenadas.
4. Transformación de la variable dependiente. Esta transformación cambia las variables independientes para obtener las relaciones matemáticas que, en la nueva variable independiente, representa la misma configuración geométrica o fenómeno físico y que facilita encontrar la solución
5. Métodos numéricos. Estos pueden dar un valor aproximado de la solución en varios puntos del dominio de integración en donde la mayoría de las técnicas empleadas caen en una de las dos categorías: diferencias finitas o elemento finito. El primero se basa en el uso de series de Taylor mientras que los de elemento finito se basan en la aproximación de la solución en cada región por funciones.
6. Funciones de Green. Útiles en la solución de EDP donde la técnica de separación de variables no tiene aplicación. Constituyen los elementos básicos para construir soluciones generales de muchas EDP con condiciones de frontera no homogéneas, transformando un problema diferencial en una ecuación integral.

¹⁰ Es estable en el sentido de que la solución depende continuamente sobre los datos. En otras palabras, un pequeño cambio en los datos proporcionados deberá producir un pequeño cambio en la solución.

7. Métodos de Perturbación. Provee la resolución mediante pequeñas correcciones a las soluciones de otra ecuación que puede resolverse exactamente, en el que se cambia el problema no lineal en una secuencia de problemas lineales que la aproximan.
8. Ecuaciones integrales. Está técnica cambia una EDP en una ecuación integral (aquellas que contienen una integral de la función incógnita), que se resuelven por varias técnicas
9. Método del cálculo de las variaciones. Importante rama del análisis matemático que permite resolver problemas en los que se pregunta qué curva (o superficie), entre todos los que unen dos puntos, minimiza (maximiza ó da un valor estacionario) a un cierto funcional.
10. Expansión de autofunciones. Este método intenta encontrar la solución de una EDP como una suma de autofunciones. Estas se encuentran mediante la resolución de lo que se conoce como problema de autovalores correspondiente al problema original.

Muchos problemas físicos se describen por problemas de valores en la frontera no homogéneos dado que la EDP o las condiciones de frontera son no homogéneas. Estos problemas pueden ser resueltos por medio de las funciones de Green¹¹, que se han convertido en una importante herramienta matemática para la solución de problemas con valores en la frontera. Primero consideremos que es posible escribir una ecuación diferencial en la forma de un operador:

$$L_{\mathbb{x}}u(\mathbb{x}) = f(\mathbb{x}) \quad [1.3.4]$$

Donde $\mathbb{x}=\{x_1, \dots, x_n\}$ y L_x es un operador, el cual es lineal si satisface la propiedad de:

$$L_{\mathbb{x}}(au + bv) = aL_{\mathbb{x}}u + bL_{\mathbb{x}}v \quad [1.3.5]$$

Para cualesquiera dos funciones u y v y para cualesquiera dos constantes a y b . L_x es un operador diferencial parcial lineal en tres o más variables independientes con coeficientes constantes. La función de Green $G(\mathbb{x}, \xi)$ de este problema satisface la ecuación:

$$L_x G(\mathbb{x}, \xi) = \delta(\mathbb{x} - \xi) \quad [1.3.6]$$

Que representa el efecto en el punto \mathbb{x} de la función delta de Dirac en el origen del punto dado por $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_n)$. Multiplicando por $f(\xi)$ e integrando sobre el dominio de ξ :

$$\int L_{\mathbb{x}}G(\mathbb{x}, \xi)f(\xi)d\xi = \int \delta(\mathbb{x} - \xi)f(\xi)d\xi = f(\mathbb{x}) \quad [1.3.7]$$

Intercambiando el orden del operador L_x y el signo de la integral:

$$L_{\mathbb{x}} \left[\int G(\mathbb{x}, \xi)f(\xi)d\xi \right] = f(\mathbb{x}) \quad [1.3.8]$$

¹¹ Reciben ese nombre en honor al científico inglés George Green (1793-1841) quien las introdujo en 1827 en un ensayo sobre electricidad y magnetismo titulado *An Essay on the Application of Mathematical Analysis to the Theories of Electricity and Magnetism*.

Por una simple comparación entre las ecuaciones [1.3.4] y [1.3.8], se encuentra una solución de en la forma de:

$$u(\mathbf{x}) = \int G(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) f(\boldsymbol{\xi}) d\boldsymbol{\xi} \quad [1.3.9]$$

En consecuencia, el método de las funciones de Green se puede aplicar, en general, a cualquier EDP lineal y con coeficientes constantes en cualquier número de variables independientes. Otro camino para desarrollar este problema es encontrar el operador inverso $L_{\mathbf{x}}^{-1}$. Si es posible encontrarlo, entonces la solución se puede obtener como (Debnath, 2005):

$$u(\mathbf{x}) = L_{\mathbf{x}}^{-1}(f(\boldsymbol{\xi})) = \int G(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) f(\boldsymbol{\xi}) d\boldsymbol{\xi} \quad [1.3.10]$$

Se aprecia que una función de Green es un kernel de integración que puede emplearse para resolver una EDP lineal no homogénea. La idea fundamental de esta metodología consiste en invertir (analíticamente) un operador diferencial que permite expresar la solución como una ecuación integral donde las condiciones de frontera se incorporan de manera exacta.

1.4 Sorción dinámica de vapores

Las mejores técnicas para la determinación de información fisicoquímica relacionada con la superficie de un sólido, en particular las interacciones sólido-gas, usan moléculas en fase vapor como sondas moleculares. Estas técnicas ofrecen ventajas sobre las técnicas analíticas tradicionales o espectroscópicas, por ejemplo:

- Las muestras se pueden estudiar bajo condiciones reales de temperatura y presión.
- Las moléculas sonda pueden elegirse con las propiedades químicas que resulten apropiadas o relevantes a la información requerida o podrían ser dirigidas a sitios específicos.
- Se pueden elucidar tanto las propiedades superficiales como las del seno del material.

Una de las técnicas de uso actual que utiliza el enfoque de sorción de vapor molecular para la caracterización de materiales en estado sólido es la sorción dinámica de vapores, DVS¹² (Storey & Ymén, 2011). El término sorción se emplea cuando es difícil o imposible distinguir experimentalmente entre absorción y adsorción, cuando ambos fenómenos tienen lugar simultáneamente o quiere hablarse en forma general sin especificar el fenómeno en cuestión (Costa, 2005).

El uso de sorción de agua para la caracterización de materiales en estado sólido, es rutinario. Ejemplo de esto son los estudios de la cinética de adsorción, que describen la adsorción en función del tiempo y las isothermas de adsorción de vapor, que describen la cantidad (masa o

¹² Del inglés, *Dynamic Vapour Sorption*.

volumen) de vapor adsorbido (por unidad de masa o área superficial) graficada como una función de la concentración del vapor presente, a temperatura constante.

Aunque el vapor de agua es el que usualmente se utiliza, cualquier solvente volátil se podría usar, como el etanol o el hexano. La concentración del vapor se expresa, a la temperatura de interés, como la relación de la presión de vapor del adsorbato entre la presión de vapor saturada, p/p^* . En el caso del agua, este se representa como el porcentaje de humedad relativa (%HR) que se define como:

$$\text{Humedad relativa} = \frac{\text{presión parcial de H}_2\text{O}}{\text{presión de vapor saturado de H}_2\text{O}} \times 100\% \quad [1.4.1]$$

Los experimentos gravimétricos de sorción dinámica de vapores fueron posibles en 1994, después del desarrollo de instrumentos comerciales (Niazi, 2006). Los beneficios de esta técnica de flujo dinámico a presión parcial constante, en comparación con los equipos tradicionales de sorción basados en vacío son:

- No se necesita realizar correcciones por la fuerza boyante¹³ a diferencia de los métodos de balanza al vacío, además, su diseño simétrico minimiza aún más sus efectos.
- Tamaño de muestra pequeño (~10 mg) que minimiza las longitudes de la trayectoria de difusión del sorbato y facilita el rápido equilibrio de sorción del vapor.
- El flujo dinámico del gas acarreador humidificado minimiza los gradientes de concentración de humedad dentro del área de prueba de la muestra.
- La humedad se puede cambiar, rápida y precisamente, para la misma muestra.
- Transferencia de calor óptima dentro y fuera de la muestra.
- No hay riesgo de cambios morfológicos inducidos por vacío

Los equipos comerciales (Fig. 4) se basan en una microbalanza de Cahn la cual está dentro de un incubador para controlar la temperatura. Los compartimentos de la muestra y de referencia contienen portamuestras (que pueden ser de diferentes materiales, como vidrio, cuarzo, acero inoxidable, etc...) suspendidos sobre un circuito conectado a la microbalanza. La temperatura y el %HR de los compartimentos se monitorean con sensores localizados debajo de cada uno de ellos (Storey & Ymén, 2011).

El tamaño de la muestra varía de 1.5 a 100 g, las cuales se pueden medir con precisiones de 0.1 a 10 µg, respectivamente. El %HR deseado se logra con dos controladores de flujo másico de conductividad térmica. Estos usan los sensores de humedad relativa basados en el principio de conductancia, para determinar y controlar el %HR de cada flujo. Uno de los controladores rige el flujo del gas acarreador seco, mientras que el otro controla el flujo del gas de vapor saturado. El

¹³ Un objeto parcial o totalmente sumergido en un fluido experimenta una fuerza boyante, cuya magnitud es igual al peso del volumen del fluido desplazado e independiente de la naturaleza, forma o tamaño del cuerpo.

%HR deseado (0-98%) se genera por la mezcla de las cantidades apropiadas de ambas flujos (Bhandari & Adhikari, 2008).

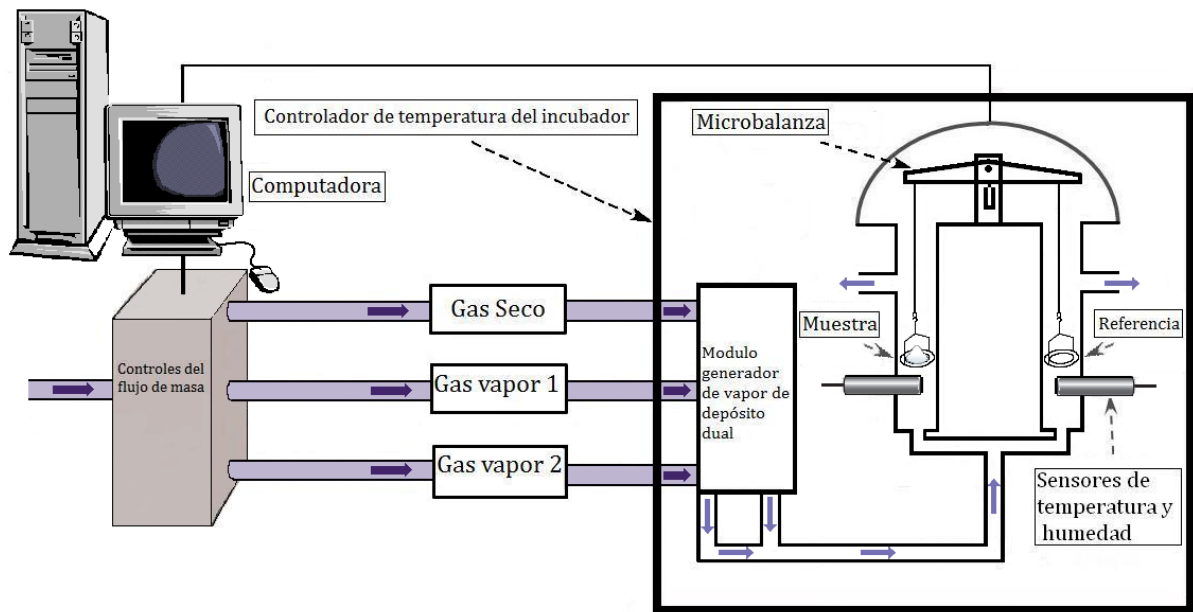


Figura 4. Esquema del instrumento de sorción dinámica de vapores

Los métodos para la verificación o la calibración de la humedad usan sales delicuescentes (Greenspan, 1977), que son sustancias que absorben fácilmente la humedad ambiental y lo continúan haciendo hasta formar una disolución (Seese & Daub, 2005). La delicuescencia tiene lugar si la presión de vapor de la disolución acuosa de una sustancia es menor que la presión de vapor del agua en el aire. Así, se forma una mezcla del sólido y líquido del compuesto hasta que se ha disuelto y está en equilibrio con su entorno; en este momento, la presión de vapor del agua sobre la disolución es igual a la presión parcial del agua en la atmósfera en contacto con ella.

La fase de transición de una partícula seca a una gota de líquido no ocurre hasta que la humedad relativa alcanza un valor crítico, conocido como punto de delicuescencia, que corresponde a la actividad del agua de la gota de solución saturada, por definición:

$$a_w = \frac{p}{p^*} = \frac{\%HR}{100} \quad [1.4.2]$$

Donde p^* es la presión de vapor del agua pura a T y a_w es la actividad del agua. El soluto sólido y la disolución saturada pueden coexistir indefinidamente en un sistema macroscópico. (Tang & Munkelwitz, 1993)

Capítulo 2. Materiales y métodos

En este trabajo se estudia la difusión de agua dentro de una muestra del monolito de la diosa Tlaltecuhтли. Se determinó su composición utilizando la espectroscopia en el infrarrojo, la difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico. Posteriormente, se cortó un fragmento en forma de paralelepípedo en el que se determinó sus dimensiones con ayuda de un microscopio óptico y se registró su cinética de sorción en función de distintas temperaturas y humedades relativas. Finalmente, se ajustó la solución de la ecuación de difusión a la curva de sorción experimental y se optimizó los valores del coeficiente de difusión utilizando el Solver y Visual Basic para Aplicaciones[®] en el ambiente de Microsoft Excel[®] 2010.

2.1 Muestra objeto de estudio

Una gran cantidad de fragmentos del monolito de la diosa Tlaltecuhтли se encontraron justo debajo del centro de la escultura (Fig. 5a). Se asumió que estos fragmentos pertenecen a la parte central faltante del monolito, aunque sin restos de decoración. Es por esto que algunas de estas fracciones se seleccionaron para determinar su composición. Adicionalmente, un pequeño fragmento, para el estudio de adsorción, se cortó en forma de un paralelepípedo (Fig. 5b) utilizando una herramienta rotativa de velocidad variable Dremel[®] 4000 con disco de corte de diamante EZ Lock[™] EZ545 a una velocidad de 20 000 rpm.

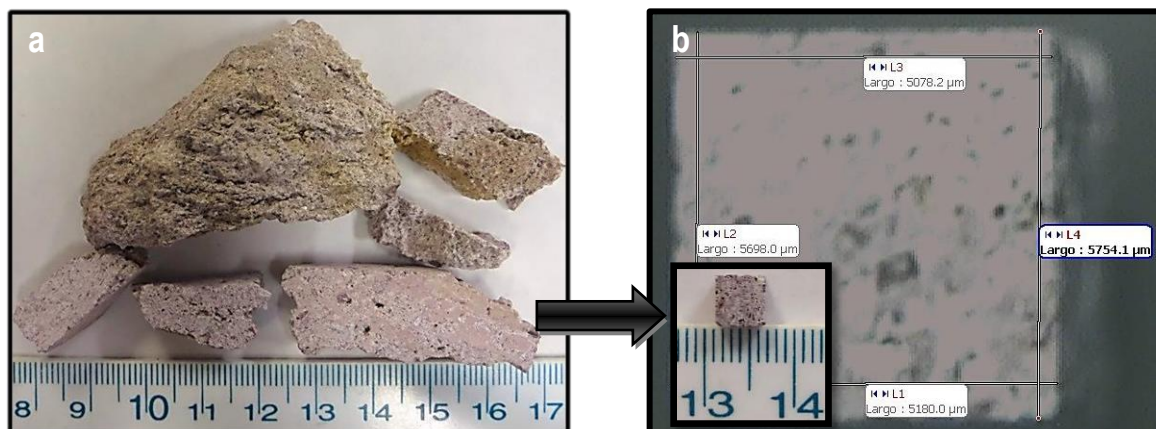


Figura 5 a, b. Muestras pertenecientes al monolito de la diosa Tlaltecuhтли. a) Fragmentos sin restos de decoración y b) pieza objeto de estudio en forma de paralelepípedo en el que se presentan las mediciones de las aristas de una de sus caras.

Las dimensiones del fragmento en forma de paralelepípedo conservan la integridad, en cuanto a heterogeneidad química y de composición de fases, de la muestra. Esto permite hacer estudios muchos más completos de la cinética de sorción que en polvos, donde parte de la porosidad de la misma se pierde.

Para conocer las dimensiones del paralelepípedo, se midieron las doce aristas con el uso de un microscopio de la marca National, modelo DC3-420TH con cámara digital incorporada y conexión a una PC mediante el software Motic Image Plus v2.0. Para esto se calibró con el portaobjetos micrométrico con círculo de calibración de 2000 μm . Debido a la irregularidad de la muestra (Fig. 5), se realizaron varias mediciones para, posteriormente, realizar promedios de cada una de las aristas (Tabla 4).

Tabla 4. Medición de las aristas del paralelepípedo; en la solución de la ecuación de difusión se usa l_1 , l_2 y l_3

Lado	Dimensión (μm)	Lado	Dimensión (μm)	Lado	Dimensión (μm)
x_1	5356.2 ± 0.2	y_1	5740.0 ± 0.1	z_1	5337.4 ± 0.1
x_2	5040.1 ± 0.1	y_2	5782.4 ± 0.1	z_2	5609.8 ± 0.1
x_3	5180.0 ± 0.1	y_3	5698.0 ± 0.1	z_3	5796.1 ± 0.1
x_4	5327.7 ± 0.1	y_4	5754.1 ± 0.1	z_4	5964.1 ± 0.1
Promedio	l_1	l_2	5743.6 ± 0.2	l_3	5676.8 ± 0.2

2.2 Caracterización de la muestra

El espectro en el infrarrojo se obtuvo entre 4000 y 400 cm^{-1} en un espectrofotómetro Nicolette 6700 FT- IR de Thermo Scientific, con accesorio de reflectancia total atenuada, ATR¹⁴, modelo Smart Orbit y capaz de trabajar con una resolución de hasta 0.16 cm^{-1} . El procesamiento de los espectros se realizó utilizando el software OMNIC 7.4.127.

La difracción de rayos X en polvos, la cual permite una identificación más precisa de las fases presentes, se efectuó en un difractómetro D8 Advance de la firma Bruker con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$), equipado con un monocromador primario de germanio y un detector Vantec-1. La medición se realizó por reflexión, para un intervalo angular de 4 a 60° en 2θ , paso angular de 0.016624° y tiempo de conteo de 3s por paso, con una diferencia de potencial de 35 kV y una corriente de 35 mA. La identificación de fases presentes se realizó utilizando el software MATCH! V.1.9h con la base de datos ICDD 2008.

La curva termogravimétrica se registró en un equipo STD Q600 de TA Instruments, el cual realiza análisis simultáneo de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. El análisis se llevó a cabo con una razón de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 800°C, en atmósfera de aire. La interpretación de los datos se realizó con el software Universal Analysis 2000, Version 4.5A, de TA Instruments.

¹⁴ Del inglés, *Attenuated Total Reflectance*.

2.3 Determinación de la cinética de sorción

Para obtener la cinética de sorción de la muestra objeto de estudio se utilizó un analizador automático de sorción dinámica de vapores DVS advantage 1 de la firma Surface Measurements Systems, UK. El flujo de gas acarreador seco, es aire que se mantuvo en un flujo de 20 psi y que pasa a través de un desecador de membrana Beko Drypoint[®] DM 08-14R con el que se logran humedades relativas de ~1%. Para el vapor saturado de agua, monitorizado por el controlador de flujo másico, se utilizó agua desionizada.

El equipo controla la humedad relativa con una precisión de $\pm 1.5\%$ y la microbalanza tiene una capacidad de pesaje máxima de 1.5g con un rango dinámico de 150 mg y precisión de 0.1 μg . Se utilizaron los portamuestras de malla de acero inoxidable (Fig. 6) para permitir que el flujo generado envuelva de forma homogénea y uniforme la muestra objeto de estudio.

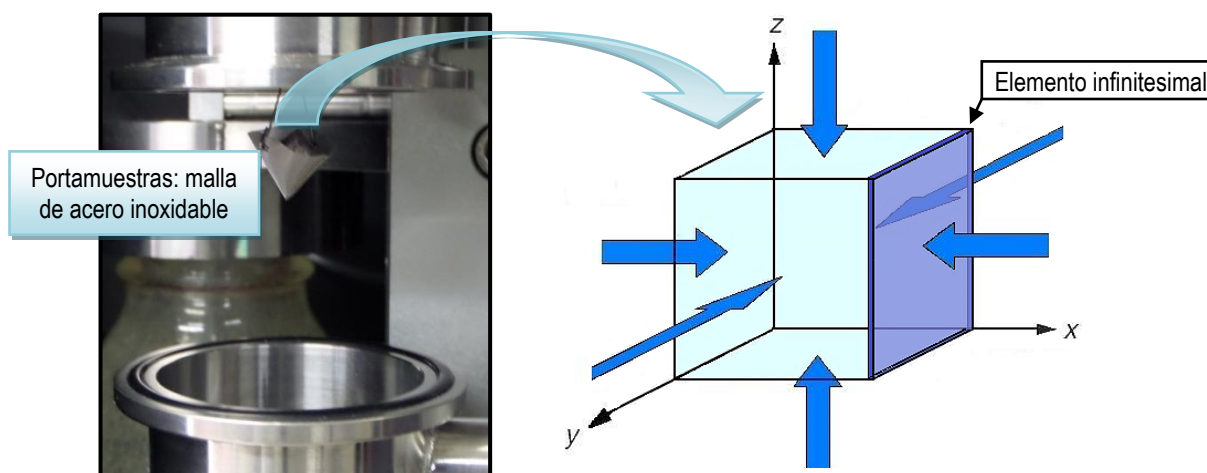


Figura 6. Configuración experimental para el registro de la cinética de sorción, además se muestra un elemento infinitesimal en una de las caras que delimita la elección de la concentración externa.

Para calibrar el sistema de controladores de flujo másico se utilizaron diferentes disoluciones de sales deliquescentes para cubrir el intervalo de %HR al cual se trabajó (tabla 5). Para esto, se utilizó una rampa de humedad relativa decreciente y creciente alrededor del punto de deliquesencia, dado a que cuando la $dm/d(\%p/p_0)$ es cero, la $\%p/p_0$ es igual a la $\%p/p_0$ sobre la disolución de cada una de la sales. La verificación de la temperatura no fue necesaria dado a que el intervalo que se utilizó cae dentro de los límites operacionales del equipo.

Tabla 5. $\%p/p_0$ de las disoluciones de sales deliquescentes usadas en la calibración

	20°C	25°C	Características
LiCl	11.31 \pm 0.31	-	Cloruro de litio: p.f. 605°C, d. 2.070 g/cm ³ , ACS reagent, número de lote 0001443203.
Mg(NO ₃) ₂	54.38 \pm 0.23	52.89 \pm 0.22	Nitrato de magnesio hexahidratado: p.f. 89 °C, d. 1.636 g/cm ³ , ACS reagent, número de lote 0001439343
NaCl	75.47 \pm 0.14	-	Cloruro de sodio: p.f. 801 °C, d. 2.165 g/cm ³ , sigma ultra, minimum 99.5 %, número de lote 038K0097.

Los valores de temperatura y humedad relativa a los que estuvo expuesto el monolito de la diosa Tlaltecuhltli dentro del museo del Templo Mayor pertenecen a los días monitorizados del 17 de Junio del 2010 al 11 de Enero del 2011 (Barajas Rocha, 2012). Los datos fueron proporcionados en una gráfica, por lo cual se usó el software de código abierto Engauge Digitizer 4.1, del proyecto SourceForge, para convertir el archivo de imagen en números. Con base en esto, las mediciones se realizaron a tres diferentes humedades relativas; 14, 42.8 y 70%, y a tres diferentes temperaturas; 12.9, 20.6 y 26°C, que corresponden al mínimo, máximo y al promedio de %HR y temperatura, respectivamente.

2.4 Estimación de los coeficientes de difusión

La ecuación de difusión tridimensional para nuestro sistema, una ecuación diferencial parcial lineal de segundo orden homogénea y parabólica, es:

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = D_A^{H_2O} \left[\frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial z^2} \right] \quad [2.4.1]$$

Donde $D_A^{H_2O}$ se refiere a la difusión de moléculas de H₂O dentro del fragmento sólido del monolito, A. Puesto que la solución de la ecuación depende del tiempo, t , se indica lo que sucede cuando $t = 0$; esto queda expresado en la siguiente condición inicial:

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

Es decir, cuando $t = 0$ la concentración de agua en cualquier punto del material es cero. Además, la ecuación [2.4.1] también está sujeta a las siguientes condiciones a la frontera de Dirichlet:

$$\begin{aligned} c(0, y, z, t) &= c(l_1, y, z, t) = c_{ext} \\ c(x, 0, z, t) &= c(x, l_2, z, t) = c_{ext} \\ c(x, y, 0, t) &= c(x, y, l_3, t) = c_{ext} \end{aligned}$$

Estas condiciones se impusieron con base en que cuando $t > 0$, la concentración de agua en cada una de las caras del paralelepípedo, que se especifica con las coordenadas x , y y z ; es igual a la concentración de agua externa, dado a que el flujo que se genera para mantener el %HR constante circunda la muestra.

Por lo tanto, la solución de este problema de valores en la frontera en términos de las funciones de Green para el paralelepípedo es¹⁵:

$$\begin{aligned}
 m(t) = m_{\infty} - \frac{512c_{ext}}{\pi^6} & \\
 \left\{ \frac{l_2 l_3}{l_1} \sum_{n_3=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{\exp \left[-\pi^2 D_A^{H_2O} \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right) t \right]}{(2n_2+1)^2 (2n_3+1)^2 \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right)} \right. & \\
 + \frac{l_1 l_3}{l_2} \sum_{n_3=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{\exp \left[-\pi^2 D_A^{H_2O} \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right) t \right]}{(2n_1+1)^2 (2n_3+1)^2 \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right)} & \quad [2.4.2] \\
 + \left. \frac{l_1 l_2}{l_3} \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} \frac{\exp \left[-\pi^2 D_A^{H_2O} \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right) t \right]}{(2n_1+1)^2 (2n_2+1)^2 \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right)} \right\} &
 \end{aligned}$$

Con base en esto, se necesita el valor de la concentración externa, en el que se considera el vapor de agua como un gas ideal¹⁶. Tomando un elemento infinitesimal del volumen del paralelepípedo, dado la configuración experimental (Fig. 6), existe una saturación inmediata en las fronteras de la muestra y es en este punto en el que ocurre la difusión, por la diferencia de concentraciones entre el exterior y el seno del material. En cada instante en $t > 0$, las fronteras están saturadas, por el flujo continuo de aire que genera el equipo, y su concentración en el seno del material está delimitada por el volumen total disponible, es decir, el volumen que es accesible por las moléculas de agua.

Por lo tanto, no se considera la concentración del vapor de agua en el flujo de aire, ya que no corresponde a la concentración del elemento infinitesimal y que existirá en el seno del material, momento en que el gradiente de concentración será cero. Consecuentemente, se define una concentración másica, ρ , como la masa de agua total que penetra en el material por unidad de volumen (del paralelepípedo). Con base en lo anterior, se determinaron los valores de la concentración externa (Tabla 6) que se usaron para la estimación de los coeficientes de difusión.

Tabla 6. Concentración externa en mg/m³ para cada valor de humedad relativa y temperatura

T (°C)	12.9	20.6	26
%HR			
14	1.21946·10 ⁷	1.77505·10 ⁷	1.57240·10 ⁷
42.8	3.15731·10 ⁷	2.96382·10 ⁷	3.17691·10 ⁷
70	4.30499·10 ⁷	4.25353·10 ⁷	4.16315·10 ⁷

¹⁵ Consultar el apéndice A.4 para una resolución detallada del problema de valores en la frontera planteado.

¹⁶ En general, se puede considerar como un gas ideal para presiones inferiores a los 10 kPa sin importar su temperatura, con un error menor al 0.1% (Çengel & Boles, 2011).

Posteriormente, se ajustó la ecuación [2.4.2] a la curva de sorción experimental y se optimizó los valores del coeficiente de difusión utilizando el método de Región de Confianza¹⁷ implementado en las Intel[®] Math Kernel Library 11.0¹⁸ del paquete de compilación de Fortran 90¹⁹ de Intel para Linux. El código se ejecutó en una equipo de cómputo con 5 GB en memoria RAM y un procesador Intel[®] Core™ 2 Duo E6750 a 2.66 GHz en una configuración de 64 bits. Aunque el cálculo se realizó en pocos minutos la optimización no convergió.

Por lo anterior, se decidió utilizar el Solver de Microsoft Excel[®] 2010 que fue desarrollado por la empresa Frontline Systems. El solver es un paquete de optimización que encuentra el mínimo de una celda objetivo por medio de la variación de valores en una o varias celdas de cambio²⁰. El Solver usa diferentes métodos para encontrar el conjunto óptimo de coeficientes: el método simplex para problemas lineales y el método del gradiente reducido generalizado (GRG) o el método evolutivo²¹ para problemas no lineales (Billo, 2011).

En este caso se utilizó el método GRG, una de las principales técnicas para la optimización de problemas no lineales sujetos a restricciones no lineales. Para utilizar el Solver de una manera eficiente se utilizó Visual Basic para Aplicaciones[®], VBA²², con el cual se escribió las macros para ejecutar la optimización del valor de la prueba de bondad de ajuste *ji*-cuadrada²³ con el Solver. La optimización convergió después de, aproximadamente, quince horas; para cada uno de los nueve conjuntos de datos.

Finalmente, se determinó la estadística asociada de la regresión no lineal, para lo cual se utilizó la macro Solver Statistics (Billo, 2011), que permite obtener la desviación estándar de los coeficientes de difusión con el uso del Solver a partir de los valores de la masa experimentales y calculadas. Además de los coeficientes de correlación, la macro regresa la varianza, en un formato similar al que se obtiene con la función LINEST de Excel[®] 2010.

¹⁷ Este método utiliza el modelo cuadrático inicial de la función original, pero restringiendo la búsqueda de la siguiente iteración a un entorno del punto actual donde el modelo cuadrático es lo suficientemente fiable.

¹⁸ Es una biblioteca de rutinas matemáticas que incluye diversos procedimientos para resolver problemas de optimización no lineales.

¹⁹ Fortran (FORmula TRANslation) fue el primer lenguaje de alto nivel que apareció en el mercado (García, 2005).

²⁰ Esto se logra por medio de un proceso iterativo, comenzando con valores de prueba de los coeficientes. El valor de cada coeficiente se cambia por un pequeño incremento adecuado, el nuevo valor de la función se determina y el cambio en el valor de la función se usa para calcular mejores valores para cada uno de los coeficientes. El proceso se repite hasta que el resultado deseado se obtiene.

²¹ Se incorporó a partir de Excel[®] 2010 y usa algoritmos genéticos.

²² Lenguaje de programación orientado a objetos común a todas las aplicaciones del paquete Microsoft Office, que permite escribir un conjunto de instrucciones que se almacenan en un módulo (macros)

²³ La prueba de la bondad de ajuste *ji*-cuadrada (a menudo se utiliza el símbolo χ^2) de Karl Pearson o de homogeneidad, se utiliza tanto para distribuciones continuas como discretas (Marques, 2001; Pérez, 2009).

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se detallan y discuten la determinación de la composición del material objeto de estudio y los coeficientes de difusión en función de la temperatura y humedad relativa. Mediante espectroscopia en el infrarrojo se analizó las vibraciones de los grupos Si-O presentes en los silicatos. Por difracción de rayos-X en polvos se determinó que la fase mayoritaria era andesina. Con el análisis termogravimétrico se complementaron los resultados con las temperaturas de deshidratación y la descomposición de calcita. Además se analiza el incremento en los valores del coeficiente de difusión en el sistema con respecto a la humedad relativa y temperatura, analizando las posibles causas de su desviación con respecto a una dependencia tipo Arrhenius en este último caso.

3.1 Caracterización espectroscópica, térmica y cristalográfica de la muestra

El espectro en el infrarrojo de la muestra del monolito de la diosa Tlaltecuhltli (Fig. 7), presenta una banda intensa y amplia en $\sim 1200-800\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a las vibraciones de estiramiento Si-O que procede de la contribución de todos los minerales de silicato presentes en la muestra. Por otro lado, las bandas de flexión Si-O-Si son anchas e intensas, generalmente se presentan por debajo de 600 cm^{-1} , en el espectro se pueden observar a partir de 655 cm^{-1} y, hasta donde se registró el espectro, 400 cm^{-1} .

El espectro también presenta la banda de superposición de las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del O-H, que se presenta en la zona de $3700-3000\text{ cm}^{-1}$, comúnmente centrado en 3400 cm^{-1} . La banda de flexión en el plano de tijereteo de H_2O se presenta con una frecuencia $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$. Ambas bandas son ocasionadas por la presencia de agua molecular en la muestra. Lo anterior se confirma con la banda debida a los modos libracionales de la molécula de H_2O , es decir, oscilaciones rotacionales restringidas por interacciones con átomos vecinos, que se observa en la región de $\sim 750\text{ cm}^{-1}$.

La ausencia de las dos bandas débiles debidas a las vibraciones de estiramiento C-H que se presentan en 2852 y 2922 cm^{-1} , las cuales no se distinguen del ruido experimental, sugieren la ausencia de compuestos orgánicos asociados a la muestra. Adicionalmente a lo anteriormente expuesto, no se observó la presencia de ningún otro compuesto.

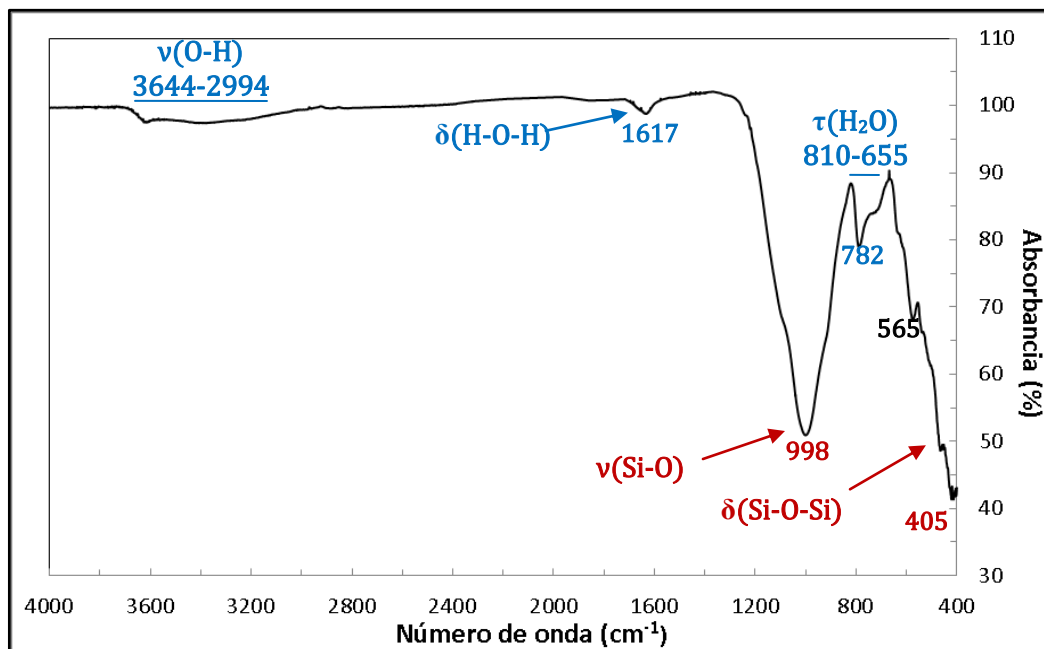


Figura 7. Espectro en el infrarrojo de la muestra del monolito de la diosa Tlatelcuhtli

El patrón de difracción de rayos X en polvos (Fig. 8) muestra que el monolito de la diosa Tlatelcuhtli está constituido mayoritariamente por andesina ($\text{Na}_{0.685}\text{Ca}_{0.347}\text{Al}_{1.46}\text{Si}_{2.54}\text{O}_8$, JCPDS 01-083-1939). Sin embargo, se han identificado fases similares, las cuales corresponden a otras composiciones de la misma disolución sólida entre albita y anortita. Estos cambios de composición provocan desviaciones respecto a los patrones ideales.

También se identificó la presencia de α -cristobalita (SiO_2 , JCPDS 01-082-1233), una variedad polimórfica del SiO_2 estable desde 1470 hasta 1710 °C. Esta forma tiene una red tetragonal y es una modificación a baja temperatura que implica ligeras rotaciones de los tetraedros de SiO_4 , unos respecto a otros. Adicionalmente, el perfil del patrón sugiere la presencia de una arcilla dado a que se observa un primer pico a una distancia interplanar $d = 14.2 \text{ \AA}$. No obstante, la reflexión 060 no es suficiente para precisar la identidad de la arcilla en cuestión aunque con la información reportada en la literatura (Barajas *et al.*, 2009), en donde se solvata la muestra con etilenglicol, es muy probable que se trate de una esmectita trioctaédrica.

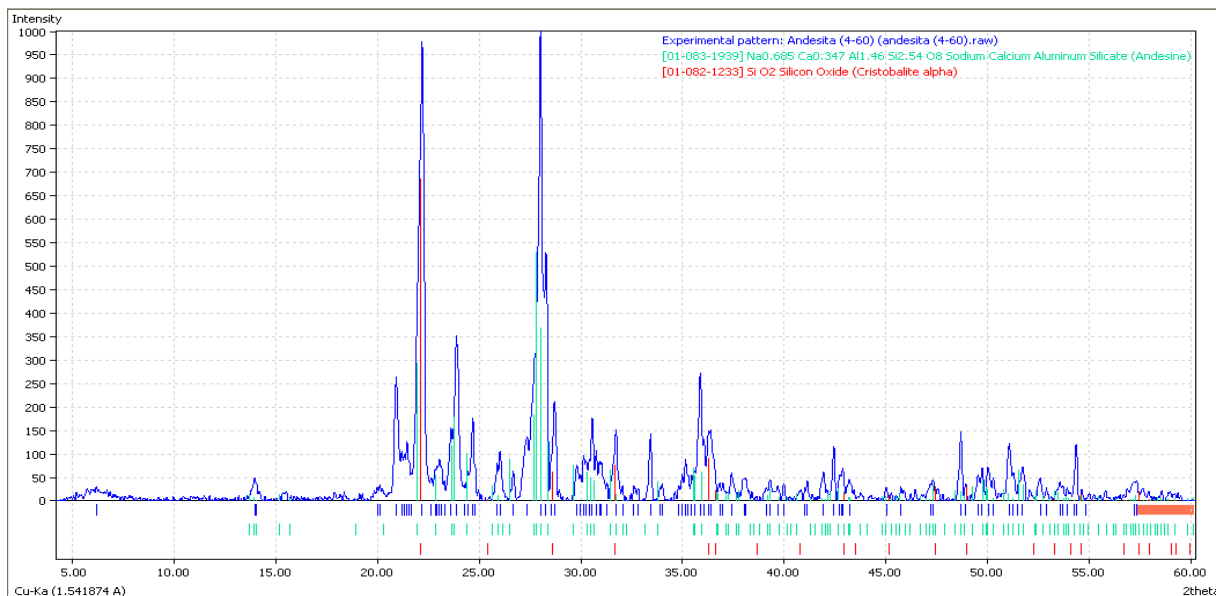


Figura 8. Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra del monolito que se obtuvo con el programa Match!

Cuando los feldespatos se calientan sufren una serie de eventos térmicos como son la pérdida de agua y cambios estructurales. Las asignaciones para determinar el inicio y el final de cada evento se realizó con apoyo de la primera derivada del TGA (curva DTG²⁴). Así, en el termograma de la muestra (Fig. 9) se observa una primera pérdida de 1.86% de temperatura ambiente hasta 130°C, asociada a la pérdida de moléculas de agua adsorbidas en la porosidad del material. Bajo condiciones de investigación termoanalítica, el agua adsorbida se puede remover dentro de un intervalo de 40 a 100 °C, sin embargo, para canales internos con un radio menor a 20 Å, se puede dificultar la remoción de agua incluso a varios cientos de grados (Földvári, Paulik, & Paulik, 1988).

En el intervalo de temperaturas de 130°C hasta 550°C se observa otra pérdida continua de peso de un 1.70%, aproximadamente. La anterior puede asociarse a la pérdida de agua zeolítica, que se encuentra en los canales de los tetraedros de SiO₄ y AlO₄ donde está se mueve más o menos libre y a compuestos orgánicos poco volátiles. Por lo tanto, la deshidratación está asociada a una difusión muy lenta de las moléculas en el seno del material. Finalmente, de 550°C en adelante, la pérdida observada se asocia a la descarbonatación (descomposición de carbonatos) de la muestra, con una pérdida de 0.36 % en peso.

²⁴ Del inglés, *Derivative Thermogravimetry*.

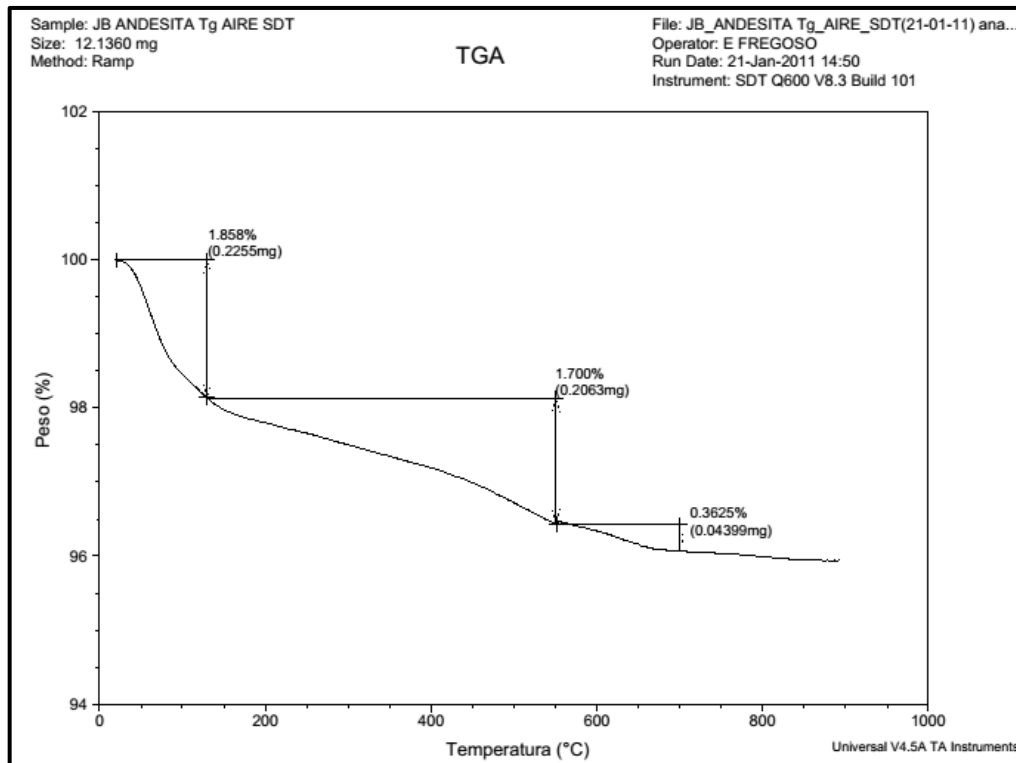


Figura 9. Termograma de la muestra del monolito

3.2 Cinética de sorción

Se muestran las curvas experimentales y los modelos ajustados utilizando la metodología descrita anteriormente (Fig. 10). A mayor humedad relativa la concentración en la frontera es mayor por lo que se alcanzan concentraciones mayores y la masa de agua que penetra en el sistema es mayor. Por otro lado, a bajas humedades relativas no se observa una correlación positiva con el aumento de la temperatura, a diferencia de cuando se tiene 70 %HR. En primera instancia, se debe a que en este último caso predominan las colisiones intramoleculares, mientras que en los otros dos grupos de curvas a %HR constante, las colisiones predominantes son con los poros del material. Sin embargo, estos aspectos se discutirán más adelante.

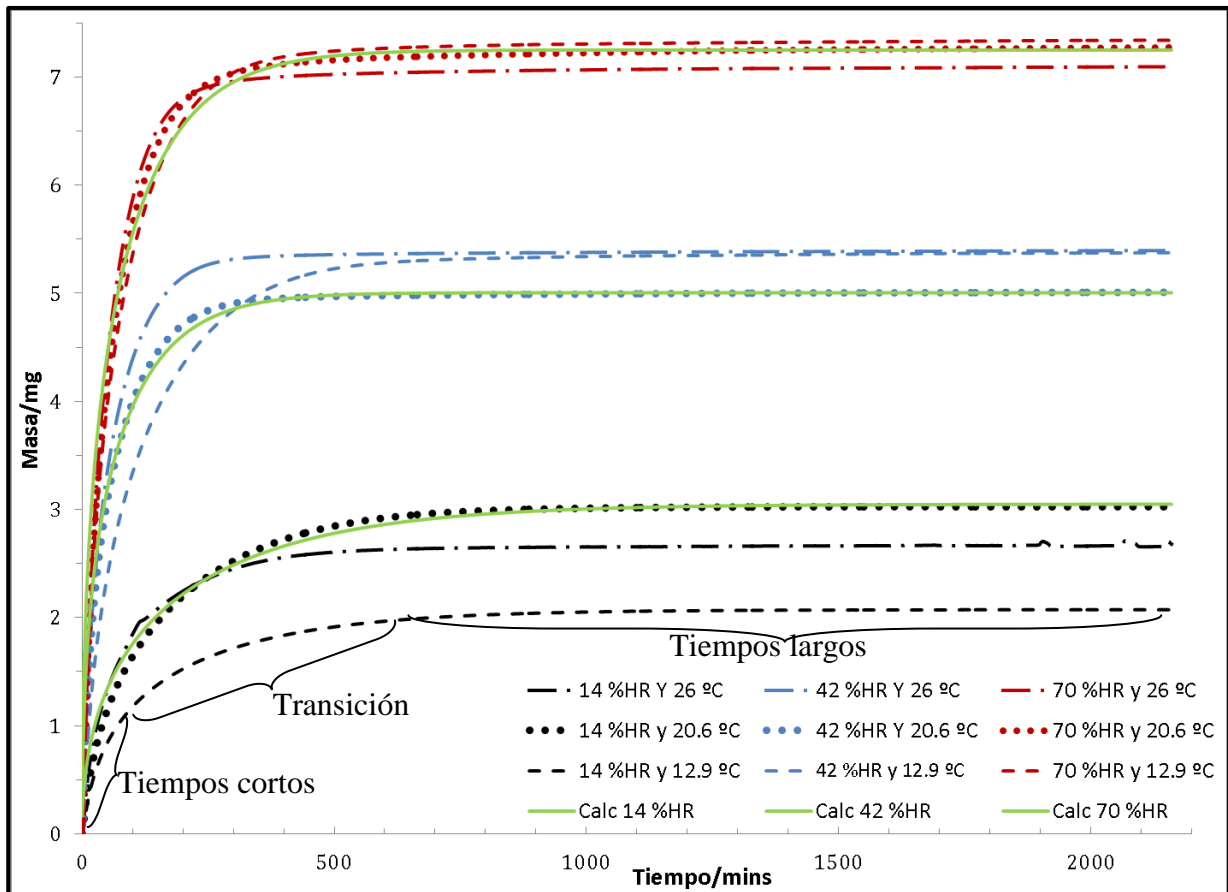


Figura 10. Curvas experimentales de la cinética de sorción en la muestra del monolito, adicionalmente se muestran las curvas de los modelos ajustados para una temperatura constante de 20.6 °C.

Para tiempos cortos la pendiente se vuelve más pronunciada con el aumento de la humedad relativa. Tal comportamiento, en primera instancia, no se observa con el aumento de la temperatura a un %HR fija. Al analizar las curvas de sorción (Fig. 11), identificamos tres zonas a partir de la pendiente que presenta: tiempos cortos, transición y tiempo largos. A tiempos cortos, el agua penetra al material desde la superficie por lo que predomina la difusión de forma intercrystalina. A tiempos largos, la difusión depende de la estructura interna del material, por ejemplo su porosidad, con lo cual se observa una dependencia intracrystalina. En ambos procesos, predomina un comportamiento fickiano, lo que presupone un coeficiente de difusión constante en ambas zonas.

Sin embargo, y como su nombre lo indica, en la zona de transición no predomina ninguno de los anteriores mecanismos por lo que se confunden los comportamientos de sorción de vapor de agua inter- e intracrystalinos. Por lo tanto, la suposición del coeficiente de difusión constante y el comportamiento fickiano, deja de tener total validez, por lo cual es en esta región donde se observan desviaciones de la curva calculada con la experimental, aunque no son significativas.

3.3 Determinación y análisis del coeficiente de difusión

Se calculó el valor crítico de χ^2 para un número de grados de libertad del sistema²⁵ de 6480, con lo cual se obtiene un valor de 6668.38. Dado a que este valor es mucho mayor que cualquiera de los valores que se obtuvieron en el proceso de optimización (Tabla 7), se acepta que el conjunto de datos simulados, que se generaron a partir del modelo de la función del valor esperado partiendo de la ecuación [2.4.2], se ajustan a los datos experimentales.

Tabla 7. Valores de χ^2 de la bondad de ajuste para cada una de las curvas de sorción

T (°C) \ %HR	12.9	20.6	26
14	3.9069	20.4981	7.2149
42.8	52.9694	24.8939	41.8775
70	76.6281	94.1843	106.9391

A partir del ajuste realizado de la curva de sorción a la solución propuesta de la segunda ley de Fick, expresada en relación con el incremento en masa, se obtuvieron los coeficientes de difusión para los puntos de interés con sus respectivas desviaciones estándar (Tabla 8). Estos valores se encuentran en concordancia con los reportados en la literatura para sistemas homólogos (Freer, 1981).

Tabla 8. Coeficientes de difusión, $D_A^{H_2O}$, en m²/s para cada valor de humedad relativa y temperatura

T (°C) \ %HR	12.9	20.6	26
14	$(6.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$	$(6.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-11}$	$(1.015 \pm 0.002) \cdot 10^{-10}$
42.8	$(8.52 \pm 0.02) \cdot 10^{-11}$	$(1.646 \pm 0.004) \cdot 10^{-10}$	$(1.739 \pm 0.005) \cdot 10^{-10}$
70	$(1.265 \pm 0.003) \cdot 10^{-10}$	$(1.475 \pm 0.005) \cdot 10^{-10}$	$(1.767 \pm 0.007) \cdot 10^{-10}$

A partir de los datos anteriores, se construyeron gráficas para determinar la correlación de los parámetros involucrados, para observar el comportamiento del coeficiente de difusión con el aumento de la humedad relativa en condiciones isotérmicas (Fig. 11) y su variación con la temperatura a %HR constante en un gráfico de Arrhenius (Fig. 12).

En general, se observa una correlación positiva entre la difusividad y la humedad relativa en la frontera en condiciones isotérmicas, debido a que valores más altos del %HR en la frontera implica un gradiente de concentración mayor, lo que a su vez involucra un aumento en el flujo de las moléculas que penetran en el sistema. Hay que tomar en cuenta el número de colisiones intramoleculares, ya que a mayor %HR en la frontera se alcanzan concentraciones mayores y con ello aumenta el número de colisiones, lo cual facilita la difusión.

²⁵ Se utilizó la función INV.CHICUAD.CD en Excel[®] 2010 que devuelve el inverso de una probabilidad dada (en este caso 0.05), de una cola derecha; para el número de grados de libertad dado.

Aunado a lo anterior, se podría considerar el efecto del vapor de agua en el seno del material. Por ejemplo, el hinchamiento intracrystalino de minerales de arcilla produce un cambio de volumen, que puede conllevar a un aumento del volumen libre y facilitar la difusión. Adicionalmente, el incremento de la temperatura aumenta el coeficiente de difusión debido al aumento de la energía de las moléculas, facilitando la difusividad de agua. Sin embargo, dada las complejidades adicionales y a que no se plantea estudiar el efecto combinado de la temperatura y humedad relativa, estos factores no se tomarán en cuenta.

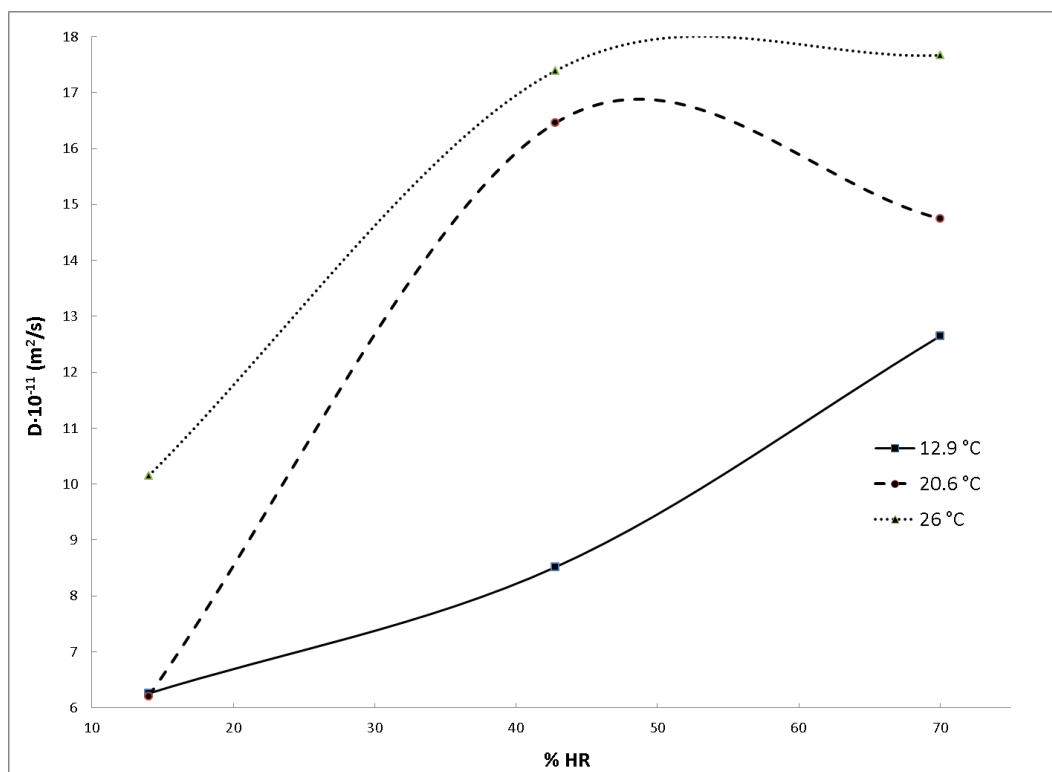


Figura 11. Coeficiente de difusión en función de la humedad relativa

Por otro lado, la gráfica de Arrhenius es una representación semilogarítmica de $\ln(D_A^{H_2O})$ en función del inverso de la temperatura absoluta (Fig. 12). En este caso, la pendiente de la representación de Arrhenius resultante es $-Q/R$, donde Q tiene unidades de energía por mol. La extrapolación de la recta de Arrhenius hasta $1/T = 0$ (o $T = \infty$), corta al eje de ordenadas en el punto $\ln(D_0)$.

En la difusión, las moléculas están continuamente moviéndose a través de barreras de potencial y por ende el proceso puede ser descrito como una secuencia de saltos activados. Por lo cual, la dependencia de la temperatura, en un principio, se describe por una relación empírica del tipo Arrhenius. Como el valor del coeficiente de difusión (que depende, entre otras cosas, de la sustancia que difunde y el material a través del cual ocurre) es indicativo de la velocidad de difusión, tenemos que la difusividad, en forma general, aumenta con la temperatura, al igual que con la humedad relativa.

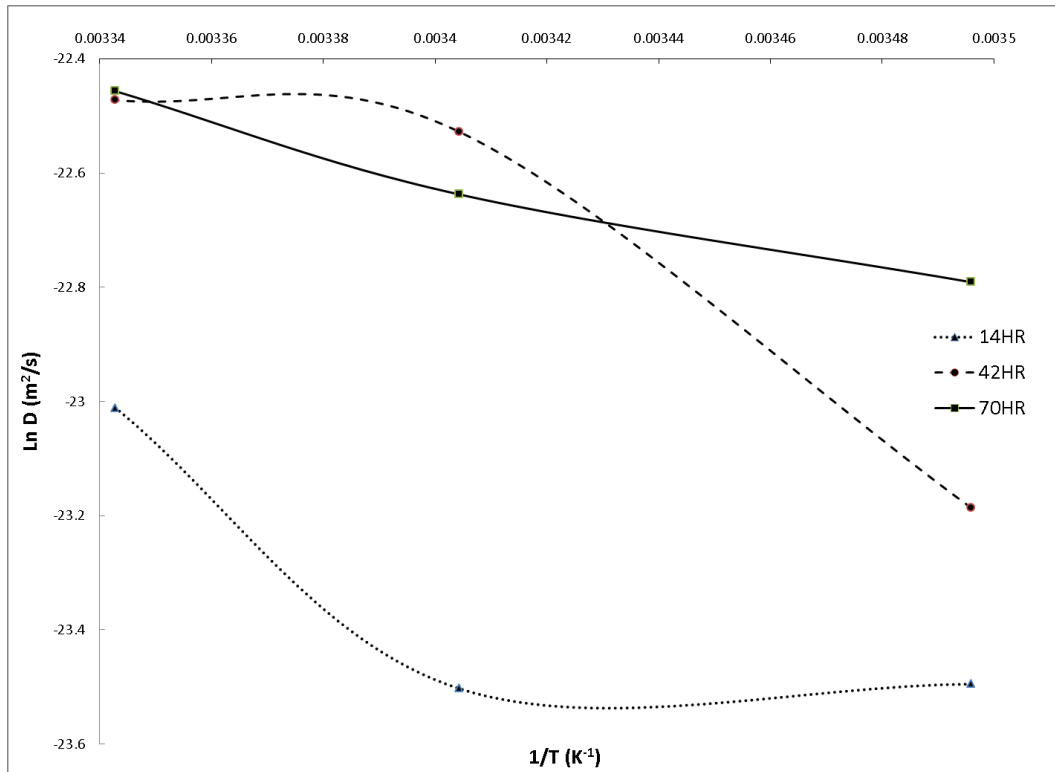


Figura 12. Gráfico de Arrhenius de la difusión de agua en la muestra del monolito

En general, la dependencia de la temperatura de los coeficientes de difusión es lineal sobre un amplio intervalo de mediciones experimentales. Así, las moléculas de un gas se mueven al azar en el espacio en el que la velocidad media molecular viene determinada por la temperatura. Físicamente, la difusión ocurre porque las moléculas son capaces de moverse a través del sistema, saltando diferentes barreras de potencial a lo largo de su trayectoria. Para el caso de gases ideales, las moléculas, en el extremo de alta energía, siguen una distribución de Boltzmann:

$$P \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad [3.3.1]$$

Donde P es la probabilidad de encontrar una molécula con una energía ΔE mayor que la energía media característica correspondiente a una temperatura T en particular. En esta forma, se puede comparar la ecuación [3.3.1] con la representación de Arrhenius. A partir de la ecuación [1.3.14], si se divide Q y R por el número de Avogadro (N_A), se puede reescribir como:

$$D_A^{H_2O} = D_0 \exp\left(\frac{-q}{k_B T}\right) \quad [3.3.2]$$

Donde q ($= Q/N_A$) es la energía de activación por unidad de escala atómica y k_B ($=R/N_A$) es la constante de Boltzmann (13.8×10^{-24} J/K). Por lo tanto, la energía de activación es la barrera energética que se debe superar mediante la activación térmica. Cuando la temperatura aumenta,

hay un mayor número de moléculas que tienen capacidad para superar las barreras de potencial que se encuentran en el sistema y producir el movimiento difusivo de las moléculas.

A humedades relativas altas (Fig. 13) se aprecia una buena correlación lineal entre los datos. De la recta de regresión, se estima la bondad con la que se ajustan los datos a una línea recta utilizando el coeficiente de correlación momento-producto (también se conoce como coeficiente de correlación de Pearson), r , que es una medida de la correlación entre x y y . Sin embargo, es más útil elevar al cuadrado r para obtener el coeficiente de determinación, que indica el porcentaje de la varianza explicada por el modelo.

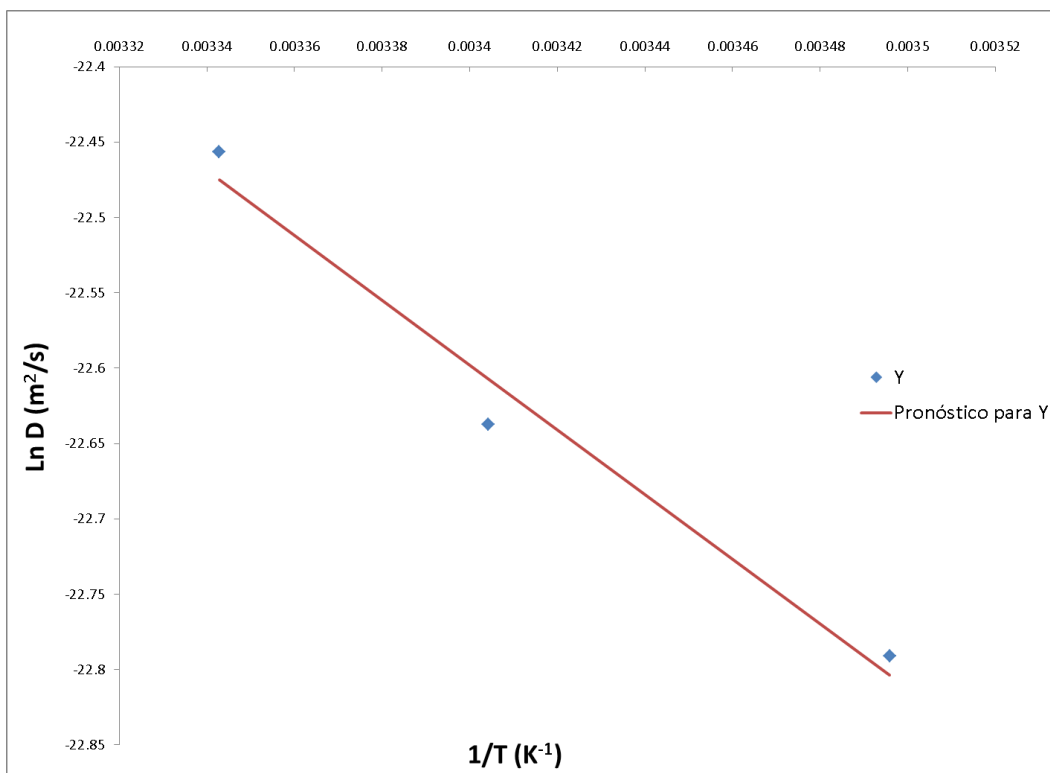


Figura 13. Recta de regresión lineal para el gráfico de Arrhenius a 70 %HR constante

En este caso, se obtiene un valor de r^2 de 0.975²⁶, que corresponde a un buen ajuste lineal. Sin embargo, es necesario emplear un contraste estadístico adecuado para evaluar si el coeficiente de correlación es realmente significativo, teniendo en cuenta el número de puntos usados en su cálculo. Para ello, se calcula un valor de t de Student, en el cual, el valor de t calculado se compara con el valor tabulado al nivel de significancia deseado (al 95% en nuestro caso), utilizando un contraste t de dos colas y $(n-2)$ grados de libertad. Dado a que los valores absolutos de t de la pendiente y la ordenada al origen (6.20 y 12.96, respectivamente), son mayores que el valor de t tabulado (0.97), ambas variables de la ecuación de regresión son adecuados para predicción.

²⁶ Consultar el apéndice A4 en donde se encuentra el resumen de la salida de Excel[®] 2010 con la estadística asociada al análisis de regresión lineal.

Adicionalmente, podemos utilizar el valor de la prueba F de Fisher-Snedecor del resultado para determinar la probabilidad de que se produzca por azar un valor F más elevado. F se puede comparar con los valores críticos de las tablas de distribución F . Con un nivel de significancia al 95% y dado que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ ($38.4801 > 0.1018$), es muy improbable que un valor F tan elevado se produzca por azar. Se puede concluir que la ecuación de regresión es adecuada.

Dado lo anterior, tenemos que la ordenada al origen es -15.3 ± 1.2 y la pendiente es -2145.1 ± 345.8 . Por lo tanto, con estos resultados se tiene los parámetros de activación de la difusión, $D_0 = 2.3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $Q = 17.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. En este caso, ambos parámetros son cantidades independientes de la temperatura.

La interpretación física de los parámetros de activación de la difusión depende del mecanismo de difusión, del tipo de proceso difusivo y de la geometría de la red cristalina. Sin embargo, en forma general, el término D_0 se relaciona con la velocidad elemental a la cual las partículas intentan difundir a través de las barreras de potencial de un sitio a otro, mientras que Q corresponde a la energía necesaria para lograr la sucesión de pasos de la difusión.

Ahora bien, se obtiene la recta de regresión lineal para las gráficas de Arrhenius restantes (Fig. 14). Al igual que en el caso anterior, se analiza la bondad de ajuste. Sin embargo, de primera instancia, los valores de r^2 son 0.888 y 0.633 para los casos en que la humedad relativa constante es de 42.8% y 14%, respectivamente, son bajos.

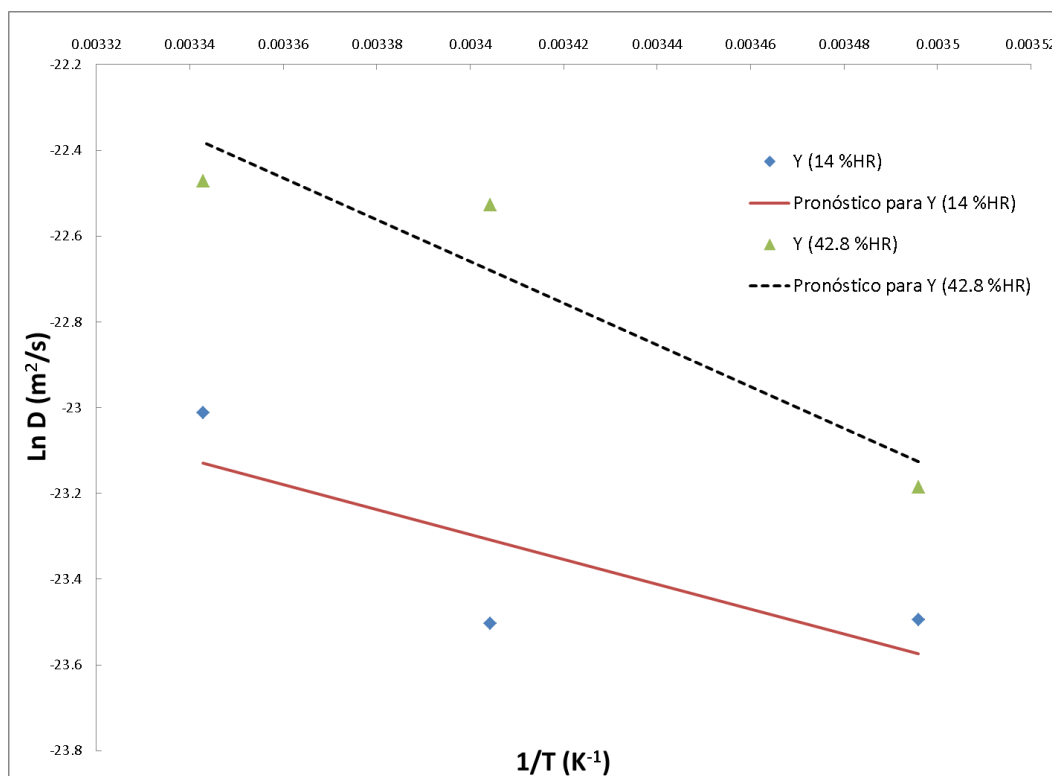


Figura 14. Rectas de regresión de la gráfica de Arrhenius para 14 y 42.8 %HR

Por lo tanto, analizamos los siguientes parámetros, F y t , para determinar la bondad de ajuste de la regresión. Aunque los valores absolutos de t de la pendiente y la ordenada al origen son mayores que el valor de t tabulado y que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, ambos parámetros difieren de manera poco significativa. Así que se puede concluir, con base en la información recabada, que la ecuación de regresión no es muy adecuada para una buena descripción de los puntos.

En la base de nuestro modelo fickiano, las moléculas al difundirse colisionarán más veces con otras moléculas que con las paredes del poro. Por lo tanto, a humedades relativas altas (Fig. 13), la densidad de moléculas es alta y predominan las colisiones intramoleculares, lo cual está descrito por una distribución de Boltzmann y, por lo tanto, la dependencia con la temperatura se ajusta mejor a la relación empírica de Arrhenius.

Sin embargo, al disminuir la humedad relativa (Fig. 14), las colisiones intramoleculares son menos frecuentes y aumentan las colisiones con las paredes del poro debido a que la densidad de moléculas es baja. En este punto, existen desviaciones con la distribución de Boltzmann por las cuales no se exhibe una dependencia lineal con la gráfica de Arrhenius.

Aunado en lo anterior, en la difusión en medios altamente heterogéneos es necesario incluir el efecto de la porosidad del material. En este caso, la difusividad de una molécula en un medio poroso depende de la relación entre la dimensión característica de los poros y el camino libre medio en las condiciones que existen dentro de estos. También depende del volumen disponible para la difusión, de la forma, ramificación, conectividad, cambio de forma, etc., de los poros. Así, pueden distinguirse, adicionalmente a una difusión fickiana, dos mecanismos adicionales de difusión en los mismos: de Knudsen y de transición.

Si el tamaño de poro es pequeño (entre 1 y 10 nm) o la densidad de moléculas es baja, estas tienden a colisionar con las paredes del poro más que con otras moléculas y el flujo se denomina difusión de Knudsen²⁷. En este proceso, el avance de las moléculas a lo largo del poro depende de la geometría del poro. De esta forma, los poros en el material se consideran como una serie de trayectos tortuosos, con interconexiones, que consisten en cuerpos de poro y gargantas de poro con área de sección transversal variable. De tal forma que la tortuosidad mide el aumento del camino a recorrer por la molécula en los poros debido a los obstáculos presentados por el sólido.

Sin embargo, debido a que el ajuste de la solución de la ecuación de difusión a la curva de sorción experimental es satisfactorio, el cual se basó en un comportamiento exclusivamente fickiano, no es necesario el considerar el predominio de los otros mecanismos difusivos. Aunque estos podrían explicar, en principio, las desviaciones de las curvas simuladas de las experimentales y por lo tanto, los coeficientes de difusión calculados serán, en parte, un poco mayores que los experimentales debido a que no se han tomado en cuenta estos factores.

²⁷ En honor al Físico Danés Martin Hans Christian Knudsen (1871-1949)

CONCLUSIONES

La composición de la muestra seleccionada corresponde mayoritariamente a andesina, que es un feldespato plagioclásico. Además de cristobalita, esmectita, residuos orgánicos asociados y carbonato de calcio en menor medida.

Se resolvió la segunda ley de Fick para un fragmento en forma de paralelepípedo de dimensiones conocidas del monolito de la diosa Tlaltecuhltli, bajo las siguientes condiciones de frontera: $c(x, y, z, 0) = 0$, $c(0, y, z, t) = c(l_1, y, z, t) = c_{ext}$, $c(x, 0, z, t) = c(x, l_2, z, t) = c_{ext}$ y $c(x, y, 0, t) = c(x, y, l_3, t) = c_{ext}$. La ecuación diferencial parcial que describe la difusión en la pieza se desarrolló analíticamente utilizando el método de las funciones de Green y en esta se ajustaron los resultados de las curvas de sorción.

El método GRG no lineal implementado en el Solver de Microsoft Excel[®] 2010 permitió estimar cada uno de los coeficientes de difusión a partir del ajuste de la curva de sorción a la solución propuesta de la ecuación de difusión que se expresó en relación con el incremento en masa. El método de región de confianza no convergió para el problema de optimización antes descrito.

Los coeficientes de difusión, $D_A^{H_2O}$, se obtuvieron dentro de un intervalo de $(6.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$ a $(1.767 \pm 0.007) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para las condiciones a las que fue expuesto el monolito en el museo del Templo Mayor. Estas fueron: 14, 42.8 y 70%HR, y 12.9, 20.6 y 26°C; que corresponden al mínimo, al promedio y al máximo de humedad relativa y temperatura, respectivamente; de los días monitorizados del 17 de Junio del 2010 al 11 de Enero del 2011.

Finalmente, se observa una correlación positiva entre la difusividad y la humedad relativa en la frontera en condiciones isotérmicas. Con respecto a la temperatura, también se observa una correlación positiva, aunque con los resultados recabados no se encontró una dependencia lineal con el gráfico de Arrhenius en todo el intervalo experimental en que se trabajó.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

1. Realizar un diseño de experimentos factorial apropiado para estudiar el efecto combinado de la temperatura y humedad relativa sobre el coeficiente de difusión.
2. Continuar con la determinación de la cinética de sorción en la muestra del monolito de la diosa Tlaltecuhltli después de ser pintada y recubierta, para evaluar el coeficiente de difusión con el que se avalará su utilidad como medida de conservación de la pieza.
3. Evaluar la posible modelación de la difusión sobre todo el monolito planteando la adecuada solución de la ecuación de difusión con las condiciones de frontera propuestas.

BIBLIOGRAFÍA

- Atkins, P., de Paula, J., & Friedman, R. (2009). *Quanta, Matter, and Change: A molecular approach to physical chemistry*. USA: W. H. Freeman.
- Balik, C. M. (1996). On the extraction of diffusion coefficients from gravimetric data for sorption of small molecules by polymer thin films. *Macromolecules*, 29(8), 3025-3029.
- Barajas Rocha, M. (2012). *Datos monitorizados de temperatura y humedad relativa del monolito de la diosa Tlaltecuhтли*. Comunicación personal, INAH, Departamento de Restauración del Museo del Templo Mayor.
- Barajas, M., Lima, E., Lara, V. H., Vázquez Negrete, J., Barragán, C., Malvárez, C., & Bosch, P. (2009). Effect of organic and inorganic consolidation agents on Tlaltecuhтли monolith. *J. Arch. Sci.*, 36(10), 2244-2252.
- Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. Costa Rica: IICA.
- Bhamra, K. S. (2010). *Partial Differential Equations: An introductory treatment with applications*. PHI Learning Pvt. Ltd.
- Bhandari, B. R., & Adhikari, B. P. (2008). Water activity in food processing and preservation. In X. Dong, & A. S. Mujumdar (Eds.), *Drying Technologies in Food Processing* (pp. 55-89). UK: John Wiley & Sons.
- Billo, E. J. (2011). *Excel for chemists: a comprehensive guide*. USA: Wiley.
- Boyce, W. E., & DiPrima, R. C. (2009). *Elementary differential equations and boundary value problems* (9° ed.). USA: John Wiley & Sons.
- Callister, W. D., & Rethwish, D. G. (2010). *Materials science and engineering: an introduction* (8° ed.). USA: John Wiley & Sons.
- Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2011). *Thermodynamics: An engineering Approach*. USA: McGraw-Hill.
- Cornejo, M. d., Villalobos, E. B., & Quintana, P. A. (2008). *Métodos de solución de ecuaciones diferenciales y aplicaciones*. México: Reverté.
- Costa, J. M. (2005). *Diccionario de química física*. España: Ediciones Díaz de Santos.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Great Britain: Oxford.
- Cussler, E. L. (1997). *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*. USA: Cambridge University Press.
- Debnath, L. (2005). *Nonlinear Partial Differential Equation for Scientists and Engineers*. USA: Birkhäuser.
- Deen, W. M. (1998). *Analysis of transport phenomena*. USA: Oxford University Press.
- Dennis, Z. G., & Cullen, M. R. (2009). *Ecuaciones diferenciales con problemas de valores en la frontera*. México: Cengage Learning.
- Engel, T., Reid, P., & Hehre, W. (2006). *Química Física*. España: Pearson-Addison Wesley.
- Farlow, S. J. (1993). *Partial differential equation for scientists and engineers*. USA: Courier Dover Publications.

- Földvári, M., Paulik, F., & Paulik, J. (1988). Possibility of thermal analysis of different types of bonding of water in minerals. *J. Thermal Anal.*, 33(1), 121-132.
- Freer, R. (1981). Diffusion in silicate minerals and glasses: A data digest and guide to the Literature. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 440-454.
- García, F. (2005). *Problemas resueltos de programación en Fortran 95*. España: Paraninfo.
- Greenspan, L. (1977). Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 81A(1), 89-96.
- Heitjans, P., & Kärger, J. (2005). *Diffusion in Condensed Matter: methods, materials, models*. Germany: Springer.
- Ibañez García, G. O. (2001). *Difusión anómala en polímeros vítreos semicristalinos, acoplamiento de esfuerzos viscosos en el fenómeno de plastificación*. Tesis, Facultad de Ciencias, UNAM, México.
- Instituto Nacional de Antropología e Historia. (27 de Septiembre de 2010). Recuperado el 15 de Febrero de 2012, de <http://www.inah.gob.mx/index.php/especiales/282--tlaltecuhtli>
- Instituto Nacional de Antropología e Historia. (19 de Mayo de 2010). Recuperado el 15 de Febrero de 2012, de <http://www.inah.gob.mx/index.php/boletines/13-conservacion/4348-tlaltecuhtli-va-al-templo-mayor>
- Kaplan, W. (1985). *Matemáticas avanzadas para estudiantes de ingeniería*. México: Fondo Educativo Interamericano.
- Kreyszig, E. (2011). *Advanced Engineering Mathematics*. USA: John Wiley & Sons.
- Laidler, K. J., & Meiser, J. H. (2005). *Fisicoquímica*. México: CECSA.
- Levine, I. N. (2004). *Fisicoquímica* (Vol. 2). España: McGraw-Hill.
- López Luján, L., Torres, J., & Montúfar, A. (2003). Los materiales constructivos del Templo Mayor de Tenochtitlan. *Estudios de cultura Náhuatl*(34), 137-166.
- Marques, M. J. (2001). *Estadística Básica, un enfoque no paramétrico*. México: UNAM.
- Martínez, A., & Bader, C. (2004). Dos décadas de arqueología en México. *Estudios Mexicanos*, 20(2), 187-220.
- Matos Moctezuma, E., & López Luján, L. (2007). La diosa Tlaltecuhltli de la Casa de las Ajaracas y el rey Ahuítzotl. *Arqueología Mexicana*, 14(83), 22-29.
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes* (1° ed.). Germany: Springer.
- Mingarro Martín, F. (1996). *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico*. España: Complutense.
- Mortimer, R. G. (2008). *Physical Chemistry*. Canada: Elsevier.
- Navarre-Stichler, A., Steefel, C. I., Yang, L., Tomutsa, L., & Brantley, S. L. (2009). Evolution of porosity and diffusivity associated with chemical weathering of a basalt clast. *J. Geophys. Res.*, 114(F2), 1-14.
- Nesse, W. D. (2000). *Introduction to Mineralogy*. USA: Oxford University Press.
- Niazi, S. K. (2006). *Handbook of Preformulation: Chemical, Biological, and Botanical Drugs*. USA: CRC Press.
- Pérez, C. (2009). *Técnicas de análisis de datos con SPSS 15*. España: Pearson.

- Philibert, J. (1991). *Atom Movements: Diffusion and Mass Transport in Solids*. France: Les Editions de Physique.
- Pineda, I., Vinicio, M., & Dagdug, L. (2010). Modelación de la difusión en canales iónicos. *Materiales Avanzados*(14), 19-27.
- Polyanin, A. D. (2002). *Handbook of linear partial differential equations for engineers and scientists*. USA: Chapman & Hall.
- Porto Tenreiro, Y. (2000). Medidas urgentes de conservación en intervenciones arqueológicas. *Criterios e Convencions en Arqueoloxía da Paisaxe*, 5-35.
- Ruthven, D. M. (1984). *Adsorption and adsorption processes*. USA: John Wiley & Sons.
- Seese, W. S., & Daub, G. W. (2005). *Química*. México: Pearson.
- Storey, R. A., & Ymén, I. (2011). *Solid State Characterization of Pharmaceuticals*. Great Britain: John Wiley & Sons.
- Tang, I. T., & Munkelwitz, H. R. (1993). Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmospheric Environment*, 27A(4), 467-473.
- Welty, J. R., Wicks, C. E., & Wilson, R. E. (2012). *Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa*. Limusa.

APÉNDICES

A1. Origen y estructura de la andesina

La gran afinidad entre el silicio y el oxígeno explica la existencia de una vasta disposición de silicatos minerales, que se clasifican en seis grupos fundamentales²⁸. Las unidades estructurales de los silicatos son tetraedros formados por cuatro oxígenos rodeando a un átomo de Si a la distancia de $1.63 \pm 0.03 \text{ \AA}$. El enlace entre el silicio y el oxígeno se considera, generalmente, como parcialmente iónico y parcialmente covalente (Liebau, 1985).

Se acostumbra dar la composición de los silicatos minerales en términos de las relaciones molares de los óxidos porque en muchos casos no se conocen las estructuras o la manera de combinarse químicamente. Además, la mayoría de los minerales no son compuestos químicos puros; sus fórmulas son idealizadas ya que la composición real puede variar considerablemente debido, fundamentalmente, a la sustitución isomorfa de un ion por otro (Douglas, McDaniel, & Alexander, 1994).

Dentro del esquema de clasificación de los silicatos se encuentran los tectosilicatos, estos incluyen el cuarzo y sus polimorfos, los feldespatos, los feldespatoides y las zeolitas. Los feldespatos²⁹ son los tectosilicatos más abundantes e importantes de la litósfera, ya que aproximadamente el 64% está constituida por estos minerales. La composición y el estado estructural de los feldespatos dependen de la composición del magma³⁰, de la temperatura de cristalización y de la subsecuente historia térmica (Klein & Hurlbut, 1997).

Los feldespatos son aluminosilicatos constituidos por redes tridimensionales infinitas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ y $[\text{AlO}_4]$ en diferentes proporciones que origina una deficiencia de carga. La carga negativa se compensa por la inserción de cationes adecuados dentro de su estructura, que es lo suficientemente abierta para acomodarlos. La fórmula general para los feldespatos se puede escribir como $\text{M}(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$ donde, para una razón de Si:Al de 3:1, M es Na^+ o K^+ ; y para Si:Al de 2:2, M es Ca^{2+} o Ba^{2+} (Douglas & Ho, 2006). Su rasgo estructural más característico es la presencia de anillos de cuatro tetraedros, unidos a intervalos regulares, de manera que forman una cadena doble de tetraedros paralela al eje b.

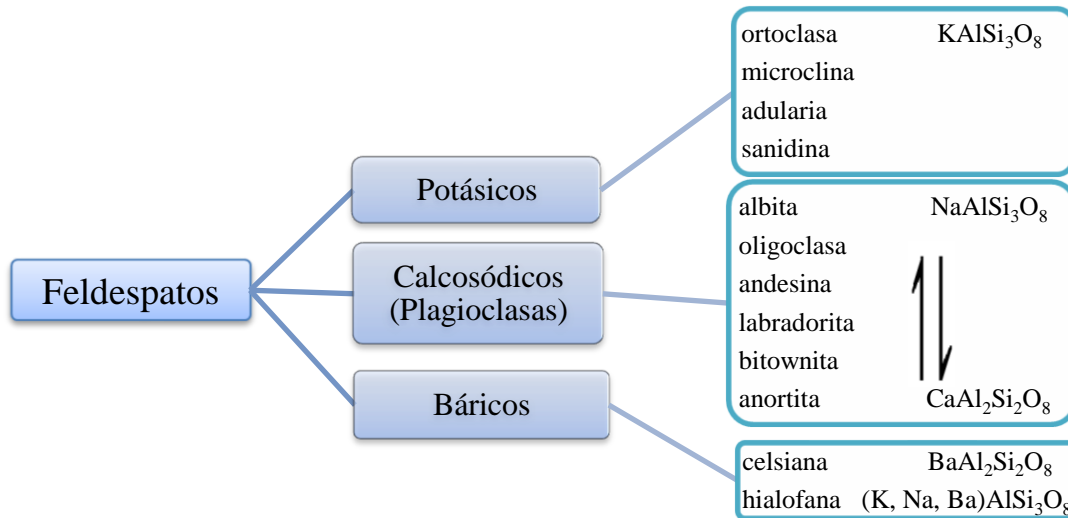
Químicamente, los feldespatos se dividen en tres grupos: potásicos, calcosódicos y báricos. Este último grupo, tiene un interés muy restringido en los suelos. Los miembros de la serie entre

²⁸ Nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos. Los prefijos provienen del griego, en orden: *νησς*, islas; *σωρός*, grupos; *κυκλος*, anillos; *ἰζινόζ*, cadenas; *φύλλον*, hojas y *ΤεχΤορεία*, redes.

²⁹ En su forma original era *feldtspat* y se cree que hacía referencia a la presencia de espato (del al. *Spat*, mineral de estructura laminar) en los campos de cultivo (en sueco; *feldt* o *fält*) recubiertos de granito (Deer, Zussman, & Howie, 2001).

³⁰ Fundido de silicatos que está, principalmente, formado por O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na y K, pero contiene también cantidades considerables de H_2O y C_2O y, en menor grado, componentes gaseosos como H_2S , HCl, CH_4 y CO.

$KAlSi_3O_8$ y $NaAlSi_3O_8$ se llaman feldespatos alcalinos y los miembros de la serie entre la albita, $NaAlSi_3O_8$ y la anortita, $CaAl_2Si_2O_8$ son feldespatos plagioclasas. (Besoain, 1985)



Como la albita forma el término final o polo de las dos series, las composiciones de los feldespatos pueden representarse por un triángulo (Fig. 15), cuyos ángulos son tres polos indicados por las abreviaturas Or (ortosa), Ab (albita) y An (anortita).

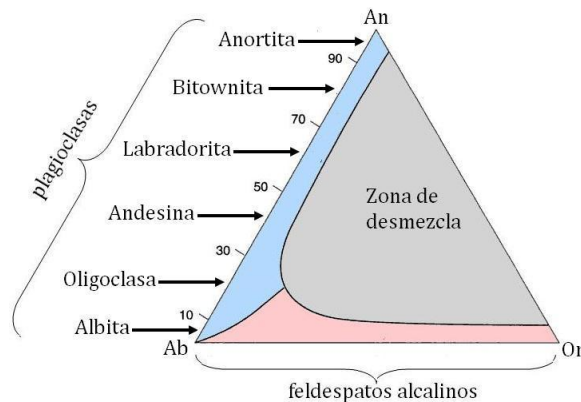


Figura 15. Sistema ternario de los feldespatos, donde se muestra la nomenclatura de la serie de las plagioclasas de alta temperatura (Deer, Zussman, & Howie, 2001).

Los feldespatos plagioclásicos son un grupo importante de feldespatos formadores de rocas, que forman una serie continua de disoluciones sólidas entre los miembros de los extremos. La composición es a menudo descrita en términos del porcentaje de anortita con la suposición que el resto es predominantemente albita, así que $An + Ab = 100$ (Gill, 2010).

La andesina es muy habitual en rocas ígneas con un contenido en sílice medio, que comprenden aproximadamente el 95 % de los 16 km superiores de la corteza terrestre, pero particularmente en la andesita donde constituye el feldespato fundamental. Es una plagioclasa intermedia que suele formar cristales bien definidos, con maclas múltiples. Puede ser masiva o formarse como granos adheridos a la roca (Bonewitz, 2009). La fórmula química de la andesina se representa

como $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$, presenta una red triclinica con grupo espacial PI , en donde los parámetros de red $a \neq b \neq c$ y $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ dependen de la composición específica de la andesina (Fitz Gerald, Parise, & Mackinnon, 1986).

Ahora bien, la andesita es una roca afanítica (de grano fino) y frecuentemente porfirítica (compuesta de dos tamaños diferentes de los minerales, que dan a la roca una apariencia moteada), con plagioclasas y ferromagnésicos. Una de las características de esta roca es su pseudoestratificación en capas de espesor variable, que permite obtener cortes planos con gran facilidad. Su color varía del blanco al negro, aunque la mayoría son de color gris oscuro o gris verdoso. La andesita es abundante en corrientes de lava y también en fragmentos en la brecha volcánica, particularmente en cordilleras rematadas por volcanes, como la de Los Andes (de donde deriva su nombre). Así mismo, gran parte del contorno de la cuenca del Valle de México es andesítica (Rico & del Castillo, 2001).

A.1.1 Referencias

- Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. Costa Rica: IICA.
- Bonewitz, R. L. (2009). *Rocas y minerales: la guía visual definitiva*. España: Omega.
- Deer, W. A., Zussman, J., & Howie, R. A. (2001). *Rock-forming Minerals: Framework silicates. Feldspars* (Vol. 4A). UK: Geological Society.
- Douglas, B. E., & Ho, S.-M. (2006). *Structure and Chemistry of crystalline solids*. USA: Springer.
- Douglas, B. E., McDaniel, D. H., & Alexander, J. J. (1994). *Conceptos y modelos de química inorgánica*. España: Reverte.
- Fitz Gerald, J. D., Parise, J. B., & Mackinnon, I. D. (1986). Average structure of an An48 plagioclase from the Hogarth Ranges. *American Mineralogist*, 71, 1399-1408.
- Gill, R. (2010). *Igneous rocks and processes: a practical guide*. USA: Wiley-BlackWell.
- Klein, C., & Hurlbut, C. S. (1997). *Manual de mineralogía*. España: Reverté.
- Liebau, F. (1985). *Structural chemistry of silicates: structure, bonding and classification*. Germany: Springer-Verlag.
- Rico, A., & del Castillo, H. (2001). *Ingeniería de suelos en las vías terrestres: carreteras, ferrocarriles y aeropistas*. México: Limusa.

A2. Termodinámica de la difusión

Para una sustancia pura o para una mezcla de composición fija, la ecuación fundamental para la energía de Gibbs es:

$$dG = -S dT + V dp \quad [A2.1]$$

Si varía el número de moles, n_1, n_2, \dots , de las sustancias presentes, entonces $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots)$, y la diferencia total es:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_j} dn_2 + \dots, \quad [\text{A2.2}]$$

Donde el subíndice n_i de la derivada parcial significa que todos los números de moles son constantes en la diferenciación. El subíndice n_j indica que todos los números de moles, excepto el de esa derivada, permanecen constantes en la diferenciación. Si el sistema no sufre ningún cambio en su composición, entonces

$$dn_1 = 0, \quad dn_2 = 0$$

Y así sucesivamente, la ecuación se reduce a:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp \quad [\text{A2.3}]$$

Por comparación con la ecuación [A2.1] se tiene que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S \quad y \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V$$

Para simplificar, se define el potencial químico μ_i (mu sub i) de la sustancia i en un sistema de una sola fase como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad [\text{A2.4}]$$

Como consecuencia, la diferencia total de G se puede expresar como:

$$dG = -S dT + V dp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad [\text{A2.5}]$$

Esta ecuación relaciona el cambio de la energía de Gibbs con los cambios de la temperatura, la presión y el número de moles. De manera general y consisa, está ecuación se expresa como:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i \quad [\text{A2.6}]$$

Es importante remarcar que para cualquier sustancia i en una mezcla, el valor del potencial químico es el cambio de la energía de Gibbs que acompaña a la adición de un número infinitesimal³¹ de moles de esa sustancia a la mezcla por mol de la sustancia añadida a concentración constante. Debido a que μ_i es la derivada de una variable extensiva respecto a otra, es una propiedad intensiva del sistema.

³¹ La cantidad añadida debe ser infinitesimal, de modo que no cambie la composición de la mezcla ni el valor de μ_i

Ahora, supóngase que μ_i tenga valores diferentes, μ_i^A y μ_i^B , en dos regiones de un sistema, A y B, manteniendo constantes la temperatura, presión y los demás números de moles. Si se trasladan $d\mu_i$ moles de i , de la región A a la región B, se tiene que el aumento de la energía de Gibbs en las dos regiones, según la ecuación [A2.6], es $dG^A = \mu_i^A(dn_i)$, y $dG^B = \mu_i^B(dn_i)$, debido a que $+dn_i$ moles llegan a B y $-dn_i$ moles llegan a A. El cambio total en energía de Gibbs del sistema es la suma $dG = dG^A + dG^B$ ó:

$$dG = (\mu_i^B - \mu_i^A)dn_i \quad [A2.7]$$

Por lo tanto, si $\mu_i^B < \mu_i^A$, entonces $dG < 0$ y la transferencia de dn_i moles de A a B será un proceso espontáneo, pero si $\mu_i^B > \mu_i^A$, entonces $dG > 0$ y el proceso será espontáneo de B a A. Así, la sustancia i fluye espontáneamente de la región de alto potencial químico a la de bajo potencial químico hasta que el valor de n_i es uniforme en todo el sistema, es decir, que el sistema alcanza el equilibrio (Castellan, 1998).

Por otro lado, a temperatura y presión constante, el trabajo máximo sin expansión dado para una mol de una sustancia que se mueve de un lugar donde el potencial químico es μ_i a otro donde el potencial químico es $\mu_i + d\mu_i$ es $dw = d\mu_i$. En un sistema en el cual el potencial químico depende sobre la posición x :

$$dw = d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{p,T} dx \quad [A2.8]$$

En general, el trabajo siempre se puede expresar en términos de una fuerza opositora, \mathcal{F} , entonces:

$$dw = -\mathcal{F} dx \quad [A2.9]$$

Comparando ambas expresiones, se ve que la pendiente del potencial químico puede interpretarse como una fuerza efectiva por mol de moléculas. Esta fuerza termodinámica se escribe como:

$$\mathcal{F} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{p,T} \quad [A2.10]$$

Este no es necesariamente una fuerza real que empuja las partículas bajo la pendiente del potencial químico, esta fuerza puede representar la tendencia espontánea de las moléculas a dispersarse en la búsqueda de la máxima entropía como consecuencia de la segunda ley. Ahora, en una disolución en la que la actividad del soluto es a , el potencial químico es

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln a_i \quad [A2.11]$$

Donde μ^0 es el potencial químico del estado estándar. Si la disolución no es uniforme, la actividad depende de la posición y se puede escribir

$$\mathcal{F} = -RT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x} \right)_{p,T} \quad [\text{A2.12}]$$

Si la disolución es ideal, a se puede reemplazar por la concentración molar, c , de manera que

$$\mathcal{F} = -\frac{RT}{c} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{p,T} \quad [\text{A2.13}]$$

El flujo de partículas en movimiento es la respuesta a una fuerza termodinámica derivada de un gradiente de concentración. Las partículas alcanzan una velocidad de desplazamiento estacionaria, s , cuando la fuerza termodinámica, \mathcal{F} , se equilibra con la viscosa. La velocidad de desplazamiento es proporcional a la fuerza termodinámica, y podemos escribirla como $s \propto \mathcal{F}$. Sin embargo, el flujo, J , es proporcional a la velocidad desplazamiento y la fuerza termodinámica es proporcional al gradiente de concentración, dc/dx . La cadena de proporcionalidades ($J \propto s$, $s \propto \mathcal{F}$ y $\mathcal{F} \propto dc/dx$) implica que $J \propto dc/dx$, lo cual es la expresión de la ley de Fick (Atkins P. W., 1999).

A.2.1 Referencias

Atkins, P. W. (1999). *Química Física*. España: Omega.

Castellan, G. W. (1998). *Fisicoquímica*. México: Pearson Educación.

A3. Resolución de la ecuación de difusión por el método de las funciones de Green

Existen diferentes métodos para calcular la función de Green (Haberman, 2004), entre las que destacan el método de variación de parámetros, la solución a partir de la función delta de Dirac y el método de expansión de autofunciones. Para ejemplificar y desarrollar la función de Green, se parte de la ecuación unidimensional de difusión:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad [\text{A3.1}]$$

Esta ecuación se puede resolver por separación de variables, para ello, se escribe la solución como sigue:

$$c(x, t) = \varphi(x)\psi(t) \quad [\text{A3.2}]$$

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \varphi(x) \frac{d\psi}{dt} \quad [\text{A3.3}]$$

$$\frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} = \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \psi(t) \quad [\text{A3.4}]$$

$$\varphi(x) \frac{d\psi}{dt} = D \frac{d^2\varphi}{dx^2} \psi(t) \quad [\text{A3.5}]$$

Dividiendo ambos lados por $D\varphi(x)\psi(t)$:

$$\frac{1}{D\psi} \frac{d\psi}{dt} = \frac{1}{\varphi} \frac{d^2\varphi}{dx^2} \quad [\text{A3.6}]$$

Ambas ecuaciones deben ser iguales a una constante de separación, es decir, a $-\lambda^2$, lo que da como resultado las dos ecuaciones diferenciales ordinarias lineales:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\lambda^2\varphi \quad [\text{A3.7}]$$

$$\frac{d\psi}{dt} = -\lambda^2\psi \quad [\text{A3.8}]$$

Una solución general para la primera ecuación es:

$$\varphi(x) = A \cos \sqrt{\lambda}x + B \sin \sqrt{\lambda}x \quad [\text{A3.9}]$$

Estableciendo las siguientes condiciones de frontera homogéneas:

$$c(0, t) = c(l, t) = 0 \quad \text{para todo } t \geq 0$$

Se deduce que:

$$c(0, t) = \varphi(0)\psi(t) = 0 \quad \text{y} \quad c(l, t) = \varphi(l)\psi(t) = 0$$

Ya que $\psi \equiv 0$ daría $c \equiv 0$, requerimos que $\varphi(0)=\varphi(l)=0$. Teniendo que $\varphi(0)=A = 0$, y luego $\varphi(l) = B \sin \sqrt{\lambda}l = 0$, con $B \neq 0$ (para evitar que $\varphi = 0$); en consecuencia:

$$\sin \sqrt{\lambda}l = 0 \quad \text{por lo tanto} \quad \lambda = \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2, \quad n = 1, 2, \dots$$

Con lo que se obtiene la correspondiente autofunción del autovalor:

$$\varphi_n(x) = B \sin \frac{n\pi x}{l} \quad [\text{A3.10}]$$

³² La elección del signo de la constante es arbitraria, pero en este caso, se escogió como negativa porque facilita los cálculos posteriores

Donde por conveniencia podemos hacer $B = 0$. Ahora, la ecuación es una ecuación diferencial homogénea lineal de primer orden con coeficientes constantes. Este se puede resolver por la búsqueda de soluciones del tipo $\psi = e^{rt}$, donde en este caso por la sustitución del polinomio característico se tiene $r = -\lambda D$. Por lo tanto la solución general es:

$$\psi_n(t) = B_n \exp(-\lambda D t) \quad [\text{A3.11}]$$

Donde B_n es una constante. De este modo, el producto solución para la ecuación de difusión unidimensional que satisface las condiciones de frontera homogéneas es:

$$c_n(x, t) = \varphi_n(x)\psi_n(t) = B_n \sin \frac{n\pi x}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{l^2}\right) \quad [\text{A3.12}]$$

Hasta el momento, se tienen las soluciones que satisfacen las condiciones de frontera. Para obtener una solución que también satisfaga las condiciones iniciales, se considera una serie de estas autofunciones:

$$c(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin \frac{n\pi x}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{l^2}\right) \quad [\text{A3.13}]$$

Si se tiene $c(x, 0) = g(x)$, entonces:

$$c(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin \frac{n\pi x}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{l^2}\right) = g(x) \quad [\text{A3.14}]$$

Con lo que los B_n deben ser los coeficientes de la serie seno de Fourier, esto es:

$$B_n = \frac{2}{l} \int_0^l g(x) \sin \frac{n\pi x}{l} dx \quad [\text{A3.15}]$$

Se puede indagar un poco más el efecto de la condición inicial $g(x)$. Se eliminan los coeficientes de Fourier en senos de la ecuación (introduciendo una variable ficticia de integración ξ):

$$c(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{2}{l} \int_0^l g(\xi) \sin \frac{n\pi \xi}{l} d\xi \right] \sin \frac{n\pi x}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{l^2}\right) \quad [\text{A3.16}]$$

Si se intercambia el orden de las operaciones de la suma infinita y la integración, se obtiene:

$$c(x, t) = \int_0^l g(x) \left[\frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi\xi}{l} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{l^2} \right) \right] d\xi \quad [A3.17]$$

La cantidad entre paréntesis se define como la función influencia para la condición inicial. Este expresa el hecho de que la concentración en la posición x en el tiempo t es debido a la concentración inicial en ξ . Para obtener la concentración $c(x, t)$, se integra la influencia de todas las posibles posiciones iniciales. Sin embargo, este esquema de solución es estrictamente para ecuaciones diferenciales homogéneas con condiciones que también son homogéneas. Es decir si quieren imponer las condiciones no homogéneas:

$$c(0, t) = c(l, t) = c_{ext}$$

Donde c_{ext} es la concentración externa y, por ende, una constante, el método de separación de variable no sería aplicable, es aquí donde recurrimos a un esquema de resolución diferente. Aquí utilizamos la fórmula de Green:

$$\int_a^b [uL(v) - vL(u)] dx = p \left(u \frac{dv}{dx} - v \frac{du}{dx} \right) \Big|_b^a \quad [A3.18]$$

La función de Green siempre satisface las condiciones de frontera homogéneas relacionadas. Para obtener la representación de la solución involucrando la función de Green, se utiliza la fórmula de Green con $v=G(x, \xi, t)$:

$$\int_0^l \left[u(x) \frac{d^2 G(x, \xi, t)}{dx^2} - d^2 G(x, \xi, t) \frac{d^2 u}{dx^2} \right] dx = u \frac{dG(x, \xi, t)}{dx} - G(x, \xi, t) \frac{du}{dx} \Big|_0^l \quad [A3.19]$$

Usando únicamente la definición del problema y la función de Green, se obtiene:

$$c(0) \frac{dG(x, \xi, t)}{dx} \Big|_{x=0} - c(l) \frac{dG(x, \xi, t)}{dx} \Big|_{x=l} \quad [A3.20]$$

Con esta función, se expresa la solución en términos de la función de Green con las condiciones no homogéneas con la fórmula de Green (Haberman, 2004):

$$c(x, t) = Dc_{ext} \int_0^t \left[\frac{\partial}{\partial \xi} G(x, \xi, t - \tau) \right]_{\xi=0} d\tau - Dc_{ext} \int_0^t \left[\frac{\partial}{\partial \xi} G(x, \xi, t - \tau) \right]_{\xi=l} d\tau \quad [A3.21]$$

Ahora bien, si se parte de la ecuación de difusión tridimensional, que se refiere a que x, y y z son dimensiones espaciales mientras que t representa el tiempo:

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial z^2} \right] \quad [\text{A3.22}]$$

Sujeta a la condición inicial:

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

Y a las siguientes condiciones a la frontera de Dirichlet:

$$\begin{aligned} c(0, y, z, t) &= c(l_1, y, z, t) = c_{ext} \\ c(x, 0, z, t) &= c(x, l_2, z, t) = c_{ext} \\ c(x, y, 0, t) &= c(x, y, l_3, t) = c_{ext} \end{aligned}$$

Para el caso de problemas de valores en la frontera en tres dimensiones, la función de Green se representa en la forma de producto (Polyanin, 2002):

$$G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) = G_1(x, \xi, t)G_2(y, \eta, t)G_3(z, \zeta, t) \quad [\text{A3.23}]$$

Donde $G_1(x, \xi, t)$, $G_2(y, \eta, t)$ y $G_3(z, \zeta, t)$ son las funciones de Green que corresponden a problemas de valores en la frontera unidimensionales, las cuales ya se determinaron. Por lo tanto, la solución de este problema:

$$\begin{aligned} c(x, y, z, t) &= Dc_{ext} \int_0^t \int_0^{l_3} \int_0^{l_2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t - \tau) \right]_{\xi=0} d\eta d\zeta d\tau \\ &\quad - Dc_{ext} \int_0^t \int_0^{l_3} \int_0^{l_2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, -\tau) \right]_{\xi=l_1} d\eta d\zeta d\tau \\ &\quad + Dc_{ext} \int_0^t \int_0^{l_3} \int_0^{l_1} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t - \tau) \right]_{\eta=0} d\xi d\zeta d\tau \\ &\quad - Dc_{ext} \int_0^t \int_0^{l_3} \int_0^{l_1} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t - \tau) \right]_{\eta=l_2} d\xi d\zeta d\tau \\ &\quad + Dc_{ext} \int_0^t \int_0^{l_2} \int_0^{l_1} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t - \tau) \right]_{\zeta=0} d\eta d\eta d\tau \\ &\quad - Dc_{ext} \int_0^t \int_0^{l_2} \int_0^{l_1} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t - \tau) \right]_{\zeta=l_3} d\xi d\eta d\tau \end{aligned} \quad [\text{A3.24}]$$

Dónde:

$$G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) = G_1(x, \xi, t)G_2(y, \eta, t)G_3(z, \zeta, t) \quad [\text{A3.25}]$$

En el cual, cada una de la funciones de Green son:

$$G_1(x, \xi, t) = \frac{2}{l_1} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{\pi n x}{l_1}\right) \sin\left(\frac{\pi n \xi}{l_1}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{l_1^2}\right) \quad [\text{A3.26}]$$

$$G_2(y, \eta, t) = \frac{2}{l_2} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{\pi n y}{l_2}\right) \sin\left(\frac{\pi n \eta}{l_2}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{l_2^2}\right) \quad [\text{A3.27}]$$

$$G_3(z, \zeta, t) = \frac{2}{l_3} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{\pi n z}{l_3}\right) \sin\left(\frac{\pi n \zeta}{l_3}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{l_3^2}\right) \quad [\text{A3.28}]$$

La función $c(x, y, z, t)$ es el perfil de concentración en el paralelepípedo rectangular. Sin embargo, en concordancia con los experimentos, es necesario conocer la masa total, es decir, la integral $c(x, y, z, t)$ en el dominio del paralelepípedo. Integrando y transformando el primer término:

$$m_1(t) = D c_{ext} \int_0^{l_3} \int_0^{l_2} \int_0^{l_1} \int_0^t \int_0^{l_3} \int_0^{l_2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t - \tau) \right]_{\xi_0} d\eta d\zeta d\tau dx dy dz \quad [\text{A3.29}]$$

Cambiando el orden de integración:

$$m_1(t) = D c_{ext} \int_0^t \int_0^{l_3} \int_0^{l_2} \int_0^{l_1} \int_0^{l_3} \int_0^{l_2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t - \tau) \right]_{\xi_0} d\eta d\zeta dx dy dz d\tau \quad [\text{A3.30}]$$

Expandiendo la integral tenemos:

$$m_1(t) = D c_{ext} \int_0^t \int_0^{l_3} \int_0^{l_2} \int_0^{l_1} \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial \xi} G_1(x, \xi, -\tau) \right]_{\xi_0} \left[\int_0^{l_3} G_3(z, \zeta, t) d\zeta \right] \left[\int_0^{l_2} G_2(y, \eta, t) d\eta \right] \right\} dx dy dz d\tau \quad [\text{A3.31}]$$

Dónde:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} G_1(x, \xi, t - \tau) \right]_{\xi_0} = \frac{2\pi}{l_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} n \sin\left(\frac{\pi n x}{l_1}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D (t - \tau)}{l_1^2}\right) \quad [\text{A3.32}]$$

$$\int_0^{l_3} G_3(z, \zeta, t) d\zeta = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{\pi n z}{l_3}\right) \frac{1}{n} [1 - (-1)^n] \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D (t - \tau)}{l_3^2}\right) \quad [\text{A3.33}]$$

$$\int_0^{l_2} G_2(y, \eta, t) d\eta = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{\pi n y}{l_2}\right) \frac{1}{n} [1 - (-1)^n] \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D(t - \tau)}{l_2^2}\right) \quad [\text{A3.34}]$$

Integrando para las coordenadas x , y , y z :

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{l_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} n \int_0^{l_1} \left[\sin\left(\frac{\pi n x}{l_1}\right) \right] dx \exp\left[-\frac{\pi^2 n^2 D(t - \tau)}{l_1^2}\right] \\ = \frac{2}{l_1} \sum_{n=1}^{\infty} [1 - (-1)^n] \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D(t - \tau)}{l_1^2}\right) \end{aligned} \quad [\text{A3.35}]$$

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \int_0^{l_2} \left[\sin\left(\frac{\pi n y}{l_2}\right) \right] dy [1 - (-1)^n] \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D(t - \tau)}{l_2^2}\right) \\ = \frac{2l_2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} [1 - (-1)^n]^2 \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D(t - \tau)}{l_2^2}\right) \end{aligned} \quad [\text{A3.36}]$$

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \int_0^{l_3} \left[\sin\left(\frac{\pi n z}{l_3}\right) \right] dz [1 - (-1)^n] \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D(t - \tau)}{l_3^2}\right) \\ = \frac{2l_3}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} [1 - (-1)^n]^2 \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D(t - \tau)}{l_3^2}\right) \end{aligned} \quad [\text{A3.37}]$$

Dada la siguiente igualdad:

$$[1 - (-1)^n]^2 = 1 - 2(-1)^n + 1 = 2[1 - (-1)^n] \quad [\text{A3.38}]$$

Entonces agrupamos los términos y tenemos:

$$\begin{aligned} m_1(t) = 32Dc_{ext} \frac{l_2 l_3}{l_1 \pi^4} \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} [-(-1)^{n_1}] \\ \frac{[1 - (-1)^{n_2}][1 - (-1)^{n_3}]}{n_2^2 n_3^2} \int_0^t \exp\left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) (t - \tau) \right] d\tau \end{aligned} \quad [\text{A3.39}]$$

$$m_1(t) = 32Dc_{ext} \frac{l_2 l_3}{l_1 \pi^4} \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} [1 - (-1)^{n_1}] \quad [\text{A3.40}]$$

$$\frac{[1 - (-1)^{n_2}][1 - (-1)^{n_3}]}{n_2^2 n_3^2} \left\{ \frac{1 - \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)} \right\}$$

Después simplificamos de la fracción D y π , con lo cual obtenemos:

$$m_1(t) = 32c_{ext} \frac{l_2 l_3}{l_1 \pi^6} \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} [1 - (-1)^{n_1}] \frac{[1 - (-1)^{n_2}][1 - (-1)^{n_3}]}{n_2^2 n_3^2} \left\{ \frac{1 - \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{\left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)} \right\} \quad [\text{A3.41}]$$

Procediendo similarmente, pero considerando:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} G_1(x, \xi, t - \tau) \right]_{\xi=l_1} = \frac{2\pi}{l_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} n(-1)^n \sin \left(\frac{\pi n x}{l_1} \right) \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2 D(t - \tau)}{l_1^2} \right) \quad [\text{A3.42}]$$

$$\begin{aligned} & \frac{2\pi}{l_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} n(-1)^n \int_0^{l_1} \left[\sin \left(\frac{\pi n x}{l_1} \right) \right] dx \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2 D(t - \tau)}{l_1^2} \right) \\ &= \frac{2}{l_1} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n [1 - (-1)^n] \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2 D(t - \tau)}{l_1^2} \right) \\ &= -\frac{2}{l_1} \sum_{n=1}^{\infty} [1 - (-1)^n] \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2 D(t - \tau)}{l_1^2} \right) \end{aligned} \quad [\text{A3.43}]$$

Evaluamos ahora el segundo término, con lo que tenemos:

$$m_2(t) = -32c_{ext} \frac{l_2 l_3}{l_1 \pi^6} \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} [1 - (-1)^{n_1}] \frac{[1 - (-1)^{n_2}][1 - (-1)^{n_3}]}{n_2^2 n_3^2} \left\{ \frac{1 - \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{\left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)} \right\} \quad [\text{A3.44}]$$

Ahora, restando m_2 de m_1 :

$$m_{12}(t) = m_1 - m_2 = 64c_{ext} \frac{l_2 l_3}{l_1 \pi^6} \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} [1 - (-1)^{n_1}] \frac{[1 - (-1)^{n_2}] [1 - (-1)^{n_3}]}{n_2^2 n_3^2} \left\{ \frac{1 - \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{\left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)} \right\} \quad [\text{A3.45}]$$

Procediendo similarmente con los cuatro términos restantes:

$$m_{34}(t) = m_3 - m_4 = 64c_{ext} \frac{l_1 l_3}{l_2 \pi^6} \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^{n_1}]}{n_1^2} [1 - (-1)^{n_2}] \frac{[1 - (-1)^{n_3}]}{n_3^2} \left\{ \frac{1 - \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{\left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)} \right\} \quad [\text{A3.46}]$$

$$m_{56}(t) = m_5 - m_6 = 64c_{ext} \frac{l_1 l_2}{l_3 \pi^6} \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^{n_1}]}{n_1^2} \frac{[1 - (-1)^{n_2}]}{n_2^2} [1 - (-1)^{n_3}] \left\{ \frac{1 - \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{\left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)} \right\} \quad [\text{A3.47}]$$

Dejando que m_{∞} sea el limite cuando el tiempo tiende a infinito de $m(t)$, entonces:

$$m_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} [m(t)] = \lim_{t \rightarrow \infty} [m_{12}(t) + m_{34}(t) + m_{56}(t)] \quad [\text{A3.48}]$$

$$m_{\infty} = 64c_{ext} \frac{l_2 l_3}{l_1 \pi^6} \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} [1 - (-1)^{n_1}] \frac{[1 - (-1)^{n_2}]}{n_2^2} \frac{[1 - (-1)^{n_3}]}{n_3^2} \left\{ \frac{1 - \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{\left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)} \right\} + 64c_{ext} \frac{l_1 l_3}{l_2 \pi^6} \quad [\text{A3.49}]$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^{n_1}]}{n_1^2} [1 - (-1)^{n_2}] \frac{[1 - (-1)^{n_3}]}{n_3^2} \\
& \left\{ \frac{1 - \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{\left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)} \right\} + 64c_{ext} \frac{l_1 l_2}{l_3 \pi^6} \\
& \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^{n_1}]}{n_1^2} \frac{[1 - (-1)^{n_2}]}{n_2^2} \\
& [1 - (-1)^{n_3}] \left\{ \frac{1 - \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{\left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)} \right\}
\end{aligned}$$

Sustituyendo m_{∞} en $m(t)$ y transformando:

$$\begin{aligned}
m(t) &= m_{\infty} - 64c_{ext} \frac{l_2 l_3}{l_1 \pi^6} \\
& \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^{n_1}][1 - (-1)^{n_2}][1 - (-1)^{n_3}] \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{n_2^2 n_3^2 \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)} \\
& \quad + 64c_{ext} \frac{l_1 l_3}{l_2 \pi^6} \\
& \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^{n_1}][1 - (-1)^{n_2}][1 - (-1)^{n_3}] \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{n_1^2 n_3^2 \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)} \quad [\text{A3.50}] \\
& \quad + 64c_{ext} \frac{l_1 l_2}{l_3 \pi^6} \\
& \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^{n_1}][1 - (-1)^{n_2}][1 - (-1)^{n_3}] \exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right) t \right]}{n_1^2 n_2^2 \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)}
\end{aligned}$$

Dado a que los términos de las múltiples series son cero para n_1 , n_2 , y n_3 par, cambiamos las expresiones involucradas para que estas sean impares, de este modo tenemos para $m(t)$ la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
m(t) = m_{\infty} - \frac{512c_{ext}}{\pi^6} & \\
\left\{ \frac{l_2 l_3}{l_1} \sum_{n_3=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{\exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right) t \right]}{(2n_2+1)^2 (2n_3+1)^2 \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right)} \right. & \\
+ \frac{l_1 l_3}{l_2} \sum_{n_3=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{\exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right) t \right]}{(2n_1+1)^2 (2n_3+1)^2 \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right)} & \quad [A3.51] \\
+ \left. \frac{l_1 l_2}{l_3} \sum_{n_3=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{\infty} \frac{\exp \left[-\pi^2 D \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right) t \right]}{(2n_1+1)^2 (2n_2+1)^2 \left(\frac{(2n_1+1)^2}{l_1^2} + \frac{(2n_2+1)^2}{l_2^2} + \frac{(2n_3+1)^2}{l_3^2} \right)} \right\} &
\end{aligned}$$

A.3.1 Referencias

Haberman, R. (2004). *Applied partial differential equations: with fourier series and boundary value problems*. USA: Pearson Prentice Hall.

Polyanin, A. D. (2002). *Handbook of linear partial differential equations for engineers and scientists*. USA: Chapman & Hall.

A4. Estadística asociada a las gráficas de Arrhenius

Tabla 9. Resumen de la salida de Excel del análisis de regresión para el gráfico de Arrhenius a 70 %HR

Resumen					
Estadísticas de la regresión					
Coefficiente de correlación múltiple	0.987254155				
Coefficiente de determinación R^2	0.974670767				
Observaciones	3				
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	<i>F</i>		<i>Valor crítico de F</i>		
	38.48007386		0.101751731		
Coefficientes de la regresión y estadística					
	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>
Intercepción	-15.3044003	1.18087467	-12.9602241	-30.3088355	-0.29996505
Variable X1	-2145.08335	345.800983	-6.20323092	-6538.90144	2248.73474

Tabla 10. Resumen de la salida de Excel del análisis de regresión para el gráfico de Arrhenius a 42.8 %HR

Resumen					
<i>Estadísticas de la regresión</i>					
Coefficiente de correlación múltiple	0.942489686				
Coefficiente de determinación R²	0.888286809				
Observaciones	3				
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	<i>F</i>		<i>Valor crítico de F</i>		
	7.95149434		0.216955996		
Coefficientes de la regresión y estadística					
	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>
Intercepción	-6.13169078	5.88681569	-1.04159720	-80.9307762	68.667394
Variable X1	-4861.01806	1723.86343	-2.81983941	-26764.7797	17042.743

Tabla 11. Resumen de la salida de Excel del análisis de regresión para el gráfico de Arrhenius a 14 %HR

Resumen					
<i>Estadísticas de la regresión</i>					
Coefficiente de correlación múltiple	0.79547278				
Coefficiente de determinación R²	0.632776944				
Observaciones	3				
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	<i>F</i>		<i>Valor crítico de F</i>		
	1.723140561		0.414445181		
Coefficientes de la regresión y estadística					
	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>
Intercepción	-13.4080422	7.564718332	-1.77244435	-109.5269022	82.7108176
Variable X1	-2907.87365	2215.211414	-1.31268448	-31054.80342	25239.0561