

**DIFUSIÓN DE MASA EN ESTADO NO ESTACIONARIO:
SOLUCIÓN NUMÉRICA DE ALGUNOS PROBLEMAS MODELO**

José Alberto Garcilaso Véjar

Marco Antonio Núñez Esquer

Arturo Ruiz Manríquez

Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora

Resumen

En el presente trabajo se efectuó la evaluación de tres esquemas de discretización de diferencias finitas (el método Explícito, el Implícito y el de Crank-Nicolson) para la solución del modelo matemático de difusión de masa en estado no estacionario en una sola dirección espacial y para tres geometrías tipo: placa plana, cilindro de longitud infinita y esfera. Las soluciones numéricas obtenidas en cada caso fueron comparadas con las soluciones analíticas respectivas, cuantificándose la desviación por medio del error RMS y seleccionándose el esquema que permitió obtener la mayor exactitud en el caso correspondiente. Se generaron Cartas de Gurney-Lurie utilizando el método de diferencias finitas seleccionado para cada geometría tipo, concluyéndose que esta clase de métodos numéricos resulta adecuada para la construcción de esta familia de gráficas.

Introducción

La transferencia de masa por difusión en sólidos tiene gran importancia en muchos procesos químicos y biológicos. Ejemplo de ello son la lixiviación de semillas oleaginosas como la soya, el secado de madera, la difusión y reacción en catalizadores sólidos y reactores de enzimas inmovilizadas, la infiltración de contaminantes en los mantos acuíferos, etc. Los modelos matemáticos que describen estos procesos de difusión en materiales sólidos en la mayoría de los casos son de gran complejidad y su solución analítica no siempre se encuentra disponible, por lo que es necesario utilizar técnicas numéricas para obtener los perfiles de concentración de interés. Una primera aproximación al desarrollo de modelos matemáticos que describan procesos de difusión complejos se presenta en este trabajo, cuyo objetivo fue desarrollar la solución por métodos numéricos de diferencias finitas de algunos problemas modelo de difusión de masa en sólidos para el caso de estado no estacionario en una dimensión y generalizar su representación gráfica en diagramas denominados Cartas de Gurney-Lurie.

Metodología

El modelo matemático de difusión de masa en sólidos analizado en el presente trabajo es denominado Segunda Ley de Fick y su solución analítica para geometrías modelo simétricas como placa plana, cilindro de longitud infinita y esfera, está disponible en la literatura.

La descripción matemática del problema a resolver numéricamente se presenta a continuación para cada tipo de geometría.

Placa Plana

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1)$$

con

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ en } z = 0 \text{ para } t > 0 \quad (2)$$

$$-\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\text{Bi}}{L}(C - C^*) \text{ en } z = +L \text{ para } t > 0 \quad (3)$$

$$C = C_0 \text{ en } t = 0 \text{ para } -L \leq z \leq +L \quad (4)$$

La solución analítica del problema expresado por las ecuaciones (1)-(4) es [1]:

$$Y = \frac{C - C^*}{C_0 - C^*} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \text{sen} \beta_n}{2\beta_n + \text{sen} 2\beta_n} \cos\left(\beta_n \frac{z}{L}\right) \exp(-\beta_n^2 X_D) \quad (5)$$

donde

$$X_D = \frac{D_{AB} t}{L^2} \quad (6)$$

Los valores característicos β_n son raíces de la siguiente ecuación:

$$\beta_n \tan \beta_n = \text{Bi} \quad (7)$$

con

$$\text{Bi} = \frac{\alpha k_c L}{D_{AB}} \quad (8)$$

Caso Particular: Número de Biot Infinito.

Para el caso especial de Número de Biot infinito, la condición límite (3) cambia a:

$$C = C_1 \text{ en } z = +L \text{ para } t > 0 \quad (9)$$

La solución analítica del problema expresado por las ecuaciones (1), (2), (4) y (9) es¹ :

$$Y = \frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\cos[(2n+1)/2]\pi\eta}{2n+1} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2}{4} \pi^2 X_D\right] \quad (10)$$

donde

$$X_D = \frac{D_{AB} t}{L^2} \quad (11)$$

$$\eta = \frac{z}{L} \quad (12)$$

Cilindro

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (13)$$

Las condiciones límite e inicial requeridas son:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \text{ en } r = 0 \text{ para } t > 0. \quad (14)$$

$$-\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{Bi}{R} (C - C^*) \text{ en } r = R \text{ para } t > 0. \quad (15)$$

$$C = C_0 \text{ en } t = 0 \text{ para } r \leq R \quad (16)$$

Middleman [1] reporta la solución al problema (13)-(16) como:

$$Y = \frac{C - C^*}{C_0 - C^*} = 2Bi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0 \left(\beta_n \frac{r}{R} \right)}{(\beta_n^2 + Bi^2) J_0(\beta_n)} \exp(-\beta_n^2 X_D) \quad (17)$$

donde

$$X_D = \frac{D_{AB} t}{R^2} \quad (18)$$

Las J son funciones Bessel de orden indicado en el subíndice. Los valores característicos β_n son raíces de la ecuación:

$$\beta_n J_1(\beta_n) - Bi J_0(\beta_n) = 0 \quad (19)$$

con

$$Bi = \frac{\alpha k_c R}{D_{AB}} \quad (20)$$

Caso Particular: Número de Biot Infinito

Para el caso especial de Número de Biot infinito, la condición límite (15) cambia a:

$$C = C_1 \text{ en } r = R \text{ para } t > 0 \quad (21)$$

La solución analítica del problema expresado por las ecuaciones (13), (14), (16) y (21) es¹:

$$Y = \frac{C - C^*}{C_0 - C^*} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0 \left(\beta_n \frac{r}{R} \right)}{\beta_n J_1(\beta_n)} \exp(-\beta_n^2 X_D) \quad (22)$$

donde

$$X_D = \frac{D_{AB}t}{R^2} \quad (23)$$

Esfera

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (24)$$

Las condiciones límite e inicial requeridas son:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \text{ en } r = 0 \text{ para } t > 0 \quad (25)$$

$$-\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{Bi}{R} (C - C^*) \text{ en } r = R \text{ para } t > 0 \quad (26)$$

$$C = C_0 \text{ en } t = 0 \text{ para } r \leq R. \quad (27)$$

El problema (24)-(27) tiene la siguiente solución analítica¹:

$$Y = \frac{C - C^*}{C_0 - C^*} = 2Bi \frac{R}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[\beta_n^2 + (Bi - 1)^2] \text{sen } \beta_n}{\beta_n^2 [\beta_n^2 + Bi(Bi - 1)]} \text{sen} \left(\beta_n \frac{r}{R} \right) \exp(-\beta_n^2 X_D) \quad (28)$$

donde

$$X_D = \frac{D_{AB}t}{R^2} \quad (29)$$

Los valores característicos β_n son raíces de la ecuación:

$$\beta_n \cot \beta_n + Bi - 1 = 0 \quad (30)$$

con

$$Bi = \frac{\alpha k_c R}{D_{AB}} \quad (31)$$

Caso Particular: Número de Biot Infinito

Para el caso especial de Número de Biot infinito, la condición límite (26) cambia a:

$$C = C_1 \text{ en } r = R \text{ para } t > 0 \quad (32)$$

La solución analítica del problema expresado por las ecuaciones (24), (25), (27) y (32) es [1]:

$$Y = \frac{C - C^*}{C_0 - C^*} = 2 \frac{R}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n\pi} \text{sen} \left(n\pi \frac{r}{R} \right) \exp(-n^2 \pi^2 X_D) \quad (32)$$

donde:

$$X_D = \frac{D_{AB} t}{R^2} \quad (33)$$

Las soluciones analíticas del modelo de difusión expresadas por las ecuaciones (5), (10), (17), (22), (28) y (32) se encuentran en la literatura representadas gráficamente a través de las llamadas Cartas de Gurney-Lurie.

Con el fin de construir estas gráficas utilizando el esquema de discretización de diferencias finitas que resultara más exacto, se evaluaron los tres esquemas de aplicación más común: el explícito, implícito y el Crank-Nicolson. La comparación se realizó utilizando como criterio el valor del error llamado Cuadrado Promedio de la Raíz (RMS, por sus siglas en inglés) definido por

$$RMS = \left\{ \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \left[\frac{C_{analítica} - C_{numérica}}{C_{analítica}} \right]_i^2} \right\} \quad (34)$$

En la solución numérica, la combinación de tamaño de paso de espacio y tiempo a evaluar, $(\Delta z, \Delta t)$ ó $(\Delta r, \Delta t)$, se determinó en base al rango de estabilidad definido en el Análisis de Estabilidad² realizado previamente.

El esquema cuyo error RMS resultó el menor, se seleccionó para construir la Carta de Gurney-Lurie de la geometría modelo de interés.

Resultados

Los valores de los parámetros utilizados en las corridas para evaluación de los esquemas de discretización se presentan en la Tabla 1.

Utilizando estos parámetros se escribieron programas en lenguaje FORTRAN 77 tanto para obtener la solución analítica como la numérica en cada caso a tratar. De esta forma, para la geometría tipo Placa Plana, el menor error RMS se obtuvo para el esquema Crank-Nicolson con 50 nodos espaciales y un paso de tiempo de 50 segundos.

Para la geometría tipo Cilindro de longitud infinita, el menor RMS ocurrió para el método de Crank-Nicolson, para 30 nodos y paso de tiempo igual a 20 segundos.

En el caso de geometría esférica, el esquema Explícito presentó el menor error RMS para 30 nodos espaciales y 10 segundos como paso de tiempo.

Parámetro	Magnitud
Concentración inicial , C_0	0.1 Kgmol/m ³
Concentración en el infinito, C_∞	0.0 Kgmol/m ³
Concentración en la superficie, C_1	0.0 Kgmol/m ³
Difusividad, D_{AB}	4.72×10^{-10} m ² /seg
Ancho de la Placa , 2 L	10.16×10^{-3} m
Radio de la Esfera, R	5.08×10^{-3} m
Radio del Cilindro, R	5.08×10^{-3} m

Tabla 1. Parámetros utilizados en las corridas numéricas.

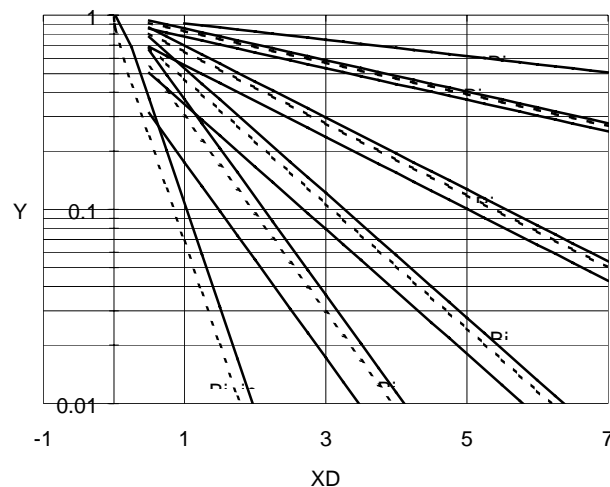


Figura 1. Carta de Gurney-Lurie generada numéricamente para placa plana.

Utilizando los esquemas de discretización más exactos obtenidos anteriormente, se generaron los valores requeridos para la construcción de las Cartas de Gurney-Lurie, utilizando la hoja electrónica EXCEL para graficar la información. Las Cartas construidas de esta forma resultan indistinguibles de las reportadas en la literatura. A continuación se presenta la gráfica correspondiente a la geometría tipo Placa Plana.

Conclusiones

En el presente trabajo se reporta la solución numérica del modelo de difusión de masa en estado no estacionario en sólidos de geometría tipo y en una dimensión espacial como un

ejemplo de aplicación de técnicas numéricas en la resolución de problemas dinámicos de Ingeniería Química.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en los rangos de parámetros evaluados, puede concluirse lo siguiente:

1. El esquema de discretización de Crank-Nicolson resultó el más exacto en la solución del modelo de difusión para geometría tipo placa plana y cilindro de longitud infinita.
2. El esquema explícito tuvo el menor error RMS para el caso de geometría tipo esfera.
3. Los métodos de diferencias finitas son una técnica numérica que permite generar las cartas de Gurney-Lurie de manera adecuada.

Bibliografía

- 1) Middleman, S., 1998, An Introduction to Mass and Heat Transfer. Wiley, Estados Unidos.
- 2) Ames, W.F., 1992, Numerical Methods for Partial Differential Equations. Academic Press, San Diego.