



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

**DETERMINACION DEL MODELO
DE DIFUSION EN PROCESOS
DE SECADO Y EXTRACCION**

Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias
que presenta el

M. en I. Carlos Martínez Vera

Asesor de la tesis: Dr. Jesús Alvarez Calderón

Abril de 2010

RESUMEN

Teniendo como motivación el desarrollo de mejores estrategias de modelado orientado al diseño de equipo, operación, monitoreo y control para procesos de secado de granos y extracción de aceites esenciales y como punto de partida metodológico estudios recientes de modelado en cinética de polimerización, en este trabajo se presenta una metodología para determinar de una manera más sistemática y directa, sin hacer hipótesis a priori, la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración de humedad en procesos de secado (o concentración de aceite en procesos de extracción) que ocurren en sistemas con estado distribuido espacialmente en un grano (o en una placa (rebanada de semilla)) y descritos por una ecuación en derivadas parciales, en base a la medición del contenido total de humedad (o contenido de aceite). La metodología propuesta se ilustra y verifica con corridas simuladas y experimentales, y se encuentra que, sin tener que hacer hipótesis a priori sobre la independencia o dependencia del coeficiente de difusión con la concentración (como se hace en trabajos previos): (i) es posible determinar si la difusión es constante o no, (ii) en caso de que la difusión no sea constante, es posible concluir en forma analítica dicha dependencia.

Palabras clave: difusión, observadores, sistemas de parámetros distribuidos, problemas inversos, secado, extracción.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

- (i) Procesos de secado y extracción
- (ii) El problema de modelado
- (iii) Estado del arte en determinación y discriminación de modelos en secado y extracción
- (iv) Estado del arte en determinación y discriminación de modelos en cinética de polimerización
- (v) Motivaciones y justificaciones
- (vi) Objetivos, alcance y resultados de la tesis

CAPÍTULO 1. EL PROBLEMA DE LA DETERMINACIÓN DEL MODELO DE DIFUSIÓN

- 1.1 El proceso de transporte de masa (secado o extracción)
- 1.2 El problema directo de modelado para predicción
- 1.3 El problema inverso: la determinación de $D(c)$
- 1.4 Factibilidad de la determinación de D a partir de mediciones de concentración promedio (observabilidad instantánea)
- 1.5 Solución del problema inverso con método integral
- 1.6 Enfoque propuesto para el problema inverso: metodología integro-diferencial
- 1.7 Comparación con otro estimador
- 1.8 Sumario: motivación, metodología y contribución

CAPÍTULO 2. OBSERVADORES Y OBSERVABILIDAD

- 2.1 Introducción a los observadores
- 2.2 Observabilidad del coeficiente de difusión
 - 2.2.1 Planteamiento del problema
 - 2.2.2 Solución y aproximación mediante series de Fourier
 - 2.2.3 Observabilidad y modelo para observador

- 2.2.4 Modelo de observación
- 2.2 Observabilidad del coeficiente de difusión
- 2.3 Conclusiones

CAPÍTULO 3. DISCRIMINACIÓN DE MODELOS DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE HUMEDAD Y DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN FUNCIONAL DIFUSIÓN-CONCENTRACIÓN EN PROCESOS DE SECADO

- 3.1 Introducción
- 3.2 Planteamiento del problema
- 3.3 Modelo de estimación para el proceso de secado
- 3.4 Estimabilidad del coeficiente de difusión
- 3.5 Modelo del estimador
- 3.6 Implementación del observador
 - 3.6.1 Intervalo de observación
 - 3.6.2 Discriminación de modelos del coeficiente de difusión
 - 3.6.3 Coeficiente de difusión variante en tiempo
- 3.7 Resultados
 - 3.7.1 Casos simulados
 - 3.7.2 Coeficiente de difusión independiente de la concentración
 - 3.7.3 Coeficiente de difusión dependiente de la concentración
 - 3.7.4 Criterio de decisión
 - 3.7.5 Casos experimentales
 - 3.7.6 Diseño experimental
 - 3.7.7 Caso 1: semillas de maíz
 - 3.7.8. Caso 2: semillas de Amaranto
- 3.8 Optimización de modelos difusión-concentración y validación a través de la solución de la ecuación de difusión
- 3.9 Análisis de propagación de ruido
- 3.10 Conclusiones

CAPÍTULO 4. DISCRIMINACIÓN DE MODELOS DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN APARENTE Y DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN FUNCIONAL DIFUSIÓN-CONCENTRACIÓN EN EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

4.1 Introducción

4.2 Planteamiento del problema

4.3 Modelo de estimación para el proceso de extracción

4.4 Observabilidad del coeficiente de difusión aparente

4.5 Diseño del estimador

4.6 Intervalo de observación

4.7 Aplicación a procesos de extracción sólido-líquido

4.7.1 Extracción de aceite de semillas de zapote mamey

4.7.1.1 Diseño del experimento

4.7.1.2 Estimación de coeficientes de difusión

4.7.1.3 Estimación de coeficientes de difusión constantes

4.7.1.4 Determinación de la relación difusión-concentración

4.7.1.5 Optimización de parámetros en la relación difusión-concentración

4.7.2 Aplicación a la extracción de aceite de semillas de tung

4.7.2.1 Relación difusión concentración para semillas de tung

4.7.2.2 Análisis de propagación de ruido

4.8 Conclusiones

CONCLUSIONES

APÉNDICE 1. Estimación del coeficiente de difusión aparente en procesos de extracción mediante un observador exponencial con término correctivo adaptivo.

NOMENCLATURA

BIBLIOGRAFÍA

INTRODUCCIÓN

(i) Procesos de secado y extracción

El secado de granos es una operación industrial de gran importancia para evitar que las semillas se echen a perder durante su almacenamiento y también para reducir los costos de transporte y de procesamiento (Brooker et al., 1992). El secado de cereales es un proceso de transporte de calor y masa controlado por la difusión de humedad dentro del kernel y, consecuentemente, la difusión de humedad es la propiedad más importante en los cálculos de secado (Zogzas y Maroulis, 1996). Los procesos difusionales son comúnmente descritos por la segunda ley de Fick. El parámetro fenomenológico en la ecuación de Fick, el coeficiente de difusión, en algunos casos únicamente depende de la temperatura y, en otros, también es función de la concentración, dependiendo de las especies que se están difundiendo y del medio en el que se lleva a cabo la difusión. Todos los investigadores en el campo del secado de alimentos están de acuerdo en que el coeficiente de difusión de humedad depende de la temperatura y en general se reconoce una dependencia tipo Arrhenius para dicha dependencia. Sin embargo la influencia del contenido de humedad en los valores estimados del coeficiente de difusión de humedad no se ha formalizado en un modelo de aceptación general (Zogzas et al., 1996). Es de gran importancia conocer la correcta forma funcional de esta dependencia para poder tener una representación realista de cada proceso de difusión en particular.

La extracción mediante solventes del aceite vegetal contenido en una semilla involucra la difusión del aceite en la estructura celular de la semilla. Cuando un sólido poroso conteniendo un soluto líquido se pone en contacto con un solvente líquido se presenta interdifusión de las moléculas de los dos líquidos. Durante el periodo de interacción entre la partícula conteniendo el soluto y el solvente efectuando la separación ocurre una serie de pasos fenomenológicos (Aguilera y Stanley, 1999): 1) entrada del solvente a la matriz del sólido; 2) solubilización y/o ruptura de los componentes; 3) transporte del soluto hacia el exterior de la matriz del sólido; 4)

migración del soluto extraído desde la superficie externa del sólido hacia el seno de la solución; 5) movimiento del extracto con respecto al sólido (esto es, desplazamiento del extracto); 6) separación y descarga del extracto y del sólido. Como resultado de estos fenómenos la extracción se lleva a cabo a una tasa que se expresa comúnmente en términos de la masa de soluto extraído por unidad de tiempo o como el cambio en la concentración de soluto en el sólido por unidad de tiempo. Dado que cada uno de los pasos mencionados arriba tiene su propia velocidad característica y que en algunos casos se llevan a cabo en forma secuencial, la tasa global del proceso de extracción está determinada por la etapa más lenta, la etapa controlante del proceso de extracción. La difusión interna en las células no dañadas es el paso más lento en el proceso de extracción. El proceso de extracción es caracterizado por un coeficiente que es fuertemente dependiente de las condiciones experimentales, de la geometría del sólido y de la micro estructura de éste. Las difusividades efectivas o aparentes se obtienen a partir de experimentos de difusión transiente. La palabra “aparente” reafirma que no conocemos exactamente el mecanismo de transporte el cual, en muchos casos, puede ser muy complejo (Aguilera y Stanley, 1999).

(ii) *El problema de modelado*

Un problema frecuentemente encontrado en muchos campos de la ciencia y la ingeniería es el de la estimación de los parámetros fenomenológicos que aparecen en las ecuaciones constitutivas a partir de datos experimentales. Es necesario disponer de valores precisos de dichos parámetros para poder llevar a cabo cálculos y predicciones adecuadas en ciencia e ingeniería. Generalmente estos parámetros son funciones de una o más variables de estado. Por ejemplo, las constantes cinéticas son funciones de la temperatura a la que se llevan a cabo las reacciones químicas. La difusividad másica es una función de la temperatura y, en algunos casos, también de la concentración de la especie química que se difunde. Esto significa que antes de resolver el problema de estimación hay que determinar de qué variables es función el parámetro en cuestión. Estos problemas están estrechamente relacionados al problema de proponer una forma funcional para dicha dependencia. Después de haber seleccionado una forma funcional para la dependencia de cierto parámetro sobre ciertas variables específicas hay que determinar si las constantes en dicha forma funcional pueden ser determinadas a partir de un conjunto de datos experimentales. Esto es, antes de proceder con el trabajo de estimación hay que determinar cuántos parámetros

pueden ser determinados de manera significativa a partir de un cierto conjunto de datos experimentales.

Muchos procesos de transferencia de masa tales como secado y extracción, en los que los procesos de difusión interna controlan la velocidad de transferencia de masa, se pueden modelar mediante la segunda ley de Fick. El modelado es fundamental para el diseño de equipo, operación, monitoreo, optimización y control en estos procesos. Dado por descontado que el coeficiente de difusión es función de la temperatura en estos procesos, de gran importancia industrial, es necesario determinar en cada caso particular si el coeficiente de difusión, a temperatura constante, puede ser representado mediante un valor constante o es función de la concentración.

(iii) Estado del arte en determinación y discriminación de modelos en secado y extracción

En el caso del secado isotérmico de partículas esféricas existe una solución analítica a la segunda ley de Fick para el caso en que son válidas las siguientes suposiciones: difusividad constante, movimiento unidimensional de la humedad, no hay cambio en el volumen de la partícula, distribución de la humedad inicial uniforme y una concentración constante en la interfase sólido-gas despreciando las resistencias externas a la transferencia de humedad (suponiendo un número de Biot infinito). Esta solución toma la forma de una serie infinita de eigenfunciones y es el punto de partida para la determinación de los coeficientes de difusión de humedad a partir de información sobre la cinética de secado. Aunque a su aplicación a la determinación de coeficientes de difusión se le pueden hacer muchos cuestionamientos aún es la base de la determinación de coeficientes de difusión de humedad efectivos de materiales biológicos y de alimentos (Chen, 2006).

La forma usual de estimar coeficientes de difusión consiste en truncar la solución en series infinita tomando en cuenta sólo el primer término de ésta. En cada uno de los sumandos aparece el coeficiente de difusión característico de cada sistema. Usualmente se acepta que sólo para tiempos muy cortos es necesario tomar en cuenta más de un término de la serie (Broker et al., 1992). Luego, de una gráfica en escala semilogarítmica del contenido de humedad experimental contra tiempo se estima el coeficiente de difusión a partir de la pendiente. Este método es simple

y fácil de utilizar. Sin embargo, este método no se puede utilizar cuando la difusividad depende del contenido de humedad debido al hecho de que una de las suposiciones iniciales no se satisface.

Una manera de obtener la dependencia funcional del coeficiente de difusión con respecto a la humedad es a través del llamado método del régimen regular en el que se asume que la difusividad sigue un modelo de ley de potencias con respecto al contenido de humedad (Schroeber, 1976; Luyben et al., 1980; Yamamoto, 2001; Martínez-Vera et al., 2005). Este método hace uso de soluciones generalizadas (en forma gráfica) para diferentes geometrías en términos del flux a través de la superficie de la partícula. Este método también requiere llevar a cabo varios experimentos de secado partiendo de diferentes contenidos de humedad iniciales para encontrar el contenido de humedad a partir del cual las diferentes curvas de secado se vuelven independientes del contenido inicial de humedad. Esto significa que este método requiere que se hagan al menos dos experimentos de secado a la misma temperatura para cada determinación del coeficiente de difusión.

En procesos de extracción sólido-líquido la determinación del coeficiente de difusión aparente (constante) se hace de forma análoga a la descrita para procesos de secado partiendo de la solución de la ecuación de difusión para una placa plana como una serie infinita de eigenfunciones (Alvarez et al., 2001; Fan H. P. y Morris J. C., 1948; Krasuk J. H. et al., 1967).

Otra aproximación al problema de determinar la relación difusión-concentración ha sido a través del empleo de técnicas de optimización (Pakowski y Adamski, 2007; Tahar et al., 2006). En general, en este enfoque lo que se hace es transformar la ecuación de difusión en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales, se propone un modelo para el coeficiente de difusión y se optimizan los parámetros del mismo utilizando como función objetivo la minimización de la diferencia entre la concentración promedio calculada y la concentración experimental. Este enfoque puede presentar problemas de convergencia y multiplicidad de soluciones sin garantizar que se encontró el mínimo global.

Los métodos de regresión tienen la desventaja de que no permiten decidir si el modelo supuesto para un cierto fenómeno que se quiere modelar es correcto en el sentido de que éste corresponda realmente al fenómeno físico que se quiere modelar. Estos métodos nos permiten calcular los valores de los parámetros que llevan a un mejor ajuste del modelo propuesto a los datos experimentales. De hecho, es posible proponer dos diferentes modelos que presupongan dos diferentes mecanismos mediante los cuales se lleve a cabo un cierto proceso físico y que lleven a una concordancia con los datos experimentales igualmente buena. Es bien conocido que el procedimiento de regresión puede llevar a muy buenas predicciones con un modelo erróneo. El principal problema surge en este último punto: ¿cómo saber si el modelo supuesto para el coeficiente de difusión (tal como una difusividad constante o una dependiente de la concentración) corresponde al comportamiento físico real?

Los filtros ya han sido utilizados para la estimación de parámetros en el campo de la biotecnología (por ej. Bastin y Dochain, 1990). En el campo del secado se ha utilizado un filtro de Kalman extendido para la estimación de coeficientes de difusión efectivos (Galán y Martínez, 1996). Entre los filtros más comúnmente utilizados están el filtro de Kalman y el observador de Luenberger. Hemos escogido la versión del observador ya que es fácil de implementar y tiene un buen desempeño. Entre las desventajas del filtro de Kalman extendido podemos mencionar que la estimación de la matriz de covariancia para el par proceso-ruido es un paso crítico (Valappil y Georgakis, 2000). Si la estimación de dicha matriz es baja el filtro sobrepesará la información del modelo y no utilizará las mediciones en línea apropiadamente para corregir los estados. Esto puede llevar a un pobre desempeño o aún a divergencia del filtro. Por el otro lado, si la matriz de covariancia ruido-proceso se estima más alta que su valor real los estados estimados serán ruidosos e inciertos (Valappil y Georgakis, 2000).

(iv) Estado del arte en determinación y discriminación de modelos en cinética de polimerización

En el campo de los polímeros se ha empleado un método integro-diferencial (MID) basado en un observador como un criterio para decidir entre varias formas funcionales de constantes cinéticas publicadas en la literatura (López-Serrano et al., 2000, 2004b) y para discriminar modelos (López-Serrano et al., 2004a) aprovechando la información contenida en las mediciones y sus

derivadas. Esos estudios están basados en teoría de estimación en sistemas dinámicos no lineales (descritos por ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO)).

En analogía con los métodos comúnmente utilizados para la determinación de constantes cinéticas en reacciones químicas (Fogler, 1992) esta metodología puede ser entendida como un método diferencial (MD) de análisis en contraposición al método de regresión que se puede concebir como un método integral (MI) de análisis. El método integral implica hacer una adivinanza sobre el orden de la reacción y posteriormente integrar la ecuación diferencial que modela el sistema por lotes. En el método integral el orden de reacción se obtiene como un resultado de la aplicación del método que implica obtener la derivada de la concentración con respecto al tiempo a partir de mediciones de la concentración.

El MID consta de cuatro etapas: *i*) delimitación del intervalo de estimabilidad de la dependencia del coeficiente de difusión con concentración; *ii*) suavizado con filtrado de la señal medida mediante método integral (regresión); *iii*) determinación de la dependencia, en forma numérica, de el coeficiente de difusión con respecto a la concentración (método diferencial realizado mediante integración del observador); *iv*) ajuste o correlación con una función analítica (regresión). El MID, desarrollado en el contexto de investigación en cinética de polimerización aplicando teoría de estimación no lineal, combina lo mejor de los métodos diferencial e integral.

El MD tiene entre sus principales ventajas su capacidad de discriminación y valoración de modelos, depende menos de hipótesis a priori de modelado, cuenta con criterios a priori de valorabilidad en base a la propiedad de observabilidad, aún sobre intervalos, que si se cumplen, garantizan la determinación con unicidad de la relación, en nuestro caso, difusión versus concentración promedio. La principal desventaja del MD es la mayor propagación de errores de medición y modelado por diferenciación (problema que se resuelve con la etapa de suavizado con filtrado).

El MI cuenta entre sus principales ventajas su robustez y su desventaja es que requiere de prueba y error sobre modelos con funciones candidatas. En el MI no hay criterios a priori de

estimabilidad, se pueden presentar problema de soluciones múltiples debido a la existencia de mínimos no globales.

Para validar la metodología basada en el observador hemos escogido problemas típicos en los campos del secado de granos y la extracción sólido líquido. En el campo del secado hemos seleccionado dos ejemplos con datos simulados (uno en el que el coeficiente de difusión es independiente del contenido de humedad y otro en el que el coeficiente es dependiente de la humedad) y dos ejemplos con datos experimentales. En el campo de la extracción hemos seleccionado un ejemplo con datos experimentales reportados en la literatura. En este trabajo se muestra que el coeficiente de difusión puede ser determinado de manera unívoca, que se puede llevar a cabo la discriminación de modelos y que se puede determinar la dependencia funcional del contenido de humedad y no suponerla como se hace comúnmente.

El análisis de observabilidad y la construcción del observador para las dos clases de procesos analizadas en este trabajo son completamente análogas. Sin embargo se muestra su desarrollo en ambos casos. En el caso del secado el problema se plantea en términos de estimación de un tiempo característico. En el caso de extracción el problema se plantea en términos de la estimación del inverso del tiempo característico.

En una fase final de refinamiento los parámetros de la relación funcional entre el coeficiente de difusión y la concentración se pueden utilizar como valores iniciales en un procedimiento de optimización en base a la solución rigurosa de la ecuación de difusión. Esto se muestra en el caso de extracción sólido-líquido.

(v) *Motivaciones y justificaciones*

A diferencia del problema de estimación en el campo de cinética de polimerización citado arriba, que esta descrito por EDO, el problema que abordamos en este trabajo es el de estimación en sistemas dinámicos distribuidos en espacio (descritos por una EDP). Siguiendo ideas y técnicas de métodos numéricos para EDPS (Kevrekidis I. G., 2000; Philip J. R., 1955. Silebi C. A. y Schiesser W. E., 1992) aproximamos la EDP mediante un conjunto de pocas EDOS o en términos matemáticos hacemos una aproximación juiciosa de la EDP mediante un número finito de EDOS.

(vi) *Objetivos, alcance y resultados de la tesis*

En este trabajo se aborda el problema de determinar la constancia o dependencia de la concentración del coeficiente de difusión sobre la base de mediciones de la concentración a lo largo del curso del proceso. El método empleado parte de la representación del proceso mediante un modelo de dimensión finita a partir del cual verificamos la posibilidad de determinar el coeficiente de difusión de información sobre la cinética del proceso. Esto se hace a partir del requerimiento de que se satisfaga una propiedad de observabilidad instantánea a lo largo del proceso. Se implementa un observador para llevar a cabo la identificación en línea del coeficiente de difusión a partir de las mediciones experimentales y sus derivadas temporales. Los resultados aquí obtenidos muestran que: (i) es posible determinar de manera unívoca la dependencia del coeficiente de difusión del contenido de humedad y (ii) es posible discriminar modelos del coeficiente de difusión.

CAPÍTULO 1

EL PROBLEMA DE LA DETERMINACIÓN DEL MODELO DE DIFUSIÓN

Resumen

En este capítulo se formula, técnicamente hablando, el problema de la determinación del modelo de difusión, que describe la manera en que la difusión depende de la concentración, a partir de la medición de masa total contra tiempo en el conjunto de partículas asociados al proceso de secado o extracción. Tanto el problema planteado como la solución buscada se ponen en perspectiva con los planteamientos y resultados de los trabajos previos reportados en la literatura.

1.1 El proceso de transporte de masa (secado o extracción)

Los procesos de transporte de masa que analizaremos en este trabajo son secado de sólidos y extracción sólido-líquido. El proceso de secado (extracción) consiste en el transporte de humedad (aceite) desde el interior de un sólido poroso al aire (o solvente). Ambos procesos están limitados por el equilibrio con el fluido externo (aire o solvente). En el caso de secado existe una concentración que depende de la posición y el tiempo $c(r, t)$

Suponiendo partículas esféricas y aplicando el principio de conservación de masa en términos de acumulación y transporte en un elemento diferencial en un radio r y con espesor $r+dr$ y conservación de masa en la frontera en términos de transporte nos lleva a que la evolución temporal del perfil de concentración $c(r, t)$, la concentración promedio $\bar{c}(t)$ de humedad (o aceite) por unidad de volumen en el secador (o extractor) satisfacen la siguientes ecuaciones diferencial parcial (1.1a) e integral (1.1e), respectivamente:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 D(c) \frac{\partial c}{\partial r}, \quad 0 < r < R, \quad t > 0, \quad c_e \leq c \leq c_0 \quad (1.1a)$$

$$R = 0: \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad t > 0 \quad (1.1b)$$

$$r = R: \quad c(R, t) = c_e \quad t > 0 \quad (1.1c)$$

$$t = 0 \quad c(r, 0) = c_0(r) \quad 0 < r < R \quad (1.1d)$$

$$\bar{c}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R c(r, t) r^2 dr \quad 0 \leq t \leq t_{exp} \quad (1.1e)$$

donde (1.1a) es válida en el dominio, (1.1b) es la condición frontera en el centro de la partícula, $r=0$, (1.1c) representa la condición frontera en la superficie, $r=R$, y la condición inicial está dada por la ecuación (1.1d). La ecuación (1.1e) permite relacionar, en cualquier tiempo t (mayor que cero y menor que el tiempo que dura el experimento, t_{exp}) la medición de concentración de humedad (o aceite) por unidad de volumen o por kg de sólido seco $y(t)$ en el secador (o extractor) con el perfil de concentración $c(r, t)$. c_0 es la concentración inicial, c_e es la concentración en la superficie, en equilibrio con la concentración externa, R es el radio de la partícula (radio equivalente si las partículas no son esféricas) y D es el coeficiente de difusión (posiblemente dependiente de la concentración) de la sustancia difundiendo a través de la partícula.

En términos de concentración y posición adimensionales definidos de la siguiente manera:

$$u = \frac{c(r,t) - c_e}{c_0 - c_e} \quad (1.2)$$

y

$$\xi = \frac{r}{R} \quad (1.3)$$

el sistema 1.1 se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \xi^2 \delta(u) \frac{\partial u}{\partial \xi}, \quad 0 < \xi < 1, \quad t > 0, \quad 0 \leq u \leq 1 \quad (1.4a)$$

$$\xi = 0: \quad \frac{\partial u}{\partial \xi} = 0 \quad t > 0 \quad (1.4b)$$

$$\xi = 1: \quad u(\xi, t) = 0 \quad t > 0 \quad (1.4c)$$

$$t = 0 \quad u(\xi, 0) = 1 \quad 0 < \xi < 1 \quad (1.4d)$$

$$y(t) = 3(c_0 - c_e) \int_0^1 u(\xi, t) \xi^2 d\xi + c_e \quad 0 \leq t \leq t_{exp} \quad (1.4e)$$

donde

$$\delta = \frac{D}{R^2} \quad (1.5)$$

1.2 El problema directo de modelado para predicción

En un problema directo con un modelo ya determinado y con propósitos predictivos, el problema consiste en determinar la evolución de $C(r, t)$ y $y(t)$ en $0 \leq t \leq t_{exp}$ en base a los siguientes datos: perfil inicial $C_0(r)$, el radio R , la concentración de equilibrio C_e , y la función $D(c)$ que relaciona la difusividad D con la concentración c (que es independiente de tamaños y perfiles).

Procedimiento de solución: En el caso de D constante, la ECDP es lineal, se puede obtener una aproximación a la solución mediante un desarrollo en funciones propias (Kevrekidis I. G. 2000).

En el caso de D dependiente de la concentración la ECDP es no lineal y, salvo en casos contados de escaso interés práctico, en general no existe solución analítica y la aproximación a la solución debe obtenerse mediante alguno de los métodos numéricos disponibles en la literatura para el caso: colocación, diferencias finitas, elemento finito, o combinaciones de ellos (Edsberg L., 2008: Silebi y Schiesser, 1992).

En el caso lineal (D constante) el desarrollo en funciones propias (con truncamiento de la serie después de N términos) lleva el modelo del proceso en EDP (1.4) a un sistema dinámico lineal, con N EDOS lineales y un mapa de salida lineal.

La función que describe el perfil de concentración adimensional $u(\xi, t)$ se expresa como una suma infinita de términos

$$u(\xi, t) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(\xi, t) \quad (1.6)$$

Las funciones $u_n(\xi, t)$ se expresan como productos de una función dependiente de la variable espacial y de otra función dependiente del tiempo

$$u_n(\xi, t) = T_n(t) X_n(\xi) \quad n=1, 2, \dots \quad (1.7)$$

La substitución de las derivadas de $u(\xi, t)$, en términos de las funciones $T_n(t)$ y $X_n(\xi)$ en la EDP (1.4a) permite separar la función $T_n(t)$, y su derivada dependiente del tiempo, de la función $X_n(\xi)$ y sus derivadas dependientes de la posición. La EDO de segundo orden que se obtiene de esta forma para la función $X_n(\xi)$ constituye un problema de Sturm-Liouville cuya solución (después de aplicar las condiciones frontera correspondientes) es

$$X_n(\xi) = \xi^{-1} \text{sen}(n\pi\xi) \quad n=1, 2, \dots \quad (1.8)$$

Después de substituir las derivadas correspondientes de la función $u(\xi, t)$, expresadas en términos de las derivadas de las funciones $T_n(t)$ y $X_n(\xi)$, estas últimas definidas en (1.8), y ortogonalizar con respecto a las funciones $\text{sen}(m\pi\xi)$ en el intervalo $0 \leq \xi \leq 1$ obtenemos la ecuación

$$\sum_{n=1}^{\infty} \dot{T}_n + \delta \sum_{n=1}^{\infty} (n\pi)^2 T_n = 0 \quad (1.9)$$

que se puede aproximar como un sistema finito (de dimensión N) de EDOS (ecuaciones diferenciales ordinarias)

$$\dot{T} = A(\delta)T \quad (1.10)$$

Donde T es un vector columna cuyos elementos son T_1, T_2, \dots, T_N y $A(\delta)$ es una matriz diagonal cuyos elementos son: $\delta(\pi)^2, \delta(2\pi)^2, \delta(3\pi)^2, \dots, \delta(N\pi)^2$. Este sistema, con las condiciones iniciales apropiadas

$$T(0) = T_0 \quad (1.11)$$

se puede resolver para las funciones $T_n(t)$ las cuales nos permiten obtener una solución aproximada al perfil $u(\xi, t)$ con los primeros N términos de la serie infinita definida en (1.4). En este caso, como el sistema es lineal y desacoplado se puede obtener una solución analítica. Las funciones $T_n(t)$ son funciones exponenciales definidas por

$$T_n = \exp\left[-(n\pi)^2 \delta t\right] \quad (1.12)$$

La aproximación a la medición de concentración total de humedad (o aceite) por unidad de volumen $y(t)$ en el secador (o extractor) está dada por

$$y(t) = 3(c_0 - c_e) \int_0^1 \sum_{n=1}^N \xi \text{sen}(n\pi\xi) (e^{-(n\pi)^2 \delta t}) d\xi + c_e \quad (1.13a)$$

o

$$y(t) = 3(c_0 - c_e) \sum_{n=1}^N \int_0^1 (e^{-(n\pi)^2 \delta t}) \xi \operatorname{sen}(n\pi\xi) d\xi + c_e \quad (1.13b)$$

Para $n=1$

$$y_1(t) = 3(c_0 - c_e)(e^{-(\pi)^2 \delta t}) \left(\frac{1}{\pi}\right) + c_e \quad (1.14)$$

Para $n=i$

$$y_i(t) = 3(c_0 - c_e) \sum_1^N (-1)^{i-1} (e^{-(i\pi)^2 \delta t}) \left(\frac{1}{i\pi}\right) + c_e \quad (1.15)$$

En el caso de D variable la aplicación de métodos numéricos como diferencias finitas o colocación (ver sección 2.2) lleva un sistema dinámico no lineal, con N EDOS no lineales y un mapa de salida lineal

$$\dot{u}(\xi, t) = f(u, D(u)) \quad (1.16)$$

Con $u(\xi, 0) = u_0$

donde f es una función no lineal de las composiciones en los nodos (o puntos de colocación adyacentes) y de la difusividad.

1.3 El problema inverso: la determinación de $D(c)$

Como se mencionó en la introducción, en los procesos de secado y extracción $D(c)$ depende del proceso específico y frecuentemente no se conoce. Si el problema consiste en la determinación de $D(c)$ a partir de información experimental de los perfiles de concentración o de la evolución de la concentración promedio se le denomina problema inverso. Suponiendo que la información disponible es la evolución de la concentración promedio la manera de proceder para resolver el problema inverso es la siguiente:

Dadas: la señal de medición $y(t)$, la aproximación del modelo (1.4), el perfil inicial y la concentración de equilibrio c_e

Determinar: N (orden del modelo que aproxima la solución), el tipo de discretización y $D(c)$

De tal suerte que el modelo (1.4) tenga capacidad predictiva.

1.4 Factibilidad de la determinación de D a partir de mediciones de concentración promedio (observabilidad instantánea)

En el Capítulo II mostramos que es factible determinar D a partir de mediciones de la concentración promedio y sus derivadas siguiendo la metodología de diseño para estimación

geométrica basada en la propiedad de observabilidad instantánea no lineal (Herman y Krener, 1977). También se determina bajo qué condiciones el sistema de ecuaciones que constituye el estimador es invertible y que por lo tanto es posible obtener a D a partir de la medición de la concentración $y(t)$ y su derivada (bajo la suposición de que D está en estado cuasi estacionario y que R es constante). Hay que observar que la elección del método de discretización, tanto en el caso lineal como en el no lineal, así como la dimensión del modelo que aproxima la solución pueden considerarse como un grado de libertad o incógnitas del problema inverso.

1.5 Solución del problema inverso con método integral

Desde la perspectiva del presente trabajo, lo que se ha hecho en la literatura de secado y extracción en particular y en muchos otros procesos en general se puede plantear matemáticamente de la siguiente manera:

- (i) Se propone una relación matemática que mapea las variables que determinan el comportamiento del sistema a las variables de respuesta (modelo $D(c)$) que involucra un conjunto de parámetros ajustables del modelo P .
- (ii) Se itera sobre el modelo $D(c)$ ajustando los parámetros en cada iteración.
- (iii) El modelo candidato $D_i(c, P)$, donde P es un vector cuyos elementos son los parámetros P_i del modelo que se obtiene resolviendo el problema de regresión:

$$\text{Min } J(P) = \int_{t=0}^{t_{exp}} w(t)[\hat{y}(t) - y(t)]^2 dt \quad (1.17)$$

- (iv) De los modelos candidatos se obtiene $D^*(c)$, el modelo óptimo, como el que produce un menor error promedio.

La principal ventaja del método de regresión es su robustez, sin embargo, y ésta es su desventaja, requiere llevar a cabo un proceso de prueba y error con diferentes modelos para $D(c)$ hasta encontrar uno que produzca un error menor o igual a la tolerancia aceptable.

1.6 Enfoque propuesto para el problema inverso: metodología integro-diferencial

En esta sección se presenta la premisa metodológica que subyace a la propuesta de una solución más sistemática para procesos de secado y extracción (sistemas dinámicos distribuidos espacialmente), en base a la metodología ID desarrollada en el contexto de cinética básica de

polimerización en sistemas descritos por EDOS no lineales tipo lote y con medición de conversión (análogo a nuestra concentración de humedad o aceite). En el entendido que el desarrollo del método ID para sistemas distribuidos en general constituye en sí un problema abierto de investigación y de que en esta dirección el presente trabajo aplicado a procesos de secado y extracción constituye un paso inductivo hacia el desarrollo de una metodología general para sistemas distribuidos.

En base a una adecuación del MID para sistemas poliméricos a nuestros procesos de secado y extracción el procedimiento de solución es el siguiente:

1. Caracterización de la propiedad de observabilidad en base a un modelo lineal determinando el intervalo de tiempo en el que el sistema es observable descartando el tiempo de aprendizaje requerido por el observador y determinando el tiempo al final del proceso a partir del cual la matriz de observabilidad se vuelve numéricamente singular (el contenido de humedad o la concentración de aceite ya prácticamente no cambia).
2. Suavizado y filtrado de la señal de medición mediante MI obteniendo una representación continua y suave (sin ruido).
3. Determinación numérica de $D(c)$ mediante MD (usando estimador de alta ganancia) a partir de los valores estimados de $D(t)$ y $c(t)$ generados por el estimador.
4. Ajuste de $D(c)$ a una función analítica $D(c,P)$ mediante MI. En base a inspección de la curva que describe $D(c)$ se genera un modelo con parámetros ajustables para $D(c)$. Se obtienen los valores óptimos de los parámetros P_i resolviendo el problema de optimización mencionado arriba.
5. Verificación y valoración: predicción con problema directo y comparación con las mediciones.

La función analítica $D(c,P)$ a proponer en el punto 4 podría seleccionarse de entre los diferentes modelos teóricos basados en diferentes conceptos físicos (tales como efectos de volumen libre, efectos de obstrucción, interacciones hidrodinámicas) correspondientes a las varias descripciones teóricas de los procesos de difusión propuestos en la literatura (Masaro y Zhu, 1999; Cussler, 1997).

Siendo el método ID constructivo en el sentido de que depende de explotar y analizar las especificidades del proceso debe quedar claro que la extensión del método ID originalmente para sistemas poliméricos por 2 a 5 EDOS con una medición de conversión al caso nuestro de sistemas distribuidos descritos por EDPS (ecuaciones en derivadas parciales) con números de ecuaciones que pueden ir de 2 a 50 estados con una sola señal de medición no es un paso trivial ni una simple extensión del caso de polimerización.

Así pues en esta tesis nuestro problema en secado y extracción consiste en:

- establecer formalmente la resolubilidad del problema, en base a la noción de observabilidad, y determinar el intervalo en que el proceso es observable.
- en caso afirmativo desarrollar una metodología que funcione adecuadamente y con énfasis en el desarrollo de un procedimiento sistemático.

1.7 Comparación con otro estimador

Para contrastar los resultados obtenidos con el observador aquí presentado y como un ejemplo de un observador que no presenta unicidad de solución en el Apéndice 1 presentamos la aplicación de un observador exponencial para el cual las ganancias son adaptivas y están dadas por ecuaciones dinámicas. El diseño del observador, la demostración de sus características de convergencia así como un ejemplo de aplicación se pueden ver en el trabajo de Aguilar y Acevedo (2009).

1.8 Sumario: motivación, metodología y contribución

Recapitulando: (i) los problemas de determinación de modelo de difusión en secado y extracción (arriba descritos) se han abordado mediante regresión integral iterando sobre modelos candidato hasta encontrar uno que describa adecuadamente (con incertidumbre menor o igual a la experimental) los perfiles experimentales; (ii) el enfoque integro-diferencial asistido por la noción de observabilidad ofrece la posibilidad de determinar parámetros o agrupamientos de ellos en sistemas de polimerización descritos por EDOS no lineales, y (iii) el método ID no se ha estudiado para el caso de sistemas dinámicos descritos por EDP, como es el caso de los dos

problemas que son el objeto de estudio de esta tesis. Esto constituye la **motivación** del presente trabajo.

Teniendo esto en mente, nuestros problemas de secado y extracción descritos por una EDP se trataran con la siguiente **metodología**: (i) aplicar algún método de discretización para aproximar la EDP con un conjunto, lo más pequeño posible, de EDOS, (ii) establecer la factibilidad de determinar la dependencia de $D(c)$, y (iii) obtener de forma analítica la dependencia de $D(c)$ mediante un procedimiento sistemático (sin necesidad de iteración sobre la forma básica de la dependencia).

La **contribución** en los problemas de secado y extracción consiste en: (i) un mejor entendimiento del problema, en términos de observabilidad, y (ii) un procedimiento de solución del problema inverso que es más simple y sistemático que los anteriores. Desde la perspectiva del problema de determinación de funciones desconocidas en sistemas reacción-transporte (reactores tubulares, membranas sintéticas o biológicas, etc.) el presente estudio para los casos de secado y extracción constituye un paso inductivo hacia el desarrollo de una metodología de uso general para sistemas reacción-transporte descritos por EDPS dinámicas.

CAPÍTULO 2

OBSERVADORES Y OBSERVABILIDAD

Resumen

En este capítulo se presenta una breve introducción a los observadores y la propiedad de observabilidad. Se obtiene una solución a la ecuación de difusión mediante colocación ortogonal y se muestra que, bajo esta solución, la difusividad es observable a partir de mediciones de la concentración y sus derivadas temporales. A partir de la solución obtenida se construye el estimador y se muestra que la dinámica del error de observación converge exponencialmente a cero si se escogen las ganancias del estimador apropiadamente.

2.1 Introducción a los observadores

El problema del diseño de observadores surge de manera natural en teoría de sistemas cuando se requiere estimar alguna información interna a partir de mediciones externas directamente disponibles (señales). Estas señales pueden ser de varios tipos: señales variantes en tiempo que caracterizan al sistema (variables de estado), señales constantes (parámetros) y señales externas no medidas (perturbaciones). La necesidad de disponer de información interna puede tener diversas razones: modelado (identificación), monitoreo (detección de fallas) o control del sistema (Besançon Gildas, 2007).

Un observador se basa en un modelo con un sistema de adaptación en línea basado en las mediciones disponibles y cuyo objetivo es la reconstrucción de información, esto es, un observador es un reconstructor de información basado en un modelo, basado en mediciones, y a lazo cerrado.

Generalmente el modelo es una representación en espacio de estados y se supone que la información que se desea reconstruir está determinada por las variables de estado. Una forma de abordar el problema consiste en tratar de diseñar un sistema dinámico explícito cuyo estado debería dar un estimado del estado actual del modelo considerado.

En general, el modelo del sistema en el espacio de estados se puede representar de la siguiente forma (Besançon Gildas, 2007):

$$\dot{\xi}(t) = f(\xi(t), u(t)) \quad (2.1a)$$

$$y(t) = h(\xi(t)) \quad (2.1b)$$

Donde ξ denota el vector de estados, u denota el vector de entradas externas conocidas, y y denota el vector de salidas medidas.

El problema de observación consiste en: dado un sistema descrito por una representación (1) encontrar un estimado $\hat{\xi}(t)$ para $\xi(t)$ a partir de $u(\tau)$, $y(\tau)$ para $0 \leq \tau \leq t$.

Este problema tiene sentido cuando no se puede invertir h con respecto a ξ a cualquier t .

El observador se basa en la idea de una retroalimentación explícita en la estimación de $\xi(t)$ notando que si uno conoce el valor inicial $\xi(0)$ uno puede hacer una estimación para $\xi(t)$ integrando (1) a partir de $\xi(0)$, la idea de retroalimentación surge de lo siguiente: si $\xi(0)$ no se conoce se puede tratar de corregir en línea la integración $\hat{\xi}(t)$ de (1) debida a una estimación errónea $\hat{\xi}(0)$ en base al error medible $h(\hat{\xi}(t))-y(t)$ para buscar un estimado $\hat{\xi}$ de ξ como la solución de un sistema (Besançon Gildas, 2007):

$$\dot{\hat{\xi}}(t) = f(\hat{\xi}(t), u(t)) + k(t, h(\hat{\xi}(t)) - y(t)), \text{ con } k(t,0)=0. \quad (2.2)$$

Tal que:

- (i) $\hat{\xi}(0) = \xi(0) \Rightarrow \hat{\xi}(t) = \xi(t), \forall t \geq 0;$
- (ii) $\|\hat{\xi}(t) - \xi(t)\| \rightarrow 0 \text{ como } t \rightarrow \infty;$

Si (ii) se cumple para cualquier $\hat{\xi}(0), \xi(0)$ el observador es global.

Si (ii) se cumple con convergencia exponencial, el observador es exponencial.

Si (ii) se cumple con una tasa de convergencia que puede ser sintonizada, el observador es sintonizable.

Este sistema auxiliar es lo que se define como un observador y esta ecuación es la forma más común de un observador para un sistema (2.1).

Para poder diseñar un observador sintonizable uno debe poder recuperar la información sobre el estado a partir de la salida medida desde el tiempo inicial, y, particularmente, recuperar el valor inicial correspondiente del estado. Esto significa que la observabilidad está caracterizada por el hecho de que a partir de la salida medida se debe poder distinguir entre varios estados iniciales o, equivalentemente, no se puede admitir indistinguibilidad de estados.

La ecuación del observador se puede interpretar como una copia del modelo con un término forzante adicional el cual es proporcional al error de observación de la parte medida del estado y el cual desaparece en el caso de estimación perfecta. En la práctica la reconstrucción en línea de

los estados faltantes se obtiene simplemente integrando la ecuación del observador de estados. El vector de estados estimados incluye todas las variables de estado aún aquellas que no son medidas. El problema del diseño del observador de estados se reduce al problema de una selección razonable de la matriz de ganancias.

Para resolver este problema analizaremos la dinámica del error de observación. Un error de observación igual a cero es un punto de equilibrio de la ecuación diferencial que describe la dinámica del error de observación. A partir de una aproximación tangente linealizada de dicha ecuación alrededor de un error igual a cero se encuentra que el problema de diseño del observador se puede plantear como el problema de escoger las ganancias de manera que el modelo lineal variante en tiempo que describe la dinámica del error tenga las propiedades de convergencia deseadas.

Una condición necesaria para que un proceso lineal sea exponencialmente observable es que la siguiente condición de rango se cumpla a lo largo de las trayectorias del proceso (Friedland, 1987; Bastin y Dochain, 1990; Hangos et al., 2004):

$$\text{rango}(O) = \text{rango} \begin{bmatrix} L \\ LA(\xi) \\ LA(\xi)^2 \\ \vdots \\ LA(\xi)^{N-1} \end{bmatrix} = N \quad (2.3)$$

La matriz O es la matriz de observabilidad, la matriz A es el jacobiano del sistema, ξ es el vector de estados, L es una matriz elemental, la matriz de observación, que selecciona las componentes medidas de ξ y N es la dimensión del sistema (número de estados).

Sí el determinante de la matriz O es igual a cero el proceso no es exponencialmente observable y el o los estados no medidos no se pueden reconstruir exponencialmente a partir de los estados medidos a una tasa arbitrariamente rápida.

La condición (2.3) es una condición necesaria pero no suficiente de observabilidad exponencial. Su interés principal es proporcionar una forma fácil de detectar aquellos procesos que son genéricamente no exponencialmente observables. Cuando el sistema es no exponencialmente observable, esto es, cuando los eigenvalores de la ecuación lineal que describe la dinámica del

error no pueden ser asignados libremente pero cuando el error del sistema sin embargo tiene un punto de equilibrio asintóticamente estable en $e=0$, ($e = \xi - \hat{\xi}$) el proceso aún puede ser observado, pero su dinámica será determinada parcialmente por las condiciones experimentales a través del jacobiano de la dinámica del error (Bastin y Dochain, 1990).

Si el sistema es exponencialmente observable el problema del diseño del observador se reduce al problema de seleccionar la matriz de ganancias. Dos soluciones estándar a este problema son el observador de Luenberger extendido y el observador de Kalman extendido.

La regla de diseño para los observadores tipo Luenberger es escoger la matriz de ganancias de manera que un error igual a cero es un punto de equilibrio asintóticamente estable del modelo del error tangente lineal esto se logra escogiendo la matriz de ganancias de manera que:

a) La matriz

$$\Psi(\bar{\xi}) = A(\bar{\xi}) - \Omega(\bar{\xi})L$$

y su derivada temporal están acotadas:

$$\|\Psi(\bar{\xi})\| \leq k_1 \quad \forall \bar{\xi}$$

$$\frac{d}{dt} \|\Psi(\bar{\xi})\| \leq k_2 \quad \forall \bar{\xi}$$

donde k_1 y k_2 son constantes positivas.

b) Los eigenvalores de $\Psi(\bar{\xi})$ tienen partes reales estrictamente negativas.

En el observador de Kalman el diseño se basa en una optimización cuadrática. El problema es encontrar la matriz de ganancias $\Psi(\bar{\xi})$ que minimiza el error de observación cuadrático medio:

$$E = \int_0^t \|\xi - \hat{\xi}\|^2 d\tau = \int_0^t \|e(\tau)\|^2 d\tau \quad (2.4)$$

bajo la restricción del modelo de error tangente lineal.

La solución a este problema es (Bastin y Dochain, 1990):

$$\Omega(\hat{\xi}) = R(\hat{\xi})L^T \quad (2.5)$$

La matriz cuadrada simétrica de dimensión $N \times N$ $R(\hat{\xi})$ es generada por la ecuación de Riccati:

$$\frac{dR}{dt} = RL^T LR + RA^T(\hat{\xi}) + A(\hat{\xi})R \quad (2.6)$$

2.2 Observabilidad del coeficiente de difusión

2.2.1 Planteamiento del problema

1. Se discretiza la EDP mediante series de Fourier (el tratamiento de la observabilidad de las EDPS es uno de los temas más abstractos en teoría de control, y por lo tanto muy alejado de la aplicación). Una forma de analizar la observabilidad es primero construir una aproximación de dimensión finita (lo más pequeña posible) descrita por un conjunto de EDOS al que se le puede tratar con nociones de observabilidad no lineales ya definidas y aplicadas al diseño de observadores.

2. Como se mencionó en la introducción discretizaremos la EDP y utilizaremos la definición de observabilidad instantánea no lineal (Herman y Krener, 1977) en la que se basa el observador geométrico (Álvarez, 2000; Álvarez y Fernández, 2009) y el estudio de valoración y discriminación de modelos de sistemas poliméricos (López-Serrano et al., 2004a, López-Serrano et al., 2004b). Mayores detalles se pueden ver en las referencias citadas. Aquí presentaremos una descripción breve y concisa en el contexto de nuestro problema.

Plantaremos la observabilidad del sistema en términos del concepto de observabilidad instantánea no lineal (Herman y Krener, 1977). Partimos de la descripción fickiana del proceso difusivo unidimensional en una placa plana (el problema en coordenadas esféricas se puede transformar en uno en coordenadas cartesianas mediante un cambio de variable). Este caso corresponde al modelado del proceso de extracción sólido-líquido como un proceso difusional unidimensional en geometría rectangular (flujo en la coordenada espacial z) abordado en el Capítulo IV.

Para el caso de una placa plana la ecuación de difusión toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial c(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} D(c(z,t)) \frac{\partial c(z,t)}{\partial z}, \quad 0 < z < l, \quad t > 0, \quad c_e \leq c \leq c_0 \quad (2.7a)$$

Con las siguientes condiciones iniciales y de frontera:

$$z = 0: \quad \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} = 0 \quad t > 0 \quad (2.7b)$$

$$z = l: \quad c(l, t) = c_e \quad t > 0 \quad (2.7c)$$

$$t = 0 \quad c(z, 0) = c_0(z) \quad 0 < z < l \quad (2.7d)$$

y la siguiente ecuación que promedia las concentraciones locales sobre el volumen:

$$\bar{c}(t) = \frac{1}{l} \int_0^l c(z, t) dz \quad (2.7e)$$

$c(z, t)$ es la concentración local, $\bar{c}(t)$ es la concentración promediada sobre el volumen. c_0 es la concentración inicial, c_e es la concentración en la superficie, en equilibrio con la concentración externa, l es la mitad del espesor de la película y D es el coeficiente de difusión (posiblemente dependiente de la concentración) de la sustancia difundiéndose a través de la placa.

El modelado del proceso difusional unidimensional en geometría rectangular (flujo en la coordenada espacial z) en variables adimensionales se plantea matemáticamente en la siguiente forma

$$\frac{\partial u(\xi, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \delta(u(\xi, t)) \frac{\partial u(\xi, t)}{\partial \xi}, \quad 0 < \xi < 1, \quad t > 0, \quad 0 \leq u \leq 1 \quad (2.8a)$$

$$\xi = 0: \quad \frac{\partial u(\xi, t)}{\partial \xi} = 0 \quad t > 0 \quad (2.8.b)$$

$$\xi = 1: \quad u(\xi, t) = 0 \quad t > 0 \quad (2.8.c)$$

$$t = 0 \quad u(\xi, 0) = 1 \quad 0 < \xi < 1 \quad (2.8.d)$$

$$y(t) = (c_0 - c_e) \int_0^1 u(\xi, t) d\xi + c_e \quad 0 \leq t \leq t_{exp} \quad (2.8.e)$$

aquí

$$\delta = \frac{D}{l^2} \quad (2.9)$$

La concentración adimensional es

$$u(\xi, t) = \frac{c(z,t) - c_e}{c_0 - c_e} \quad (2.10)$$

y la coordenada espacial adimensional es

$$\xi = \frac{z}{l} \quad (2.11)$$

donde $2l$ es el espesor de la placa sólida y t_{exp} es el tiempo que dura el experimento.

En el contexto del proceso de extracción considerado en este trabajo (Capítulo IV) u denota la cantidad de aceite por unidad de masa de sólido relativa a la cantidad inicial de aceite (la concentración de equilibrio se supone igual a cero).

En el modelo para estimación supondremos al coeficiente de difusión independiente de la concentración y , por lo tanto, independiente del tiempo (sin que necesariamente lo sea). El argumento es que si la dinámica del observador es mucho más rápida que la dinámica de la concentración y , por lo tanto también más rápida que la dinámica del coeficiente de difusión, desde el punto de vista del observador las concentraciones están en estado cuasi estacionario (al menos por intervalos de concentraciones). La dinámica del observador siempre se puede hacer lo suficientemente rápida a través de los parámetros de sintonización del mismo (vector de ganancias) siempre y cuando el transitorio esté en la zona en que hay observabilidad en un grado razonable. Esto es, la dinámica del coeficiente de difusión es arrastrada por la dinámica de las concentraciones

$$\dot{\delta} = \delta_u \dot{u} \quad (2.12)$$

dónde

$$\delta_u = \frac{d\delta}{du}, \quad \dot{\delta} = \frac{d\delta}{dt}, \quad \dot{u} = \frac{du}{dt}$$

y podemos seleccionar las ganancias del observador de manera que su dinámica sea al menos 10 veces más rápida que la dinámica de la concentración y , consecuentemente, se pueda considerar al coeficiente de difusión en estado cuasi estacionario, sin que esto signifique que su dinámica no cambie.

Entonces el modelo para estimación es el siguiente, en el que ya tenemos un problema lineal que admite una solución analítica

$$\frac{\partial u(\xi, t)}{\partial t} = \delta \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial u(\xi, t)}{\partial \xi}, \quad 0 < \xi < 1, \quad t > 0, \quad 0 \leq u \leq 1 \quad (2.13.a)$$

$$\xi = 0: \quad \frac{\partial u(\xi, t)}{\partial \xi} = 0 \quad t > 0 \quad (2.13.b)$$

$$\xi = 1: \quad u(\xi, t) = 0 \quad t > 0 \quad (2.13.c)$$

$$t = 0 \quad u(\xi, 0) = 1 \quad 0 < \xi < 1 \quad (2.13.d)$$

$$y(t) = (c_0 - c_e) \int_0^1 u(\xi, t) d\xi + c_e \quad 0 \leq t \leq t_{exp} \quad (2.13.e)$$

2.2.2 Solución y aproximación mediante series de Fourier

El procedimiento de solución y truncamiento de ésta que aquí presentamos es material estándar (ver por ej. Churchill, 1963; Hines y Maddox, 1984).

En el caso lineal (D constante) un desarrollo en eigenfunciones con N términos lleva a expresar el modelo (2.12) como un sistema dinámico lineal con N ecuaciones diferenciales lineales y un mapa de salida lineal. La función que describe el perfil de concentración adimensional $u(\xi, t)$ como una suma infinita es

$$u(\xi, t) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n(\xi, t) \quad (2.14)$$

Sí las funciones $u_n(\xi, t)$ se expresan como productos de una función dependiente de la variable espacial, $X_n(\xi)$, y una función dependiente del tiempo, $T_n(t)$, tenemos

$$u_n(\xi, t) = T_n(t) X_n(\xi) \quad n=0, 1, \dots \quad (2.15)$$

La substitución de las derivadas parciales correspondientes de las funciones $T_n(t)$ y $X_n(\xi)$ en la ecuación (2.12a) permite separar la función $T_n(t)$ y sus derivadas dependientes del tiempo de la función $X_n(\xi)$ y sus derivadas dependientes de la variable espacial. La EDP obtenida para la función $X_n(\xi)$ constituye un problema de Sturm-Liouville cuya solución (con las correspondientes condiciones a la frontera) es

$$X_n(\xi) = B_n \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2} \xi\right) \quad n=0, 1, \dots \quad (2.16)$$

Utilizando la condición inicial (2.12.d) y ortogonalizando con respecto a las funciones

$$\cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2} \xi\right) \quad m=0, 1, \dots \quad (2.17)$$

En el intervalo $0 \leq \xi \leq 1$ se obtiene la siguiente ecuación

$$X_n(\xi) = \left(\frac{4(-1)^n}{(2n+1)\pi}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2} \xi\right) \quad (2.18)$$

Trabajando con la ecuación $T_n(t)$ y sus derivadas se obtiene la siguiente ecuación

$$\sum_{n=0}^{\infty} \dot{T}_n + \delta \frac{\pi^2}{4} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^2 T_n = 0 \quad (2.19)$$

La cuál se puede aproximar como un sistema finito de EDOS (dimensión= N)

$$\dot{T} = A(\delta)T \quad (2.20)$$

dónde T es un vector columna cuyos elementos son T_0, T_1, \dots, T_N y $A(\delta)$ es una matriz diagonal N -dimensional cuyos elementos en la diagonal principal son $-\delta(\pi/2)^2, -\delta(3\pi/2)^2, \dots, -\delta((2N+1)^2(\pi/2)^2)$. Este sistema con las condiciones iniciales apropiadas

$$T(0) = T_{t=0} = 1 \quad (2.21)$$

Puede ser resuelto para las funciones $T_n(t)$.

$$T_n = \exp\left[-(2n+1)^2 \left(\frac{\pi^2}{4}\right) \delta t\right] \quad (2.22)$$

La concentración medida (2.12.e) se puede aproximar como

$$y(t) = (c_0 - c_e) \int_0^1 \sum_{n=0}^N \left(\frac{4(-1)^n}{(2n+1)\pi}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2} \xi\right) T_n(t) d\xi + c_e \quad (2.23)$$

o

$$y(t) = (c_0 - c_e) \sum_{n=0}^N T_n(t) \int_0^1 \left(\frac{4(-1)^n}{(2n+1)\pi}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2} \xi\right) d\xi + c_e \quad (2.24)$$

Que podemos expresar como

$$y(t) = (c_0 - c_e) \sum_{n=0}^N \alpha_n T_n(t) + c_e \quad (2.25)$$

dónde

$$\alpha_n = \left(\frac{4(-1)^n}{(2n+1)\pi}\right) \int_0^1 \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2} \xi\right) d\xi = \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \quad (2.26)$$

Tomando (2.19) para $n=0$

$$\dot{T}_0 = -\delta \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 T_0 \quad (2.27)$$

Para $n=0$ la concentración medida y su derivada se aproximan como

$$y_0(t) \cong (c_0 - c_e) \left(\frac{8}{\pi^2}\right) T_0(t) + c_e = \varphi_1(T_0, \delta) \quad (2.28)$$

$$\dot{y}_0(t) \cong -(c_0 - c_e) \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \left(\frac{\pi^2}{4}\right) \delta T_0(t) = \varphi_2(T_0, \delta) \quad (2.29)$$

2.2.3 Observabilidad y modelo para observador

El modelo para analizar la observabilidad y construir el observador se basa en la solución en series de Fourier para la concentración adimensional promediada en la variable espacial y truncada a un solo término obtenida en la sección anterior. El sistema de ecuaciones que constituye el modelo para el observador está conformado por el modelo dinámico del proceso y el mapa de salida que relaciona las variables de salida al modelo dinámico del proceso

$$\dot{T}_0 = -\delta \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 T_0 \quad (2.30)$$

$$y(t) = (c_0 - c_e) \left(\frac{8}{\pi^2}\right) T_0(t) + c_e = \varphi_1(T_0, \delta) \quad (2.31)$$

$$\dot{y}(t) = -2(c_0 - c_e) \delta T_0(t) = \varphi_2(T_0, \delta) \quad (2.32)$$

El jacobiano de este sistema es

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial \varphi_1}{\partial T_0} & \frac{\partial \varphi_1}{\partial \delta} \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial T_0} & \frac{\partial \varphi_2}{\partial \delta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\frac{8}{\pi^2}\right) (c_0 - c_e) & 0 \\ -2(c_0 - c_e)\delta & -2(c_0 - c_e) T_0(t) \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

y su determinante es

$$\mathbf{Det}(J) = \left(\frac{-16}{\pi^2}\right) (c_0 - c_e)^2 T_0(t) \quad (2.34)$$

Esto implica que el sistema es instantáneamente observable, en el sentido de observabilidad instantánea antes reseñado, y que se pueden reconstruir los estados del sistema sí $c_0 \neq c_e$ y $T_0(t) \neq 0$ ya que entonces para cualquier tiempo finito t $\mathbf{Det}(J) \neq 0$ y, por lo tanto, la matriz jacobiana es invertible. Consecuentemente $T_0(t)$ y δ se pueden obtener de $y(t)$ y su derivada, lo que implica que el sistema es observable bajo estas condiciones. Concluyendo, $T_0(t)$ y $\delta(t)$ se pueden determinar a partir de un conjunto de datos experimentales como los aquí considerados siempre y cuando se tenga una sintonización adecuada. El criterio para lograr dicha sintonización es: la(s) ganancia(s) es (son) tal (tales) que los polos de la velocidad de convergencia tengan una frecuencia aproximadamente diez veces la del valor propio dominante típico. Esto es, sí λ_u denota el valor propio dominante de la dinámica de las concentraciones

$$\dot{u} = -\lambda_u u \quad (2.35)$$

Entonces el criterio de sintonización es que

$$\omega_i \gg \lambda_u \quad (2.36)$$

Lo que se satisface sí

$$\omega_i \cong 10\lambda_u \quad (2.37)$$

2.2.4 Modelo de observación

En base a lo presentado en la sección previa el modelo unidimensional de observación es el siguiente

$$\dot{T}_0 = -\delta \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 T_0 \quad (2.38)$$

$$\dot{\delta} = 0 \quad (2.39)$$

$$y = (c_0 - c_e) \left(\frac{8}{\pi^2}\right) T_0(t) + c_e \quad (2.40)$$

dónde la ecuación (2.36) representa la suposición de estado cuasi estacionario para el coeficiente de difusión.

El observador de estados correspondiente es

$$\dot{\hat{T}}_0 = -\hat{\delta} \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \hat{T}_0 + \omega_1 (y - \hat{y}) \quad (2.41)$$

$$\dot{\hat{\delta}} = 0 + \omega_2 (y - \hat{y}) \quad (2.42)$$

$$\hat{y} = (c_0 - c_e) \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \hat{T}_0(t) + c_e \quad (2.43)$$

Dónde ω_1 y ω_2 son las ganancias del observador seleccionadas de manera que la dinámica de éste sea al menos 10 veces más rápida que las de las concentraciones para que se pueda sostener la suposición de estado cuasi estacionario expresada en la ecuación (2.36). ω_1 es aproximadamente 2 veces el coeficiente de amortiguamiento y ω_2 es la frecuencia al cuadrado (Fernández, 2008).

2.3 Conclusiones

En este capítulo mostramos que, para procesos difusivos descritos mediante la ley de Fick, el coeficiente de difusión, considerado como un estado del sistema, es observable a partir de mediciones de concentración bajo el modelo dado por la ecuación (2.30) y que la dependencia difusión-concentración se puede determinar a partir del observador aquí propuesto siempre y cuando las ganancias del mismo se determinen de manera que los polos de la velocidad de convergencia tengan una frecuencia aproximadamente diez veces la de la dinámica de las concentraciones, lo que permite hacer la suposición de estado cuasi estacionario para la dinámica de las concentraciones.

CAPÍTULO 3

DISCRIMINACIÓN DE MODELOS DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE HUMEDAD Y DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN FUNCIONAL DIFUSIÓN-CONCENTRACIÓN EN PROCESOS DE SECADO

Resumen

En este capítulo se presenta un criterio para determinar si el coeficiente de difusión de humedad en procesos de secado es dependiente o independiente de la concentración. Esto se hace a partir de una solución en series de Fourier truncada al primer término (modelo del proceso de secado). El error asociado a esta solución es menor al 2% excepto para tiempos muy cortos. El criterio se establece a partir de los resultados obtenidos con experimentos simulados utilizando en un caso un coeficiente de difusión constante y en otro uno dependiente de la concentración. Posteriormente se aplica el criterio a dos casos con datos obtenidos en el laboratorio, se obtienen relaciones funcionales entre el coeficiente de difusión y la concentración aplicando sucesivamente un método integral (filtrado), uno diferencial (integración de las ecuaciones que describen al observador) y finalmente un método integral (ajuste de un modelo por regresión a los datos generados por el observador). Se contrastan los resultados obtenidos con los reportados en la literatura.

3.1 Introducción

Consideremos un experimento en el que un pequeño conjunto de partículas húmedas se seca mediante una corriente de aire caliente a temperatura constante. La variación en el contenido de humedad de las partículas se monitorea gravimétricamente a lo largo del experimento. El flujo de aire caliente es tal que las resistencias externas a las transferencias de calor y de masa entre la partícula y el fluido son despreciables y la relación de equilibrio entre el contenido de humedad del aire y la humedad del sólido en la interfase se supone conocida *a priori*. Supondremos por simplicidad que las partículas son esféricas (en el entendido de que el mismo tratamiento podría extenderse fácilmente al caso de partículas no esféricas).

Para el caso de una partícula esférica la ecuación de difusión toma forma dada por la ecuación (1.1a) y para el experimento detallado en el párrafo previo las condiciones iniciales y de frontera están dadas por las ecuaciones (1.1b, c y d). La ecuación que promedia las concentraciones locales sobre el volumen es:

$$\bar{c}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R c(r,t) r^2 dr \quad (3.1)$$

$c(r, t)$ es la concentración local (masa de agua por masa de sólido seco), $\bar{c}(t)$ es la concentración promediada sobre el volumen (masa de agua por masa de sólido seco). c_0 es la concentración inicial, c_e es la concentración en la superficie, en equilibrio con la concentración externa, R es el radio de la partícula (radio equivalente si las partículas no son esféricas) y D es el coeficiente de difusión (posiblemente dependiente de la concentración) de la sustancia difundiendo a través de la partícula.

3.2 Planteamiento del problema

Dadas la ecuación (1.1) y un conjunto de mediciones de la concentración promedio (discretas y con ruido) y (masa de agua en la partícula, b. s. en un proceso de secado; contenido de aceite en un proceso de extracción) a lo largo del proceso difusivo así como estimaciones de su derivada temporal en el periodo de tiempo experimental I_{exp} , nuestro problema consiste en determinar: (i) sí la dependencia del coeficiente de difusión con respecto a la concentración se puede determinar de manera unívoca independientemente de cualquier suposición *a priori* sobre la dependencia del coeficiente de difusión sobre la concentración, (ii) para que subintervalo de tiempo I_{obs} de el

intervalo I_{exp} (equivalente a un subintervalo de concentración promedio) se puede hacer dicha determinación, y (iii) la dependencia del coeficiente de difusión sobre la concentración.

3.3 Modelo de estimación para el proceso de secado

El análisis presentado en esta sección se basa en el concepto de observabilidad, el cual implica que toda la información acerca de todos los estados de un sistema está contenida en los estados medidos. De acuerdo a la definición de observabilidad no lineal, el coeficiente de difusión D se puede determinar de manera unívoca al tiempo t utilizando las medidas de la concentración y sus derivadas temporales. Para enfrentar este problema, primero expresaremos vía series de Fourier el modelo del proceso difusivo en dimensión finita y, por el momento, supondremos que las medidas de la concentración y sus derivadas temporales se tienen de forma continua y suave (esto es, sin ruido) a lo largo del tiempo que dura el experimento, en el entendido de que esta suposición será relajada posteriormente.

La ecuación (1a) es una ecuación en derivadas parciales (EDP) lineal para el caso en el cual D es constante y su solución se puede obtener como un desarrollo en eigenfunciones (Wilkinson, 2000; Hines y Maddox, 1984). La concentración promedio adimensional $\bar{c}(t)$ definida como $(\bar{C}(t) - C_e) / (C_0 - C_e)$ es:

$$\bar{c}(t) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} \exp\left(-\frac{i^2 \pi^2 D t}{R^2}\right) \quad (3.2a)$$

o

$$\bar{c}(t) = \nu \sum_{i=1}^{\infty} \omega_i c_i \quad (3.2b)$$

Dónde ν representa a $6/\pi^2$, D es un coeficiente de difusión “efectivo” y

$$\omega_i = \frac{1}{i^2}, \quad \lambda_i = \frac{i^2 \pi^2 D}{R^2}, \quad c_i = e^{-\lambda_i t}, \quad i = 1, 2, \dots, \infty$$

Entonces, la relación entre los coeficientes de Fourier, c_i , y la concentración adimensional obtenida a partir de las mediciones experimentales, $y(t)$, está dada por:

$$y(t) = \nu \sum_{i=1}^{\infty} \omega_i c_i \quad (3.3)$$

Para obtener nuestro modelo de estimación la solución en series infinita a la ecuación de difusión (ecuaciones 3.2 y 3.3) se debe de trincar en algún valor finito. Al número de términos de la serie tomados en cuenta, n , lo denominaremos la dimensión del modelo. Para $n=1$ el modelo de estimación es:

$$y(t) = \nu \omega_1 c_1 \quad (3.4)$$

3.4 Estimabilidad del coeficiente de difusión

Ahora nos avocamos al problema de estimar un coeficiente de difusión tomando en cuenta solamente el primer término de la serie infinita de Fourier. Como ya se mostró en el capítulo previo (sección 2.2) se puede estimar el coeficiente de difusión a partir del conjunto de datos disponible (medidas de concentración contra tiempo). Para evitar los problemas numéricos inherentes a trabajar con números muy pequeños tal como pérdida de cifras significativas (los valores de D están en el rango 10^{-8} a $10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) plantearemos el problema en términos de un tiempo característico definido como:

$$\tau_c = \frac{R^2}{D \pi^2} \quad (3.5)$$

En el caso de que R sea constante (como se supone aquí) el problema de estimar D es equivalente al problema de estimar τ_c .

El determinante de la matriz de observabilidad (ver sección 2.2.3) se puede volver muy pequeño para tiempos muy grandes y , por lo tanto, la matriz puede volverse numéricamente singular si \dot{c}_c es más pequeño que la precisión con la que se hacen los cálculos (esto puede ocurrir cuando c se vuelve muy pequeño o cuando τ_c se vuelve muy grande). En conclusión, el sistema será observable sí \dot{c}_c es mayor que la precisión con la que se hacen los cálculos y , en cuyo caso, $\tau_{c_{j+1}}$ se puede estimar a partir de c_{j+1} y sus valores previos.

Si se quiere estimar un tiempo característico constante a partir de un conjunto de datos dinámicos de la concentración promedio ($\bar{c}(t)$), el conjunto de ecuaciones diferenciales involucradas (el modelo de espacios de estado del sistema) son:

$$\dot{x}_1 = \dot{c} = -v \left(\frac{1}{\tau_c} \right) e^{-t/\tau_c} = - \left(\frac{1}{\tau_c} \right) c \quad (3.6a)$$

$$\dot{x}_2 = \dot{\tau}_c = 0 \quad (3.6b)$$

La última ecuación expresa la suposición de que el coeficiente de difusión es constante (suposición de estado cuasi estacionario) (Gelb, 1974). En notación matricial:

$$\dot{X} = F(X) \quad (3.7)$$

Con el vector de estados extendidos definido como:

$$X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c \\ \tau_c \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

y

$$F(X) = \begin{bmatrix} f_1(X, t) \\ f_2(X, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - \left(\frac{1}{\tau_c} \right) c \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

3.5 Modelo del estimador

La estructura del observador geométrico (un observador tipo Luenberger) es:

$$\frac{d\hat{c}}{dt} = - \left(\frac{1}{\hat{\tau}_c} \right) \hat{c} + \omega_1 (y - \hat{c}) \quad (3.10a)$$

$$\frac{d\hat{\tau}_c}{dt} = \omega_2 (y - \hat{c}) \quad (3.10b)$$

O, en notación matricial:

$$\dot{\hat{X}} = F(\hat{X}) + \Omega(\hat{X})[y - \hat{c}] \quad (3.11)$$

La dinámica del error de estimación, $\varepsilon = (X - \hat{X})$, aproximada mediante una aproximación tangente linealizada alrededor de error igual a cero, esta descrita por la matriz Ψ dada por

$$\Psi = A - \Omega L = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\tau_c} - \omega_1 & \frac{c}{\tau_c^2} \\ -\omega_2 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

Para forzar la dinámica del error a cero se requiere asignar valores negativos a los eigenvalores de esta matriz (Dochain, 2003), los cuales están dados por:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\tau_c} \left(-0.5 - 0.5 \omega_1 \tau_c + 0.5 \sqrt{1 + 2 \omega_1 \tau_c + \omega_1^2 \tau_c^2 - 4c \omega_2} \right) \quad (3.13a)$$

y

$$\lambda_2 = \frac{1}{\tau_c} \left(-0.5 - 0.5 \omega_1 \tau_c - 0.5 \sqrt{1 + 2 \omega_1 \tau_c + \omega_1^2 \tau_c^2 - 4c \omega_2} \right) \quad (3.13b)$$

Resolviendo para ω_1 y ω_2 en términos de λ_1 y λ_2

$$\omega_1 = -\frac{(\lambda_1 \tau_c + 1 + \lambda_2 \tau_c)}{tc} \quad (3.14a)$$

$$\omega_2 = \frac{\lambda_2 \tau_c^2 \lambda_1}{c} \quad (3.14b)$$

Sí asignamos $\lambda_1 < 0$ y $\lambda_2 < 0$ la dinámica del error del observador $(X - \hat{X})$ convergerá exponencialmente a cero.

La forma particular de $F(x)$ y, por lo tanto, los elementos de la matriz de observabilidad dependerán de la solución a la ecuación de difusión que se considere. La solución aquí considerada consistirá en el primer término de la serie de Fourier (infinita). Una solución por colocación con un solo punto interno (una solución aproximada que se puede obtener fácilmente) lleva a resultados similares.

Hasta aquí la conclusión es que se puede estimar el parámetro de interés a partir de un conjunto de datos experimentales como los aquí considerados.

3.6 Implementación del observador

3.6.1 Intervalo de observación

El intervalo temporal en el cuál el sistema es observable, I_{obs} , se obtiene descartando el tiempo de aprendizaje requerido por el observador. Para tener un criterio que permita definir claramente el punto inicial de I_{obs} proponemos llevar a cabo simulaciones partiendo de diferentes condiciones

iniciales y considerer aquellos valores de D después de los cuales las curvas de D comenzando de diferentes condiciones iniciales se vuelven idénticas. De esta manera evitamos la dependencia de las condiciones iniciales. Esto recuerda al llamado método del régimen regular aplicado en procesos de secado (Schroeber, 1976; Luyben et al., 1980; Martínez et al., 2005). Este método requiere llevar a cabo varios experimentos partiendo de diferentes contenidos de humedad iniciales para determinar el contenido de humedad a partir del cual las diferentes curvas de secado se vuelven independientes del contenido inicial de humedad. En el método aquí propuesto se requiere llevar a cabo al menos dos simulaciones partiendo de diferentes valores iniciales de D para determinar el tiempo a partir del cual las curvas de D , que comienzan de diferentes valores iniciales, se vuelven idénticas.

3.6.2 Discriminación de modelos del coeficiente de difusión

La metodología utilizada en este trabajo se basa en los resultados de experimentos dinámicos (en particular, gravimétricos e isotérmicos). Los datos tiempo-concentración se pueden registrar y posteriormente suavizar con técnicas estándar. El conjunto de datos dinámicos suavizados se alimentan al estimador arriba descrito. Como se mostró previamente el estimador satisface la condición de observabilidad y, por lo tanto, es posible estimar el coeficiente de difusión a partir de las mediciones de humedad. En el algoritmo del estimador está incluida la forma de la dependencia funcional del parámetro a ser estimado. En nuestro caso la suposición es que el coeficiente de difusión es constante a temperatura constante (es decir, independiente de la concentración y, consecuentemente, independiente del tiempo, $\dot{D}=0$). Este será el marco de referencia para decidir si el comportamiento de D con respecto a t se puede considerar una línea con pendiente cero después de descartar el intervalo de tiempo inicial requerido por el observador para converger a los valores experimentales. Esta línea podría ser representada por el valor promedio de D , \bar{D} , en el intervalo bajo consideración. Si el estimador no puede generar un parámetro constante implica que la hipótesis relativa a la constancia con respecto al tiempo del parámetro es incorrecta. Si el estimador converge a un valor constante del parámetro esto corrobora la suposición hecha.

El tiempo característico como una función de t , obtenido mediante el observador, en I_{obs} se integra sobre I_{obs} para obtener un valor del tiempo característico promedio, $\tau_{c,obs}$. El valor correspondiente de D , se obtiene con la siguiente expresión:

$$D_{obs} = r_p^2 / (\tau_{c,obs} \pi^2) \quad (3.15)$$

Como se verá más adelante, los valores de \bar{D} así obtenidos son semejantes a los obtenidos mediante el procedimiento usual de regresión. Pero el método aquí propuesto permite ir un paso más adelante y proponer un modelo dependiente de la concentración para el coeficiente de difusión. El observador genera un valor de D y un valor de la concentración en cada paso de integración a partir de los cuales se puede generar una relación funcional entre el coeficiente de difusión y la concentración. Esto es, a partir de las parejas de valores D_j-c_j correspondientes a cada tiempo discreto $t_{j-1}+\Delta t$ se puede obtener un modelo para la dependencia de D sobre c vía regresión no lineal. El mejor modelo podría resultar ser una D constante. Sin embargo, si hay variaciones en los valores de D , primeramente habría que preguntarse si no son debidas a los errores de integración numérica y a la dependencia de las condiciones iniciales. Si la respuesta a esta pregunta es negativa, se puede proponer, por ejemplo, un modelo de ley de potencias ($D=a \cdot c^b$) para esta relación como se hace en el método de régimen regular en el que se asume que la difusividad es función de alguna potencia del contenido de humedad (Schroeber, 1976).

Para decidir si las variaciones de D con c son debidas a errores inherentes al procedimiento de integración numérica o reflejan una dependencia real de D sobre c , esto es, para decidir si D puede ser considerado constante o no proponemos el siguiente criterio: definir un intervalo de variación de los valores de D alrededor de su promedio en el cual, si los valores de D caen dentro de dicho intervalo el coeficiente de difusión puede ser considerado constante. Si los valores de D caen fuera de dicho intervalo el coeficiente de difusión debe considerarse como dependiente de la concentración.

En las aplicaciones de regresión lineal y no lineal a menudo se supone que el término de error sigue una distribución normal con localización y escala fijas. Bajo la suposición de que D es constante (independiente de la concentración) y que las desviaciones de los valores de D alrededor de su media siguen una distribución normal podemos definir una banda estrecha dentro de la cual deberían caer un alto porcentaje de los valores de D , por ejemplo, el 95% de dichas

desviaciones. Si construimos una banda estrecha alrededor del valor constante de \bar{D} tal que no se desvíe más del 10% de este valor ($\bar{D} \pm 0.1\bar{D}$) y que, adicionalmente, contenga el 95% de los valores de D ($\bar{D} \pm 2s$; donde s denota la desviación estándar de los valores de D) podemos obtener un valor máximo para el coeficiente de variación ($CV=s/\bar{D}$) que nos permita considerar a D como constante. Bajo estas condiciones el valor máximo es $CV=0.05$.

3.6.3 Coeficiente de difusión variante en tiempo

En el caso de un coeficiente de difusión no constante no se tiene una solución analítica a la EDP que describe el proceso de secado. Sin embargo podemos considerar que el proceso de secado ocurre a través de pequeños intervalos de tiempo en los cuales se puede considerar a D como una constante y, en este sentido, podemos considerar que la sucesión de valores constantes de D define la forma en la cual este parámetro requiere ser ajustado para poder ajustar el modelo exponencial decreciente del proceso asumido en el estimador. Teniendo a D como una función del tiempo y a c también como una función del tiempo podemos generar una correspondencia de esta D “efectiva” con c . El modelo generado de D como una función de c debería ser adecuado para el modelo del proceso supuesto dentro de los límites impuestos por el error de integración numérica.

3.7 Resultados

El estimador presentado en la sección precedente se aplicó a cuatro conjuntos de datos de cinética de secado. Dos de ellos, para granos de trigo y maíz se generaron mediante simulación numérica del proceso de secado resolviendo la ecuación de difusión en coordenadas esféricas mediante la técnica de colocación en elementos finitos. Los otros dos conjuntos de datos se obtuvieron en el laboratorio y corresponden al secado de semillas de maíz y amaranto. El radio de las semillas, las concentraciones iniciales y al equilibrio así como las correlaciones reportadas para D se presentan en la Tabla 3.1. Los valores del coeficiente de difusión obtenidos mediante la técnica de regresión, D_{reg} , se obtuvieron de la pendiente de una regresión lineal del logaritmo de la concentración contra el tiempo. En los casos mostrados las ganancias del observador ω_1 y ω_2 fueron $\lambda_1 = \lambda_2 = -5.0$. La concentración adimensional inicial fue 1.0 y el valor inicial del tiempo característico se puede ver en las figuras correspondientes.

Tabla 3.1 Parámetros de las semillas

Grano	Radio [m]	C_0 [kg/kg]	C_{eq} [kg/kg]	Correlación para D [$m^2 s^{-1}$]
Trigo	1.66×10^{-3}	0.25	0.017	$7.663 \times 10^{-3} \times \exp(6140.2/T)$
Maíz	4.0×10^{-3}	0.25 (*) 0.164 (**)	0.0098	$4.2 \times 10^{-8} \times \exp((-2513/T) + (0.045 T - 5.5)C)$
Amaranto	5.0×10^{-4}	0.273	0.0006	$(4.41/60) \times 10^{-5} \times \exp(-3589.31/T)$

* caso simulado

** caso experimental

3.7.1 Casos simulados

Para establecer el criterio que nos permita decidir cuáles son los límites de variabilidad de D dentro de los cuales aun se puede considerar constante y contrastar su comportamiento con un caso en el cuál D es una función de la concentración llevamos a cabo dos experimentos numéricos. En el primero generamos un conjunto de datos de c versus t para el secado de granos de trigo a temperatura constante suponiendo D constante. Utilizamos el radio reportado en la literatura así como las correlaciones reportadas para D y para la humedad de equilibrio solido-aire (Zahed y Epstein, 1992).

En la segunda simulación numérica se generaron un conjunto de datos de c versus t para un caso en el cual D es una función de c . Para este caso se escogieron granos de maíz y se utilizó el radio reportado en la literatura así como las correlaciones reportadas para D y para la humedad de equilibrio solido-aire (Zahed y Epstein, 1992).

Como ya se mencionó es de esperar que haya desviaciones inherentes al procedimiento de estimación (debidas a errores de modelado, errores numéricos inherentes al proceso de integración, dependencia de las condiciones iniciales, aprendizaje del observador, etc.). Las preguntas que debemos responder aquí son: ¿Sí los valores de la difusividad estimada se desvían de un valor constante (línea recta con pendiente cero) el modelo supuesto ($D = \text{constante}$) es un modelo correcto o no? ¿Hasta qué grado las desviaciones observadas se deben a errores de modelado e integración numérica?

Para responder a estas preguntas llevamos a cabo una caracterización de la magnitud de las desviaciones de $\hat{D}(t)$ de su valor promedio D_{av} para el caso en el que el coeficiente de difusión es independiente del contenido de humedad.

Como se mencionó más arriba el análisis de los casos simulados tiene como propósito el proponer un criterio de decisión cuantitativo para decidir acerca de la constancia del coeficiente o su probable dependencia de los estados con un criterio “limpio” y claramente establecido. En este capítulo formularemos dicho criterio en términos de una banda dentro de la cual se deben encontrar los valores de $\hat{D}(t)$ para que se pueda considerar una D constante representada por su valor promedio en el intervalo de observación. El intervalo de tiempo en el cual el sistema es observable, I_{obs} , se puede obtener de la gráfica de los valores del tiempo característico, $\tau(t)$ o de la gráfica de c_{exp} y \hat{c} versus tiempo. El límite inferior de este intervalo de tiempo se determina descartando el tiempo de aprendizaje requerido por el observador para converger a la curva de secado experimental (el cual se puede obtener de la gráfica de c_{exp} y \hat{c} versus tiempo) o descartando el tiempo transcurrido antes de que la gráfica del tiempo característico se vuelva independiente de las condiciones iniciales. Como no hay incertidumbre en la estimación de la condición inicial para la concentración (la única posible diferencia sería debida al ajuste de los datos discretos obtenidos de la simulación del proceso de secado) es de esperarse que c_{exp} y \hat{c} converjan rápidamente. El límite superior se determina descartando el periodo de tiempo después del cual el observador se vuelve muy mal condicionado, esto es, cuando el material se encuentra muy seco. Los rangos de I_{obs} se reportan en la Tabla 3.3.

3.7.2 Coeficiente de difusión independiente de la concentración

Se corrió el estimador con los datos de contenido de humedad contra tiempo generados para el secado isotérmico de trigo. En la generación de los datos se utilizó la correlación reportada para la difusividad (Zahed y Epstein, 1992), siendo esta función únicamente de la temperatura. Los resultados se presentan en la figura 3.1. Los valores de la concentración alimentados al estimador y los estimados por éste son prácticamente idénticos (excepto durante los primeros 200 s), lo que indica un buen desempeño del estimador. Los valores del tiempo característico, $\tau(t)$, producidos por el estimador partiendo de dos diferentes condiciones iniciales se muestran en la figura 3.1a. La figura (3.1b) muestra la evolución temporal de la diferencia entre $\hat{D}(t)$ y D_{corr} como error

porcentual ($((\hat{D}(t) - D_{corr}) / D_{corr}) \times 100$). Se puede apreciar que este error es menor al 9% hasta los 8000 s. En el intervalo de tiempo [200s-8000s] el error porcentual entre el valor con el que se generaron los datos, D_{corr} , y los valores producidos por el estimador, $\hat{D}(t)$, es menor al 10%. Para garantizar que el error en los valores estimados sea menor al 10% escogemos el intervalo de observación, I_{obs} , como [200s-8000s]. El valor reportado D_{obs} es el valor promedio de $\hat{D}(t)$ en I_{obs} . La diferencia entre D_{obs} y D_{corr} es 1.92 %. La diferencia entre D_{obs} y D_{reg} es 3.43 %. La figura 3.1c, muestra la evolución de $\hat{D}(t)$ así como su valor promedio, el cual consideramos como el valor producido por el observador para la difusividad efectiva, D_{obs} , junto con D_{corr} y D_{reg} . En esta figura, así como también en la Tabla 3.5, se puede apreciar que D_{obs} y D_{corr} tienen valores muy similares (el valor promedio obtenido con el observador y el valor con el que se generaron los datos son muy cercanos). La gráfica de $\hat{D}(c)$ versus $c(t)$, junto con las líneas horizontales que representan a D_{obs} , D_{reg} y D_{corr} se muestran en la figura 1d. En las Tablas 3.2 y 3.3 se reportan D_{obs} , así como la desviación estándar de $\hat{D}(t)$. El hecho de que el valor D_{obs} obtenido con el estimador y el utilizado para generar los datos alimentados al estimador, D_{corr} , sea menor que 4%, confirma el buen desempeño del estimador en este caso.

Tabla 3.2 Mediciones estadísticas de los valores estimados

Grano	Desviación media de $D(t)$	Desviación estándar de $D(t)$	Covariancia $D(t)-c(t)$	Coefficiente de correlación entre D y c
Trigo	3.66×10^{-13}	4.8×10^{-13}	-4.61×10^{-13}	-0.59
Maíz (simulado)	3.68×10^{-11}	4.1×10^{-11}	3.81×10^{-13}	0.85
Maíz (experimental)	0.0	6.8×10^{-11}	9.6×10^{-13}	0.96
Amaranto	0.0	6.51×10^{-13}	6.00×10^{-13}	0.99

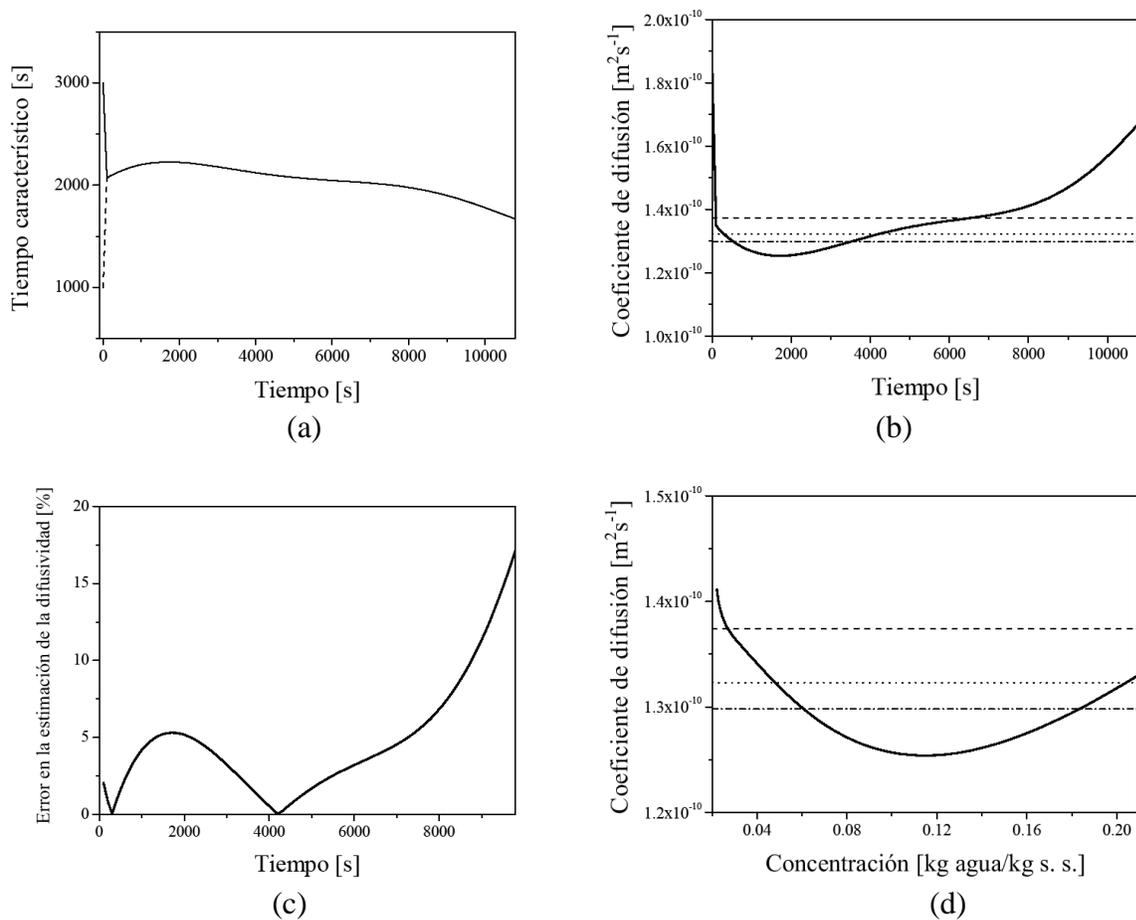


Figura 3.1. Resultados para el trigo. (a) Estimación del tiempo característico a partir de diferentes condiciones iniciales. (b) $\hat{D}(t)$ (curva continua), D_{obs} (línea punteada), D_{corr} (línea punto-segmento) y D_{reg} (línea segmentada). (c) Error porcentual entre $\hat{D}(t)$ y D_{corr} en I_{obs} . (d) $\hat{D}(c)$ (curva continua), D_{obs} (línea punteada), D_{corr} (línea punto-segmento) y D_{reg} (línea segmentada) en I_{obs} .

Tabla 3.3 Banda de variación de D estimada e intervalo de observación

grano	D_{min}	D_{av}	D_{max}	Amplitud de banda [en %]*	I_{obs} [s]
Trigo	1.25×10^{-10}	1.32×10^{-10}	1.41×10^{-10}	6.8	[200, 8000]
Maíz (simulado)	6.93×10^{-11}	1.04×10^{-10}	2.03×10^{-10}	95.2	[200, 9000]
Maíz (experimental)	1.18×10^{-10}	1.86×10^{-10}	2.54×10^{-10}	36.5	[550, 10000]
amaranto	1.34×10^{-12}	6.58×10^{-12}	2.82×10^{-11}	328.6	[100, 9000]

*máxima diferencia entre $\hat{D}(t)$ y su valor promedio

Como $\hat{D}(t)$ en I_{obs} cae dentro de una banda definida como $D_{obs} \pm 2 \sigma$ (donde σ denota la desviación estándar de $\hat{D}(t)$ alrededor de su valor medio D_{obs}), esto nos permite caracterizar la banda de error que podemos esperar para los casos en los cuales D es constante. En el caso del trigo esta banda representa una variación de $\pm 7.36\%$ alrededor del valor medio D_{obs} (ver la figura 3.5a) dando una indicación razonable de la magnitud de la magnitud en las desviaciones esperadas para $\hat{D}(t)$ alrededor de su valor promedio en un caso en el cual D es realmente constante.

3.7.3 Coeficiente de difusión dependiente de la concentración

En un segundo experimento numérico se simuló el secado isotérmico de granos de maíz utilizando una correlación en la que el coeficiente de difusión es dependiente de la concentración (Zahed y Epstein, 1992). Se llevó a cabo un análisis similar al descrito arriba para el caso del secado de trigo para los datos obtenidos mediante simulación numérica de contenido de humedad contra tiempo correspondientes al secado de maíz. Los resultados obtenidos con el estimador se muestran, en forma gráfica, en la figura 3.2 y los correspondientes valores numéricos se reportan en las Tablas 3.2 a 3.4). La figura 3.2a muestra los datos de concentración alimentados al estimador así como los valores de concentración predichos, las curvas correspondientes están sobrepuestas. Los valores del tiempo característico, $\tau(t)$, generados por el estimador comenzando de dos diferentes condiciones iniciales se muestran en la figura 3.2b como función de t . Después de 200 s ambas curvas son idénticas. Esta es una indicación de la robustez del método de estimación. La evolución de $\hat{D}(t)$ con el tiempo así como su valor promedio, D_{obs} , y D_{reg} se muestran en la figura 3.2c. Hay que notar que el rango de valores de $\hat{D}(t)$ en este caso es mucho más amplio que el correspondiente en la figura 3.1a. La figura 3.2d muestra a D como una función de la concentración tal como es predicha por el observador, $\hat{D}(c)$, así como los valores obtenidos mediante la correlación reportada, D_{corr} , y la línea representando el valor promedio D_{obs} . La forma funcional de $\hat{D}(c)$ y D_{corr} son similares y los valores predichos son del mismo orden de magnitud. Hay que notar la diferencia en los valores absolutos de los coeficientes de correlación entre $\hat{D}(c)$ y c para los casos del trigo y del maíz, 0.59 y 0.85 respectivamente, que se reportan en la Tabla 3.2.

3.7.4 Criterio de decisión

Como los datos alimentados al estimador en el caso del trigo se generaron con una difusividad constante y la amplitud de banda en la cual varían los valores de la difusividad alrededor de su valor promedio para este caso es de aproximadamente 7%, proponemos utilizar como criterio para decidir si $\hat{D}(t)$ es una constante o no (implicando cambios con el tiempo y, consecuentemente, con la concentración) una amplitud de banda del 10%. Si los valores estimados $\hat{D}(t)$ caen dentro de esta banda la difusividad se considerará constante, en caso contrario se considerará dependiente de la concentración. Este valor crítico para la amplitud de banda se propone para compensar los errores de truncamiento (el modelo es imperfecto), errores de integración, errores en las condiciones iniciales y tomando en cuenta que para maíz (grano para el cual D es reportada como función de la concentración), en el caso simulado, la amplitud de la banda en que variaron los valores de $\hat{D}(t)$ alrededor de su media fue mucho más grande (el máximo valor de $\hat{D}(t)$ en I_{obs} difiere de D_{obs} en casi un 100%).

3.7.5 Casos experimentales

Una vez establecido en la sección precedente el criterio para decidir si la difusividad es constante o una función de la concentración en términos de la amplitud de banda en la cual varían los valores de $\hat{D}(t)$ alrededor de su media se utilizó este criterio con dos conjuntos de datos experimentales aplicando la metodología arriba expuesta para discernir si el coeficiente de difusión es función o no de la concentración en cada caso particular.

3.7.6 Diseño experimental

En un caso se obtuvieron mediciones experimentales del contenido de humedad contra el tiempo para el secado de granos de maíz a temperatura constante en una cámara de humedad bajo condiciones en las que el número de Biot de transferencia de masa fue lo suficientemente alto como para asegurar que la difusión es el mecanismo controlante en el proceso de transferencia de humedad. En un segundo caso se obtuvieron mediciones experimentales del contenido de humedad contra el tiempo para el secado de semillas de amaranto de manera análoga al caso del maíz (Martínez et al., 2005b).

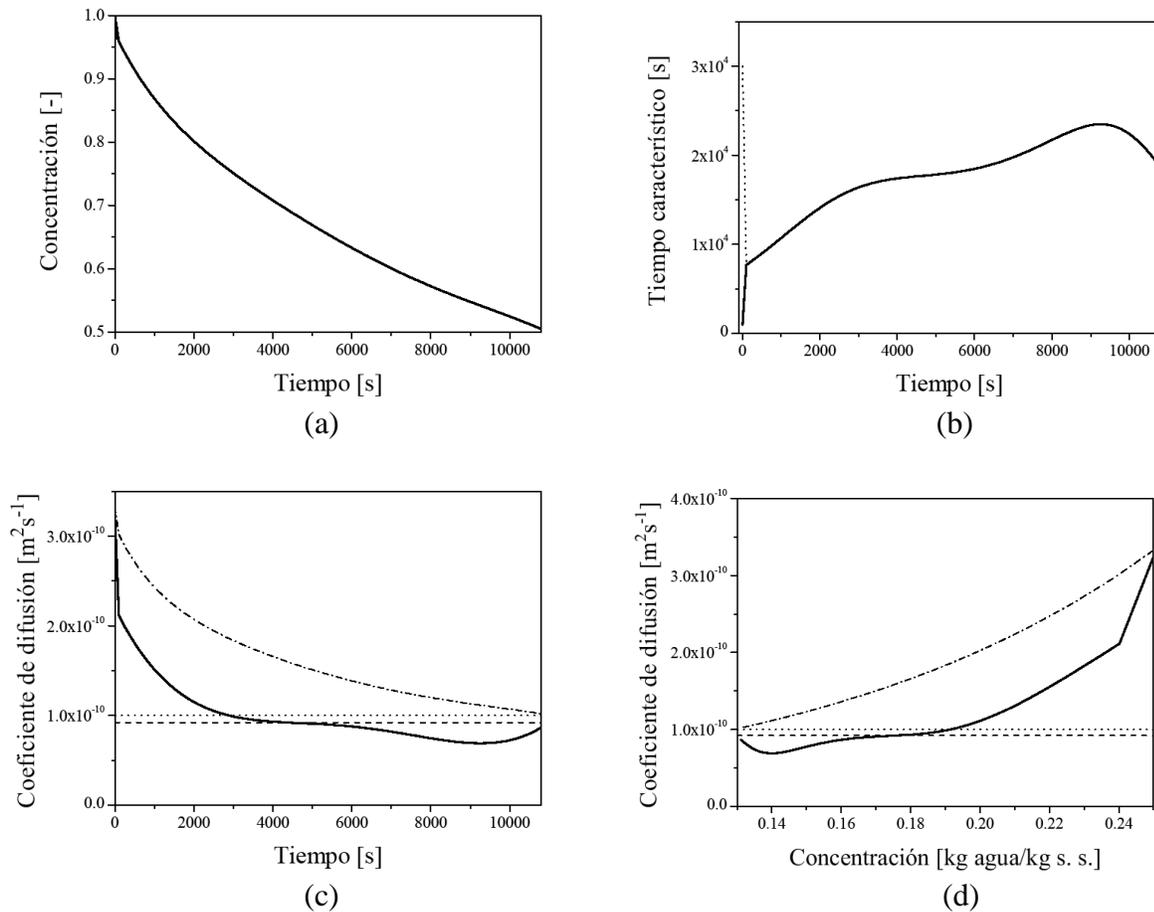


Figura 3.2. Resultados para el maíz (caso simulado). (a) Concentración adimensional alimentada al estimador (línea discontinua) concentración adimensional estimada por este (línea continua). (b) Comparación de las predicciones del tiempo característico por el observador comenzando de diferentes condiciones. Después de 200 s ambas curvas son idénticas. (c) $\hat{D}(t)$ (curva continua), D_{obs} (línea punteada), D_{reg} (línea segmentada) y D_{corr} (curva punto-segmento) como funciones del tiempo. (d) $\hat{D}(c)$ (curva continua), D_{obs} (línea punteada), D_{reg} (línea segmentada) y D_{corr} (curva punto-segmento) versus concentración en I_{obs} .

Los experimentos consistieron en la exposición de una pequeña bolsa cargada con 10 gramos de granos a una corriente de aire a cierta temperatura constante en una cámara de humedad. Los experimentos se pueden considerar isotérmicos excepto durante un intervalo de tiempo muy corto al comienzo de los mismos. La evolución temporal del contenido de humedad se registra por diferencia de peso. El conjunto de datos discretos se ajusta mediante una función suave y continua para tener disponibles valores del contenido de humedad a cualquier tiempo. Esta forma de generar datos libres de ruido $y(t)$ asemeja un experimento en el cual los datos son obtenidos en

línea y filtrados antes de alimentarlos al algoritmo de estimación. Los radios de las semillas así como las concentraciones iniciales y de equilibrio se reportan en la Tabla 3.1.

3.7.7 Caso 1: semillas de maíz

Los valores del tiempo característico, $\tau(t)$, producidos por el estimador se muestran en la figura 3.3b como una función de t . Las figuras 3.3c y 3.3d muestran a $\hat{D}(t)$, D_{obs} y D_{reg} contra el tiempo y $\hat{D}(c)$, D_{obs} , D_{reg} y D_{corr} contra la concentración, respectivamente. La amplitud de la banda en la cual los valores de $\hat{D}(t)$ están variando alrededor de D_{obs} es en este caso mucho más grande que la correspondiente a los granos de trigo (36.5%, ver Tabla 3.3) indicando que en este caso el estimador requiere cambiar de manera significativa el valor de $\hat{D}(t)$ en cada paso de integración para reducir la diferencia entre c_{exp} y \hat{c} en el término de innovación en la ecuación 3.13. Esto es, el coeficiente de difusión no puede ser considerado como una constante. Entonces hay que encontrar una relación funcional entre este parámetro y la variable de la que depende. La Figura 3.3d muestra gráficamente la relación entre $D(t)$ y $c(t)$.

El análisis estadístico de los valores de D producidos por el estimador se muestra en la Tabla 3.2 (desviación media y desviación estándar de $D(t)$). La covarianza entre $D(t)$ y $c(t)$ y el coeficiente de correlación entre estas variables se reportan en la Tabla 3.2. Se puede apreciar que para el maíz el coeficiente de correlación es alto indicando que hay una fuerte correlación entre D y c .

3.7.8 Caso 2: semillas de Amaranto

Los resultados para las semillas de amaranto se reportan en la figura 3.4 y en las Tablas 3.2 a 3.4. La amplitud de la banda en la que están variando los valores de $\hat{D}(t)$ es aún más amplia que para el caso del maíz (Tabla 3.3) indicando que para este grano el coeficiente de difusión es también una función de la concentración como está reportado por Martínez et al. (2005a). Así también el coeficiente de correlación entre $\hat{D}(t)$ y $c(t)$ es grande.

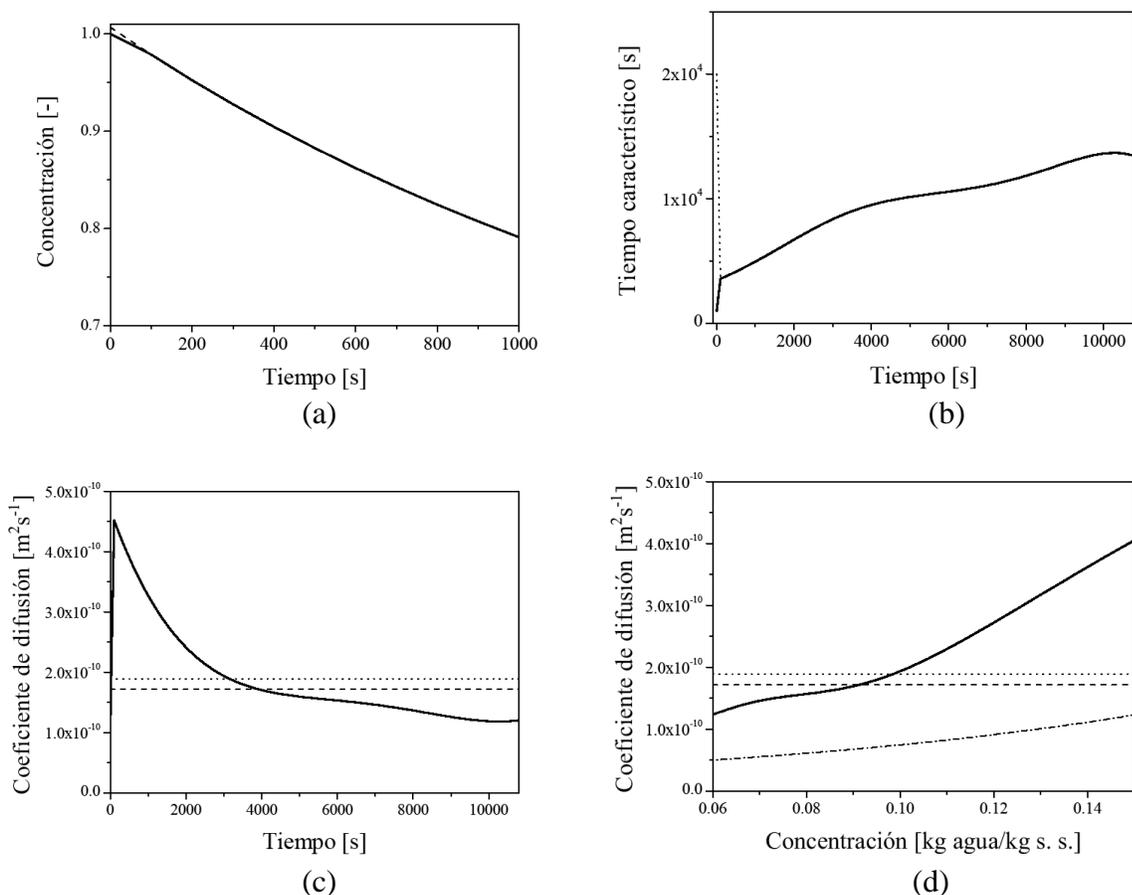


Figura 3.3. Resultados para el maíz, caso experimental. (a) Interpolación por una función suave de los datos experimentales (curva discontinua) y concentración adimensional estimada (curva continua) en los primeros 1000 s. (b) Comparación de las estimaciones del tiempo característico por el observador comenzando de diferentes condiciones iniciales. Después de 200 s ambas curvas se vuelven idénticas. (c) $\hat{D}(t)$ generado por el observador versus t (curva continua). También se muestran D_{av} (línea punteada) y D_{reg} (línea segmentada). (d) $\hat{D}(c)$ versus c (curva continua), D_{av} (línea punteada), D_{corr} (curva punto-segmento) y D_{reg} (línea segmentada) en I_{obs} .

Tabla 3.4 Comparación entre valores de D

grano	D_{reg}	D_{corr}	D_{obs}
Trigo (simulado)	1.37×10^{-10}	1.298×10^{-10}	1.32×10^{-10}
Maíz (simulado)	4.23×10^{-12}	2.024×10^{-10} (**)	1.04×10^{-10}
Maíz (experimental)	7.96×10^{-11}	7.87×10^{-11} (*)	1.86×10^{-10}
Amaranto (experimental)	6.16×10^{-12}	2.10×10^{-11}	6.58×10^{-12}

* Este valor se calculó para un contenido de humedad promedio en I_{exp} (0.105% bs).

** Este valor se calculó para un contenido de humedad promedio en I_{exp} (0.20% db)

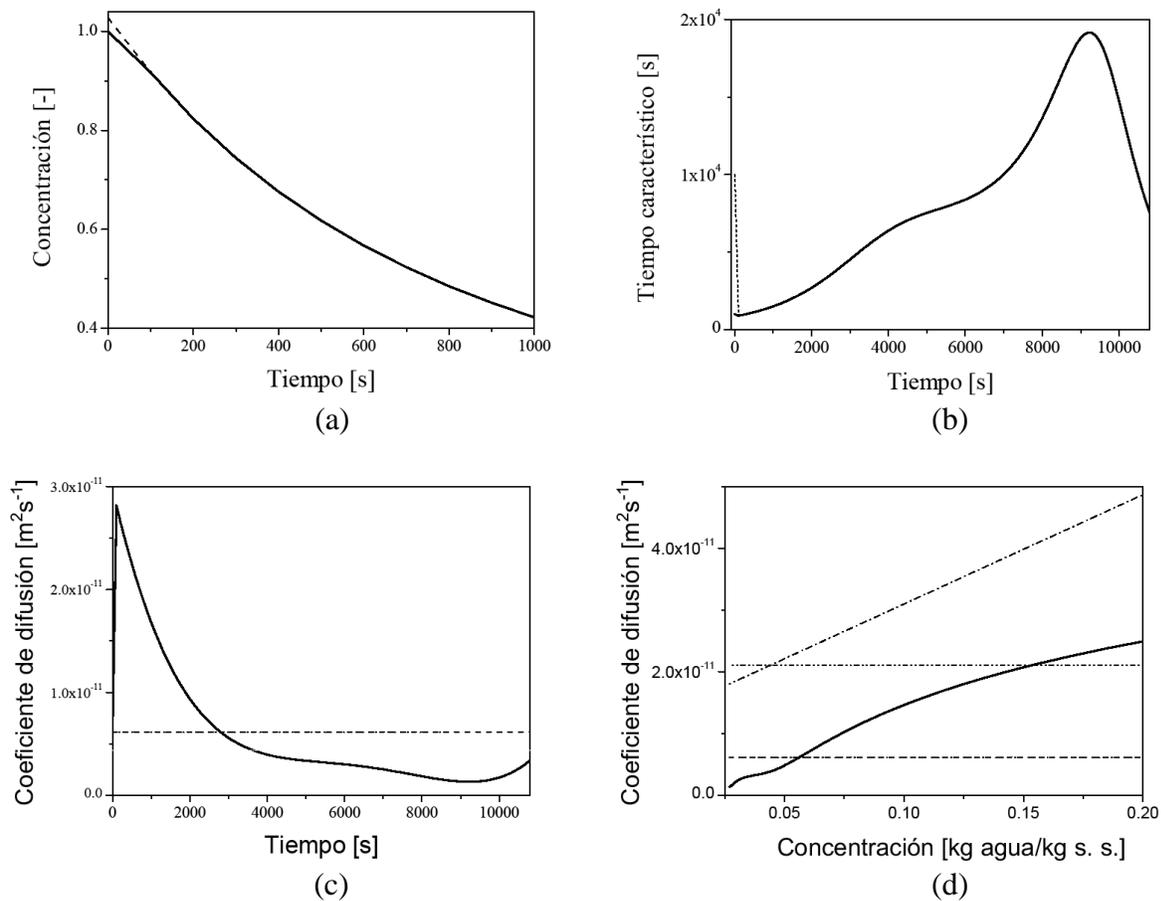


Figura 3.4. Resultados para el amaranto. (a) Concentración adimensional experimental (curva segmentada) y estimada (curva solida) en los primeros 1000 s. (b) Predicciones del tiempo característico por el observador comenzando de diferentes condiciones iniciales. Después de 100 s ambas curvas son idénticas. (c) $\hat{D}(t)$ generado por el observador (línea solida) versus t . D_{av} (línea punteada) y D_{reg} (línea segmentada) están sobrepuestas. (d) $\hat{D}(c)$ versus c (curva solida), D_{av} (línea punteada) y D_{reg} (línea segmentada) están sobrepuestas, $D_{corr 1}$ (Vizcarra et al., 2003) (línea segmento-punto-punto), $D_{corr 2}$ (Martínez et al., 2005a) (línea punto-segmento).

3.8 Optimización de modelos difusión-concentración y validación a través de la solución de la ecuación de difusión

En esta sección partimos del ajuste mediante un método integral (regresión) de un cierto modelo a la relación difusión-concentración obtenida a partir de las estimaciones del observador. Dicho modelo es refinado mediante un proceso de optimización en la solución numérica de la ecuación de difusión (discretizada en la variable espacial mediante la técnica de diferencias finitas). Los modelos que se ajustan a los resultados del observador son el de ley de potencias y el

exponencial. Estos se prueban en la ecuación de difusión y se comparan con los datos experimentales. Los diferentes modelos se comparan mediante los perfiles del error cometido en el cálculo de las concentraciones promedio con cada uno de ellos así como con el valor constante obtenido por regresión. El procedimiento se muestra para el caso del maíz.

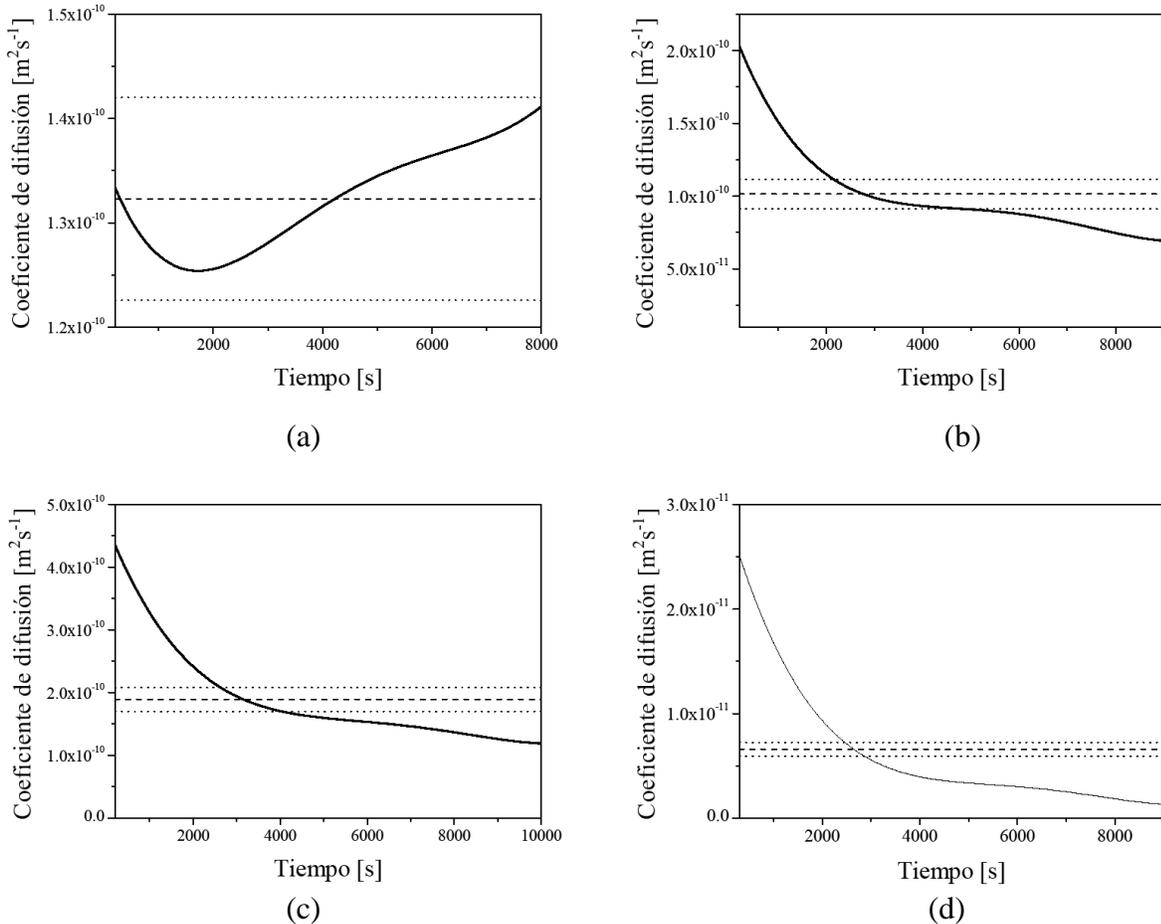


Figura 3.5. (a) Resultados para el trigo. Banda en la que varía $\hat{D}(t)$ alrededor de $D_{av} \pm 2\sigma$ en I_{obs} . Esta banda representa una variación del 7.36% alrededor del valor promedio de $\hat{D}(t)$ en I_{obs} . (b, c, d) Banda en la que $\hat{D}(t)$ varía $\pm 10\%$ de D_{av} en I_{obs} para granos de maíz con datos simulados (b); maíz con datos experimentales (c); granos de amaranto con datos experimentales (d).

Primeramente mostramos, en la figura 3.6, las limitaciones de utilizar un modelo de D constante, obtenido por regresión, y una solución en series truncada. En esta figura se muestran los perfiles

de error cuando se utilizan 1, 2 y 3 términos de la serie. También se muestra el perfil del error relativo cuando se utiliza dicho valor de D constante en la solución numérica de la ecuación de difusión.

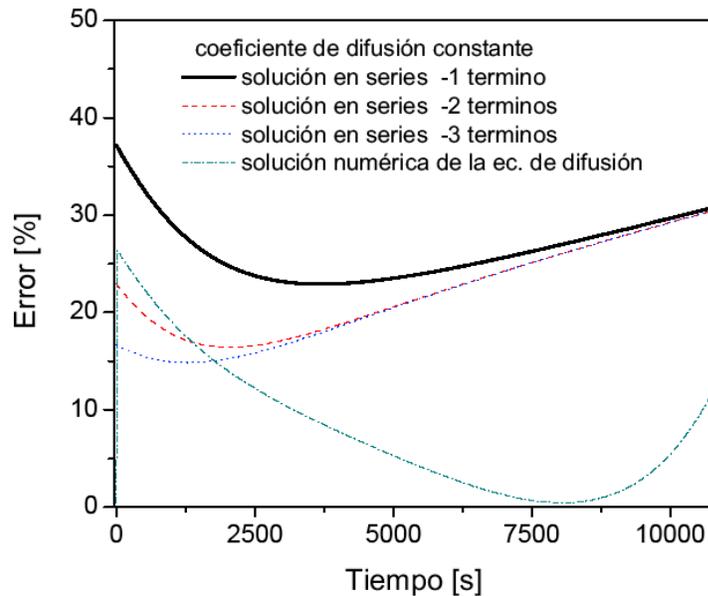


Figura 3.6 Comparación de diferentes soluciones de la ecuación de difusión con un coeficiente difusivo constante, determinado por regresión, con los datos experimentales para el secado de maíz.

El intervalo de tiempo en el que se toman los valores de D generados por el estimador se determina a partir de corridas del mismo partiendo de diferentes condiciones iniciales y tomando en cuenta el tiempo a partir del cual las estimaciones se vuelven independientes de dichas condiciones. Esto se muestra en la figura 3.7. En la figura 3.8 se muestran los perfiles de concentración obtenidos al resolver la ecuación de difusión numéricamente con el modelo exponencial ajustado a los resultados del observador así como con el modelo exponencial optimizado en la ecuación de difusión. En esta gráfica se puede apreciar que el modelo optimizado lleva a una mejor aproximación del perfil de concentraciones experimental. Esto también se puede apreciar en la figura 3.9 en la que se muestra el error relativo en el cálculo de la concentración obtenido al resolver la ecuación de difusión numéricamente con el modelo exponencial ajustado a los resultados del observador así como con el modelo exponencial optimizado en la ecuación de difusión. De esta figura y de la figura 3.6 se puede notar que el

modelo con D independiente de la concentración produce un error mucho mayor en los primeros 3750 s.

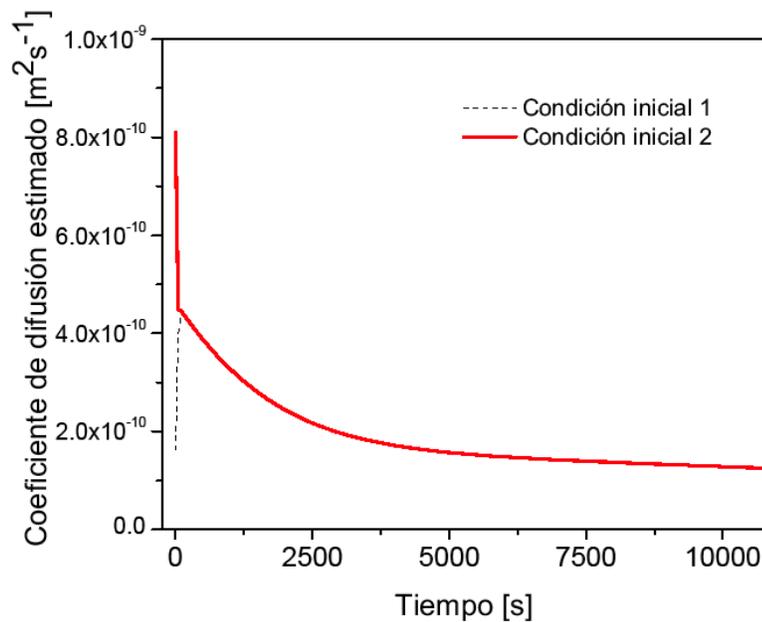


Figura 3.7 Perfiles de el coeficiente de difusión generados por el estimador partiendo de diferentes condiciones iniciales.

En la figura 3.10 se muestra la variación del coeficiente de difusión con el tiempo dada por el modelo de ley de potencias ajustado a los valores estimados por el observador, el modelo de ley de potencias optimizado, un modelo exponencial reportado en la literatura (Zahed y Epstein, 1992) y el valor constante obtenido por regresión. El modelo reportado en la literatura sólo es una referencia ya que no necesariamente se obtuvo con granos de las mismas características de los utilizados en este trabajo. Los perfiles de concentración promedio obtenidos a partir de la solución numérica de la ecuación de difusión con el modelo de ley de potencias se comparan con el perfil experimental en las figuras 3.11 y 3.12. Como se puede apreciar en las figuras 3.8, 3.9, 3.11 y 3.12 el modelo de ley de potencias no optimizado lleva a mejores predicciones que el modelo exponencial no optimizado y ambos modelos optimizados llevan a resultados similares.

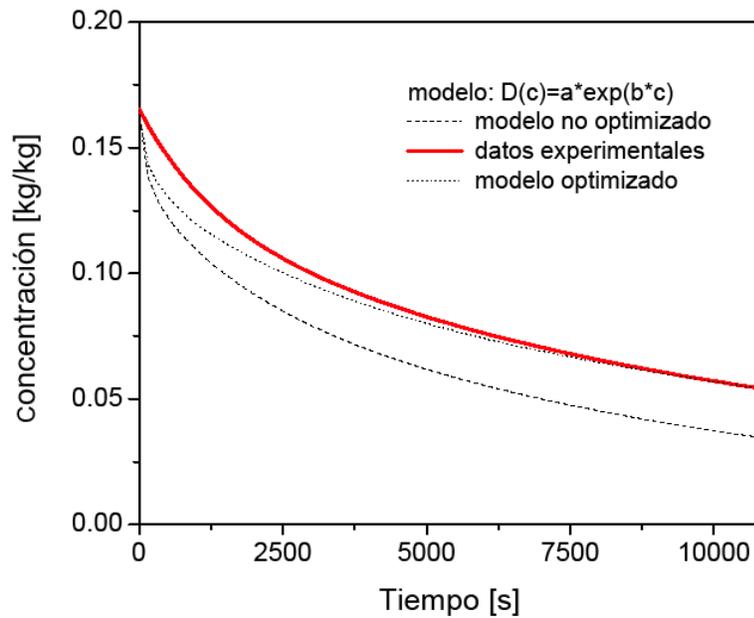


Figura 3.8 En esta gráfica se muestran los perfiles de concentración obtenidos al resolver la ecuación de difusión numéricamente con a) el modelo exponencial ajustado a los resultados del observador y b) el modelo exponencial optimizado en la ecuación de difusión así como el perfil de concentraciones alimentado al observador.

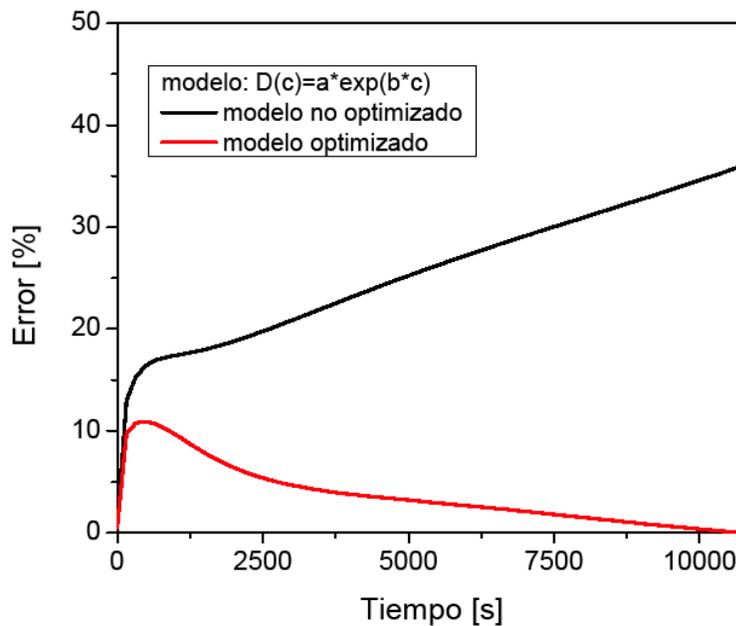


Figura 3.9 En esta gráfica se muestra el error en el cálculo de la concentración obtenido al resolver la ecuación de difusión numéricamente con a) el modelo exponencial ajustado a los resultados del observador y b) el modelo exponencial optimizado en la ecuación de difusión.

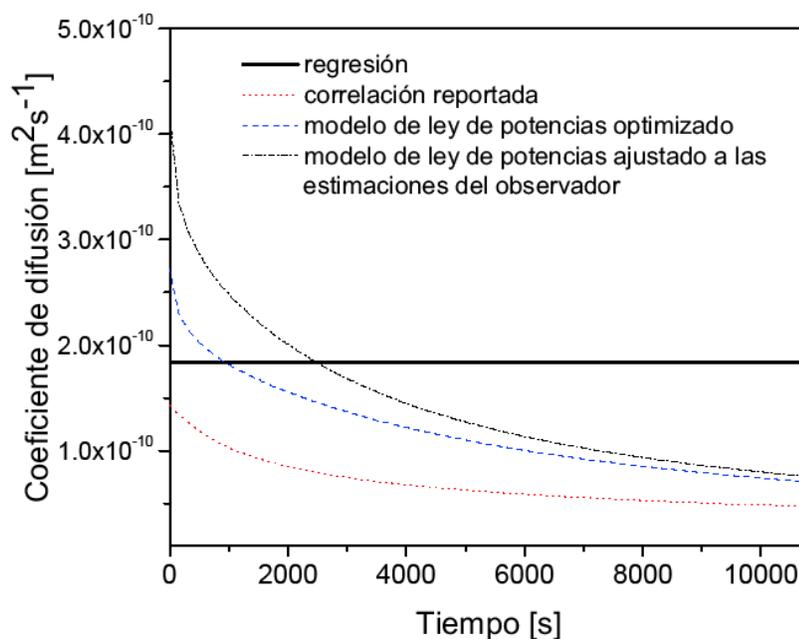


Figura 3.10 En esta gráfica se muestra la variación del coeficiente de difusión con el tiempo dada por a) modelo de ley de potencias ajustado a los valores estimados por el observador, b) modelo de ley de potencias optimizado, c) un modelo exponencial reportado en la literatura y d) el valor constante obtenido por regresión.

3.9 Análisis de propagación de ruido

En esta sección mostramos el efecto que tiene la presencia de ruido en las mediciones experimentales en el desempeño del observador. El análisis que presentamos es para el caso de secado de granos de maíz. Para esto consideraremos dos posibles maneras de simular una señal ruidosa. En una consideramos una variación sinusoidal alrededor del perfil de concentraciones experimental adimensional sin ruido (en el caso que se muestra la amplitud es 0.01 ($\pm 1\%$ del valor de la concentración experimental) y la frecuencia es $0.1s^{-1}$). En la segunda consideraremos una señal con ruido aleatorio alrededor del perfil de concentraciones experimental adimensional (en el caso que se muestra su varianza es 0.01).

Tabla 3.5 Comparación entre valores de \bar{D}

Error absoluto en la medición	\bar{D} [m^2s^{-1}]	Error relativo en el cálculo de \bar{D}	Error absoluto en el cálculo de \bar{D}
0%	1.616×10^{-10}	0%	0%
$\pm 1\%$	1.779×10^{-10}	10%	16.3%

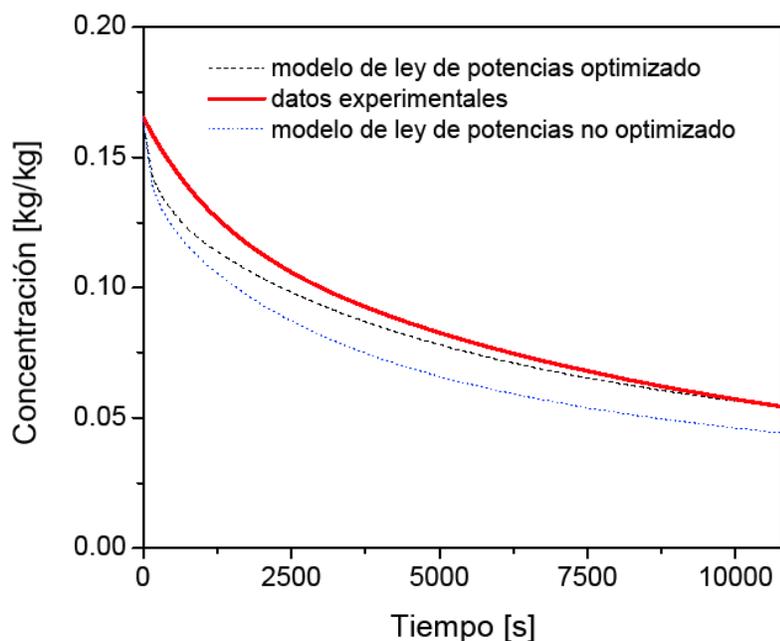


Figura 3.11 En esta gráfica se muestran los perfiles de concentración obtenidos al resolver la ecuación de difusión numéricamente con a) el modelo de ley de potencias ajustado a los resultados del observador y b) el modelo de ley de potencias optimizado en la ecuación de difusión así como el perfil de concentraciones alimentado al observador.

En la figura 3.13 se muestra el perfil de concentraciones con ruido sinusoidal alimentado al observador. El nivel de ruido es $\pm 1\%$ del valor experimental. Los resultados de una corrida del observador en lo que corresponde a la estimación del coeficiente de difusión se presentan en la figura 3.14. En la gráfica se muestran los valores promedio del coeficiente de difusión en el intervalo de observación obtenidos cuando la señal alimentada no tiene ruido y cuando se introduce ruido. Los valores promedio de los valores de D en el intervalo de observación sin ruido en la medición y en presencia de ruido sinusoidal en la medición se reportan en la Tabla 3.5. El error relativo en la medición varía de 1% al inicio del proceso de secado hasta 100% cuando la concentración (adimensional) es 0.01. Un error absoluto de 1.0% en la medición produce un error relativo de 10% y un error absoluto de 16.3% en el cálculo de la difusividad media.

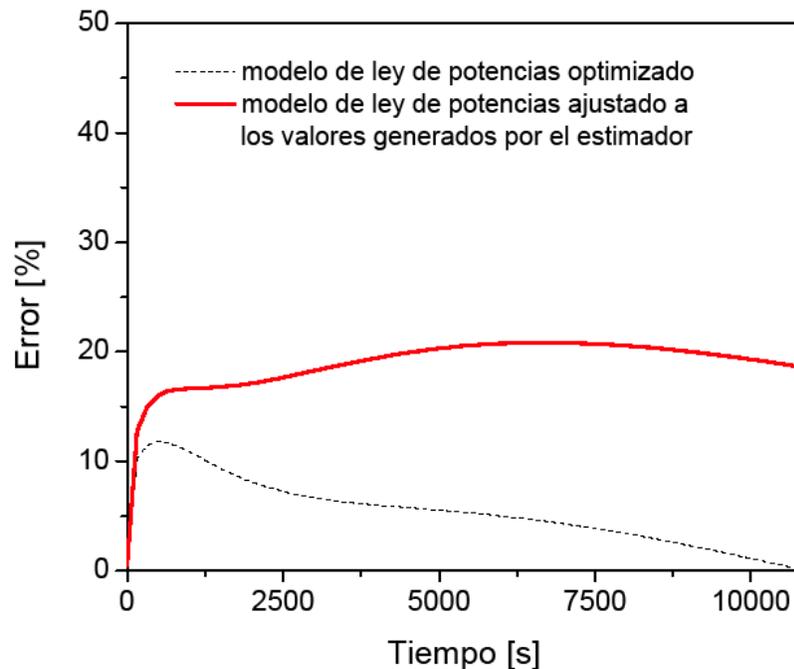


Figura 3.12 En esta gráfica se muestra el error en el cálculo de la concentración obtenido al resolver la ecuación de difusión numéricamente con a) el modelo de ley de potencias ajustado a los resultados del observador y b) el modelo de ley de potencias optimizado en la ecuación de difusión.

En la figura 3.15 se muestra el perfil de concentraciones experimental sin ruido y el perfil de concentraciones con ruido aleatorio alimentado al observador cuya media es el valor experimental sin ruido y la varianza es 0.01. En la figura 3.16 se muestra el efecto del ruido aleatorio ($s^2=0.01$) en la estimación del coeficiente de difusión (línea sólida), también se muestra el perfil estimado por el observador cuando la señal alimentada no tiene ruido así como el valor obtenido por regresión.

En la figura 3.16 se puede apreciar el desempeño del observador en presencia de ruido aleatorio ($s^2=0.01$) en la variable medida (concentración) en la estimación del coeficiente de difusión (línea sólida). También se muestran los valores promedio del coeficiente de difusión en el intervalo de observación obtenidos cuando la señal alimentada no tiene ruido y cuando se introduce ruido (indistinguibles) así como el valor obtenido por regresión. La semejanza entre los valores promedio del coeficiente de difusión en la ausencia de ruido así como en la presencia de este nos da una idea de la tolerancia al ruido del observador utilizado.

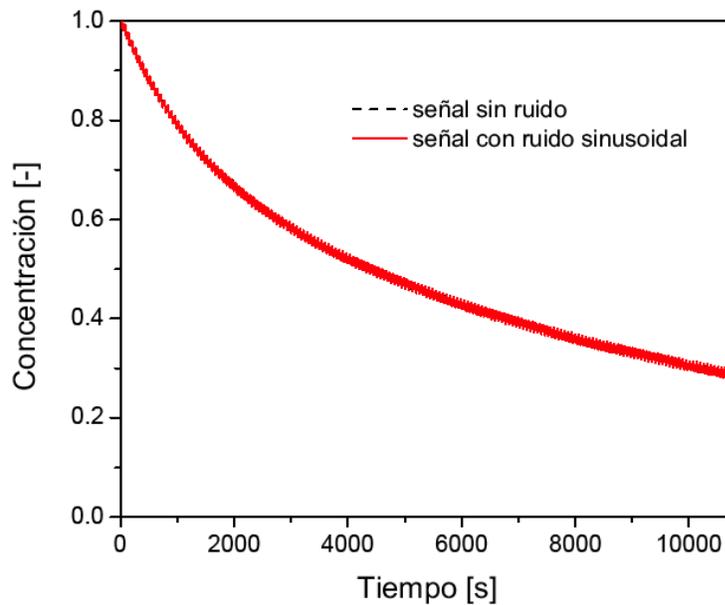


Figura 3.13 Perfil de concentraciones experimental sin ruido y perfil de concentraciones con ruido sinusoidal alimentado al observador. La amplitud es 0.01 ($\pm 1\%$ del valor de la concentración experimental) y la frecuencia es 0.1s^{-1} .

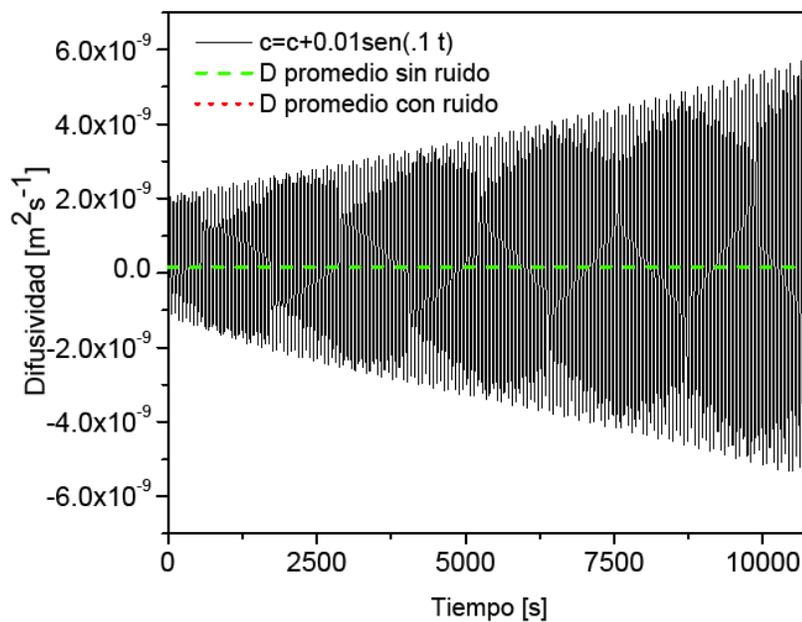


Figura 3.14 En esta gráfica se muestra el efecto del ruido sinusoidal cuya amplitud es 0.01 ($\pm 1\%$ del valor de la concentración experimental) y cuya frecuencia es 0.1s^{-1} en la estimación del coeficiente de difusión (línea sólida). En la gráfica se muestran los valores promedio del coeficiente de difusión en el intervalo de observación obtenidos cuando la señal alimentada no tiene ruido y cuando se introduce ruido (indistinguibles).

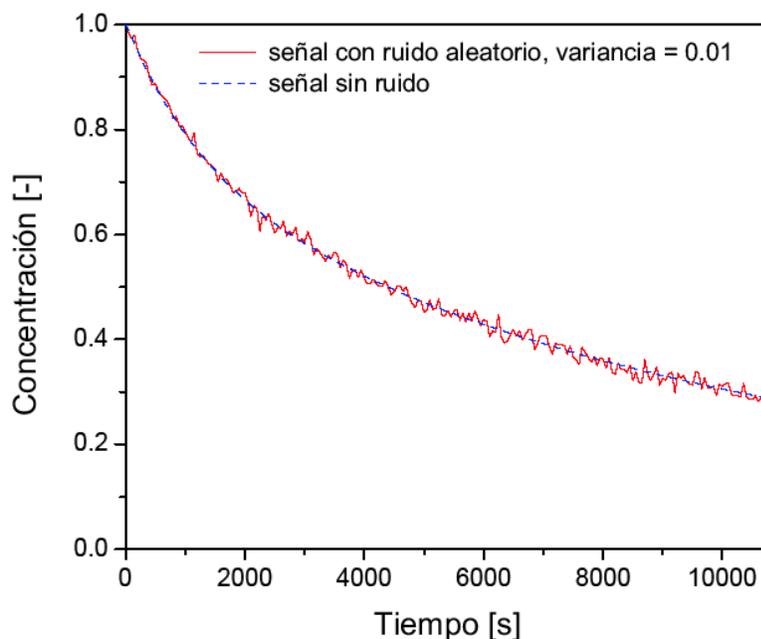


Figura 3.15 Perfil de concentraciones experimental sin ruido y perfil de concentraciones con ruido aleatorio alimentado al observador. La media es el valor experimental sin ruido y la varianza es 0.01.

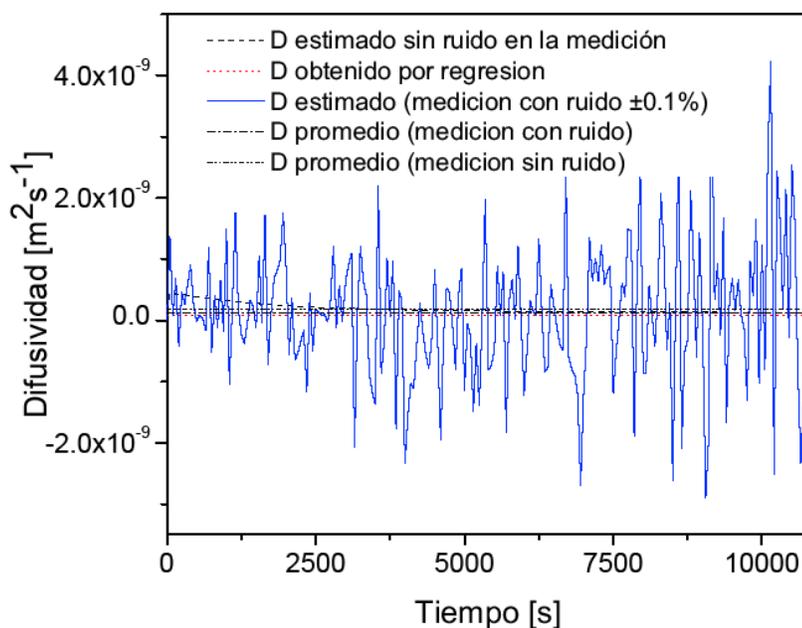


Figura 3.16 En esta gráfica se muestra el efecto del ruido aleatorio ($s^2=0.01$) en la estimación del coeficiente de difusión (línea sólida). También se muestran los valores promedio del coeficiente de difusión en el intervalo de observación obtenidos cuando la señal alimentada no tiene ruido y cuando se introduce ruido así como el valor obtenido por regresión.

3.10 Conclusiones

En este capítulo, en el contexto de estimación de coeficientes de difusión, se aborda el problema de establecer la consistencia entre los datos y el modelo en el sentido de que los parámetros del modelo son realmente constantes y no variantes en tiempo y de estimar con unicidad y robustez (esto es, con tolerancia a los errores en las mediciones) los parámetros de un modelo no lineal candidato. La técnica propuesta consiste de dos etapas, una etapa de análisis en la que se verifica que se satisfaga una condición necesaria de observabilidad del parámetro, y una etapa de síntesis en la que se aborda la resolubilidad, de manera robusta, del problema y en la que se obtienen los parámetros posiblemente variantes en tiempo. Un resultado negativo en lo concerniente a la posibilidad de estimación (observabilidad del sistema) significa que se ha identificado una limitación inherente (esto es, independiente de la técnica de estimación) y esta información debería ser útil para el rediseño de la estrategia experimental o la revisión del modelo. La técnica propuesta, a diferencia del regresor no lineal, contiene un término corrector impulsado por el desacuerdo entre los datos y las predicciones. El observador geométrico tiene buenas características de robustez como se desprende de las gráficas que muestran el desempeño del estimador comenzando de diferentes condiciones iniciales. La técnica de estimación geométrica no lineal robusta garantiza la unicidad de los parámetros estimados mediante un algoritmo de estimación convergente y proporciona un procedimiento de construcción sistemático.

La condición de estimabilidad no depende de la complejidad de la solución. La solución utilizada aquí (una solución en series de Fourier de la que se toma únicamente el primer término) conserva las características esenciales del proceso difusivo y es la misma solución generalmente empleada cuando se utiliza un método de regresión para la estimación de coeficientes de difusión (Chen, 2006).

Se escogieron dos casos simulados para, a partir del análisis de los resultados de los mismos, establecer un criterio que permita decidir entre la constancia del coeficiente de difusión y la dependencia de los estados. Entonces, la técnica de diseño del observador se aplicó para caracterizar la relación difusión-concentración en dos semillas: maíz y amaranto, partiendo de datos experimentales de la cinética de secado bajo condiciones isotérmicas. El estudio aquí presentado permite concluir que en estos dos casos el coeficiente de difusión es una función de la

concentración coincidiendo con lo reportado para los coeficientes de difusión de estas dos semillas (Zahed y Epstein, 1992; Martínez et al., 2005a). El enfoque presentado permite determinar directamente la forma funcional de la dependencia del coeficiente de difusión del contenido de humedad bajo la suposición de un modelo exponencial decreciente o de un modelo de ley de potencias en el caso del proceso de secado. En una final de refinación del modelo se lleva a cabo un proceso de optimización de los parámetros del modelo en la ecuación de difusión. Finalmente y, aunque se trabaja con mediciones filtradas, se hace un análisis de propagación de ruido en las mediciones para confirmar la robustez del método encontrándose que éste tiene buena tolerancia al ruido en las mediciones.

CAPÍTULO 4

DISCRIMINACIÓN DE MODELOS DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN APARENTE Y DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN FUNCIONAL DIFUSIÓN-CONCENTRACIÓN EN EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

Resumen

En este capítulo se presenta un criterio basado en el coeficiente de variación para determinar si el coeficiente de difusión de humedad en procesos de extracción sólido-líquido es dependiente o independiente de la concentración. Esto se hace a partir de una solución en series de Fourier truncada al primer término (modelo del proceso de extracción). El error asociado a esta solución en el intervalo de tiempo en el que se dispone de datos experimentales es mayor que en el caso de secado. La metodología propuesta se aplica a casos reportados en la literatura, se obtiene la relación funcional entre el coeficiente de difusión y la concentración, esta se prueba con una solución rigurosa de la ecuación de difusión y posteriormente se utiliza como condición inicial en un procedimiento de optimización de parámetros del modelo del coeficiente de difusión en la ecuación de difusión.

4.1 Introducción

Consideraremos un experimento en el que las semillas se preparan y el aceite se extrae de manera tal que el proceso de extracción se pueda modelar como un proceso de difusión fickiana unidimensional e isotérmica y en el que el coeficiente de difusión, al que denominaremos coeficiente de difusión aparente, involucra los fenómenos asociados a las etapas 1 a 3 mencionadas en la introducción.

Para el caso de una placa plana la ecuación de difusión toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} D(c) \frac{\partial c}{\partial z}, \quad 0 < z < l, \quad t > 0, \quad c_e \leq c \leq c_0 \quad (4.1a)$$

Con las siguientes condiciones iniciales y de frontera:

$$z = 0: \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad t > 0 \quad (4.1b)$$

$$z = l: \quad c(l, t) = c_e \quad t > 0 \quad (4.1c)$$

$$t = 0 \quad c(z, 0) = c_0(z) \quad 0 < z < l \quad (4.1d)$$

y la siguiente ecuación que promedia las concentraciones locales sobre el volumen:

$$\bar{c}(t) = \frac{1}{l} \int_0^l c(z, t) dz \quad (4.1e)$$

$c(z, t)$ es la concentración local, $\bar{c}(t)$ es la concentración promediada sobre el volumen. c_0 es la concentración inicial, c_e es la concentración en la superficie, en equilibrio con la concentración externa, l es la mitad del espesor de la película y D es el coeficiente de difusión (posiblemente dependiente de la concentración) de la sustancia difundándose a través de la partícula.

4.2 Planteamiento del problema

Dadas la ecuación (4.1) y un conjunto de mediciones del contenido de aceite promedio en un proceso de extracción durante el proceso asumido difusivo así como estimaciones de su derivada temporal en el periodo de tiempo experimental I_{exp} , nuestro problema consiste en determinar: (i) sí la dependencia del coeficiente de difusión aparente con respecto a la concentración se puede determinar de manera unívoca independientemente de cualquier suposición a priori sobre la dependencia del coeficiente de difusión sobre la concentración de aceite, (ii) para que subintervalo de tiempo I_{obs} del intervalo I_{exp} (equivalente a un subintervalo de concentración promedio) se puede hacer dicha determinación, y (iii) la dependencia del coeficiente de difusión aparente sobre la concentración.

4.3 Modelo de estimación para el proceso de extracción

La solución de la ecuación de difusión para una placa semi infinita (ecuaciones 4.1a a 4.1d) en términos de la cantidad de aceite por unidad de masa de sólido, q [g/g], está dada por (Álvarez et al., 2001; Fan et al., 1948; Krasuk et al., 1967):

$$\frac{q_t}{q_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[-\frac{(2i+1)^2 \pi^2 D t}{(2l)^2}\right] \quad (4.2)$$

q_t denota la cantidad de aceite por unidad de masa de sólido al tiempo t y q_0 representa el contenido inicial de aceite de la semilla. D es el coeficiente de difusión aparente. Expresaremos la ecuación 4.2 en la siguiente forma:

$$c(t) = v \sum_{i=0}^{\infty} \varphi_i c_i \quad (4.3)$$

donde c denota q_t/q_0 , la fracción de aceite retenida por el sólido al tiempo t , v es $8/\pi^2$, φ_i y c_i se definen como:

$$\varphi_1 = \frac{1}{(2i+1)^2},$$

$$c_i = e^{-\gamma_i t}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

con γ_i dada por:

$$\gamma_i = \frac{(2i+1)^2 \pi^2 D}{(2l)^2} \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

Sí $y(t)$ denota las mediciones experimentales de la fracción de aceite retenida por el sólido al tiempo t , la relación entre los coeficientes c_i y las concentraciones medidas experimentalmente está dada por:

$$y(t) = v \sum_{i=0}^{\infty} \varphi_i c_i \quad (4.4)$$

La solución en series (ecuaciones 4.3 y 4.4) converge rápidamente y excepto para valores muy pequeños de t basta tomar únicamente el primer término de la serie (Fan et al., 1948; Aguilera y Stanley, 1999). Si hacemos esto el modelo de estimación para el proceso de extracción se reduce a la siguiente expresión (un análisis sobre la validez de la aplicación de esta aproximación a procesos de extracción se puede ver en Ruíz Martínez et al., 2009):

$$y(t) = v c_0 \quad (4.5)$$

Para evitar trabajar con números muy pequeños que podrían llevar a la pérdida de cifras significativas (los valores esperados de D están en el rango de 10^{-8} a $10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) en esta sección plantearemos el problema de estimación en términos de un parámetro δ que definiremos como

$$\delta = \frac{D \pi^2}{(2l)^2} \quad (4.6)$$

Entonces

$$c_0 = e^{-\delta t} \quad (4.7)$$

El problema de estimar D es equivalente al problema de estimar δ .

4.4 Observabilidad del coeficiente de difusión aparente

En la sección (2.2) mostramos que el coeficiente de difusión aparente, D , o de manera equivalente δ , se puede determinar a partir de datos experimentales de la fracción de aceite retenida contra el tiempo tomando como modelo del proceso de extracción la ecuación (4.5). Esto es, es posible estimar δ a partir de las mediciones y y sus derivadas sucesivas. Esto significa que se satisface la propiedad de observabilidad a lo largo del proceso de extracción.

Esto es, el sistema es en principio observable en el intervalo de tiempo en el cual q_t es diferente de cero. Sin embargo, la matriz O podría volverse numéricamente singular o mal condicionada si q_t se vuelve muy pequeño (lo que puede ocurrir a tiempos suficientemente grandes).

4.5 Diseño del estimador

El conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias que nos permiten estimar δ a partir de un conjunto de datos dinámicos del contenido promedio de aceite en las almendras (y) es:

$$\dot{y} = -\delta y \quad (4.8a)$$

$$\dot{\delta} = 0 \quad (4.8b)$$

La última ecuación representa la suposición de que δ es una constante (Gelb, 1974). La estructura del observador de Luenberger es:

$$\frac{d\hat{y}}{dt} = -\hat{\delta}\hat{y} + \omega_1(y - \hat{y}) \quad (4.9a)$$

$$\frac{d\hat{\delta}}{dt} = \omega_2(y - \hat{y}) \quad (4.9b)$$

donde \hat{y} denota la fracción de aceite estimada y $\hat{\delta}$ el valor estimado de δ . En notación matricial podemos representar el sistema de ecuaciones (4.14) como:

$$\dot{\hat{X}} = F(X) + \Omega(X)[y - \hat{y}] \quad (4.10)$$

con

$$F(X) = \begin{bmatrix} f_1(X, t) \\ f_2(X, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\delta y \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

y

$$\Omega = [\omega_1 \ \omega_2]^T \quad (4.12)$$

Si consideramos una aproximación tangente linealizada de la dinámica del error $(X - \hat{X})$ alrededor del punto error igual a cero (Bastin y Dochain, 1990), los eigenvalores λ_i de la matriz

$$\Psi = A - \Omega L \quad (4.13)$$

determinan las características de convergencia de la dinámica del error de estimación. Si se asignan valores negativos a λ_1 y λ_2 la dinámica del error de observación $(X - \hat{X})$ convergerá exponencialmente a cero. La matriz Ψ está dada por:

$$\Psi = \begin{bmatrix} -\delta - \omega_1 & -c \\ -\omega_2 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

y sus eigenvalores son:

$$\lambda_1 = -0.5 \left(\delta + \omega_1 - \sqrt{\delta^2 + 2\omega_1\delta + \omega_1^2 + 4c\omega_2} \right) \quad (4.15)$$

$$\lambda_2 = -0.5 \left(\delta + \omega_1 + \sqrt{\delta^2 + 2\omega_1\delta + \omega_1^2 + 4c\omega_2} \right) \quad (4.16)$$

Resolviendo para ω_1 y ω_2 en términos de λ_1 y λ_2 tenemos:

$$\omega_1 = -\lambda_1 - \lambda_2 - \delta \quad (4.17)$$

$$\omega_2 = \frac{-\lambda_1\lambda_2}{c} \quad (4.18)$$

Hasta aquí la conclusión es que el parámetro δ se puede estimar a partir de un conjunto de datos experimentales como los considerados aquí asignando valores negativos a los valores propios de la matriz Ψ .

4.6 Intervalo de observación

El intervalo de tiempo en el cual el sistema es observable, I_{obs} , se obtiene después de descartar el tiempo de aprendizaje requerido por el observador. Como criterio para determinar el punto inicial de I_{obs} proponemos llevar a cabo simulaciones partiendo de diferentes condiciones iniciales y considerar aquellos valores de D a partir de los cuales las curvas de este parámetro, partiendo de diferentes condiciones iniciales, se vuelven idénticas. De esta manera descartamos la dependencia de las condiciones iniciales. Este criterio es similar al aplicado en el método de régimen regular

aplicado en procesos de secado (Schroeber, 1976; Luyben et al., 1980). Dicho método requiere que se lleven a cabo diferentes experimentos partiendo de diferentes contenidos de humedad iniciales para encontrar el contenido de humedad a partir del cual las diferentes curvas de secado se vuelven independientes del contenido de humedad inicial. Para aplicar el criterio aquí propuesto hay que llevar a cabo al menos dos simulaciones partiendo de diferentes condiciones iniciales para D para encontrar el tiempo a partir del cual las curvas de D obtenidas comenzando de diferentes condiciones iniciales se vuelven idénticas.

4.7 Aplicación a procesos de extracción sólido-líquido

Aplicaremos la metodología propuesta a dos casos de extracción de aceite reportados en la literatura. En el primero de ellos se extrae aceite de semillas de zapote mamey mediante hexano (Álvarez et al., 2001). El segundo corresponde a la extracción de aceite de semillas de tung mediante un solvente orgánico (Krasuk et al., 1967).

4.7.1 Extracción de aceite de semillas de zapote mamey

4.7.1.1 Diseño del experimento

Las almendras de zapote mamey se cortaron en rebanadas de 0.002m de espesor ($l=0.001m$). Estas se sometieron al proceso de extracción con el solvente (hexano) tal como se puede ver en Álvarez et al. (2001). Las condiciones experimentales fueron tales que el experimento se puede considerar isotérmico, el flujo de aceite-solvente unidireccional en la dirección axial y la concentración de aceite fuera de la placa igual a cero (Álvarez et al., 2001). A concentraciones bajas la relación de equilibrio se puede suponer lineal y bajo las condiciones del experimento la concentración de aceite en la interfase, pero del lado sólido, será cero al igual que la fracción de aceite retenida por el sólido ($c_e=0$). Cabe mencionar que en este ejemplo los tiempos durante los cuales se llevó a cabo el experimento son relativamente cortos y el error cometido al truncar la solución en series infinita a un solo término es relativamente grande (Ruíz Martínez et al., 2009).

4.7.1.2 Estimación de coeficientes de difusión

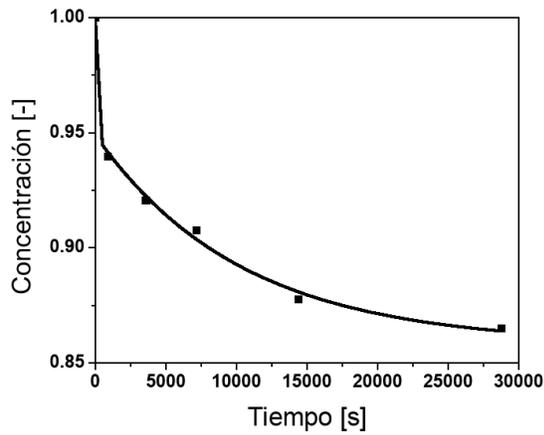
Esta sección se divide en dos partes. En la primera estimamos un coeficiente de difusión aparente constante (D_{obs}) promediando los valores generados por el observador para dicho coeficiente. Esto lo hacemos para cuatro conjuntos de datos experimentales que corresponden al proceso de

extracción de aceite de almendras de zapote mamey a cuatro niveles de temperatura: 293 K, 303 K, 313 K y 333 K. De los valores del coeficiente de difusión aparente generados por el observador descartamos aquellos correspondientes al tiempo de aprendizaje de éste. Los valores restantes los promediamos para obtener D_{obs} . Posteriormente comparamos los valores obtenidos con este procedimiento con aquellos obtenidos con el procedimiento de regresión estándar. En la segunda subsección vamos un paso más adelante determinando la forma de la dependencia funcional de los coeficientes de difusión aparentes con respecto a la concentración. Aquí es dónde la metodología basada en el observador muestra todo su potencial. Ilustramos este procedimiento para dos de los casos mencionados: extracción de aceite de almendras de zapote mamey a 303 K y a 333 K.

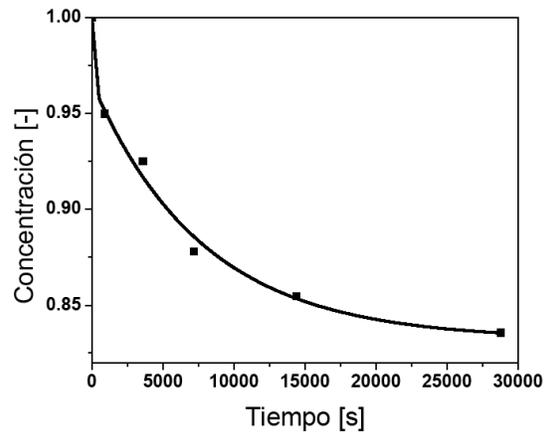
El sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que define al observador (ecuaciones 4.14) se integraron numéricamente mediante un método apropiado para ecuaciones rígidas (el método de Rosenbrock (Al'shin A. B. et al., 2006; Roche M., 1988)). Los parámetros de sintonización fueron los valores propios del sistema cuyos valores se asignaron de manera de calcular las ganancias del observador de acuerdo a las ecuaciones (4.22) y (4.23). La función $y(t)$ que aparece en el término de innovación en las ecuaciones (4.14) se obtuvo ajustando los datos experimentales de la fracción de aceite retenida en el sólido contra el tiempo que se reportan en el trabajo arriba citado mediante una función continua y suave para evitar la propagación de los errores de medición (una etapa de filtrado). Los datos experimentales se ajustaron mediante una función doble exponencial decreciente y los coeficientes de regresión R^2 fueron: 0.997 para los datos a 293 K, 0.9934 a 303 K, 0.98747 a 313 K y 0.999 a 333 K. Los datos experimentales y la curva ajustada se muestran en la figura 4.1.

4.7.1.3 Estimación de coeficientes de difusión constantes

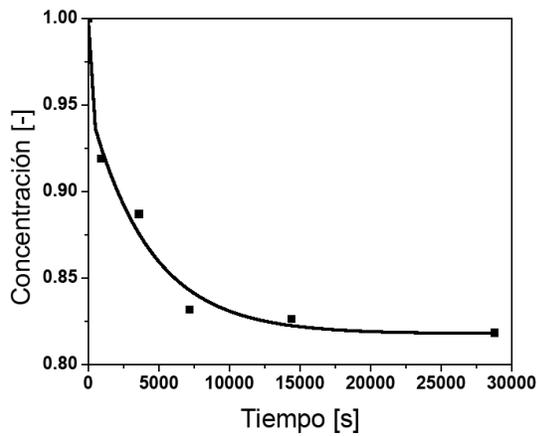
Los coeficientes de difusión aparentes se determinaron mediante el procedimiento de regresión usual a los cuatro niveles de temperatura a los que se dispone de datos experimentales. Los valores correspondientes se reportan en la Tabla 4.1.



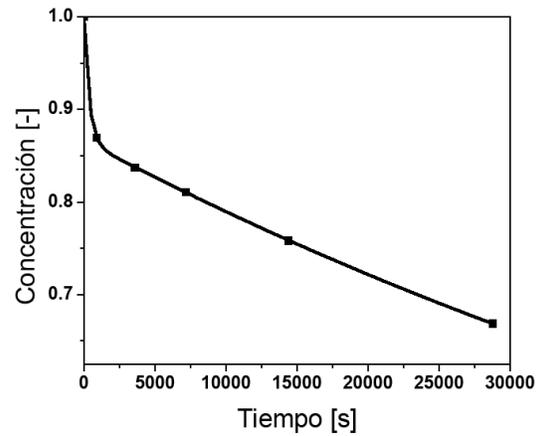
(a)



(b)



(c)

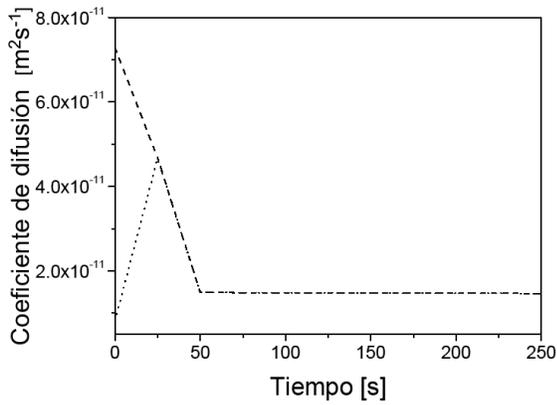


(d)

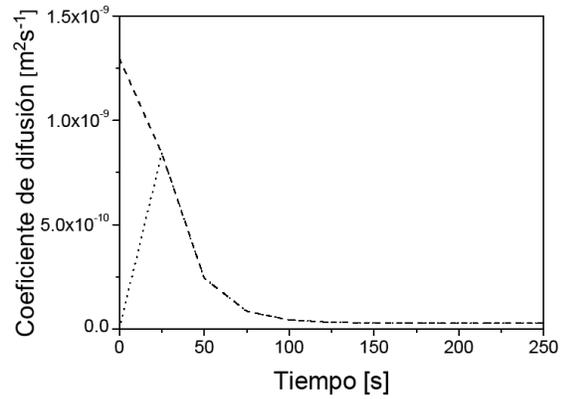
Figura 4.1. Datos de la concentración adimensional experimental (fracción de aceite retenida por el sólido) versus tiempo (puntos sólidos) y curvas ajustadas para $T=293$ K (a), $T=303$ K (b), $T=313$ K (c) y $T=333$ K (d).

Tabla 4.1. Difusividad aparente para semillas de zapote

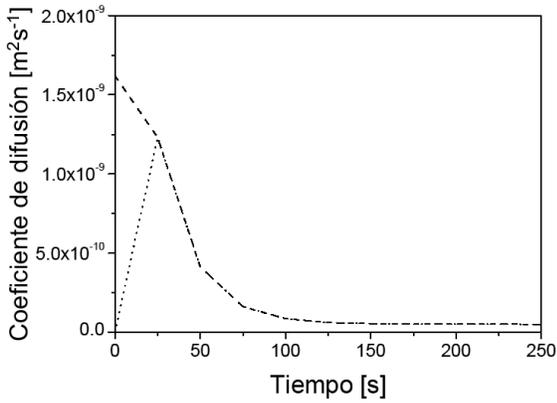
Temperatura [K]	D_{reg} [m^2/s]	D_{obs} [m^2/s]
293	6.4234×10^{-12}	5.2793×10^{-12}
303	8.7661×10^{-12}	8.3923×10^{-12}
313	8.7111×10^{-12}	8.8711×10^{-12}
333	1.8412×10^{-11}	1.8412×10^{-11}



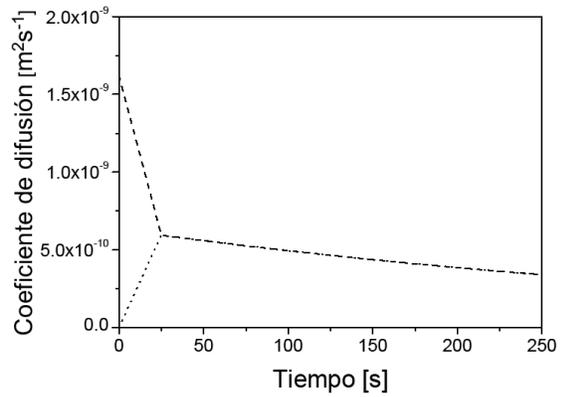
(a)



(b)



(c)



(d)

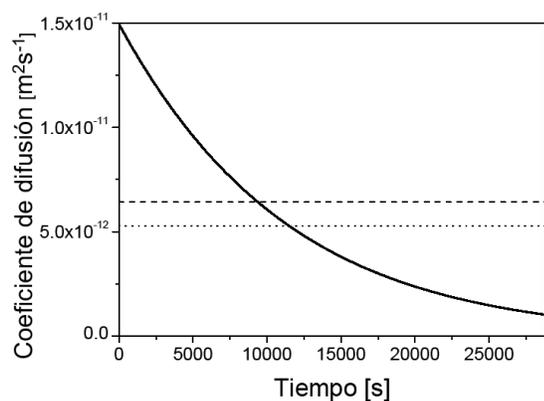
Figura 4.2. En las figuras 4.2(a-d) se puede observar el desempeño del observador en la estimación de D comenzando de dos diferentes condiciones iniciales a $T=293$ K, $T=303$ K, $T=313$ K y $T=333$ K respectivamente. En estas curvas se puede apreciar que aproximadamente después de 25 s las curvas que iniciaron en diferentes condiciones iniciales se vuelven idénticas.

Como se mencionó más arriba el método que aquí se presenta requiere que se lleven a cabo al menos dos simulaciones partiendo de diferentes valores iniciales del coeficiente de difusión para encontrar el tiempo a partir del cual las diferentes curvas del coeficiente de difusión estimado se vuelven independientes de los valores iniciales supuestos. En la figura 4.2 podemos observar la evolución del valor estimado por el observador de D para almendras de zapote mamey a cada uno de los niveles de temperatura considerados partiendo de dos diferentes condiciones iniciales. Las figuras muestran los primeros 250 s de las corridas del estimador. Las curvas que se muestran se obtuvieron con $\lambda_1 = \lambda_2 = -10$. En estas gráficas se puede apreciar que las curvas del coeficiente de

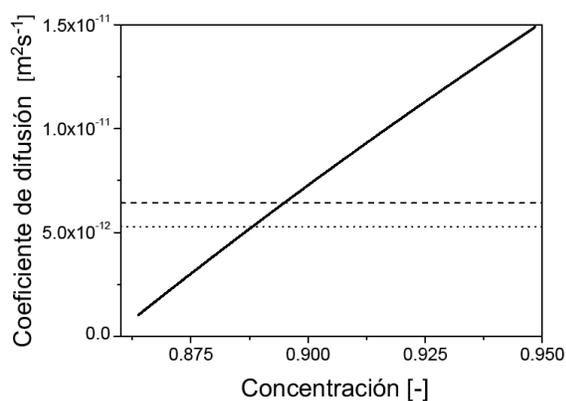
difusión se vuelven independientes de las condiciones iniciales a aproximadamente 25 s. Por lo tanto, el sistema se supone observable a partir de los 25 s, esto es I_{obs} comienza en este momento. En la figura 4.3 se muestran las curvas de D versus t en I_{obs} para tres temperaturas, 293 K, 303 K y 333 K. El valor promedio de D , D_{obs} , también se muestra en las gráficas así como D_{reg} (los valores obtenidos mediante regresión). Los valores de D_{obs} y D_{reg} se reportan en la Tabla 4.1. Se puede apreciar que los valores obtenidos mediante ambos métodos a cada temperatura son muy similares.

4.7.1.4 Determinación de la relación difusión-concentración

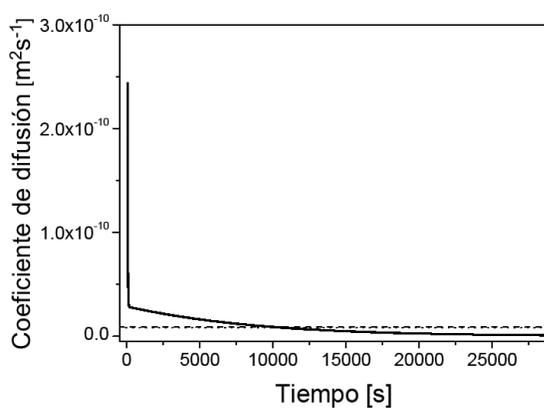
Previamente a intentar obtener una expresión que refleje la relación funcional entre D y c tenemos que resolver si las variaciones de D son significativas o no. Esto es, hay que resolver si dichas variaciones son un reflejo de la naturaleza del sistema o son simplemente producto del azar, de los errores de medición y/o de los errores de integración. Para justificar la búsqueda de un modelo del coeficiente de difusión dependiente de la concentración proponemos un criterio para decidir si el coeficiente de difusión puede ser considerado constante o no. El criterio consiste en definir un intervalo de variación de los valores de D alrededor de su media en el cual, si los valores de D caen en éste D puede ser considerada constante. Si los valores de D caen fuera de dicho intervalo el coeficiente de difusión debería ser considerado dependiente de la concentración. Proponemos definir este intervalo en términos del coeficiente de variación (CV). Con el propósito de ilustrar la metodología tomaremos los procesos de extracción de aceite a 303 K y a 333 K. Los valores de D que se tomarán en cuenta son aquellos que caen dentro del intervalo de observación definido arriba. Como se planteo más arriba (sección 3.6.2), el valor crítico de CV considerado en este trabajo es $CV=0.05$. El valor constante supuesto de D es D_{obs} . La desviación estándar, s , es la desviación estándar de los datos generados por el estimador en I_{obs} alrededor de su valor promedio D_{obs} . Los valores de los CV son 1.25 y 2.16 para los casos a 303 K y 333 K, respectivamente. Se puede apreciar que ambos valores están muy por arriba del valor límite de 0.05. Por lo tanto hay Fuertes variaciones de D fuera de la banda en la que D podría ser considerado constante. Esto es, hay un amplio rango de valores de concentración para los cuales el valor promedio de D no es representativo.



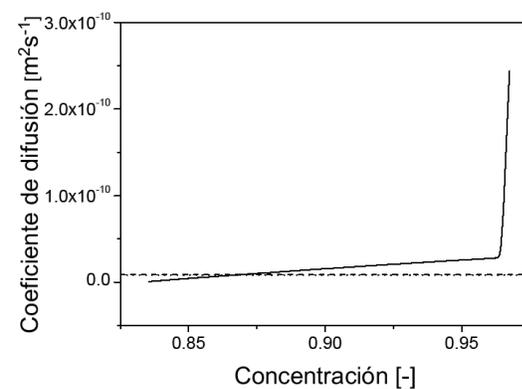
(a)



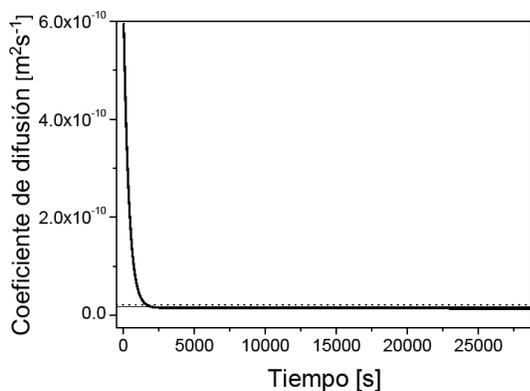
(b)



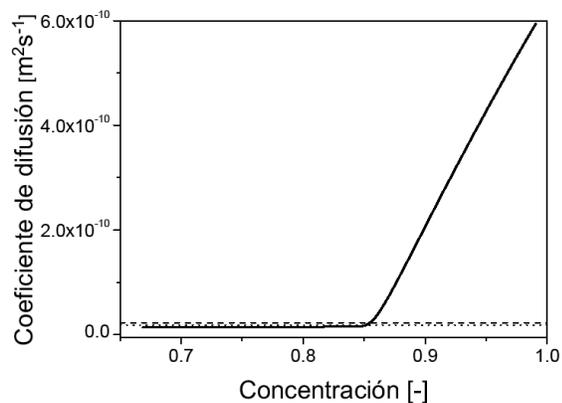
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.3. En estas figuras se muestra el coeficiente de difusión generado por el estimador (líneas solidas) en el intervalo de tiempo en el que el sistema es observable. El valor promedio, D_{obs} (línea punteada) y los valores obtenidos mediante regresión lineal, D_{reg} (línea segmentada). Las figuras (4.3a) y (4.3b) corresponden a $T=293$ K, (4.3c) y (4.3d) corresponden a $T=303$ K y las figuras (4.3e) y (4.3f) corresponden a $T=333$ K.

El observador estima un valor de D y un valor de la concentración en cada paso de integración a partir de los cuales se puede obtener una relación entre el coeficiente de difusión y la concentración. A partir de las parejas de valores D - c correspondientes a cada instante de tiempo se puede obtener un modelo de la dependencia de D sobre c vía regresión no lineal. Aquí ajustaremos un modelo de ley de potencias a las parejas de valores D - c ($D=a \cdot c^b$). Los parámetros del modelo, a y b , se reportan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetros del modelo de ley de potencias para D

Parámetros del modelo	a	b	R^2
T=303 K	7.62583×10^{-11}	17.09841	0.605
T=333 K	8.86534×10^{-10}	18.0098	0.870

Del análisis de los coeficientes de regresión reportados en la Tabla 4.2 es claro que el modelo propuesto para la relación difusión-concentración no ajusta de manera satisfactoria el conjunto de datos generados con el observador. Un modelo exponencial ($D=a \cdot \exp(b \cdot c)$) no da un mejor ajuste (ver Tabla 4.3). En estos casos una función definida por tramos (dos funciones lineales: $D=a+b \cdot c$) da lugar a una excelente concordancia entre ésta y la secuencia de valores D - c (ver Tablas 4.4 y 4.5).

Tabla 4.3. Parámetros del modelo exponencial para D

Parámetros del modelo	a	b	R^2
T=303 K	5.14626×10^{-11}	-2.3399×10^{-4}	0.157
T=333 K	1.1186×10^{-18}	20.64128	0.860

Tabla 4.4. Parámetros del modelo lineal para D a $T=303$ K

Parámetros del modelo	a	b	R^2
$0.96 < c < 1.0$	-7.25917×10^{-8}	7.53242×10^{-8}	0.98432
$0.83 < c < 0.96$	-1.82111×10^{-10}	2.19313×10^{-10}	0.9987

Tabla 4.5. Parámetros del modelo lineal para D a $T=333$ K

Parámetros del modelo	a	b	R^2
$0.84 < c < 1.0$	-3.44919×10^{-9}	4.06733×10^{-9}	0.98926
$0.60 < c < 0.84$	9.23279×10^{-12}	7.05495×10^{-12}	0.9968

Del análisis de la figura 4.1 se puede concluir la existencia de dos periodos de extracción claramente definidos, cada uno asociado a un modelo diferente del coeficiente de difusión. Esto se puede explicar por el hecho de que al momento de rebanar las almendras de zapote, aquellas células que se encuentran en la superficie de la rebanada resultan dañadas (células rotas) y, por lo tanto, el aceite en la capa superficial de la rebanada simplemente será lavado rápidamente dejando el aceite remanente en las células no dañadas para difundirse de acuerdo a la ley de Fick (Fan et al., 1948). Consecuentemente las capas superficiales están caracterizadas por coeficientes de difusión en fase líquida mientras que las capas celulares internas, con membranas celulares intactas, se caracterizan por difusividades en fase sólida (Krasuk et al., 1967).

4.7.1.5 Optimización de parámetros en la relación difusión-concentración

En una etapa final en la que recurrimos nuevamente a un método integral se refinan los parámetros del modelo ajustado a los valores D - c ($D=a \cdot c^b$). Esto se hace utilizando el modelo para D en la ecuación de difusión. La ecuación en derivadas parciales no lineal se discretiza en la variable espacial mediante la técnica de diferencias finitas (utilizamos 57 elementos finitos). Las condiciones a la frontera e iniciales están dadas por las ecuaciones 4.1b-d con $C_e=0$. El conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias se integra numéricamente mediante un método apropiado para ecuaciones rígidas (método de Rosenbrock). Mediante la integración numérica de la ecuación 4.1e se obtiene la concentración promedio a cada instante de tiempo. La función objetivo a minimizar es el valor absoluto de la diferencia entre la concentración experimental (interpolada) y la concentración promedio obtenida en cada paso de integración. El proceso de optimización se llevó a cabo con el programa Berkeley Madonna (Copyright ©1993-2001 Robert I. Macey y George F. Oster). Para el caso de las semillas de zapote la optimización se hizo hasta el tiempo final. Los resultados se muestran para la temperatura de 333 K. Los valores de los parámetros para el modelo de ley de potencias no optimizados y optimizados para el caso de extracción de aceite a $T=333$ K se dan en la Tabla 4.6. En la figura 4.4 se muestran los valores experimentales de la concentración (fracción de aceite) así como los valores de concentración obtenidos resolviendo la ecuación de difusión con el modelo de ley de potencias para la difusividad tanto con los parámetros no optimizados como optimizados. En la figura 4.5 se muestra la evolución temporal del error, en porcentaje, entre el valor calculado y el experimental

para los casos mostrados en la figura 4.4. El error porcentual se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{error relativo [\%]} = \left| \frac{\bar{c}_{calc}(t) - c_{exp}(t)}{c_{exp}(t)} \right| \times 100$$

donde $\bar{c}_{calc}(t)$ denota la fracción de aceite promedio retenida por el sólido calculada resolviendo la ecuación de difusión y $c_{exp}(t)$ denota el valor experimental de la fracción de aceite retenida por el sólido. En la Tabla 4.6 también se reporta el error porcentual promedio correspondiente a cada uno de los casos reportados en dicha Tabla. Este error promedio se calcula dividiendo el área bajo la curva de la figura 4.5 (para cada caso) entre el intervalo de tiempo correspondiente. Del análisis de las figuras 4.4, 4.5 y de los errores promedios reportados en la Tabla 4.6 se desprende que el modelo propuesto con los parámetros optimizados lleva a muy buenas predicciones de los valores de la fracción de aceite retenida mediante una solución numérica del modelo 4.1 del proceso de extracción. También se puede apreciar que la solución con los parámetros no optimizados es una solución aceptable con un error promedio menor al 4%.

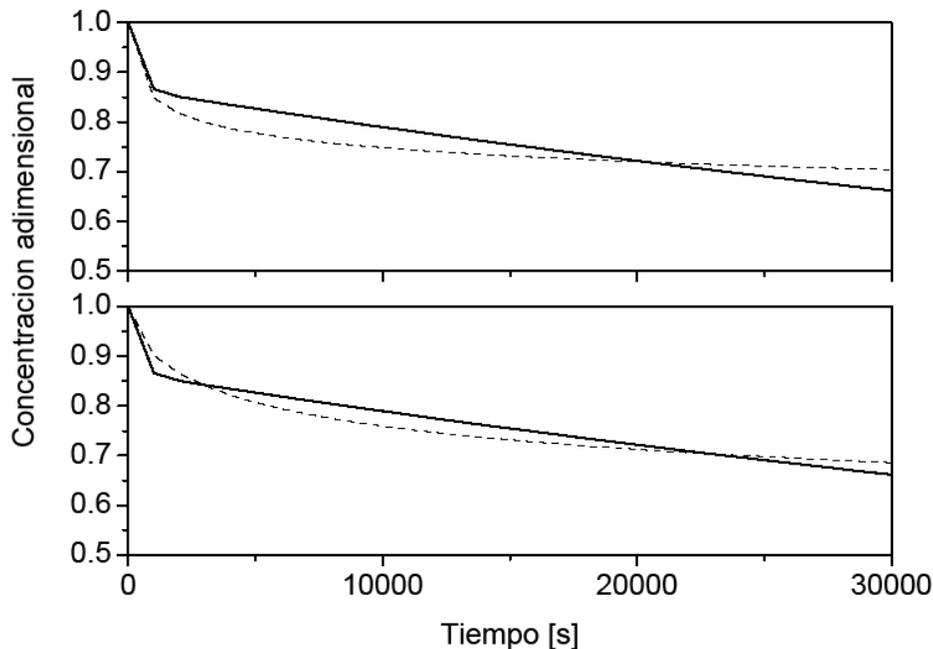


Figura 4.4. En la gráfica superior se muestra la curva que interpola los datos experimentales (línea continua) y los valores de concentración obtenidos resolviendo la ecuación de difusión mediante diferencias finitas utilizando el modelo de ley de potencias para la difusividad con los parámetros reportados en la Tabla 4.2 a $T=333$ K (línea segmentada). La gráfica inferior corresponde a la solución de la ecuación de difusión con el mismo modelo para D pero con los parámetros optimizados reportados en la Tabla 4.3.

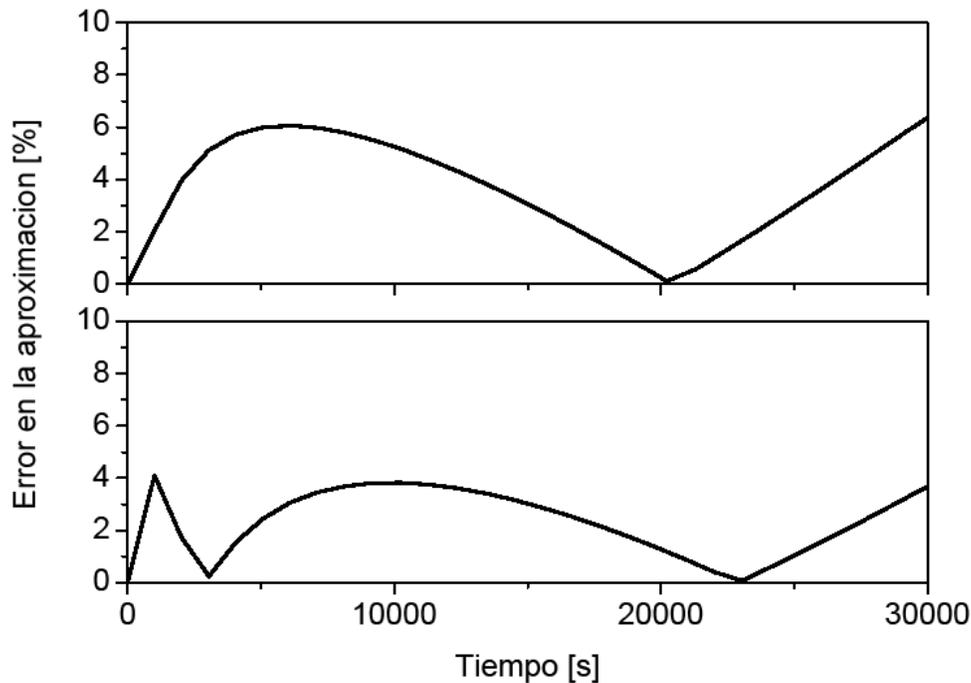


Figura 4.5. En la gráfica superior se muestra el error porcentual entre los valores de concentración experimentales (interpolados) y los valores obtenidos resolviendo la ecuación de difusión utilizando el modelo de ley de potencias para D con los parámetros no optimizados reportados en la Tabla 4.2 para $T=333$ K. La gráfica inferior corresponde al error obtenido cuando se resuelve la ecuación de difusión con el mismo modelo para D pero con los parámetros optimizados reportados en la Tabla 4.3.

Los valores de los parámetros para el modelo lineal no optimizados y optimizados para el caso de extracción de aceite a $T=333$ K en el en el rango $0.84 < c < 1.0$ se dan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.6. Parámetros optimizados para modelo de ley de potencias para D a $T=333$ K

Parámetros del modelo	a	b	Error porcentual promedio
No optimizados	7.62583×10^{-11}	17.09841	3.6145
optimizados	1.0×10^{-10}	10.5	2.304

Tabla 4.7. Parámetros optimizados en el modelo lineal para D a $T=333$ K en el rango $0.84 < c < 1.0$

Parámetros del modelo	a	b
No optimizados	-3.44919×10^{-9}	4.06733×10^{-9}
optimizados	-6.80177×10^{-9}	8.29106×10^{-9}

4.7.2 Aplicación a la extracción de aceite de semillas de tung

En esta sección aplicamos la metodología basada en el observador arriba descrita para determinar la forma funcional de la dependencia del coeficiente de difusión aparente de la concentración en el proceso de extracción de aceite de semillas de tung mediante hexano a 30°C, con humedad de 4.6%. Los datos experimentales están reportados en el trabajo de Krasuk et al. (1967). El rango en el que el sistema es observable se determina haciendo corridas con el observador partiendo de diferentes valores iniciales del coeficiente de difusión y encontrando el tiempo a partir del cual todas las soluciones convergen. A los valores difusión-concentración producidos por el observador se les ajusta un modelo por regresión no lineal. Los modelos con los que se trabajo en este trabajo se reportan en la Tabla 4.8. El modelo ajustado se prueba en la ecuación de Fick y se refina mediante un proceso de optimización en la ecuación de difusión utilizando como función a minimizar el valor absoluto de la diferencia entre los datos de concentración y la concentración estimada. Finalmente se hace un análisis de propagación de error en las mediciones considerando una señal con ruido aleatorio. En esta sección el tiempo característico, δ y D_0 estan definidos de la siguiente manera

$$\text{tiempo característico} = \left(\frac{t}{l^2}\right) \cdot D_0$$

$$\delta = \left(\frac{\pi^2}{4}\right) \cdot \left(\frac{D}{D_0}\right)$$

$$D_0 = 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Tabla 4.8 Modelos ajustados a los datos difusión-concentración

Modelo para $D(c)$ [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]	a	b
Modelo de Krasuk et al. (1967) $D=a \cdot e^{b \cdot c}$	$0.149 \cdot 10^{-12}$	3.91
exponencial $D=a \cdot e^{b \cdot c}$	$0.1939 \cdot 10^{-12}$	3.687
ley de potencias $D=a \cdot c^b$	$2.735 \cdot 10^{-12}$	1.06184
lineal $D=a+b \cdot c$	$-0.04219 \cdot 10^{-12}$	2.71573×10^{-12}

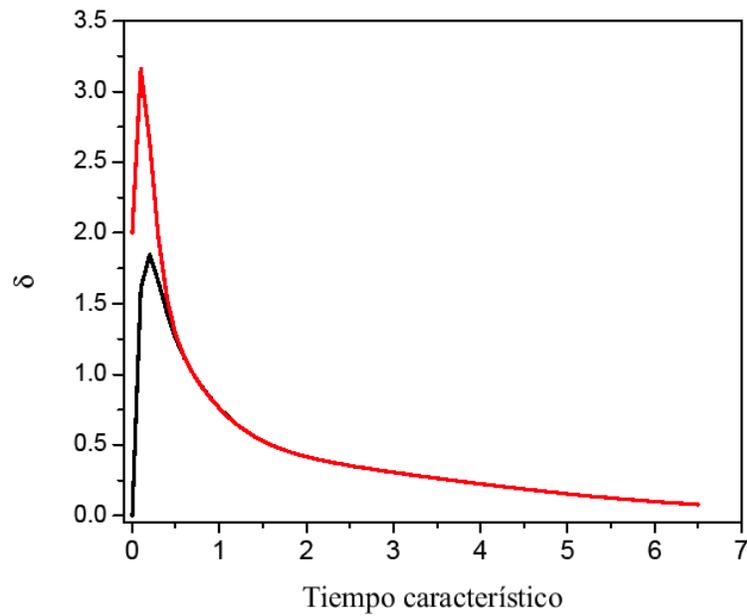


Figura 4.6. Valores de δ generados por el estimador partiendo de diferentes condiciones iniciales.

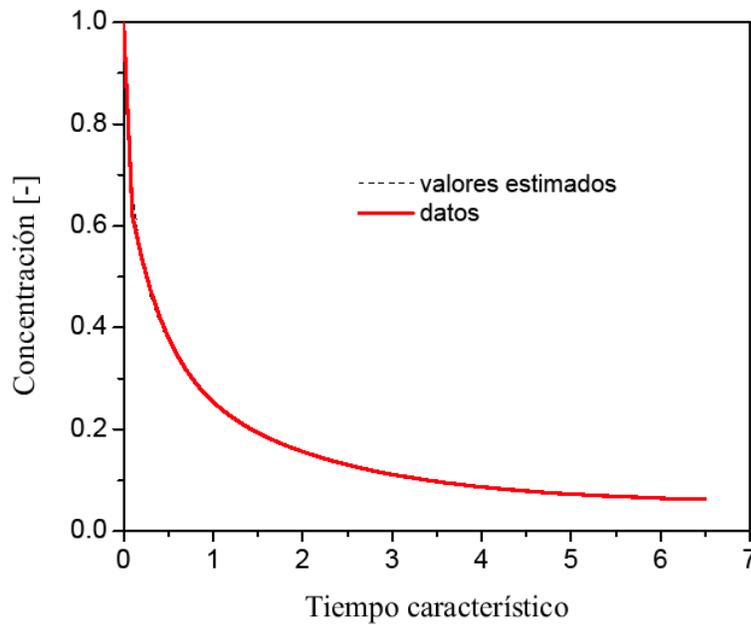


Figura 4.7. Valores de concentración alimentados al observador y perfil de concentraciones estimado por el observador partiendo de $\delta=4.5 \times 10^{-5}$.

4.7.2.1 Relación difusión concentración para semillas de tung

Para determinar el intervalo en el que el sistema es observable se corre el observador partiendo de diferentes condiciones iniciales, esto es, diferentes valores del parámetro δ . Los resultados se muestran en la figura 4.6. Las predicciones de la concentración partiendo de $\delta=4.5 \times 10^{-5}$ se muestran en la figura 4.7 junto con los datos experimentales. A partir de las parejas de valores *difusión-tiempo* y *concentración-tiempo* se obtiene la relación entre los estados *difusión-concentración*. A esta relación se le ajusta un modelo por regresión. En la Tabla 4.8 se reportan diferentes modelos ajustados a los datos así como el modelo reportado en la literatura (Krasuk et al., 1967). En la figura 4.8 se muestran de manera gráfica los modelos de Krasuk et al., (1967), lineal, exponencial y de ley de potencias reportados en la Tabla 4.8. En la figura 4.9 se presenta el perfil de concentraciones obtenido resolviendo la ecuación de difusión con el modelo exponencial para $D(c)$ reportado por Krasuk et. al. (1967) así como el perfil de concentraciones experimental. La figura 4.10 muestra las diferencias (error), en valor absoluto, entre ambas curvas (perfil experimental y perfil calculado).

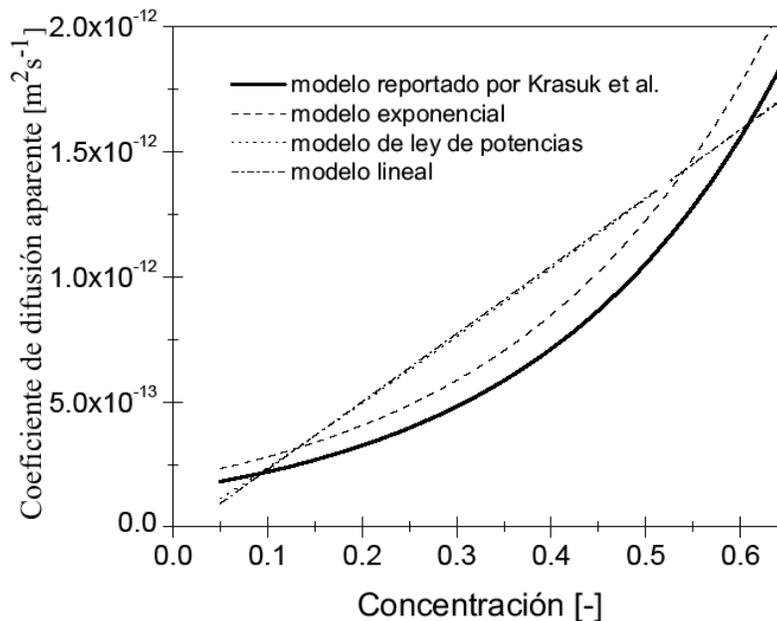


Figura 4.8. Modelo reportado por Krasuk et al. (1967) para $D(c)$ y modelos ajustados a los perfiles de $D(c)$ generados por el estimador en el intervalo de observación y reportados en la Tabla 4.8.

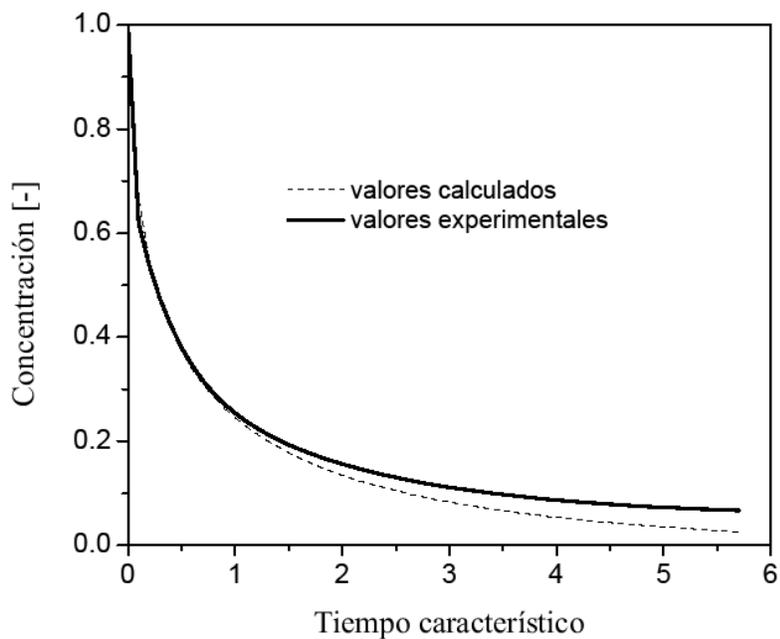


Figura 4.9. Valores experimentales de la concentración y valores calculados resolviendo la ecuación de difusión con el modelo exponencial para $D(c)$ reportado por Krasuk et al. (1967).

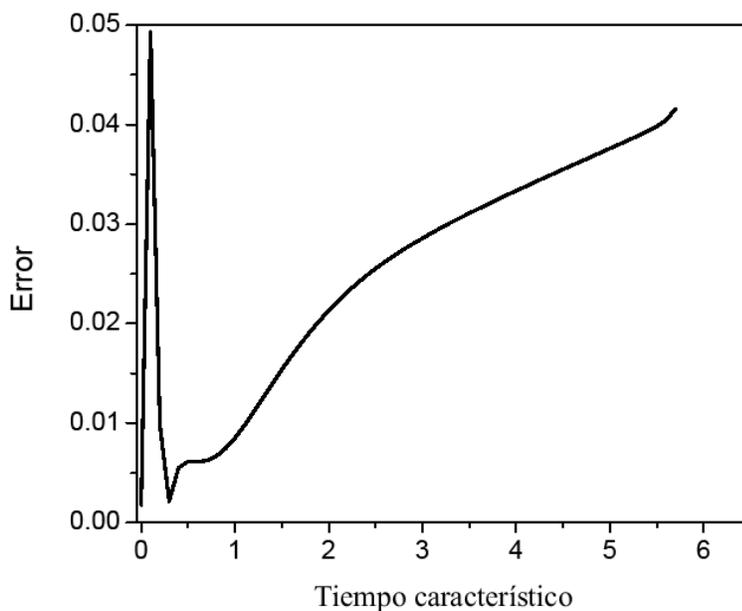


Figura 4.10. Diferencia entre los valores experimentales de la concentración y los valores calculados resolviendo la ecuación de difusión con el modelo exponencial para $D(c)$ reportado por Krasuk et al. (1967).

En la figura 4.11 se presenta el perfil de concentraciones obtenido resolviendo la ecuación de difusión con el modelo de ley de potencias así como la curva ajustada a los datos experimentales. La figura 4.12 muestra las diferencias (error), en valor absoluto, entre ambas curvas. El error promedio con el modelo de Krasuk et al. (1967) es 0.02542, en el caso del modelo de ley de potencias obtenido ajustando los valores estimados por el observador el error promedio es 0.0232. Ambos errores promedio son similares, siendo ligeramente menor el obtenido con el modelo de ley de potencias.

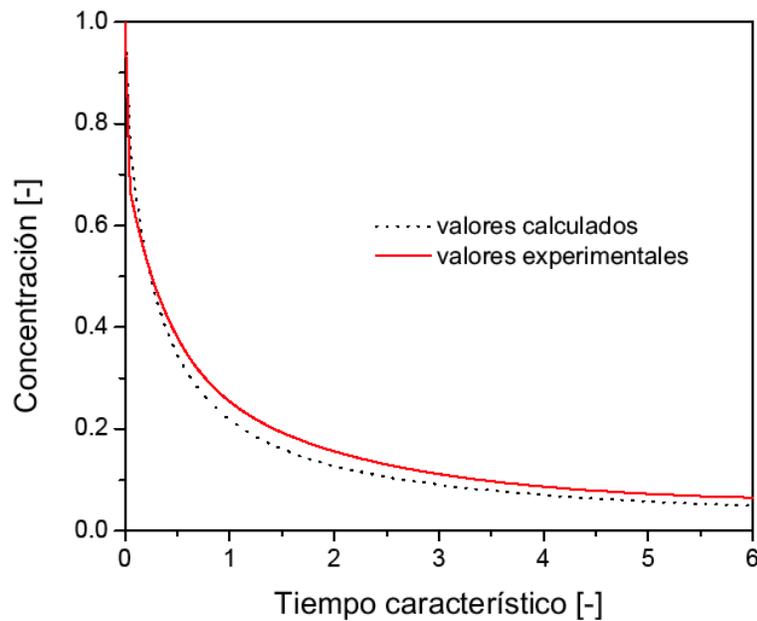


Figura 4.11. Valores experimentales de la concentración y valores calculados resolviendo la ecuación de difusión con el modelo para $D(c)$ de ley de potencias ajustado a los resultados del estimador (ver Tabla 4.8).

En la Tabla 4.9 se muestran los valores de los parámetros óptimos del modelo de ley de potencias a diferentes tiempos característicos. Después de eliminar los valores de cada parámetro que se alejan de la tendencia se ajusta un polinomio en función de la concentración a cada parámetro.

Ajustando un polinomio cúbico al parámetro a y un polinomio lineal al parámetro b como función de la concentración obtenemos el modelo

$$D(c) = a(c) \cdot c^{b(c)} \quad (419a)$$

donde

$$a(c) = a_1 + a_2c + a_3c^2 + a_4c^3 \quad (4.19b)$$

y

$$b(c) = b_1 + b_2c \quad (4.19c)$$

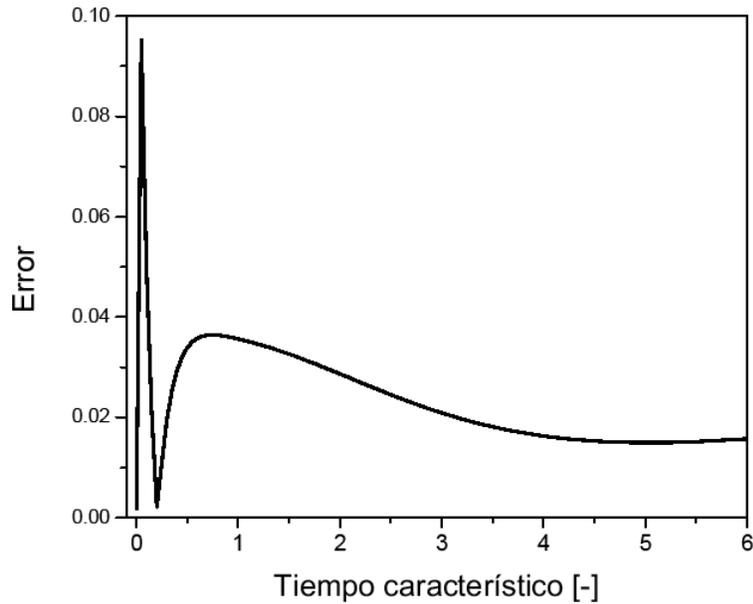


Figura 4.12. Diferencia entre los valores experimentales de la concentración y los valores calculados resolviendo la ecuación de difusión con el modelo de ley de potencias para $D(c)$ ajustado a los resultados del estimador (ver Tabla 4.8).

Tabla 4.9 Valores óptimos de los parámetros a y b en el modelo $D=a c^b$ a diferentes tiempos característicos obtenidos mediante optimización en la ecuación de difusión

Tiempo característico [-]	Concentración promedio [-]	a	b
0.001	0.9051	9.18108	0.25308
0.01	0.7138	5.67455	-0.09524
0.1	0.6191	2.87113	0.772626
0.25	0.5046	2.71663	1.11051
0.5	0.3799	1.6765	0.75589
1.0	0.2543	1.9792	0.97704
2.0	0.1562	1.8768	0.98580
3.0	0.1116	1.8696	0.99068
4.0	0.0869	2.0268	1.03291
5.0	0.0730	1.9689	1.03155
6.0	0.0650	2.2949	1.11873
7.0	0.0605	2.8402	1.23349

Refinando por prueba y error mediante la solución numérica de la ecuación de difusión los parámetros ajustados obtenemos los valores reportados en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10

Parámetros del modelo $D(c) = a(c) \cdot c^{b(c)}$ en las ecuaciones 4-19a, b y c.

i	1	2	3	4
a_i	2.3	-6.0	9.7	4.6
b_i	1.13	-0.87	---	---

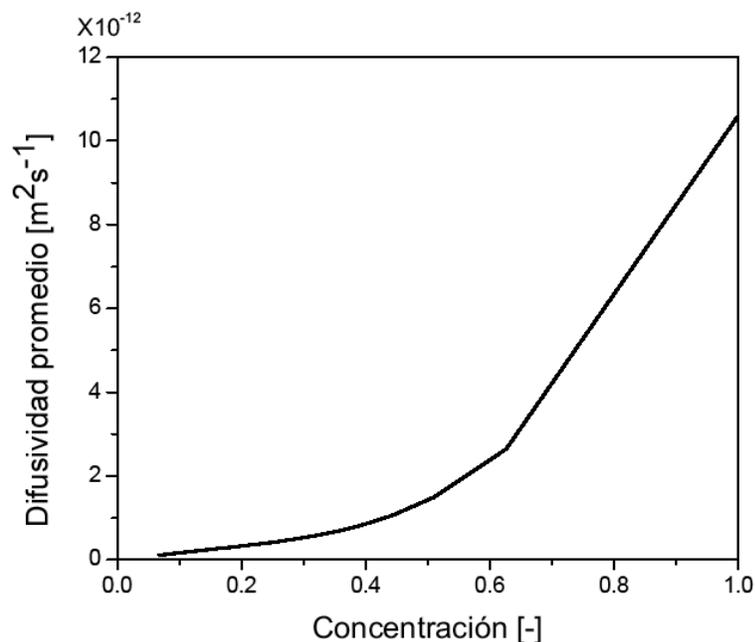


Figura 4.13. Modelo de $D(c)$ optimizado a partir del modelo de ley de potencias.

Este modelo para $D(c)$, en forma gráfica, se puede apreciar en la figura 4.13. Las concentraciones obtenidas resolviendo numéricamente la ecuación de difusión no lineal con dicho modelo y los datos experimentales se muestran en la figura 4.14. El error, medido como la diferencia entre los valores experimentales y los valores calculados de la concentración se puede ver en la figura 4.15. Es de notar que el error es menor a 0.035. El error promedio entre los perfiles de concentración experimental y calculado con este modelo es 0.00735, que es apreciablemente menor que los obtenidos con los modelos de Krasuk y de ley de potencias no optimizado reportados arriba (un orden de magnitud menor).

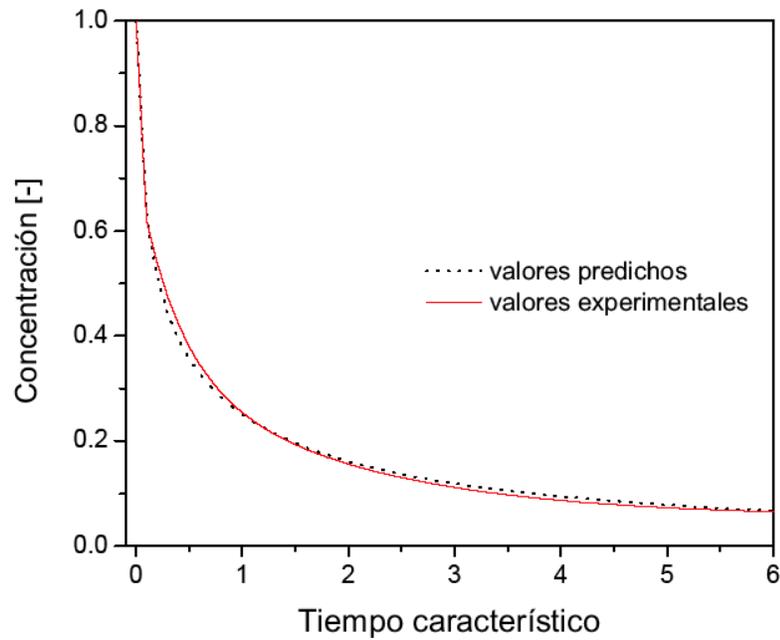


Figura 4.14. Valores experimentales de la concentración y valores calculados resolviendo la ecuación de difusión con el modelo de $D(c)$ optimizado.

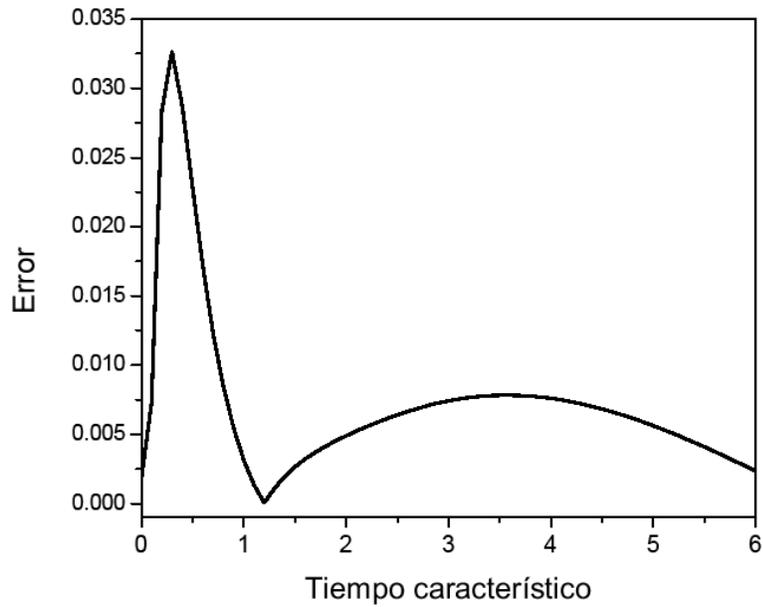


Figura 4.15. Diferencia entre los valores experimentales de la concentración y los valores calculados resolviendo la ecuación de difusión con el modelo de $D(c)$ optimizado.

4.7.2.2 Análisis de propagación de ruido

En esta sección mostramos el efecto de ruido en las mediciones experimentales en el desempeño del observador. Para esto consideraremos ruido aleatorio con media igual al valor de la concentración sin presencia de ruido y con diferentes varianzas. En las figuras 4.16 y 4.17 se muestran los resultados de una corrida del observador sin presencia de ruido para cada uno de los estados así como el perfil de concentraciones, sin ruido, alimentado al estimador.

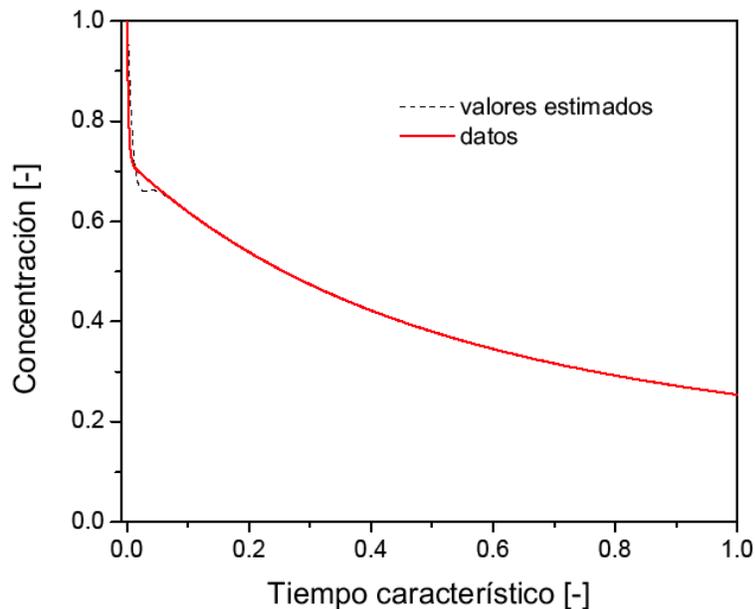


Figura 4.16. Valores experimentales de la concentración y valores estimados por el observador sin presencia de ruido.

En las figuras 4.18 a 4.22 se pueden apreciar los perfiles de concentración con diferentes niveles de ruido alimentados al estimador así como los perfiles estimados del parámetro δ . En las gráficas se puede apreciar que el ruido en la medición se propaga a los estados estimados, sin embargo el valor medio de los estados en el intervalo de observación no difiere apreciablemente como se puede ver comparando los valores reportados en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11
Valores promedio y desviación estándar de $\bar{\delta}$

Error en la medición	$\bar{\delta} = \bar{D}/D_0$	s_{δ}
0%	0.39678	0.19746
$\pm 10\%$	0.39838	0.20174

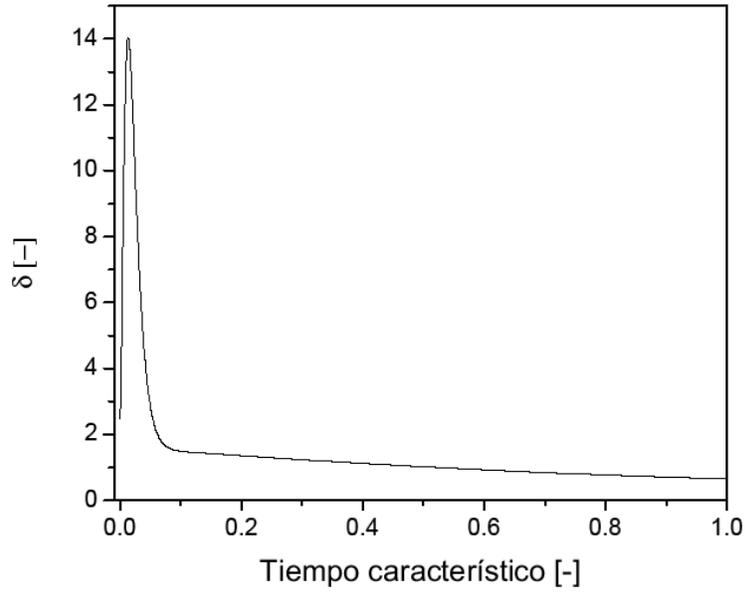


Figura 4.17. Valores del parámetro δ estimados por el observador sin presencia de ruido.

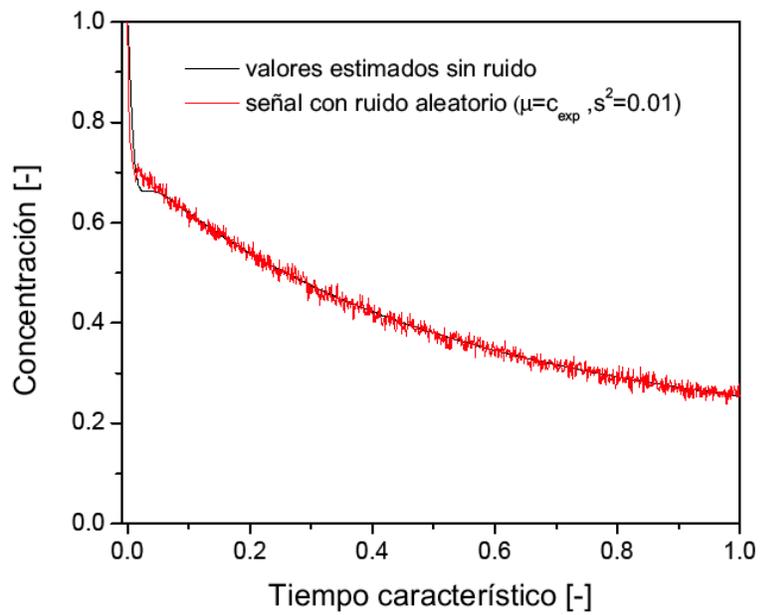


Figura 4.18. Perfil de concentraciones con ruido aleatorio alimentado al observador (μ =valor experimental, $s^2=0.01$) y valores estimados por el observador sin presencia de ruido.

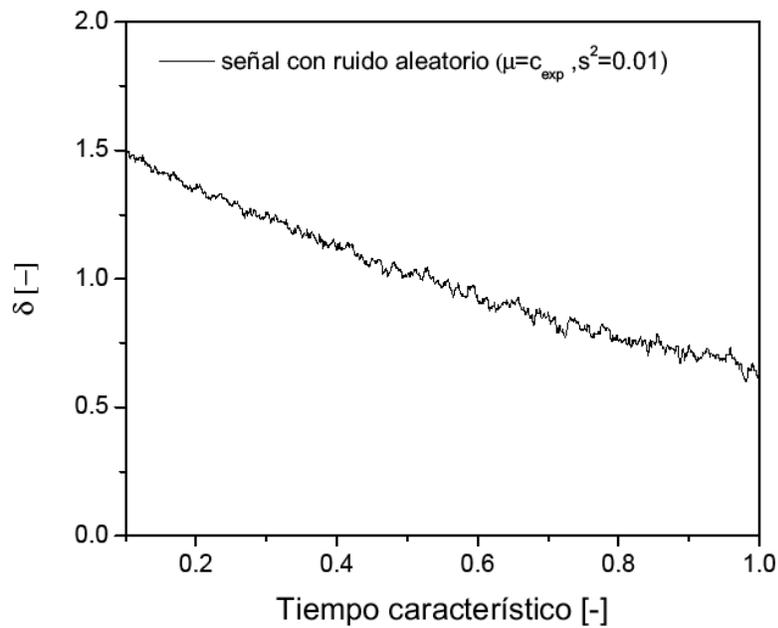


Figura 4.19. Valores del parámetro δ estimados por el observador con ruido aleatorio alimentado al observador (μ =valor experimental de la concentración, $s^2=0.01$).

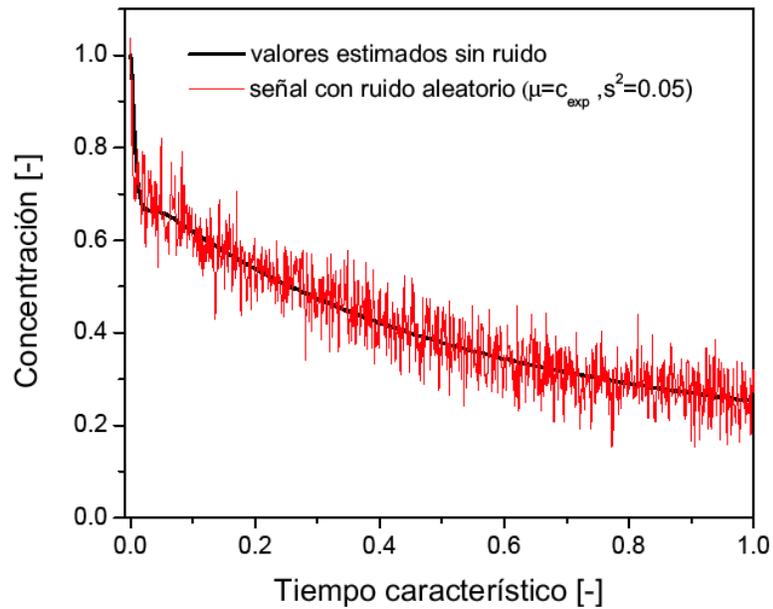


Figura 4.20. Perfil de concentraciones con ruido aleatorio alimentado al observador (μ =valor experimental, $s^2=0.05$) y valores estimados por el observador sin presencia de ruido.

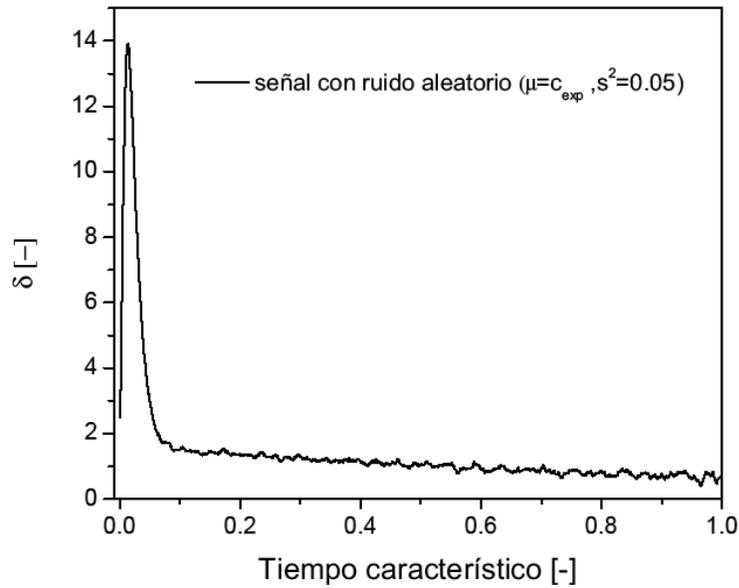


Figura 4.21. Valores del parámetro δ estimados por el observador con ruido aleatorio alimentado al observador (μ =valor experimental, $s^2=0.05$).

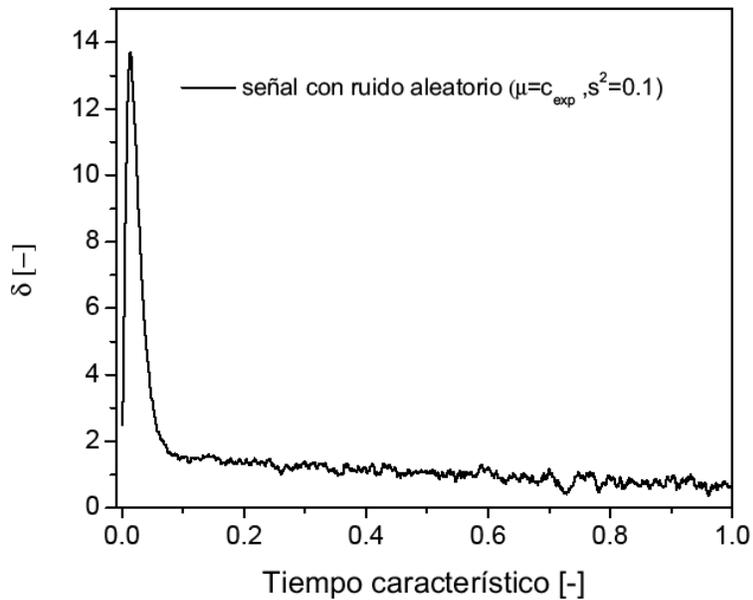


Figura 4.22. Valores del parámetro δ estimados por el observador con ruido aleatorio alimentado al observador (μ =valor experimental, $s^2=0.1$).

También se analizó el efecto en la estimación de los estados de una variación sinusoidal en la señal de concentración alimentada al observador. Un caso se muestra en las figuras 4.23 y 4.24.

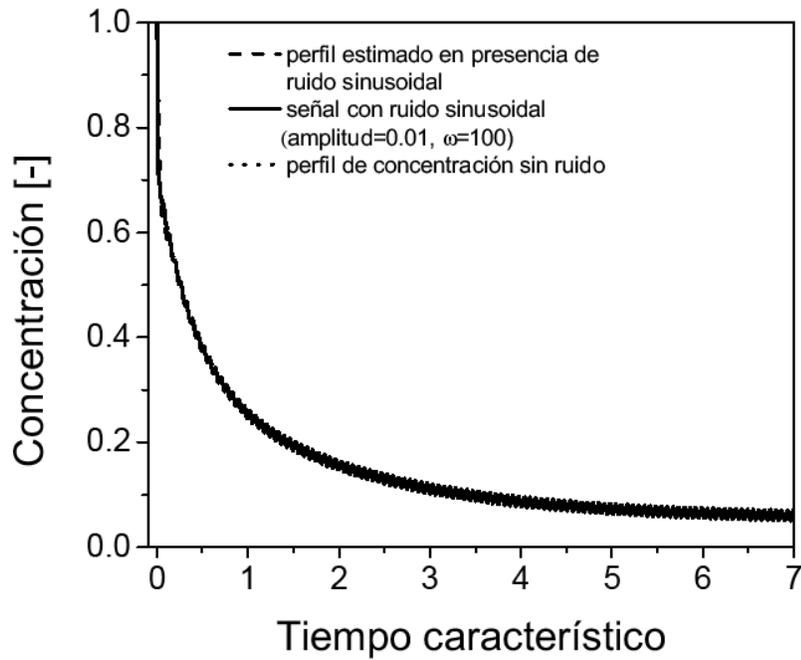


Figura 4.23. Perfil de concentración sinusoidal alimentado al observador y perfil de concentración estimado con $\lambda_1 = \lambda_2 = -30$.

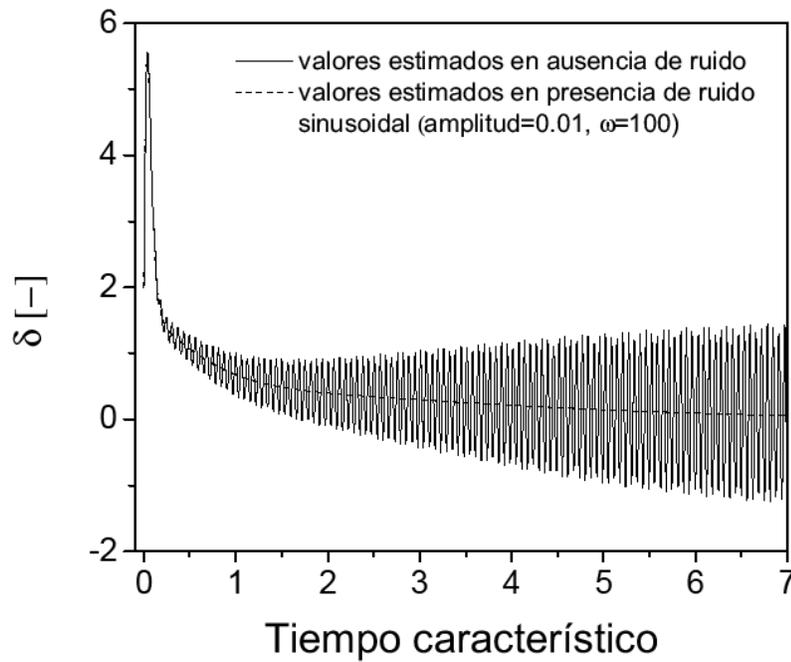


Figura 4.24. Valores estimados por el observador del parámetro δ en ausencia de ruido y cuando una señal de concentración sinusoidal se alimenta al observador con $\lambda_1 = \lambda_2 = -30$.

Como se puede apreciar en la figura 4.24 el efecto de esta clase de ruido se propaga y amplifica en la estimación del parámetro δ . Sin embargo, como se puede ver en la figura, el valor promedio del parámetro δ estimado es similar al parámetro δ estimado en la ausencia de ruido.

4.8 Conclusiones

En este capítulo se obtienen valores promedio del coeficiente de difusión aparente en procesos de extracción de aceite de almendras de zapote mediante un observador tipo Luenberger. Estos valores se comparan con aquellos obtenidos mediante un procedimiento de regresión estándar resultando los valores obtenidos por ambos métodos muy similares lo que permite validar la técnica de estimación aquí empleada. Los valores obtenidos mediante el observador no pueden ser mejores que aquellos obtenidos por regresión sin embargo el observador es fácil de implementar y puede ser implementado en línea. El método propuesto en este trabajo muestra todo su potencial cuando se trata de determinar una relación funcional entre el coeficiente de difusión y la concentración en aquellos casos en los cuales la variabilidad de D con c es significativa. Se propone un criterio que permita decidir si el coeficiente de difusión puede ser considerado constante o debería ser considerado dependiente de la concentración. En este sentido, la metodología aquí propuesta permite discriminar entre modelos del coeficiente de difusión: uno independiente de la concentración (constante) y otro dependiente de la concentración (D variante en tiempo). Para ilustrar la metodología se toma como ejemplo el proceso de extracción de aceite de semillas de tung. La relación difusión-concentración se modela mediante una función de ley de potencias, un modelo exponencial y un modelo lineal. En una última fase los parámetros del modelo ajustado al mapeo de los valores difusión-concentración estimados son optimizados a través de una solución rigurosa de la ecuación de difusión. Finalmente se hace un análisis de propagación de ruido para el caso de extracción de aceite de semillas de tung que permite tener una idea del nivel de ruido tolerable en las mediciones.

CONCLUSIONES

1. En esta tesis se ha estudiado el problema de la determinación de la dependencia del coeficiente de difusión en procesos de secado y extracción, que son descritos por ecuaciones en derivadas parciales (EDPS), en base a la medición del cambio en el tiempo de masa total. La metodología propuesta aplica de manera recursiva por etapas los métodos diferencial e integral para concluir el modelo de difusión. A diferencia del método integral, que es el comúnmente utilizado en este tipo de problemas, el método propuesto no requiere de una hipótesis a priori sobre la función de difusión contra concentración ni de un procedimiento de prueba-verificación sobre la función de dependencia.
2. Desde el punto de vista teórico, la metodología propuesta es la extensión a sistemas descritos por ecuaciones en derivadas parciales (proyectados en subespacios de dimensión finita mediante “lumping” y aproximados por ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOS)) de la metodología desarrollada previamente en el contexto de estudios de modelado en sistemas de reacción polimérica descritos por EDOS no lineales, teniendo como base teórica el estimador geométrico en base a la propiedad de observabilidad instantánea. El problema que abordamos es un problema inverso en sistemas distribuidos no lineales de gran complejidad para el cual hasta ahora no hay una solución formal en la teoría de sistemas distribuidos.
3. La contribución central de la tesis es en el campo de la ingeniería de procesos de secado y extracción descritos por EDPS: la determinación de la dependencia del coeficiente de difusión en procesos de secado y extracción. Desde el punto de vista teórico, para el especialista en teoría matemática de sistemas esta aportación representa un paso inductivo de factibilidad positiva, mediante dos casos de estudio, hacia la construcción de

una teoría para el tratamiento de una clase de sistemas convectivo-difusivo-reactivos descritos por EDPS.

4. El problema inverso en sistemas distribuidos no lineales objeto de este trabajo: **determinación de el modelo de la dependencia difusión-concentración a partir de un conjunto de datos experimentales** resultado de un experimento dinámico se transforma en un sistema aproximado de parámetros agrupados no lineal para el que, aplicando la prueba de observabilidad no lineal instantánea, se concluye que **el coeficiente de difusión es observable**. Ya que se hace una suposición de estado cuasi estacionario para la dinámica del coeficiente de difusión **una condición es que la dinámica del observador sea mucho más rápida que la dinámica de las concentraciones para poder estimar la variación de la concentración con el tiempo**. Que un parámetro con deriva temporal (en régimen de cambio lento en relación a la dinámica de estimación) se pueda estimar en base a un modelo con parámetro en deriva más inyección de medición es una idea bien conocida en la literatura de estimación aplicada (Gelb, 1974).
5. El observador diferencial propuesto permite estimar la variación de los estados (concentración y coeficiente de difusión) con el tiempo y, a partir de éstas, la variación de la difusión con la concentración. El método aquí propuesto consiste en la aplicación sucesiva del método integral (regresión: suavizado de los datos y ajuste de un modelo a la sucesión de pares de valores difusión-concentración generados por el observador) y diferencial (observador). El método propuesto permite aprovechar las ventajas de los métodos integral (robustez, estabilidad) y diferencial (no hay necesidad de proponer funciones prueba) y compensar las desventajas de cada uno de ellos (alta sensibilidad a la presencia de ruido del método diferencial y necesidad de proponer funciones y probarlas del método integral).
6. El criterio estadístico que se presenta para discriminar modelos (difusividad constante o dependiente de la concentración) permite determinar si las variaciones del coeficiente de difusión en el tiempo son significativas o no. Esto es, si son atribuibles a errores de integración, modelado y experimentación o son debidas a la dependencia de la concentración del coeficiente de difusión.
7. El modelo difusión-concentración obtenido mediante el método basado en el observador aquí propuesto se puede refinar, en una etapa final, mediante técnicas de optimización (lo

que permite sobreseer el hecho de utilizar una solución aproximada de la ecuación de difusión).

8. Los modelos difusión-concentración determinados con el método aquí propuesto se comparan favorablemente con los reportados en la literatura y obtenidos mediante procedimientos de prueba y error sobre dependencias funcionales candidatas.
9. Mediante análisis de propagación de error (simulaciones numéricas), se verifica la robustez del método ante la presencia de ruido en las mediciones (dentro de cierto rango) en casos particulares, en el entendido de que el análisis se puede formalizar mediante la aplicación de las caracterizaciones formales de convergencia del método de estimación geométrica (Álvarez y Fernández, 2009) para el sistema en EDOS y luego con las técnicas de truncamiento en EDPS.
10. Los ejemplos de aplicación del método basado en el observador presentados en este trabajo (secado y extracción) permiten validar los puntos 5 a 9.

Los resultados de la presente tesis sugieren los siguientes temas de estudio a futuro:

1. Establecer formalmente la convergencia del estimado en base a teoría de estabilidad no lineal robusta para EDOS no lineales y en estabilidad de la aproximación de la EDP con EDOS.
2. Analizar problemas en tiempos cortos donde es válida una solución para medio semiínfinito.
3. Analizar problemas con difusión y convección (casos con resistencia externa).
4. Analizar problemas con difusión y reacción.
5. Aplicar el método a difusión en polímeros, campo en el que hay modelos para el coeficiente de difusión con sustento teórico.
6. Generalizar la aplicabilidad del método a la solución de problemas inversos (estimación de parámetros y su dependencia de los estados) en sistemas descritos por ecuaciones en derivadas parciales parabólicas.

APÉNDICE 1

Estimación del coeficiente de difusión aparente en procesos de extracción mediante un observador exponencial con término correctivo adaptivo.

Aquí presentamos la aplicación de un observador exponencial para el cual las ganancias son adaptivas y están dadas por ecuaciones dinámicas. El observador converge exponencialmente si el sistema es Lipschitz. El diseño del observador, la demostración de sus características de convergencia así como su aplicación a la estimación de la concentración de biomasa en un bioreactor se pueden ver en el trabajo de Aguilar y Acevedo (2009).

El observador exponencial con ganancias adaptivas, aplicado a la estimación del coeficiente de difusión es:

$$\frac{d \hat{y}}{d t} = -\hat{\delta} \hat{y} + \omega_1 (y - \hat{y}) \quad (1 \text{ A1})$$

$$\frac{d \hat{\delta}}{d t} = \omega_2 (y - \hat{y}) \quad (2 \text{ A1})$$

$$\frac{d \omega_1}{d t} = -\beta_1 |y - \hat{y}|^{\frac{1}{m}} \quad (3 \text{ A1})$$

$$\frac{d \omega_2}{d t} = -\beta_2 |y - \hat{y}|^{\frac{1}{m}} \quad (4 \text{ A1})$$

Donde las ecuaciones dinámicas para ω_1 y ω_2 son un algoritmo adaptivo para actualizar las ganancias variantes en tiempo y β_1 y β_2 son parámetros de diseño.

El observador hace muy buenas estimaciones de la concentración cuando las ganancias iniciales son altas y tiene buena tolerancia al ruido en las mediciones como se puede ver en las siguientes

figuras. Sin embargo las estimaciones del coeficiente de difusión dependen de los valores iniciales de este parámetro, como se puede ver en la figura A2.3.

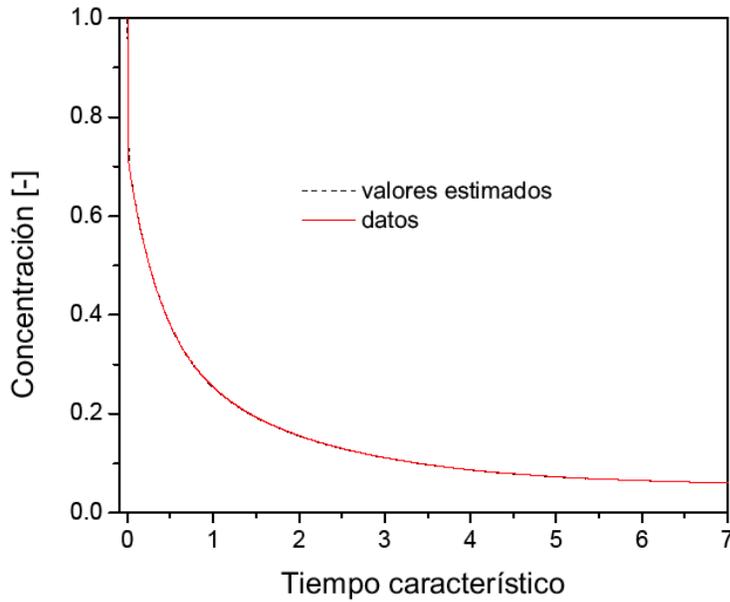


Figura A2.1. Datos de concentración y concentraciones estimadas con el observador de ganancias adaptivas.

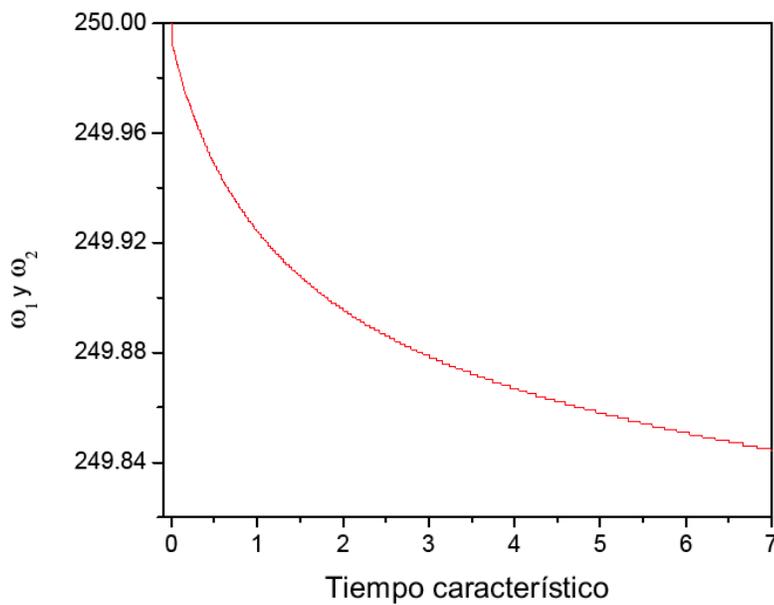


Figura A2.2. Evolución de las ganancias en el observador de ganancias adaptivas.

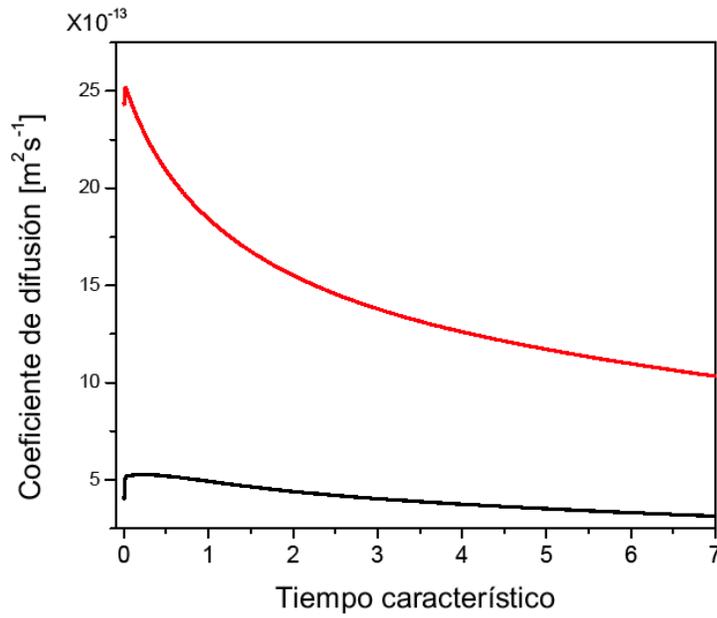


Figura A2.3. Coeficientes de difusión estimados partiendo de diferentes valores de dicho coeficiente con el observador de ganancias adaptivas.

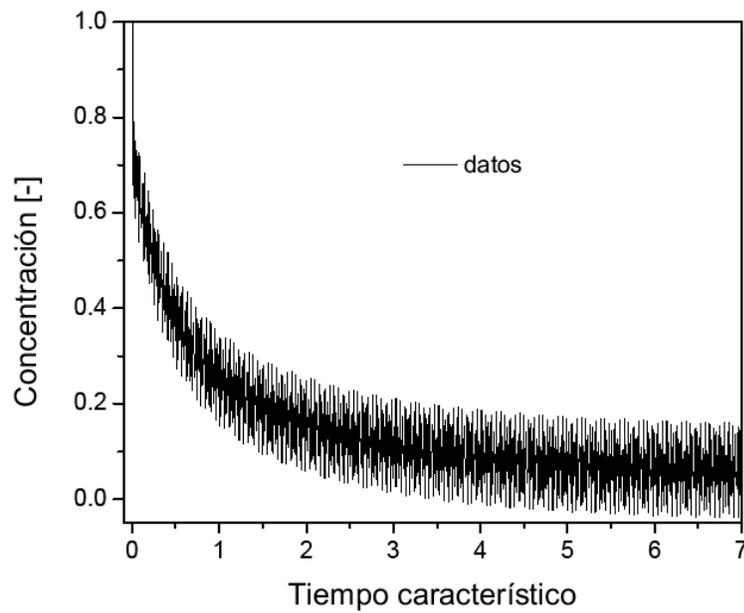


Figura A2.4. Datos de concentración con ruido sinusoidal (amplitud=0.1 y frecuencia=1000) alimentados al observador de ganancias adaptivas.

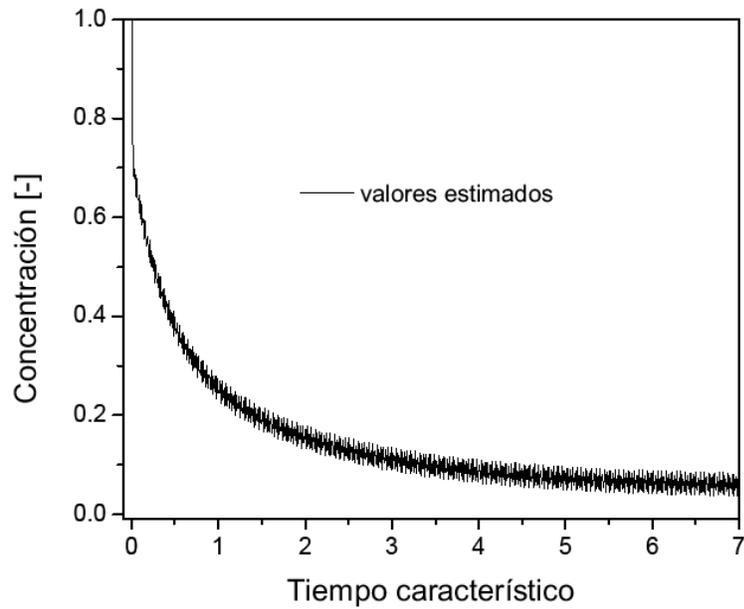


Figura A2.5. Concentraciones estimadas con el observador de ganancias adaptivas con ruido sinusoidal en la señal alimentada.

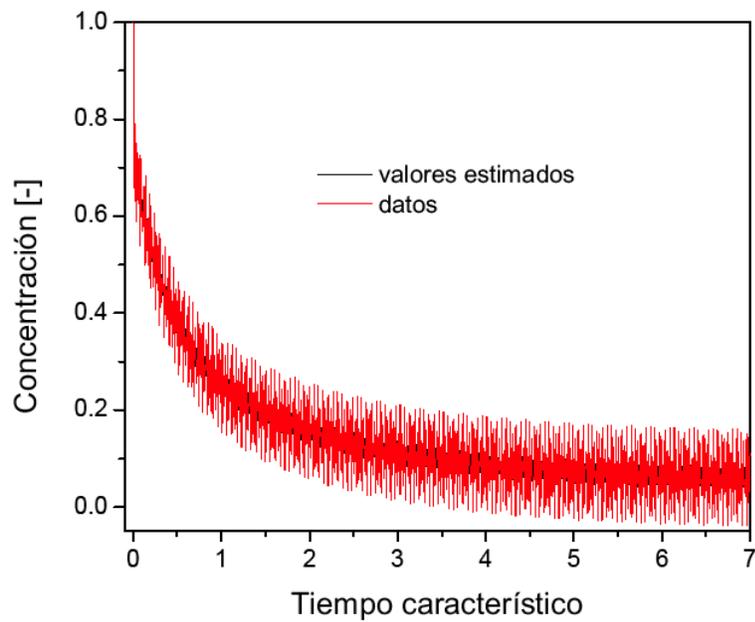


Figura A2.6. Datos de concentración y concentraciones estimadas con el observador de ganancias adaptivas con ruido sinusoidal en la señal alimentada.

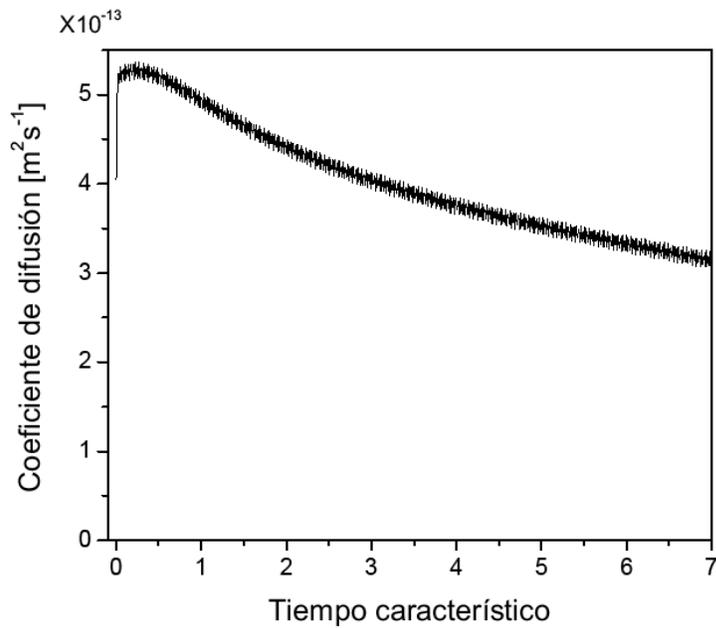


Figura A2.7. Coeficiente de difusión estimado con el observador de ganancias adaptivas con ruido sinusoidal en la señal alimentada.

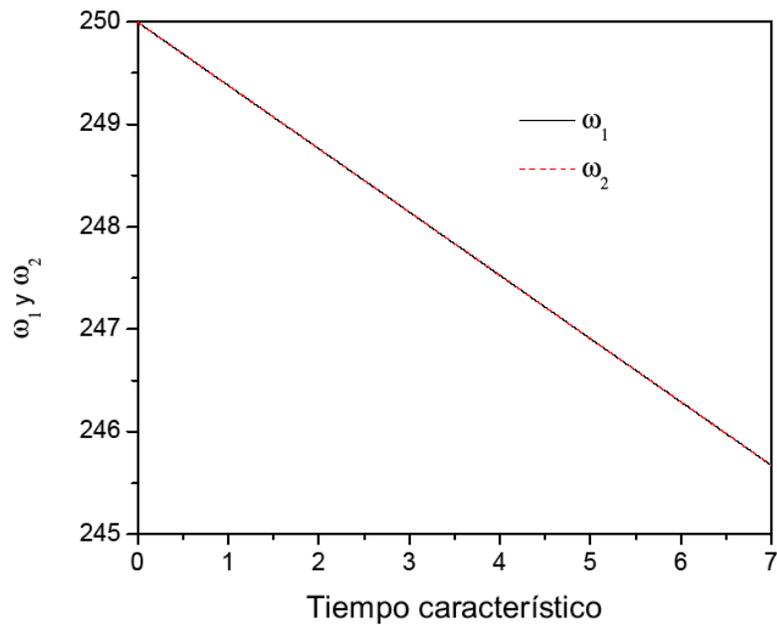


Figura A2.8. Dinámica de las ganancias con el observador de ganancias adaptivas con ruido sinusoidal en la señal alimentada.

NOMENCLATURA

c	concentración local	kg/kg
\bar{c}	concentración promedio	kg/kg
c	concentración adimensional	---
\hat{c}	concentración adimensional estimada	---
c_{exp}	concentración adimensional experimental	---
c_{eq}	concentración de equilibrio	kg/kg
c_0	concentración inicial	kg/kg
D	coeficiente de difusión	m ² /s
$\hat{D}(t)$	coeficiente de difusión estimado	m ² /s
D_{corr}	valor de D obtenido con una correlación reportada	m ² /s
D_{obs}	valor promedio de $D(t)$ en I_{obs}	m ² /s
D_{reg}	valor de D obtenido mediante regresión lineal	m ² /s
I_{exp}	intervalo de tiempo en el que se llevo a cabo el experimento	s
I_{obs}	intervalo de tiempo en el que el parámetro es observable	s
R	radio de la esfera equivalente	m
r	distancia radial desde el centro de la esfera	m
T	temperature	K
t	tiempo	s
τ_c	tiempo característico ($r_p^2/D \pi^2$)	s
$y(t)$	concentración medida experimentalmente	kg/kg

BIBLIOGRAFÍA

Aguilar L. R., Acevedo G. R., (2009). Exponential Observer Design for State Estimation in a Class of Anaerobic Sulfate Reducing Bioreactor, *Chemical Product and Process Modeling*, **4, 2, article 3**, DOI: 10.2202/1934-2659.1289.

Aguilera J. M., Stanley D. W., (1999), *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering*, Second Edition, Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland, USA.

Al'shin A. B., Al'shina E. A., Kalitkin N. N., Koryagina A. B., (2006). Rosenbrock Schemes with Complex Coefficients for Stiff and Differential Algebraic Systems. *Computational Mathematics and Mathematical Physics*. Vol. 46, No. 8, pp. 1320-1340. ISSN 0965-5425.

Alvarez J., López T., (1999). Robust dynamic state estimation of nonlinear plants. *AIChE journal* 45:11, 107-123.

Alvarez, J. (2000). Nonlinear state estimation with robust convergence, *Journal of Process Control*, 10(1) pp. 59-71.

Álvarez J., Fernández C., (2009). Geometric estimation of nonlinear process systems, *Journal of Process Control* 19(2), February: 247-260.

Alvarez R. A., Solis F. J., Durán de Bazúa C., (2001), Coeficientes de difusividad aparente durante la extracción de aceite de almendras de zapote mamey (*Pouteria sapota*), *Tecnología, Ciencia, Educación, (IMIQ)*, **16**, 20-27.

Banks H. T., Kunisch K, (1989). *Estimation Techniques for Distributed Parameter Systems*. Birkhauser, Boston, EUA.

Bastin G., Dochain D., (1990). *On-line Estimation and Adaptive Control of Bioreactors*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands.

Beers K. J., (2007). *Numerical Methods for Chemical Engineering*. Cambridge University Press, Cambridge, England.

Besançon G. (Editor), (2007). *Nonlinear Observers and Applications*. Springer-Verlag, Berlín.

Broker D. B., Bakker-Arkema F. W., Hall C. W., (1992). *Drying and Storage of Grains and Oilseeds*, Van Nostrand Reinhold, New York.

Chen, X. D., (2006). Moisture Diffusivity in Food and Biological Materials. *Proceedings of the 15th International Drying Symposium*, Budapest, Hungary, August 2006, 18-28.

Churchill R. V., (1963). *Fourier Series and Boundary Value Problems*, 2a edición, McGraw-Hill

Coumans, W. J., (1987). Power law diffusion in drying processes. Ph.D. Thesis. Eindhoven University of Technology, Holanda.

Cussler E. L., (1997), *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*, 2^a edición, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

- Dochain D., (2003). State and parameter estimation in chemical and biochemical processes: a tutorial. *Journal of Process Control*, Vol. 13, pp. 801-818.
- Edsberg L., (2008). *Introduction to Computation and Modeling for Differential Equations*. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Fan H. P., Morris J. C., (1948), *Diffusion Phenomena in Solvent Extraction of Peanut Oil*, *Industrial and Engineering Chemistry*, **40**, 2, 195-199.
- Farlow S. J., (1993), *Partial Differential Equations for Scientists and Engineers*. Dover Publications, New York.
- Fernández Z. C., (2009). *Diseño de la estructura de estimación de composiciones para columnas de destilación binaria: un enfoque geométrico*. Tesis doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México D. F.
- Fogler H. S., (1992), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2nd edition, Prentice Hall, New Jersey, USA.
- Friedland B., (1987), *Control System Design*, McGraw-Hill, Singapur.
- Galán D. O. y Martínez V. C., (1996), Use of an Extended Kalman Filter for the Estimation of Effective Diffusion Coefficients in Cereal Grains, *Drying Technology*, Vol. 14, No. 7&8, pp. 1795-1813.
- Galán D. O., Martínez V. C., Vizcarra M. M., (1996). "Estimación del Coeficiente de Difusión y de la Capacidad Calorífica del Maíz Utilizando un Algoritmo de Marquardt-Levenberg.", *Memoria de la XXXVI Convención Nacional IMIQ*, edición en disco compacto.
- Gauthier J. P., Hammouri H., Othman S., (1992), A Simple Observer for Nonlinear Systems Applications to Bioreactors. *IEEE Transactions on Automatic Control*, vol. 37, No. 6, pp. 875-880.
- Ghez R., (1988). *A Primer of Diffusion Problems*. John Wiley & Sons, New York.
- Gelb, A., (1974). *Applied Optimal Estimation*, The M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts, USA.
- Hangos K. M., Bokor J., Szederkényi G., (2004), *Analysis and Control of Nonlinear Process Systems*, Springer-Verlag, London.
- Hermann, R., Krener, A., (1977). Nonlinear controllability and observability. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 22 (5): 728- 740
- Hines A. L., Maddox R. N., (1984). *Transferencia de masa, fundamentos y aplicaciones*. Prentice-Hall Hispanoamericana.
- Kevrekidis I. G. (2000). *Modeling, Analysis and Simulation of Distributed Parameter Systems*. Notas de curso, Instituto Tecnológico de Celaya, Departamento de Ing. Química.
- King J. R. (1988). Approximate solutions to a nonlinear diffusion equation. *Journal of Engineering Mathematics* 22, 53-72.
- Krasuk J. H., Lombardy J. L., Ostrovsky C. D., (1967), *Diffusion Extraction of Oil-Containing Materials*, *I & E C Process Design and Development*, 6, 2, 187-195.
- Liu Jen Y., Simpson W. T., Verrill S. P., (2001), An inverse moisture diffusion algorithm for the determination of diffusion coefficient, *Drying Technology* 19(8), 1555-1568.
- López-Serrano. F., Fernández C. R., Puig J. E., Alvarez J., (2000), Determination of Parameters in 0-1 Emulsion Polymerization, *Macromol. Sym* 150, pp. 59-64.

López-Serrano, F., Puig J. E., Alvarez J., (2004a), On the Modeling Assessment of Thermal Styrene Polymerization, *AIChE J* Vol. 50, No. 9, pp. 2246-2257.

López-Serrano, F., Puig J. E., Alvarez J., (2004b), Integro-differential Approach to the Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios *Ind Eng Chem Res*, 43, 7361-7372

Loulou Tahar, B. Adhikari, D. Lecomte (2006). Estimation of concentration-dependent diffusion coefficient in drying process from the space-averaged concentration versus time with experimental data. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 7185-7198.

Luyben K. Ch. A. M., Olieman J. J., Bruin S., (1980). Concentration dependent diffusion coefficients derived from experimental drying curves. In: *IDS'80, Proceedings of the Second International Drying Symposium* Edited by Arun S. Mujumdar, McGill University, Montreal, Pp. 233-243, Hemisphere Publishing, New York.

Marinos-Kouris, D., Maroulis, Z. B., (1994). Thermophysical Properties for the Drying of Solids, in *Handbook of Industrial Drying*, A. Mujumdar ed., Marcel Dekker, N. Y.

Martínez V. C., Galán D. O., Vizcarra M. M., Ruíz M. R., (1995). "Prediction of Moisture Content Evolution in a Grain Batch Dryer Based On On-Line Temperature Measurements", *Drying Technology*, vol. 13. Nos. 8 y 9, pags. 2123-2131.

Martínez-Vera C., M.G. Vizcarra-Mendoza, H. Espinosa, F. Caballero. (2005), Moisture Diffusion Coefficient of Amaranth Seeds determined by the Regular Regime Method. *Biosystems Engineering* Vol. 92, No. 4, p. 439-443. doi:10.1016/j.biosystemseng.2005.08.006

Martínez-Vera C., R.S. Ruiz-Martínez, M.G. Vizcarra-Mendoza, (2005). Effect of the moistening process on the drying characteristics of grains. *Inter-American Drying Conference*, Montreal, Canada, August 2005.

Martínez V. C., Alvarez C. J., Ruíz M. R. S., Vizcarra M. M. G., (2007). Determinación de Coeficientes de Difusión Aparentes en Procesos de Extracción Mediante Observadores, *Memorias del XXVIII Encuentro Nacional AMIDIQ*, edición en CD, páginas 2048-2055, Manzanillo, Colima, México, Mayo 2007. ISBN 978-970-764-267-6.

Martínez V. C., Ruíz M. R. S., Vizcarra M. M.G., J. Alvarez C. J. (2008). Determination of apparent diffusion coefficients in extraction processes by means of a Luenberger observer. *Proceedings of the 18th International Congress of Chemical and Process Engineering*, edición impresa y en disco compacto, 24-28 de Agosto de 2008, Praga, República Checa.

Martínez V. C., López-Serrano F., Vizcarra M. M.G., Álvarez C. J., (2009). Assessment of the diffusion model for drying using a state-observer based process. *Biosystems Engineering*, Vol. 102, No. 4, 406-416, doi: 10.1016/j.biosystemseng.2009.01.009

Martínez V. C., Ruíz M. R. S., Vizcarra M. M.G., Alvarez C. J., (2009). Maize diffusion-concentration dependence through non linear observers. *Proceedings of the 4th Inter-American Drying Conference*, edición impresa y en memoria electrónica, 23-27 de Agosto de 2009, Montreal, Canada.

Martínez V. C., Ruíz M. R. S., Vizcarra M. M.G., Alvarez C. J., (2009). Apparent diffusion-concentration relationship in extraction processes by means of a Luenberger observer. *Proceedings of the 8th World Congress of Chemical Engineering*, edición impresa y en memoria electrónica, 23-27 de Agosto de 2009, Montreal, Canada.

Masaro L., Zhu X. X., (1999). Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, pags. 731-775.

Nijmeijer H., Fossen T. I.(Editores), (1999). *New Directions in Nonlinear Observer Design*. Springer-Verlag, London.

Pakowski Z., Adamski A., (2007). The Comparison of two Models of Convective Drying of Shrinking Materials Using Apple Tissue as an Example. *Drying Technology*, vol. 25. pags. 1139-1147. DOI: 10.1080.07373930701438428

Philip J. R., (1955). Numerical solution of equations of the diffusion type with diffusivity concentration-dependent. CSIRO Australia.

Philip J. R., (1959). General method of exact solution of the concentration-dependent diffusion equation. CSIRO Australia. Provided by the NASA Astrophysics Data System.

Prager Stephen, (1951). The calculation of diffusion coefficients from sorption data. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 19, No. 5, pp. 537-541.

Roche M., (1988). Rosenbrock Methods for Differential Algebraic Equations. *Numerische Mathematik*, No. 52, pp. 45-63.

Ruíz M. R. S., Martínez V. C., Vizcarra M. M., (2009). Efecto del número de Fourier de transferencia de masa en la determinación del coeficiente de difusión aparente en la extracción de aceite de semillas oleaginosas. *Memorias del XXX Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, edición en disco compacto, 19-22 de Mayo de 2009, Mazatlán, Sinaloa, México.

Schoeber W. J. A. H., (1976). Regular Regimes in Sorption Processes. PHD Thesis. Technische Hogeschool, Eindhoven, The Netherlands.

Silebi C. A., Schiesser W. E. (1992). *Dynamic Modeling of Transport Process Systems*. Academic Press. USA.

Tahar Loulou, Adhikari B., Lecomte D.,(2006), Estimation of concentration-dependent diffusion coefficient in drying process from the space-averaged concentration versus time with experimental data, *Chem. Eng. Science* 61, 7185-7198.

Valappil J., Georgakis C., (2000), Systematic Estimation of State Noise Statistics for Extended Kalman Filters, *AIChE J.*, Vol. 46, No. 2, pp. 292-308.

Van der Schaft A. J., (1985). On Nonlinear Observers. *IEEE Transactions on Automatic Control*, Vol. AC-30, No. 12. Pp. 1254-1256.

Vizcarra M. M. G., Martínez V. C., Caballero D. F. V. (2003), Thermal and Moisture Diffusion Properties of Amaranth Seeds, *Biosystems Engineering* Vol. 86, No. 4, p. 441-446. doi:10.1016/j.biosystemseng.2003.07.003

Wilkinson David S. (2000). *Mass transport in solids and fluids*. Cambridge University Press. Cambridge, United Kingdom.

Yamamoto S, (2001). A short-cut method for determining concentration dependent diffusivity in liquid foods and polymer solutions from regular regime drying curves. *Drying Technology*, 19(7), 1479-1490.

Zahed A. H., Epstein N., (1992), Batch and Continuous Spouted Bed Drying of Cereal Grains: The Thermal Equilibrium Model, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70, 945-953.

Zogzas P. N., Maroulis B. Z., (1996), Effective Moisture Diffusivity Estimation from Drying Data. A Comparison Between Various Methods of Analysis, *Drying Technology*, Vol. 14, No. 7&8, pp. 1543-1573.

Zogzas P. N., Maroulis B. Z., Marinos-Kouris D. (1996), Moisture Diffusivity Data Compilation in Foodstuffs, *Drying Technology*, Vol. 14, No. 10, pp. 2225-2253.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**DETERMINACION DEL MODELO
DE DIFUSION EN PROCESOS
DE SECADO Y EXTRACCION**

Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias
que presenta el

M. en I. Carlos Martínez Vera

Asesor de la tesis: Dr. Jesús Álvarez Calderón

Abril de 2010