



SOLUCIÓN ANALÍTICA DE UN MODELO DE
SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA

TESIS QUE PRESENTA
I. Q. ISRAEL EFRAÍN PÉREZ CAMPOS
PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

ASESOR DE LA TESIS

DR. JESÚS ALBERTO OCHOA TAPIA

MÉXICO, D.F.

FEBRERO 2005

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por su cariño, apoyo, enseñanza y ejemplo brindado a lo largo de mi vida; y por haberme proporcionado las condiciones necesarias (materiales y no materiales) para poder concluir mis estudios.

Al Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia por la confianza depositada en mí para trabajar en uno de sus proyectos, así como por su asesoría, enseñanza, y paciencia brindados durante el desarrollo de la tesis.

A mis revisores de tesis: Dr. Medardo Serna Gonzáles, Dr. Sergio Huerta Ochoa y Dr. Eduardo Pérez Cisneros por sus comentarios, observaciones, y correcciones a la tesis, así como por su interés y ayuda desinteresada para la mejora de la misma.

A los amigos de siempre, quienes nunca han dudado de mí, y cuyo apoyo siempre ha sido incondicional.

A los nuevos amigos de posgrado, sin los cuales hubiera sido mucho más difícil esta nueva etapa de aprendizaje. Particularmente a Mario Edgar Cordero, Iván Texon, José R. G. Sánchez, y, muy especialmente a Epifanio Morales Zárate, quienes en diferentes momentos me mostraron su apoyo tanto en el aspecto académico (de por sí, de invaluable ayuda), como en el aspecto anímico, y afectivo, que me fueron fundamentales para no claudicar en el intento.

Finalmente, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado (BECA) para el desarrollo de esta tesis.

RESUMEN

En la ingeniería química existen muchos procesos que involucran fenómenos de transferencia de masa y/o calor en columnas empacadas; uno de estos procesos es la cromatografía que es una de las operaciones de recuperación, separación, cuantificación y purificación más utilizadas en la química fina y áreas afines. La cromatografía se fundamenta en la adsorción selectiva de los componentes de una mezcla en fase vapor o líquida (fase móvil) que fluye a través de una columna empacada con un sólido poroso (fase estacionaria) en el que se lleva a cabo la separación.

Un aspecto fundamental en el diseño, simulación y estudio de columnas cromatográficas es el desarrollo y solución de modelos matemáticos establecidos con ecuaciones de conservación de masa, leyes de equilibrio interfacial, y expresiones cinéticas de adsorción. En la literatura se pueden encontrar diversos trabajos respecto al planteamiento y solución de modelos para columnas empacadas, sin embargo, la mayoría de las soluciones analíticas reportadas están expresadas como funciones de una integral infinita oscilatoria de lenta convergencia cuya evaluación requiere de la implementación de rutinas numéricas eficientes. Por otra parte, aunque las soluciones numéricas encontradas son muy útiles, estas no proporcionan una función explícita de la concentración con respecto al tiempo y la posición, y dada la naturaleza de los modelos, es difícil adecuar los métodos numéricos estándares existentes.

Debido a la problemática anterior, se ha resuelto analíticamente, por el método de Transformada de Laplace, un modelo que incluye la ecuación del adsorbente con transporte difusivo y adsorción así como la ecuación de continuidad para el soluto en el fluido acarreador considerando la convección y el transporte interfacial pero no la dispersión axial. Así, se ha obtenido una expresión analítica para la concentración del soluto en el fluido, que está expresada en función de sumas infinitas anidadas que contienen los términos de tiempo y posición axial. A fin de obtener las gráficas de variación de la concentración con respecto al tiempo, y/o a la posición, se ha aproximado la solución completa a dos raíces obteniéndose, para ciertos casos, resultados similares a los presentados en la literatura. Se espera que al incluir más términos, la exactitud de los resultados generados se incremente.

INDICE TEMÁTICO

Objetivos del proyecto	1
Generales	
Particulares	
Capítulo 1.- Introducción	2
1.1.- Generalidades	
1.1.1.- Conceptos básicos de cromatografía	2
1.1.2.- Curvas de ruptura y perfiles de concentración	3
1.1.3.- Comportamiento general de una columna cromatográfica	5
1.2.- Antecedentes	7
1.3.- Justificación del proyecto	10
Capítulo 2.- Planteamiento del problema	12
2.1.- Marco teórico	
2.1.1.- Mecanismos de transporte involucrados en el proceso de adsorción	13
2.1.2.- Isoterma de adsorción lineal	13
2.2.- Balances de materia	
2.2.1.- Balance de masa en la región fluida	14
2.2.2.- Balance en el medio poroso	17
2.2.3.- Condiciones de frontera	17
2.3.- Modelo a resolver	18

Capítulo 3.-Desarrollo de la solución analítica	24
3.1.- Obtención de una solución aproximada de un modelo de una columna cromatográfica	25
3.2.- Solución analítica completa	
3.2.1.- Obtención de una solución analítica completa mediante el uso de la Transformada de Laplace y expansión en series de Taylor	33
3.2.2.- Soluciones aproximadas considerando una y dos raíces	57
3.2.3.- Cálculo de raíces	60
3.2.4.- Convergencia de la solución	65
Capítulo 4.- Resultados	72
4.1.- Curvas de ruptura y perfiles de concentración	
4.1.1.- Curvas de ruptura para una alimentación de tipo escalón unitario	74
4.1.2.- Efecto de los diferentes parámetros sobre las curvas de ruptura	77
a) Efectos de la variación del tiempo de inyección, en las curvas de ruptura	78
b) Variación de la relación de distribución	79
c) Variación del parámetro de resistencia de película	81
d) Variación del parámetro de longitud	83
4.1.3.- Perfiles de concentración para alimentaciones del tipo escalón unitario y pulso finito	85
4.2.- Comparación de las curvas de ruptura obtenidas en el presente trabajo contra las reportadas en la literatura	87
Capítulo 5.- Conclusiones	98
Capítulo 6.- Trabajo futuro	100

Apéndice	102
Nomenclatura	111
Referencias Bibliográficas	113

INDICE DE TABLAS

Tabla 4.1.- Condiciones a las cuales se obtuvieron los resultados	88
Tabla 4.2.- Comparación entre los resultados obtenidos en el presente trabajo contra los presentados por Rosen y Liaw	90
Tabla C.1.- Intervalos característicos estimados de las variables de operación cromatográficas	105
Tabla C.2.- Estimaciones del producto $D_{eff} K$ a partir de valores característicos de R_p , L y v para columna cromatográficas	108
Tabla C.3.- Estimaciones de la razón k_f / D_{eff} a partir de valores característicos de: R_p , y K , para columnas cromatográficas	109

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Columnas cromatográfica: a) Empacada, y b) Capilar.	2
Figura 1.2.- Perfiles de concentración para una alimentación de tipo escalón unitario.	4
Figura 1.3.- Curvas de ruptura para una alimentación de tipo escalón unitario.	5
Figura 1.4.- Esquema del comportamiento de una columna cromatográfica.	6
Figura 2.1.- Representación esquemática de una columna cromatográfica.	16
Figura 3.1.- Gráfica de la ecuación generadora de las raíces α_j .	60
Figura 3.2.- Diagrama de flujo para el cálculo de la raíz α_j .	64

Figura 4.1.1.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario $\theta=0.075$, $\psi=10000$, $\phi=0.25$, $\tau_{\max}=24$.	75
Figura 4.1.2.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario para diferentes ψ , ($\theta=0.075$, $\phi=0.25$, $X=40$, $v/X=0.1$).	76
Figura 4.1.3.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo pulso finito ($\theta=0.075$, $\psi=10000$, $\phi=0.25$, $X=40$, $v/X=0.1$).	77
Figura 4.1.4.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo pulso finito para diferentes τ_1 ($\theta=0.075$, $\psi=10000$, $\phi=0.125$, $X=40$, $v/X=0.2$).	78
Figura 4.1.5.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo pulso finito para diferentes ψ , ($\theta=0.075$, $\phi=0.25$, $X=40$, $v/X=0.1$, $Y/X=1.5$).	79
Figura 4.1.6.- Curvas de ruptura teóricas al variar la constante de equilibrio, K , para las siguientes condiciones: $R_p = 0.005$ cm, $\varepsilon = 0.39$, $v = 0.2126$ cm/s, $L = 10.4$ cm, $k_f = 6.9 \times 10^{-4}$ cm/s, $D_{eff} = 5.3 \times 10^{-4}$ cm ² /s.	80
Figura 4.1.7.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo pulso finito para diferentes ϕ , ($\theta=0.075$, $\psi=10000$).	81
Figura 4.1.8.- Curvas de ruptura teóricas al variar el coeficiente de transferencia de masa, k_f , para las siguientes condiciones: $R_p = 0.005$ cm, $\varepsilon = 0.39$, $K = 4$, $v = 0.2126$ cm/s, $D_{eff} = 5.3 \times 10^{-7}$ cm ² /s, $L = 10.4$ cm.	82
Figura 4.1.9.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo pulso finito para diferentes θ , ($\phi=0.5$, $\psi=10000$).	83
Figura 4.1.10.- Curvas de ruptura teóricas al variar la longitud de la columna para las siguientes condiciones: $R_p = 0.005$ cm, $\tau = 0.39$, $v = 0.2126$ cm/s, $k_f = 6.9 \times 10^{-4}$ cm/s, $D_{eff} = 5.3 \times 10^{-4}$ cm ² /s, $K = 4$, ($\phi=1.627$, $\psi=6.26$).	84
Figura 4.1.11.- Perfiles de concentración para una alimentación de tipo escalón unitario, ($\theta=0.075$, $\phi=0.25$, $\psi=0.3333$, $\tau_{fijo}=20$).	85
Figura 4.1.12.- Perfiles de concentración para una alimentación de tipo escalón unitario, a diferentes valores de τ ($\theta=0.075$, $\phi=0.25$, $\psi=0.3333$).	86
Figura 4.1.13.- Perfiles de concentración para una alimentación de tipo pulso finito, (0.075 , $\phi=0.25$, $\psi=0.3333$).	87
Figura 4.2.1.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario	

($v/X=0.2$, $\psi=10000$).	92
Figura 4.2.2.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($v/X=0.1$, $\psi=10000$, $Y/X_{\max}=2.0$).	93
Figura 4.2.3.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($v/X=0.05$, $\psi=10000$).	94
Figura 4.2.4.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($v/X=0.025$, $\psi=10000$).	94
Figura 4.2.5.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($\theta =0.03$, $\psi=10000$, $\phi =0.05$).	95
Figura 4.2.6.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($\theta =3$, $\psi=10000$, $\phi =9.9$, $\tau_{\max}=1$).	95
Figura 4.2.7.- Curvas de error entre las soluciones del presente trabajo y la ecuación de Liaw ($v/X =0.2$, $\psi=10000$).	96
Figura 4.2.8.- Curvas de error entre las soluciones del presente trabajo y la ecuación de Liaw ($v/X =0.05$, $\psi=10000$).	96

OBJETIVOS

Objetivo general:

Obtener la solución analítica del modelo matemático lineal de una columna cromatográfica que incluye la ecuación del adsorbente con transporte difusivo, así como la ecuación de continuidad para el soluto en el fluido acarreador considerando los términos de convección y transporte interfacial.

Objetivos particulares:

1. Obtener una solución analítica de un modelo matemático para una columna cromatográfica aplicando el método de la transformada de Laplace.
2. Validar la solución obtenida analíticamente por comparación con la literatura.
3. Generar curvas de ruptura para diferentes valores de los parámetros involucrados en el modelo, así como discutir el efecto de ellos.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1.- Generalidades

1.1.1.- Conceptos básicos de cromatografía

Dentro de los procesos de separación más importantes en la ingeniería química se encuentran las operaciones que incluyen transporte de materia a través de un tubo empacado (fig. 1.1). La cromatografía por elusión es una de las operaciones de recuperación, separación, cuantificación y purificación más utilizadas en la química fina, farmacéutica y áreas afines, que se fundamenta en la adsorción selectiva de los componentes de una mezcla en fase vapor o líquida que es transportada por un gas acarreador (fase móvil) que fluye a través de una columna empacada con un sólido poroso (fase estacionaria) en el que se lleva a cabo la separación debido a las diferentes velocidades de adsorción¹ específicas de cada componente, por lo que es posible, mediante un detector de solutos a la salida de la columna, obtener las curvas características para cada componente a diferentes tiempos [McNair, 1981].

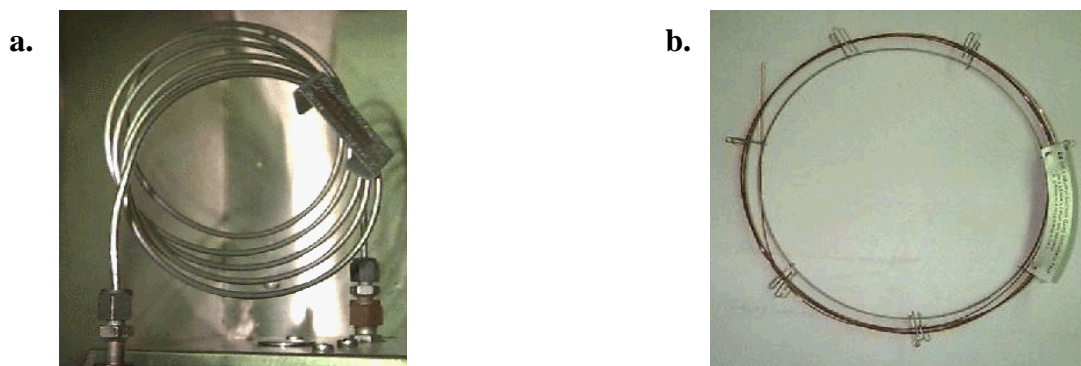


Fig. 1.1.- Columnas cromatográficas: a) Empacada: *Rellena con sólido poroso* ($d = 3$ a 6 mm, $L = 0,5$ m a 5 m).

b) Capilar: *Paredes internas recubiertas con una película fina de líquido o sólida* ($d = 0,1$ a $0,5$ mm, $L = 5$ m a 100 m).

¹ La adsorción es un fenómeno de superficie mediante el cual las moléculas de un soluto se concentran en una superficie sólida por la acción de fuerzas intermoleculares entre el soluto y el sólido.

La cromatografía permite la separación de mezclas concentradas para la obtención de uno o varios solutos de interés con una alta pureza; por lo anterior se ha extendido su uso en la ingeniería química y, por consiguiente, se ha incrementado su estudio teórico y experimental.

Uno de los aspectos más estudiados es el desarrollo y solución de modelos matemáticos para el diseño, simulación, optimización, y control de las columnas cromatográficas. Dichos modelos son establecidos mediante ecuaciones de conservación de masa, leyes de equilibrio interfacial, expresiones cinéticas de adsorción, y condiciones de frontera e iniciales, [Tejeda, *et al.*, 1995].

Las soluciones de dichos modelos permiten calcular la concentración del efluente como función de la posición (axial) en la columna a un tiempo fijo (perfiles de concentración) y/o la variación de la concentración con respecto al tiempo en una posición fija de la columna, que al graficarse genera las llamadas curvas de ruptura y su predicción permite conocer algunas variables importantes como son: concentración de soluto al final de la adsorción, tiempo necesario para llevar a cabo el proceso, cantidad de adsorbente necesario, longitud de la columna, etc., [Tejeda, *et al.*, 1995].

1.1.2.- Curvas de ruptura y perfiles de concentración²

Para describir el comportamiento de la adsorción en una columna se han de utilizar gráficas de variación de la concentración de soluto a la salida de la columna con respecto al tiempo y a la posición, por lo que resulta conveniente hacer una breve descripción de las mismas.

Tanto en las curvas de ruptura como en los perfiles de concentración del efluente a un tiempo fijo para una alimentación continua y constante (que puede ser representada por una función escalón) es posible distinguir tres zonas características [Tejeda, *et al.*]: la zona de equilibrio, ZE; de transferencia de masa, ZTM; y la zona no utilizada, ZNU, (Fig. 1.2). En la primera zona, ZE, la concentración de soluto adsorbido se encuentra en equilibrio con la concentración de soluto en la fase líquida, $q_i = f(C_i)$, (la funcionalidad f depende del tipo de equilibrio), es decir la concentración permanece prácticamente

² La información de esta sección y la siguiente (1.1.2 y 1.1.3 respectivamente), está basada fundamentalmente en la siguiente referencia: Tejeda M. A.; Montesinos R. M., y Guzmán R., Bioseparaciones; (Ver Referencias Bibliográficas).

constante. Luego sigue la zona de transferencia de masa, ZTM; en ella, la concentración comienza a variar considerablemente a través de una pequeña sección de la columna. Finalmente, se encuentra la zona no utilizada, ZNU, que corresponde a la sección de la columna en la que no se ha presentado la adsorción (la concentración de soluto en el adsorbente es igual a la que tenía inicialmente).

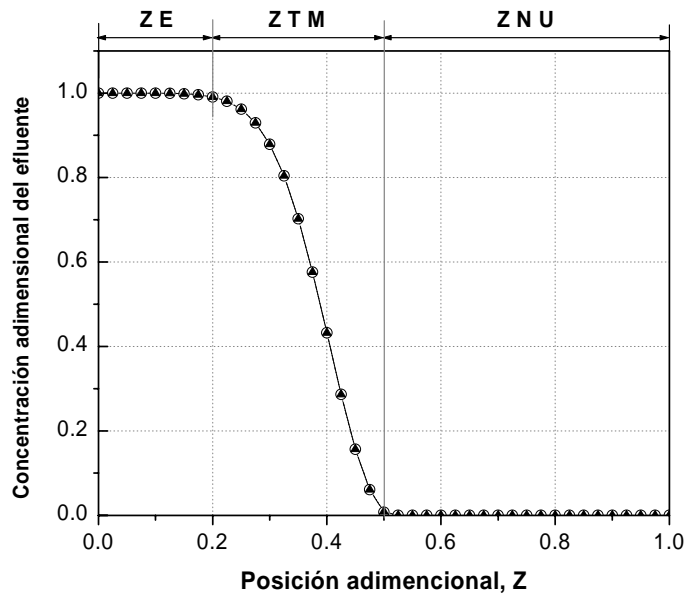


Fig. 1.2.- Perfiles de concentración para una alimentación de tipo escalón unitario.

Con el transcurso del tiempo la zona ZE va ocupando toda la columna, mientras que la zona ZTM se acerca a la salida de la columna y la ZNU tiende a desaparecer. Haciendo un análisis de la variación de la concentración del efluente a la salida de la columna con respecto al tiempo (figura 1.3) se pueden observar tres eventos importantes:

- 1.- Para tiempos menores a t_R , cuando la ZTM aún no llega a la salida de la columna, la concentración de soluto en la solución a la salida de la columna es prácticamente cero.
- 2.- En el tiempo de ruptura t_R la ZTM ha alcanzado la salida de la columna, y por lo tanto la concentración de soluto en la solución de salida comienza a tomar un valor diferente de cero, y_R , que es el valor de diseño en una columna de adsorción. Este valor es la máxima concentración de soluto permitida en la solución de salida y representa las pérdidas de soluto tolerables en el proceso. El tiempo t_R marca la terminación del ciclo de adsorción.

3.- Finalmente en caso de continuar la operación, la concentración de soluto en la solución de salida seguirá incrementándose hasta igualar la concentración de soluto del flujo alimentado en la columna.

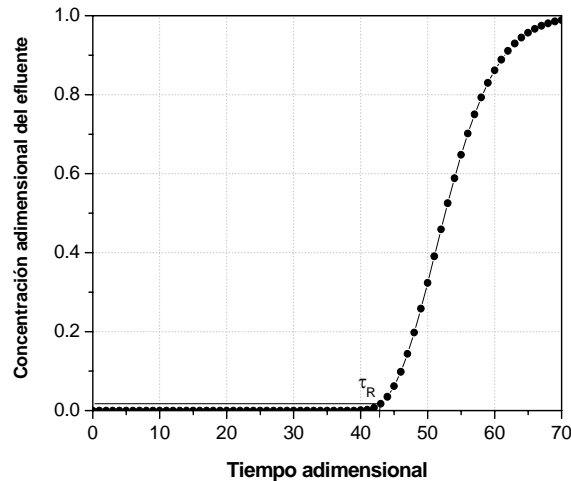


Fig. 1.3.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($\theta = 0.075$, $\psi = 0.3333$, $\phi = 0.25$).

Se han mencionado las zonas características que se pueden encontrar en las curvas de ruptura para una columna de adsorción (o cromatográfica) alimentada por un flujo constante (alimentación de tipo escalón unitario). En la siguiente sección se describen, a grosso modo, cuatro comportamientos generales de una columna cromatográfica, y la manera en que se manifiestan en las curvas de ruptura.

1.1.3.- Comportamiento general de una columna cromatográfica

Como se mencionó en la sección anterior, las curvas de ruptura permiten entender el comportamiento de las columnas cromatográficas desde el punto de vista de las resistencias de transferencia de masa involucradas en el proceso. Así, es posible enumerar cuatro comportamientos generales de una columna cromatográfica:

1.- Un pulso inyectado a una columna no sufrirá ningún cambio a la salida de la columna si: el flujo en la columna es ideal o de tipo tapón, y los solutos no se adsorben ni se difunden en el adsorbente (Fig. 1.4a).

2.- Un pulso inyectado a una columna donde existe cierto grado de flujo no ideal debido a un empaque deficiente o a fenómenos de dispersión axial, pero sin adsorción, presentará un tiempo de retención promedio igual al del pulso del caso anterior, pero con cierto grado de dispersión, lo cual se manifiesta con un ensanchamiento del pico (y posible asimetría, Fig. 1.4b).

3.- Un pulso que contenga un soluto que pueda ser adsorbido, sufrirá un retardo y un cierto grado de dispersión al pasar por la columna. La dimensión de estos efectos dependerá de la naturaleza de la adsorción (Fig. 1.4c).

4.- Un pulso inyectado a una columna donde exista adsorción y efectos de flujo no ideal simultáneamente tendrá un tiempo de retención igual al del caso 3 pero el pico se ensanchará y tenderá a ser asimétrico debido a la mayor dispersión (Fig. 1.4d).

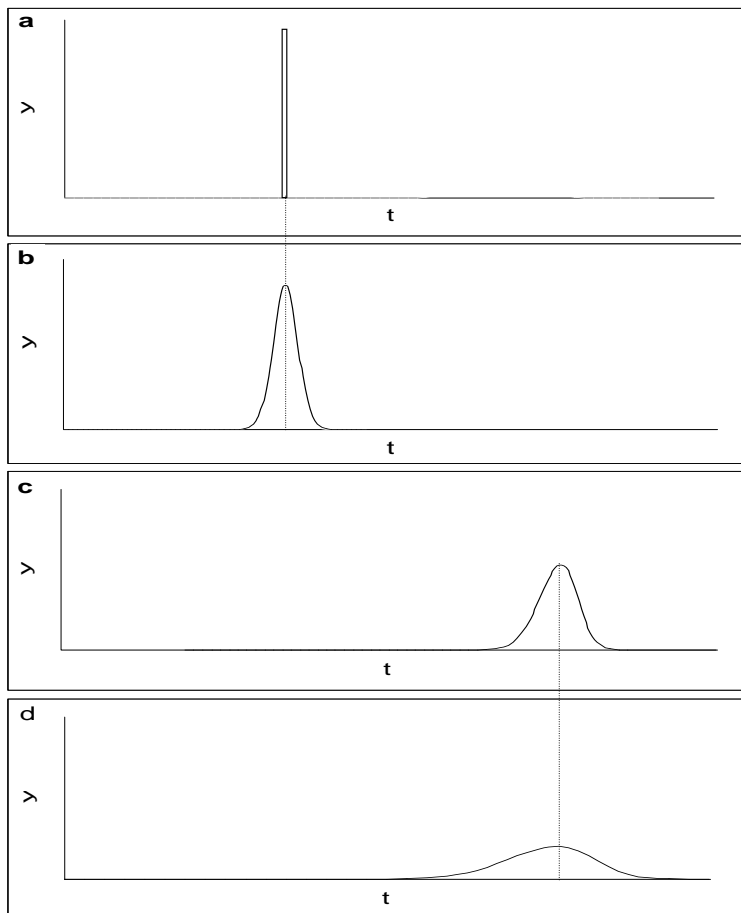


Fig. 1.4.- Comportamiento de una columna cromatográfica descritas mediante curvas de ruptura para los siguientes casos: a) el flujo en la columna es de tipo tapón, y el soluto no penetra en la partícula, b) existe dispersión axial, c) se presenta la adsorción, d) existe adsorción, difusión, y el flujo es no ideal.

En esta sección se han descrito, brevemente, el marco teórico básico para el entendimiento de las curvas de ruptura, lo cual será de valiosa utilidad en los análisis de resultados que se presentarán en los últimos capítulos de este trabajo. En la sección siguiente se hace una breve revisión de las fuentes bibliográficas más relevantes usadas como base para el desarrollo del presente trabajo.

1.2.- Antecedentes

Los modelos de adsorción más completos encontrados en la literatura, involucran tres resistencias: transporte del soluto desde el seno del fluido hasta la superficie de la partícula adsorbente, difusión del soluto a través de la partícula porosa, y finalmente, la adsorción de soluto llevada a cabo en los poros del catalizador. En los primeros estudios se consideró únicamente el efecto de una de las tres resistencias; años más tarde, se comenzaría a trabajar con modelos que involucraban más de una resistencia; así, Kasten, *et al.*, (1952) modelaron una columna de adsorción mediante dos ecuaciones diferenciales parciales (EDP): la ecuación del adsorbente con transporte difusivo, y la ecuación de continuidad para el soluto en el fluido acarreador considerando los términos de convección y transporte interfacial; adicionalmente consideraron una isoterma lineal de adsorción. Dicho modelo fue resuelto mediante una transformación doble de Laplace, o transformada iterada, que actúa sobre las variables adimensionales del tiempo, $y = t - z/v$, y la coordenada de posición axial, $x = z/v$, para obtener la concentración adimensional del efluente expresada como función de una suma infinita de integrales anidadas cuyo argumento contiene términos exponenciales y funciones modificadas de Bessel de primera especie y primer orden. El número de sumandos e integrales anidadas dependen directamente del número de raíces, α_j , (obtenidas a partir de una expresión trascendental periódica), por lo que el número de integrales anidadas contenidas en la solución exacta, también es infinito. La evaluación de dicha solución representa un problema muy difícil de resolver, aún considerando un número bastante limitado de raíces; los propios autores reconocen dicha dificultad.

En otro trabajo, Rosen (1952) reporta una solución exacta al mismo problema que el considerado por Kasten, *et al.*, (1952) utilizando el teorema de Duhamel para obtener la concentración del soluto en el medio poroso, q , como una función de la concentración en la superficie de la partícula, $q_s = f(R, x, \theta)$;

posteriormente, utiliza la definición de concentración promedio en coordenadas esféricas para obtener la concentración sobre la superficie de la partícula porosa, y sustituirla en la ecuación diferencial ordinaria (EDO) de la fase fluida en el dominio de Laplace; dicha ecuación es resuelta para la concentración del fluido y este resultado es llevado al dominio del tiempo mediante la obtención de su transformada inversa de Laplace (TIL), la cual se resolvió considerando la primera trayectoria de Bromwich. Según Rosen, la existencia de un número infinito de singularidades esenciales provoca que la resolución de la TIL por residuos sea impráctica; el resultado: la concentración del efluente en términos de una integral infinita de lenta convergencia cuya evaluación requiere del desarrollo de una rutina numérica (reportada por Rosen en 1954), por consiguiente, Rosen presentó una aproximación a su solución exacta junto con una expresión de error.

Los resultados reportados por Rosen han sido fundamentales para muchos trabajos posteriores a él, tanto para fines comparativos, como para la revisión de algunos aspectos metodológicos empleados en la obtención de soluciones analíticas a modelos de columnas empacadas, vía transformada de Laplace. Así, Babcock, *et al.*, (1966) resolvieron un modelo en el que se consideró el término de dispersión axial en la ecuación del fluido, y Rasmuson, *et al.*, (1980) encontraron que la solución de Babcock era errónea cuando el coeficiente de dispersión longitudinal, D_L , era grande, por lo que, basándose en la metodología de Rosen, obtuvieron una expresión para la concentración del efluente en términos de una integral infinita cuyo integrando es el producto de una función exponencial decreciente por una función trigonométrica, ambas escritas en términos de una raíz cuadrada que fue evaluada mediante el teorema de Moivre. Rasmuson, *et al.*, (1981) generalizaron su resultado para un modelo en el que se involucran, además de los transportes difusivos al exterior e interior de la partícula, una tercera resistencia: la cinética de adsorción reversible. Los resultados que obtuvieron concuerdan con los de Rosen cuando $D_L = 0$, y con los de Babcock únicamente para valores bajos de D_L (valores altos del número de Peclet, Pe); no obstante, Rasmuson, *et al.*, no consideraron que en el cálculo de la transformada inversa era necesario utilizar la segunda trayectoria de Bromwich debido a la presencia de puntos rama, como lo harían años más tarde, Huang, *et al.*, (1984), al resolver un modelo para un reactor de lecho empacado en el que ocurre una reacción de primer orden. Esta última solución es una de las más generales encontradas hasta el momento.

A pesar de las soluciones enunciadas anteriormente, y debido a las dificultades y largos tiempos de cálculo, fue necesario buscar nuevas aproximaciones; en ese contexto aparece el trabajo de Liaw, *et al.*, (1979), quienes resolvieron el modelo planteado por Rosen (1952), considerando que el perfil de concentración intra-partícula es parabólico y haciendo uso de la definición de un promedio sobre la partícula porosa, para obtener la concentración del efluente en el dominio de Laplace como una función de una exponencial que es expandida en series de Taylor para finalmente llevar dicha solución al dominio del tiempo mediante el teorema de residuos.

Por otro lado, respecto a las soluciones numéricas, se tiene que Raghavan y Ruthven (1983) resuelven el modelo presentado por Rasmuson, *et al.*, (1980) usando el método de colocación ortogonal para discretizar las dos EDP's generando un sistema de EDO's de primer orden, que resolvieron usando una rutina de integración numérica estándar. En general, los tiempos de cálculo hechos por Raghavan y Ruthven son menores que los realizados por Rasmuson, *et al.* Posteriormente, Chen y Hsu (1987) emplearon un algoritmo basado en la transformada rápida de Fourier para invertir la expresión de la concentración del efluente en el dominio de Laplace y así obtener las curvas de ruptura de columnas de adsorción de lecho fijo.

Además de los trabajos mencionados anteriormente, existen dos que pueden ser considerados como los antecedentes directos del presente trabajo de investigación, uno de ellos es el realizado por Serna, (1990) en el cual se obtiene, a partir del método del promedio volumétrico, un modelo de una columna de adsorción constituida de dos ecuaciones de medio efectivo para las fases fluido y partícula porosa respectivamente; tal modelo fue resuelto mediante un algoritmo de inversión numérica de transformadas de Laplace basado en la cuadratura de Gauss-Legendre. El otro antecedente directo es el desarrollado por Ochoa Tapia y Álvarez Calderón (1996), en el que se propone una metodología para facilitar la obtención de curvas de ruptura. Dicha metodología consiste en la localización de la zona de cambios abruptos de concentración del soluto a partir de resolver un modelo cromatográfico para una alimentación de tipo pulso infinito y, con dicha solución analítica, establecer y efficientizar las rutinas de integración numéricas necesarias para la solución de problemas con condiciones de frontera más complejas (señal de escalón y pulso finito) eligiendo el paso de integración o los incrementos en función de la zona de cambios abruptos. También es posible resolver problemas más complejos

mediante métodos numéricos estableciendo mallas computacionales variables que tomen en cuenta dicha zona de cambios abruptos, lo cual se traduce en una disminución del tiempo de cómputo.

En años recientes se han generado muy diversos trabajos acerca del uso y solución de modelos, algunos de ellos considerando relaciones de equilibrio de adsorción no lineales [Zenhäusern, *et al.*, (1998); Dünnebier, *et al.*, (2000)]; otros, en el análisis y simulación de columnas cromatográficas para la separación de enantiómeros y proteínas [Krzysztof, *et al.*, 2002., Montesinos, *et al.*, 2004].

Sin embargo, los modelos empleados en muchos trabajos actuales, así como las soluciones reportadas por los mismos, están basados en los modelos y soluciones reportados décadas anteriores; por ejemplo: Li, *et al.*, (2003), han trabajado sobre la modificación de las soluciones: analítica, reportada por Rasmuson, *et al.*, (1980) y la aproximada de Liaw, *et al.*, (1979), con la finalidad de obtener las curvas de ruptura para columnas de adsorción empacadas con partículas adsorbentes de núcleo inerte; cabe señalar que el modelo empleado para este tipo de sistemas, es similar a los utilizados por los autores citados con anterioridad, con la diferencia de que la condición de frontera del centro de la partícula es cambiada a un radio diferente de cero, R_c .

En resumen: se han citado algunas de las referencias clásicas encontradas en la literatura, a fin de presentar un panorama general respecto a las diversas soluciones (analíticas y numéricas), encontradas para modelos de columnas empacadas, ya que algunas de las ideas y resultados obtenidos en dichas investigaciones serán utilizadas en el desarrollo del presente trabajo.

1.3.- Justificación del proyecto

A pesar del amplio estudio de las columnas de lecho empacado, se tiene que para modelos que involucran más de una resistencia, las soluciones analíticas encontradas son dependientes de una integral infinita de lenta convergencia que no puede ser resuelta analíticamente, por lo que es necesario hacer uso de algún algoritmo numérico cuyo cálculo puede ser complicado debido a la naturaleza de la integral oscilatoria. Por otra parte, también existe una problemática en la implementación y adecuación de los métodos numéricos estándares a la solución de los problemas de columnas empacadas debido a

su propensión al mal condicionamiento numérico y a la falta de criterios sistemáticos para implementar dichas rutinas numéricas; lo anterior, aunado a la dificultad de localizar la zona donde se presentan los frentes de ruptura, se traduce en mayores tiempos de cálculo y/o en la posibilidad de perder los detalles en el seguimiento de los mismos [Ochoa Tapia, y Álvarez Calderón, 1996]. Por ello, se han desarrollado soluciones aproximadas como la de Liaw, *et al.*, (1979) como una alternativa viable para simplificar los tiempos de cálculo, la cual produce resultados aceptables para muchos casos prácticos. De cualquier modo es preferible obtener una solución analítica completa ya que ésta representa en sí, una función explícita de la variable que se desea calcular, en este caso la concentración, con respecto a los diversos parámetros involucrados en el modelo: tiempo y posición axial. La obtención de una solución de este tipo, implica mayor rapidez y exactitud de los cálculos; permite hacer un análisis cualitativo respecto al comportamiento de la variable de interés y, finalmente, facilita la obtención de las curvas de ruptura.

El propósito de este trabajo es obtener una solución analítica completa a un modelo de dos ecuaciones (EDP) representativa de una columna empacada por partículas de adsorbente, en el que no se considera la dispersión axial en la fase móvil, pero sí toma en cuenta los efectos difusivos en el sólido poroso, y el flux interfacial; además, se ha considerado una isoterma lineal de adsorción. La solución obtenida, quedará en función de una suma infinita de sumas anidadas, cuya evaluación requiere del truncamiento de dicha suma, lo cual puede hacerse considerando un número finito de raíces α_j^2 ; sin embargo, se ha eliminado el problema de tener que implementar algún tipo de algoritmo de integración numérica.

CAPÍTULO 2

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el análisis de la operación de una columna cromatográfica se utilizan modelos para el diseño, análisis de alternativas, optimización y/o para la obtención de datos experimentales. Para la deducción de este tipo de modelos es necesario establecer los balances de materia sobre la columna cromatográfica, las condiciones iniciales y de frontera, así las relaciones de equilibrio.

La finalidad de este proyecto es encontrar una solución analítica para el modelo reportado por Rasmuson y Neretnieks (1980) pero considerando el caso particular de que la dispersión axial es insignificante ($Pe \gg 1$) y utilizando los parámetros adimensionales presentados por Raghavan y Ruthven (1983). Tal modelo puede ser útil en la descripción de diversas operaciones como son: la adsorción, la cromatografía, e incluso podría extenderse a reactores de lecho fijo en los que se considere una reacción de primer orden, sin embargo, en este trabajo nos abocaremos especialmente al estudio de la cromatografía.

A continuación se presenta la revisión de algunos conceptos fundamentales involucrados en el desarrollo de dicho modelo, así como las consideraciones y restricciones impuestas para la obtención del mismo.

2.1.- Marco teórico

2.1.1- Mecanismos de transporte involucrados en el proceso de adsorción

El desarrollo de modelos de procesos basados en la adsorción conlleva a considerar las diferentes resistencias a la transferencia de masa presentes en dicho proceso a fin de obtener la velocidad efectiva de adsorción (necesaria para conocer el tiempo requerido para alcanzar una separación); lo anterior involucra el uso de coeficientes de transferencia de masa. Los pasos característicos en el proceso global de adsorción son los siguientes:

1. Difusión del soluto del seno del fluido a través de una película de líquido que rodea al adsorbente.
2. Difusión del soluto hacia el interior del adsorbente (medio poroso).
3. Reacción reversible del soluto con el adsorbente (la reacción puede involucrar adsorción, reacción y desorción de la superficie).
4. Contradifusión del soluto en la partícula hacia la superficie del adsorbente.
5. Contradifusión del soluto de la superficie del adsorbente hacia el seno del líquido a través de la película de líquido.

2.1.2.- Isoterma de adsorción lineal

Para estimar algunos resultados de interés en los procesos cromatográficos y de adsorción tales como la cantidad de adsorbente requerido o el grado de purificación que puede ser alcanzado, es necesario conocer datos de equilibrio que pueden expresarse mediante isotermas de adsorción. En la literatura se pueden encontrar algunos tipos básicos de isotermas, como son: de Freundlich (que se presentan en adsorción por intercambio iónico), de Langmuir (que ocurre comúnmente en los sistemas por afinidad), y la lineal. En este trabajo se utilizará la isoterma lineal que está dada por:

$$q = K_{eq} C \quad (2.1.1)$$

Donde q es la cantidad de soluto adsorbida por cantidad de adsorbente, C es la concentración de soluto en la solución y K_{eq} es la constante de equilibrio.

En la literatura se pueden encontrar diversos modelos en los que se emplean las isothermas lineales debido a que esto hace que la solución de dichos modelos sea más sencilla. El empleo de este tipo de equilibrio se puede justificar si se toma en cuenta que en la cromatografía se trabaja generalmente con muy pequeñas cantidades de muestra, por lo que es posible aproximar las otras isothermas en la región de baja concentración de soluto (zona de comportamiento casi lineal). Sin embargo esta suposición tiene sus limitaciones, especialmente en sistemas cromatográficos muy selectivos como los de afinidad, o en sistemas basados en otros principios como la cromatografía por desplazamiento y la de cambio cíclico de la zona de adsorción.

2.2.- Balances de materia

A fin de obtener un modelo general de una columna cromatográfica, es necesario considerar los balances de materia en las regiones del fluido y del medio poroso, además de incluir los efectos de cualquiera de las resistencias mencionadas en las secciones anteriores, o una combinación de ellas y la relación de equilibrio. A continuación se presentan dichos balances, así como las consideraciones y restricciones supuestas para la obtención de los mismos.

2.2.1.- Balance de masa en la región fluida

Para establecer los balances de materia se han de tomar en cuenta las siguientes restricciones:

- La caída de presión en la columna es despreciable y el sistema es isotérmico.
- Las partículas se consideran esféricas y del mismo tamaño.
- Las propiedades fisicoquímicas se mantienen constantes (difusividad, densidad, etc.).
- No existe reacción química y se considera una isoterma de adsorción de tipo lineal.

Tomando como elemento de volumen a una sección transversal de la columna, como se indica en la figura 2.1a, se puede establecer el siguiente balance de materia para un soluto A:

$$\begin{aligned}
 \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad} \\ \text{de acumulación} \\ \text{de soluto en la} \\ \text{fase líquida} \end{array} \right\} &= \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad} \\ \text{de entrada de} \\ \text{soluto por} \\ \text{convección} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad} \\ \text{de salida de} \\ \text{soluto por} \\ \text{convección} \end{array} \right\} + \\
 &+ \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad} \\ \text{de entrada de} \\ \text{soluto por} \\ \text{dispersión} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad} \\ \text{de salida de} \\ \text{soluto por} \\ \text{dispersión} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{adsorción de} \\ \text{soluto por el} \\ \text{medio poroso} \end{array} \right\}
 \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Despreciando los efectos radiales, el balance para la fase líquida queda como sigue:

$$\frac{\varepsilon \Delta V C_f \Big|_{t+\Delta t} - \varepsilon \Delta V C_f \Big|_t}{\Delta t} = v C_f A \Big|_z - v C_f A \Big|_{z+\Delta z} + \left(-D_z \frac{\partial C_f}{\partial z} \right) A \Big|_z - \left(-D_z \frac{\partial C_f}{\partial z} \right) A \Big|_{z+\Delta z} - R \Delta V \quad (2.2.2)$$

y tomando los límites cuando $\Delta V = \Delta z A \rightarrow 0$ es decir $\Delta z \rightarrow 0$ y $\Delta t \rightarrow 0$, se obtiene:

$$\varepsilon \frac{\partial C_f}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_f}{\partial z} - R \quad (2.2.3)$$

donde, D_L es el coeficiente de dispersión axial basado en el área transversal del lecho, C_f es la concentración del soluto en la fase fluida, z es la coordenada axial sobre la cual se ha supuesto que ocurren los cambios y efectos importantes de transporte de materia a considerar, v es la velocidad promedio a la que se mueve el fluido, ε representa la fracción hueca del lecho (fuera de las partículas porosas) y R es la velocidad de transferencia de materia entre las fases por unidad de volumen del lecho, dada por:

$$R = \frac{3(1-\varepsilon)}{R_p} D_{eff}^* \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (2.2.4)$$

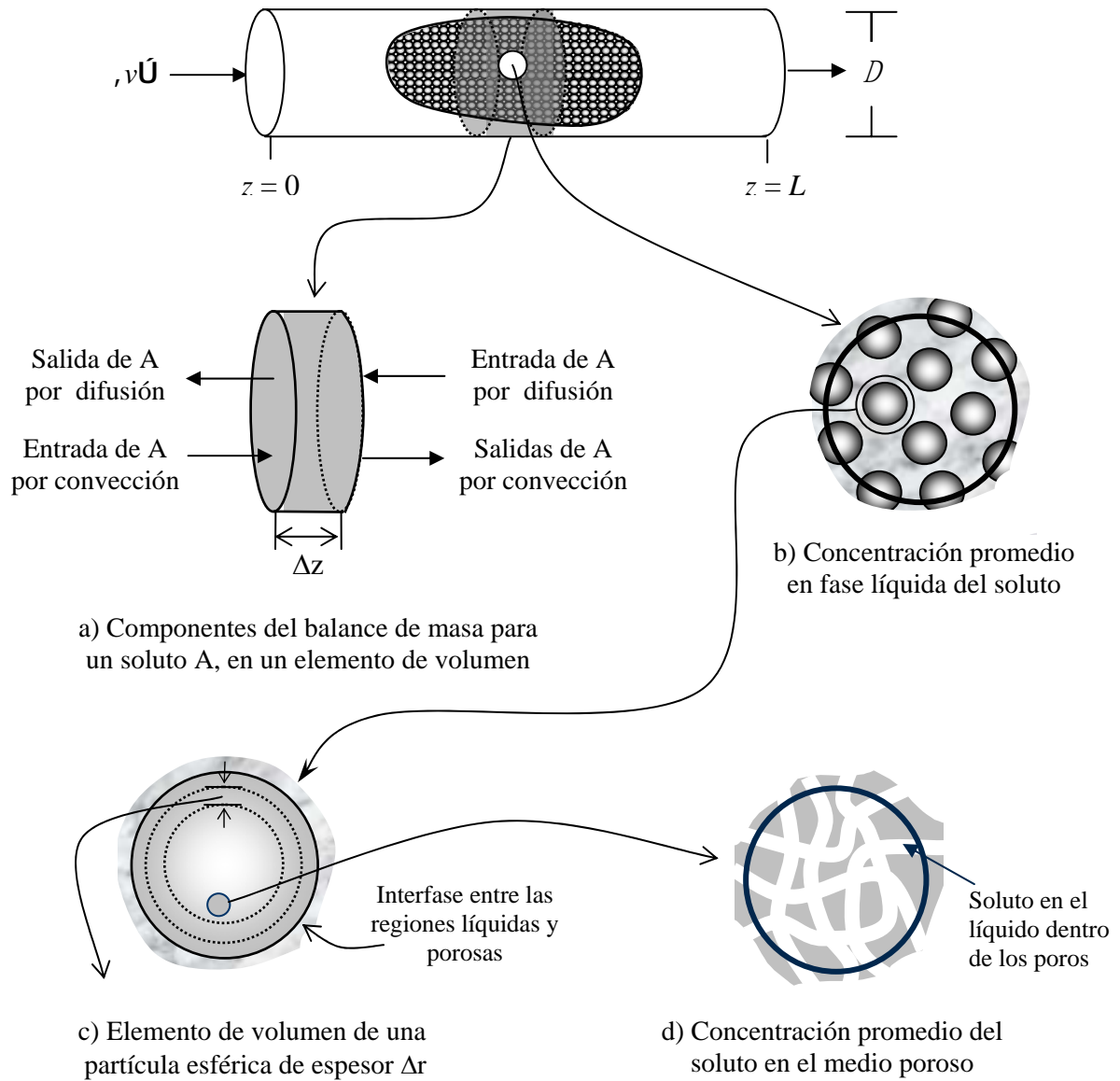


Fig. 2.1.- Representación esquemática de una columna cromatográfica.

Para poder realizar el balance sobre el elemento de volumen anterior fue necesario considerar la hipótesis del continuo, la cual opera en sistemas homogéneos (donde las propiedades son constantes), a pesar de que dicho elemento de volumen está definido en un medio multifásico; esto es posible debido a que el balance de materia se realizó en función de una concentración promedio representativa del sistema (figuras 2.1a y 2.1b), así como de propiedades de transporte efectivas (constantes en el volumen considerado).

2.2.2.- Balance en el medio poroso

Debido a que el balance dado por la ecuación (2.2.3) está en función de la concentración de soluto en la partícula (en el término R), es necesario realizar un balance de materia sobre una partícula porosa como la seleccionada en la figura 2.1b, tomando un elemento de volumen en coordenadas esféricas (Fig. 2.1c), bajo la consideración de que los efectos importantes son difusivos y ocurren únicamente en dirección radial; tal balance queda expresado de la siguiente forma [Tejeda, *et al.*, 2001]:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{eff}^* \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.2.5)$$

donde C_p , es la concentración promedio del soluto en el medio poroso (Fig. 2.1d), dicho, D_{eff}^* es la difusividad efectiva, ε_p representa la fracción hueca en el medio poroso y r es la coordenada radial.

2.2.3.- Condiciones de frontera

El balance de materia en la interfase de las partículas porosas esféricas y el líquido que las rodea puede ser aproximado mediante la siguiente relación,

$$D_{eff}^* \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} = k_f \left(C_f - C_f \Big|_{r=R_p} \right) \quad (2.2.6)$$

donde k_f es el coeficiente de transferencia de masa y R_p es el radio de la partícula porosa. La ecuación (2.2.6) representa una resistencia interfacial, o una condición de salto entre las partículas porosas y el líquido que las rodea.

Considerando que la adsorción se lleva a cabo a una velocidad finita (no instantánea), se tiene que:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 \left[C_p - \frac{q}{K_{eq}} \right] \quad (2.2.7)$$

donde k_1 es la constante cinética de adsorción (en el sentido directo), K_{eq} es la constante de equilibrio de adsorción, C_p es la concentración de soluto en la partícula porosa y q es la concentración de soluto adsorbida en la superficie del sólido.

2.3.- Modelo a resolver

La mayor parte de los modelos de columnas de adsorción presentados en la literatura son formulados a partir de balances de materia como los presentados en la sección 2.2, sin embargo no presentan un desarrollo sistematizado en el que se justifique la contribución de algunos de los términos involucrados en los modelos; tampoco se reportan las restricciones bajo las cuales son válidos dichos modelos. Una complicación adicional es que, al realizar dichos balances de materia sobre sistemas multifásicos, se obtienen ecuaciones que son función de variables y parámetros promedio que no están definidos claramente.

Si bien es cierto que el propósito de este trabajo no es obtener un modelo en el que se definan claramente los aspectos anteriores, si es conveniente resaltar que una alternativa para resolver tales problemas es el empleo de una metodología matemática rigurosa: el promedio volumétrico; esta herramienta permite obtener ecuaciones de medio efectivo (promedio) a partir de ecuaciones intrínsecas locales (puntuales) para cada fase [Whitaker, 1999], en el que las variables promedio están bien definidas; del uso de dicha herramienta es posible obtener expresiones matemáticas para el cálculo de propiedades efectivas, además de identificar las condiciones y restricciones bajo las cuales es válido

el modelo obtenido. Al respecto, Serna (1990) trabajó en la modelación de una columna de adsorción mediante el promedio volumétrico considerando sólidos adsorbentes monodispersos y bidispersos, definiendo claramente la concentración promedio y los coeficientes efectivos de transporte involucrados en el modelo; por ejemplo, mediante dicho método, ha sido posible obtener una ecuación de medio efectivo similar a la expresión (2.2.5), a partir de un balance puntual en la fase fluida del medio poroso, obteniéndose, para un adsorbente monodisperso, la siguiente ecuación:

$$\left[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K_{eq} \right] \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{eff}^* \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] \quad (2.3.1)$$

No obstante, aunque la mayor parte de los modelos reportados en la literatura no han sido obtenidos mediante el promedio volumétrico, estos han sido ampliamente estudiados y son funcionales, además las suposiciones y restricciones más importantes para su desarrollo pueden ser justificadas. El modelo a resolver en el presente trabajo está sujeto a las siguientes consideraciones: la adsorción puede ser representada por una isoterma lineal, la temperatura y presión permanecen constantes en la columna, y el efecto de dispersión axial puede despreciarse.

La consideración de una isoterma lineal de equilibrio se debe a que las columnas cromatográficas trabajan con muestras muy pequeñas (comúnmente del orden de microlitros: 3, 5, 10 y 20 μl) por lo que la concentración del soluto de interés es lo suficientemente baja. Por otra parte, en casi todos los modelos de columnas de adsorción se consideran a la temperatura y presión como constantes. Esta condición es aproximada en algunos sistemas de adsorción líquida en las que el calor de adsorción es pequeño, en tanto que en los sistemas de adsorción de gas es cierto cuando el soluto alimentado está altamente diluido [Fogler, 1999].

Cuando el número de Peclet es muy grande $Pe > 1000$ el efecto de dispersión axial es despreciable. Lo anterior puede ocurrir cuando el término convectivo es mucho mayor que el dispersivo, por otra parte, la relación entre la altura y el diámetro de la columna es un factor que afecta la dispersión axial. En la mayoría de los adsorbedores de lecho fijo, esta relación es: $L/D_c > 5$, por lo que puede despreciarse el efecto de la dispersión axial en la ecuación de transporte del lecho, [Serna, 1990].

El modelo a resolver en el presente trabajo, es el reportado por Raghavan y Ruthven, (1983), con la suposición de que la dispersión axial es despreciable, y está dado por los siguientes balances:

Balance del soluto en el fluido:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} + v \frac{\partial C_f}{\partial z} = -3 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{k_f}{R_p} \left[C_f - \frac{C_p|_{r=R_p}}{K} \right] \quad (2.3.2)$$

$$\text{Cuando } t=0 \quad C_f = 0 \quad \text{para } z \geq 1 \quad (2.3.3a)$$

$$\text{En } z=0 \quad C_f = C_0 \quad \text{para } t \geq 0 \quad (2.3.3b)$$

Balance del soluto en la partícula:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] \quad (2.3.4)$$

que es similar a la ecuación (2.3.1) con la siguiente reasignación: $D_{eff} = \frac{D_{eff}^*}{\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K_{eq}}$.

Condiciones iniciales y de frontera:

$$\text{Cuando } t=0 \quad C_p = 0 \quad \text{para } 0 \leq r \leq R_p \quad (2.3.5a)$$

$$\text{En } r=0 \quad \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad \text{para } t \geq 0 \quad (2.3.5b)$$

$$\text{En } r = R_p \quad -D_{eff} \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} = k_f \left[\frac{C_p|_{r=R_p}}{K} - C_f \right] \quad \text{para } \tau \geq 0 \quad (2.3.5c)$$

En el modelo anterior se ha considerado que el sistema puede ser descrito por una isoterma lineal tal que bajo condiciones de equilibrio, la concentración del material adsorbido en la superficie del sólido

$C_p|_{R_p}$, está dada por la siguiente ecuación:

$$C_p|_{R_p} = K C_f \quad (2.3.6)$$

donde K , es una constante de equilibrio efectiva definida por la ecuación anterior, [Rosen, 1952].

A fin de adimensionalizar el modelo dado por las ecuaciones (2.3.1)-(2.3.5) se definen las variables adimensionales de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{D_{eff} t}{R_p^2} \Rightarrow t = \frac{R_p^2 \tau}{D_{eff}} \quad (2.3.7a)$$

$$Z = \frac{z}{L} \Rightarrow z = Z L \quad (2.3.7b)$$

$$\xi = \frac{r}{R_p} \Rightarrow r = \xi R_p \quad (2.3.7c)$$

$$U_f = \frac{C_f}{C_0} \Rightarrow C_f = C_0 U_f \quad (2.3.7d)$$

$$U_p = \frac{C_p}{C_0} \Rightarrow C_p = C_0 U_p \quad (2.3.7e)$$

Haciendo uso de las variables adimensionales anteriores, es posible reescribir el balance de materia para la fase fluido como:

$$\begin{aligned} \frac{D_{eff} C_0}{R_p^2} \frac{\partial U_f}{\partial \tau} + \frac{\nu C_0}{L} \frac{\partial U_f}{\partial Z} &= -3 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{k_f C_0}{R_p} \left[U_f - \frac{1}{K} \left(\frac{U_p}{\xi} \right) \Big|_{\xi=1} \right] \Rightarrow \\ \frac{\partial U_f}{\partial \tau} + \frac{\nu R_p^2}{D_{eff} L} \frac{\partial U_f}{\partial Z} &= -3 K \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{k_f R_p}{D_{eff} K} \left[U_f - \frac{U_p|_{\xi=1}}{K} \right] \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

A fin de simplificar la notación y el análisis de la ecuación anterior es posible agrupar las propiedades y parámetros incluidos en dicha expresión mediante los siguientes parámetros adimensionales:

Parámetro de resistencia de película:
(Sherwood Modificado)

$$\phi = \frac{k_f R_p}{D_{eff} K} \quad (2.3.9a)$$

Parámetro de longitud de lecho:

$$\theta = \frac{\nu R_p^2 \varepsilon}{D_{eff} L K (1 - \varepsilon)} \quad (2.3.9b)$$

Relación de distribución:

$$\psi = K \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (2.3.9c)$$

Sustituyendo la serie de parámetros (2.3.9) en la ecuación (2.3.8) se obtiene la expresión:

$$\frac{\partial U_f}{\partial \tau} + \theta \psi \frac{\partial U_f}{\partial Z} = -3 \psi \phi \left[U_f - \frac{U_p|_{\xi=1}}{K} \right] \quad (2.3.10)$$

Análogamente, la ecuación de la partícula porosa (2.3.4) puede ser manipulada de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] = \frac{D_{eff}}{r^2} \left[2r \frac{\partial C_p}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} \right] = \frac{D_{eff}}{r} \left[2 \frac{\partial C_p}{\partial r} + r \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} \right] \quad (2.3.11)$$

y considerando adicionalmente:

$$\frac{\partial^2 (r C_p)}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial (r C_p)}{\partial r} \right] = \frac{\partial}{\partial r} \left[C_p + r \frac{\partial (C_p)}{\partial r} \right] = 2 \frac{\partial C_p}{\partial r} + r \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} \quad (2.3.12)$$

Sustituyendo el resultado anterior en la ecuación (2.3.11), y multiplicando el resultado por r se obtiene:

$$\frac{\partial^2 (r C_p)}{\partial t^2} = D_{eff} \left[\frac{\partial^2 (r C_p)}{\partial r^2} \right] \quad (2.3.13)$$

La ecuación anterior puede describirse en forma adimensional (ver los cambios dados por 2.3.7):

$$\frac{\partial(\xi U_p)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2(\xi U_p)}{\partial \xi^2} \quad (2.3.14)$$

Las condiciones iniciales y de frontera de cada una de estas ecuaciones también pueden ser escritas en términos adimensionales, quedando expresadas como sigue:

$$U_f(Z, \tau = 0) = 0 \quad \text{para} \quad Z \geq 0 \quad (2.3.15a)$$

$$U_f(Z = 0, \tau) = 1 \quad \text{cuando} \quad \tau > 0 \quad (2.3.15b)$$

$$U_f(Z \rightarrow \infty, \tau) = 0 \quad \text{cuando} \quad \tau > 0 \quad (2.3.15c)$$

$$U_p(\xi, \tau = 0) = 0 \quad \text{para} \quad Z \geq 0 \quad (2.3.15d)$$

$$\frac{\partial U_p}{\partial \xi} = 0 \quad \text{cuando} \quad \tau > 0 \quad (2.3.15e)$$

$$\frac{1}{K} \frac{\partial U_p}{\partial \xi} = \phi \left[U_f - \frac{U_p|_{\xi=1}}{K} \right] \quad \text{en} \quad \xi = 1 \quad \text{para} \quad \tau > 0 \quad (2.3.15f)$$

Las ecuaciones (2.3.12), (2.3.14) y (2.3.15), conforman el modelo adimensional reportado por Raghavan y Ruthven (1983). En el siguiente capítulo se resolverá dicho modelo mediante el método de transformada de Laplace.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO DE LA SOLUCIÓN ANALÍTICA

En este capítulo se presenta el desarrollo para la obtención de una solución analítica del modelo de Raghavan y Ruthven constituido por dos ecuaciones diferenciales parciales (EDP) acopladas que serán resueltas mediante la transformada de Laplace.

Este capítulo se ha organizado de la siguiente manera: en la sección 3.1 se resuelve el modelo de interés considerando un promedio de la concentración de soluto en la partícula porosa suponiendo que el perfil de dicha concentración es parabólico; lo anterior simplifica bastante el problema original, obteniéndose un resultado aproximado que ya ha sido reportado por Liaw (1979). La metodología presentada en esta sección tiene la finalidad de mostrar algunas de las ideas básicas del desarrollo que será empleado en la sección 3.2, en el que se obtendrá la solución completa del modelo de interés.

La sección 3.2 está subdividida en tres partes. En la primera sección, 3.2.1, se presenta el desarrollo matemático detallado para la obtención de una solución analítica completa para la concentración del fluido. En dicho desarrollo, el problema medular es la transformación de la concentración del fluido del dominio de Laplace al dominio del tiempo, lo cual implica el uso del teorema de residuos, así como el uso de expansiones en series de Taylor para obtener una solución que es una función de sumas infinitas anidadas. Dicha solución es simplificada en la sección 3.2.2 a fin de que pueda ser calculable, para ello se hace una aproximación de la solución completa truncando la serie infinita a una o dos raíces, además de adecuar las expresiones para fines de cálculos por computadora. Finalmente, en la sección 3.2.3 se presenta el algoritmo empleado para calcular las raíces generadas al aplicar el teorema de Heaviside para invertir la transformada de Laplace que aparece en el desarrollo de la sección 3.2.1.

3.1.- Obtención de una solución aproximada de un modelo de una columna cromatográfica

El modelo de Raghavan y Ruthven, para columnas de adsorción y cromatográfica, está constituido de dos EDP (con sus respectivas condiciones iniciales y de frontera) que pueden ser expresadas con variables adimensionales, como sigue:

Para las partículas porosas:

$$\frac{\partial U_p}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_p}{\partial \xi} \right] \quad (3.1.1)$$

$$\text{Cuando} \quad \tau = 0 \quad U_p = 0 \quad (3.1.2a)$$

$$\text{En} \quad \xi = 0 \quad \frac{\partial U_p}{\partial \xi} = 0 \quad (3.1.2b)$$

$$\xi = 1 \quad -\frac{1}{K} \frac{\partial U_p}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = \phi \left[\frac{U_p \Big|_{\xi=1}}{K} - U_f \right] \quad (3.1.2c)$$

Para la región fluida:

$$\frac{\partial U_f}{\partial \tau} + \theta \psi \frac{\partial U_f}{\partial Z} = -3\psi \phi \left[U_f - \frac{U_p \Big|_{\xi=1}}{K} \right] \quad (3.1.3)$$

$$\text{Cuando} \quad \tau = 0 \quad U_f = 0 \quad (3.1.4a)$$

$$\text{En} \quad Z = 0 \quad U_f = 1 \quad (3.1.4b)$$

A fin de simplificar el problema anterior, se define el siguiente promedio [Liaw, 1979]:

$$\langle U_p \rangle = \frac{4\pi}{(4/3)\pi r_p^3} \int_0^{r_p} U_p r^2 dr = 3 \int_0^1 U_p \xi^2 d\xi \quad (3.1.5)$$

Haciendo uso de la definición (3.1.8) promediamos la ecuación (3.1.5), para obtener:

$$\frac{\partial \langle U_p \rangle}{\partial \tau} = 3 \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_p}{\partial \xi} \right] d\xi = 3 \left[\frac{\partial U_p}{\partial \xi} \right]_{\xi=1} \quad (3.1.6)$$

De acuerdo con Liaw, *et al* (1979) es posible aproximar la concentración del soluto en la partícula porosa como un perfil parabólico, tal concentración y su derivada están dadas por las expresiones siguientes:

$$U_p = a_0 + a_2 \xi^2 \quad (3.1.7a)$$

$$\frac{\partial U_p}{\partial \xi} = 2a_2 \xi^2 \quad (3.1.7b)$$

y evaluando las ecuaciones anteriores en $\xi = 1$:

$$U_p \Big|_{\xi=1} = a_0 + a_2 \quad (3.1.8a)$$

$$\frac{\partial U_p}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = 2a_2 \quad (3.1.8b)$$

donde a_0 y a_2 son constantes con respecto a la coordenada radial ξ pero dependen de τ y Z .

Aplicando la definición de $\langle U_p \rangle$ sobre la ecuación (3.1.7a) se obtiene:

$$\langle U_p \rangle = a_0 + \frac{3}{5} a_2 \quad (3.1.9)$$

Sin embargo, es necesario conocer el valor de las constantes a_0 y a_2 ; la segunda constante puede obtenerse directamente de la ecuación (3.1.8b):

$$a_2 = \frac{1}{2} \frac{\partial U_p}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \quad (3.1.10)$$

La derivada anterior (3.1.10), está involucrada en la condición de frontera (3.1.2c), por lo que a_2 puede expresarse como:

$$a_2 = -\frac{1}{2} K \phi \left[\frac{U_p|_{\xi=1}}{K} - U_f \right] \quad (3.1.11)$$

En tanto que a_0 se obtiene a partir de la ecuación (3.1.8a), quedando expresada como sigue:

$$a_0 = U_p|_{\xi=1} - a_2 \quad (3.1.12)$$

Sustituyendo a_0 y a_2 en la ecuación (3.1.9) se tiene:

$$\langle U_p \rangle = U_p|_{\xi=1} + \frac{1}{5} K \phi \left[\frac{U_p|_{\xi=1}}{K} - U_f \right] \quad (3.1.13)$$

Aplicando la transformada de Laplace³ a las ecuaciones (3.1.6) y (3.1.13), se obtiene:

$$s \langle \bar{U}_p \rangle = \frac{\partial \bar{U}_p}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \quad (3.1.14)$$

$$\langle \bar{U}_p \rangle = \bar{U}_p|_{\xi=1} + \frac{1}{5} K \phi \left[\frac{\bar{U}_p|_{\xi=1}}{K} - \bar{U}_f \right] \quad (3.1.15)$$

³ La definición de la transformada de Laplace está dada por la ecuación A.1 del apéndice del presente trabajo.

donde:

$$\langle \bar{U}_p \rangle = \mathcal{L} \{ \langle U_p \rangle \} \quad (3.1.16a)$$

$$\bar{U}_f = \mathcal{L} \{ U_f \} \quad (3.1.16b)$$

Sustituyendo la ecuación (3.1.15) en (3.1.14) se obtiene:

$$\frac{1}{5} \left[(5 + \phi) \bar{U}_p \Big|_{\xi=1} - K \phi \bar{U}_f \right] s = \frac{\partial \bar{U}_p}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \quad (3.1.17)$$

Llevando la condición de frontera, (3.1.2c), al dominio de Laplace:

$$-\frac{1}{K} \frac{\partial \bar{U}_p}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = \phi \left[\frac{\bar{U}_p \Big|_{\xi=1}}{K} - \bar{U}_f \right] \quad (3.1.18)$$

Sustituyendo (3.1.18) en (3.1.17) es posible obtener a $\bar{U}_p \Big|_{\xi=1}$ como función de la concentración \bar{U}_f :

$$\bar{U}_p \Big|_{\xi=1} = \frac{(5 + s) K \phi \bar{U}_f}{[(5 + \phi) s + 5 \phi]} \quad (3.1.19)$$

Adicionalmente, la ecuación del fluido en el dominio de Laplace está dada por:

$$s \bar{U}_f + \theta \psi \frac{\partial \bar{U}_f}{\partial Z} = -3 \psi \phi \left[\bar{U}_f - \frac{\bar{U}_p \Big|_{\xi=1}}{K} \right] \quad (3.1.20)$$

Sustituyendo la ecuación (3.1.19) en (3.1.20) se obtiene la siguiente ecuación diferencial ordinaria lineal de primer orden:

$$\theta\psi \frac{d\bar{U}_f}{dZ} + [1 + 3\psi\phi\bar{\Phi}(s)]s\bar{U}_f = 0 \quad (3.1.21)$$

donde:

$$\bar{\Phi}(s) = \frac{5}{(s+5)\phi + 5s} \quad (3.1.22)$$

Resolviendo la ecuación (3.1.21) mediante el método de variables separables y utilizando la condición de frontera (3.1.4b) en el dominio de Laplace, $\bar{U}_f = 1/s$, se obtiene:

$$\bar{U}_f = \frac{1}{s} \exp\left(-\frac{3\phi\psi s \bar{\Phi}(s) + s}{\theta\psi} Z\right) = \frac{1}{s} \exp\left(-\frac{Z}{\theta\psi} 3\phi\psi s \bar{\Phi}(s)\right) \exp\left(-\frac{Z}{\theta\psi} s\right) \quad (3.1.23)$$

Sin embargo se desea conocer la concentración U_f en el dominio del tiempo, lo cual conlleva a obtener la transformada inversa de Laplace de la ecuación (3.1.23):

$$U_f = \mathcal{L}^{-1}\{\bar{U}_f\} = e^{-C/\alpha} \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{e^{-bs}}{s} e^{C/(s+\alpha)}\right\} \quad (3.1.24)$$

donde: $\alpha = \frac{\phi}{5+\phi}$, $b = \frac{Z}{\theta\psi}$, $C = 15\alpha^2\psi b$

Una forma de resolver la transformada inversa contenida en la ecuación (3.1.24) es mediante la expansión en series de Taylor del término exponencial involucrado en dicha ecuación, tal expansión está dada de la siguiente manera:

$$e^x = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} x^m \quad (3.1.25)$$

Haciendo uso de la ecuación (3.1.25) se tiene que la transformada inversa se puede trabajar del modo siguiente:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s} e^{\frac{c}{s+\alpha}} \right\} &= \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{C}{s+\alpha} \right)^m \right\} = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s} \left[1 + \sum_{m=1}^M \frac{1}{m!} \left(\frac{C}{s+\alpha} \right)^m \right] \right\} \Rightarrow \\ \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s} e^{\frac{c}{s+\alpha}} \right\} &= \mathcal{U}(\tau - b) + \sum_{m=1}^M \frac{C^m}{m!} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s(s+\alpha)^m} \right\} \end{aligned} \quad (3.1.26)$$

Es importante notar que la ecuación anterior se cumple a condición de que el número de términos involucrados en la suma tienda a infinito, es decir: $M \rightarrow +\infty$. Sin embargo, para fines operativos convendrá visualizar a M como un número finito. Por otra parte, para resolver la transformada inversa de la función contenida dentro de la suma de dicha ecuación (3.1.26) se usa el teorema de residuos (ver Apéndice, ecuación A.9), cuyo cálculo para el caso en que se tienen una raíz, α , repetida m veces: $(s + \alpha)^m$, es el siguiente:

$$\text{Res}(s = -\alpha) = \frac{1}{(m-1)!} \frac{d^{m-1}}{ds^{m-1}} \left(e^{s\tau} \bar{F}(s) \Big|_{s=-\alpha} \right) = \frac{1}{(m-1)!} \frac{d^{m-1}}{ds^{m-1}} \left(e^{s\tau} (s + \alpha)^m \bar{f}(s) \Big|_{s=-\alpha} \right) \quad (3.1.27)$$

donde:

$$\bar{f}(s) = \frac{e^{-bs}}{s(s+\alpha)^m} \Rightarrow \bar{F}(s) = (s + \alpha)^m \bar{f}(s) \quad (3.1.28)$$

Es posible desarrollar la derivada involucrada en la ecuación (3.1.27) si se aplica la regla de Leibniz para derivadas de orden superior de un producto de dos funciones (Apéndice, ecuación B.3) para obtener:

$$\begin{aligned} \text{Res}(s = -\alpha) &= \frac{1}{(m-1)!} \sum_{h=0}^{m-1} \frac{(m-1)!}{(m-1-h)! h!} \left[\frac{d^{m-1-h}}{ds^{m-1-h}} e^{s\tau} \frac{d^h}{ds^h} \left((s + \alpha)^m f(s) \right) \Big|_{s=-\alpha} \right] \Rightarrow \\ \text{Res}(s = -\alpha) &= \sum_{h=0}^{m-1} \frac{\tau^{m-1-h} e^{-\alpha\tau}}{(m-1-h)! h!} \left[\frac{d^h}{ds^h} \left((s + \alpha)^m f(s) \right) \Big|_{s=-\alpha} \right] \end{aligned} \quad (3.1.29)$$

Entonces para calcular la transformada inversa involucrada en la ecuación (3.1.26) se aplicará la ecuación (3.1.29) como sigue:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s(s+3\phi)^m} \right\} &= \text{Res}(s=0) + \text{Res}(s=-\alpha) = \\
 &= \sum_{h=0}^{m-1} \frac{\tau^{m-1-h}}{(m-1-h)!h!} \left[\frac{d^h}{ds^h} \left(\frac{s}{s(s+\alpha)^m} \right) \right]_{s=0} + \sum_{h=0}^{m-1} \frac{\tau^{m-1-h} e^{-\alpha\tau}}{(m-1-h)!h!} \left[\frac{d^h}{ds^h} \left(\frac{(s+\alpha)^m}{s(s+\alpha)^m} \right) \right]_{s=-\alpha} = \\
 &= \left(\frac{1}{\alpha^m} \right) - \sum_{h=0}^{m-1} \frac{\tau^{m-1-h} e^{-\alpha\tau}}{(m-1-h)!} \left(\frac{1}{\alpha^{h+1}} \right)
 \end{aligned} \tag{3.1.30}$$

Aplicando el primer teorema de desplazamiento sobre el resultado anterior, se obtiene el resultado deseado:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s(s+\alpha)^m} \right\} = \frac{1}{\alpha^m} - \frac{e^{-\alpha(\tau-b)}}{\alpha^m} \sum_{h=0}^{m-1} \frac{[\alpha(\tau-b)]^{m-1-h}}{(m-1-h)!} \tag{3.1.31}$$

Sustituyendo (3.1.31) en (3.1.27) se obtiene:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s} e^{\frac{C}{s+\alpha}} \right\} = \mathcal{U}(\tau-b) + \sum_{m=1}^M \frac{(C/\alpha)^m}{m!} - e^{-\alpha(\tau-b)} \sum_{m=1}^M \frac{(C/\alpha)^m}{m!} \sum_{h=0}^{m-1} \frac{[\alpha(\tau-b)]^{m-1-h}}{(m-1-h)!} \tag{3.1.32}$$

Finalmente, sustituyendo la ecuación anterior en (3.1.25) se obtiene la concentración del efluente en el dominio del tiempo:

$$U_f = e^{-C/\alpha} \left[\mathcal{U}(\tau-b) + \sum_{m=1}^M \frac{(C/\alpha)^m}{m!} - e^{-\alpha(\tau-b)} \sum_{m=1}^M \frac{(C/\alpha)^m}{m!} \sum_{h=0}^{m-1} \frac{[\alpha(\tau-b)]^{m-1-h}}{(m-1-h)!} \right] \tag{3.1.33}$$

La solución anterior es válida para $\tau - b > 0$, en caso de que $\tau - b \leq 0$ la transformada anterior es igual a cero.

Sin embargo, la expresión anterior aún puede ser simplificada si se consideran las siguientes relaciones:

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(C/\alpha)^m}{m!} = e^{C/\alpha} - 1 \quad (3.1.34a)$$

$$\sum_{m=1}^M \frac{(C/\alpha)^m}{m!} \sum_{h=0}^{m-1} \frac{[\alpha(\tau - b)]^{m-1-h}}{(m-1-h)!} = \sum_{m=0}^M \frac{(C/\alpha)^{m+1}}{(m+1)!} \sum_{h=0}^m \frac{[\alpha(\tau - b)]^{m-h}}{(m-h)!} \quad (3.1.34b)$$

$$\sum_{h=0}^m \frac{[\alpha(\tau - b)]^{m-h}}{(m-h)!} = \sum_{h=0}^m \frac{[\alpha(\tau - b)]^h}{h!} \quad (3.1.34c)$$

Finalmente la concentración del efluente puede ser calculada de la siguiente manera:

$$U_f = 1 - e^{-\alpha(\tau - b) - C/\alpha} \sum_{m=0}^M \frac{(C/\alpha)^{m+1}}{(m+1)!} \sum_{h=0}^m \frac{[\alpha(\tau - b)]^h}{h!} \quad (3.1.35)$$

Las ideas y suposiciones principales consideradas en el desarrollo anterior fueron reportadas por Liaw *et al.*, (1979); no obstante, la solución reportada por dichos autores difiere de la ecuación (3.1.35) debido a algunas diferencias metodológicas. Dada la sencillez y eficiencia de la solución de Liaw (o la de la expresión 3.1.35), ésta será utilizada para comparar la solución analítica completa que se presentará en la sección 3.2.

3.2.- Solución analítica completa

3.2.1.- Obtención de una solución analítica completa mediante el uso de la transformada de Laplace y expansiones en series de Taylor

En esta sección se presenta la metodología detallada para encontrar la solución al modelo de una columna cromatográfica empacada propuesto por Raghavan y Ruthven, y que escrito en su forma adimensional queda expresado como sigue:

Para el fluido:

$$\frac{\partial U_f}{\partial \tau} + \theta \psi \frac{\partial U_f}{\partial Z} = -3\psi\phi \left[U_f - U_p \Big|_{\xi=1} / K \right] \quad (3.2.1)$$

$$\text{Cuando } \tau = 0 \quad U_f = 0 \quad \text{para } Z \geq 1 \quad (3.2.2)$$

$$\text{En } Z = 0 \quad U_f = f(T) \quad \text{para } \tau \geq 0 \quad (3.2.3)$$

Para el medio poroso:

$$\frac{\partial (\xi U_p)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 (\xi U_p)}{\partial \xi^2} \quad (3.2.4)$$

$$\text{Cuando } \tau = 0 \quad U_p = 0 \quad \text{para } 0 \leq \xi \leq 1 \quad (3.2.5)$$

$$\text{En } \xi = 0 \quad \frac{\partial U_p}{\partial \xi} = 0 \quad \text{para } \tau \geq 0 \quad (3.2.6)$$

$$\text{En } \xi = 1 \quad -\frac{1}{K} \frac{\partial U_p}{\partial \xi} = \phi \left[U_p \Big|_{\xi=1} / K - U_f \right] \quad \text{para } \tau \geq 0 \quad (3.2.7)$$

En el dominio de Laplace, las concentraciones adimensionales del fluido y la partícula son:

$$\bar{U}_f = \mathcal{L} \{ U_f \} \quad (3.2.8a)$$

$$\bar{U}_p = \mathcal{L} \{ U_p \} \quad (3.2.8b)$$

Considerando las **asignaciones anteriores** y aplicando la transformada de Laplace (A.1) a la ecuación de la partícula porosa (3.2.4) y sus condiciones inicial (3.2.5) y de frontera (3.2.6) y (3.2.7), se obtiene:

$$s \left[\xi \bar{U}_p(\xi, s) \right] = \frac{d^2(\xi \bar{U}_p)}{d\xi^2} \quad (3.2.9)$$

$$s > 0 \quad \xi = 0 \quad \frac{d\bar{U}_p}{d\xi} = 0 \quad (3.2.10)$$

$$s > 0 \quad \xi = 1 \quad -\frac{1}{K} \frac{d\bar{U}_p}{d\xi} = \phi \left[\frac{\bar{U}_p|_{\xi=1}}{K} - \bar{U}_f \right] \quad (3.2.11)$$

La ecuación (3.2.9) es una ecuación lineal homogénea de segundo orden cuya solución es:

$$\xi \bar{U}_p = A \operatorname{senh}(\sqrt{s}\xi) + B \operatorname{cosh}(\sqrt{s}\xi) \quad (3.2.12)$$

Con el fin de obtener las constantes A y B , se hará uso de las condiciones de frontera escritas en el dominio de Laplace, (3.2.10) y (3.2.11). A fin de poder utilizar la primera condición de frontera (ecuación 3.2.10), es necesario obtener la derivada de la ecuación (3.2.12) en $\xi = 0$:

$$\left. \frac{d(\xi \bar{U}_p)}{d\xi} \right|_{\xi=0} = \bar{U}_p|_{\xi=0} + \left[\xi \frac{d(\bar{U}_p)}{d\xi} \right]_{\xi=0} = A\sqrt{s} \operatorname{cosh}(0) + B\sqrt{s} \operatorname{senh}(0) \quad (3.2.13)$$

si además se evalúa la ecuación (3.2.12) en $\xi = 0$ se obtiene:

$$0 = A \operatorname{senh}(0) + B \operatorname{cosh}(0) = B \quad (3.2.14)$$

sustituyendo el valor de B en la ecuación (3.2.12), el resultado se simplifica a:

$$\xi \bar{U}_p = A \operatorname{senh}(\sqrt{s}\xi) \quad (3.2.15)$$

Ahora, para obtener el valor de la constante A se hará uso de la segunda condición de frontera (ecuación 3.2.11), para lo cual se derivará y evaluará la ecuación (3.2.15) en $\xi = 1$:

$$\left. \frac{d(\xi \bar{U}_p)}{d\xi} \right|_{\xi=1} = \left. \frac{d(\bar{U}_p)}{d\xi} \right|_{\xi=1} + \bar{U}_p \Big|_{\xi=1} = A\sqrt{s} \cosh(\sqrt{s}) \quad (3.2.16)$$

$$\bar{U}_p \Big|_{\xi=1} = A \sinh(\sqrt{s}) \quad (3.2.17)$$

Al sustituir la ecuación (3.2.17) en (3.2.16) y despejar la derivada se obtendrá:

$$\left. \frac{dU_p}{d\xi} \right|_{\xi=1} = A \left[\sqrt{s} \cosh(\sqrt{s}) - \sinh(\sqrt{s}) \right] \quad (3.2.18)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.2.17) y (3.2.18) en la condición de frontera dada por (3.2.11), se genera:

$$A \left[\sqrt{s} \cosh(\sqrt{s}) - \sinh(\sqrt{s}) \right] = -K\phi \left[\frac{A \sinh(\sqrt{s})}{K} - \bar{U}_f \right] \quad (3.2.19)$$

de donde se despeja la constante de interés:

$$A = \frac{K\phi\bar{U}_f}{(\phi-1)\sinh(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cosh(\sqrt{s})} \quad (3.2.20)$$

y sustituyendo A en la ecuación (3.2.15), se obtiene la concentración adimensional de soluto en el medio poroso como función de la concentración adimensional del fluido en el dominio de Laplace:

$$\bar{U}_p = \frac{K\phi\bar{U}_f}{\xi \left[(\phi-1)\sinh(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cosh(\sqrt{s}) \right]} \sinh(\xi\sqrt{s}) \quad (3.2.21)$$

Al evaluar la expresión anterior en $\xi=1$ se tiene que:

$$\bar{U}_p \Big|_{\xi=1} = \frac{K\phi\bar{U}_f}{(\phi-1)\sinh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}\cosh(\sqrt{s})} \sinh(\sqrt{s}) \quad (3.2.22)$$

Por otra parte, es posible obtener la ecuación del fluido en el dominio de Laplace mediante un procedimiento similar al seguido para la ecuación de la partícula; entonces, aplicando la definición de la transformada de Laplace dada por (3.2.8) sobre la ecuación (3.2.1) se obtiene:

$$s\bar{U}_f(Z,s) - U_f(Z,t=0) + \theta\psi \frac{d\bar{U}_f}{dZ} = -3\psi\phi \left[\bar{U}_f(Z,s) - \frac{\bar{U}_p(\xi,s) \Big|_{\xi=1}}{K} \right] \quad (3.2.23)$$

con la condición de frontera:

$$s > 0 \quad Z=0 \quad \bar{U}_f = \bar{F}(s) \quad (3.2.24)$$

sustituyendo la condición inicial (3.2.2) en (3.2.23) y reordenando los términos, se tiene que:

$$\frac{d\bar{U}_f}{dZ} + \frac{(3\psi\phi + s)}{\theta\psi} \bar{U}_f - \frac{3\psi\phi\bar{U}_p \Big|_{\xi=1}}{\theta\psi K} = 0 \quad (3.2.25)$$

La expresión anterior está acoplada con el resultado de la ecuación de la partícula, (3.2.22), a través del término $\bar{U}_p \Big|_{\xi=1}$; entonces, es posible dejar a la ecuación diferencial (3.2.25) expresada como una función de s y Z , si se sustituye el resultado dado por (3.2.22) en la ecuación (3.2.25), y se llevan a cabo los siguientes pasos algebraicos:

$$\frac{d\bar{U}_f}{dZ} + \frac{(3\psi\phi + s)}{\theta\psi} \bar{U}_f - \frac{3\psi\phi}{\theta\psi K} \left[\frac{K\phi\sinh(\sqrt{s})}{(\phi-1)\sinh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}\cosh(\sqrt{s})} \right] \bar{U}_f =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{d\bar{U}_f}{dZ} + \frac{1}{\theta\psi} \left[3\psi\phi \left(\frac{\sqrt{s} \cosh(\sqrt{s}) - \sinh(\sqrt{s})}{(\phi-1)\sinh(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cosh(\sqrt{s})} \right) + s \right] \bar{U}_f = 0 \Rightarrow \\
 &\frac{d\bar{U}_f}{dZ} + \frac{[3\psi\phi\bar{\Phi}(s) + s]}{\theta\psi} \bar{U}_f = 0
 \end{aligned} \tag{3.2.26}$$

donde:

$$\bar{\Phi}(s) = \frac{\sqrt{s} \cosh(\sqrt{s}) - \sinh(\sqrt{s})}{(\phi-1)\sinh(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cosh(\sqrt{s})} \tag{3.2.27}$$

la ecuación (3.2.26) es una ecuación diferencial de primer orden cuya solución se puede obtener fácilmente mediante el método de variables separables para obtener la siguiente expresión:

$$\text{Ln}(\bar{U}_f) + \frac{3\psi\phi\bar{\Phi}(s) + s}{\theta\psi} Z = B \tag{3.2.28}$$

Para hallar la constante B es necesario utilizar la condición de frontera dada por la expresión (3.2.24) en la ecuación (3.2.28):

$$\text{Ln}(\bar{F}(s)) = B \tag{3.2.29}$$

sustituyendo B en (3.2.28) se tiene que:

$$\text{Ln}(\bar{U}_f) + \frac{3\psi\phi\bar{\Phi}(s) + s}{\theta\psi} Z = \text{Ln}(\bar{F}(s)) \tag{3.2.30}$$

Otra forma de expresar la ecuación anterior es la siguiente:

$$\bar{U}_f = \bar{F}(s) \exp \left[- \left(\frac{3\phi Z}{\theta} \bar{\Phi}(s) + \frac{Z}{\theta\psi} s \right) \right] \tag{3.2.31}$$

Se ha obtenido una solución para la concentración del soluto para la fase fluido en el dominio de Laplace, sin embargo, es de interés práctico llevar dicha solución al dominio del tiempo. Para ello es necesario obtener la transformada inversa de la ecuación (3.2.31), lo cual representa el principal problema del presente trabajo. Una idea importante para dilucidar dicho problema, es la simplificación del argumento de la exponencial, particularmente del término $\bar{\Phi}(s)$; para tal fin se empleará el teorema de residuos, mediante el cuál la función $\bar{\Phi}(s)$, que originalmente es un cociente de funciones trigonométricas, puede ser expresada como una serie infinita de una expresión racional que contiene un número infinito de raíces no multivaluadas, para cuyo caso el cálculo de la transformada inversa puede realizarse mediante el teorema de expansión de Heaviside [Churchill, 1972], dado por:

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{P(s)}{Q(s)}\right\} = \sum_{j=1}^n \frac{P(s_j)}{Q'(s_j)} \exp[s_j \tau] \quad (3.2.32)$$

donde: $P(s)$ es un polinomio de s , de grado menor al polinomio $Q(s)$; s_j representa a la j -ésima raíz de $Q(s)$ y n es el número total de raíces de $Q(s)$. Aunque en principio este teorema es aplicable a funciones que involucran un cociente de dos polinomios, es factible extender su uso en expresiones que contienen funciones trascendentales, ya que éstas se pueden expandir en series de Taylor. Tomando en cuenta lo anterior, la función $\bar{\Phi}(s)$ se puede visualizar de la siguiente manera:

$$\bar{\Phi}(s) = \frac{\cosh(\sqrt{s}) - \sinh(\sqrt{s})/\sqrt{s}}{\cosh(\sqrt{s}) + (\phi - 1)\sinh(\sqrt{s})/\sqrt{s}} = \frac{P(s)}{Q(s)} \quad (3.2.33)$$

donde las expansiones en series de Taylor de las funciones hiperbólicas están dadas por:

$$\sinh(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j x^{2j+1}}{(2j+1)!} \quad (3.2.34a)$$

$$\cosh(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j x^{2j}}{(2j)!} \quad (3.2.34b)$$

Sustituyendo las expansiones anteriores en la ecuación (3.2.33) se tiene que:

$$\bar{\Phi}(s) = \frac{\cosh(\sqrt{s}) - \sinh(\sqrt{s})/\sqrt{s}}{\cosh(\sqrt{s}) + (\phi - 1)\sinh(\sqrt{s})/\sqrt{s}} = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \left[\frac{2j}{(2j+1)!} \right] s^j}{\sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \left[\frac{2j+\phi}{(2j+1)!} \right] s^j} \quad (3.2.35)$$

A fin de verificar que la función $\bar{\Phi}(s)$ tiene inversa, es necesario probar que:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \bar{\Phi}(s) = 0 \quad (3.2.36)$$

es decir:

$$Q(s) > P(s) \quad (3.2.37)$$

Sin embargo se tiene que:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \left[\frac{2j}{(2j+1)!} \right] s^j}{\sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \left[\frac{2j+\phi}{(2j+1)!} \right] s^j} = 1 \quad (3.2.38)$$

Lo anterior no satisface la desigualdad dada por (3.2.37), entonces, a fin de satisfacer dicha condición, se multiplica la ecuación (3.2.35) por $1/s$ para obtener:

$$\frac{\bar{\Phi}(s)}{s} = \frac{\cosh(\sqrt{s}) - \sinh(\sqrt{s})/\sqrt{s}}{s \cosh(\sqrt{s}) + (\phi - 1)(\sqrt{s}) \sinh(\sqrt{s})} = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \left[\frac{2j}{(2j+1)!} \right] s^j}{\sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \left[\frac{2j+\phi}{(2j+1)!} \right] s^{j+1}} \quad (3.2.39)$$

Llevando la expresión anterior al límite $s \rightarrow \infty$:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\bar{\Phi}(s)}{s} = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\left[\sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \left[\frac{2j}{(2j+1)!} \right] s^j \right]}{\left[\sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \left[\frac{2j+\phi}{(2j+1)!} \right] s^{j+1} \right]} = 0 \quad (3.2.40)$$

Dado que la función $\bar{\Phi}(s)/s$ satisface la condición (3.2.36), se concluye que la transformada inversa de dicha expresión existe.

Ahora es necesario verificar que no haya funciones multivaluadas, lo cual ocurre cuando una función contiene términos con exponentes fraccionarios; de ser así, no sería posible utilizar la ecuación (3.2.32) y entonces se tendría que utilizar la segunda trayectoria de Bromwich. No obstante, del término $(1/s)$ por la función $\bar{\Phi}(s)$, además de permitir el cálculo de la transformada inversa de la ecuación (3.2.39), también tiene el efecto de evitar los términos multivaluados en las series involucradas de dicha ecuación, como sigue:

$$(\sqrt{s}) \sinh(\sqrt{s}) = (\sqrt{s}) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j (\sqrt{s})^{2j+1}}{(2j+1)!} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j s^{j+1}}{(2j+1)!} = \frac{s}{1!} - \frac{s^2}{3!} + \frac{s^3}{5!} - \frac{s^4}{7!} + \dots \quad (3.2.41)$$

$$\frac{\sinh(\sqrt{s})}{\sqrt{s}} = \frac{1}{\sqrt{s}} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j (\sqrt{s})^{2j+1}}{(2j+1)!} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j s^j}{(2j+1)!} = 1 - \frac{s}{3!} + \frac{s^2}{5!} - \frac{s^3}{7!} + \dots \quad (3.2.42)$$

$$\cosh(\sqrt{s}) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j s^j}{(2j)!} = 1 - \frac{s}{2!} + \frac{s^2}{4!} - \frac{s^3}{6!} + \frac{s^4}{8!} - \dots \quad (3.2.43)$$

Se ha mostrado que $\bar{\Phi}(s)/s$ es una función no multivaluada e invertible, entonces se procederá a obtener la transformada inversa de la ecuación (3.2.39) mediante el teorema de residuos, para ello es necesario encontrar los puntos singulares removibles de la función $\bar{\Phi}(s)/s$, los cuales se localizan cuando $Q(s)=0$, es decir es necesario hallar las raíces de:

$$Q(s) = s \cosh(\sqrt{s}) + (\phi - 1)(\sqrt{s}) \sinh(\sqrt{s}) = 0 \quad (3.2.44)$$

Dado que dichas raíces son imaginarias es conveniente hacer el siguiente cambio de variable:

$$s_j = -\alpha_j^2 \quad (3.2.45)$$

Sustituyendo (3.2.45) en (3.2.44) se tiene:

$$Q(-\alpha_j^2) = -\alpha_j^2 \cosh(i\alpha_j) + (\phi - 1)(i\alpha_j) \sinh(i\alpha_j) = 0 \quad (3.2.46)$$

Para llevar las funciones hiperbólicas complejas a funciones trigonométricas, son necesarias las identidades de Euler:

$$\sinh(ix) = i \sen(x) \quad (3.2.47a)$$

$$\cosh(ix) = \cos(x) \quad (3.2.47b)$$

$$\tanh(ix) = i \tan(x) \quad (3.2.47c)$$

Utilizando la serie de ecuaciones dadas por (3.2.47) en (3.2.46) se obtiene la siguiente ecuación:

$$Q(-\alpha_j^2) = -\alpha_j^2 \cos(\alpha_j) - (\phi - 1) \alpha_j \sen(\alpha_j) = 0 \quad (3.2.48)$$

Dado que la expresión anterior está expresada en términos de funciones trigonométricas, es de esperar que dicha ecuación tenga un número infinito de raíces, de las cuales únicamente se calculará un número finito n en la sección 3.2.3; nótese, además, que los valores de α_j cambiarán con el valor de ϕ . Por el momento, a fin de no perder la continuidad del presente desarrollo, supondremos que estas raíces son conocidas. Entonces, es posible calcular la transformada inversa de $\bar{\Phi}(s)/s$ mediante el teorema de

residuos dado por la ecuación (3.2.32), la cual requiere del cálculo de la derivada de $Q(s)$ evaluada en la raíz α_j^2 , que está dada por:

$$\begin{aligned}
 Q'(s)|_{s=-\alpha_j^2} &= \left[\frac{1}{2}(\phi-1) \left(\frac{1}{\sqrt{s}} \sinh(\sqrt{s}) + \cosh(\sqrt{s}) \right) + \frac{\sqrt{s}}{2} \sinh(\sqrt{s}) + \cosh(\sqrt{s}) \right] \Big|_{s=-\alpha_j^2} = \\
 &= \frac{1}{2}(\phi-1) \left(\frac{1}{i\alpha_j} \sinh(i\alpha_j) + \cosh(i\alpha_j) \right) + \frac{i\alpha_j}{2} \sinh(i\alpha_j) + \cosh(i\alpha_j) = \\
 &= \frac{1}{2}(\phi+1) \left(\frac{\sen(\alpha_j)}{\alpha_j} + \cos(\alpha_j) \right) - \left(\frac{\alpha_j}{2} + \frac{1}{\alpha_j} \right) \sen(\alpha_j) \quad (3.2.49)
 \end{aligned}$$

Sustituyendo $Q'(s_j=\alpha_j^2)$, y $P(s_j=\alpha_j^2)$ en el teorema de residuos (3.2.32), para obtener:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\Phi(s)}{s} \right\} &= \sum_{j=1}^n \frac{P(s_j)}{Q'(s_j)} \exp[s_j \tau] = \\
 &= \sum_{j=1}^n \frac{2(\cos(\alpha_j) - \sen(\alpha_j)/\alpha_j) \exp[\alpha_j \tau]}{(\phi+1)\cos(\alpha_j) + (\phi-1-\alpha_j^2)\sen(\alpha_j)/\alpha_j} = \sum_{j=1}^n A_j \exp[\alpha_j \tau] \quad (3.2.50)
 \end{aligned}$$

donde:

$$A_j = \frac{2(\cos(\alpha_j) - \sen(\alpha_j)/\alpha_j)}{(\phi+1)\cos(\alpha_j) + (\phi-1-\alpha_j^2)\sen(\alpha_j)/\alpha_j} \quad (3.2.51)$$

Si se vuelve a aplicar la transformada de Laplace a la ecuación (3.2.50), se obtiene:

$$\frac{\bar{\Phi}(s)}{s} = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \sum_{j=1}^n A_j \exp(\alpha_j^2 \tau) \right\} = \sum_{j=1}^n A_j \left[\frac{1}{s + \alpha_j^2} \right] \quad (3.2.52)$$

La ecuación (3.2.52) es una forma más simple de expresar a $\bar{\Phi}(s)$, ya que originalmente esta función estaba expresada en términos de funciones trigonométricas (3.2.33). Sustituyendo $\bar{\Phi}(s)$ en la ecuación (3.2.31), y considerando la condición de alimentación como $\bar{F}(s) = 1/s$, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 U_f(Z, \tau) &= \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \exp \left[- \left(\frac{3Z\phi}{\theta} \sum_{j=1}^n \frac{A_j s}{s + \alpha_j^2} + \frac{Zs}{\theta\psi} \right) \right] \right\} = \\
 &= \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \exp \left[- \frac{s}{\theta\psi} Z \right] \prod_{j=1}^n \exp \left[- \frac{3\phi A_j Z}{\theta} \left(1 - \frac{\alpha_j^2}{s + \alpha_j^2} \right) \right] \right\} = \\
 &= \left[\prod_{j=1}^n \exp(-B_j b) \right] \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s} \prod_{j=1}^n \exp \left[\frac{C_j}{s + \alpha_j^2} \right] \right\} \quad (3.2.53)
 \end{aligned}$$

donde: $b = \frac{Z}{\psi\theta}$, $B_j = 3\phi\psi A_j$, $C_j = B_j \alpha_j^2 b$. Si se desea reproducir la solución completa entonces $n \rightarrow \infty$.

Note que la sumatoria “infinita” dada por (3.2.52) al ser parte del argumento del exponencial en (3.2.31), produjo el producto “infinito” en (3.2.53). A continuación se realizará una expansión en series de Taylor (ver ecuación 3.1.21) para cada exponencial del producto infinito que se encuentra dentro de la transformada inversa de Laplace de la ecuación (3.2.53), la forma de la expansión está dada por:

$$e^x = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{m!} = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{x^m}{m!} \quad (3.2.54)$$

sustituyendo la ecuación (3.2.54) en (3.2.53) se obtiene:

$$\begin{aligned}
 U_f(Z, \tau) &= \left[\prod_{j=1}^n \exp(-B_j b) \right] \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s} \prod_{j=1}^n \exp \left[\frac{C_j}{s + \alpha_j^2} \right] \right\} = \\
 &= \left[\prod_{j=1}^n \exp(-B_j b) \right] \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\exp(-bs)}{s} \left[\exp \left(\frac{C_1}{s + \alpha_1^2} \right) \right] \left[\exp \left(\frac{C_2}{s + \alpha_2^2} \right) \right] \cdots \left[\exp \left(\frac{C_n}{s + \alpha_n^2} \right) \right] \right\} = \\
 &= \left[\prod_{j=1}^n e^{-B_j b} \right] \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s} \left[1 + \sum_{m_1=1}^M \frac{1}{m_1!} \left[\frac{C_1}{s + \alpha_1^2} \right]^{m_1} \right] \cdots \left[1 + \sum_{m_n=1}^M \frac{1}{m_n!} \left[\frac{C_n}{s + \alpha_n^2} \right]^{m_n} \right] \right\} \quad (3.2.55)
 \end{aligned}$$

donde M , es el número máximo (finito) de términos considerados en la aproximación en series de Taylor de la exponencial, a fin de que sea evaluable; si $M \rightarrow \infty$, entonces se recupera la función exponencial dada por (3.2.54). Nótese que aunque $n \rightarrow \infty$ y $M \rightarrow \infty$, estos valores son resultados de expansiones diferentes, por lo que n y M no tienen que crecer de la misma manera para obtener un resultado convergente en (3.2.55), es decir, al aproximar las series y productos involucrados en (3.2.55), en general n y M serán distintas: $n \neq M$.

A fin de realizar el producto que se encuentra dentro de la transformada inversa de Laplace, es útil considerar el siguiente producto algebraico:

$$\begin{aligned}
 [1+a_1][1+a_2][1+a_3]\cdots[1+a_n] &= 1 + \sum_{k_1=1}^n a_{k_1} + \sum_{k_1=1}^{n-1} \sum_{k_2=k_1+1}^n a_{k_1} a_{k_2} + \\
 &+ \sum_{k_1=1}^{n-2} \sum_{k_2=k_1+1}^{n-1} \sum_{k_3=k_2+1}^n a_{k_1} a_{k_2} a_{k_3} + \cdots + \sum_{k_1=1}^2 \sum_{k_2=k_1+1}^3 \cdots \sum_{k_{n-2}=k_{n-3}+1}^{n-3} \sum_{k_{n-1}=k_{n-2}+1}^{n-2} a_{k_1} a_{k_2} \cdots a_{k_{n-1}} + \prod_{k_n=1}^n a_{k_n} \quad (3.2.56)
 \end{aligned}$$

Tomando en cuenta la expresión anterior y considerando que la transformada inversa de Laplace es un operador lineal, entonces es posible describir la ecuación (3.2.55) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 U_f(Z, \tau) &= \left[\prod_{j=1}^n e^{-B_j b} \right] \left[\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s} \right\} + \sum_{k_1=1}^n \sum_{m_1=1}^M \frac{C_{k_1}^{m_1}}{m_1!} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s(s+\alpha_{k_1}^2)^{m_1}} \right\} + \right. \\
 &+ \sum_{k_1=1}^{n-1} \sum_{k_2=k_1+1}^n \sum_{m_1=1}^M \sum_{m_2=1}^M \frac{C_{k_1}^{m_1} C_{k_2}^{m_2}}{m_1! m_2!} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s(s+\alpha_{k_1}^2)^{m_1} (s+\alpha_{k_2}^2)^{m_2}} \right\} + \cdots + \\
 &\left. + \sum_{m_1=1}^M \sum_{m_2=1}^M \cdots \sum_{m_n=1}^M \frac{C_1^{m_1} C_2^{m_2} \cdots C_n^{m_n}}{m_1! m_2! \cdots m_n!} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s(s+\alpha_1^2)^{m_1} (s+\alpha_2^2)^{m_2} \cdots (s+\alpha_n^2)^{m_n}} \right\} \right] \quad (3.2.57)
 \end{aligned}$$

Es importante notar que todas las transformadas inversas contenidas en la expresión anterior, excepto la primera cuya solución es muy sencilla (Apéndice, ecuación A.4), tienen básicamente la misma forma,

de hecho, se puede afirmar que la última transformada inversa contenida en la ecuación (3.2.57) es la forma generalizada del resto de las transformadas inversas de dicha ecuación. Entonces bastará con resolver la última transformada inversa para inferir todas las demás; para tal efecto, se comenzará por asignar, a la función $g(\tau)$, la transformada inversa de interés:

$$\begin{aligned}
 g(\tau) &= \mathcal{L}^{-1}\{\bar{G}(s)\} = \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s(s+\alpha_{k_1}^2)^{m_1}(s+\alpha_{k_2}^2)^{m_2}\cdots(s+\alpha_{k_n}^2)^{m_n}}\right\} = \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{q(s)}\right\} = \\
 &= \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{(s+a_0)^{m_0}(s+a_1)^{m_1}(s+a_2)^{m_2}\cdots(s+a_n)^{m_n}}\right\} \quad (3.2.58)
 \end{aligned}$$

Donde: $a_i = \alpha_{k_i}^2$, $a_0 = 0$ y $m_0 = 1$. Se ha introducido el término $(s+a_0)^{m_0}$ con el fin de generalizar la forma de la fracción $1/q(s)$. Dicha fracción puede ser rescrita utilizando el método de fracciones parciales obteniéndose la siguiente descomposición:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{q(s)} &= \frac{1}{(s+a_0)^{m_0}(s+a_1)^{m_1}\cdots(s+a_2)^{m_2}\cdots(s+a_n)^{m_n}} = \frac{E_{0,1}}{(s+a_0)} + \frac{E_{0,2}}{(s+a_0)^2} + \cdots + \frac{E_{0,m_0}}{(s+a_0)^{m_0}} + \\
 &+ \frac{E_{1,1}}{(s+a_1)} + \frac{E_{1,2}}{(s+a_1)^2} + \cdots + \frac{E_{1,m_1}}{(s+a_1)^{m_1}} + \cdots + \frac{E_{n,1}}{(s+a_n)} + \frac{E_{n,2}}{(s+a_n)^2} + \cdots + \frac{E_{n,m_n}}{(s+a_n)^{m_n}} \quad (3.2.59)
 \end{aligned}$$

donde: $E_{j,h}$, es el coeficiente de la fracción que involucra al polo a_j repetido h veces. Cada uno de estos coeficientes deberá ser calculado para satisfacer la igualdad anterior. Para fines de la obtención de la transformada inversa, estos coeficientes, $E_{j,h}$, serán constantes. Entonces, aplicando la transformada inversa de Laplace a la ecuación (3.2.59) se tiene:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{(s+a_0)^{m_0}(s+a_1)^{m_1}\cdots(s+a_n)^{m_n}}\right\} &= \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{E_{0,1}}{(s+a_0)}\right\} + \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{E_{0,2}}{(s+a_0)^2}\right\} + \cdots + \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{E_{0,m_0}}{(s+a_0)^{m_0}}\right\} + \\
 \cdots + \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{E_{n,1}}{(s+a_n)}\right\} + \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{E_{n,2}}{(s+a_n)^2}\right\} + \cdots + \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{E_{n,m_n}}{(s+a_n)^{m_n}}\right\} &= \sum_{j=0}^n \sum_{h=1}^{m_j} E_{j,h} \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{(s+a_j)^h}\right\} \quad (3.2.60)
 \end{aligned}$$

La transformada inversa involucrada en la expresión anterior puede ser calculada mediante la fórmula (A.5) presentada en el apéndice, por lo que la ecuación (3.2.60) puede ser rescrita como:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{(s+a_0)^{m_0} (s+a_1)^{m_1} (s+a_2)^{m_2} \cdots (s+a_n)^{m_n}} \right\} = \sum_{j=0}^n \sum_{h=1}^{m_j} E_{j,h} \frac{\tau^{h-1} e^{-a_j \tau}}{(h-1)!} \quad (3.2.61)$$

Ahora el problema consiste en calcular los valores de los coeficientes $E_{j,h}$. A continuación se describen los pasos necesarios para el cálculo de la serie de coeficientes $E_{0,h}$, para lo cual se comienza por multiplicar la ecuación (3.2.59) por $(s+a_0)^{m_0}$, para obtener:

$$\begin{aligned} (s+a_0)^{m_0} \bar{G}(s) &= \frac{1}{(s+a_1)^{m_1} \cdots (s+a_n)^{m_n}} = E_{0,1} (s+a_0)^{m_0-1} + E_{0,2} (s+a_0)^{m_0-2} + \cdots + E_{0,m_0-1} (s+a_0) + E_{0,m_0} + \\ &+ E_{1,1} \frac{(s+a_0)^{m_0}}{(s+a_1)} + E_{1,2} \frac{(s+a_0)^{m_0}}{(s+a_1)^2} + \cdots + E_{1,m_1} \frac{(s+a_0)^{m_0}}{(s+a_1)^{m_1}} + \cdots \\ &+ \cdots + E_{n,1} \frac{(s+a_0)^{m_0}}{(s+a_n)} + E_{n,2} \frac{(s+a_0)^{m_0}}{(s+a_n)^2} + \cdots \cdots + E_{n,m_n} \frac{(s+a_0)^{m_0}}{(s+a_n)^{m_n}} \end{aligned} \quad (3.2.62)$$

Evaluando la ecuación anterior en $s = -a_0$ se tiene que, exceptuando el término E_{0,m_0} , todos los miembros del lado derecho de la ecuación (3.2.62) se cancelan, quedando el siguiente resultado:

$$E_{0,m_0} = \frac{1}{(-a_0+a_1)^{m_1} (-a_0+a_2)^{m_2} \cdots (-a_0+a_n)^{m_n}} \quad (3.2.63)$$

Se ha obtenido el coeficiente E_{0,m_0} de la ecuación (3.2.59). Ahora para obtener el coeficiente E_{0,m_0-1} , se deriva la ecuación (3.2.62):

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{(s+a_1)^{m_1} \cdots (s+a_n)^{m_n}} \right) &= E_{0,1} \frac{d}{ds} (s+a_0)^{m_0-1} + E_{0,2} \frac{d}{ds} (s+a_0)^{m_0-2} + \cdots + E_{0,m_0-1} \frac{d}{ds} (s+a_0) + \\
 + E_{1,1} \frac{d}{ds} \left(\frac{(s+a_0)^{m_0}}{(s+a_1)} \right) + \cdots + E_{1,m_1} \frac{d}{ds} \left(\frac{(s+a_0)^{m_0}}{(s+a_1)^{m_1}} \right) + \cdots &\cdots + E_{n,1} \frac{d}{ds} \left(\frac{(s+a_0)^{m_0}}{(s+a_n)} \right) + \cdots + E_{n,m_n} \frac{d}{ds} \left(\frac{(s+a_0)^{m_0}}{(s+a_n)^{m_n}} \right) = \\
 = \frac{d}{ds} \left[E_{0,1} (s+a_0)^{m_0-1} + E_{0,2} (s+a_0)^{m_0-2} + \cdots + E_{0,m_0-1} (s+a_0) + \right. & \\
 + (s+a_0)^m \left(\frac{E_{1,1}}{(s+a_1)} + \frac{E_{1,2}}{(s+a_1)^2} + \cdots + \frac{E_{1,m_1}}{(s+a_1)^{m_1}} + \cdots &\cdots + \frac{E_{n,1}}{(s+a_n)} + \frac{E_{n,2}}{(s+a_n)^2} + \cdots + \frac{E_{n,m_n}}{(s+a_n)^{m_n}} \right) \Big] = \\
 = E_{0,1} (m_0-1) (s+a_0)^{m_0-2} + E_{0,2} (m_0-2) (s+a_0)^{m_0-3} + E_{0,3} (m_0-3) (s+a_0)^{m_0-4} + \cdots + E_{0,m_0-1} + & \\
 + m_0 (s+a_0)^{m_0-1} \left[\frac{E_{1,1}}{(s+a_1)} + \frac{E_{1,2}}{(s+a_1)^2} + \cdots + \frac{E_{1,m_1}}{(s+a_1)^{m_1}} + \cdots + \frac{E_{n,1}}{(s+a_n)} + \frac{E_{n,2}}{(s+a_n)^2} + \cdots + \frac{E_{n,m_n}}{(s+a_n)^{m_n}} \right] + & \\
 + (s+a_0)^{m_0} \left[E_{1,1} \frac{d(s+a_1)^{-1}}{ds} + E_{1,2} \frac{d(s+a_1)^{-2}}{ds} + \cdots + E_{1,m_1} \frac{d(s+a_1)^{-m_1}}{ds} + \cdots \right. & \\
 \left. \cdots + E_{n,1} \frac{d(s+a_n)^{-1}}{ds} + E_{n,2} \frac{d(s+a_n)^{-2}}{ds} + \cdots + E_{n,m_n} \frac{d(s+a_n)^{-m_n}}{ds} \right] & \quad (3.2.64)
 \end{aligned}$$

La ecuación anterior se puede sintetizar si se usa la notación de sumas:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{(s+\alpha_{k_1}^2)^{m_1} \cdots (s+\alpha_{k_n}^2)^{m_n}} \right) &= E_{0,m_0-1} + \sum_{h=1}^{m_0-2} E_{0,h} (m_0-h) (s+\alpha_{k_0}^2)^{m_0-h-1} + \\
 + m_0 (s+\alpha_{k_0}^2)^{m_0-1} \sum_{j=1}^n \sum_{h=1}^{m_j} \frac{E_{j,h}}{(s+\alpha_{k_j}^2)^{m_h}} + (s+\alpha_{k_0}^2)^{m_0} \sum_{j=1}^n \sum_{h=1}^{m_j} \frac{(-h) E_{j,h}}{(s+\alpha_{k_j}^2)^{h+1}} & \quad (3.2.65)
 \end{aligned}$$

Al evaluar la ecuación anterior en $s = -a_0$, las sumas que contienen el término: $s = -a_j$, se hacen cero, obteniéndose el coeficiente E_{0,m_0-1} mediante la siguiente igualdad:

$$E_{0,m_0-1} = \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{(s+a_1)^{m_1} (s+a_2)^{m_2} \cdots (s+a_n)^{m_n}} \right) \Bigg|_{s=-a_0} \quad (3.2.66)$$

De acuerdo a lo anterior es posible inferir que el coeficiente E_{0,m_0-2} puede ser calculado al evaluar la segunda derivada de la ecuación (3.2.62) en $s = -a_0$, de donde se obtiene:

$$E_{0,m_0-2} = \frac{1}{2!} \frac{d^2}{ds^2} \left(\prod_{\substack{p=0 \\ p \neq j}}^n \frac{1}{(s+a_p)^{m_p}} \right) \Bigg|_{s=-a_2} \quad (3.2.67)$$

Es posible continuar derivando para calcular el resto de los coeficientes $E_{0,h}$, hasta encontrar el primer coeficiente $E_{0,1}$ en el cual se requiere la derivada de orden $m_0 - 1$ de la ecuación (3.2.62). Para el cálculo de la serie de coeficientes $E_{1,h}$ se retoma la ecuación (3.2.59) y se multiplica por $(s+a_1)^{m_1}$, para obtener $(s+a_1)^{m_1} \overline{G}(s)$, luego se repiten los pasos seguidos anteriormente, pero ahora evaluando las expresiones en $s = -a_1$.

La metodología anterior se puede generalizar para el cálculo de todos los coeficientes $E_{j,h}$, de la siguiente manera:

$$E_{j,h} = \frac{1}{(m_j - h)!} \frac{d^{m_j-h}}{ds^{m_j-h}} \left(\prod_{\substack{p=0 \\ p \neq j}}^n \frac{1}{(s+a_p)^{m_p}} \right) \Bigg|_{s=-a_j} \quad (3.2.68)$$

donde m_j es el exponente de: $(s+a_j)^{m_j}$ y $1 \leq h \leq m_j$.

Sustituyendo la ecuación (3.2.68) en (3.2.61) se tiene:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{(s+a_0)^{m_0} \cdots (s+a_n)^{m_n}} \right\} = \sum_{j=0}^n \sum_{h=1}^{m_j} \frac{\tau^{h-1} e^{-a_j \tau}}{(h-1)! (m_j - h)!} \frac{d^{m_j-h}}{ds^{m_j-h}} \left(\prod_{\substack{p=0 \\ p \neq j}}^n \frac{1}{(s+a_p)^{m_p}} \right) \Bigg|_{s=-a_j} \quad (3.2.69)$$

A partir del resultado anterior (3.2.69), usando el primer teorema de desplazamiento (A.6), se tiene que:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{(s+a_0)^{m_0} \cdots (s+a_n)^{m_n}} \right\} = \sum_{j=0}^n \sum_{h=1}^{m_j} \frac{(\tau-b)^{h-1} e^{-a_j(\tau-b)}}{(h-1)! (m_j - h)!} \frac{d^{m_j-h}}{ds^{m_j-h}} \left(\prod_{\substack{p=0 \\ p \neq j}}^n \frac{1}{(s+a_p)^{m_p}} \right) \Bigg|_{s=-a_j} \quad (3.2.70)$$

La ecuación anterior contiene la derivada de orden superior de un producto de funciones. tal derivada puede ser resuelta si se generaliza la regla de Leibniz (Apéndice) para el cálculo de una derivada superior de un producto de dos funciones que está dada por:

$$\begin{aligned} D^m (f_1 f_2) &= \binom{m}{0} (D^0 f_1) (D^m f_2) + \binom{m}{1} (D^1 f_1) (D^{m-1} f_2) + \binom{m}{2} (D^2 f_1) (D^{m-2} f_2) + \cdots + \binom{m}{m} (D^m f_1) (D^0 f_2) \\ D^m (f_1 f_2) &= \sum_{h_1=0}^m \binom{m}{h_1} (D^{h_1} f_1) (D^{m-h_1} f_2) = \sum_{h_1=0}^m \binom{m}{h_1} (D^{m-h_1} f_1) (D^{h_1} f_2) \end{aligned} \quad (3.2.71)$$

Generalizando la expresión anterior para un producto de $n+1$ funciones:

$$D^m (f_0 \cdots f_n) = \sum_{h_0=0}^m \sum_{h_1=0}^{h_0} \cdots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m}{h_0} \binom{h_0}{h_1} \cdots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} (D^{m-h_0} f_0) (D^{h_0-h_1} f_1) \cdots (D^{h_{n-2}-h_{n-1}} f_{n-1}) D^{h_{n-1}} f_n \quad (3.2.72)$$

donde: $D^m = \frac{d^m}{dx^m}$ es el operador derivada de orden m que actúa sobre el producto de $n+1$ funciones: f_0, f_2, \dots, f_n . Entonces, considerando el resultado dado por (3.2.72) y haciendo la asignación

$f_p = \frac{1}{(s + a_p)^{m_p}}$, para $p = 0, 1, 2, 3, \dots, n$, y $p \neq j$ (lo cual implica un producto de n funciones) se puede describir la derivada de la ecuación (3.2.70) como:

$$\begin{aligned}
 \frac{d^{m_j-h}}{ds^{m_j-h}} \left[\prod_{\substack{p=0 \\ p \neq j}}^n \frac{1}{(s + a_p)^{m_p}} \right] &= \sum_{h_1=0}^{m_j-h} \sum_{h_2=0}^{h_1} \dots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_j-h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \dots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} \left[\frac{d^{m_j-h-h_1}}{ds^{m_j-h-h_1}} (s + a_0)^{-m_0} \right] \\
 &\left[\prod_{\substack{p=1 \\ j > 1}}^{j-1} \left(\frac{d^{h_p-h_{p+1}}}{ds^{h_p-h_{p+1}}} (s + a_p)^{-m_p} \right) \right] \left[\prod_{\substack{p=j+1 \\ j < n-1}}^{n-1} \left(\frac{d^{h_{p-1}-h_p}}{ds^{h_{p-1}-h_p}} (s + a_p)^{-m_p} \right) \right] \left[\frac{d^{h_{n-1}}}{ds^{h_{n-1}}} (s + a_n)^{-m_n} \right] \quad (3.2.73a)
 \end{aligned}$$

Es importante notar que la ecuación anterior es válida para los casos en que $p \neq j$, en donde: $0 < j < n$. Para el caso particular de $j = 0$, la derivada anterior toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 \frac{d^{m_j-h}}{ds^{m_j-h}} \left[\prod_{\substack{p=1 \\ p \neq j}}^n \frac{1}{(s + a_p)^{m_p}} \right] &= \sum_{h_1=0}^{m_j-h} \sum_{h_2=0}^{h_1} \dots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_j-h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \dots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} \left[\frac{d^{m_j-h-h_1}}{ds^{m_j-h-h_1}} (s + a_1)^{-m_1} \right] \\
 &\left[\prod_{p=2}^{n-1} \left(\frac{d^{h_{p-1}-h_p}}{ds^{h_{p-1}-h_p}} (s + a_p)^{-m_p} \right) \right] \left[\frac{d^{h_{n-1}}}{ds^{h_{n-1}}} (s + a_n)^{-m_n} \right] \quad (3.2.73b)
 \end{aligned}$$

mientras que para el caso $j = n$, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 \frac{d^{m_j-h}}{ds^{m_j-h}} \left[\prod_{\substack{p=0 \\ p \neq j}}^{n-1} \frac{1}{(s + a_p)^{m_p}} \right] &= \sum_{h_1=0}^{m_j-h} \sum_{h_2=0}^{h_1} \dots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_j-h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \dots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} \left[\frac{d^{m_j-h-h_1}}{ds^{m_j-h-h_1}} (s + a_0)^{-m_0} \right] \\
 &\left[\prod_{p=2}^{n-1} \left(\frac{d^{h_{p-1}-h_p}}{ds^{h_{p-1}-h_p}} (s + a_{p-1})^{-m_{p-1}} \right) \right] \left[\frac{d^{h_{n-1}}}{ds^{h_{n-1}}} (s + a_{n-1})^{-m_{n-1}} \right] \quad (3.2.73c)
 \end{aligned}$$

Sustituyendo la expresión para el cálculo de derivadas dado por la serie de ecuaciones (3.2.73) en la ecuación (3.2.70) y evaluando en $s = -a_j$, se obtiene la transformada inversa deseada:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{(s+a_0)^{m_0} (s+a_1)^{m_1} \cdots (s+a_n)^{m_n}} \right\} = & \\
 = \sum_{h=1}^{m_0} \frac{(\tau-b)^{h-1} e^{-\alpha_{k_0}^2(\tau-b)}}{(h-1)! (m_0-h)!} \sum_{h_1=0}^{m_0-h} \sum_{h_2=0}^{h_1} \cdots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_0-h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \cdots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} & \left[\frac{d^{m_0-h-h_1}}{ds^{m_0-h-h_1}} (s+a_1)^{-m_1} \right] \Big|_{s=-a_0} \\
 \left[\prod_{p=1}^{n-1} \frac{d^{h_{p-1}-h_p}}{ds^{h_{p-1}-h_p}} (s+a_p)^{-m_p} \right] \Big|_{s=-a_0} & \left[\frac{d^{h_{n-1}}}{ds^{h_{n-1}}} (s+a_n)^{-m_n} \right] \Big|_{s=-a_0} + \\
 + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{h=1}^{m_j} \frac{(\tau-b)^{h-1} e^{-a_j(\tau-b)}}{(h-1)! (m_j-h)!} \sum_{h_1=0}^{m_j-h} \sum_{h_2=0}^{h_1} \cdots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_j-h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \cdots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} & \left[\frac{d^{m_j-h-h_1}}{ds^{m_j-h-h_1}} (s+a_0)^{-m_0} \right] \Big|_{s=-a_j} \\
 \left[\prod_{\substack{p=1 \\ j>1}}^{j-1} \frac{d^{h_p-h_{p+1}}}{ds^{h_p-h_{p+1}}} (s+a_p)^{-m_p} \right] \Big|_{s=-a_j} & \left[\prod_{\substack{p=j+1 \\ j<n-1}}^{n-1} \frac{d^{h_{p-1}-h_p}}{ds^{h_{p-1}-h_p}} (s+a_p)^{-m_p} \right] \Big|_{s=-a_p} \left[\frac{d^{h_{n-1}}}{ds^{h_{n-1}}} (s+a_n)^{-m_n} \right] \Big|_{s=-a_j} + \\
 + \sum_{h=1}^{m_n} \frac{(\tau-b)^{h-1} e^{-a_n(\tau-b)}}{(h-1)! (m_n-h)!} \sum_{h_1=0}^{m_n-h} \sum_{h_2=0}^{h_1} \cdots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_n-h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \cdots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} & \left[\frac{d^{m_n-h-h_1}}{ds^{m_n-h-h_1}} (s+a_0)^{-m_0} \right] \Big|_{s=-a_n} \\
 \left[\prod_{p=1}^{n-2} \frac{d^{h_p-h_{p+1}}}{ds^{h_p-h_{p+1}}} (s+a_p)^{-m_p} \right] \Big|_{s=-a_n} & \left[\frac{d^{h_{n-1}}}{ds^{h_{n-1}}} (s+a_{n-1})^{-m_{n-1}} \right] \Big|_{s=-a_n} \quad (3.2.74)
 \end{aligned}$$

La transformada anterior está en función de un producto de derivadas que pueden ser calculadas, en términos generales, mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{d^r}{ds^r} (s+a_p)^{-m_p} = (-1)^r \frac{(m_p+r-1)!}{(m_p-1)!} (s+a_p)^{-(m_p+r)} \quad (3.2.75)$$

Haciendo uso de la ecuación (3.2.75) para resolver las derivadas contenidas en la ecuación (3.2.74) y considerando que los valores de a_i están dados por: $a_i = -\alpha_{k_i}^2$, y $a_0 = 0$ y $m_0 = 1$, se tiene:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s(s + \alpha_{k_1}^2)^{m_1} \cdots (s + \alpha_{k_n}^2)^{m_n}} \right\} &= \prod_{p=1}^n \frac{1}{(\alpha_{k_p}^2)^{m_p}} + \\
 &+ \sum_{h=1}^{m_1} \frac{(\tau-b)^{h-1} e^{-\alpha_{k_1}^2(\tau-b)}}{(h-1)!(m_1-h)!} \sum_{h_1=0}^{m_1-h} \sum_{h_2=0}^{h_1} \cdots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_1-h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \cdots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} \left[\frac{(m_1-h-h_1)! (-1)^{m_1-h-h_1}}{(-\alpha_{k_1}^2)^{m_1-h-h_1+1}} \right] \\
 &\left[\prod_{p=2}^{n-1} \left(\frac{(m_p + h_{p-1} - h_p - 1)!}{(m_p - 1)!} \frac{(-1)^{h_{p-1} - h_p}}{(-\alpha_{k_1}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p + (h_{p-1} - h_p)}} \right) \right] \left[\frac{(m_n + h_{n-1} - 1)!}{(m_n - 1)!} \frac{(-1)^{h_{n-1}}}{(-\alpha_{k_1}^2 + \alpha_{k_n}^2)^{m_n + h_{n-1}}} \right] + \\
 &+ \sum_{j=2}^{n-1} \sum_{h=1}^{m_j} \frac{(\tau-b)^{h-1} e^{-\alpha_{k_j}^2(\tau-b)}}{(h-1)!(m_j-h)!} \sum_{h_1=0}^{m_j-h} \sum_{h_2=0}^{h_1} \cdots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_j-h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \cdots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} \left[\frac{(m_j-h-h_1)! (-1)^{m_j-h-h_1}}{(-\alpha_{k_j}^2)^{m_j-h-h_1+1}} \right] \\
 &\left[\prod_{\substack{p=1 \\ j>1}}^{j-1} \left(\frac{(m_p + h_p - h_{p+1} - 1)!}{(m_p - 1)!} \frac{(-1)^{h_p - h_{p+1}}}{(-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p + (h_p - h_{p+1})}} \right) \right] \left[\prod_{\substack{p=j+1 \\ j<n-1}}^{n-1} \left(\frac{(m_p + h_{p-1} - h_p - 1)!}{(m_p - 1)!} \frac{(-1)^{h_{p-1} - h_p}}{(-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p + (h_{p-1} - h_p)}} \right) \right] \\
 &\left[\frac{(m_n + h_{n-1} - 1)!}{(m_n - 1)!} \frac{(-1)^{h_{n-1}}}{(-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_n}^2)^{m_n + h_{n-1}}} \right] + \\
 &+ \sum_{h=1}^{m_n} \frac{(\tau-b)^{h-1} e^{-\alpha_{k_n}^2(\tau-b)}}{(h-1)!(m_n-h)!} \sum_{h_1=0}^{m_n-h} \sum_{h_2=0}^{h_1} \cdots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_n-h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \cdots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} \left[\frac{(-1)^{m_n-h-h_1} (m_n-h-h_1)!}{(-\alpha_{k_n}^2)^{m_n-h-h_1+1}} \right] \\
 &\left[\prod_{p=1}^{n-2} \left(\frac{(m_p + h_p - h_{p+1} - 1)!}{(m_p - 1)!} \frac{(-1)^{h_p - h_{p+1}}}{(-\alpha_{k_n}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p + h_p - h_{p+1}}} \right) \right] \left[\frac{(m_{n-1} + h_{n-1} - 1)!}{(m_{n-1} - 1)!} \frac{(-1)^{h_{n-1}}}{(-\alpha_{k_n}^2 + \alpha_{k_{n-1}}^2)^{m_{n-1} + h_{n-1}}} \right] \quad (3.2.76)
 \end{aligned}$$

Es posible describir la ecuación anterior si se considera que en una suma finita los sumandos pueden ser ordenados y agrupados de manera indistinta, por lo que, dada una suma que va desde $h=0$ hasta m , y bajo la reasignación: $h \leftarrow m - h$ en el argumento de la suma (B.7), se obtiene la siguiente igualdad:

$$\sum_{h=0}^m \left(\frac{m! A_{m-h}}{(m-h)! h!} \sum_{h_1=0}^{m-h} B_{h_1} \right) = \sum_{h=0}^m \left(\frac{m! A_h}{(h)!(m-h)!} \sum_{h_1=0}^h B_{h_1} \right) \quad (3.2.77)$$

Utilizando el resultado de la ecuación (3.2.77) en (3.2.76) se tiene:

$$\begin{aligned} & \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{s(s+\alpha_{k_1}^2)^{m_1} \cdots (s+\alpha_{k_n}^2)^{m_n}} \right\} = \prod_{p=1}^n \frac{1}{(\alpha_{k_p}^2)^{m_p}} + \\ & + \sum_{h=0}^{m_1-1} \sum_{h_1=0}^h \sum_{h_2=0}^{h_1} \cdots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_1-1}{h} \binom{h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \cdots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} \frac{(\tau-b)^{m_1-h-1} e^{-\alpha_{k_1}^2(\tau-b)}}{(m_1-1)!} \left[\frac{(h-h_1)! (-1)^{h-h_1}}{(-\alpha_{k_1}^2)^{h-h_1+1}} \right] \\ & \left[\prod_{p=2}^{n-1} \left(\frac{(m_p + h_{p-1} - h_p - 1)!}{(m_p - 1)!} \frac{(-1)^{h_{p-1} - h_p}}{(-\alpha_{k_1}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p + (h_{p-1} - h_p)}} \right) \right] \left[\frac{(m_n + h_{n-1} - 1)!}{(m_n - 1)!} \frac{(-1)^{h_{n-1}}}{(-\alpha_{k_1}^2 + \alpha_{k_n}^2)^{m_n + h_{n-1}}} \right] + \\ & + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{h=0}^{m_j-1} \sum_{h_1=0}^h \sum_{h_2=0}^{h_1} \cdots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_j-1}{h} \binom{h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \cdots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} \frac{(\tau-b)^{m_j-h-1} e^{-\alpha_{k_j}^2(\tau-b)}}{(m_j-1)!} \left[\frac{(h-h_1)! (-1)^{h-h_1}}{(-\alpha_{k_j}^2)^{h-h_1+1}} \right] \\ & \left[\prod_{\substack{p=1 \\ j>1}}^{j-1} \left(\frac{(m_p + h_p - h_{p+1} - 1)!}{(m_p - 1)!} \frac{(-1)^{h_p - h_{p+1}}}{(-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p + (h_p - h_{p+1})}} \right) \right] \left[\prod_{\substack{p=j+1 \\ j<n-1}}^{n-1} \left(\frac{(m_p + h_{p-1} - h_p - 1)!}{(m_p - 1)!} \frac{(-1)^{h_{p-1} - h_p}}{(-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p + (h_{p-1} - h_p)}} \right) \right] \\ & \left[\frac{(m_n + h_{n-1} - 1)!}{(m_n - 1)!} \frac{(-1)^{h_{n-1}}}{(-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_n}^2)^{m_n + h_{n-1}}} \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{h=0}^{m_n-1} \sum_{h_1=0}^h \sum_{h_2=0}^{h_1} \cdots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m_n-1}{h} \binom{h}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \cdots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} \frac{(\tau-b)^{m_n-h-1} e^{-\alpha_{k_n}^2(\tau-b)}}{(m_n-1)!} \left[\frac{(-1)^{h-h_1} (h-h_1)!}{(-\alpha_{k_n}^2)^{h-h_1+1}} \right] \\
 & \left[\prod_{p=1}^{n-2} \left(\frac{(m_p+h_p-h_{p+1}-1)!}{(m_p-1)!} \frac{(-1)^{h_p-h_{p+1}}}{(-\alpha_{k_n}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p+h_p-h_{p+1}}} \right) \right] \left[\frac{(m_{n-1}+h_{n-1}-1)!}{(m_{n-1}-1)!} \frac{(-1)^{h_{n-1}}}{(-\alpha_{k_n}^2 + \alpha_{k_{n-1}}^2)^{m_{n-1}+h_{n-1}}} \right] \quad (3.2.78)
 \end{aligned}$$

El resultado anterior también puede ser obtenido usando directamente el teorema de residuos para raíces repetidas, mediante la siguiente fórmula:

$$\operatorname{Res}(s = a_j) = \frac{1}{(m_j-1)!} \left[\frac{d^{m_j-1}}{ds^{m_j-1}} \left(e^{s\tau} \bar{F}(s) (s-a_j)^{m_j} \right) \right]_{s=a_j} \quad (3.2.79)$$

donde:

$$\bar{F}(s) = \frac{e^{-bs}}{\prod_{p=1}^i (s+a_p)^{m_p}} \quad (3.2.80)$$

Sustituyendo (3.2.80) en (3.2.79) se tiene que las transformadas inversas involucradas en la expresión (3.2.57) se pueden calcular, en términos generales, como:

$$\begin{aligned}
 & \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-bs}}{(s+a_0)^{m_0} \cdots (s+a_i)^{m_i}} \right\} = \sum_{j=1}^i \operatorname{Res}_i(s = a_j) = \\
 & = \sum_{j=0}^i \frac{1}{(m_j-1)!} \frac{d^{m_j-1}}{ds^{m_j-1}} \left(e^{(\tau-b)s} \prod_{\substack{p=0 \\ p \neq j}}^i \frac{1}{(s+a_p)^{m_p}} \right) \Bigg|_{s=a_j} = \sum_{j=0}^i \sum_{h=1}^{m_j} \frac{(\tau-b)^{h-1} e^{-a_j(\tau-b)}}{(h-1)! (m_j-h)!} \frac{d^{m_j-h}}{ds^{m_j-h}} \left(\prod_{\substack{p=0 \\ p \neq j}}^i \frac{1}{(s+a_p)^{m_p}} \right) \Bigg|_{s=a_j} \quad (3.2.81)
 \end{aligned}$$

Esta última expresión es similar a la dada por la ecuación (3.2.70) para el caso de $j = n$. Considerando los resultados anteriores, es posible escribir la solución de (3.2.57) en términos de los residuos $\text{Res}_{i,j}$, como sigue:

$$\begin{aligned}
 U_f(Z, \tau) = & \left[\prod_{j=1}^{n \rightarrow \infty} e^{-B_j b} \right] \left[\mathcal{U}(\tau - b) + \sum_{k_1=1}^n \sum_{m_1=1}^{M \rightarrow \infty} \frac{C_{k_1}^{m_1}}{m_1!} \left(\sum_{j=0}^n \text{Res}_1(s = \alpha_j^2) \right) + \right. \\
 & + \sum_{k_1=1}^{n-1} \sum_{k_2=k_1+1}^n \sum_{m_1=1}^{M \rightarrow \infty} \sum_{m_2=1}^{M \rightarrow \infty} \frac{C_{k_1}^{m_1} C_{k_2}^{m_2}}{m_1! m_2!} \left(\sum_{j=0}^n \text{Res}_2(s = \alpha_j^2) \right) + \dots + \\
 & \left. + \sum_{m_1=1}^{M \rightarrow \infty} \sum_{m_2=1}^{M \rightarrow \infty} \dots \sum_{m_n=1}^{M \rightarrow \infty} \frac{C_1^{m_1} C_2^{m_2} \dots C_n^{m_n}}{m_1! m_2! \dots m_n!} \left(\sum_{j=0}^n \text{Res}_n(s = \alpha_j^2) \right) \right] \quad (3.2.82)
 \end{aligned}$$

La solución anterior es válida para $\tau - b > 0$, donde $\text{Res}_{i,j}$ es el residuo de cada singularidad $s = -\alpha_j^2$ repetida m_j veces en cualquier elemento o sumando i de la ecuación (3.2.82), con $1 \leq i \leq n$; considerando los resultados dados por las ecuaciones (3.2.78) y (3.2.81), tales residuos pueden ser determinados de la siguiente manera:

Para $j=0$:

$$\text{Res}_{i,0} = \text{Res}_i(s = 0) = \prod_{p=1}^i \left(\frac{1}{\alpha_{k_p}^2} \right)^{m_p} \quad (3.2.83a)$$

Para $j=1$:

$$\begin{aligned}
 \text{Res}_{i,1} = \text{Res}_i(s = -\alpha_{k_1}^2) = \\
 = \frac{1}{(m_1 - 1)!} \sum_{h=0}^{m_1-1} \sum_{h_1=0}^h \dots \sum_{h_{i-1}=0}^{h_{i-2}} \binom{m_1-1}{h} \binom{h}{h_1} \dots \binom{h_{i-2}}{h_{i-1}} \left[e^{-\alpha_{k_1}^2(\tau-b)} (\tau-b)^{m_1-1-h} \right] \left[\frac{(-1)^h (h-h_1)!}{(-\alpha_{k_1}^2)^{h-h_1+1}} \right] \\
 \left[\prod_{p=2}^{i-1} \frac{(m_p + h_{p-1} - h_p - 1)!}{(m_p - 1)! (-\alpha_{k_1}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p + h_{p-1} - h_p}} \right] \left[\frac{(m_i + h_{i-1} - 1)!}{(m_i - 1)! (-\alpha_{k_1}^2 + \alpha_{k_i}^2)^{m_i + h_{i-1}}} \right] \quad (3.2.83b)
 \end{aligned}$$

Para valores de $1 < j < i$:

$$\begin{aligned}
 \text{Res}_{i,j} &= \text{Res}_i \left(s = -\alpha_{k_j}^2 \right) = \\
 &= \frac{1}{(m_j - 1)!} \sum_{h=0}^{m_j-1} \sum_{h_1=0}^h \cdots \sum_{h_{i-1}=0}^{h_{i-2}} \binom{m_j-1}{h} \binom{h}{h_1} \cdots \binom{h_{i-2}}{h_{i-1}} \left[e^{-\alpha_{k_j}^2(\tau-b)} (\tau-b)^{m_j-1-h} \right] \left[\frac{(-1)^h (h-h_1)!}{(-\alpha_{k_j}^2)^{h-h_1+1}} \right] \\
 &\quad \left[\prod_{\substack{p=1 \\ j>1}}^{j-1} \frac{(m_p + h_p - h_{p+1} - 1)!}{(m_p - 1)! (-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p+h_p-h_{p+1}}} \right] \left[\prod_{\substack{p=j+1 \\ j<i-1}}^{i-1} \frac{(m_p + h_{p-1} - h_p - 1)!}{(m_p - 1)! (-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p+h_{p-1}-h_p}} \right] \\
 &\quad \left[\frac{(m_i + h_{i-1} - 1)!}{(m_i - 1)! (-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_i}^2)^{m_i+h_{i-1}}} \right] \tag{3.2.83c}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Res}_{i,i} &= \text{Res}_i \left(s = -\alpha_{k_i}^2 \right) = \\
 &= \frac{1}{(m_i - 1)!} \sum_{h=0}^{m_i-1} \sum_{h_1=0}^h \cdots \sum_{h_{i-1}=0}^{h_{i-2}} \binom{m_i-1}{h} \binom{h}{h_1} \cdots \binom{h_{i-2}}{h_{i-1}} \left[e^{-\alpha_{k_i}^2(\tau-b)} (\tau-b)^{m_i-1-h} \right] \left[\frac{(-1)^h (h-h_1)!}{(-\alpha_{k_i}^2)^{h-h_1+1}} \right] \\
 &\quad \left[\prod_{p=1}^{i-2} \frac{(m_p + h_p - h_{p+1} - 1)!}{(m_p - 1)! (-\alpha_{k_i}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p+h_p-h_{p+1}}} \right] \left[\frac{(m_{i-1} + h_{i-1} - 1)!}{(m_{i-1} - 1)! (-\alpha_{k_i}^2 + \alpha_{k_{i-1}}^2)^{m_{i-1}+h_{i-1}}} \right] \tag{3.2.83d}
 \end{aligned}$$

Esta última expresión es válida para: $0 < j < i$, donde $1 \leq i \leq n$, con las siguientes restricciones: si $j=1$, los productos que dependen de los índices p serán iguales a 1. Si $j = i$ entonces $h_{j+1} = 0$ y el producto que involucra factores cuyo contador p va de 1 hasta $j-1$ es igual a 1.

Resumiendo, hasta el momento se ha obtenido una solución analítica completa para el cálculo de la concentración del efluente, sin embargo, esta solución solamente será exacta si el número de raíces tiende a infinito, lo cual representa un problema para evaluar dicha solución. No obstante, para fines prácticos, es posible considerar un número finito y, bajo ciertas condiciones, pequeño de raíces. En la sección siguiente, se presenta la simplificación de la solución general dada por (3.2.80), para el caso de una y dos raíces, así como algunos cambios para adecuarlo a los cálculos computacionales.

3.2.2.- Soluciones aproximadas considerando una y dos raíces

A continuación se presenta una solución aproximada de la ecuación general (3.2.82), en la que solo se ha considerado una sola raíz ($n=1$):

$$\begin{aligned}
 U_f(Z, \tau) &= \left[\prod_{j=1}^{n-1} e^{-B_j b} \right] \left[\mathcal{U}(\tau - b) + \sum_{k_1=1}^n \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{C_{k_1}^{m_1}}{m_1!} \left(\sum_{j=0}^1 \text{Res}_{1,j} \right) \right] = \\
 &= e^{-B_1 b} \left[1 + \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{B_1^{m_1} b^{m_1}}{m_1!} - \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{C_1^{m_1}}{m_1!} \frac{e^{-\alpha_1^2(\tau-b)}}{\alpha_1^{2m_1}} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{m_1-h_1-1}}{(m_1-h_1-1)!} \right] = \\
 &= 1 - e^{-\alpha_1^2(\tau-b) - B_1 b} \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{(C_1/\alpha_1^2)^{m_1}}{m_1!} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{m_1-h_1-1}}{(m_1-h_1-1)!} \quad (3.2.84)
 \end{aligned}$$

La ecuación anterior, aunque mucho más simple que la solución general dada por (3.2.82), presenta problemas de cálculo debido a que los factoriales involucrados en (3.2.84) pueden alcanzar valores muy altos, no soportados por la computadora, antes de que la serie pueda convergir; esta observación fue hecha por Liaw, *et al.*, (1979), quienes resolvieron dicha dificultad mediante el uso de la siguiente igualdad:

$$\frac{c^j}{j!} = \prod_{l=1}^j \left(\frac{c}{l} \right) \quad (3.2.85)$$

Para calcular el producto $\prod_{l=1}^j \left(\frac{c}{l} \right)$, primero se calcula el primer cociente $c/1$, cuya solución se multiplica por el cociente $c/2$ para luego multiplicar el resultado al cociente $c/3$ y así sucesivamente hasta multiplicar todos los factores involucrados en dicho producto. Nótese el hecho de que, dado que c es constante con respecto al índice l , y a su vez este último va aumentando, entonces el cociente c/l es decreciente, de modo que para $j \gg c$ entonces $c/l \rightarrow 0$; este último hecho es importante para fines

de cómputo, ya que si bien el producto de los primeros factores de $\prod_{l=1}^j \left(\frac{c}{l}\right)$ puede ser muy grande y creciente, llega un momento en el que ese comportamiento se va abatiendo, permitiendo la convergencia de las series de la ecuación (3.2.84) sin problemas de obtener valores que no pueden ser soportados por las computadoras. Entonces sustituyendo la igualdad (3.2.85) en (3.2.84) se obtiene:

$$U_f(\tau, Z) = 1 - e^{-[B_1 b + \alpha_1^2 (\tau - b)]} \sum_{m_1=1}^M \left\{ \left[\prod_{l=1}^{m_1} \frac{B_1 b}{l} \right] \left[\sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{m_1 - h_1}{\alpha_1^2 (\tau - b)} \left(\prod_{l=1}^{m_1-h_1} \frac{\alpha_1^2 (\tau - b)}{l} \right) \right] \right\} \quad (3.2.86)$$

Mediante la expresión anterior es posible realizar el cálculo de la concentración del efluente para una alimentación constante, de tipo escalón unitario. Cabe mencionar que los índices m , en este caso m_1 , son utilizados como contadores en las sumas que resultan de las expansiones en series de Taylor, por lo que el número de términos a considerar en dichas series es independiente del número de raíces que resultan de la suma infinita de la fórmula de Heaviside, por lo que es necesario definir un número M finito de términos a considerar en la expansión de series de Taylor. En la sección de resultados se presentan los perfiles obtenidos mediante ésta ecuación, con $M=150$ (aunque en ocasiones se pueden requerir muchos menos términos) obteniéndose resultados bastante aceptables para las regiones límite en las que $\phi \rightarrow 0$, la explicación de esto se realizará con mayor detalle en el capítulo siguiente.

Una aproximación más adecuada que la anterior es la que considera dos raíces. Para tal caso la expresión (3.2.82) toma la siguiente forma:

$$U_f(Z, \tau) = \left[\prod_{j=1}^{n=2} e^{-B_j b} \right] \left[\mathcal{U}(\tau - b) + \sum_{k_1=1}^2 \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{C_{k_1}^{m_1}}{m_1!} \left(\sum_{j=0}^1 \text{Res}_{1,j} \right) + \sum_{k_1=1}^1 \sum_{k_2=k_1+1}^2 \sum_{m_1=1}^{\infty} \sum_{m_2=1}^{\infty} \frac{C_{k_1}^{m_1} C_{k_2}^{m_2}}{m_1! m_2!} \left(\sum_{j=0}^2 \text{Res}_{2,j} \right) \right] \quad (3.2.87)$$

Cuyos residuos son calculados como sigue:

$$\text{Res}_{1,0} = \frac{1}{(\alpha_{k_1}^2)^{m_1}} \quad (3.2.88a)$$

$$\text{Res}_{1,1} = \frac{1}{(m_1 - 1)!} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \binom{m_1-1}{h_1} \frac{h_1! (-1)^{h_1} (\tau - b)^{m_1-1-h_1} e^{-\alpha_{k_1}^2 (\tau-b)}}{(-\alpha_{k_1}^2)^{h_1+1}} \quad (3.2.88b)$$

$$\text{Res}_{2,0} = \frac{1}{(\alpha_{k_1}^2)^{m_1} (\alpha_{k_2}^2)^{m_2}} \quad (3.2.88c)$$

$$\text{Res}_{2,1} = \frac{-1}{(\alpha_{k_1}^2)^{m_1} (-\alpha_{k_1}^2 + \alpha_{k_2}^2)^{m_2}} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \sum_{h_2=0}^{h_1} \binom{m_2+h_2-1}{h_2} \left[\frac{[\alpha_{k_1}^2 (\tau - b)]^{m_1-1-h_1} e^{-\alpha_{k_1}^2 (\tau-b)}}{(m_1-1-h_1)! [1 - (\alpha_{k_2}/\alpha_{k_1})^2]^{h_2}} \right] \quad (3.2.88d)$$

$$\text{Res}_{2,2} = \frac{-1}{(\alpha_{k_2}^2)^{m_2} (-\alpha_{k_2}^2 + \alpha_{k_1}^2)^{m_1}} \sum_{h_1=0}^{m_2-1} \sum_{h_2=0}^{h_1} \binom{m_1+h_2-1}{h_2} \left[\frac{[\alpha_{k_2}^2 (\tau - b)]^{m_2-1-h_1} e^{-\alpha_{k_2}^2 (\tau-b)}}{(m_2-1-h_1)! [1 - (\alpha_{k_1}/\alpha_{k_2})^2]^{h_2}} \right] \quad (3.2.88e)$$

Para las ecuaciones anteriores (3.2.87)-(3.2.88) también será indispensable utilizar la igualdad dada por (3.2.85). Tal solución es útil para muchos más casos de los que se pueden resolver con la ecuación (3.2.86), no obstante los tiempos de cálculo pueden crecer considerablemente mientras más términos tomen las expansiones en series de Taylor. Por otro lado, es de esperar que mientras mayor sea el número de raíces $s = -\alpha_j^2$ consideradas, mayor debería ser la exactitud de los cálculos, pero a expensas de un mayor tiempo de cómputo.

En la sección siguiente, 3.2.3, se presenta el algoritmo empleado para el cálculo de las raíces requeridas en la solución general dada por (3.2.82).

3.2.3- Cálculo de las raíces

En la sección 3.2.1 se obtuvo una solución analítica general del modelo de una columna de lecho empacado (cromatográfica). Para ello fue necesario utilizar la fórmula de Heaviside (3.2.34), la cual involucra el cálculo de las raíces que satisfacen a la ecuación (4.2.50) que se puede reescribir como:

$$\tan(\alpha_j) = \left(\frac{1}{1-\phi} \right) \alpha_j \quad (3.2.89)$$

donde: $\frac{1}{1-\phi} = cte$, siendo ϕ el parámetro de resistencia de película.

La ecuación (3.2.89) puede ser interpretada como la igualdad de una función trigonométrica con una función lineal, donde la relación $1/(1-\phi)$ es la pendiente, m , de dicha función. En la figura 3.1 se presenta la gráfica descrita por la ecuación (3.2.89).

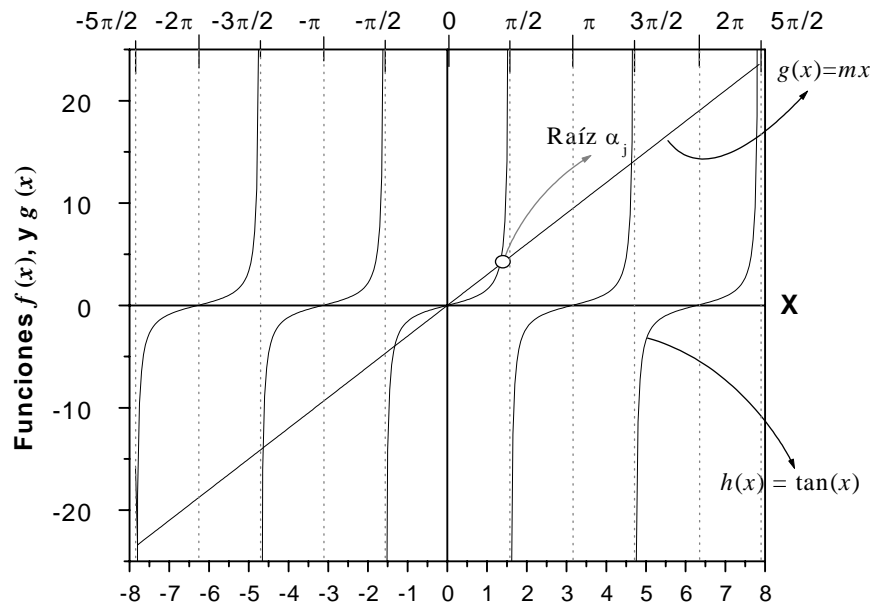


Fig. 3.1.- Gráfica de la ecuación generadora de las raíces α_j .

De la gráfica anterior se pueden hacer las siguientes observaciones:

- El número de raíces α_j , que satisfacen a la ecuación (3.2.89) es infinito.
- Gráficamente, dichas raíces se localizan en la intersección de las funciones $h(x)=\tan(x)$ y $g(x)=mx$.
- Dado que las funciones $h(x)=\tan(x)$ y $g(x)=mx$ son impares, se tiene que $\alpha_{-j} = -\alpha_j$.
- Dado que el parámetro de resistencia de película ϕ no puede ser negativo, y considerando que la pendiente $m = 1/(1-\phi)$, entonces se puede afirmar que:

$$\text{Para } 0 \leq \phi < 1 \Rightarrow m \geq 1 \quad (3.2.90a)$$

$$\phi \rightarrow 1 \Rightarrow m \rightarrow +\infty \quad (3.2.90b)$$

$$\phi > 1 \Rightarrow m < 0 \quad (3.2.90c)$$

$$\phi \rightarrow \infty \Rightarrow m \rightarrow 0 \quad (3.2.90d)$$

Es decir, en este caso la pendiente m no está definida en el intervalo $(0,1]$.

- Al aumentar $|x|$ se tiene que α_j (la intersección de la recta con la función tangente) se aproxima al valor dado por las asíntotas verticales de la gráfica, es decir:

$$x \rightarrow \infty \Rightarrow \alpha_j \rightarrow (2j-1)\frac{\pi}{2}, \quad j \gg 0 \quad (3.2.91a)$$

$$x \rightarrow -\infty \Rightarrow \alpha_{-j} \rightarrow -(2j-1)\frac{\pi}{2}, \quad j \gg 0 \quad (3.2.91b)$$

donde j es un número entero.

f) Cuando el parámetro de resistencia tiende a 1, $\phi \rightarrow 1$, el comportamiento de α_j es el siguiente:

$$|m| \gg 1 \quad \alpha_j \rightarrow (2j-1)\frac{\pi}{2} \quad \text{para} \quad j > 0 \quad (3.2.92)$$

g) Cuando el parámetro $\phi \rightarrow \infty$ es muy grande, se tiene que:

$$m \rightarrow 0 \quad \alpha_j \rightarrow j\pi \quad j > 0 \quad (3.2.93)$$

Para calcular las raíces de la ecuación (3.2.89) es necesario implementar un método numérico, en este caso el de Regula Falsi, para lo cual las observaciones escritas anteriormente son muy útiles para establecer las condiciones de inicio y criterios de paro empleados en dicho método.

Es conveniente hacer notar que si bien el método de Regula Falsi se realizará con el propósito de obtener las raíces α_j , en realidad la variable de interés empleada en el teorema de Heaviside, es $s_j = -\alpha_j^2$ por lo que es innecesario el cálculo de las raíces negativas α_{-j} .

En el método de Regula Falsi se utilizan las siguientes ecuaciones [Nieves, *et al.*, 1995]:

$$x_j = x_1 - \frac{x_1 - x_0}{f(x_1) - f(x_0)} f(x_1) \quad (3.2.94)$$

$$f(x) = \tan(x) - \frac{1}{1-\phi} x \quad (3.2.95)$$

donde: x_0 y x_1 son datos de entrada propuestos de manera que el valor x_j a calcular cumpla con la siguiente condición: $x_0 < x_j < x_1$.

Dado que la función $\tan(x)$ es periódica y discontinua, entonces también $f(x)$ es discontinua y está seccionada por las asíntotas $x = \frac{\pi}{2}(2j-1)$, de manera tal, que en cada sección generada existe una raíz

α_j , excepto en la sección definida por el intervalo $\left[0, \frac{\pi}{2}\right]$, en el que se puede encontrar una raíz adicional a $\alpha_0 = 0$, si $m > 1$. Debido a lo anterior, en todas las secciones definidas por los intervalos $\left(\frac{\pi}{2}(2j-1), \frac{\pi}{2}(2j+1)\right)$, con $j > 0$, es posible encontrar una única raíz, por lo que es posible utilizar el método de Regula-Falsi para cada sección; es decir: el algoritmo empleado en cada sección es el mismo, únicamente cambian los valores x_0 y x_1 , ya que la j -ésima raíz α_j de la j -ésima sección, debe estar contenida en el intervalo (x_0, x_1) , definido para cada sección.

Considerando las ideas anteriores los valores x_0 y x_1 pueden proponerse (para cada sección), de la siguiente manera:

Si $0 \leq \phi < 1$, es decir $m \geq 1$ se propone:

$$x_0 = 3.1416(j-1) \quad (3.2.96a)$$

$$x_1 = \frac{3.1415}{2}(2j-1) \quad (3.2.96b)$$

para $\phi > 1$, o $m < 0$ se tiene:

$$x_0 = \frac{3.1416}{2}(2j-1) \quad (3.2.97a)$$

$$x_1 = 3.14159 j \quad (3.2.97b)$$

En la figura 3.2, que se presenta en la última hoja de esta sección, se muestra el diagrama de bloques del algoritmo empleado para el cálculo de las raíces α_j .

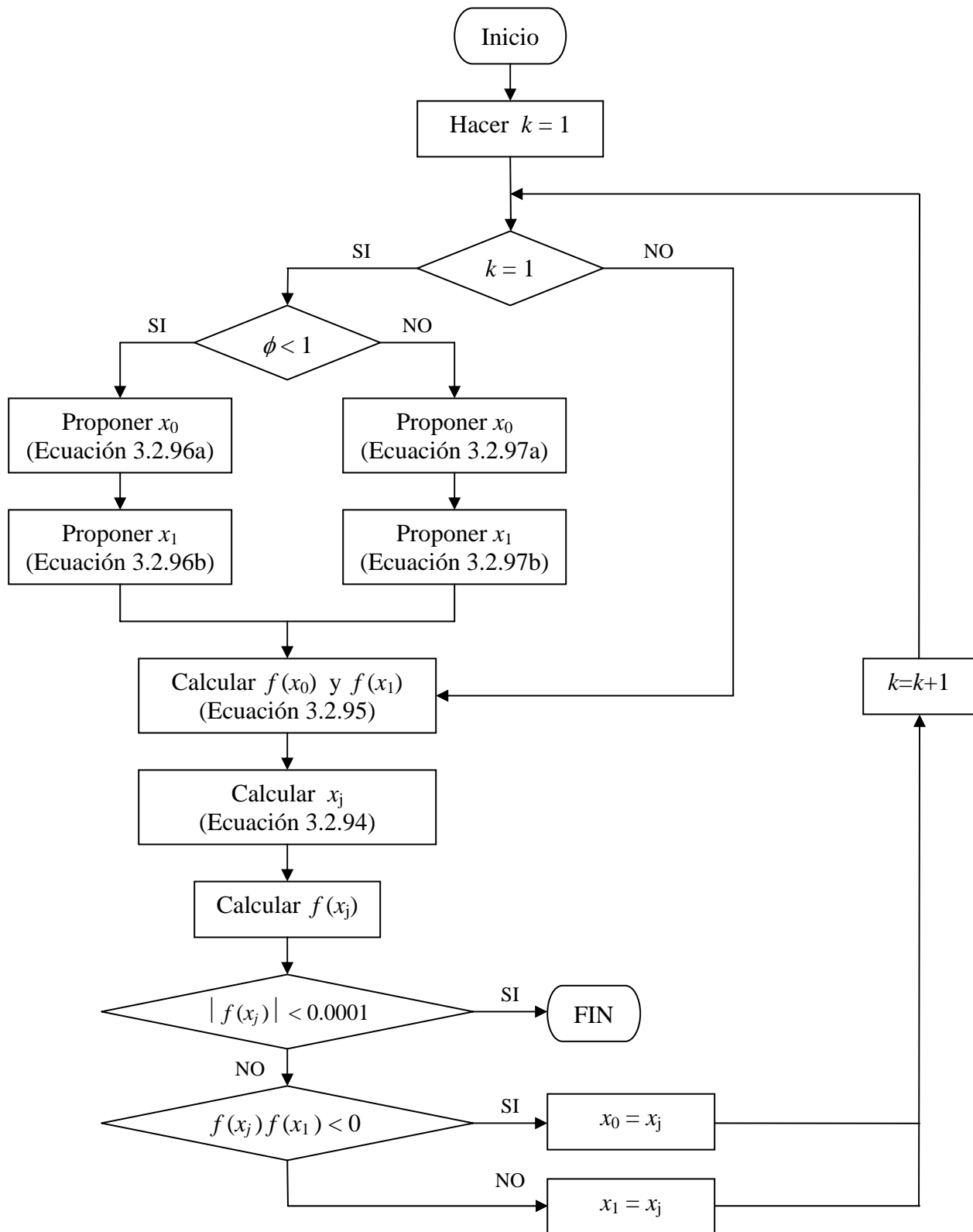


Fig. 3.2.- Diagrama de flujo para el cálculo de la raíz α_j .

3.2.4.- Convergencia de la solución

Como se mencionó al inicio de esta sección, el cálculo de las raíces α_j , se realiza debido a la necesidad de emplear la fórmula de Heaviside para expresar la función $\bar{\Phi}(s)$, originalmente una función de expresiones trigonométricas, en términos de una serie infinita que involucra el cálculo de los términos A_j que están en función de α_j , como se puede ver en la ecuación (3.2.51).

$$A_j = \frac{2(\cos(\alpha_j) - \sin(\alpha_j)/\alpha_j)}{(\phi + 1)\cos(\alpha_j) + (\phi - 1 - \alpha_j^2)\sin(\alpha_j)/\alpha_j} \quad (3.2.51)$$

Por otra parte, la solución analítica completa para la obtención de la concentración adimensional del efluente dada por (3.2.82) y sus residuos (3.2.83a-3.2.83d) son una suma de n componentes, de la forma:

$$\left[\prod_{j=1}^n e^{-B_j b} \right] \sum_{k_1=1}^{n-i+1} \sum_{k_2=k_1+1}^{n-i+2} \dots \sum_{k_{i-1}=k_{i-2}+1}^{n-1} \sum_{k_i=k_{i-1}+1}^n \dots \sum_{m_1=1}^M \dots \sum_{m_i=1}^M \frac{C_{k_1}^{m_1} C_{k_2}^{m_2} \dots C_{k_i}^{m_i}}{m_1! m_2! \dots m_i!} \left(\sum_{j=0}^i \text{Res}_i (s = \alpha_{k_j}^2) \right) \quad (3.2.98)$$

donde los residuos i, j se calculan:

$$\text{Res}_{i,j} = \frac{1}{(m_j - 1)!} \sum_{h=0}^{m_j-1} \sum_{h_1=0}^h \dots \sum_{h_{i-1}=0}^{h_{i-2}} \binom{m_j-1}{h} \binom{h}{h_1} \dots \binom{h_{i-2}}{h_{i-1}} \left[e^{-\alpha_{k_j}^2(\tau-b)} (\tau-b)^{m_j-1-h} \right] \left[\frac{(-1)^h (h-h_1)!}{(-\alpha_{k_j}^2)^{h-h_1+1}} \right]$$

$$\left[\prod_{\substack{p=1 \\ j>1}}^{j-1} \frac{(m_p + h_p - h_{p+1} - 1)!}{(m_p - 1)! (-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p + h_p - h_{p+1}}} \right] \left[\prod_{\substack{p=j+1 \\ j<i-1}}^{i-1} \frac{(m_p + h_{p-1} - h_p - 1)!}{(m_p - 1)! (-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_p}^2)^{m_p + h_{p-1} - h_p}} \right] \left[\frac{(m_i + h_{i-1} - 1)!}{(m_i - 1)! (-\alpha_{k_j}^2 + \alpha_{k_i}^2)^{m_i + h_{i-1}}} \right] \quad (3.2.99)$$

En general, los términos anteriores son función de las variables de tiempo y posición adimensional, así como de los grupos adimensionales, θ , ϕ , y ψ , y especialmente de las raíces α_j y de A_j (ecuación 3.2.51), por ello es posible analizar el comportamiento de la solución general a partir del análisis de dichas variables y parámetros. En la ecuación (3.2.98), el producto de exponenciales (entre corchetes)

es función del producto: $B_j b = C_j / \alpha_j^2 = 3\phi Z A_j / \theta$, y dado que los parámetros Z , ϕ , y θ , quedan fijados al establecer un sistema en particular (una columna cromatográfica dada), entonces cuando la j -ésima raíz tiende a infinito, se tiene que:

$$\lim_{\alpha_j \rightarrow \infty} B_j b = \frac{3\phi Z}{\theta} \lim_{\alpha_j \rightarrow \infty} A_j = 0 \Rightarrow \lim_{\alpha_j \rightarrow \infty} e^{-B_j b} = 1 \quad \text{para } \alpha_j \neq \frac{j\pi}{2}, j = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.2.100)$$

Del resultado anterior, es posible afirmar que el producto $B_j b$ puede ser importante para valores de j pequeños (dependiendo de la relación: ϕ/θ), sin embargo, para valores de j suficientemente grandes, los términos contenidos en las sumas anidadas, así como los residuos, son los que realmente terminan de definir el comportamiento de la solución general. El límite de C_j cuando α_j tiende a infinito es:

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha_j \rightarrow \infty} C_j &= \lim_{\alpha_j \rightarrow \infty} \alpha_j^2 B_j b = \frac{3\phi Z}{\theta} \lim_{\alpha_j \rightarrow \infty} \alpha_j^2 A_j = \\ &= \lim_{\alpha_j \rightarrow \infty} \frac{2(\cos(\alpha_j) - \text{sen}(\alpha_j)/\alpha_j)}{\frac{(\phi+1)\cos(\alpha_j)}{\alpha_j^2} + \frac{(\phi-1)\text{sen}(\alpha_j)}{\alpha_j^3} - \frac{\text{sen}(\alpha_j)}{\alpha_j}} = \lim_{\alpha_j \rightarrow \infty} \frac{2(\cos(\alpha_j) - \text{sen}(\alpha_j)/\alpha_j)}{-\frac{\text{sen}(\alpha_j)}{\alpha_j}} = \\ &= \lim_{\alpha_j \rightarrow +\infty} 2 \left(\frac{-\alpha_j}{\tan(\alpha_j)} + 1 \right) = \begin{cases} -\infty, & j\pi < \alpha_j < (2j+1)\pi/2 \\ +\infty, & (2j+1)\pi/2 < \alpha_j < (j+1)\pi \end{cases} \quad \text{para } j = 0, 1, 2, \dots \quad (3.2.101) \end{aligned}$$

Sin embargo también es importante considerar que para un valor de m suficientemente grande:

$$m! > C^m \Rightarrow 1 > \frac{C^m}{m!}; \quad \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{C^m}{m!} = 0 \quad (3.2.102)$$

En tanto que el límite de la exponencial contenida dentro de las sumas anidadas de la ecuación (3.2.98) cuando j tiende a infinito es:

$$\lim_{\alpha_j \rightarrow \infty} e^{-\alpha_j^2(\tau-b)} = 0 \quad (3.2.103)$$

El análisis de convergencia del resto de los términos contenidos en las sumas anidadas, requiere un tratamiento exhaustivo que en el presente trabajo no se realiza; sin embargo, considerando los efectos combinados de los factoriales y el resultado (3.2.102), se supondrá que el término exponencial es el que determina el comportamiento de las sumas anidadas, por lo que únicamente será necesario calcular un número finito de raíces α_j .

A fin de complementar los resultados anteriores, realizados para los casos en que j es un número entero suficientemente grande, y la raíz $\alpha_j \neq j\pi/2$, se analizará el comportamiento de los términos: A_j , B_j y C_j , para los casos extremos en que: $\alpha_j \rightarrow (2j-1)\pi/2$, y $\alpha_j \rightarrow j\pi$ (ver incisos d , f y g de la presente sección).

Para $0 < \phi < 1 \Rightarrow |m| > 1$, y con j suficientemente grande, de tal manera que: $\alpha_j \rightarrow (2j-1)\frac{\pi}{2}$ entonces se tiene que:

$$A_j = \frac{-2}{\phi - 1 - \alpha_j^2} \quad (3.2.104)$$

Para tales valores las variables B_j y C_j se comportan de la siguiente manera:

$$B_j = 3\phi\psi A_j = \frac{-6\phi\psi}{\phi - 1 - \alpha_j^2} = \frac{6\psi}{\frac{1 + \alpha_j^2}{\phi} - 1} \quad (3.2.105a)$$

$$B_j b = \left(\frac{-2\phi}{\phi - 1 - \alpha_j^2} \right) \frac{3Z}{\theta} \quad (3.2.105b)$$

$$C_j = \frac{-2\alpha_j^2}{(\phi - 1 - \alpha_j^2)} \left(\frac{3Z\phi}{\theta} \right) = \frac{-6}{\left(\frac{\phi - 1}{\alpha_j^2} - 1 \right)} \frac{\phi}{\theta} Z = \frac{6}{\left(1 + \frac{4(1-\phi)}{\pi^2(2j-1)^2} \right)} \frac{\phi}{\theta} Z \quad (3.2.106a)$$

$$\lim_{\alpha_j \rightarrow \infty} C_j = 6Z \frac{\phi}{\theta} \quad (3.2.106b)$$

Cuando $\phi \rightarrow 1$ el valor absoluto de la pendiente $|m| \gg 1$ y $j \geq 1$, es decir $\alpha_j \rightarrow (2j-1) \frac{\pi}{2}$, entonces la expresión anterior toma la siguiente forma:

$$A_j = \frac{2}{\alpha_j^2} \quad (3.2.107)$$

$$\lim_{\phi \rightarrow 1} B_j b = \frac{6}{\alpha_j^2} \frac{Z}{\theta} \quad (3.2.108)$$

$$\lim_{\phi \rightarrow 1} C_j = 6 \frac{Z}{\theta} \quad (3.2.109)$$

y para el caso particular de $Z=1$, se tiene que: $C_j = \frac{6}{\theta}$.

Si $\phi > 1$, ($m < 0$), y los valores de j son suficientemente grandes de tal modo que $\alpha_j \rightarrow j\pi$, entonces:

$$A_j = \frac{2}{\phi+1} \quad (3.2.110)$$

$$B_j b = \left(\frac{6Z}{\phi+1} \right) \frac{\phi}{\theta} \quad (3.2.111)$$

$$C_j = \left(\frac{6Z\alpha_j^2}{\phi+1} \right) \frac{\phi}{\theta} \quad (3.2.112)$$

Y para valores grandes de ϕ es decir $m \rightarrow 0$ (independientemente del valor de j) se tiene que:

$$\lim_{\phi \rightarrow \infty} A_j = 0 \quad (3.2.113)$$

$$\lim_{\phi \rightarrow \infty} B_j b = \frac{6Z}{\theta} \quad (3.2.114)$$

$$\lim_{\phi \rightarrow \infty} C_j = \frac{6Z\alpha_j^2}{\theta} \quad (3.2.115)$$

De todo el análisis anterior es posible considerar, por una parte, que los términos más importantes en la determinación del comportamiento de la solución general son:

$$\exp(-B_j b) = \exp\left[-\left(\frac{3\phi}{\theta}\right) Z A_j\right] \quad (3.2.116)$$

$$\exp\left[-\alpha_j^2 (\tau - b)\right] \quad (3.2.117)$$

$$\frac{C_j^m}{m!} \quad (3.2.118)$$

donde dos términos importantes son: $B_j b$ y las raíces α_j . Por otra parte se observa que los valores de A_j , y $b B_j$, son dependientes de las de las razones: $-2/(\phi - 1 - \alpha_j^2)$ para $0 < \phi \leq 1$, $2/(\phi + 1)$ para $\phi > 1$, y $3\phi/\theta$ para ambos casos; en tanto que C_j es el producto: $\alpha_j^2 B_j b$.

Si el parámetro de longitud de lecho es suficientemente pequeño (lo cual ocurre en columnas cromatográficas), de manera que: $3\phi > \theta$ entonces: $\exp(-B_j b) \rightarrow 0$. Esto tiene como consecuencia la necesidad de considerar un mayor número de raíces, a fin de que el producto de exponenciales sea diferente de cero. Si además $\phi > 1$, entonces $B_j b \neq f(\alpha_j)$, por lo que el efecto de $3\phi/\theta$ no se ve atenuado por α_j , y $C_j^m/m! = f(\alpha_j)$ por lo que es necesario aumentar el número de términos, m , de la expansión en series de la exponencial, a fin de obtener una buena aproximación.

Para finalizar este capítulo, se analizará la convergencia de la solución obtenida en la sección 3.2.1, para su caso más simple, esto es, considerando una sola raíz:

$$U_f = 1 - e^{-\alpha_1^2 (\tau - b) - B_1 b} \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{(C_1/\alpha_1^2)^{m_1}}{m_1!} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{[\alpha_1^2 (\tau - b)]^{m_1 - h_1 - 1}}{(m_1 - h_1 - 1)!} \quad (3.2.119)$$

sin embargo, es posible describir la última suma como:

$$\sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{m_1-h_1-1}}{(m_1-h_1-1)!} = \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{h_1}}{h_1!} \quad (3.2.120)$$

$$\sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{h_1}}{h_1!} < \sum_{h_1=0}^{\infty} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{h_1}}{h_1!} \quad (3.2.121)$$

pero por definición se sabe que:

$$e^{\alpha_1^2(\tau-b)} = \sum_{h_1=0}^{\infty} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{h_1}}{h_1!} \quad (3.2.122)$$

por lo tanto es posible afirmar, por criterio de comparación de series, que la suma: $\sum_{h_1=0}^{\infty} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{h_1}}{h_1!}$

es convergente; utilizando el mismo criterio y tomando en cuenta los resultados (3.2.120) y (3.2.121):

$$\begin{aligned} \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{(C_1/\alpha_1^2)^{m_1}}{m_1!} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{m_1-h_1-1}}{(m_1-h_1-1)!} &< \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{(C_1/\alpha_1^2)^{m_1}}{m_1!} \sum_{h_1=0}^{\infty} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{h_1}}{h_1!} \\ \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{(C_1/\alpha_1^2)^{m_1}}{m_1!} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{m_1-h_1-1}}{(m_1-h_1-1)!} &< e^{\alpha_1^2(\tau-b)} \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{(C_1/\alpha_1^2)^{m_1}}{m_1!} \end{aligned}$$

es decir:

$$\sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{(C_1/\alpha_1^2)^{m_1}}{m_1!} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{m_1-h_1-1}}{(m_1-h_1-1)!} < e^{\alpha_1^2(\tau-b)} [e^{C_1/\alpha_1^2} - 1] \quad (3.2.123)$$

De acuerdo con el resultado anterior, es posible afirmar que la ecuación (3.2.119) es convergente. Para visualizar esta última idea, se utilizará el resultado (3.2.123) sobre (3.2.119), de donde se puede concluir lo siguiente:

$$e^{-\alpha_1^2(\tau-b)-B_1b} \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{(C_1/\alpha_1^2)^{m_1}}{m_1!} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{m_1-h_1-1}}{(m_1-h_1-1)!} < e^{-\alpha_1^2(\tau-b)-B_1b} \left[e^{\alpha_1^2(\tau-b)} (e^{C/\alpha_1^2} - 1) \right]$$

$$U_f = 1 - e^{-\alpha_1^2(\tau-b)-B_1b} \sum_{m_1=1}^{\infty} \frac{(C_1/\alpha_1^2)^{m_1}}{m_1!} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{m_1-h_1-1}}{(m_1-h_1-1)!} < 1 - e^{-B_1b} \quad (3.2.124)$$

De la ecuación (3.2.124) se puede concluir directamente que la solución aproximada a un término, debe ser convergente, y aunque la rapidez de convergencia estará determinada por los valores que tomen los parámetros involucrados, es posible afirmar que, en general, U_f debe convergir rápidamente. Se espera que este mismo procedimiento funcione para el caso de la solución truncada a dos términos (3.2.87), o más.

En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos a partir de las aproximaciones para una y dos raíces, así como las variaciones que presentan los resultados al mover los diferentes parámetros involucrados.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

En esta sección se presentan los perfiles de concentración con respecto a la posición longitudinal de la columna de lecho empacado a un tiempo fijo, así como las curvas de ruptura (a una posición fija $Z=1$) obtenidas mediante la evaluación de la solución analítica encontrada considerando únicamente una y dos raíces (ecuaciones 4.1 y 4.2), y se comparan contra los perfiles presentados por Rosen, *et al.*, (1952), (referencia clásica en el estudio de problemas de lecho fijo considerando el término de dispersión axial como cero), Serna, *et al.*, (1992), y con los resultados obtenidos con la solución aproximada reportado por Liaw, *et al.*, (1979).

El orden en el que se presentarán los resultados y las comparaciones es el siguiente:

4.1.- Curvas de ruptura y perfiles de concentración

4.1.1.- Curvas de ruptura para una alimentación de tipo escalón unitario y pulso finito.

4.1.2.- Efecto de los diferentes parámetros sobre las curvas de ruptura.

4.1.3.- Perfiles de concentración para alimentaciones de tipo escalón unitario y pulso finito.

4.2.- Comparación de las curvas de ruptura obtenidas en este trabajo con respecto a las reportadas en literatura para una alimentación del tipo escalón unitario.

En la sección 4.2, además de presentarse la comparación de curvas de ruptura, también se realizan un par de gráficas de curvas de error para complementar el análisis presentado en dicha sección.

Antes de iniciar la presentación y análisis de resultados es conveniente recordar que la solución general obtenida en el desarrollo de este trabajo debe ser truncada a un número finito de términos de la serie infinita; esto, con el fin de poder evaluar dicha solución. En el presente trabajo (PT), se han considerado únicamente una y dos raíces, $1T$ y $2T$, de donde resultan las siguientes ecuaciones:

$$U_f(Z, \tau) = 1 - e^{-\alpha_1^2(\tau-b) - B_1 b} \sum_{m_1=1}^{\infty} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{(B_1 b)^{m_1}}{m_1!} \frac{[-\alpha_1^2(\tau-b)]^{m_1-1-h_1}}{(m_1-1-h_1)!} \quad (4.1)$$

$$U_f(Z, \tau) = 1 - \left[\prod_{j=1}^2 e^{-B_j b} \right] \left\{ \sum_{k_1=1}^2 \sum_{m_1=1}^{\infty} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \frac{(B_{k_1} b)^{m_1}}{m_1!} \frac{[-\alpha_{k_1}^2(\tau-b)]^{m_1-1-h_1}}{(m_1-1-h_1)!} \exp[-\alpha_{k_1}^2(\tau-b)] + \right. \\ \left. \sum_{m_1=1}^{\infty} \sum_{m_2=1}^{\infty} \left[\frac{(B_1 b)^{m_1} e^{-\alpha_1^2(\tau-b)}}{m_1! m_2!} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \sum_{h_2=0}^{h_1} \binom{m_2+h_2-1}{h_2} \frac{[\alpha_1^2(\tau-b)]^{m_1-1-h_1}}{(m_1-1-h_1)!} \left(\frac{C_2}{-\alpha_1^2 + \alpha_2^2} \right)^{m_1} \left(\frac{\alpha_1^2}{\alpha_1^2 - \alpha_2^2} \right)^{h_2} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{(B_2 b)^{m_2} e^{-\alpha_2^2(\tau-b)}}{m_1! m_2!} \sum_{h_1=0}^{m_1-1} \sum_{h_2=0}^{h_1} \binom{m_1+h_2-1}{h_2} \frac{[\alpha_2^2(\tau-b)]^{m_2-1-h_1}}{(m_2-1-h_1)!} \left(\frac{C_1}{-\alpha_2^2 + \alpha_1^2} \right)^{m_1} \left(\frac{\alpha_2^2}{\alpha_2^2 - \alpha_1^2} \right)^{h_2} \right] \right\} \quad (4.2)$$

En tanto que la solución semi-analítica obtenida por Liaw queda expresada por la siguiente ecuación:

$$U_f(Z, \tau) = e^{\Theta + \chi} \left[1 + \sum_{i=1}^{\infty} \left(\prod_{k=1}^i \frac{|\Theta|}{k} \right) \left(1 + \sum_{j=1}^i \prod_{k=1}^j \frac{|\chi|}{k} \right) \right] \quad (4.3)$$

Donde los parámetros involucrados en la ecuación (4.3) están dados por.

$$\Theta = \frac{-15(Y/X)}{2[5(\nu/X) + (1/X)]} = \frac{-15(\tau-b)}{(5/\phi) + 1} \quad (4.4a)$$

$$\chi = \frac{-5}{5(\nu/X) + (X)} = \frac{-15 b \psi}{(5/\phi) + 1} \quad (4.4b)$$

$$\frac{Y}{X} = \frac{2}{3\psi b}(\tau-b) \quad (4.4c)$$

$$\frac{\nu}{X} = \frac{1}{3b\psi\phi} \quad (4.4d)$$

4.1.- Curvas de ruptura y perfiles de concentración

4.1.1.- Curvas de ruptura para una alimentación de tipo escalón unitario

Como se ha mencionado en la introducción (sección 2.1), las curvas de ruptura son las gráficas de la variación de la concentración del efluente con respecto al tiempo, obtenidas, en este caso, a partir de la solución analítica aproximada a dos términos (2T) y presentadas en forma adimensional. Tales curvas han sido obtenidas considerando dos tipos de alimentaciones: pulso escalón unitario y pulso finito.

Cuando una columna de lecho empacado es alimentada por un flujo constante de manera continua y con una concentración constante ($C_f|_{z=0} = C_0$; $U_f|_{z=0} = 1$), la alimentación puede ser representada matemáticamente por una función escalón unitario (característica en columnas de adsorción) Las ecuaciones (4.1) – (4.3) son soluciones para la concentración del efluente considerando dicho tipo de alimentación (como una condición de frontera).

Una alimentación de tipo pulso finito se puede interpretar como una inyección de muestra en la columna cromatográfica durante cierto periodo finito de tiempo, si este periodo es muy pequeño, de manera tal que la inyección es casi instantánea, entonces el tipo de alimentación es un pulso infinito. Es posible calcular la concentración para una alimentación de tipo pulso finito, U_f^{pul} , a partir de las concentraciones para escalón unitario:

$$U_f^{pul} = U_f(\tau) - U_f(\tau - \tau_1) \quad (4.5)$$

donde: τ_1 es el tiempo adimensional que dura la “inyección”, $0 < \tau_1 < \tau$.

La gráfica 4.1.1 representa el primer ejemplo de curvas de ruptura típicas de una alimentación de tipo escalón unitario, las cuales fueron generadas a partir de la solución obtenida en el presente trabajo aproximada a dos términos (2T), la encontrada mediante la ecuación de Liaw (4.3) y los valores reportados por Rosen, encontrándose que la solución aquí presentada, arroja resultados casi idénticos a los reportados en la literatura, bajo las condiciones especificadas en dicho gráfico.

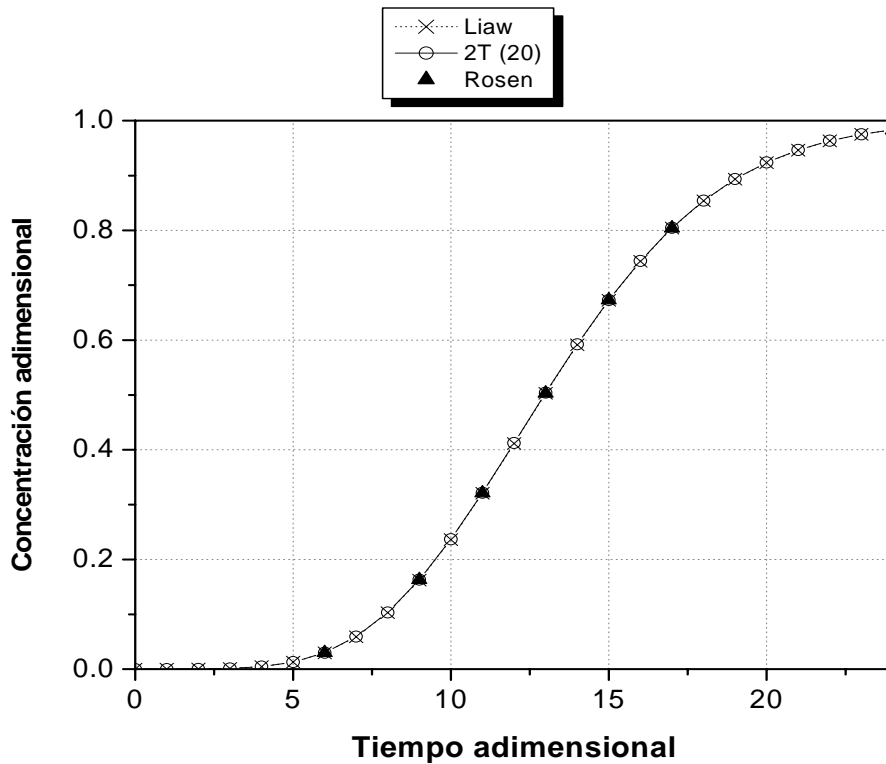


Fig. 4.1.1.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($\theta = 0.075$, $\psi = 10000$, $\phi = 0.25$, $\tau_{\max} = 24$).

En la gráfica anterior se puede observar que al inicio, la concentración adimensional a la salida de la columna $U_f(Z=1, \tau)$, es igual a cero, y es mínima hasta antes de $\tau_R \approx 5$, que representa el “tiempo de ruptura”, tiempo en el que la concentración comienza a aumentar rápidamente hasta alcanzar el valor de alimentación $U_f = 1$; esta zona representa la zona de no equilibrio.

Por otra parte, dado que en la sección 4.2 se compararán las curvas de ruptura generadas al evaluar las ecuaciones (4.1) y (4.2) contra las reportadas en literatura, es conveniente graficar dichas curvas con respecto a la relación entre los parámetros de tiempo sobre longitud de lecho de Rosen, Y/X , (4.4c), el cual permite visualizar la variación de la concentración en la zona de transferencia de masa (únicamente), independientemente del valor de la relación de distribución, ψ , a los cuales son obtenidas dichas curvas; de esta manera es posible representar varias curvas (a diferentes ψ) por una sola, como se muestra en las gráficas 4.1.2a y 4.1.2b.

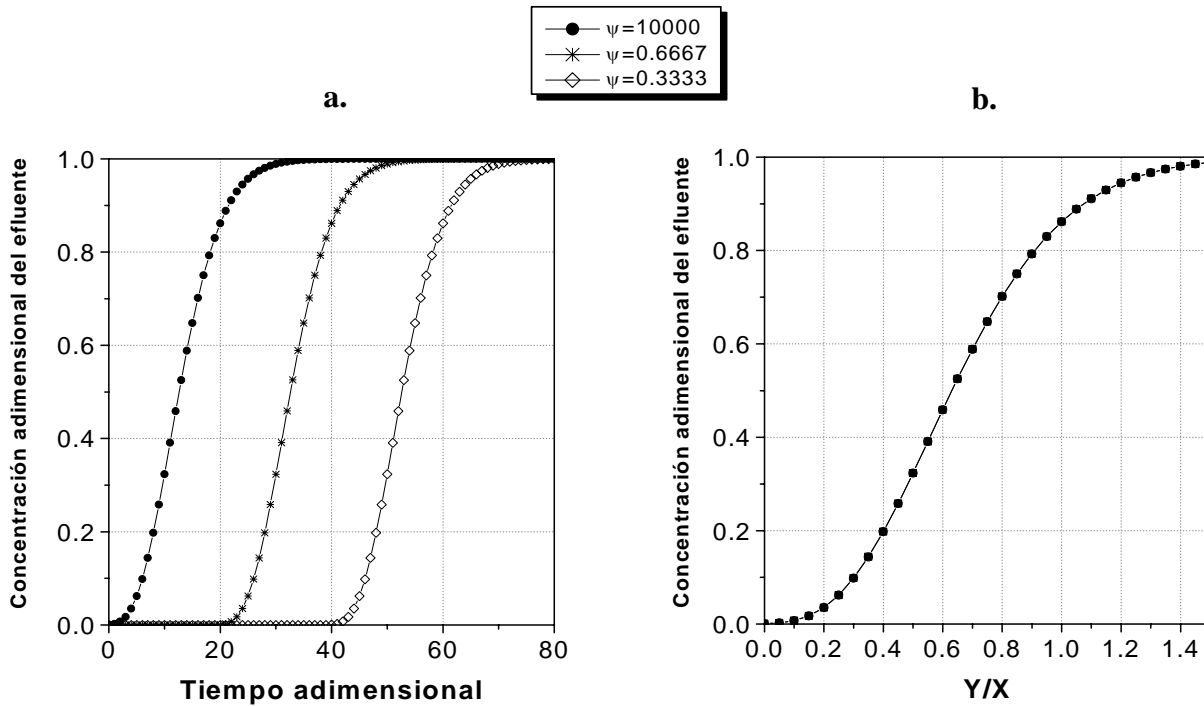


Fig. 4.1.2.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario para los parámetros fijos: $\theta = 0.075$, $\phi = 0.25$, $X=40$, $v/X=0.1$, al variar la relación de distribución ψ , y graficadas contra: **a)** el tiempo adimensional, y **b)** parámetro de Rosen Y/X , ($\psi=10000$, 0.333).

Debido a lo anterior, en las siguientes gráficas se presentaran curvas de ruptura con respecto al tiempo adimensional τ y/o con respecto al parámetro de Rosen, Y/X , dependiendo del aspecto que se quiera resaltar en tales gráficas. Sin embargo, la conveniencia que presenta el uso del parámetro de Rosen, Y/X , para representar una “familia” de curvas mediante una sola, queda especialmente evidenciada en las gráficas comparativas entre los diferentes tipos de soluciones.

En la siguiente gráfica se muestra una comparación entre las curvas de ruptura obtenidas para una alimentación del tipo pulso finito, obtenidas mediante las ecuaciones (4.5) y (4.2) y la ecuación de Liaw (4.3), observándose que las diferencias en los resultados son mínimas. Es interesante observar que dichas curvas tienen la forma de picos similares a los cromatogramas presentados en la literatura.

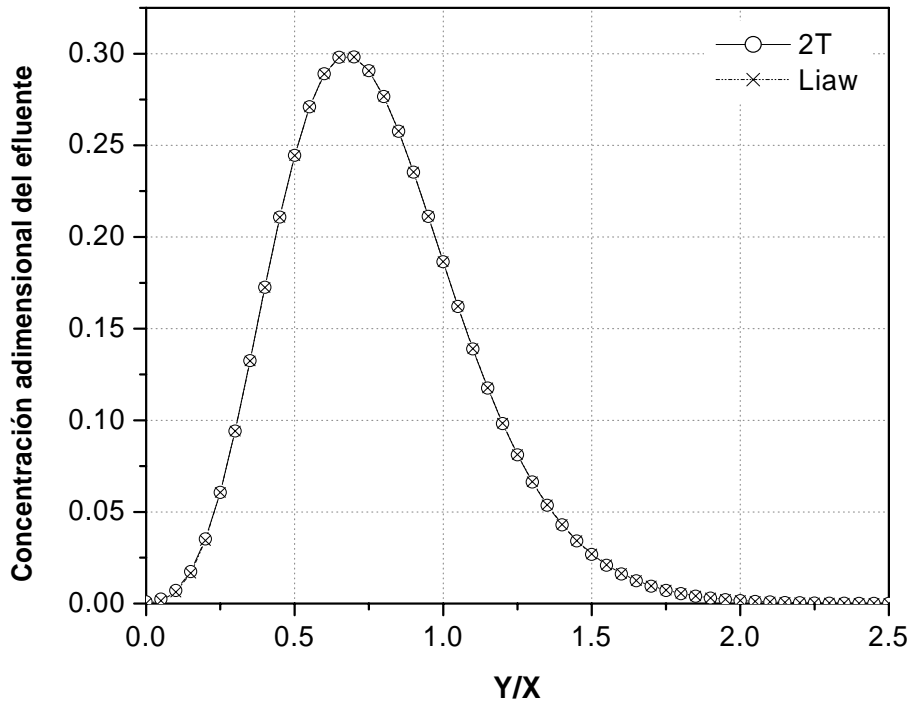


Fig. 4.1.3.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo pulso finito ($\phi = 0.25$, $\psi = 10000$, $\theta = 0.075$, $X = 40$, $v/X = 0.1$).

4.1.2.- Efecto de los diferentes parámetros sobre las curvas de ruptura

Un aspecto importante en el análisis de resultados, es observar e interpretar el comportamiento de las curvas de ruptura cuando se varían las variables y parámetros involucrados en la solución. En esta sección se muestran los efectos que ocurren en las curvas de ruptura al variar los siguientes parámetros: el tiempo adimensional τ_i , la relación de distribución ψ , el parámetro de longitud θ , y el parámetro de resistencia ϕ . Adicionalmente se presentan las curvas de ruptura al variar la constante de equilibrio K , el coeficiente de transferencia de masa k_f , y la longitud de la columna L , fijando el resto de los parámetros; para ello se han utilizado algunos datos reportados por Montesinos Rosa Ma., *et al.*, (2004), como son: longitud de la columna, $L = 0.014, 0.027, 0.041, 0.104$ m; flujo, $F = 1.67 \times 10^{-2}$ cm^3/s ; radio de la columna, $R_c = 0.5$ cm; radio de la partícula, $R_p = 5 \times 10^{-3}$ cm; porosidad del lecho, $\varepsilon = 0.39$; difusividad efectiva, $D_{eff} = 5.3 \times 10^{-7}$ cm^2/s ; y coeficiente de transferencia de masa, $k_f = 6.9 \times 10^{-4}$ cm/s.

a) Efectos de la variación del tiempo de inyección τ_1 , en las curvas de ruptura

En la gráfica 4.1.4 se muestra la variación de las curvas de ruptura obtenidas para diferentes amplitudes del pulso finito. A mayor volumen o cantidad de muestra alimentada al cromatógrafo, la respuesta obtenida a la salida de la columna aumenta, es decir las concentraciones obtenidas son cada vez mayores, lo cual puede ser observado por el aumento de la altura de los picos, y esta tendencia continúa hasta que el pico alcanza una concentración máxima (la de alimentación); a partir de ese momento, el pico se comienza a deformar en la punta de forma proporcional al aumento del “tiempo de inyección”, τ_1 . Finalmente, cuando dicho tiempo es tan grande como el utilizado para obtener resultados para el tipo escalón unitario, $\tau_1 \rightarrow \tau$ (en este caso $\tau=80$), el pico se deforma a tal extremo que su comportamiento es similar al de un escalón unitario.

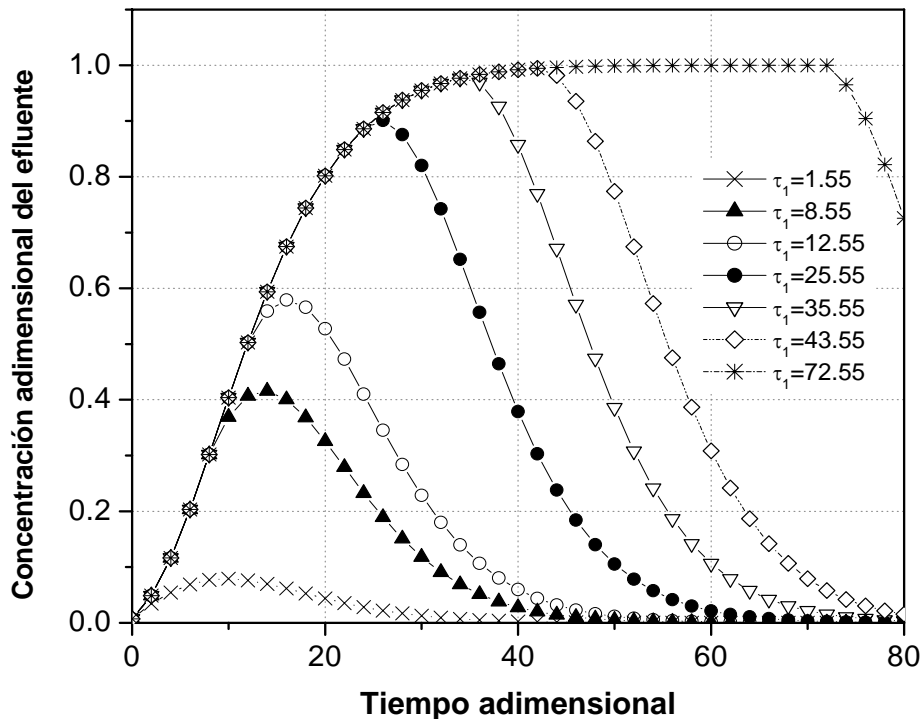


Fig. 4.1.4.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo pulso finito ($\phi = 0.125$, $\theta = 0.075$, $\psi = 10000$, $v/X = 0.2$, $X = 40$)

b) Variación de la relación de distribución ψ

Las curvas de ruptura mostradas en la figura 4.1.5 han sido graficadas para una alimentación de tipo pulso finito (U_f^{pul}); en dicha figura es posible observar que si se varía el parámetro de relación de distribución $\psi = f(K)$, manteniendo el resto de los grupos adimensionales constantes (ϕ, θ), se obtendrá básicamente el mismo comportamiento en las curvas de ruptura, modificándose únicamente los tiempos a los cuales la zona de transferencia de masa alcanza la salida de la columna, es decir cambiarán los tiempos de retención (Fig. 4.1.2. y 4.1.5).

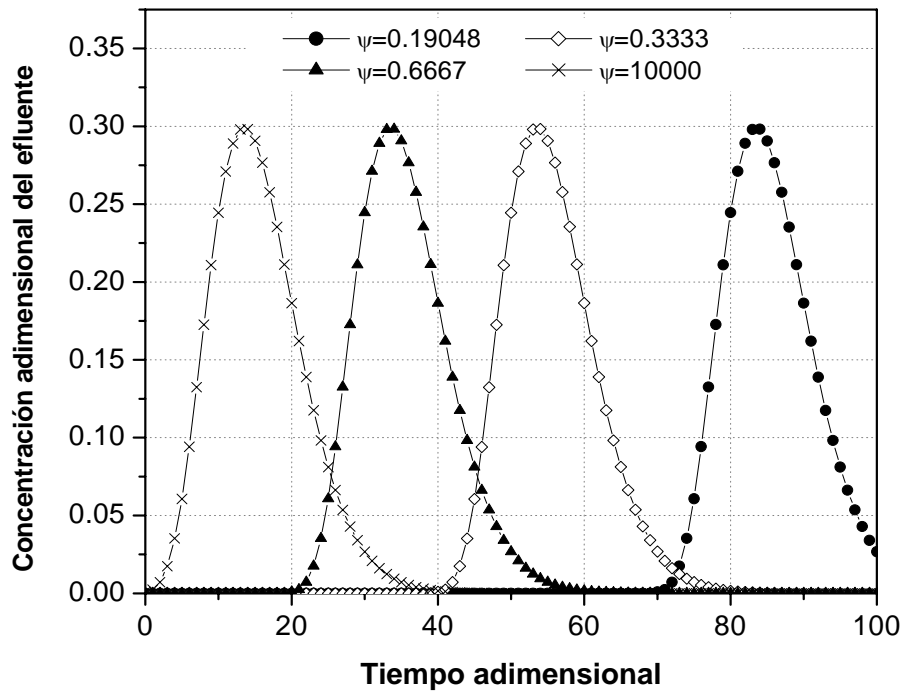


Fig. 4.1.5.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo pulso finito ($\phi = 0.25, \theta = 0.075, X = 40, v/X = 0.1, Y/X = 1.5$).

Debido a que el parámetro ψ (no fijo) contiene a la constante de equilibrio K , la cual está involucrada a su vez en los otros grupos adimensionales, ϕ , y θ , no es de esperarse que al fijar éstos dos últimos, los parámetros involucrados en ellos permanezcan constantes, por lo que los resultados pueden ser difíciles de interpretar físicamente.

Para superar la dificultad anterior, se muestran, en la figura 4.1.6., las graficas de las curvas de ruptura generadas al variar la constante de equilibrio K , manteniendo el resto de los parámetros constantes (los valores de estos últimos se presentaron al inicio de esta sección). En dicha gráfica se observa que al aumentar la constante de equilibrio, se incrementan también los tiempos de ruptura (y por lo tanto de retención); esto significa que a mayor adsorción, el soluto en cuestión será retenido durante más tiempo dentro de la columna.

En este caso se han considerado valores bajos de K , debido a que para valores mucho más altos se presentan problemas de convergencia, tanto en la solución del presente trabajo como en la aproximación hecha por Liaw (1979).

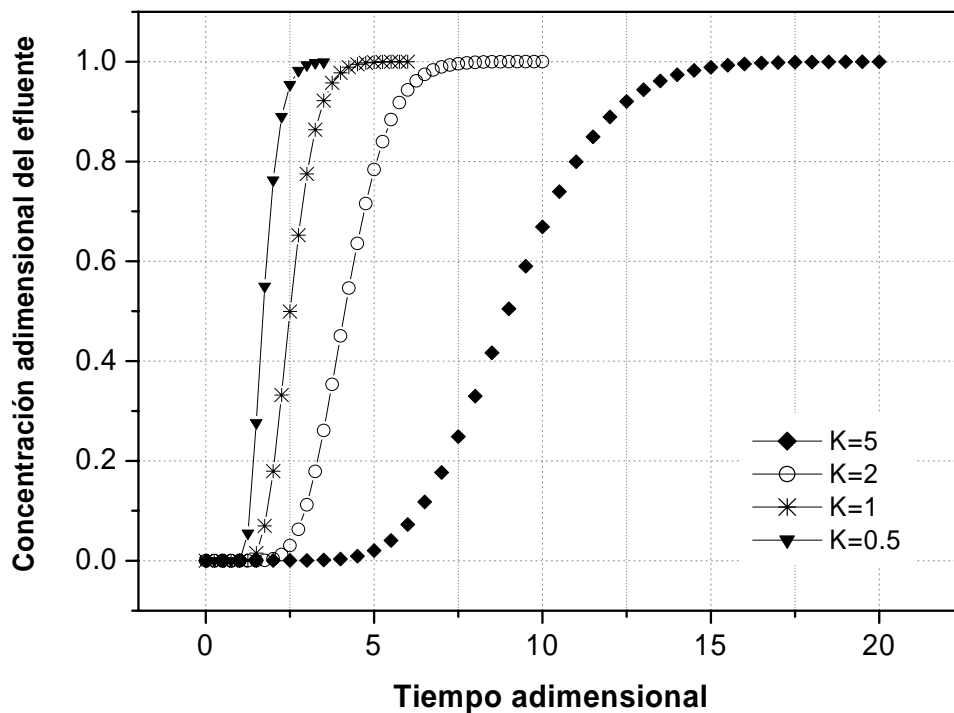


Fig 4.1.6.- Curvas de ruptura teóricas al variar la constante de equilibrio, K , para las siguientes condiciones: $R_p = 0.005\text{cm}$, $\varepsilon = 0.39$, $v = 0.2126\text{ cm/s}$, $k_f = 6.9 \times 10^{-4}$, $D_{\text{eff}} = 5.3 \times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 10.4\text{ cm}$.

c) Variación del parámetro de resistencia de película ϕ

El parámetro de resistencia de película es una función del coeficiente de transferencia de masa y de la difusividad efectiva: $\phi = \frac{k_f R}{D_{eff} K}$. En la gráfica 4.1.6 se puede apreciar que al aumentar ϕ , aumenta la altura del pico, h , y disminuye la amplitud de la base del mismo, además la curva va tendiendo a ser cada vez más simétrica, y aunque existe una variación en los tiempos de retención, estos no son tan apreciables como el cambio en el comportamiento difusivo/dispersivo, (amplitud del pico). A mayores ϕ el efecto difusivo se atenúa debido al aumento del coeficiente de película k_f , es decir los efectos de resistencia externa, son mayores que la resistencia en el interior de la partícula porosa.

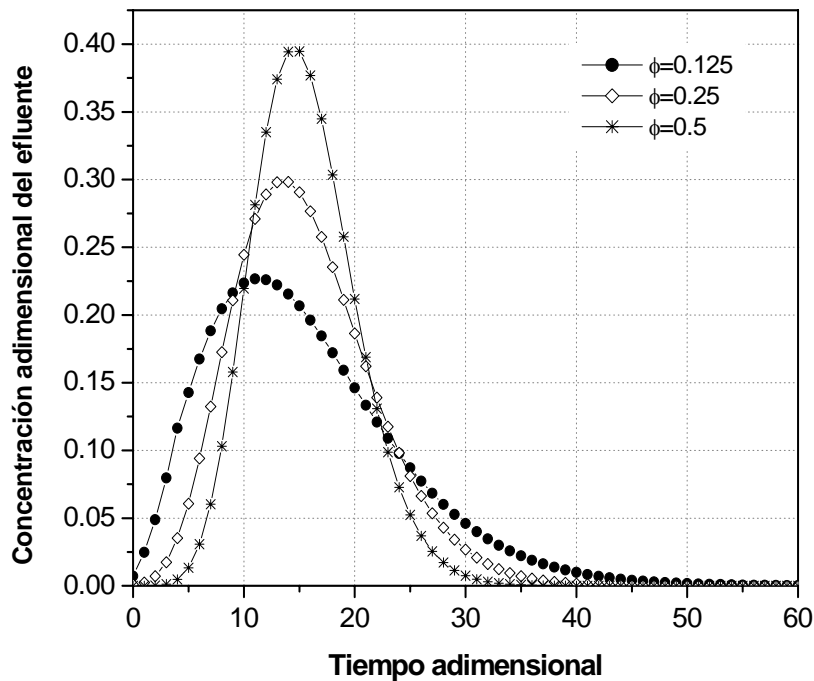


Fig. 4.1.7.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo pulso finito para diferentes valores de ϕ , ($\theta=0.075$, $\psi=10000$).

Las ideas anteriores se confirman al graficar las curvas de ruptura para diferentes coeficientes de transferencia de masa, $k_f = 6.9 \times 10^{-3}$, 6.9×10^{-4} , 6.9×10^{-5} cm/s; observándose que, para una alimentación escalón unitario, la pendiente de la zona de transferencia de masa es mayor conforme la resistencia de

transferencia de masa externa disminuye (k_f aumenta); esto confirma el hecho de que, a mayor resistencia a la transferencia de masa, la ZTM presenta una pendiente menor, lo cual implica que para una alimentación de tipo pulso finito, las curvas de ruptura serán picos más anchos. Esto lleva a pensar que el efecto de dispersión-difusión característico de picos de base ancha y/o asimétricos, también lleva implícita la resistencia de película.

Cabe señalar que, para las condiciones presentadas en esta figura, en la medida en que la resistencia de película disminuye, es decir a mayores k_f (en este caso: $k_f > 10^{-2}$), se necesita considerar un mayor número de términos en la expansión de la exponencial. En tanto que, al aumentar la resistencia a la transferencia de masa ($k_f < 10^{-5}$), se presentan dificultades en el cálculo de las curvas de ruptura debido al número de raíces involucradas.

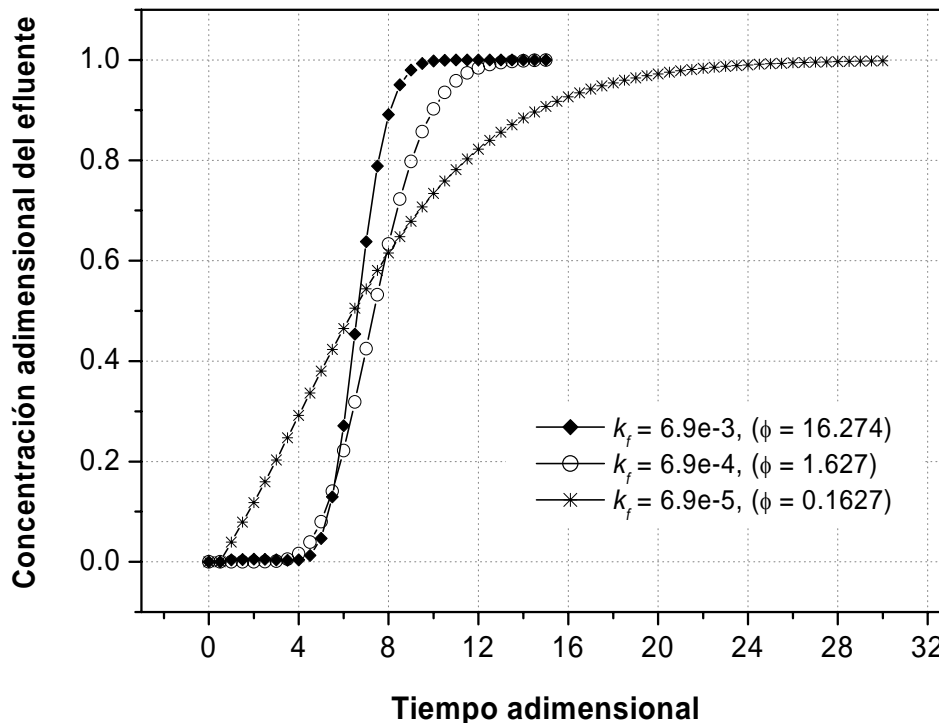


Fig 4.1.8.- Curvas de ruptura teóricas al variar el coeficiente de transferencia de masa, k_f , para las siguientes condiciones: $R_p = 0.005\text{cm}$, $\varepsilon = 0.39$, $K = 4$, $\nu = 0.2126\text{ cm/s}$, $D_{\text{eff}} = 5.3 \times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 10.4\text{ cm}$.

d) Variación del parámetro de longitud θ

En la siguiente figura (4.1.9) es notable el efecto que tiene el parámetro de longitud sobre la variación del tamaño y amplitud de los picos. A medida que disminuye θ , la muestra inyectada tarda más en salir y el efecto difusivo aumenta. Lo anterior es razonable si se considera que el parámetro de longitud θ , es una función inversa de L y de D_{eff} , por lo que la disminución del valor de θ implica el aumento de L y D_{eff} , lo cual se manifiesta con el aumento del tiempo de retención y el ancho o amplitud de los picos.

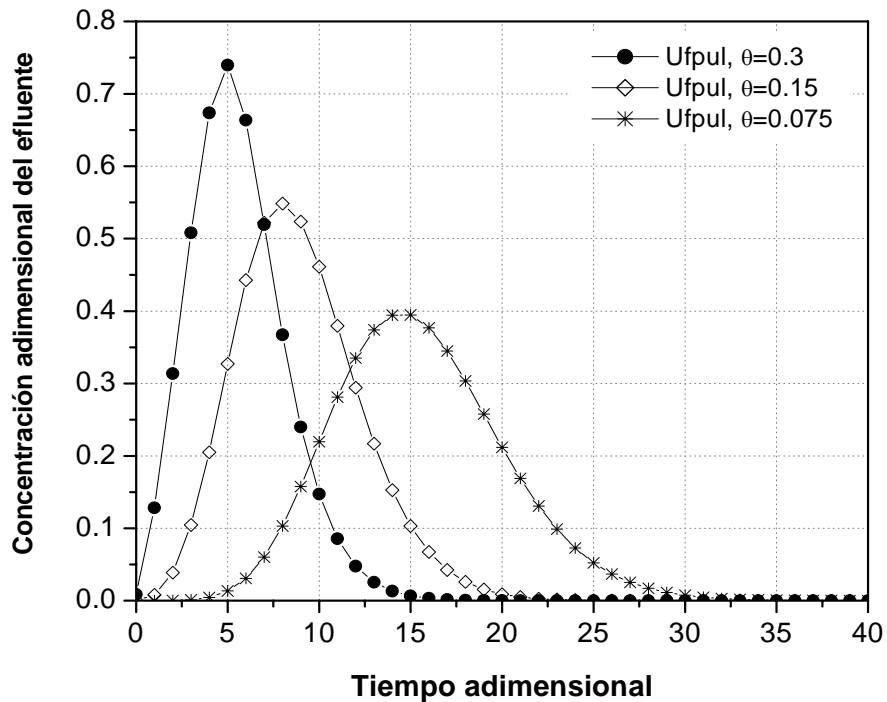


Fig. 4.1.9.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo pulso finito para diferentes valores de θ , ($\phi =0.5$, $\psi=10000$).

La idea anterior se reafirma con la figura 4.1.10, en la que se han generado las curvas de ruptura para una alimentación de tipo pulso finito a diferentes longitudes (y por lo tanto diferentes θ). En dicha figura se observa que el tiempo de ruptura aumenta conforme lo hace la longitud de la columna, lo cual es razonable si se considera que todos los demás parámetros permanecen fijos.

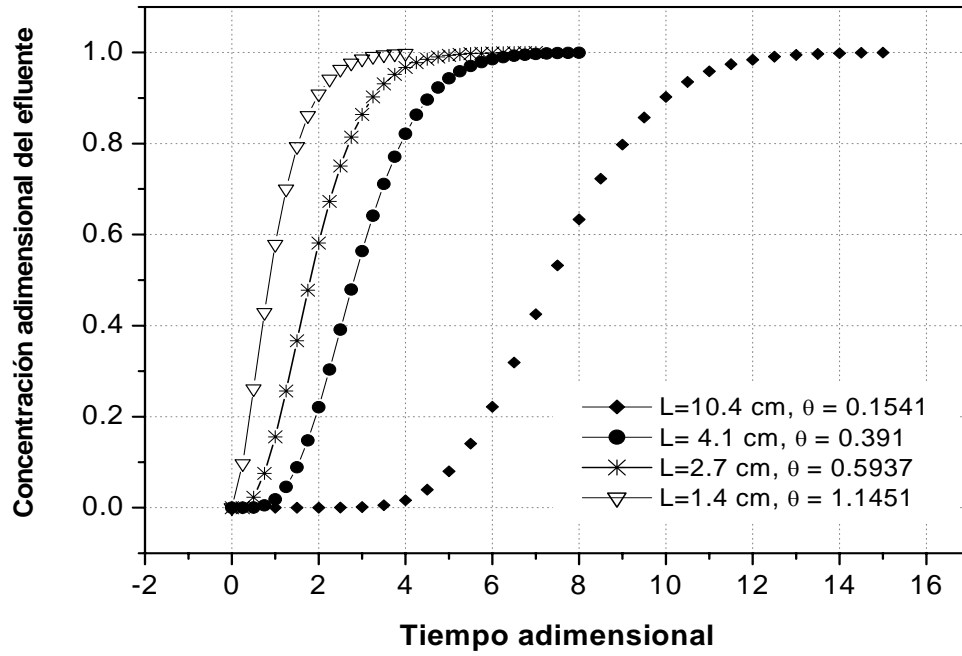


Fig 4.1.10.- Curvas de ruptura teóricas al variar la longitud de la columna para las siguientes condiciones: $R_p=0.005\text{cm}$, $\varepsilon=0.39$, $\nu=0.2126\text{ cm/s}$, $k_f = 6.9 \times 10^{-4}$, $D_{\text{eff}}= 5.3 \times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$, $K=4$, ($\psi = 6.26$, $\phi = 1.627$).

4.1.3.- Perfiles de concentración para alimentaciones del tipo escalón unitario y pulso finito

Los gráficos siguientes representan la variación de la concentración adimensional a través de la columna empacada como respuesta a una alimentación constante de muestra, (escalón unitario). En la figura 4.1.11 es posible observar con claridad las zonas de equilibrio (ZE), de transferencia de masa (ZTM) y la zona en la que aún no se ha adsorbido el soluto (ZNU). Dicha gráfica fue obtenida fijando un tiempo adimensional $\tau = 20$, y dividiendo la coordenada de posición adimensional $Z_{\max}=1$, es decir el total de la columna, en 40 intervalos. La forma de esta curva también está de acuerdo con lo expuesto en el marco teórico (Capítulo 2).

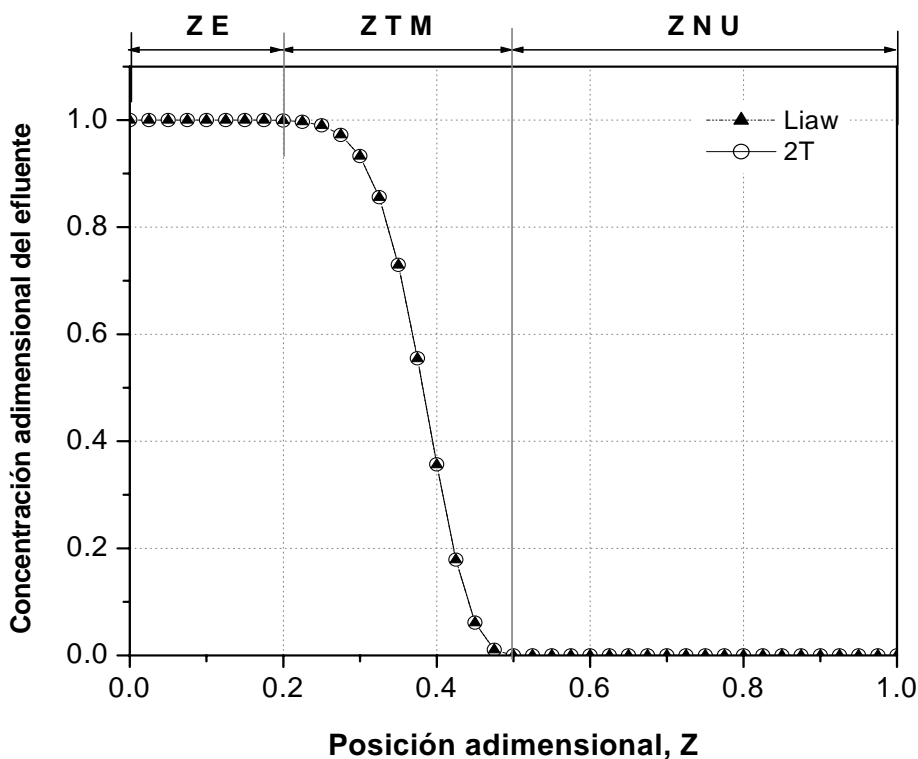


Fig. 4.1.11.- Perfiles de concentración para una alimentación de tipo escalón unitario, ($\theta = 0.075$, $\phi = 0.25$, $\psi = 0.3333$, $\tau_{\max} = 20$).

En la figura 4.1.12 se presentan los perfiles de concentración obtenidos a tres tiempos adimensionales diferentes. Es evidente que a tiempos mayores, la zona de transferencia de masa (ZTM) se va desplazando a través de la columna, mientras que la zona de equilibrio (ZE) va incrementándose conforme transcurre el tiempo, es decir, la columna se va saturando de soluto a medida que pasa el tiempo, mientras que la zona no utilizada (ZNU) va disminuyendo hasta que la ZTM llega al punto final del lecho empacado, $Z=1$, y es en este momento (τ_R), cuando, se comienza a obtener respuesta en una gráfica de concentración contra tiempo adimensional (ver la sección 1.1.2).

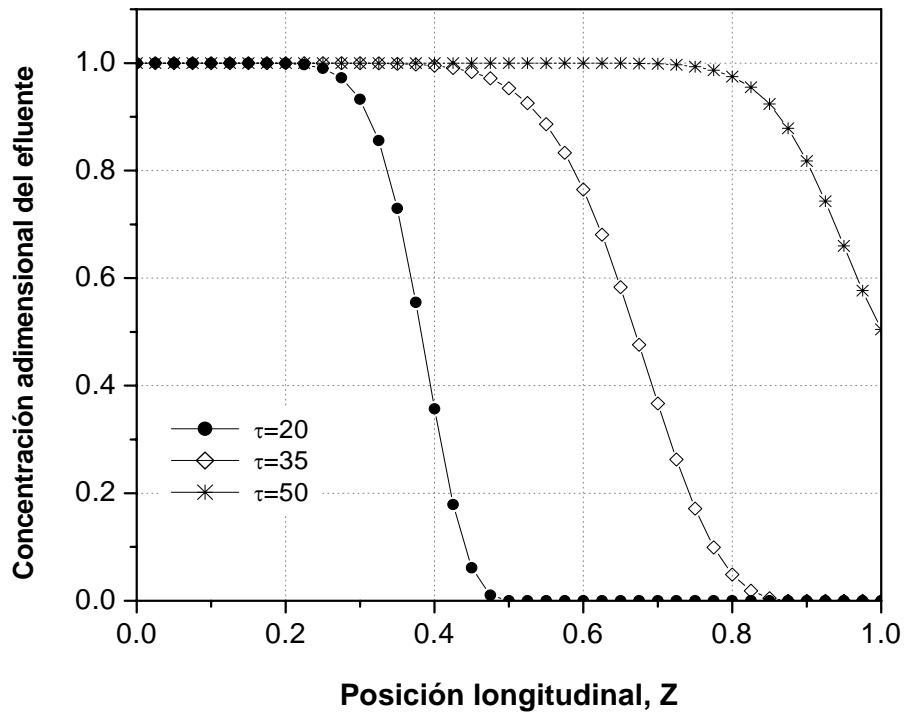


Fig. 4.1.12.- Perfiles de concentración obtenidas para una alimentación del tipo escalón unitario a diferentes valores del tiempo adimensional τ , ($\theta=0.075$, $\phi=0.25$, $\psi=0.3333$).

Los perfiles de concentración para un pulso finito son parecidos, en su forma a las curvas de ruptura (concentración contra tiempo), solo que en estas últimas, la rama mas larga de la base del pico (asociado al fenómeno de difusión/dispersión) esta en el extremo derecho de la curva, en tanto que en los perfiles de concentración (variación con respecto a la posición), la “rama” mas larga se observa principalmente en el extremo izquierdo (figura 4.1.13).

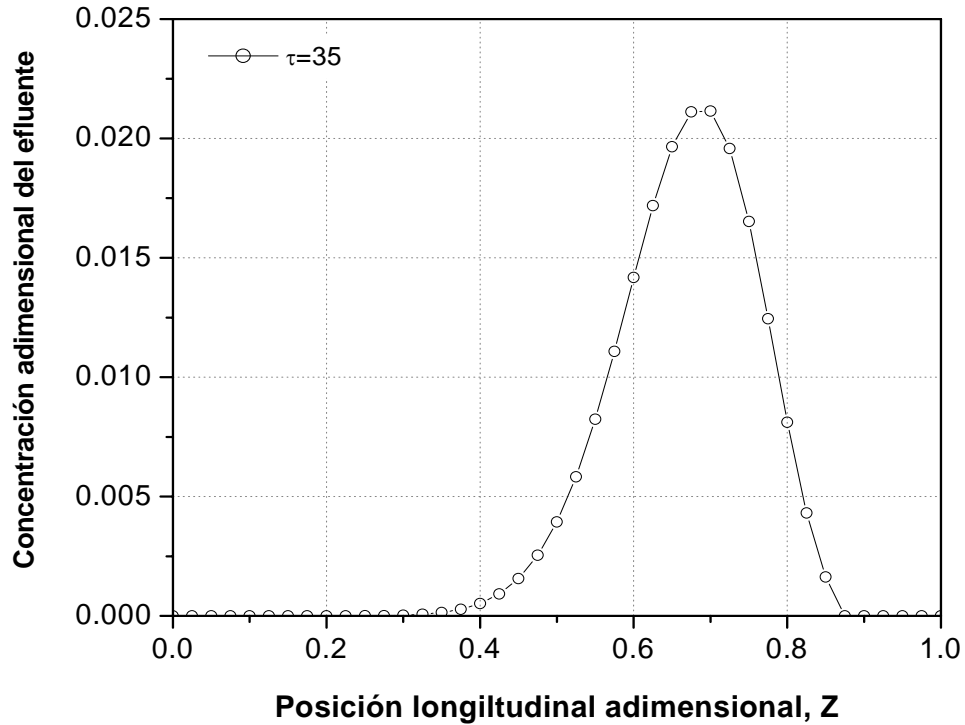


Fig. 4.1.13.- Perfiles de concentración obtenidas para una alimentación de tipo pulso finito ($\theta = 0.075$, $\phi = 0.25$, $\psi = 0.3333$).

4.2. Comparación de las curvas de ruptura obtenidas en el presente trabajo contra las reportadas en la literatura.

En esta sección se comparan las curvas de ruptura obtenidas mediante la solución analítica desarrollada en el presente trabajo (truncada al cálculo de una o dos raíces, 4.1 y 4.2), contra los obtenidos mediante la solución aproximada de Liaw y los datos reportados por Rosen, (1954). En la tabla 4.1 se presentan los valores de los parámetros involucrados en el modelo resuelto en el presente trabajo, θ , ψ , y ϕ , los cuales fueron establecidos a partir de los parámetros utilizados por Rosen (1954), X , v/X , Y/X .

Tabla 4.1.- Condiciones bajo las cuales se han obtenido las curvas de ruptura de adsorbedores de lecho fijo (en este caso todos a $\psi = 10000$ y $Z=1$).

X	Y/X	τ	ϕ	θ
$\nu/X = 0.1$				
0.2	2	0.2	50	15
0.5	2	0.5	20	6
1	1.5	0.75	10	3
2	1.5	1.5	5	1.5
5	1.5	3.75	2	0.6
10	1.5	7.5	1	0.3
20	1.5	15.0	0.5	0.15
40	1.5	30.0	0.25	0.075
$\nu/X = 0.2$				
0.2	2	0.2	25	15
0.5	2	0.5	10	6
1	2	0.75	5	3
2	2	1.5	2.5	1.5
5	2	3.75	1	0.6
10	2	7.5	0.5	0.3
20	2	15.0	0.25	0.15
40	2	40.0	0.125	0.075

Cabe señalar que Rosen (1954), con base a datos experimentales, estableció que el parámetro de longitud de lecho comprendido entre los valores de: $0 \leq X = 3/\theta \leq 40$, así como $0 \leq \nu/X = \theta/(3\phi) \leq 0.2$ cubren la mayor parte de los casos de interés para columnas de adsorción de lecho empacado⁴; de este modo, los resultados presentados por Rosen fueron obtenidos para: $X = 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 20, 40$, ($\theta = 15, 6, 3, 1.5, 0.6, 0.3, 0.15$ y 0.075), así como para $\nu/X = 0.025$ ($200 \geq \phi \geq 1$), 0.05 ($100 \geq \phi \geq 0.5$), 0.1 ($50 \geq \phi \geq 0.25$) y 0.2 ($25 \geq \phi \geq 0.125$). En el presente trabajo únicamente se obtienen resultados para las dos últimas series de datos, $\nu/X = 0.1$ y 0.2 .

La parte sombreada de dicha tabla corresponde a los valores bajo los cuales se comienzan a registrar desviaciones importantes de los resultados presentados a lo largo de esta sección contra los reportados en la literatura, siendo los valores remarcados en negro los que mejor se ajustan.

⁴ En el apéndice se presenta un análisis detallado acerca del establecimiento de los valores de los parámetros θ , ϕ , y ψ .

Por otra parte es necesario recordar que la solución obtenida en el presente trabajo es el resultado de dos expansiones en series, la primera surge como resultado de invertir el término $\bar{\Phi}(s)$, originalmente una función de términos trigonométricos, mediante la fórmula de Heaviside, obteniéndose una suma infinita de términos fraccionarios cuyo denominador es del tipo: $(s + \alpha_j)$, donde α_j es la j -ésima raíz de una función trigonométrica (ver ecuación 3.2.89). La segunda expansión proviene de la necesidad de expresar el término exponencial que contiene a la función $\bar{\Phi}(s)$ en términos de series de Taylor. De este modo se obtiene una solución en términos de sumas infinitas anidadas, dependientes, en términos generales, de dos índices o contadores distintos: uno contabiliza el número de raíces a considerar (n), y el otro considera el número de términos de la expansión de la exponencial (m).

De acuerdo a lo anterior, la exactitud de los resultados obtenidos depende directamente del número de raíces considerado (n) y de los términos de la exponencial (m). En las gráficas y tablas mostradas en esta sección se han considerado únicamente la solución aproximada con una y dos raíces debido a las siguientes razones: dado que la solución converge rápidamente [Liaw, *et al.*, 1979] no es necesario considerar una gran cantidad de raíces, de hecho para un número importante de casos, basta con considerar dos raíces para obtener buenos resultados, como se muestra en las tabla 4.2 y en las figuras 4.2.1 y 4.2.2. Una razón adicional para considerar únicamente los dos primeros términos (2T) de la solución completa (3.2.82), es el hecho de que en la medida en que se incrementa el número de raíces, crece exponencialmente el número de cálculos, lo cual hace más tardado los tiempos de cálculo.

Con respecto a la exponencial, esta ha sido expandida a un número tal, que la variación de los resultados obtenidos es mínima; para la solución truncada a una sola raíz (1T), la exponencial se expandió hasta 200 términos, en tanto que para dos raíces (2T), la exponencial se expandió únicamente hasta 35 términos.

En la tabla 4.2 se muestran los porcentajes de error encontrados con respecto a los resultados reportados por Rosen. En dicha tabla se expresan claramente las condiciones a las cuales fueron encontradas dichos resultados, así como los tiempos de cálculo empleados para cada caso.

Tabla 4.2.- Comparación entre los resultados obtenidos en el presente trabajo contra los presentados por Rosen y Liaw.

x = 40					x = 20					x = 10					x = 5.0				
Y/X	P-T	Ufesc Liaw	Rosen	%Desv PT - R	Y/X	P-T	Ufesc Liaw	Rosen	%Desv PT - R	Y/X	P-T	Ufesc Liaw	Rosen	%Desv PT - R	Y/X	P-T	Ufesc Liaw	Rosen	%Desv PT - R
$v/x = 0.2$ (Tiempo de calculo: 1min 49seg)																			
0.10	0.0489	0.0490	0.049	0.163	0.10	0.0517	0.0517	0.052	0.654	0.10	0.0572	0.0573	0.057	0.263	0.10	0.0683	0.0685	0.068	0.382
0.20	0.1164	0.1164	0.117	0.530	0.20	0.1204	0.1203	0.121	0.529	0.20	0.1282	0.1281	0.128	0.187	0.20	0.1437	0.1430	0.143	0.510
0.30	0.2035	0.2035			0.30	0.2078	0.2078			0.30	0.2164	0.2160			0.30	0.2330	0.2314		
0.35	0.2518	0.2519	0.252	0.087	0.35	0.2560	0.2559	0.256	0.016	0.35	0.2643	0.2639	0.264	0.125	0.35	0.2804	0.2785	0.279	0.505
0.40	0.3019	0.3020			0.40	0.3059	0.3058			0.40	0.3136	0.3131			0.40	0.3286	0.3265		
0.50	0.4038	0.4039			0.50	0.4069	0.4067			0.50	0.4127	0.4121			0.50	0.4244	0.4221		
0.55	0.4540	0.4541	0.454	0.004	0.55	0.4564	0.4563	0.456	0.092	0.55	0.4612	0.4606	0.461	0.041	0.55	0.4708	0.4685	0.469	0.377
0.60	0.5027	0.5028			0.60	0.5045	0.5044			0.60	0.5081	0.5075			0.60	0.5156	0.5133		
0.70	0.5939	0.5940			0.70	0.5946	0.5945			0.70	0.5959	0.5953			0.70	0.5992	0.5971		
0.80	0.6748	0.6749	0.675	0.034	0.80	0.6744	0.6743	0.675	0.092	0.80	0.6737	0.6732	0.674	0.043	0.80	0.6733	0.6715	0.672	0.193
0.90	0.7441	0.7442			0.90	0.7429	0.7428			0.90	0.7407	0.7403			0.90	0.7374	0.7359		
1.00	0.8018	0.8019			1.00	0.8001	0.8001			1.00	0.7969	0.7966			1.00	0.7915	0.7904		
1.10	0.8488	0.8488	0.849	0.029	1.10	0.8468	0.8468	0.847	0.026	1.10	0.8430	0.8428	0.843	0.002	1.10	0.8364	0.8356	0.835	0.169
1.20	0.8861	0.8862			1.20	0.8841	0.8841			1.20	0.8801	0.8800			1.20	0.8730	0.8724		
1.30	0.9153	0.9154			1.30	0.9133	0.9133			1.30	0.9094	0.9094			1.30	0.9023	0.9020		
1.50	0.9547	0.9548			1.50	0.9531	0.9531			1.50	0.9499	0.9499			1.50	0.9438	0.9437		
1.70	0.9767	0.9768			1.70	0.9756	0.9756			1.70	0.9733	0.9733			1.70	0.9686	0.9687		
2.00	0.9920	0.9920	0.992	0.004	2.00	0.9914	0.9914	0.991	0.038	2.00	0.9902	0.9902	0.99	0.016	2.00	0.9876	0.9876	0.987	0.058
$\theta = 0.075, \psi = 10000, \phi = 0.125, \tau^{\max} = 40$					$\theta = 0.15, \psi = 10000, \phi = 0.25, \tau^{\max} = 20$					$\theta = 0.3, \psi = 10000, \phi = 0.5, \tau^{\max} = 10$					$\theta = 0.6, \psi = 10000, \phi = 1.001, \tau^{\max} = 5$				
$v/x = 0.1$																			
0.10	0.0072	0.0063			0.10	0.0080	0.0076			0.10	0.0104	0.0105			0.10	0.0173	0.0176		
0.15	0.0175	0.0166	0.017	2.765	0.15	0.0195	0.0191	0.019	2.789	0.15	0.0245	0.0244	0.024	1.958	0.15	0.0367	0.0363	0.035	4.914
0.20	0.0353	0.0344			0.25	0.0670	0.0665			0.25	0.0776	0.0769			0.20	0.0645	0.0630		
0.30	0.0984	0.0975			0.30	0.1046	0.1039			0.30	0.1173	0.1162			0.25	0.1006	0.0977		
0.35	0.1440	0.1430	0.143	0.678	0.35	0.1509	0.1501	0.15	0.627	0.35	0.1651	0.1635	0.164	0.665	0.35	0.1940	0.1883	0.188	3.202
0.40	0.1979	0.1969			0.40	0.2051	0.2041			0.40	0.2196	0.2176			0.40	0.2488	0.2420		
0.45	0.2584	0.2574			0.45	0.2652	0.2642			0.45	0.2791	0.2768			0.50	0.3668	0.3585	0.36	1.881
0.50	0.3235	0.3225	0.323	0.152	0.50	0.3295	0.3284	0.329	0.155	0.50	0.3418	0.3393	0.34	0.526	0.55	0.4269	0.4183		
0.60	0.4590	0.4580			0.60	0.4623	0.4612			0.55	0.4059	0.4033			0.70	0.5970	0.5892		
0.65	0.5254	0.5244			0.65	0.5271	0.5260			0.65	0.5317	0.5291			0.75	0.6475	0.6402	0.642	0.850
0.75	0.6478	0.6468	0.647	0.119	0.75	0.6466	0.6455	0.646	0.088	0.75	0.6457	0.6434	0.644	0.258	0.85	0.7361	0.7303		
0.80	0.7017	0.7008			0.85	0.7468	0.7459			0.85	0.7418	0.7401			0.95	0.8078	0.8035	0.804	0.475
0.90	0.7929	0.7920			0.95	0.8256	0.8248	0.825	0.070	0.95	0.8183	0.8170	0.817	0.158	1.00	0.8375	0.8339		
0.95	0.8300	0.8292	0.829	0.125	1.10	0.9066	0.9061			1.10	0.8988	0.8981			1.10	0.8859	0.8835		
1.10	0.9112	0.9104			1.20	0.9409	0.9404			1.20	0.9338	0.9334			1.20	0.9216	0.9201		
1.20	0.9448	0.9441			1.30	0.9636	0.9633			1.30	0.9578	0.9575			1.30	0.9472	0.9464		
1.30	0.9668	0.9662			1.40	0.9782	0.9779			1.40	0.9737	0.9736			1.40	0.9651	0.9647		
1.50	0.9890	0.9886	0.988	0.099	1.50	0.9873	0.9871	0.987	0.030	1.50	0.9840	0.9839	0.983	0.101	1.50	0.9773	0.9771	0.977	0.031
$\theta = 0.075, \psi = 10000, \phi = 0.25, \tau^{\max} = 30$					$\theta = 0.15, \psi = 10000, \phi = 0.5, \tau^{\max} = 15$					$\theta = 0.3, \psi = 10000, \phi = 1.001, \tau^{\max} = 7.5$					$\theta = 0.6, \psi = 10000, \phi = 2, \tau^{\max} = 3.75$				

...Continuación de la tabla 4.2.

x = 2					x = 1					x = 0.5					x = 0.2									
Y/X	P-T	Ufesc	Rosen	%Desv	Y/X	P-T	Ufesc	Rosen	%Desv	Y/X	P-T	Ufesc	Rosen	%Desv	Y/X	P-T	Ufesc	Rosen	%Desv					
		Liaw		PT - R			Liaw		PT - R			Liaw		PT - R			Liaw		PT - R					
$v/x = 0.2$ (Tiempo de calculo: 1min 49seg)																								
0.10	0.1033	0.1038	0.097	6.443	0.10	0.1644	0.1618	0.133	23.632	0.10	0.2836	0.2657	0.192	47.682	0.10	0.5206	0.4782	0.311	67.392					
0.20	0.1905	0.1848	0.181	5.249	0.15	0.2155	0.2030	0.15	0.3358	0.3027	0.15	0.5517	0.4989	0.15	0.5517	0.4989	0.20	0.5797	0.5188	0.454	27.692			
0.25	0.2358	0.2281	0.25	0.3103	0.2858	0.25	0.4252	0.3733	0.25	0.6052	0.5379	0.25	0.6052	0.5379	0.30	0.6283	0.5564	0.539	16.566					
0.30	0.2815	0.2724	0.35	0.3965	0.3668	0.374	6.011	0.30	0.4638	0.4068	0.30	0.6283	0.5564	0.539	16.566									
0.35	0.3271	0.3170	0.317	3.170	0.40	0.4366	0.4059	0.35	0.4991	0.4391	0.45	10.902	0.35	0.6494	0.5742	0.40	0.6686	0.5913	0.40	0.6686	0.5913			
0.40	0.3721	0.3613	0.45	0.4749	0.4438	0.45	0.5457	0.5156	0.532	2.568	0.45	0.5614	0.4998	0.50	0.7026	0.6237	0.651	7.923						
0.50	0.4589	0.4477	0.55	0.5457	0.5156	0.532	2.568	0.55	0.6148	0.5556	0.55	0.6148	0.5556	0.60	0.7315	0.6536	0.60	0.7315	0.6536	0.60	0.7315	0.6536		
0.55	0.5001	0.4890	0.491	1.853	0.60	0.5783	0.5493	0.60	0.5783	0.5493	0.60	0.5783	0.5493	0.70	0.7563	0.6813	0.70	0.7563	0.6813	0.70	0.7563	0.6813		
0.65	0.5770	0.5666	0.70	0.6125	0.6026	0.70	0.6381	0.6119	0.70	0.6381	0.6119	0.70	0.6381	0.6119	0.80	0.7779	0.7069	0.80	0.7779	0.7069	0.80	0.7779	0.7069	
0.70	0.6125	0.6026	0.80	0.6772	0.6686	0.67	1.069	0.80	0.6911	0.6680	0.677	2.075	0.80	0.6911	0.6680	0.677	2.075	0.90	0.7969	0.7306	0.90	0.7969	0.7306	
0.80	0.6772	0.6686	0.67	1.069	0.90	0.7375	0.7177	0.90	0.7375	0.7177	0.90	0.7375	0.7177	1.00	0.8138	0.7525	0.794	2.487	1.00	0.8138	0.7525	0.794	2.487	
0.95	0.7586	0.7521	1.10	0.8228	0.8182	0.82	0.337	1.00	0.7778	0.7613	1.00	0.7778	0.7613	1.10	0.8138	0.7525	0.794	2.487	1.10	0.8138	0.7525	0.794	2.487	
1.10	0.8228	0.8182	0.82	0.337	1.10	0.8128	0.7992	0.8	1.596	1.10	0.8128	0.7992	0.8	1.596	1.10	0.8128	0.7992	0.8	1.596	1.10	0.8128	0.7992	0.8	1.596
1.30	0.8854	0.8829	1.20	0.8428	0.8319	1.20	0.8428	0.8319	1.20	0.8428	0.8319	1.20	0.8428	0.8319	1.30	0.8546	0.8085	1.30	0.8546	0.8085	1.30	0.8546	0.8085	
1.40	0.9087	0.9070	1.40	0.9277	0.9266	1.40	0.9277	0.9266	1.40	0.9277	0.9266	1.40	0.9277	0.9266	1.40	0.8722	0.8544	1.40	0.8722	0.8544	1.40	0.8722	0.8544	
1.50	0.9277	0.9266	1.60	0.9243	0.9208	1.60	0.9243	0.9208	1.60	0.9243	0.9208	1.60	0.9243	0.9208	1.50	0.8759	0.8388	1.50	0.8759	0.8388	1.50	0.8759	0.8388	
1.70	0.9553	0.9550	2.00	0.9790	0.9792	0.979	0.003	2.00	0.9651	0.9647	0.963	0.220	2.00	0.9651	0.9647	0.963	0.220	1.70	0.8937	0.8646	1.70	0.8937	0.8646	
2.00	0.9790	0.9792	0.979	0.003	2.00	0.9651	0.9647	0.963	0.220	2.00	0.9434	0.9393	0.938	0.572	2.00	0.9434	0.9393	0.938	0.572	2.00	0.9155	0.8960	0.907	0.940
$\theta = 1.5, \psi = 10000, \phi = 2.5, \tau_{max} = 2$					$\theta = 3, \psi = 10000, \phi = 5, \tau_{max} = 1$					$\theta = 6, \psi = 10000, \phi = 10, \tau_{max} = 0.5$					$\theta = 15, \psi = 10000, \phi = 25, \tau_{max} = 0.2$									
$v/x = 0.1$																								
0.1	0.0492	0.0463	0.1	0.1253	0.1038	0.1	0.1253	0.1038	0.1	0.2705	0.2161	0.128	111.34	0.1	0.5217	0.4510	0.253	106.22						
0.15	0.0850	0.0763	0.067	26.866	0.15	0.1785	0.1431	0.117	52.581	0.15	0.3275	0.2559	0.15	0.3275	0.2559	0.2	0.5832	0.4956	0.427	36.578				
0.2	0.1270	0.1125	0.2	0.2316	0.1848	0.2	0.2316	0.1848	0.2	0.3787	0.2949	0.263	43.992	0.2	0.6333	0.5369	0.52	21.788						
0.25	0.1737	0.1538	0.25	0.2835	0.2281	0.25	0.2835	0.2281	0.25	0.4250	0.3330	0.25	0.4250	0.3330	0.3	0.6333	0.5369	0.52	21.788					
0.3	0.2238	0.1992	0.30	0.3339	0.2724	0.30	0.3339	0.2724	0.30	0.4669	0.3701	0.30	0.4669	0.3701	0.4	0.6747	0.5752	0.4	0.6747	0.5752				
0.35	0.2760	0.2477	0.249	10.847	0.35	0.3824	0.3170	0.329	16.222	0.35	0.5052	0.4061	0.421	19.988	0.5	0.7092	0.6105	0.645	9.955					
0.4	0.3292	0.2981	0.40	0.4288	0.3613	0.40	0.4288	0.3613	0.35	0.5052	0.4061	0.421	19.988	0.6	0.7385	0.6431	0.6	0.7385	0.6431					
0.45	0.3823	0.3496	0.45	0.4730	0.4050	0.419	12.878	0.45	0.4730	0.4050	0.419	12.878	0.7	0.7635	0.6732	0.7	0.7635	0.6732						
0.5	0.4346	0.4010	0.407	6.776	0.55	0.5544	0.4890	0.55	0.5544	0.4890	0.45	0.5723	0.4743	0.8	0.7852	0.7009	0.8	0.7852	0.7009					
0.55	0.4853	0.4518	0.55	0.5544	0.4890	0.55	0.5544	0.4890	0.50	0.6019	0.5064	0.50	0.6019	0.5064	0.9	0.8042	0.7264	0.9	0.8042	0.7264				
0.65	0.5799	0.5486	0.60	0.5916	0.5287	0.60	0.5916	0.5287	0.55	0.6293	0.5371	0.55	0.6293	0.5371	1.0	0.8210	0.7499	0.796	3.143					
0.75	0.6635	0.6360	0.642	3.349	0.65	0.6264	0.5666	0.65	0.6264	0.5666	0.60	0.6548	0.5665	1.1	0.8360	0.7715	1.1	0.8360	0.7715					
0.85	0.7349	0.7120	0.70	0.6590	0.6026	0.619	6.456	0.70	0.6590	0.6026	0.619	6.456	1.2	0.8494	0.7913	1.2	0.8494	0.7913						
0.95	0.7942	0.7761	0.78	1.826	0.80	0.7173	0.6686	0.80	0.7173	0.6686	0.65	0.6784	0.5945	1.3	0.8615	0.8095	1.3	0.8615	0.8095					
1.05	0.8425	0.8287	0.90	0.7672	0.7263	0.737	4.098	0.90	0.7672	0.7263	0.737	4.098	1.4	0.8725	0.8262	1.4	0.8725	0.8262						
1.2	0.8968	0.8884	1.05	0.8280	0.7980	1.05	0.8280	0.7980	0.85	0.7578	0.6927	0.85	0.7578	0.6927	1.5	0.8825	0.8415	1.5	0.8825	0.8415				
1.3	0.9233	0.9175	1.15	0.8604	0.8367	1.15	0.8604	0.8367	1.00	0.8046	0.7530	0.774	3.953	1.6	0.8917	0.8555	1.6	0.8917	0.8555					
1.5	0.9588	0.9564	0.955	0.394	1.35	0.9093	0.8956	1.35	0.9093	0.8956	1.20	0.8538	0.8176	1.8	0.9077	0.8801	1.8	0.9077	0.8801					
$\theta = 1.5, \psi = 10000, \phi = 5, \tau_{max} = 1.5$					$\theta = 3, \psi = 10000, \phi = 10, \tau_{max} = 0.75$					$\theta = 6, \psi = 10000, \phi = 20, \tau_{max} = 0.5$					$\theta = 15, \psi = 10000, \phi = 50, \tau_{max} = 0.2$									

El porcentaje de desviación presentado en la tabla 4.2, se ha calculado de la siguiente manera:

$$\% \text{ desviación} = \frac{|U_f [\text{Rosen}] - U_f [\text{PT}]|}{U_f [\text{Rosen}]} \times 100 \quad (4.2.1)$$

De la tabla anterior se pueden hacer las primeras observaciones que serán confirmadas más adelante con las gráficas obtenidas. La primera observación es que, en general, la diferencia entre los resultados obtenidos por Liaw y Rosen son mínimas, por lo que en principio, las comparaciones de los resultados del PT con respecto a los de Rosen o a los de Liaw son similares. Sin embargo, es conveniente reconocer que para los casos en los que los parámetros θ y ϕ aumentan, las concentraciones encontradas en el PT se alejan drásticamente de las encontradas por Rosen y/o Liaw (las cuales son parecidas entre sí) para tiempos adimensionales cercanos a cero, no obstante el comportamiento de las curvas obtenidas mediante el presente trabajo y las encontradas por Rosen son similares (en cuanto a la forma descrita por las curvas), en tanto que las encontradas mediante la solución de Liaw varían ligeramente de las obtenidas por Rosen, como se puede observar en la figura 4.2.1.

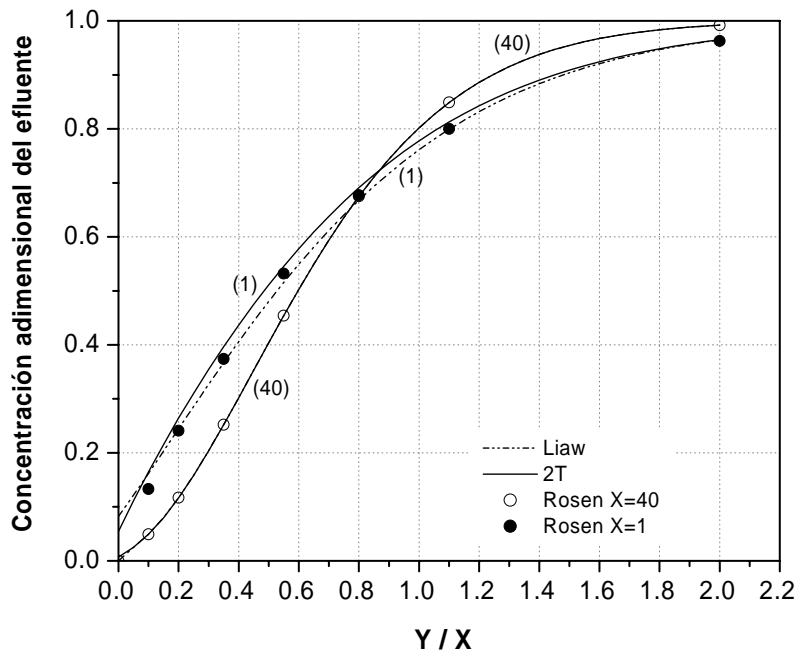


Fig. 4.2.1.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($v/X=0.2$, $\psi=10000$).

Otra observación interesante es el hecho de que el cálculo de las concentraciones adimensionales es mas difícil, sensible e inexacto, para los primeros valores del tiempo adimensional τ , o del parámetro Y/X , en tanto que, al aumentar dichos parámetros, se encuentran concentraciones mas parecidas a las de la literatura.

De las gráficas presentadas también sobresale el hecho de que al aumentar el parámetro de resistencia de película ϕ , aumenta también el grado de desviación de las curvas obtenidas en el PT con respecto a las presentadas en la literatura (Rosen, y Liaw) y por lo tanto se hace necesario el aumento del número de términos m de la expansión de la exponencial y en casos extremos, del número n de raíces a considerar.

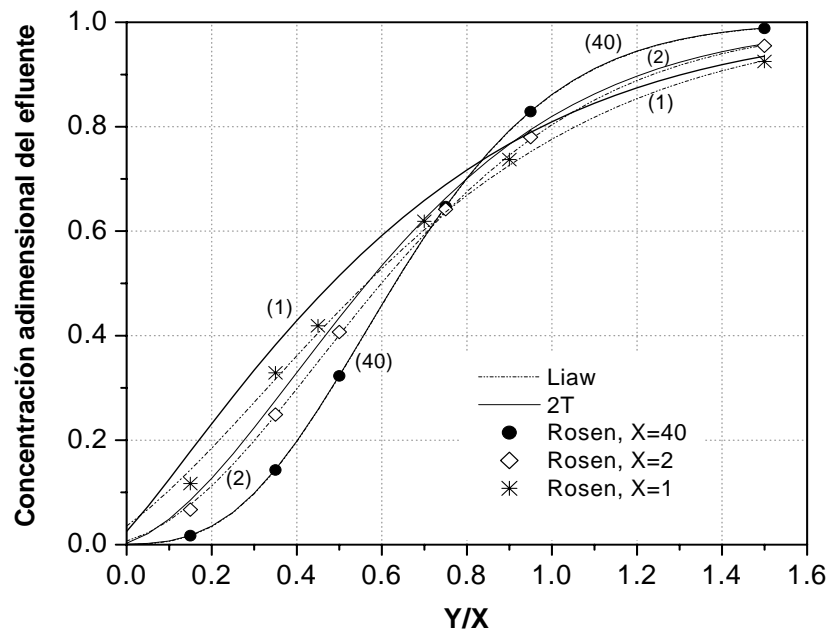


Fig. 4.2.2.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación del tipo escalón unitario ($v/X=0.1$, $\psi = 10000$, $Y/X_{\max} = 2.0$).

El hecho de aumentar el número de raíces a considerar implica invertir mayor tiempo de cálculo, lo cuál es indeseable, sin embargo, en la medida en que el parámetro v/X disminuye, la necesidad de considerar un número mayor de raíces es inevitable, ya que de lo contrario los porcentajes de error obtenidos pueden ser considerables, como lo muestran las gráficas 4.2.3 y 4.2.4.

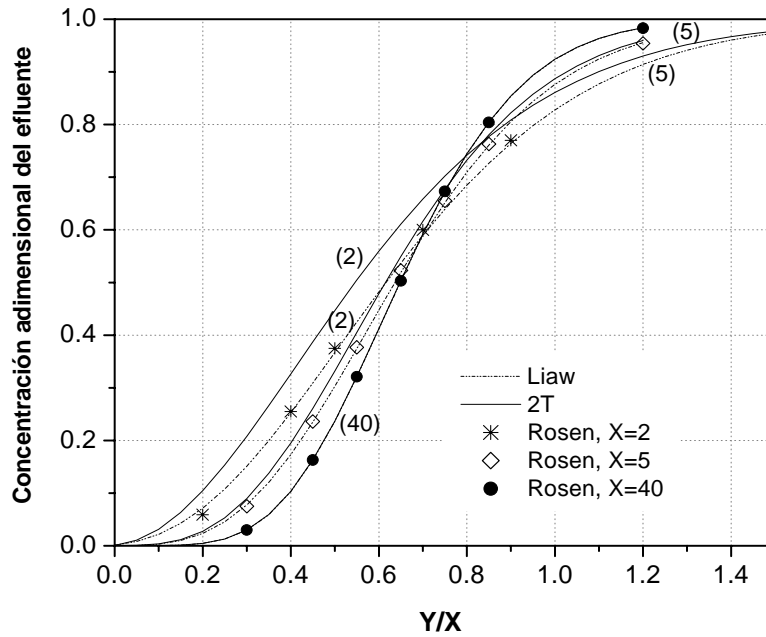


Fig. 4.2.3.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($v/X=0.05$, $\psi = 10000$).

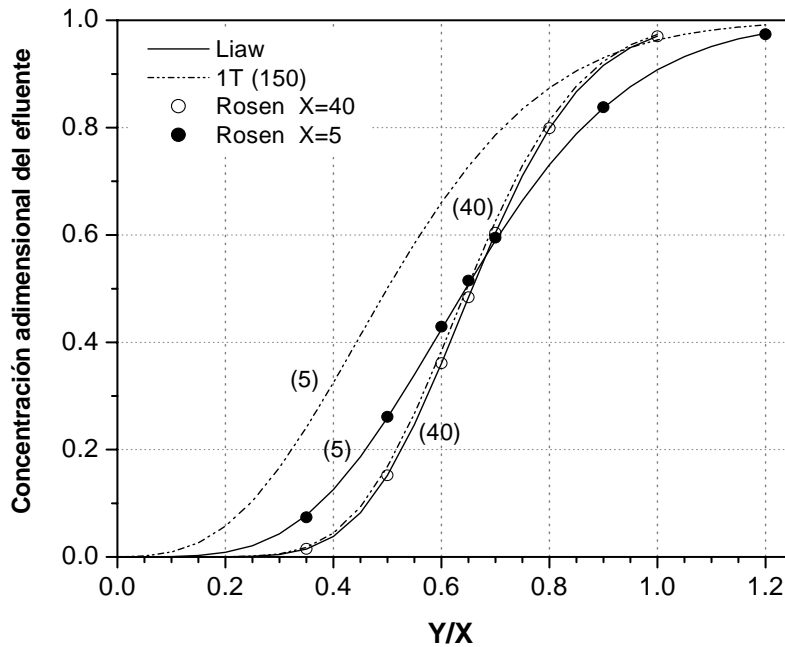


Fig. 4.2.4.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($v/X=0.025$, $\psi = 10000$)

En general a mayores valores de v/X , las desviaciones encontradas disminuyen y por lo tanto son susceptibles de ser calculadas considerando solo una raíz (1T) en la solución del PT, lo cual requiere tiempos muy cortos de cálculo. En ese sentido la solución aproximada de Liaw resulta bastante buena, para casi todos los casos reportados, a pesar de aproximar el perfil de concentración promedio intrapartícula como una función parabólica. Sin embargo, tal solución puede arrojar resultados extraños si no se toma en cuenta un número suficientemente grande de términos en la expansión en series de la exponencial involucrada en dicha solución de Liaw, *et al.*, (1979).

A continuación se muestran las comparaciones de los resultados obtenidos en el presente trabajo y los presentados por Serna, *et al.*, (1992).

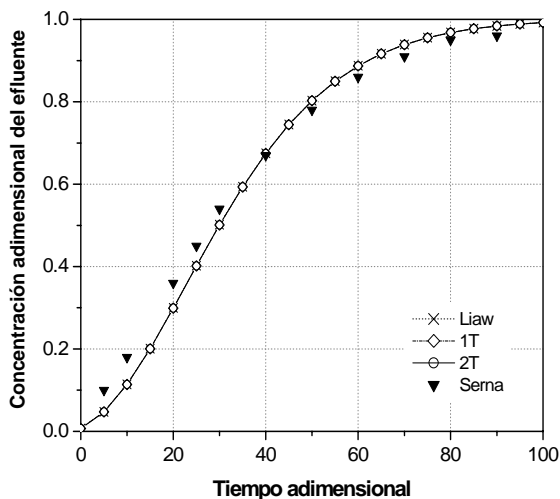


Fig. 4.2.5.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($\phi = 0.05$, $\theta = 0.03$, $\psi = 10000$).

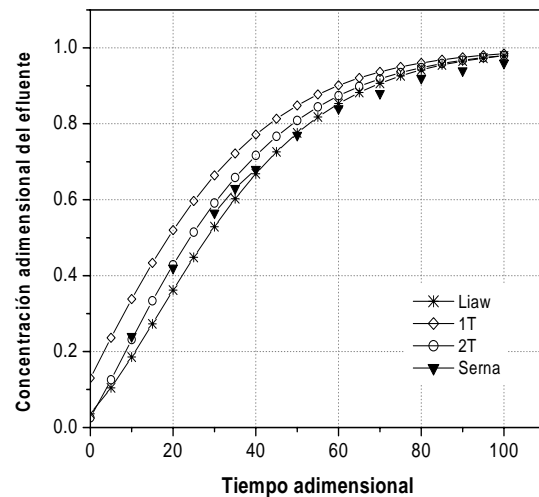


Fig. 4.2.6.- Curvas de ruptura teóricas para una alimentación de tipo escalón unitario ($\phi = 9.9$, $\theta = 3$, $\psi = 10000$).

Cabe mencionar que Serna, *et al.*, (1992) resolvieron un modelo en el que se consideró el término de dispersión axial (número de Peclet, Pe), que es un modelo más complicado que el considerado en este trabajo. Debido a lo anterior, se puede explicar el hecho de que tanto las soluciones arrojadas mediante las ecuaciones del PT, (4.1), (4.2) y de Liaw, (4.3), coinciden numérica y cualitativamente, sin embargo todas ellas difieren del comportamiento de la curva presentada por Serna; está última fue obtenida a $Pe=20$, valor en el que, en este caso, la dispersión axial, D_L , comienza a ser importante con respecto al término convectivo (figura 4.2.5).

Sin embargo, en la gráfica 4.2.6 es posible apreciar que la curva de ruptura del PT calculada con dos raíces (2T) se comporta de forma más parecida a la curva reportada por Serna de lo que lo hace la curva de Liaw, a $Pe = 10$. Comparando las gráficas 4.2.5 y 4.2.6, se observa que al aumentar el valor de ϕ se obtiene una mayor desviación en los resultados.

Las gráficas presentadas a continuación muestran las curvas de error obtenidas al comparar los resultados del PT y los obtenidos mediante la ecuación de Liaw. Esto hizo así considerando que ambos resultados son obtenidos a partir de ecuaciones donde la concentración adimensional es una función explícita del tiempo y posición adimensional, así como de los diferentes parámetros mencionados hasta el momento, es decir no son resultados calculados a partir de un método numérico, por lo que el comportamiento de las curvas de error no presenta “fluctuaciones”, como lo hacen las curvas de error generadas de la comparación entre el PT y Rosen. Además, aunque Rosen *et al.*, (1952), presentan una tabla amplia de resultados, también es cierto que dichos resultados no se presentan en intervalos iguales, por lo que las gráficas obtenidas por ellas pierden continuidad. Por lo anterior, se decidió, para fines ilustrativos presentar las comparaciones entre el PT y Rosen en forma tabular, en tanto que las comparaciones entre el PT y Liaw se presentan en forma de curvas de error.

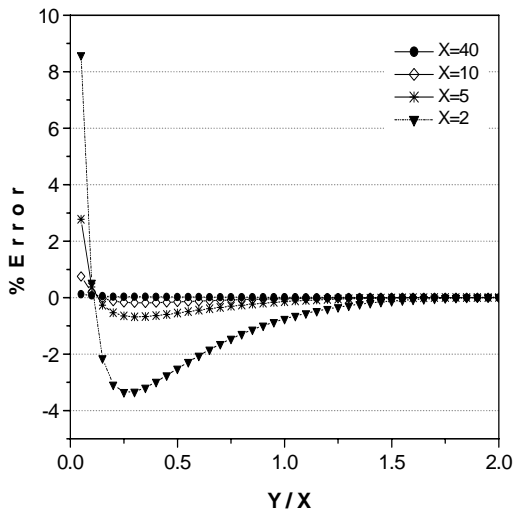


Fig. 4.2.7.- Curvas de error entre las soluciones del presente trabajo y la ecuación de Liaw ($v/X=0.2, \psi=10000$).

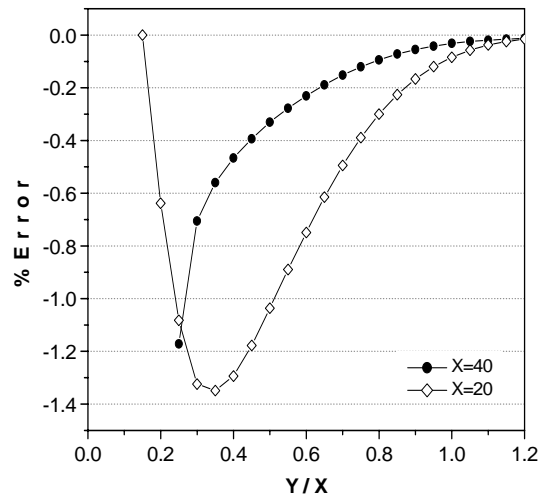


Fig. 4.2.8.- Curvas de error entre las soluciones del presente trabajo y la ecuación de Liaw ($v/X=0.05, \psi=10000$).

Mediante las curvas anteriores se confirma el hecho de que los cálculos de los puntos de las curvas de ruptura son más exactos para zonas alejadas al valor inicial, es decir de $\tau > 0$.

Por otra parte, se ha señalado que las curvas de ruptura presentadas a lo largo de esta sección se obtuvieron a partir de la solución analítica truncada a una y dos raíces, sin embargo el número de términos involucrados en las expansiones en series de Taylor ha variado en algunos casos, lo cual repercute directamente en los tiempos de cómputo. En las curvas de ruptura obtenidas a partir de la solución aproximada a una raíz (1T), se emplearon 150 términos de la expansión en series de Taylor de la exponencial, en tanto que en la solución de dos raíces (2T), se emplearon principalmente 20 términos en dichas expansiones. Sin embargo, mientras que el tiempo de cómputo de la solución (1T) está en el orden de segundos (30 s, para calcular más de 100 puntos de la curva), los tiempos de cómputo mediante la solución (2T) están en el orden de minutos, llegándose a incrementar considerablemente conforme aumenta el número de términos de la expansión de la exponencial, (1 hr, para 60 términos en la expansión y 30 puntos calculados).

Comparativamente, la solución aproximada de Liaw presenta tiempos de cómputo ligeramente mayores a los obtenidos con la solución analítica (1T) del presente trabajo; sin embargo, la solución de dos raíces (2T) presenta tiempos mucho mayores, sin embargo, para valores en los que ϕ es muy pequeños, la solución de Liaw puede presentar comportamientos inesperados.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se ha obtenido una solución analítica de un modelo de separación cromatográfica, la cual está expresada en términos de sumas anidadas cuyo número de sumandos depende del número de raíces a calcular. Dado que tales raíces son calculadas mediante la solución de una ecuación que contiene una función trigonométrica, el número de raíces (y por lo tanto el número de términos de la suma) tiende a infinito.

Aunque existen diversos trabajos en los que se reportan soluciones analíticas, en la mayoría de estos la concentración adimensional está en función de integrales infinitas de lenta convergencia que deben ser calculadas mediante métodos numéricos, lo cual representa una dificultad para fines de cálculos, en tanto que la solución encontrada en el presente trabajo está expresada como una función explícita de la coordenada longitudinal adimensional de la columna Z , y del tiempo adimensional τ . Aunque la solución analítica presentada es aparentemente muy compleja, otorga la ventaja de que una vez conocidas las raíces α_j^2 , no es necesario utilizar ninguna rutina numérica para poder evaluarla. Adicionalmente, la forma de la solución completa es de tipo polinomial, y por lo tanto susceptible de ser analizada en términos de las variables τ y Z , así como de los efectos de las raíces α_j ; de hecho, aunque resulte impráctico resolver la solución completa, lo cual implicaría evaluar todos los términos de las sumas infinitas, es posible truncar dicha solución a un número finito de sumas, es decir, considerar un número finito de raíces α_j .

Respecto a la exactitud de la solución analítica encontrada, se han comparado los perfiles de concentración y curvas de ruptura obtenidos a partir de la solución analítica aproximada a dos términos, con respecto a los reportados por Rosen (1952) y Liaw, *et al.* (1979), presentando desviaciones mínimas para valores del parámetro de longitud de lecho de Rosen, X mayores a 2; sin embargo se comienzan a presentar desviaciones importantes (mucho mayores al 5%) cuando $X < 2$, es decir para

valores de $\theta > 1.5$; por ello, se han hecho comparaciones entre los resultados calculados a partir de la solución analítica aproximada con uno y dos términos, obteniendo mejores resultados con la aproximación de dos raíces, por lo que se espera que al incrementar el número de raíces aumente la exactitud de la solución, aunque con ello también se incrementen los tiempos de cálculo. No obstante, lo anterior se puede compensar con el hecho de que la solución analítica, al ser una función matemática, puede ser analizada a fin de obtener aproximaciones, y casos límite que pudieran llevar a hacer más eficientes los algoritmos involucrados.

CAPÍTULO 6

TRABAJO FUTURO

Posibles trabajos a seguir respecto a este tema

- Aplicar la metodología empleada en el capítulo 3, a fin de encontrar la solución para una alimentación del tipo pulso infinito. Ello es importante si se reconoce que a partir de esta alimentación es posible encontrar la solución para cualquier otro tipo de alimentación, ya que la complicación asociada con el cambio de la condición de frontera a la entrada de la columna (en el modelo), radica en encontrar la convolución del producto de la solución del pulso infinito por la condición de frontera en cuestión, como sigue:

$$U_f(Z, \tau) = \int_0^{\tau} f(\tau-x) U_f^{\infty}(x) dx \quad (6.1)$$

donde: $f(\tau)$ es la condición de frontera, en tanto que $U_f^{\infty}(x) = U_f^{\infty}(\tau)|_{\tau=x}$ es la concentración adimensional para un pulso infinito en el dominio del tiempo y cuya transformada inversa, a resolver, es:

$$\bar{U}_f^{\infty}(s) = \exp \left[- \left(\frac{3\phi}{\theta} \bar{\Phi}(s) + \frac{Z}{\theta\psi} s \right) \right] \quad (6.2)$$

- La solución analítica encontrada en el presente trabajo está en función de una suma infinita cuyos términos son funciones de sumas anidadas; los resultados presentados en el capítulo 4 fueron obtenidos al aproximar dicha solución al considerar únicamente uno y dos términos de la serie. Sin embargo existen condiciones bajo las cuales la predicción de las curvas de ruptura es inexacta, para lo cual se requiere considerar más de dos términos en la serie.

A fin de comprender mejor el comportamiento de la solución encontrada, y su efectividad en la predicción de las curvas de ruptura, se propone evaluar la solución considerando tres y cuatro términos de la serie. Adicionalmente es recomendable realizar un estudio y análisis detallado del comportamiento de dicha solución con respecto a los diferentes parámetros de los cuales depende, para así obtener las condiciones bajo las cuales sea factible simplificar dicha solución.

- A pesar de los avances obtenidos hasta el momento, la solución analítica encontrada en el presente trabajo es aún difícil de evaluar; por ello, se desea buscar una simplificación de dicha solución, para lo cual se propone analizar el comportamiento de las series involucradas a fin de saber si estas series convergen a una función conocida, o bien compararlas con las series existentes (por ejemplo las de Bessel) y en caso de que no estén reportadas, estudiar sus propiedades.
- Una de las consideraciones principales que se han llevado a cabo para la obtención de este modelo, es el hecho de trabajar con isothermas lineales de adsorción, lo cual, para una gran cantidad de separaciones cromatográficas, resulta aceptable si se considera que las concentraciones manejadas en éstas son muy pequeñas, por lo cual se puede obtener una buena descripción del equilibrio de adsorción mediante una relación lineal.

Sin embargo, sería interesante averiguar si es posible utilizar los resultados encontrados en el presente trabajo para optimizar los algoritmos numéricos empleados para resolver modelos más complicados, en los que se involucran cinéticas no lineales, a partir de la localización de la zona de transferencia de masa, como lo proponen Ochoa, *et al.*, (1996).

APÉNDICE

A.- Transformadas utilizadas en el presente trabajo⁵

a) Definición de transformada de Laplace

$$\mathcal{L}\{f(\tau)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} f(\tau) d\tau \quad (\text{A.1})$$

b) Definición de transformada inversa de Laplace

$$\mathcal{L}^{-1}\{\bar{F}(s)\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\omega}^{\sigma+i\omega} e^{st} \bar{F}(s) ds \quad (\text{A.2})$$

c) Transformadas inversas de:

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s}\right\} = 1 \quad (\text{A.3})$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{e^{-bs}}{s}\right\} = \mathcal{U}(\tau - b) \quad (\text{A.4})$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{(s+a_i)^j}\right\} = \frac{\tau^{j-1} e^{-a_i \tau}}{(j-1)!} \quad (\text{A.5})$$

d) Segundo teorema de desplazamiento.

$$\mathcal{L}^{-1}\{e^{-bs} \bar{F}(s)\} = \begin{cases} f(\tau - b) & t > b \\ 0 & t < b \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

⁵ Esta sección se ha fundamentado en las siguientes referencias: Churchill, (1972); y, Spiegel, *et al.*, (2000).

e) Para funciones $\bar{F}(s)$ no multivaluadas, se tiene que [Rice *et al.*, 1995]:

$$\int_{\sigma-i\omega}^{\sigma+i\omega} e^{s\tau} \bar{F}(s) ds = \oint_C e^{s\tau} \bar{F}(s) ds \quad (\text{A.7})$$

f) Fórmula de descomposición de Heaviside.

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{P(s)}{Q(s)} \right\} = \sum_{k=1}^n \frac{P(a_k)}{Q'(a_k)} e^{a_k \tau} \quad (\text{A.8})$$

g) Fórmula para el cálculo de transformadas inversas para polos repetidos.

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{F(s)}{(s-a)^m} \right\} &= \frac{1}{(m-1)!} \left. \frac{d^{m-1} (e^{s\tau} F(s))}{ds^{m-1}} \right|_{s=a} = \frac{1}{(m-1)!} \sum_{h=0}^{m-1} \binom{m-1}{h} \left[\frac{d^{m-1-h} (e^{s\tau})}{ds^{m-1-h}} \frac{d^h (\bar{F}(s))}{ds^h} \right] \Bigg|_{s=a} = \\ &= e^{a\tau} \sum_{h=1}^m \frac{\tau^{m-h}}{(h-1)!(m-h)!} \left[\frac{d^{h-1} (\bar{F}(s))}{ds^{h-1}} \right] \Bigg|_{s=a} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

h) Teorema de convolución

$$\mathcal{L}^{-1} \{ \bar{F}(s) * \bar{G}(s) \} = \int_0^{\tau} f(u) g(\tau-u) du \quad (\text{A.10})$$

B.- Formulas adicionales

1.- Desarrollo en series de Taylor de la función exponencial:

$$e^x = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} x^m \quad (\text{B.1})$$

2.- Desarrollo de un producto de binomios:

$$\begin{aligned}
 [1+a_1][1+a_2][1+a_3]\cdots[1+a_n] &= 1 + \sum_{k_1=1}^n a_{k_1} + \sum_{k_1=1}^{n-1} \sum_{k_2=k_1+1}^n a_{k_1} a_{k_2} + \\
 &+ \sum_{k_1=1}^{n-2} \sum_{k_2=k_1+1}^{n-1} \sum_{k_3=k_2+1}^n a_{k_1} a_{k_2} a_{k_3} + \cdots + \sum_{k_1=1}^2 \sum_{k_2=k_1+1}^3 \cdots \sum_{k_{n-2}=k_{n-3}+1}^{n-3} \sum_{k_{n-1}=k_{n-2}+1}^{n-2} a_{k_1} a_{k_2} \cdots a_{k_{n-1}} + \prod_{k_n=1}^n a_{k_n} \quad (\text{B.2})
 \end{aligned}$$

3.- Desarrollo de Leibniz para la derivada de orden m de un producto de dos funciones:

$$\begin{aligned}
 D^m(f_1 f_2) &= \binom{m}{0} (D^0 f_1)(D^m f_2) + \binom{m}{1} (D^1 f_1)(D^{m-1} f_2) + \binom{m}{2} (D^2 f_1)(D^{m-2} f_2) + \cdots + \binom{m}{m} (D^m f_1)(D^0 f_2) \\
 D^m(f_1 f_2) &= \sum_{h_1=0}^m \binom{m}{h_1} (D^{h_1} f_1)(D^{m-h_1} f_2) = \sum_{h_1=0}^m \binom{m}{h_1} (D^{m-h_1} f_1)(D^{h_1} f_2) \quad (\text{B.3})
 \end{aligned}$$

Para un producto de n funciones:

$$D^m(f_1 \cdots f_n) = \sum_{h_1=0}^m \sum_{h_2=0}^{h_1} \cdots \sum_{h_{n-1}=0}^{h_{n-2}} \binom{m}{h_1} \binom{h_1}{h_2} \cdots \binom{h_{n-2}}{h_{n-1}} (D^{m-h_1} f_1)(D^{h_1-h_2} f_2) \cdots (D^{h_{n-2}-h_{n-1}} f_{n-1}) D^{h_{n-1}} f_n \quad (\text{B.4})$$

donde: $D^m = \frac{d^m}{dx^m}$ es el operador derivada de orden m .

4.- Algunas igualdades utilizadas en el capítulo 3, referentes al manejo de series infinitas:

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{x^m}{m!} = e^x - 1 \quad (\text{B.5})$$

$$\sum_{m=1}^{M \rightarrow \infty} \frac{x^m}{m!} \sum_{h=0}^{m-1} \frac{y^{m-1-h}}{(m-1-h)!} = \sum_{m=0}^{M \rightarrow \infty} \frac{x^{m+1}}{(m+1)!} \sum_{h=0}^m \frac{y^{m-h}}{(m-h)!} \quad (\text{B.6})$$

$$\sum_{h=0}^m \frac{y^{m-h}}{(m-h)!} = \sum_{h=0}^m \frac{y^h}{h!} \quad (\text{B.7})$$

C.- Justificación de los dominios de los parámetros adimensionales

A fin de comparar los resultados obtenidos en el presente trabajo contra los reportados en la literatura, se han acotado los dominios de los parámetros adimensionales ϕ , θ , y ψ , presentados en la tabla 4.1, con base a los parámetros X , Y/X , y ν/X reportados por Rosen (1954), quien, a su vez justifica dicho acotamiento con base a observaciones experimentales. No obstante, la presente sección tiene como finalidad justificar con más detalle el empleo de tales valores.

Típicamente, los datos característicos de que se dispone para definir una columna de adsorción de lecho fijo o columna cromatográfica son: longitud de la columna, L , radio de la columna, R_c , flujo volumétrico y por lo tanto velocidad de flujo dentro de la columna, v , porosidad del lecho ε , tamaño de las partículas R_p , cuyos valores característicos para columnas cromatográficas se presentan resumidas en la tabla C.1. Adicionalmente, se requieren las constantes de: equilibrio K , difusividad efectiva, D_{eff} , y coeficiente de transferencia de masa, k_f , cuyos valores son de difícil predicción. No obstante, en muy diversas referencias, se han reportado algunos órdenes de magnitud característicos de difusividades, D_{AB} , para sólidos, líquidos y gases [Fogler, 2001], así como correlaciones para la estimación de difusividades efectivas y coeficientes de transferencia de masa [Schneider, *et al.*, 1968; Hsu, *et al.*, 1987; Bird, *et al.*, 2002].

Por lo anterior es posible obtener estimados de órdenes de magnitud de los parámetros adimensionales de: longitud de lecho, θ , resistencia de película, ϕ , y relación de distribución, ψ , característicos de las columnas cromatográficas; no obstante, tales ordenes de magnitud presentan una variabilidad amplia debido a que los valores de los coeficientes: D_{eff} , k_f , y K , también son amplios. A fin de facilitar el análisis de los órdenes de magnitud, estos se realizarán (a groso modo) con base a las observaciones encontradas en la literatura, tanto desde el punto de vista de validez de las restricciones impuestas al modelo como de las condiciones típicas de operabilidad de la columna.

Tabla C.1.- Intervalos característicos estimados de las variables de operación de columnas cromatográficas⁶.

Variables y Parámetros	Intervalos			Comerciales	
	Empacada	Capilar	HPLC	Capilar	HPLC
FE. Partículas $D_p, \mu\text{m}$	10 y 100	----	5 - 10	Espesor de la película: 0.25, 0.5, 1, 1.4, 1.8, 3, 5	3, 5, 7, 10, 15
Columna: Longitud, L (m) Diámetro, D (mm)	$L = 0.5-5$ $D_c = 3-6^*$	5-100 0.1-0.5	0.125 - 0.6 3.0 - 7.8	15, 30, 60 0.25 , 0.32	$L = 150, 250, 600$ mm $D = 3.2, 4.6, 7.8, 10$ mm
Flujo (ml/min) (0.1-10)	5-30*	0.5-3	4-10	1-3*	0.6, 1.0, 1.5, 2.0, 6.0
Velocidad v , (cm/s)	1-7	25-106	0.35-2.5	20, 38, 40, 65	0.1-0.3-0.8-3.2
Relación v/L , (s^{-1}) L/v , (s)	0.002-0.14 7-500	0.0025-0.392 2.5-16.7-400	0.0058-0.075 13.33-172.4	0.003-0.043 23-333.3	0.004-0.8 1.25-250
Porosidad, ε **	Alúmina		0.7-0.77	Nota: Comúnmente el análisis por CG se completa en 10 min. A altas presiones en seg.	
	Sílica gel		0.5-0.65		
	Carbón activado		0.71		

La primera restricción importante en el modelo, es el considerar que el efecto de dispersión axial es despreciable, lo cual es válido cuando el Pe es muy alto: $Pe > 1000$, lo cual depende de la relación entre el largo y ancho de la columna; para la mayoría de adsorbedores de lecho fijo se tiene que: $L/D_c > 5$, para lo cual el efecto de dispersión axial puede ser ignorado [Serna, 1990]. Sin embargo, aunque en el caso de las columnas cromatográficas esta relación se cumple (de acuerdo con la tabla C.1), se ha encontrado que en muy diversos trabajos experimentales [Montesinos, *et al.*, 2004], la dispersión axial es muy importante.

Otra consideración importante es el suponer que la adsorción puede ser representada mediante una relación lineal, esta se justifica considerando que las concentraciones de soluto utilizadas en las

⁶ Los datos de esta tabla fueron tomados de: McNair, 1981. Excepto: * Datos comunes; ** Do, (1998); Comerciales: Catálogo Phenomenex.

operaciones cromatográficas son muy bajas, por lo que pueden ser situadas en la región lineal de cualquier tipo de isoterma [Tejeda, *et al.*, 1995]. Dado que la consideración de una isoterma lineal no se debe precisamente a que los órdenes de magnitud de K sean muy elevados y por otra parte, dado a la posible variabilidad de sus valores, en el presente trabajo se han considerado órdenes de magnitud entre 0.1-10000.

Por otra parte, Rosen (1954) estableció, a partir de datos experimentales, que el parámetro de longitud de lecho comprendido entre los valores de: $0 \leq X = 3/\theta \leq 40$, así como $0 \leq \nu/X = \theta/(3\phi) \leq 0.2$ cubren la mayor parte de los casos de interés para columnas de adsorción de lecho empacado; esta información conduce a deducir que los ordenes de los parámetros de resistencia de película y de longitud de lecho deben estar acotados en los siguientes intervalos:

$$\frac{3}{40} \leq \theta \tag{C1}$$

$$0 \leq \frac{1}{\phi} \leq \frac{3}{\theta}(0.2) \Rightarrow 0 \leq \frac{1}{\phi} \leq 8 \Rightarrow \frac{1}{8} \leq \phi \tag{C2}$$

Más tarde, Raghavan y Ruthven (1983), afirmarían que generalmente los adsorbedores de lecho fijo operan a condiciones tales que el número de Sherwood se encuentra en el intervalo: $2 \leq Sh \leq 50$; además para los sistemas en los que el mecanismo principal de difusión intra-partícula esta dada por la difusión molecular, entonces la difusividad efectiva se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_p \mathcal{D}_A}{\tau_t} \tag{C.3}$$

donde: \mathcal{D}_A es la difusividad molecular, ε_p es la porosidad de la partícula, y τ_t es la tortuosidad; es posible relacionar el número de Sherwood con el parámetro de longitud de lecho mediante:

$$\phi = \frac{Sh}{2} \left(\frac{\tau_t}{\varepsilon_p} \right) \frac{1}{K} \tag{C.4}$$

De la ecuación anterior es posible expresar al Sherwood en función del parámetro de resistencia, y considerando que el orden de magnitud de la razón entre la tortuosidad τ_t , y porosidad de la partícula ε_p , para casos prácticos es de: $Q(\tau_t/\varepsilon_p) \approx 10$ [Raghavan N. S. y Ruthven D. M., 1983] entonces es posible afirmar:

$$Sh = 2K\phi \left(\frac{\varepsilon_p}{\tau_t} \right) \Rightarrow \frac{10}{K} \leq \phi \leq \frac{250}{K} \quad (C.5)$$

A fin de que la ecuación (C.5) este en acuerdo con la desigualdad dada por (C.2) es necesario que los valores de la constante de equilibrio cumplan: $K \leq 2000$. Esta última desigualdad proporciona también los valores del parámetro de relación de distribución: ψ , los cuales, considerando una porosidad de $\varepsilon \approx 0.3$, oscilan entre: $\psi \leq 4670$ (aproximadamente). No obstante, aunque se han reportado diversos trabajos respecto a columnas de adsorción y cromatográficas en los que las condiciones de operación caen en los intervalos mencionados con anterioridad, estos no son restrictivos, ya que se han reportado trabajos [Serna, *et al.*, 1992] en donde se utilizan relaciones de distribución del orden de: $\psi \approx 10000$.

Se han revisado los dominios de los parámetros: ψ , θ , y ϕ con respecto a los criterios proporcionados en la literatura. A continuación se hará una estimación de órdenes de magnitud de las constantes K , D_{eff} , y k_f , con base a los intervalos utilizados en el presente trabajo y a los datos reportados en la tabla C.1; a partir del parámetro de longitud de lecho θ , y tomando los valores extremos de la relación $v/L \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y del radio de partícula $R_p \sim 10^{-4} \text{ cm}$, se obtiene:

$$10^{-2} \leq \theta \leq 10; \quad \theta = \frac{vR_p^2\eta}{LD_{eff}K} = 10^{-3} (10^{-4})^2 0.43 Q\left(\frac{1}{KD_{eff}}\right) = 10^{-11} Q\left(\frac{1}{KD_{eff}}\right) \Rightarrow 10^{-12} \leq KD_{eff} \leq 10^{-9} \text{ cm/s}$$

Siguiendo el procedimiento anterior para diferentes órdenes de magnitud de la relación: v/L y el radio de partícula, es posible obtener una serie de intervalos para el producto: $D_{eff}K$ que se presentan en la tabla C.2.

Tabla C.2.- Estimaciones del producto $D_{eff}K$ a partir de valores característicos de: R_p , L y v , para columnas cromatográficas.

R_p (cm)	v/L (s ⁻¹)	$D_{eff}K$ (cm ² /s)
10^{-4}	10^{-3}	10^{-12} - 10^{-9}
10^{-4}	10^{-2}	10^{-11} - 10^{-8}
10^{-4}	10^{-1}	10^{-10} - 10^{-7}
10^{-3}	10^{-3}	10^{-10} - 10^{-7}
10^{-3}	10^{-2}	10^{-9} - 10^{-6}
10^{-3}	10^{-1}	10^{-8} - 10^{-5}

Considerando, a partir de la ecuación (C.5), que los valores de la constante de equilibrio están dados en el orden: 10^{-1} - 10^4 y considerando que algunos valores de la difusividad efectiva D_{eff} , utilizadas en columnas de lecho empacado varían entre 10^{-7} - 10^{-6} , es posible obtener los siguientes estimados: $10^{-8} \leq KD_{eff} \leq 10^{-2}$ cm²/s. Comparando el intervalo anterior con los mostrados en la tabla C.2, es posible ver que la consideración de: $10^{-2} \leq \theta \leq 10$ solo puede satisfacerse para radios de partículas mayores a 10^{-3} cm, y preferentemente para valores en los que la relación $v/L \sim 10^{-1}$ s⁻¹. Adicionalmente se debe cumplir que $D_{eff}K \leq 10^{-5}$ cm²/s, de lo contrario: $\theta \sim 10^{-5}$, caso que no ha sido contemplado en este trabajo y que sale del dominio propuesto por Rosen (1954). Para poder satisfacer el intervalo $10^{-2} \leq \theta \leq 10$ para los demás casos presentados en la tabla C.2, sería necesario considerar que: $D_{eff} \leq 10^{-8}$ cm²/s, lo cual es poco factible. Por lo anterior sería conveniente considerar, pese al criterio establecido en la ecuación (C.1), los casos en los que: $\theta < \frac{3}{40}$.

A fin de estimar los valores del coeficiente de transferencia de masa se hará un procedimiento análogo al desarrollado con el parámetro θ , pero ahora a partir del parámetro de relación de distribución ϕ y de los datos presentados en la tabla C.1.

Para: $10^{-1} \leq \phi \leq 10^2$ se tiene:
$$Q(\phi) = Q\left(\frac{R_p k_f}{K D_{eff}}\right) = 10^{-3} \times Q\left(k_f / D_{eff}\right) \Rightarrow 10^2 \leq k_f / D_{eff} \leq 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

De manera similar se obtienen el resto de estimaciones de k_f / D_{eff} , para diferentes valores del radio de la partícula R_p y de la longitud de la columna L ; tales estimaciones se presentan en la tabla C.3.

Tabla C.3.- Estimaciones del la razón k_f / D_{eff} a partir de valores característicos de: R_p , y K , para columnas cromatográficas

R_p (cm)	K	k_f / D_{eff} (cm ⁻¹)
10^{-4}	10	10^2 - 10^5
10^{-4}	10^2	10^1 - 10^4
10^{-4}	10^3	1- 10^3
10^{-3}	10	10 - 10^4
10^{-3}	10^2	1- 10^3
10^{-3}	10^3	10^{-1} - 10^2

Considerando que las difusividades efectivas están entre: $10^{-7} \leq D_{eff} \leq 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y el intervalo utilizado en el presente trabajo: $10^{-1} < \phi < 10^2$, entonces el coeficiente de transferencia de masa debe estar entre: $10^{-8} \leq k_f \leq 10^{-1} \text{ cm/s}$; aunque en diversos artículos se reportan coeficientes de transferencia de masa de: $10^{-4} \leq k_f \leq 10^{-2} \text{ cm/s}$. Por lo anterior es posible afirmar que el intervalo: $10^{-1} < \phi < 10^2$ abarca los casos típicos de columnas cromatográficas.

NOMENCLATURA

$A:$	Área transversal de la columna empacada, m^2 .
$A_j = \frac{2[\cos(\alpha_j) - \text{sen}(\alpha_j)/\alpha_j]}{(\phi+1)\cos(\alpha_j) - (\phi-1-\alpha_j^2)\text{sen}(\alpha_j)/\alpha_j}$: variable adimensional dependiente de la raíz α_j incluida en la solución analítica dada por (3.2.82).
$B_j = 3\phi\psi A_j:$	Variable adimensional utilizada en la ecuación (3.2.82).
$b = \frac{Z}{\psi\theta}$: Variable adimensional dependiente de la posición Z , ecuación (3.2.82).
$C_j = \alpha_j^2 B_j b:$	Variable adimensional de la ecuación (3.2.82).
$C_f:$	Concentración del soluto en el fluido, mol/m^3 .
$C_p:$	Concentración del soluto en el medio poroso, mol/m^3 .
$C_0:$	Concentración del soluto alimentado al cromatógrafo, mol/m^3 .
$D_L:$	Dispersión axial, m^2/s .
$D_{eff}:$	Difusividad efectiva, m^2/s .
$K:$	Constante de equilibrio efectiva.
$K_{eq}:$	Constante de adsorción.
$k_f:$	Coefficiente de transferencia de masa, m/s .
$L:$	Longitud de lecho, m .
$Pe = \nu L / D_L:$	Número de Peclet.
$q:$	Concentración de soluto adsorbida en la superficie del sólido, mol/m^3 .
$R:$	Resistencia (en el balance de material).
$r:$	Distancia radial desde el centro de las partículas esféricas, m .
$R_p:$	Radio de la partícula, m .
$s:$	Parámetro de Laplace
$t:$	Tiempo, s .
$U_f:$	Concentración adimensional del soluto en el fluido.
$U_p:$	Concentración adimensional del soluto en el medio poroso.

V:	Volumen de una sección transversal de la columna empacada, m ³ .
v :	Velocidad promedio del fluido, m/s.
$X = \frac{3D_{eff} K z}{\eta \upsilon R_p^2}$:	Parámetro de longitud de lecho de Rosen.
$Y = 2D_{eff} (t - z/v) / R_p^2$:	Parámetro de tiempo de Rosen.
$Z = z/L$:	Posición axial adimensional.
z :	Posición axial, m.
α_j :	Raíz j .
ε :	Fracción hueca en del lecho empacado.
ε_p :	Fracción hueca en de las partículas poroso.
ξ :	Radio adimensional.
$\eta = \varepsilon / (1 - \varepsilon)$	Relación de fracciones volumétricas de fluido (en la partícula porosa) sobre la del sólido.
$\phi = \frac{k_f R_p}{D_{eff} K}$:	Parámetro de resistencia de película.
$\theta = \frac{\upsilon R_p^2 \eta}{LD_{eff} K} = \frac{3}{X _{z=1}}$:	Parámetro de longitud de Lecho.
$\tau = D_{eff} t / R_p^2$:	Tiempo adimensional (de contacto).
τ_t :	Tortuosidad.
$\psi = K/\eta$:	Relación de distribución.
$\nu = 1/\phi$:	Parámetro de resistencia de película de Rosen.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Babcock R. E., Green D. W., and Perry R. H., Longitudinal dispersion mechanisms in packed beds, *AIChE Journal*, 1966, 922-927.
2. Bird B. R., Stewart Warren E., and Lighfoot Edwin N., *Phenomena Transport*, 2da Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2002.
3. Chen T. L., and Hsu J. T., Prediction of breakthrough curves by the application of fast fourier transform, *AIChE Journal*, Vol. 33, No. 8, 1987, pp. 1387-1390.
4. Churchill Ruel V., *Operational mathematics*, third edition, Mc. Graw-Hill, 1972.
5. Do. D. Duong, *Adsorption analysis equilibria and kinetics*, Imperial College Press, Series on Chemical Engineering, Vol. 2, 1998.
6. Dünnebier G., Klatt K.-U., Modelling and simulation of nonlinear chromatographic separation proceses: a comparison of different modeling approaches, *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 373 – 380.
7. Fogler Scott H., *Elements of chemical reaction engineering*, Third edition., Prentice Hall, International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, 1999, 591-601.
8. Hsu M. T., and Chen T. L., Theoretical analysis of the asymmetry in chromatographic peaks, *Journal of Chromatography*, 404, 1987, pp. 1-9.
9. Huang J. C., Rothstein D., and Madey R., Analytical Solution for a first-order reaction in a packed bed with diffusion, *AIChE Journal*, Vol. 30, No. 4, 1984, pp. 660-662.
10. Kasten R. P., Leon Lapidus., Amundson N. R., Mathematics of adsorption in beds. V. Effect of intraparticle diffusion in flow systems in fixed beds, *Journal Phys. Chem.*, 56, 1952, pp. 683-688.
11. Krzysztof Kaczmarek, Cavazzini Alberto, Szabelski Pawel, Zhou Dongmei, Liu Xiaoda, Guiochon Georges, Application of the general rate model and the generalized Maxwell-Stefan equation to the study of the mass transfer kinetics of a pair of enantiomers, *Journal of Chromatography*, 962, 2002, pp. 57-67.
12. Liaw C. H., Wang J. S. P., Greenkorn R. A., and Chan K. C., Kinetics of fixed-bed adsorption: a new solution, *AIChE Journal*, Vol.52, No. 2, 1979, pp. 376-381.
13. Li P., Xiu G., and E. Rodrigues A., Analytical brakthrough curves for inert core adsorbent with sorption kinetics., *AIChE Journal*, Vol. 49, No. 11, 2003, pp. 2974-1979.

14. McNair Harold M., *Cromatografía de gases*, Trad. Domínguez X. A., Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C. 1981, pp. 1-89.
15. Montesinos Rosa Ma., Tejeda-Mansir Armando, Guzmán Roberto, Ortega Jaime y Schiesser William E., *Análisis and simultaion of frontal affinity chromatography of proteins.*, Separation and purification technology, 2004, (Article in press).
16. Nieves A., y Domínguez F. C., *Métodos numéricos aplicados a la ingeniería*, CECSA, 1ra. Ed., México 1995.
17. Ochoa Tapia J. A. y Alvarez Calderón J., *Algoritmo para la solución de problemas de separaciones cromatográficas*, *Avances en ingeniería química*, 6(2), 1996, 161-167.
18. Pallath Chandran, *Inverse Laplace transforms of a class of non-rational fractional functions*, Classroom notes, 1999 , pp. 136-140.
19. Raghavan N. S. and Rutheven D. M., *Numerical simulation of a fixed-bed adsorption column by the method of orthogonal collocation*, *AIChE Journal*, Vol. 29, No.6., 1983, pp. 922-925.
20. Rasmuson Anders, and Neretnieks Ivars, *Exact solution of a model for diffusion in particles and longitudinal dispersion in packed beds.*, *AIChE Journal*, Vol 26, No. 4, 1980, pp.686-690.
21. Rasmuson Anders, *Exact solution of a model for diffusion and transient adsorption in particles and longitudinal dispersion in packed beds*, *AIChE Journal*, Vol. 27, No.6, 1981, pp. 1032- 1035.
22. Rice Richard G., and Duong D. Do., *Applied Mathematics and modeling for chemical engineers*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1995.
23. Rosen J. B., *Kinetics of a fixed bed system for solid diffusion into spherical particles*, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 20, No. 3, 1952, pp.387-394.
24. Rosen J. B., *General numerical solution for solid diffusion in fixed beds*, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.46, No. 8, 1954, pp. 1590-1594.
25. Serna G. M., *Modelación de la transferencia de masa en adsorbedores de lecho fijo*, Tesis de Maestría, Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, 1990.
26. Serna G. M., Ochoa T. J. A., y Rocha U. J. A., *Simulación dinámica de columnas de adsorción de lecho fijo usando una técnica de inversión numérica de transformadas de Laplace*, *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, Vol. 8, No. 1, 1992, pp. 27-32.
27. Schneider P., and Smith J. M., *Adsorption rate constants from chromatography*, *AIChE Journal*, Vol. 14, No. 5, 1968, pp. 762-771.
28. Shankar A., and Lenhoff A. M., *Dispersion in Laminar flow in short tubes.*, *AIChE Journal*, Vol 35, No. 12, 1989, pp. 2048-2052.

29. Spiegel Murray R., Liu John, Avellanas R. L. Fórmulas y tablas de matemática aplicada, Mc. Graw- Hill., 2da. Edición, 2000, España.
30. Tejada-Mansir A., Montesinos R. M., and Guzmán R., Mathematical análisis of frontal affinity chromatography in particle and membrane configurations, J. Biochem. Biophys. Methods, 49, 2001, pp. 1-28.
31. Tejada-Mansir A., Montesinos R. M., y Guzmán R., Bioseparaciones, Editorial UNISON, México, 1995, pp. 307-491.
32. Whitaker Stephen, The Method of Volume Averaging, Kluwer Academic Publishers, U.S.A., California, 1999.
33. Zenhäusern Reto and Ripin, David W. T., Modelling and simulation of multicomponente nonlinear chromatography, Computers Chem. Engng. Vol. 22, No. 1-2, 1998, pp. 259-281.

Referencia adicional:

Chromatography columns and supplies, 03/04 catalog. Phenomenex.