

RESULTADOS NUMERICOS EN UN MODELO DE LAVADO DE UNA RESINA MACROPOROSA

C. CONCA*

M. DURAN

y

M. LEVET

*Departamento de Matemáticas,
Universidad de Chile,
Casilla 170/3, Correo 3,
Santiago, Chile.*

RESUMEN

En este artículo se proponen dos métodos numéricos para resolver un sistema de ecuaciones en derivadas parciales formado por una ecuación del tipo parabólica, y otra hiperbólica. Estos métodos están basados en dos aproximaciones teóricas de la solución de la ecuación parabólica del sistema, y en un uso adecuado de un esquema de diferencias finitas para aproximar la solución de la ecuación hiperbólica. El sistema de ecuaciones en estudio tiene su origen en un problema real proveniente de la físico-química, que se explica en detalle en el artículo. En este problema concreto, ambos métodos fueron implementados computacionalmente, presentándose aquí los resultados numéricos obtenidos.

SUMMARY

In this paper, we propose two numerical methods for solving a system of partial differential equations in which, one of the equations is parabolic, and the other is hyperbolic. These methods are based on two theoretical approximations of the parabolic component of the system, and on a suitable use of a finite difference scheme to approximate the hyperbolic equation. The origin of this system of equations is a real problem from physical chemistry which is stated in the paper. In this specific case, both methods were computerized and numerical results are presented.

INTRODUCCION

En este trabajo se detalla como se aplican algunas técnicas clásicas del análisis numérico en la obtención de soluciones de un problema físico-químico real, cual es, el lavado de una resina macroporosa.

Considérese una columna hueca de altura L y sección transversal A en cuyo interior se encuentra un lecho de resina de intercambio iónico (véase Figura 1 y Figura 2).

* Parcialmente financiado por Proyecto FONDECYT 0549-88

Se supone que la resina está compuesta de partículas uniformes, de forma esférica y radio R . El sistema de coordenadas espacio-temporales a considerar es aquel formado por

- r : coordenada radial al interior de cada partícula de la resina.
- z : coordenada axial, medida a partir del extremo superior de la columna.
- t : tiempo

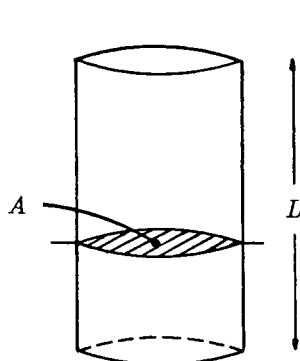


Figura 1.

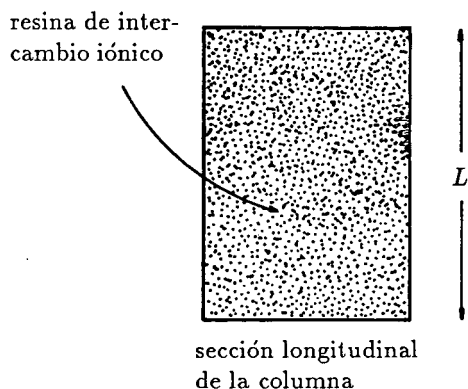


Figura 2.

Un esquema que permite visualizar esta elección de coordenadas viene dado en las figuras 3 y 4.

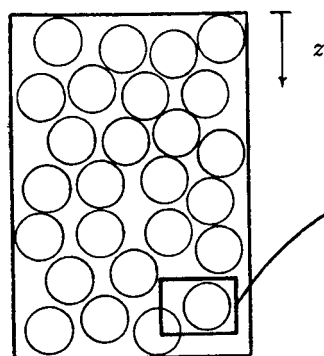


Figura 3.

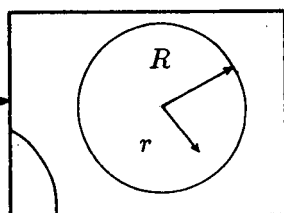


Figura 4.

Así, el dominio matemático en el cual se estudiará este problema es $]0, R[\times]0, L[\times]0, +\infty[$.

Definamos las funciones siguientes:

$$Cp :]0, R[\times]0, L[\times]0, +\infty[\rightarrow \mathbb{R}$$

y

$$Cb :]0, L[\times]0, +\infty[\rightarrow \mathbb{R}$$

que representan las concentraciones de cobre de la solución al interior y al exterior de las partículas, respectivamente. El problema a resolver (y modelar) es determinar la concentración a la salida de la columna, es decir, determinar la función:

$$\begin{aligned} \bar{C}b :]0, +\infty[&\rightarrow \mathbb{R} \\ t &\longrightarrow \bar{C}b(t) \equiv Cb(L, t) \end{aligned}$$

que se obtiene, cuando ésta es alimentada por su extremo superior, con un flujo de solución de lavado cuya concentración de cobre está determinada por la función $C0$:

$$\begin{aligned} C0 :]0, +\infty[&\rightarrow \mathbb{R} \\ t &\longrightarrow C0(t) \end{aligned}$$

que supondremos verifica la condición inicial $C0(t = 0) = C_0$, donde C_0 es una constante real estrictamente positiva que representa la concentración inicial de cobre de la solución (tanto en el interior de las partículas como en el resto de la columna de lavado).

El modelo matemático que gobierna el proceso que se estudia lo proponen M. Young y R. Muñoz en¹, y se resume en el siguiente sistema de ecuaciones

$$\frac{\partial Cp}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Cp}{\partial r} \right) \right] \quad \text{en }]0, R[\times]0, L[\times]0, +\infty[\quad (1a)$$

$$\frac{\varepsilon}{v} \frac{\partial Cb}{\partial t} + \frac{\partial Cb}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon)\varepsilon_p}{v} \frac{\partial \langle Cp \rangle}{\partial t} = 0 \quad \text{en }]0, L[\times]0, +\infty[\quad (1b)$$

$$Cp|_{t=0} = C1 \quad \text{en }]0, R[\times]0, L[\quad (1c)$$

$$Cp|_{r=R} = Cb \quad \text{en }]0, L[\times]0, +\infty[\quad (1d)$$

$$Cb|_{t=0} = cte \quad \text{en }]0, L[\quad (1e)$$

$$Cb|_{z=0} = C0 \quad \text{en }]0, +\infty[\quad (1f)$$

donde $C1 = C1(r, z)$ y $C0 = C0(t)$ son funciones conocidas; D , ε , ε_p , v son constantes físicas dadas y $\langle Cp(z, t) \rangle$ es el promedio de $Cp(r, z, t)$ entre 0 y R , esto es

$$\langle Cp(z, t) \rangle = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 Cp(r, z, t) dr \quad (2)$$

La ecuación (1a) es la ecuación clásica de difusión con simetría esférica. Esta ecuación es muy conocida en lo que a propiedades se refiere, sin embargo, el problema (1) es particularmente interesante, pues a dicha ecuación se le acopla la ecuación (1b) (que es una ecuación de balance de masa) a través de la condición (1d).

Se trata entonces de un sistema de dos ecuaciones, una parabólica de segundo orden y la otra hiperbólica de primer orden.

Para resolver numéricamente el problema (1) se encuentra, previamente, una solución analítica del problema (1a) y las condiciones (1c,d). Ello se logra al considerar alguna de las dos aproximaciones siguientes:

- La aproximación de orden cero, en la que se supone que $C1 = cte$ y que $Cb(z, t) = CB0 = cte$.
- La aproximación de orden uno, en la que se considera que $C1 = C1(r)$ es una función conocida y que $Cb(z, t) = CB0 = cte$.

La solución anterior se utiliza en el desarrollo de un esquema de diferencias finitas aplicado a la ecuación (1b) junto a las condiciones (1e,f), el que origina una solución numérica del sistema.

En el primer apartado se entrega la solución analítica del problema (1) y las dos aproximaciones antes mencionadas. El segundo apartado está abocado al estudio del modelo matemático que gobierna el proceso en cuestión. En el tercer apartado se precisa el esquema de diferencias finitas que se usa en la resolución efectiva de cada una de las aproximaciones obtenidas en el primer apartado. Finalmente, en el último apartado se muestran los resultados de las experiencias numéricas.

SOLUCION ANALITICA DE LA ECUACION DE DIFUSION

En este apartado se revisará resumidamente la resolución analítica de la ecuación de difusión en una esfera. Comenzamos en la primera sección recordando la expresión de esta ecuación en coordenadas esféricas. En las secciones siguientes daremos la solución analítica del problema general de difusión, para el caso en que se está en presencia de condiciones de superficie (o condiciones de borde) independientes del tiempo, y se aplicará al problema en cuestión, el cual se refiere a la concentración de cobre en la solución de lavado.

Ecuación de Difusión en Coordenadas Esféricas

Como se explicó en la Introducción, el problema físico en estudio está gobernado por la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \Delta u \quad (3)$$

Dado que se supone que existe simetría esférica, la difusión se considera como un fenómeno sólo radial, lo cual hace indispensable expresar el operador de Laplace en términos de coordenadas curvilíneas. Como se sabe, al hacer el cambio de variables a coordenadas esféricas, se obtiene la expresión:

$$\Delta u = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \sin \theta \frac{\partial u}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta}) + \frac{\partial}{\partial \phi} (\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial u}{\partial \phi}) \right]$$

en la cual, al suponer además que la solución es radial, se obtiene

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial u}{\partial r}) \quad (4)$$

Problema General de Difusión

El problema general de difusión, con condiciones de superficie independientes del tiempo, es: Encontrar una función v definida en $\Omega \times]0, +\infty[$, a valores en $\mathbb{R}$, tal que

$$\Delta v - \frac{1}{D} \frac{\partial v}{\partial t} = A(x_1, x_2, x_3) \quad \text{en } \Omega, \quad \forall t > 0 \quad (5a)$$

$$v(x_1, x_2, x_3, 0) = g(x_1, x_2, x_3) \quad \text{en } \Omega \quad (5b)$$

$$v(x_1, x_2, x_3, t) = \phi(x_1, x_2, x_3) \quad \text{sobre } \partial\Omega, \quad \forall t > 0 \quad (5c)$$

donde Ω es el dominio sobre el cual se estudia la difusión (variables espaciales); A, g, ϕ son funciones dadas a valores en $\mathbb{R}$.

El método clásico de resolución de (5) consiste en descomponer (5) en dos subproblemas, más simples de tratar. En primer lugar, se resuelve el problema:

Encontrar una función u de $\Omega \times]0, +\infty[$ en $\mathbb{R}$, solución de

$$\Delta u = A(x_1, x_2, x_3) \quad \text{en } \Omega, \quad \forall t > 0 \quad (6a)$$

$$u(x_1, x_2, x_3, t) = \phi(x_1, x_2, x_3) \quad \text{sobre } \partial\Omega, \quad \forall t > 0 \quad (6b)$$

Luego, se resuelve el problema de encontrar ω de $\Omega \times]0, +\infty[$ en $\mathbb{R}$, satisfaciendo las ecuaciones

$$\Delta \omega - \frac{1}{D} \frac{\partial \omega}{\partial t} = 0 \quad \text{en } \Omega, \quad \forall t > 0 \quad (7a)$$

$$\omega(x_1, x_2, x_3, 0) = g(x_1, x_2, x_3) - u(x_1, x_2, x_3, 0) \quad \text{en } \Omega \quad (7b)$$

$$\omega(x_1, x_2, x_3, t) = 0 \quad \text{sobre } \partial\Omega, \quad \forall t > 0 \quad (7c)$$

Así, por el Principio de Superposición, resulta evidente que

Proposición 1

$$\left[\begin{array}{l} u \text{ solución de (6)} \\ \omega \text{ solución de (7)} \end{array} \right] \iff v = \omega + u \text{ solución de (5)} \quad \blacksquare$$

Como se mencionara más arriba, lo anterior es el procedimiento estandar que permite desacoplar (5).

La Difusión en una Esfera

En esta sección abordamos el caso particular de un dominio esférico. Suponiendo que el dominio Ω es

$$\Omega = B(0, R) \setminus \{0\},$$

que las condiciones de borde son constantes, y que la difusión es un fenómeno radial, el problema (5) se puede reformular como sigue. Encontrar v definido en $\Omega \times]0, +\infty[$, a valores en $\mathbb{R}$, de modo que

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \quad \text{en } \Omega, \quad \forall t > 0 \quad (8a)$$

$$v = v_1 \quad r = 0, \quad \forall t > 0 \quad (8b)$$

$$v = v_2 \quad r = R, \quad \forall t > 0 \quad (8c)$$

$$v = g(r) \quad \forall r \in]0, R[, \quad t = 0 \quad (8d)$$

donde v_1, v_2 son constantes reales estrictamente positivas y g es una función dada. La solución de (8) se obtiene ocupando la equivalencia establecida en la Proposición 1. En este caso, notemos que (6) no es más que una ecuación diferencial ordinaria y que (7) puede ser resuelto mediante el método de separación de variables. De allí que se tenga

$$\begin{aligned} v = v_1 + (v_2 - v_1) \frac{r}{R} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{v_2 \cos(n\pi) - v_1}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right) + \\ + \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right) \int_0^R f(x) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{R}\right) dx \end{aligned} \quad (9)$$

que es la solución analítica de (8).

La Ecuación de la Concentración

Usando un procedimiento análogo al desarrollado en secciones anteriores, en esta sección obtendremos la solución analítica para la ecuación de la concentración de cobre al interior de cada partícula de resina. Denotando por $C = C(r, t)$ esta concentración, es sabido que ésta se rige por la ecuación de difusión

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right\}$$

Identificando los términos de esta ecuación con los de (8), esto es, si definiéramos $v = rC$, $v_1 = 0$, $v_2 = RF_0$, $g = rf$, entonces se tiene que C debe satisfacer

$$\frac{\partial(rC)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(rC)}{\partial r^2} \quad \text{en } \Omega, \quad \forall t > 0 \quad (10a)$$

$$C = 0 \quad r = 0, \quad \forall t > 0 \quad (10b)$$

$$C = F_0 \quad r = R, \quad \forall t > 0 \quad (10c)$$

$$C = f(r) \quad 0 < r < a, \quad t = 0, \quad (10d)$$

donde F_0 es la concentración constante en la superficie de la esfera. Aplicando posteriormente la fórmula (9) se concluye que

$$C = F_0 + \frac{2R}{r\pi} F_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right) +$$

$$+ \frac{2}{Rr} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right) \int_0^R x f(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{R}\right) dx \quad (11)$$

La igualdad (11) define la solución de (10) que, de aquí en adelante, recibirá el nombre de *aproximación de orden uno*.

Si la esfera inicialmente estuvo a concentración uniforme F y la concentración superficial se mantiene constante F_0 , la solución es

$$\frac{C - F}{F_0 - F} = 1 + \frac{2R}{\pi r} F_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right),$$

que es la solución de (10) que llamaremos *aproximación de orden cero*.

EL MODELO DE LAVADO DE UNA RESINA MACROPOROSA

En este apartado se detalla el modelo de lavado de una resina macroporosa de M. Young y R. Muñoz¹. El modelo pretende predecir la concentración de salida en el flujo de percolación (o filtraje) a través de un lecho de resina de intercambio iónico, en la fase final de la operación de elusión, cuando se reemplaza la alimentación normal, proveniente de electro-obtención con una concentración fija de cobre, por un flujo caracterizado por un perfil de concentración que decrece en el tiempo desde la concentración de electro-obtención hasta cero.

Formulación del problema

Los supuestos físicos del problema son los que a continuación se describen:

- (1) En el modelo, el tiempo se mide a partir de un instante inicial arbitrario, caracterizado por las siguientes condiciones:
 - todo el cobre se ha desligado ya de la resina,
 - tanto los poros de la resina como los huecos exteriores a ella están llenos de una solución a concentración uniforme de cobre y ácido,
 - la concentración de cobre se puede tomar igual a la concentración de la alimentación proveniente de la electro-obtención (aunque en la práctica es levemente mayor).
- Bajo este supuesto, de continuar la misma alimentación, la curva de elusión mostraría concentración de cobre constante e igual a la de la alimentación (estado estacionario).
- (2) El flujo en los huecos del lecho es de tipo pistón, sin efectos de dispersión axial.
- (3) La extracción del cobre contenido en los poros de la resina es por difusión molecular, sin resistencia a la transferencia de masa en la superficie de la partícula (o sea, se supone que la etapa controlante está en la difusión de la partícula).

Notación

En el desarrollo del modelo se usará la siguiente notación

(a) Para el lecho:

- z : coordenada axial
- t : tiempo
- v : velocidad superficial del flujo de solución
- A : área de la columna transversal al flujo
- L : longitud total de la columna
- V : volumen total de la columna ($= AL = V_s + V_f$)
- V_s : volumen total aparente de sólidos
- V_f : volumen total de huecos exteriores a la resina
- ε : fracción de huecos del lecho ($= V_f/V$)
- Cb : concentración de cobre en la solución en los huecos exteriores a la resina (masa de cobre por unidad de volumen de solución).

(b) Para la partícula en la posición axial z :

- r : coordenada radial
- R : radio de la partícula
- VR : volumen de una partícula ($4\pi R^3/3$)
- AR : área superficial de una partícula ($4\pi R^2$)
- a : área superficial de partículas por unidad de volumen de lecho ($= 3(1 - \varepsilon)/R$)
- V_p : volumen total de poros de la resina (en todo el lecho)
- ε_p : fracción de poros de la resina ($= V_p/V_s$)
- q : densidad de flujo másico de cobre que atraviesa la superficie de la partícula (por unidad de área total de la partícula)
- C_p : concentración de cobre en la solución contenida en los poros de la resina (masa de cobre por unidad de volumen de solución)
- D : difusividad efectiva del cobre dentro de la partícula, que toma en consideración la tortuosidad de la estructura de sus poros.

La ecuación diferencial para la partícula

Para la partícula se aplica la ecuación de difusión con simetría esférica (Segunda Ley de Fick). Entonces, para la partícula, el problema es

$$\frac{\partial C_p(r, z, t)}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p(r, z, t)}{\partial r} \right) \right] \quad \text{en }]0, R[\times]0, L[\times]0, +\infty[\quad (13a)$$

$$C_p(r, z, 0) = C1(r, z) \quad \text{en }]0, R[\times]0, L[\quad (13b)$$

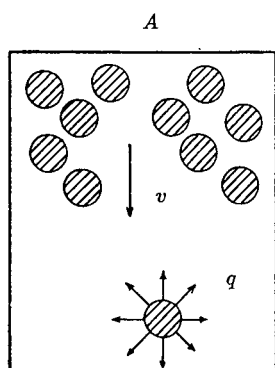
$$C_p(R, z, t) = Cb(z, t) \quad \text{en }]0, L[\times]0, +\infty[\quad (13c)$$

donde D , constante real estrictamente positiva, representa la difusividad efectiva; $C1(r, z)$ es una función conocida (que puede ser constante) que representa la concentración de cobre en el interior de la partícula de resina; y $Cb(z, t)$ es la

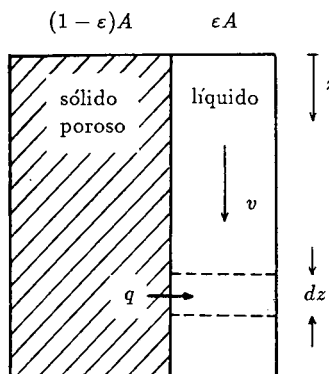
concentración exterior a la partícula, que no es conocida, pero que debe satisfacer la ecuación de balance de masa para todo el lecho, y que presentamos en la sección siguiente.

La ecuación diferencial para el lecho

Para encontrar esta ecuación conviene esquematizar la situación como si la fase sólida (porosa) y la fase líquida (exterior) fueran continuas (ver Figuras 5 y 6).



situación real
Figura 5.



situación esquemática
Figura 6.

Para un elemento de volumen Adz , el balance de masa para el cobre es

$$\varepsilon Adz \frac{\partial Cb(z,t)}{\partial t} + vA \frac{\partial Cb(z,t)}{\partial z} dz - (aAdz)q(z,t) = 0 \quad (14)$$

de modo que el problema para el lecho queda definido por

$$\varepsilon Adz \frac{\partial Cb(z,t)}{\partial t} + vA \frac{\partial Cb(z,t)}{\partial z} dz - (aAdz)q(z,t) = 0 \quad \text{en }]0, L[\times]0, +\infty[\quad (15a)$$

$$Cb(z, 0) = C_0 \quad \text{en }]0, L[\quad (15b)$$

$$Cb(0, t) = C0(t) \quad \text{en }]0, +\infty[\quad (15c)$$

en que el flujo q que atraviesa la superficie de la partícula se obtiene de la ecuación (13a) como se indica más adelante; C_0 es la concentración inicial en estado cuasi-estacionario; y $C0(t)$ es una función prescrita del tiempo (el perfil escogido para la alimentación) que satisface $C0(t = 0) = C_0$.

La densidad de flujo másico $q(z, t)$ se evalúa a partir de la solución obtenida según la ecuación (13a), mediante una integral de volumen

$$q(z, t) = -\frac{VR\varepsilon_p}{AR} \frac{\partial \langle C_p(z, t) \rangle}{\partial t} = -\frac{R\varepsilon_p}{3} \frac{\partial \langle C_p(z, t) \rangle}{\partial t} \quad (16)$$

donde

$$\langle C_p(z, t) \rangle = \frac{1}{VR} \int_{r=0}^{r=R} C_p(r, z, t) 4\pi r^2 dr = \frac{3}{R^3} \int_{r=0}^{r=R} r^2 C_p(r, z, t) dr \quad (17)$$

Reemplazando A y q en la ecuación (15a) se obtiene que el problema para el lecho es

$$\frac{\varepsilon}{v} \frac{\partial Cb(z, t)}{\partial t} + \frac{\partial Cb(z, t)}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon)\varepsilon_p}{v} \frac{\partial \langle C_p(z, t) \rangle}{\partial t} = 0 \quad \text{en }]0, L[\times]0, +\infty[\quad (18a)$$

$$Cb(z, 0) = C_0 \quad \text{en }]0, L[\quad (18b)$$

$$Cb(0, t) = C_0(t) \quad \text{en }]0, +\infty[\quad (18c)$$

Las soluciones del problema

Como se vió en el primer apartado, es posible obtener dos soluciones aproximadas: la aproximación de orden cero y la aproximación de orden uno. Ambas aproximaciones hacen uso de la solución analítica del problema antes planteado.

EL ESQUEMA DE DIFERENCIAS FINITAS

En este apartado se analiza el esquema de diferencias finitas usado para resolver el problema planteado en el apartado anterior.

El esquema físico real se representa a continuación en la Figura 7.

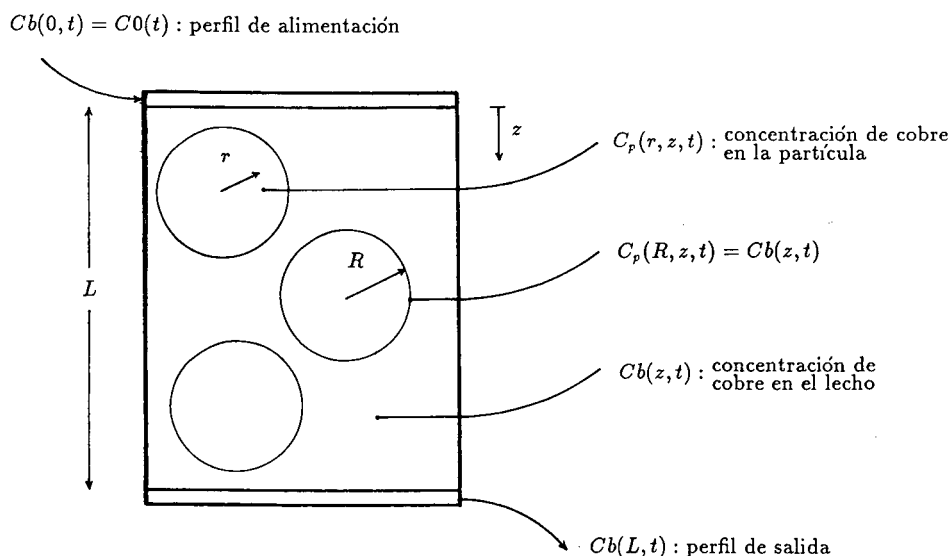


Figura 7.

Las condiciones iniciales y de borde que se imponen al modelo se resumen en las siguientes igualdades

$$\begin{aligned}Cb(z, 0) &= C_0 \\ Cp(r, z, 0) &= C1(r, z) \\ Cb(0, t) &= CO(t) \\ Cp(R, z, t) &= Cb(z, t)\end{aligned}$$

Es crucial observar que la última de estas expresiones gobierna la interacción entre las partículas de resina y el medio exterior, lo cual representa la ligazón que existe entre la ecuación de la concentración y la ecuación de balance de masa en el lecho (acoplamiento entre las ecuaciones parabólica e hiperbólica).

Se puede entonces definir el dominio del problema como sigue:

$$]0, R[\times]0, L[\times]0, T[,$$

donde T es un tiempo (o un volumen) que permita que el proceso de lavado llegue a su fin (es decir, que el volumen de lavado atraviese todo el lecho). Además de las funciones:

$$\begin{aligned}Cp :]0, R[\times]0, Z[\times]0, T[&\rightarrow \mathbb{R} : \text{concentración de cobre en la partícula,} \\ Cb :]0, Z[\times]0, T[&\rightarrow \mathbb{R} : \text{concentración de cobre en el lecho,}\end{aligned}$$

se consideran las mallas $\{r_i\}_{i=1}^{II}$, $\{z_j\}_{j=1}^{JJ}$ y $\{t_k\}_{k=1}^{KK}$ para los intervalos $[0, R]$, $[0, Z]$ y $[0, T]$ respectivamente, definidas por

$$\begin{aligned}r_i &= (i - 1)h_r \quad i = 1, 2, \dots, II \\ z_j &= (j - 1)h_z \quad j = 1, 2, \dots, JJ \\ t_k &= (k - 1)h_t \quad k = 1, 2, \dots, KK\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}r_{II} &= (II - 1)h_r = R \\ z_{JJ} &= (JJ - 1)h_z = Z \\ t_{KK} &= (KK - 1)h_t = T\end{aligned}$$

donde h_r , h_z y h_t son los pasos de la discretización de estos intervalos. El paso h_r se escoge según el criterio expuesto en una sección anterior. Las experiencias numéricas que presentamos consideran distintos pasos de discretización en tiempo, mientras que h_z es fijo en todas ellas.

Por lo anteriormente expuesto, es posible calcular explícitamente los valores de las funciones Cb y Cp en los nodos de la discretización, esto es

$$\begin{aligned}Cb(z_1, t_k) &= \text{conocido} \quad \forall k = 1, 2, \dots, KK \\ Cb(z_j, t_1) &= \text{conocido} \quad \forall j = 1, 2, \dots, JJ \\ Cp(r_i, z_j, t_1) &= \text{conocido} \quad \forall i = 1, 2, \dots, II, \quad \forall j = 1, 2, \dots, JJ\end{aligned}$$

El esquema de diferencias finitas para la ecuación de balance de masa

El esquema de diferencias finitas que se usa para resolver el problema (18), comienza por la discretización de la ecuación para el lecho (18a). Este esquema es:

$$\begin{aligned} & \frac{\varepsilon}{v} \frac{Cb(z_j, t_{k+1}) - Cb(z_j, t_k)}{h_t} + \frac{Cb(z_j, t_{k+1}) - Cb(z_{j-1}, t_{k+1})}{h_z} + \\ & + \frac{(1 - \varepsilon)\varepsilon_p}{v} \frac{< Cp(z_j, t_{k+1}) > - < Cp(z_j, t_k) >}{h_t} = 0 \\ \Leftrightarrow & \\ & \frac{\varepsilon}{vh_t} [Cb(z_j, t_{k+1}) - Cb(z_j, t_k)] + \frac{1}{h_z} [Cb(z_j, t_{k+1}) - Cb(z_{j-1}, t_{k+1})] + \\ & + \frac{(1 - \varepsilon)\varepsilon_p}{vh_t} [< Cp(z_j, t_{k+1}) > - < Cp(z_j, t_k) >] = 0 \end{aligned} \quad (19)$$

Si se define

$$\begin{aligned} A &= \frac{\varepsilon}{vh_t} \\ B &= \frac{1}{h_z} \\ C &= \frac{(1 - \varepsilon)\varepsilon_p}{vh_t} \end{aligned}$$

entonces la ecuación (19) se escribe:

$$\begin{aligned} & A[Cb(z_j, t_{k+1}) - Cb(z_j, t_k)] + B[Cb(z_j, t_{k+1}) - Cb(z_{j-1}, t_{k+1})] + \\ & + C[< Cp(z_j, t_{k+1}) > - < Cp(z_j, t_k) >] = 0 \\ \Leftrightarrow & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (A + B)Cb(z_j, t_{k+1}) + C < Cp(z_j, t_{k+1}) > = \\ & = ACb(z_j, t_k) + C < Cp(z_j, t_k) > + BCb(z_{j-1}, t_{k+1}) \end{aligned}$$

Así, el problema (18) en este esquema de diferencias finitas se resuelve por

$$\begin{aligned} & (A + B)Cb(z_j, t_{k+1}) + C < Cp(z_j, t_{k+1}) > = \\ & = ACb(z_j, t_k) + C < Cp(z_j, t_k) > + BCb(z_{j-1}, t_{k+1}) \\ & j = 2, 3, \dots, JJ \quad k = 1, 2, \dots, (KK - 1) \end{aligned}$$

$$Cb(z_j, t_1) = \text{conocido} \quad j = 1, 2, \dots, JJ$$

$$Cb(z_1, t_k) = \text{conocido} \quad k = 1, 2, \dots, KK$$

El esquema de diferencias finitas y el orden cero

Se utilizará como aproximación de la solución de (13), la aproximación de orden cero (12) con $F_0 = Cb(z, t)$ y $F = C1$ constante, esto es:

$$\frac{Cp(r, z, t) - C1}{Cb(z, t) - C1} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi r}{R} \right) \exp \left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t \right) \quad (22)$$

y entonces

$$Cp(r, z, t) = C1 + (Cb(z, t) - C1) \left[1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi r}{R} \right) \exp \left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t \right) \right]$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \langle Cp(z, t) \rangle &= \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 Cp(r, z, t) dr \\ &= \frac{3C1}{R^3} \int_0^R r^2 dr + (Cb(z, t) - C1) \frac{3}{R^3} \left[\int_0^R r^2 dr + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2R}{\pi} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n} \exp \left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t \right) \int_0^R r \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi r}{R} \right) dr \right] \\ &= C1 + (Cb(z, t) - C1) \frac{3}{R^3} \left[\frac{R^3}{3} + \frac{2R}{\pi} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n} \exp \left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t \right) \frac{R^2}{n\pi} (-1)^{n+1} \right] \\ &= C1 + (Cb(z, t) - C1) \frac{3}{R^3} \left[\frac{R^3}{3} + \frac{2R^3}{\pi^2} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^{2n+1}}{n^2} \exp \left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t \right) \right] \\ &= C1 + (Cb(z, t) - C1) \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n^2} \exp \left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t \right) \right] \end{aligned}$$

Luego, si definimos

$$E(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n^2} \exp \left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t \right)$$

se obtiene

$$\langle Cp(z, t) \rangle = C1 + (Cb(z, t) - C1)E(t) \quad \forall (z, t) \in [0, Z] \times]0, T[\quad (23)$$

Al considerar el esquema de diferencias finitas en la igualdad (22) se consigue:

$$\langle Cp(z_j, t_k) \rangle = C1 + (Cb(z_j, t_k) - C1)E(t_k) \quad \forall j = 1, 2, \dots, JJ \quad \forall k = 1, 2, \dots, KK$$

resultado que puede introducirse en la ecuación de balance de masa (21a) para obtener:

$$(A + B)Cb(z_j, t_{k+1}) + CC1 + C(Cb(z_j, t_{k+1}) - C1)E(t_{k+1}) = \\ = ACb(z_j, t_k) + CC1 + C(Cb(z_j, t_k) - C1)E(t_k) + BCb(z_{j-1}, t_{k+1})$$

$\Leftrightarrow$

$$(A + B + CE(t_{k+1}))Cb(z_j, t_{k+1}) - CC1E(t_{k+1}) = \\ = (A + CE(t_k))Cb(z_j, t_k) + BCb(z_{j-1}, t_{k+1}) - CC1E(t_k)$$

$\Rightarrow$

$$Cb(z_j, t_{k+1}) = \frac{1}{A + B + CE(t_{k+1})} [(A + CE(t_k))Cb(z_j, t_k) + \\ + BCb(z_{j-1}, t_{k+1}) + CC1(E(t_{k+1}) - E(t_k))]$$

de modo que el problema (18) queda resuelto usando el esquema

$$Cb(z_j, t_{k+1}) = \frac{1}{A + B + CE(t_{k+1})} [(A + CE(t_k))Cb(z_j, t_k) + \\ + BCb(z_{j-1}, t_{k+1}) + CC1(E(t_{k+1}) - E(t_k))] \\ j = 2, 3, \dots, JJ \quad k = 1, 2, \dots, (KK - 1) \quad (24a)$$

$$Cb(z_j, t_1) = \text{conocido} \quad j = 1, 2, \dots, JJ \quad (24b)$$

$$Cb(z_1, t_k) = \text{conocido} \quad k = 1, 2, \dots, KK \quad (24c)$$

Nótese que en este esquema no es necesario el cálculo explícito de Cp .

El esquema de diferencias finitas y el orden uno

Se utiliza como aproximación para la solución de (13), la aproximación de orden uno (11) con $F_0 = Cb(z, t)$ y $F = C1(r)$, esto es

$$Cp(r, t) = Cb(z, t) [1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n} \text{sen}(\frac{n\pi r}{R}) \exp(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t)] + \\ + \frac{2}{rR} \sum_{n \geq 1} \text{sen}(\frac{n\pi r}{R}) \exp(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t) \int_0^R r C1(r) \text{sen}(\frac{n\pi r}{R}) dr$$

El uso de esta expresión en el esquema (21) pasa por reemplazar $C1(r)$ por la función $Cp(r, z, t)$ obtenida en el paso anterior. Esto es

$$Cp(r, z, t) = Cb(z, t) [1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n} \text{sen}(\frac{n\pi r}{R}) \exp(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t)] +$$

$$+ \frac{2}{rR} \sum_{n \geq 1} \text{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right) \int_0^R r C p(r, z, t) \text{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) dr \quad (25)$$

Si se define

$$I(n, z, t) = \int_0^R r C p(r, z, t) \text{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) dr, \quad (26)$$

entonces

$$\begin{aligned} \langle C p(z, t) \rangle &= \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 C p(r, z, t) dr = \\ &= \frac{3}{R^3} \left\{ C b(z, t) \int_0^R r^2 dr + \frac{2R}{\pi} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right) \right. \\ &\quad \left. \int_0^R r \text{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) dr \right\} + \\ &+ \frac{2}{R} \sum_{n \geq 1} \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right) I(n, z, t) \int_0^R r \text{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) dr \} \\ &= \frac{3}{R^3} \left\{ C b(z, t) \left[\frac{R^3}{3} + \frac{2R^3}{\pi^2} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^{2n+1}}{n^2} \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right) \right] + \right. \\ &+ \frac{2R}{\pi} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right) I(n, z, t) \} \\ &= C b(z, t) \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n^2} \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{6}{R^2 \pi} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} t\right) I(n, z, t) \right]. \end{aligned}$$

Al considerar, ahora, el esquema de diferencias finitas y las definiciones

$$\begin{aligned} E &= 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n^2} \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} h_t\right) \\ E(z, t) &= \frac{6}{R^2 \pi} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} h_t\right) I(n, z, t) \end{aligned}$$

se llega a

$$\langle C p(z_j, t_k) \rangle = C b(z_j, t_k) E - E(z_j, t_{k-1}) \quad j = 1, 2, \dots, JJ \quad k = 2, 3, \dots, KK$$

que al introducirse en la ecuación (21a) da origen a

$$\begin{aligned} & (A + B)Cb(z_j, t_{k+1}) + CECb(z_j, t_{k+1}) - CE(z_j, t_k) = \\ & = ACb(z_j, t_k) + CECb(z_j, t_k) - CE(z_j, t_{k-1}) + BCb(z_{j-1}, t_{k+1}) \end{aligned}$$

$\Leftrightarrow$

$$\begin{aligned} & (A + B + CE)Cb(z_j, t_{k+1}) = (A + CE)Cb(z_j, t_k) + \\ & + BCb(z_{j-1}, t_{k+1}) + C[E(z_j, t_k) - E(z_j, t_{k-1})] \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} Cb(z_j, t_{k+1}) &= \frac{1}{A + B + CE} [(A + CE)Cb(z_j, t_k) + \\ & + BCb(z_{j-1}, t_{k+1}) + C(E(z_j, t_k) - E(z_j, t_{k-1}))] \\ & j = 2, 3, \dots, JJ \quad k = 2, 3, \dots, (KK - 1) \end{aligned}$$

Para el cálculo de $Cb(z_j, t_2)$ ($k = 1$) se considera que

$$E(z_j, t_0) \equiv E(z_j, t_1) \quad j = 1, 2, \dots, JJ$$

de modo que

$$Cb(z_j, t_2) = \frac{1}{A + B + CE} [(A + CE)Cb(z_j, t_1) + BCb(z_{j-1}, t_2)] \quad j = 2, 3, \dots, JJ$$

Así, el problema (18) se resuelve usando el esquema

$$\begin{aligned} Cb(z_j, t_2) &= \frac{1}{A + B + CE} [(A + CE)Cb(z_j, t_1) + BCb(z_{j-1}, t_2)] \quad (27a) \\ & j = 2, 3, \dots, JJ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Cb(z_j, t_{k+1}) &= \frac{1}{A + B + CE} [(A + CE)Cb(z_j, t_k) + BCb(z_{j-1}, t_{k+1}) + \\ & + C(E(z_j, t_k) - E(z_j, t_{k-1}))] \quad j = 2, 3, \dots, JJ \quad k = 2, 3, \dots, (KK - 1) \quad (27b) \end{aligned}$$

$$Cb(z_j, t_1) = \text{conocido} \quad j = 1, 2, \dots, JJ \quad (27c)$$

$$Cb(z_1, t_k) = \text{conocido} \quad k = 1, 2, \dots, KK \quad (27d)$$

Notemos que la utilización de este esquema requiere el cálculo de $Cp(r, z_j, t_k)$, el cual puede ser obtenido considerando la aproximación siguiente (modificación) de la ecuación (25)

$$Cp(r_i, z_j, t_{k+1}) = Cb(z_j, t_k) [1 + \frac{2R}{\pi r_i} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n} \text{sen}(\frac{n\pi r_i}{R}) \exp(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} h_t)] +$$

$$+ \frac{2}{r_i R} \sum_{n \geq 1} \operatorname{sen}\left(\frac{n \pi r_i}{R}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} h_x\right) I(n, z_j, t_k)$$

de manera que, al definir

$$g(n, r_i) = \operatorname{sen}\left(\frac{n \pi r_i}{R}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} h_t\right)$$

y

$$f(r_i) = \frac{2R}{\pi r_i} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n} g(n, r_i)$$

se obtiene

$$Cp(r_i, z_j, t_{k+1}) = Cb(z_j, t_k)[1 + f(r_i)] + \frac{2}{r_i R} \sum_{n \geq 1} g(n, r_i) I(n, z_j, t_k) \quad (28a)$$

$$i = 1, 2, \dots, II \quad j = 1, 2, \dots, JJ \quad k = 1, 2, \dots, (KK - 1)$$

$$Cp(r_i, z_j, t_1) = \text{conocido} \quad i = 1, 2, \dots, II \quad j = 1, 2, \dots, JJ \quad (28b)$$

El término $I(n, z_j, t_k)$, definido en (26), puede ser calculado ocupando una fórmula de cuadratura adecuada.

Determinación del número de puntos (nodos) a utilizar en la malla del intervalo $[0, R]$ (válido sólo para la aproximación de orden uno)

Cabe destacar que en la práctica las series se calculan truncadas, es decir, se considera que

$$\sum_{n \geq 1} a_n \approx \sum_{n=1}^{TRUNC} a_n \iff a_{TRUNC+1} \approx 0$$

de modo que, al considerar que la función

$$r \rightarrow \operatorname{sen}\left(\frac{TRUNC \pi r}{R}\right)$$

es fuertemente oscilante si $TRUNC$ es muy grande, el número de nodos del intervalo $[0, R]$ debe ser tal que

$$\int_0^R r Cp(r, z, t) \operatorname{sen}\left(\frac{TRUNC \pi r}{R}\right) dr$$

sea calculado con un error tolerable.

El periodo de

$$\text{sen}\left(\frac{TRUNC\pi r}{R}\right)$$

se calcula tomando en cuenta que

$$\frac{TRUNC\pi r}{R} = 2\pi \iff r = \frac{2R}{TRUNC}$$

de manera que, si se impone, por ejemplo, que en cada periodo hayan 8 puntos, entonces

$$h_r = \frac{2R}{8TRUNC} = \frac{R}{4TRUNC}$$

es decir, deben haber $II = 4TRUNC + 1$ puntos (incluyendo los bordes).

LOS RESULTADOS DEL MODELO COMPUTACIONAL

Haciendo uso de las aproximaciones numéricas de orden cero y uno presentadas en el primer apartado y del esquema de diferencias finitas presentado en un apartado anterior, se hicieron experiencias numéricas. En éstas, se supuso que el lecho con la resina se encuentra inicialmente en equilibrio con una concentración uniforme de solvente igual a 32.26 ($grCu/\ell$) y que la solución lavante tiene concentración $C_0(t)$ conocida y un volumen total VOLTW. La dinámica del sistema físico-químico, bajo estas condiciones, produce a la salida del lecho una solución teórica cuyo perfil de concentración tiene las características dadas en Figura 8.

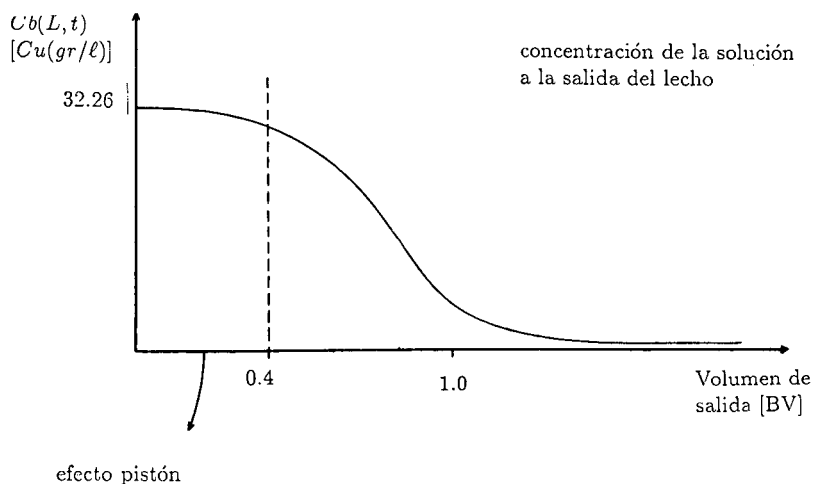


Figura 8.

En los primeros cuatro décimos de la unidad de volumen (1 BV) la concentración permanece prácticamente constante. Este efecto es lo que denominamos *efecto pistón*, y tiene su origen en el hecho que las interacciones axiales son muy pequeñas (de hecho en el modelo son despreciadas). Una vez terminado este efecto, la concentración de la

solución a la salida del lecho comienza a decaer, como lo muestra la Figura 8, a partir de la línea punteada y ello, debido a la forma como se ha escogido la solución lavante.

Notemos que los volúmenes considerados son siempre relativos a la unidad de volumen BV.

La información de entrada

Las experiencias estudiadas consideraron los siguientes parámetros asociados al problema de partida:

- R : radio equivalente de la partícula
- D : difusividad efectiva
- V : velocidad superficial del flujo de solución
- $AREA$: área de la columna transversal al flujo
- EPS : fracción de huecos en el lecho
- $EPSP$: fracción de poros en la partícula
- Z : largo de la columna
- $VOLTW$: volumen de lavante

Además deben entregarse

- C_0 : concentración de cobre de la solución que establece el equilibrio en el lecho después de la elusión
- CO : concentración de cobre para la solución lavante

La información de salida

Interesa tener la concentración de la solución de salida en función del volumen de solución, a la salida de la columna.

Datos utilizados en las experiencias numéricas

Para las pruebas del modelo se usaron los siguientes valores de las constantes físicas en cuestión:

- $R = 3.4 \times 10^{-2}$
- $D = \text{variable entre }]0, +\infty[$
- $V = 0.5$
- $AREA = 2.22 \times 10^{-2}$
- $EPS = 0.4$
- $EPSP = 0.45$
- $Z = 100$
- $VOLTW = 3$
- $C_0 = 32.26$
- $CO = \text{función continua que para } t = 0 \text{ vale } 32.36 \text{ y que decae rápidamente a cero.}$

Este último dato fue necesario entregarlo así, pues el modelo teórico no admite condiciones de borde discontinuas. La función CO es una regularización de la distribución

$$CBBOR(t) = \begin{cases} 32.26 & t = 0 \\ 0 & t > 0 \end{cases}$$

Se usaron varios valores del parámetro D (difusividad efectiva) pues se deseaba hacer un estudio del comportamiento del modelo en función de este parámetro. En particular, resulta interesante estudiar las respuestas del modelo cuando $D \rightarrow +\infty$ y cuando $D \rightarrow 0$, para determinar la influencia de la parte parabólica respecto de la hiperbólica y viceversa. Desde un punto de vista teórico, la respuesta del modelo debiera ser la esquematizada en la Figura 9. Esto es, cuando $D \rightarrow +\infty$, se observa experimentalmente que la concentración de la solución de salida tiende a mantenerse constante por un determinado intervalo de tiempo para luego decaer bruscamente a un valor cada vez más cercano a cero. Esto se explica físicamente, pues si D es grande las partículas de resina están muy propensas a ceder, al medio exterior, el cobre que pudiesen contener. Inversamente, cuando $D \rightarrow 0$, el perfil de salida decae inmediatamente a valores pequeños, lo cual se explica pues si no hay difusividad, no hay intercambio entre las partículas y el medio exterior. Esquemáticamente, ésto se resume en la Figura 9.

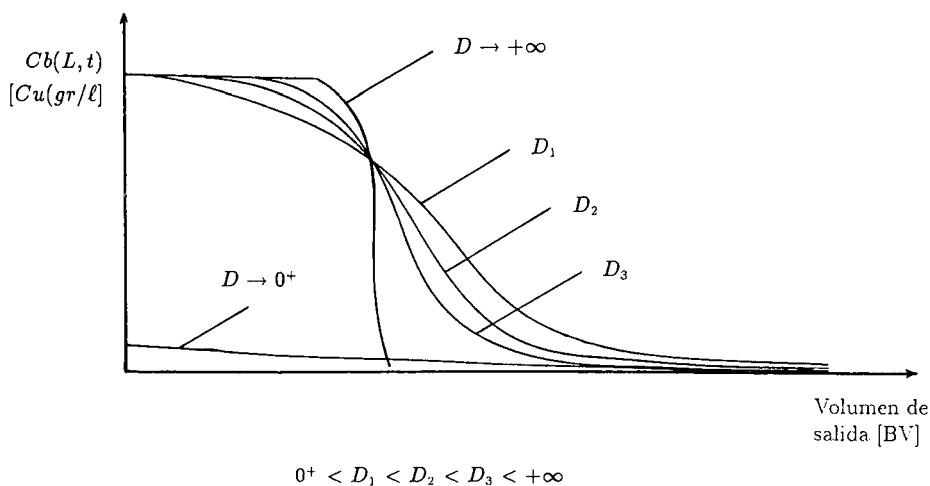


Figura 9.

Resultados de las experiencias numéricas

La primera conclusión que obtuvimos de las experiencias numéricas fue que el modelo es relativamente insensible a las aproximaciones de orden cero y uno que se utilizaron. No hay una diferencia significativa, ni cualitativa ni cuantitativa, entre los resultados obtenidos con una aproximación o con la otra. Así, en el análisis de los resultados no distinguiremos de cual aproximación se trata.

Las Figuras 10, ..., 14 muestran los resultados numéricos que obtuvimos para distintos valores del parámetro D y distintas discretizaciones, tanto en la variable axial como temporal. Comparando resultados numéricos con medidas experimentales se

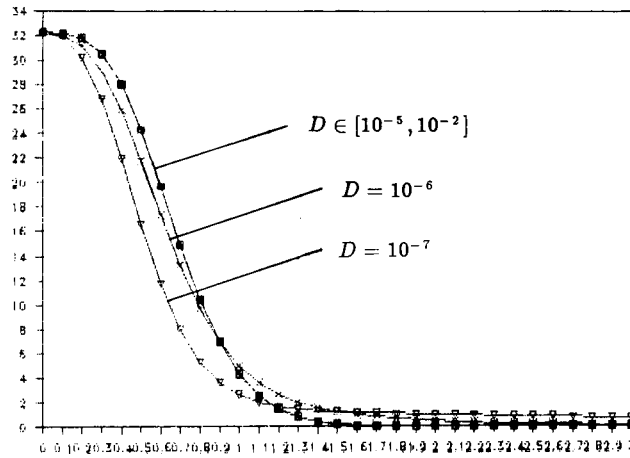


Figura 10. Resultados obtenidos considerando 30 puntos de discretización tanto en la variable z como en la variable t , y un volumen de lavado de 1BV.

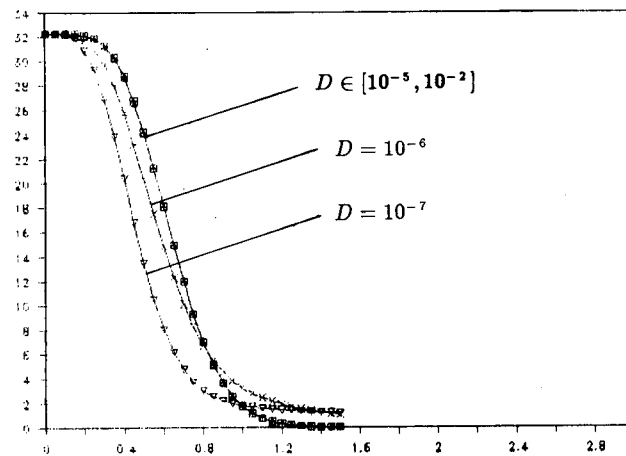


Figura 11. Resultados obtenidos considerando mallas como en Figura 10, pero un volumen de lavado de 1.5BV.

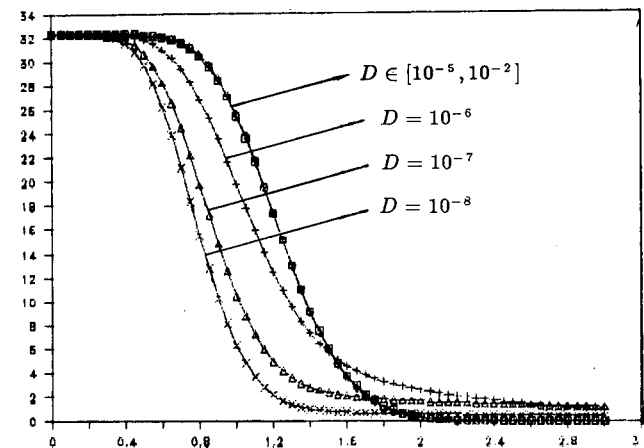


Figura 12. Resultados obtenidos considerando 30 puntos de discretización en la variable z , 60 puntos en la variable t , y un volumen de lavado de 1BV.

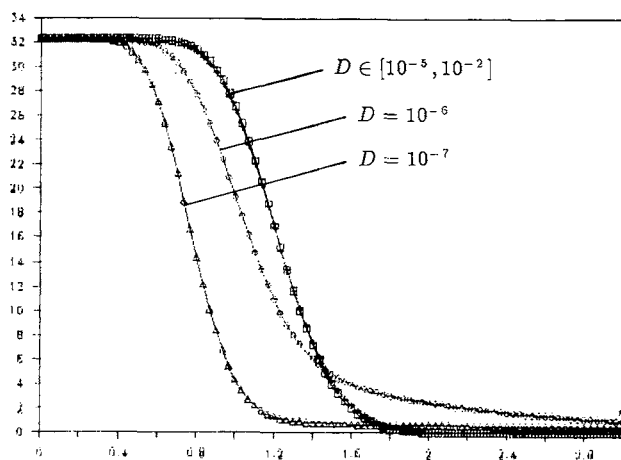


Figura 13. Resultados obtenidos considerando 30 puntos de discretización en la variable z , 90 puntos en la variable t , y un volumen de lavado de 1BV.

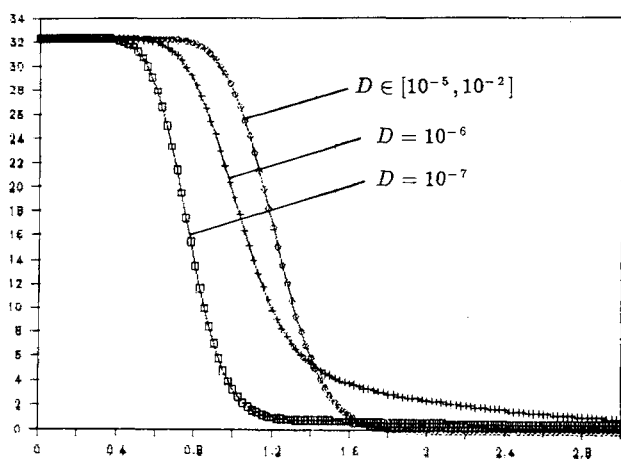


Figura 14. Resultados obtenidos considerando 30 puntos de discretización en la variable z , 120 puntos en la variable t , y un volumen de lavado de 1BV.

concluyó que el rango de validez del modelo son los valores de D comprendidos en el intervalo $[10^{-6}, 10^{-2}]$. Para valores de D fuera de este intervalo los valores que arroja el modelo comienzan a discrepar notoriamente de los valores experimentales. Las curvas correspondientes a los valores $D \leq 10^{-7}$, no tienen mayor relevancia, mientras que las otras curvas proporcionan una satisfactoria simulación del problema, pues los valores numéricos poseen un error de discretización en la variable temporal. El número de puntos de discretización en la variable z no tiene mayor importancia pues la solución no depende del eje axial, dado que los datos y las condiciones en los límites utilizados en estas experiencias numéricas son independientes de esta variable.

REFERENCIAS

1. M.E. Young y R. Muñoz, "Modelo de lavado de una resina macroporosa", *Informe Técnico*, (1988).
2. H.S. Carslaw y J.C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids" Second Edition, *Oxford University Press*, (1959).
3. W. Jost, "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", Third Printing, *Academic Press Inc. Publishers*, N.Y., (1960).
4. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", First Edition, *Oxford University Press*, (1956).
5. R. Courant y D. Hilbert, "Methods of Mathematical Physics", Vol. I, *Inc. Publishers*, N.Y., (1953).