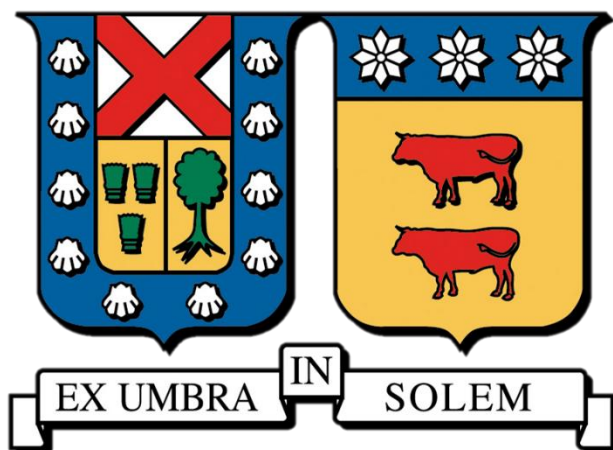


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
VALPARAÍSO - CHILE



“DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE LA DIFUSIVIDAD DE
HIDRÓGENO EN ELASTÓMEROS DE SELLADO”

Realizado por: BELÉN MARINA GODOY MARAMBIO

Memoria para optar al título de: INGENIERA CIVIL AMBIENTAL

Profesor Guía: ALDONZA JAQUES SOLÍS

Correferente: Boris Uribe

Diciembre 2025



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE LA DIFUSIVIDAD DE HIDRÓGENO EN ELASTÓMEROS DE SELLADO

Nombre del candidato(a): BELÉN MARINA GODOY MARAMBIO

Carrera / Grado: INGENIERÍA CIVIL AMBIENTAL

Campus: CASA CENTRAL

Departamento: INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, ALDONZA JAQUES SOLIS, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 22-12-2025 Firma: _____

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 22-12-2025 Firma: _____

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Para todos los que se quedaron, de todo corazón, gracias.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mamá y papá, quienes hicieron posible este camino, brindándome siempre su apoyo incondicional. Gracias por estar en mis momentos más difíciles y por hacer todo lo necesario, incluso a la distancia, para que yo pudiera concentrarme plenamente en mis estudios y en mi crecimiento personal. A mis hermanos, que jamás dudaron de mis capacidades y siempre se preocuparon por mi bienestar. A mis abuelos y tíos, que constantemente me han motivado a aspirar a más. Y, en general, a toda mi familia, que ha celebrado conmigo cada logro y me ha levantado en cada caída.

A mis amigos, Avengers y Ambientalitos, nada en mi experiencia universitaria habría sido igual sin ustedes. Agradezco de corazón que me hayan permitido formar parte de sus vidas. Han estado conmigo en todos mis momentos, levantándome cuando más lo necesitaba, haciéndome reír cuando solo quería llorar y tomándome la mano cuando todo parecía oscuro. Ustedes han sido mi familia durante estos seis años de carrera, y los llevaré a cada uno de ustedes en mi corazón.

A Sebastián, quien ha sido mi pilar fundamental durante todo este tiempo. Gracias por acompañarme siempre, por no dejarme sola en ningún momento, por ser mi paño de lágrimas en mis días más difíciles y por celebrar conmigo mis alegrías más grandes. Gracias por nunca dudar de que lo lograría y por estar para mí incondicionalmente.

A mis profesores, quienes han contribuido a formar mi carácter y han sido la base de mi desarrollo como profesional. Gracias por mostrarme todo lo que podemos aportar como ingenieros para ayudar a la sociedad a resolver sus problemas. Agradezco especialmente a quienes vieron potencial en mí y me dieron la oportunidad de realizar ayudantías, una de las experiencias que más he disfrutado dentro de la universidad.

Finalmente, agradezco a todas las personas con quienes compartí durante mis prácticas profesionales. Gracias por permitirme integrarme a sus equipos y por hacerme sentir parte de ellos. Aprendí de cada uno cómo desenvolverse en el ámbito laboral, y todos ustedes han sido fundamentales en mi crecimiento profesional.

RESUMEN

El presente estudio tiene como objetivo determinar la difusividad del hidrógeno en elastómeros utilizados como sellos en sistemas a presión, mediante ensayos de desorción gravimétrica con saturación previa de hidrógeno. Para ello se emplearon muestras de EPDM, NBR y FKM con diámetros de 10, 15, 20 y 30 mm, las cuales fueron sometidas inicialmente a un secado a 70 °C durante 48 horas, posteriormente a una saturación a 60 bar de hidrógeno y, finalmente, a un proceso de desorción en condiciones ambientales mientras se registraba continuamente la evolución de la masa en una balanza analítica.

Sin embargo, el análisis cuantitativo del coeficiente de difusión se realizó únicamente para las muestras de EPDM, debido a que este material mostró una tendencia congruente con el proceso de desorción. En contraste, las muestras de NBR y FKM presentaron un incremento de masa durante la etapa de desorción, lo que impidió aplicar de manera válida el modelo difusivo.

Los resultados experimentales fueron ajustados al modelo analítico de difusión basado en la solución esférica de la segunda ley de Fick, y se efectuó un análisis de incertidumbre mediante el método del Jacobiano para obtener intervalos de confianza al 95%. Los principales hallazgos indican que la técnica gravimétrica es adecuada para determinar la difusividad del hidrógeno en elastómeros; sin embargo, requiere un control térmico estricto, ya que variaciones de temperatura favorecen la absorción de humedad por parte de las muestras, dificultando la interpretación del comportamiento difusivo. En el caso del EPDM, se observó el comportamiento clásico descrito por Fick, donde el coeficiente de difusión aumenta con el diámetro de la muestra. No obstante, el análisis estadístico reveló que el coeficiente estimado para la muestra de 10 mm no supera las pruebas de residuos, mientras que los correspondientes a 15, 20 y 30 mm sí lo hacen, por lo que solo estos valores resultan estadísticamente significativos. Además, en los tres materiales se identificaron anomalías estructurales en las muestras de 30 mm, tales como hinchamiento, microgrietas y deterioro superficial.

ABSTRACT

This study aims to determine the hydrogen diffusivity of elastomers used as seals in pressure systems, through gravimetric desorption tests with prior hydrogen saturation. EPDM, NBR, and FKM samples with diameters of 10, 15, 20, and 30 mm were used. These samples were initially dried at 70 °C for 48 hours, then saturated with hydrogen at 60 bar, and finally subjected to a desorption process under ambient conditions while the mass change was continuously recorded on an analytical balance.

However, the quantitative analysis of the diffusion coefficient was performed only for the EPDM samples, as this material showed a trend consistent with the desorption process. In contrast, the NBR and FKM samples exhibited a mass increase during the desorption stage, which prevented the valid application of the diffusive model.

The experimental results were fitted to the analytical diffusion model based on the spherical solution of Fick's second law, and an uncertainty analysis was performed using the Jacobian method to obtain 95% confidence intervals. The main findings indicate that the gravimetric technique is suitable for determining hydrogen diffusivity in elastomers; however, it requires strict thermal control, as temperature variations favor moisture absorption by the samples, hindering the interpretation of the diffusive behavior. In the case of EPDM, the classic behavior described by Fick was observed, where the diffusion coefficient increases with the sample diameter. However, the statistical analysis revealed that the estimated coefficient for the 10 mm sample did not pass the residue tests, while those for 15, 20, and 30 mm did, so only these values were statistically significant. Furthermore, structural anomalies such as swelling, microcracks, and surface deterioration were identified in the 30 mm samples of all three materials.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I	11
1.1 Objetivo general	13
1.2 Objetivos específicos.....	13
CAPÍTULO II.....	14
2.1 Marco teórico.....	14
2.2 Antecedentes generales.....	27
2.3 Estado del arte	33
CAPÍTULO III	38
3.1 Diseño experimental	38
3.2 Procedimiento experimental	42
3.3 Procesamiento y validación de datos experimentales.....	43
CAPÍTULO IV	46
4.1 Modelación gráfica de la desorción experimental de hidrógeno	46
4.2 Propagación de incertidumbre	54
4.3 Sorción y desorción experimental	60
4.4 Evaluación visual de las muestras posterior a la sorción de hidrógeno.....	63
CAPÍTULO V.....	66
5.1 Conclusiones.....	66
5.2 Recomendaciones	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Problema a resolver.....	16
Figura 2.2 Esquema de difusión según su mecanismo (Mühlbacher, 2015)..	19
Figura 2.3 Isotermas típicas de la concentración absorbida frente a la presión de vapor ambiental (Rogers, 2011).	19
Figura 2.4 Comportamiento típico de un proceso Fickiano (Kumar, Thapliyal, Sharma, & Verros, 2021).....	20
Figura 2.5 Comportamiento no-Fickiano (Kumar, Thapliyal, Sharma, & Verros, 2021). ...	21
Figura 2.6 Concentraciones medias para difusión en estado no estacionario (Seader, Henley, & Keith Roper, 2011).	22
Figura 2.7 Fragilización de hidrógeno.....	27
Figura 2.8 Sistema energético de hidrógeno con aplicaciones típicas de componentes poliméricos (Balasooriya, Clute, Schritteser, & Pinter, 2021).	28
Figura 2.9 Sellos tipo O-ring de NBR.	29
Figura 2.10 Sellos tipo O-ring posterior a un evento de descompresión explosiva.	29
Figura 2.11 Estructura química de NBR, EPDM y FKM (Jeon, Jung, Chung, Beak, & Nahm, 2022).	30
Figura 2.12 Medición de hidrógeno mediante técnica gravimétrica (Kap Jung, 2024).	31
Figura 2.13 Medición de hidrógeno mediante técnica volumétrica (Kap Jung, 2024).	32
Figura 2.14 Medición de hidrógeno mediante técnica cromatográfica (Kap Jung, 2024). ..	32
Figura 2.15 Contenido de sorción y desorción de hidrógeno versus tiempo de exposición en muestras esféricas de NBR, EPDM y FKM con diámetros de 30 mm (Jung, Kim, Chung, Baek, & Nahm, 2022).	34
Figura 2.16 Comparación del coeficiente de difusión en la sorción y desorción por difusividad versus el diámetro de la muestra para NBR, EPDM y FKM (Jung, Kim, Chung, Baek, & Nahm, 2022).	35
Figura 3.1 Muestra de elastómeros NBR, FKM y EPDM con diámetro de 30 mm.	38
Figura 3.2 Muestras de NBR de 10, 15, 20 y 30 mm de diámetro.	38
Figura 4.1 Contenido de hidrógeno liberado en la desorción versus tiempo de exposición en muestras de EPDM con diámetro de 10 mm.	47

Figura 4.2 Contenido de hidrógeno liberado en la desorción versus tiempo de exposición en muestras de EPDM con diámetro de 15 mm.	47
Figura 4.3 Contenido de hidrógeno liberado en la desorción versus tiempo de exposición en muestras de EPDM con diámetro de 20 mm.	48
Figura 4.4 Contenido de hidrógeno liberado en la desorción versus tiempo de exposición en muestras de EPDM con diámetro de 30 mm.	48
Figura 4.5 Masa versus tiempo de exposición en muestras de NBR con diámetro de 10 mm.	49
Figura 4.6 Masa versus tiempo de exposición en muestras de NBR con diámetro de 15 mm.	50
Figura 4.7 Masa versus tiempo de exposición en muestras de NBR con diámetro de 20 mm.	50
Figura 4.8 Masa versus tiempo de exposición en muestras de NBR con diámetro de 30 mm.	51
Figura 4.9 Masa versus tiempo de exposición en muestras de FKM con diámetro de 10 mm.	52
Figura 4.10 Masa versus tiempo de exposición en muestras de FKM con diámetro de 15 mm.	52
Figura 4.11 Masa versus tiempo de exposición en muestras de FKM con diámetro de 20 mm.	53
Figura 4.12 Masa versus tiempo de exposición en muestras de FKM con diámetro de 30 mm.	53
Figura 4.13 Coeficientes de difusión experimentales en función del diámetro.....	55
Figura 4.14 Análisis de residuos EPDM con diámetro de 10 mm.	58
Figura 4.15 Análisis de residuos EPDM con diámetro de 15 mm.	58
Figura 4.16 Análisis de residuos EPDM con diámetro de 20 mm.	59
Figura 4.17 Análisis de residuos EPDM con diámetro de 30 mm.	59
Figura 4.18 Muestra de NBR de 20 mm posterior a la sorción de hidrógeno.	64
Figura 4.19 Muestra de FKM de 30 mm posterior a la sorción de hidrógeno con grieta superficial.	64

Figura 4.20 Muestra de FKM de 30 mm posterior a la sorción de hidrógeno con desgaste superficial.	65
--	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Parámetros de permeación.....	31
Tabla 2.2 Coeficientes teóricos de sorción (Ds).....	36
Tabla 2.3 Coeficientes teóricos de desorción (Dd).....	36
Tabla 2.4 Cantidad total de hidrógeno absorbida durante la sorción (C^∞).	37
Tabla 2.5 Cantidad total de hidrógeno liberada durante la desorción ($C0$).	37
Tabla 3.1 Cantidad de muestras esféricas utilizadas en los experimentos.	39
Tabla 3.2 Tiempos teóricos de sorción.....	40
Tabla 3.3 Tiempos teóricos de desorción.	40
Tabla 3.4 Sorción teórica.....	41
Tabla 3.5 Desorción teórica.....	42
Tabla 4.1 Resultados Concentración Inicial Efectiva (C^∞) para las muestras de EPDM. ..	46
Tabla 4.2 Resultados experimentales del coeficiente de desorción (Dd).	54
Tabla 4.3 Sorción experimental.....	60
Tabla 4.4 Desorción experimental.....	61
Tabla 4.5 Resultados experimentales de la cantidad total de hidrógeno liberada durante la desorción ($C0$) para el material EPDM.....	62

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

El cambio climático, impulsado principalmente por las emisiones de gases de efecto invernadero, ha generado una necesidad urgente de transformar el sistema de producción global. El cambio climático se refiere a las alteraciones prolongadas en los patrones climáticos a nivel mundial. De manera natural, la atmósfera terrestre posee gases de efecto invernadero que regulan la temperatura, manteniéndola en un equilibrio adecuado para la vida. Sin embargo, las actividades humanas, como la combustión de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas) y la deforestación, han provocado una acumulación excesiva de estos gases, superando la capacidad de la atmósfera para regularlos de forma natural. Entre las principales consecuencias del cambio climático destacan el aumento de la temperatura global, la intensificación de sequías, la escasez hídrica, el incremento del nivel de mar y la mayor frecuencia de eventos climáticos extremos (MMA, 2025)

En Chile, la distribución absoluta de las emisiones de gases de efecto invernadero, muestran que el sector Energía es el principal emisor, seguido por el sector Uso de la Tierra, Cambio de Uso de la Tierra y Silvicultura (UTCUTS), el sector Agricultura, el sector Residuos, y finalmente el sector de Procesos Industriales y Uso de Productos (IPPU). El sector Uso de la Tierra, Cambio de Uso de la Tierra y Silvicultura (UTCUTS) es el único que absorbe gases de efecto invernadero en el país, este se ha mantenido como sumidero entre los años 1990 y 2018, debido principalmente al incremento de la biomasa en bosques nativos y en plantaciones forestales. El sector Energía es el principal emisor debido a la quema de carbón mineral y diésel para la generación eléctrica, además del consumo de combustibles líquidos en el transporte terrestre. En 2022, el sector Energía fue responsable del 76% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero, evidenciando un incremento del 154% en comparación con 1990, lo que refuerza la urgencia de avanzar hacia una matriz energética más sustentable (SNiChile, MMA, 2025).

En este contexto, el hidrógeno se posiciona como una alternativa estratégica para la descarbonización y como una oportunidad para la transición energética. El hidrógeno es el

primer elemento de la tabla periódica y el elemento químico más ligero que existe. En condiciones normales se encuentra en estado gaseoso, constituyendo a una gran parte de la materia del universo, aunque no se encuentra libre sino combinado con otros elementos como oxígeno o carbón. Para obtenerlo, se utiliza principalmente el proceso de reformado o el proceso de electrólisis (Santo, 2016).

La combustión del hidrógeno no genera emisiones contaminantes ni gases de efecto invernadero, produciendo únicamente vapor de agua. Además, no es tóxico, no es corrosivo y ofrece una alta eficiencia energética, con un poder calorífico tres veces superior al de los combustibles fósiles por unidad de masa. No obstante, su uso también implica diversas desventajas. Su almacenamiento es complejo debido a su baja densidad y alta energía específica, lo que exige mayores volúmenes y equipos especializados. En términos de seguridad, el hidrógeno es inflamable, volátil y difícil de detectar, lo que requiere precauciones especiales en su manejo y materiales de contención (S.L.U, 2024).

Por otra parte, el transporte de hidrógeno a través de tuberías presenta desafíos técnicos importantes. Entre ellos, destaca la alta permeabilidad del hidrógeno, cuya pequeña molécula puede filtrarse fácilmente a través de uniones y válvulas, aumentando el riesgo de fugas que representan tanto pérdidas energéticas como riesgos de seguridad. Una solución estructural consiste en emplear sistemas de tuberías compuestos, fabricados con combinaciones de polímeros, fibras y resinas. En este contexto, la selección y el desempeño de los elastómeros resulta crítico, ya que estos materiales se utilizan en los sellos encargados de garantizar la estanqueidad y la seguridad en los puntos de conexión a alta presión. Los elastómeros adecuados ofrecen mayor resistencia a las fugas, menores tasas de permeabilidad y mayor flexibilidad durante la instalación (Quaterman, 2024).

En este marco, la presente investigación busca aportar al conocimiento enfocándose en las posibles soluciones para el transporte seguro y eficiente de hidrógeno. Asociado a Proyecto Fondecyt 1231392, se presentan los siguientes objetivos:

1.1 Objetivo general

Determinar la difusividad del hidrógeno en elastómeros empleados como sellos en sistemas a presión, mediante ensayos de desorción gravimétrica con saturación previa de hidrógeno, analizando la variación temporal de la masa de las muestras a través de un enfoque fenomenológico, con el propósito de evaluar el desempeño de los materiales frente a condiciones de operación.

1.2 Objetivos específicos

- Desarrollar y estandarizar un procedimiento gravimétrico basado en la desorción ambiental de hidrógeno, con registro continuo de masa.
- Incorporar el análisis de propagación de incertidumbres en la estimación de los parámetros de difusividad, con el fin de aumentar la confiabilidad de los resultados obtenidos.
- Determinar la difusividad ajustando las curvas experimentales de desorción a modelos de difusión en geometrías esféricas simplificadas.
- Analizar la influencia tanto del material como del tamaño de las muestras en los valores de difusividad determinados experimentalmente.
- Identificar posibles desviaciones respecto al comportamiento predicho por la difusión clásica y reconocer indicios de anomalías o daños en la estructura de los materiales evaluados.

CAPÍTULO II

2. ANTECEDENTES

2.1 Marco teórico

2.1.1 Leyes de Fick

La difusión es el proceso mediante el cual las partículas se distribuyen debido al movimiento aleatorio de las moléculas, resultando en un flujo de materia desde regiones de mayor concentración hacia regiones de menor concentración (Cranck, 1975).

La primera formulación matemática de este fenómeno corresponde a la Primera Ley de Fick, la cual se basa en la hipótesis de que la velocidad de transferencia de la sustancia que se difunde a través de la unidad de área de una sección es proporcional al gradiente de concentración medido normal a la sección. Esta ley es válida para condiciones de estado estacionario, es decir, cuando la concentración no varía en el tiempo. Matemáticamente se representa como:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

Donde J es la velocidad de transferencia por unidad de área, D el coeficiente de difusión, C la concentración de la sustancia que se difunde y x la coordenada espacial medida normal a la sección.

La Segunda Ley de Fick, surge de la combinación de la Primera Ley con el principio de conservación de la materia para un volumen de control y constituye a la ecuación diferencial fundamental de la difusión. Esta ley describe cómo varía la concentración de una especie en el tiempo a medida que se redistribuye en un medio debido al movimiento molecular aleatorio. En su forma unidimensional, es decir, si existe un gradiente de concentración solo a lo largo del eje x se expresa como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

En su fórmula general, la Segunda Ley permite aplicar su aplicación a geometrías tridimensionales. Esta ecuación representa un proceso no estacionario en el cual la concentración depende simultáneamente de la posición y del tiempo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (2.3)$$

Donde t es el tiempo y $\nabla^2 C$ el laplaciano de la concentración.

La ecuación anterior puede presentarse en diferentes formas, ya sea mediante transformaciones de coordenadas o al analizar volúmenes con distintas configuraciones geométricas. En el presente caso de estudio, correspondiente a una esfera, se expande el operador laplaciano en coordenadas esféricas, adoptando la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial C}{\partial \theta} + \frac{D}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right\} \quad (2.4)$$

Donde r es la coordenada radial, θ el ángulo polar y ϕ el ángulo azimutal.

En el caso de esferas simétricas, se puede asumir que la difusión ocurre únicamente en la coordenada radial. Bajo esta consideración, y suponiendo un coeficiente de difusión constante, la Segunda Ley de Fick en coordenadas esféricas se simplifica a la siguiente forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.5)$$

Con el objetivo de simplificar la ecuación diferencial parcial y poder resolverla mediante el método de separación de variables, se aplica el siguiente cambio de variable:

$$u = C \cdot r \quad (2.6)$$

De este modo, la ecuación de difusión se representa como:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (2.7)$$

Para su resolución, el problema se comprende como la Figura 2.1 y posteriormente se establecen las siguientes condiciones de borde:

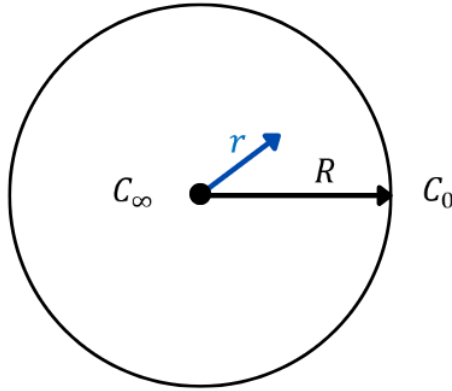


Figura 2.1 Problema a resolver.

- Condición inicial. Al inicio del proceso, la concentración es uniforme en toda la esfera.

$$u(r, 0) = r \cdot C_\infty \quad 0 < r \leq R \quad t = 0 \quad (2.8)$$

- Condición de simetría. Debido a la simetría de la esfera, el gradiente radial de concentración en el centro es nula.

$$u(0, t) = 0 \quad r = 0 \quad t > 0 \quad (2.9)$$

- Condición en la superficie. Para todo tiempo, en la superficie de la esfera la concentración es nula.

$$u(R, t) = 0 \quad r = R \quad t > 0 \quad (2.10)$$

Aplicando el método de separación de variables y el principio de superposición se obtiene la solución general para la distribución de concentración de una especie difusora dentro de una esfera:

$$C(r, t) = -C_0 \left\{ \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-D \left(\frac{n^2 \pi^2}{R^2} \right) t} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{R} r \right) \right\} \quad (2.11)$$

Donde C_0 es la concentración inicial uniforme en la esfera, R el radio de la esfera y n el número entero positivo que representa los términos de la serie.

En su forma adimensional, la concentración se normaliza respecto a la concentración inicial, lo que permite analizar la evolución de la concentración sin depender de la magnitud de C_0 . De esta forma, la ecuación se puede escribir como:

$$\frac{C(r, t)}{C_0} = -\frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-D\left(\frac{n^2\pi^2}{R^2}\right)t} \text{sen}\left(\frac{n\pi}{R} r\right) \quad (2.12)$$

A partir de esta distribución, se puede calcular la masa total de sustancia dentro del sólido mediante la integración sobre el volumen esférico. El resultado se expresa como la fracción de masa remanente dentro del sólido:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) e^{-D\left(\frac{n^2\pi^2}{R^2}\right)t} \quad (2.13)$$

Donde M_t es la masa de la sustancia retenida en la esfera y M_∞ la masa total que se liberará en equilibrio.

La ecuación anterior representa la fracción de masa que aún queda en el sólido, por lo que la desorción de la sustancia (masa que sale) se obtiene como el complemento:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) e^{-D\left(\frac{n^2\pi^2}{R^2}\right)t} \quad (2.14)$$

2.1.2 Dependencia de la temperatura en la difusividad

La difusión en sólidos responde a un proceso activado térmicamente, en el cual los átomos deben superar una energía de activación para poder desplazarse en la red cristalina. Este fenómeno se describe matemáticamente mediante la ecuación de Arrhenius para la difusión, la cual se muestra a continuación (Shewmon, 1963):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.15)$$

Donde D_0 es el factor pre-exponencial, E_a la energía de activación, R la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta.

El factor pre-exponencial representa la difusividad teórica en ausencia de barreras energéticas, e incluye parámetros como la frecuencia de salto atómico y la distancia

característica de salto, mientras que la exponencial expresa la fracción de átomos con suficiente energía térmica para realizar la transición.

La dependencia exponencial de la difusión con la temperatura se traduce en que a bajas temperaturas la difusión es prácticamente nula, pero a medida que la temperatura aumenta, la probabilidad de saltos atómicos crece drásticamente, incrementando la difusividad.

2.1.3 Tipos de difusión

El movimiento de átomos dentro de los sólidos está limitado por la red cristalina, que corresponde a la disposición ordenada y periódica de los átomos que conforman el material. Debido a esta estructura, los mecanismos de difusión se entienden como desplazamientos atómicos, cuyo comportamiento depende tanto de la organización de la red como del tamaño y la naturaleza química del átomo que difunde. A partir de estas características se han definido distintos mecanismos de difusión en sólidos, los cuales se ilustran en la Figura 2.2 (Mühlbacher, 2015).

- **Mecanismo de vacancia:** Los átomos se desplazan intercambiándose con vacancias (huecos o sitios vacíos) presentes en la red. Este mecanismo es predominante en metales y aleaciones, especialmente en condiciones cercanas a la temperatura de fusión, donde la concentración de vacancias aumenta.
- **Mecanismo intersticial:** Los átomos de soluto pequeños (como Oxígeno, Nitrógeno, Carbono e Hidrógeno), ocupan posiciones intersticiales en la red, por lo cual pueden difundirse saltando a través de sitios intersticiales vecinos. Durante este movimiento, los átomos de la matriz se desplazan ligeramente para permitir el paso, regresando luego a su posición original, lo que evita anomalías en la estructura. Gracias a esta facilidad de movimiento, la difusión por el mecanismo intersticial suele ser mucho más rápida y presenta coeficientes de difusión más altos en comparación con otros mecanismos.
- **Mecanismo colectivo:** Varios átomos se desplazan de manera simultánea, ya sea por intercambio directo entre vecinos o mediante rotaciones de átomos (mecanismo de anillo). Este proceso genera fuertes alteraciones en la red, por lo que resulta energéticamente desfavorable en la mayoría de los sólidos cristalinos, siendo más común en materiales amorfos.

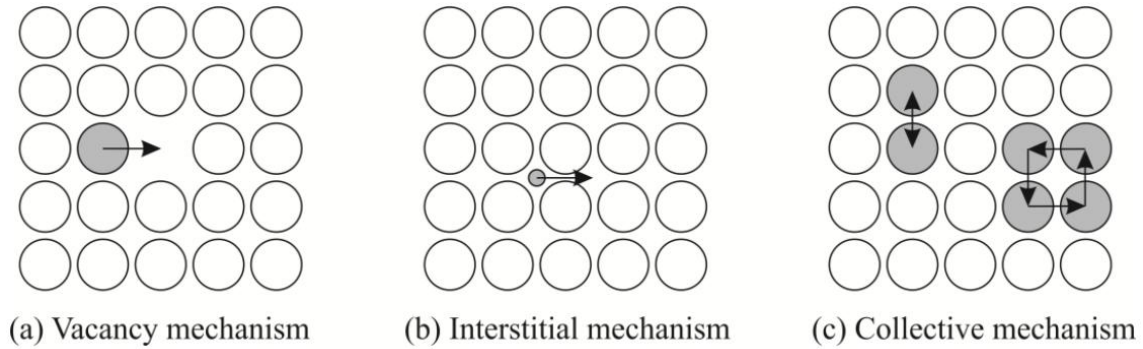


Figura 2.2 Esquema de difusión según su mecanismo (Mühlbacher, 2015)..

En los sólidos cristalinos, la difusión puede explicarse mediante los mecanismos y regímenes cinéticos descritos anteriormente. No obstante, cuando el sólido es un polímero amorfo o semicristalino, el transporte molecular presenta particularidades que no pueden abordarse únicamente desde estos mecanismos clásicos. En dichos materiales, la migración de moléculas pequeñas, como gases y vapores, ocurre a través del proceso de solución y difusión, pues primero el gas se disuelve en la matriz polimérica y luego difunde a través de ella antes de emerger en la superficie opuesta. Por ende, la permeabilidad de un gas en un material polimérico depende de su difusividad, asociada al movimiento molecular dentro de la red polimérica, y su solubilidad, que determina la cantidad de gas incorporado en la fase sólida (Rogers, 2011). La Figura 2.3 muestra isothermas de concentración absorbida frente a presión de vapor ambiental, útiles para esquematizar estos fenómenos y visualizar la relación entre ambas propiedades.

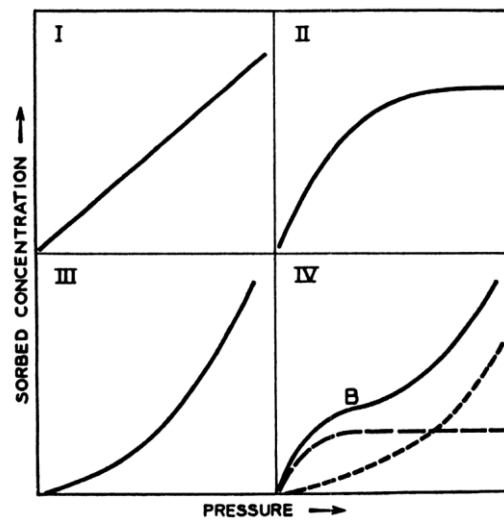


Figura 2.3 Isothermas típicas de la concentración absorbida frente a la presión de vapor ambiental (Rogers, 2011).

- Región I: comportamiento típico modelado por la Ley de Henry.
- Región II: ecuación de Langmuir.
- Región III: ecuación de Flory-Huggins.
- Región IV: ecuación BET.

Este comportamiento evidencia que la permeabilidad no es una propiedad estrictamente lineal con la presión y depende tanto de los mecanismos difusivos internos como de las interacciones termodinámicas de sorción que gobiernan el ingreso del gas en la matriz polimérica.

En los polímeros amorfos en estado vítreo, las cadenas presentan una disposición desordenada y poseen movilidad muy restringida. Cuando la penetración de moléculas pequeñas ocurre sin alterar significativamente esta estructura y el flujo está controlado únicamente por el gradiente de concentración, el proceso se denomina difusión Fickiana. En este régimen, el transporte es predecible y la cinética sigue la Ley de Fick, como se puede apreciar en la Figura 2.4. El ingreso es rápido al inicio debido a la diferencia de concentración, pero la velocidad disminuye a medida que el sistema se aproxima al equilibrio. Este comportamiento aparece cuando la relajación del polímero es mucho más lenta que el movimiento del penetrante, de modo que el avance de las moléculas no requiere cambios estructurales apreciables en la matriz.

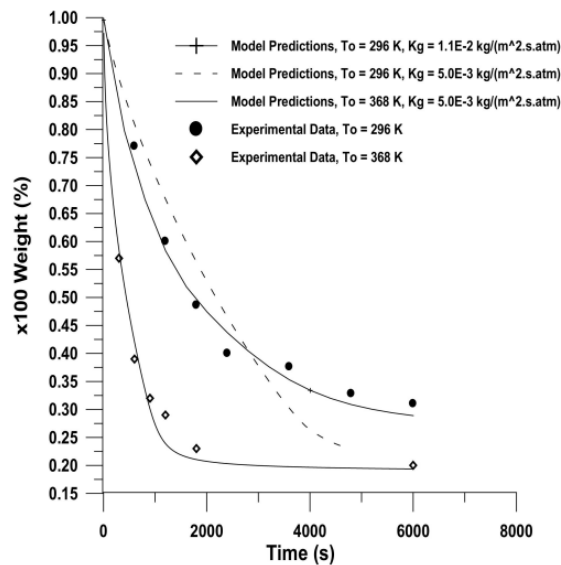


Figura 2.4 Comportamiento típico de un proceso Fickiano (Kumar, Thapliyal, Sharma, & Verros, 2021)

En contraste, muchos polímeros vítreos muestran condiciones en las que la difusión se ve influenciada por la relajación propia del material. En estos casos, el ingreso del penetrante exige que el polímero se acomode localmente (por expansión, reordenamiento o generación de volumen libre adicional) para permitir el avance de las moléculas. Este acoplamiento entre movilidad del penetrante y relajación del polímero origina difusión no-Fickiana, en la cual la cinética ya no sigue estrictamente la Ley de Fick, como se puede observar en la Figura 2.5. Esto puede producir comportamientos anómalos, como absorciones más rápidas o más lentas que las previstas, curvas con cambios abruptos en la pendiente e incluso la formación de un frente de sorción que se desplaza dentro del material. Este tipo de respuesta aparece cuando las escalas de tiempo de la movilidad molecular y de la relajación del polímero son comparables.

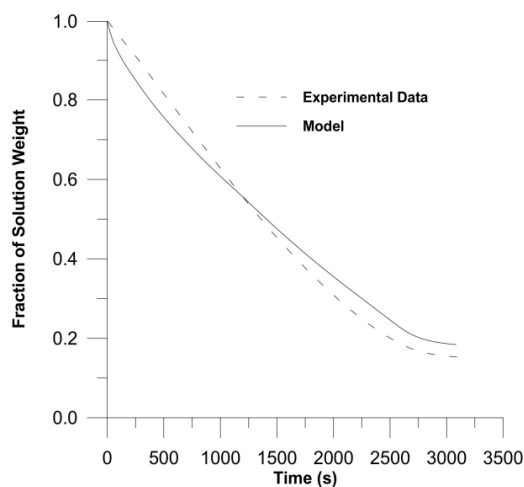


Figura 2.5 Comportamiento no-Fickiano (Kumar, Thapliyal, Sharma, & Verros, 2021).

2.1.4 Solución de difusión en distintas geometrías

Como se evidencia con anterioridad, las soluciones analíticas de la segunda ley de Fick conducen a expresiones matemáticas en forma de series infinitas que permiten describir la evolución de la difusión en el tiempo. Sin embargo, la aplicación directa de estas expresiones resulta poco práctica debido a la complejidad de los cálculos que requieren. Con el fin de simplificar su uso, dichas soluciones han sido evaluadas numéricamente y representadas en forma de gráficos universales que relacionan el número de Fourier con la concentración promedio adimensional. De esta manera, el gráfico constituye una herramienta práctica que

permite aplicar la teoría de la difusión sin necesidad de resolver de manera explícita las series matemáticas, manteniendo la rigurosidad del modelo teórico.

El gráfico presentado en la Figura 2.6 muestra la evolución de la concentración media en función del número de Fourier para tres geometrías diferentes: placa plana, cilindro y esfera. Las curvas muestran que, para un mismo número de Fourier, la geometría del sólido influye en la velocidad con que progresa la difusión. Por ejemplo, en una esfera la concentración promedio desciende más rápidamente que en un cilindro o en una placa plana, debido a la mayor superficie de contacto respecto al volumen.

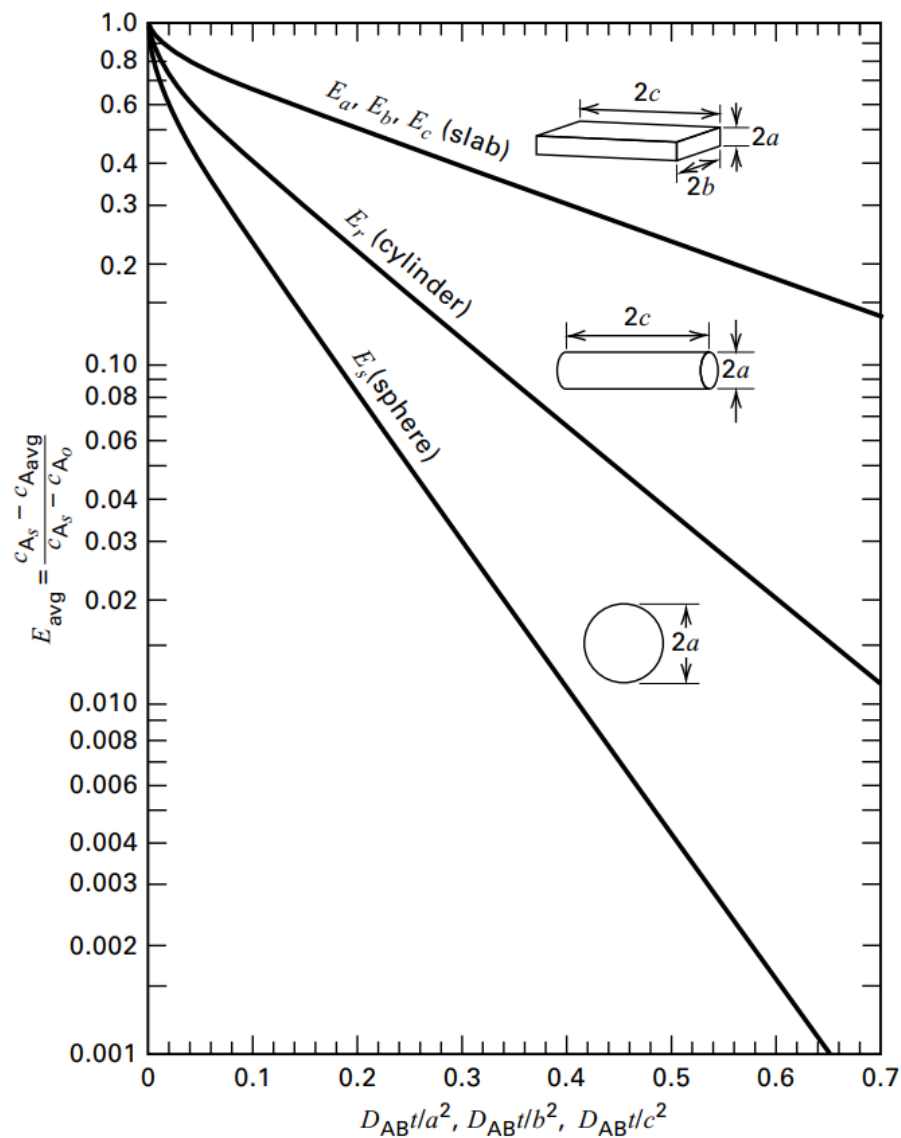


Figura 2.6 Concentraciones medias para difusión en estado no estacionario (Seader, Henley, & Keith Roper, 2011).

La concentración media adimensional es un término adimensional que representa cuánta sustancia queda en promedio dentro del sólido en comparación con el estado inicial y el equilibrio final. Al estar normalizada respecto a las condiciones iniciales y finales, esta variable elimina la dependencia de los valores absolutos de concentración, permitiendo obtener una descripción generalizada del fenómeno difusivo. Este parámetro adimensional se describe mediante la siguiente ecuación:

$$E_{avg} = \frac{C_{A_s} - C_{A_{avg}}}{C_{A_s} - C_0} \quad (2.16)$$

Donde E_{avg} es concentración media adimensional, C_{A_s} la concentración de equilibrio en la superficie del sólido, $C_{A_{avg}}$ la concentración promedio en el volumen del sólido en un tiempo determinado y C_0 la concentración inicial uniforme en la esfera

Por otro lado, el número de Fourier representa la relación entre el tiempo real del proceso y el tiempo característico de difusión a través del material, proporcionando una medida del avance de la difusión. En otras palabras, compara cuánto tiempo ha transcurrido con respecto al tiempo que le tomaría a la difusión recorrer el sólido. A continuación, se muestra su formulación:

$$F_o = D \cdot \frac{t}{a^2} \quad (2.17)$$

Donde F_o es el número de Fourier, D el coeficiente de determinación, t el tiempo y a la dimensión característica del sólido.

Es importante destacar que el uso de este gráfico no introduce un mayor porcentaje de error respecto a la solución matemática, ya que las curvas se obtienen directamente a partir de la evaluación de las mismas soluciones analíticas. La diferencia radica en la precisión de la lectura gráfica, la cual puede implicar un margen de error, pero sin alterar la validez teórica del método.

2.1.5 Validación de datos experimentales

Para la estimación de la incertidumbre asociada a los parámetros ajustados, se utiliza el método del jacobiano, el cual corresponde a una técnica de regresión no lineal. Este método se basa en una aproximación lineal del modelo ajustado alrededor del conjunto de parámetros óptimos, lo que permite determinar cómo la incertidumbre experimental o el error de medición en los datos se propagan hacia los parámetros estimados.

Cuando se dispone de un conjunto de datos experimentales (t_i, y_i) , el modelo teórico que los describe se expresa como:

$$y_i = f(t_i; p) + \epsilon_i, \quad (2.18)$$

Donde y_i es el valor experimental observado, $f(t_i; p)$ es el valor predicho por el modelo, p es el vector de los parámetros a estimar y ϵ_i representa el error experimental.

Los parámetros óptimos $\hat{p}$ se determinan minimizando la suma de cuadrados de los residuos expresada como:

$$S_{residuos} = \sum_{i=1}^N [y_i - f(t_i; p)]^2 \quad (2.19)$$

Donde S es la suma de cuadrados de los residuos y N es el número total de datos experimentales.

Una vez encontrado el mejor ajuste, se asume que el modelo puede aproximarse localmente por una expansión lineal en torno a los parámetros ajustados. Esta linealización se expresa mediante la matriz jacobiana, la cual contiene las derivadas parciales de la función respecto a cada parámetro, evaluadas en el punto $\hat{p}$ (Bevington & Keith, 2013):

$$J_{ij} = \left. \frac{\partial f(t_i; p)}{\partial p_j} \right|_{p=\hat{p}} \quad (2.20)$$

Donde J_{ij} es la matriz jacobiana evaluada en los parámetros ajustados.

Esta matriz representa el grado de sensibilidad del modelo en el punto t_i ante una variación en el parámetro p_j . En términos prácticos, una derivada elevada indica que el modelo es

altamente sensible a cambios en dicho parámetro. A partir de esta matriz, la incertidumbre de los parámetros se obtiene mediante la matriz de covarianza, dada por:

$$Cov(\hat{p}) = \sigma^2(J^T J)^{-1} \quad (2.21)$$

Donde $Cov(\hat{p})$ es la matriz de covarianza de los parámetros estimados y σ es la varianza residual normalizada por los grados de libertad.

La matriz de covarianza permite obtener información de la precisión individual de cada parámetro (a partir de los elementos diagonales) y las correlaciones entre parámetros (a partir de los términos fuera de la diagonal). La incertidumbre o error estándar de cada parámetro se calculan como la raíz cuadrada de los elementos de la diagonal principal de la matriz de covarianza:

$$SE(p_j) = \sqrt{[Cov(\hat{p})]_{jj}} \quad (2.22)$$

Donde $SE(p_j)$ es la incertidumbre asociada al parámetro p_j .

Asumiendo una distribución normal del error, los intervalos de confianza para los parámetros estimados pueden determinarse mediante la distribución t de Student, de acuerdo con:

$$p_j = \hat{p}_j \pm t_{(1-\frac{\alpha}{2})} \cdot SE(p_j) \quad (2.23)$$

Donde $\hat{p}_j$ es el valor estimado del parámetro y $t_{(1-\frac{\alpha}{2})}$ es el valor de la distribución t para un nivel de confianza $1 - \alpha$.

Para evaluar la calidad del ajuste del modelo se emplea el coeficiente de determinación, el cual expresa el porcentaje de la variabilidad total que es explicada por el modelo frente a la variación total (Gutiérrez & Salazar, 2014):

$$R^2 = 1 - \frac{S_{residuos}}{S_{total}} \quad (2.24)$$

Donde R^2 es el coeficiente de determinación y S_{total} es la suma total de cuadrados respecto al promedio de los datos experimentales.

En términos generales, su valor se encuentra en el rango $0 \leq R^2 \leq 100$, siendo más deseables los valores mayores, ya que indican un mejor ajuste entre los valores experimentales y los valores estimados por el modelo. Un valor bajo para este coeficiente, puede deberse a varias razones: los factores estudiados, por sí solos, no tienen la suficiente influencia para explicar las variaciones observadas en la variable de respuesta; los niveles de los factores estudiados son demasiados estrechos, por lo que el efecto sobre la variable de respuesta al cambiar de un nivel a otro es demasiado pequeño; otros factores no estudiados en el experimento no se mantuvieron suficientemente fijo, por lo que al tener variaciones durante el experimento causaron variación experimental; los errores experimentales y los errores de medición fueron altos.

Sin embargo, el coeficiente de determinación presenta limitaciones importantes que impiden utilizarlo como único criterio de evaluación, puesto que este se incrementa de manera artificial con cada término que se agrega al modelo, aunque sea un término no contribuyente a la respuesta. Es por esto, que es necesario complementar el uso del coeficiente de determinación con el análisis de residuos detallado a continuación (Pulido, 2008):

$$e_{ij} = Y_{ij} - \widehat{Y}_{ij} \quad (2.25)$$

Donde e_{ij} son los residuos, Y_{ij} el valor experimental y $\widehat{Y}_{ij}$ el valor predicho por el modelo.

- Los e_{ij} siguen una distribución normal con media cero.
- Los e_{ij} son independientes entre sí.
- Los e_{ij} tienen varianza constante.

Este análisis permite detectar si existen patrones sistemáticos que indiquen falta de linealidad, cambios en la varianza de los errores, autocorrelación o puntos con una influencia desproporcionada sobre el ajuste. Así, cuando los residuos se distribuyen de manera aproximadamente aleatoria, presentan varianza constante y siguen una distribución normal centrada en cero, el modelo puede considerarse adecuado y el coeficiente de determinación adquiere un significado interpretativo válido. En caso contrario, dicho coeficiente puede resultar engañoso y no reflejar la calidad real del ajuste.

2.2 Antecedentes generales

2.2.1 Problemática actual para el almacenamiento y transporte de hidrógeno

El almacenamiento y transporte de hidrógeno representan uno de los mayores desafíos para su implementación como vector energético. Debido a su baja densidad energética, el hidrógeno requiere ser comprimido a altas presiones o licuado a temperaturas criogénicas para alcanzar una densidad energética comparable a la de los combustibles convencionales. Estos procesos implican la necesidad de materiales especializados capaces de soportar condiciones extremas de presión y temperatura sin comprometer su integridad estructural ni su estanqueidad (Balasooriya, Clute, Schritteser, & Pinter, 2021).

Debido a esto, surge otra limitación importante, la cual está asociada a la permeabilidad del hidrógeno. Por ser la molécula más pequeña conocida, el hidrógeno tiende a difundirse a través de los materiales generando pérdidas, disminución de la eficiencia y fallas estructurales.

En metales, esta difusión puede provocar fragilización por hidrógeno, fenómeno caracterizado por la pérdida progresiva de propiedades mecánicas como la ductilidad, la resistencia a la tracción y la capacidad de deformación. Este debilitamiento estructural se asocia a distintos mecanismos, entre los que se incluyen la acumulación de hidrógeno en defectos de la microestructura, la formación de burbujas internas de gas, la reducción de la cohesión entre enlaces y la facilitación de la propagación de grietas bajo esfuerzos externos (Campari, Ustolin, Alvaro, & Paltrinieri, 2023). En la Figura 2.7 se visualiza cómo se produce este fenómeno.

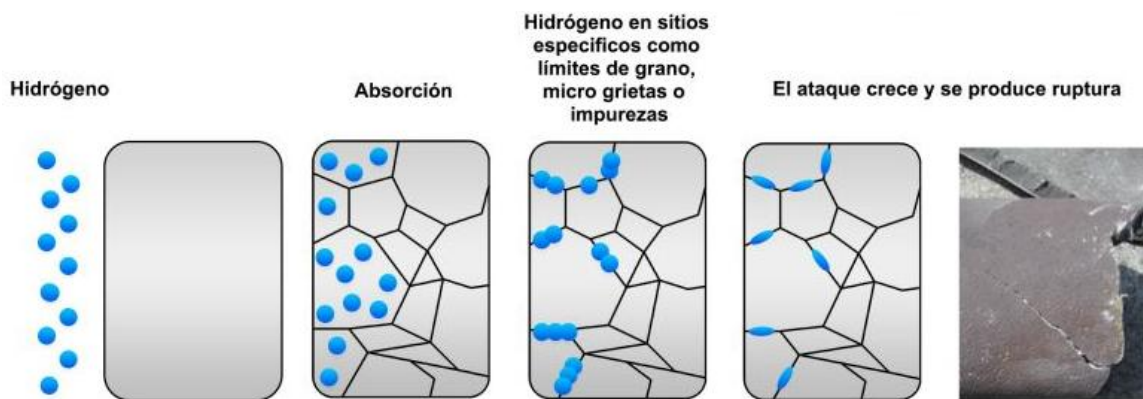


Figura 2.7 Fragilización de hidrógeno.

Una de las principales ventajas de los polímeros frente a los materiales metálicos es su resistencia al agrietamiento por hidrógeno. Mientras los metales pueden sufrir fragilización por la difusión del gas, los polímeros carecen de esta susceptibilidad, manteniendo su integridad incluso bajo altas presiones. Gracias a su flexibilidad, capacidad de recuperación elástica y buena adherencia superficial, los polímeros se emplean ampliamente como elementos de sellado en juntas, válvulas y conexiones, donde garantizan la estanqueidad del sistema (Balasooriya, Clute, Schritteser, & Pinter, 2021).

En la Figura 2.8 se presenta un esquema general del ciclo de hidrógeno, abarcando desde su producción hasta su utilización, ilustrando los puntos en los que intervienen materiales poliméricos. Esta imagen permite visualizar cómo los polímeros participan en diversas etapas del proceso (incluyendo almacenamiento y transporte), desempeñando funciones críticas como recubrimientos internos, mangueras flexibles y sellos tipo O-ring.

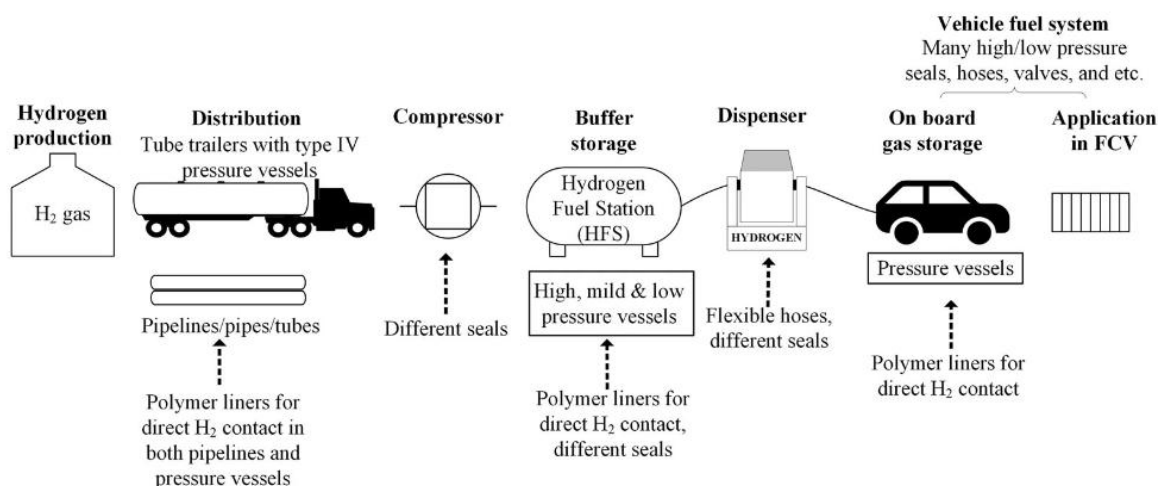


Figura 2.8 Sistema energético de hidrógeno con aplicaciones típicas de componentes poliméricos (Balasooriya, Clute, Schritteser, & Pinter, 2021).

Sin embargo, a pesar de las ventajas anteriormente mencionadas, los polímeros pueden sufrir daños por un fenómeno denominado descompresión explosiva. Este efecto ocurre cuando los componentes poliméricos expuestos a hidrógeno a alta presión son despresurizados de forma repentina. Durante la operación normal, el gas se disuelve y difunde dentro del polímero, al liberarse bruscamente la presión, el gas atrapado tiene que expandirse y escapar violentamente, generando tensiones internas que provocan burbujeo, microfisuración e incluso rupturas del elastómero (Carmody, 2015).

La Figura 2.9 muestra un sello O-ring en buen estado, mientras que la Figura 2.10 ilustra el deterioro visible posterior a un evento de descompresión explosiva, evidenciando la pérdida de integridad del material y su capacidad de sellado.



Figura 2.9 Sellos tipo O-ring de NBR.



Figura 2.10 Sellos tipo O-ring posterior a un evento de descompresión explosiva.

Los avances en materiales poliméricos han permitido que los O-ring y otros sellos flexibles sean componentes confiables en la infraestructura del hidrógeno, posicionándolos como soluciones efectivas frente a los problemas de fugas, fragilización y degradación que limitan el uso de materiales convencionales. No obstante, la revisión enfatiza que el diseño de estos elementos debe considerar rigurosamente las condiciones de presión, temperatura y ciclos de operación, además de someterse a pruebas específicas para garantizar su compatibilidad con el hidrógeno y su estabilidad a largo plazo.

Por último, es necesario mencionar que, el riesgo de seguridad constituye otro aspecto crítico. El hidrógeno es altamente inflamable y tiene un amplio rango de inflamabilidad (del 4 % al

75 % en aire), lo que exige estrictos controles de ventilación, detección de fugas y diseño de sistemas de seguridad pasiva y activa. Además, su combustión es casi invisible y libera poca radiación térmica, dificultando la detección de incendios. Por estas razones, los sistemas de almacenamiento y transporte deben incorporar sensores de hidrógenos, válvulas de alivio y materiales resistentes al fuego, incrementando los costos y la complejidad operativa (Balasooriya, Clute, Schritteser, & Pinter, 2021).

2.2.2 Materiales utilizados como elementos de sellado

Entre los materiales más utilizados destacan el EPDM (Etileno Propileno Dieno Monómero), el FKM (fluoroelastómero) y el NBR (caucho nitrilo-butadieno). En la Figura 2.11 se aprecia la estructura química de estos polímeros.

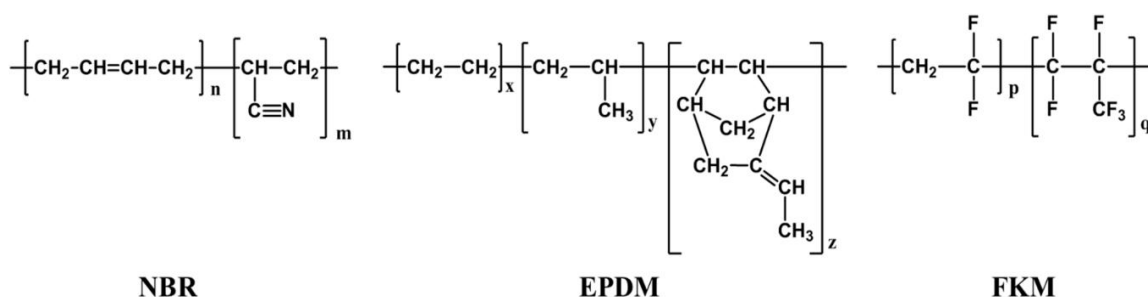


Figura 2.11 Estructura química de NBR, EPDM y FKM (Jeon, Jung, Chung, Beak, & Nahm, 2022).

El NBR es un caucho polar con una densidad intermedia. Exhibe valores intermedios de permeabilidad y difusividad, pero una elevada solubilidad del hidrógeno, lo que conlleva a una mayor absorción del gas y a expansiones volumétricas posteriores a la descompresión.

El EPDM es un caucho no polar de baja densidad que destaca por su buena estabilidad estructural. Presenta los coeficientes de permeabilidad y difusividad más elevados, permitiendo una rápida penetración del gas. Sus principales limitaciones son la susceptibilidad al calor y a la compresión, aunque el uso de rellenos mejora su durabilidad.

El FKM es un caucho polar de alta densidad caracterizado por su excelente resistencia química y térmica. Es el material con menor permeabilidad, difusividad y solubilidad frente al hidrógeno, lo que significa que permite la menor penetración del gas.

A continuación, en la Tabla 2.1 se muestran los parámetros de solubilidad de estos materiales.

Tabla 2.1 Parámetros de permeación.

Material	Coefficiente de permeabilidad $\frac{n}{m \cdot s \cdot MPa}$	Coefficiente de difusividad $\frac{m^2}{s}$	Coefficiente de solubilidad $\frac{n}{m^3 \cdot MPa}$
NBR	$3.80 \cdot 10^{-9}$	$0.90 \cdot 10^{-10}$	42.80
EPDM	$17.00 \cdot 10^{-9}$	$5.20 \cdot 10^{-10}$	33.40
FKM	$2.10 \cdot 10^{-9}$	$0.80 \cdot 10^{-10}$	26.40

2.2.3 Metodologías de medición de hidrógeno

Experimentalmente se han desarrollado distintas metodologías para cuantificar la absorción, solubilidad y difusión de hidrógeno en materiales poliméricos. Entre ellas, destacan la técnica gravimétrica, la técnica volumétrica y la técnica cromatográfica, las cuales constituyen los métodos más empleados debido a su precisión y aplicabilidad en un amplio rango de presiones (Kap Jung, 2024).

La técnica gravimétrica consiste en registrar directamente los cambios de masa de la muestra durante los procesos de absorción o desorción de hidrógeno. Para ello, el material polimérico se ubica en una balanza, la cual se encuentra ubicada dentro de una cámara presurizada, y se expone a hidrógeno bajo condiciones controladas de presión y temperatura. El incremento o disminución de la masa de la muestra se relaciona con la cantidad de hidrógeno absorbida o liberada en función del tiempo. La Figura 2.12 se ilustra el procedimiento de esta técnica.

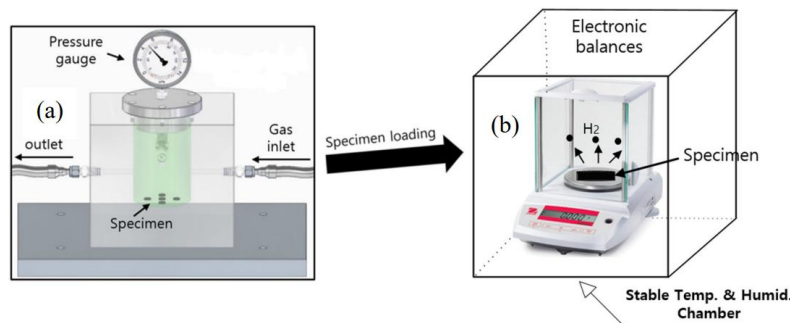


Figura 2.12 Medición de hidrógeno mediante técnica gravimétrica (Kap Jung, 2024).

La técnica volumétrica se fundamenta en medir el cambio de volumen de hidrógeno asociado al proceso de sorción en el material. En este caso, la muestra se conecta a un sistema compuesto por volúmenes calibrados y sensores de presión, de manera que, a medida que el gas es absorbido o liberado, se generan variaciones de presión dentro del sistema cerrado. Dichas variaciones, tratadas mediante la ecuación de estado de los gases, permiten calcular el volumen y la cantidad de hidrógeno transferido al material. En la Figura 2.13 se observa el procedimiento de esta técnica.

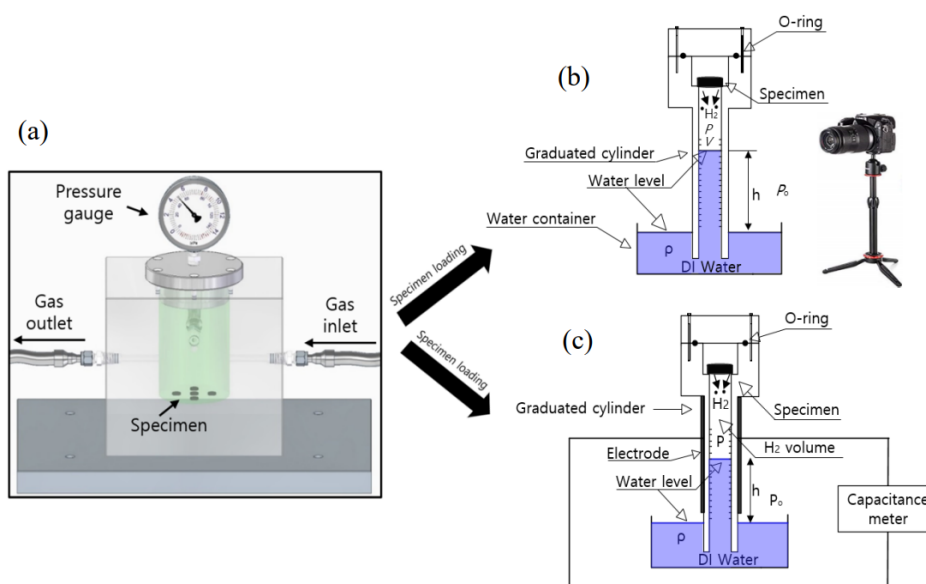


Figura 2.13 Medición de hidrógeno mediante técnica volumétrica (Kap Jung, 2024).

Finalmente, en la cromatografía de gases el hidrógeno liberado de una muestra se transporta mediante un gas portador a través de una columna cromatográfica y posteriormente se detecta en función del tiempo. En la Figura 2.14 se observa la representación esquemática para llevar a cabo esta técnica.

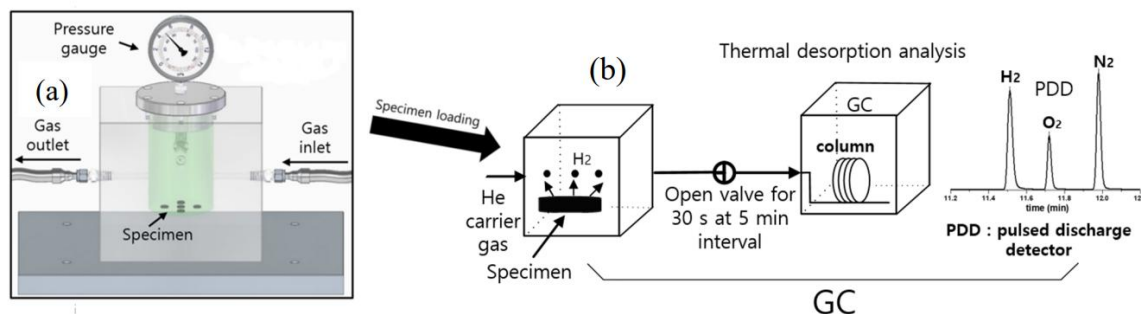


Figura 2.14 Medición de hidrógeno mediante técnica cromatográfica (Kap Jung, 2024).

2.3 Estado del arte

La sorción y desorción de hidrógeno en materiales poliméricos han sido ampliamente investigadas en las últimas décadas, utilizando distintas metodologías experimentales y modelos teóricos para caracterizar su comportamiento difusivo. Estas investigaciones han permitido establecer valores de referencia y tendencias generales según el tipo de polímero, la temperatura y las condiciones de presión aplicadas.

Entre los trabajos más relevantes en este ámbito, destaca uno que caracterizó las propiedades de difusión del hidrógeno en elastómeros, estandarizando los coeficientes teóricos de sorción y desorción para NBR, EPDM y FKM. El estudio desarrolló un método experimental basado en una técnica volumétrica para cuantificar los procesos de absorción y desorción de hidrógeno en distintos polímeros esféricos de 10, 15, 20 y 30 mm de diámetro. Los materiales seleccionados fueron nitrilo-butadieno (NBR), etileno-propileno-dieno monómero (EPDM) y fluoroelastómero (FKM).

Para la etapa de sorción, las muestras se expusieron a hidrógeno a 5,75 MPa y temperatura ambiente 296 K dentro de una cámara de presión. El tiempo de residencia bajo presión se fue variando de forma secuencial. Después de cada periodo de exposición, la cámara se despresurizaba y se medía la cantidad de gas liberado en el sistema. Con los resultados obtenidos, se construyeron curvas del contenido de hidrógeno en función del tiempo de exposición, y se ajustaron a la ecuación de difusión de Fick para geometría esférica, permitiendo determinar el coeficiente de difusión en sorción (D_s) y el contenido total de hidrógeno absorbido (C_∞).

En la etapa de desorción, se utilizaron muestras previamente saturadas con hidrógeno. Tras una rápida despresurización, las esferas se colocaban de inmediato en el cilindro graduado del sistema volumétrico, registrando la cantidad de gas liberado en función del tiempo. Estos datos se ajustaron mediante la ecuación de difusión para el proceso de desorción, obteniéndose así el coeficiente de difusión en desorción (D_d) y el contenido total liberado (C_0).

Los resultados experimentales de los procesos de sorción y desorción de hidrógeno en los tres polímeros estudiados con un diámetro de muestra de 30 mm se muestran en la Figura

2.15. En los tres polímeros se aprecia que la cantidad total de hidrógeno liberada en la desorción (C_0) es similar a la absorbida durante la sorción (C_∞), lo que demuestra que el proceso es reversible y que el hidrógeno no genera cambios químicos permanentes en la estructura del material, sino que se encuentra físicamente disuelto (fisisorción). Además, las curvas de desorción son algo más rápidas que las de sorción, lo que ya sugiere una mayor difusividad durante la liberación del gas.

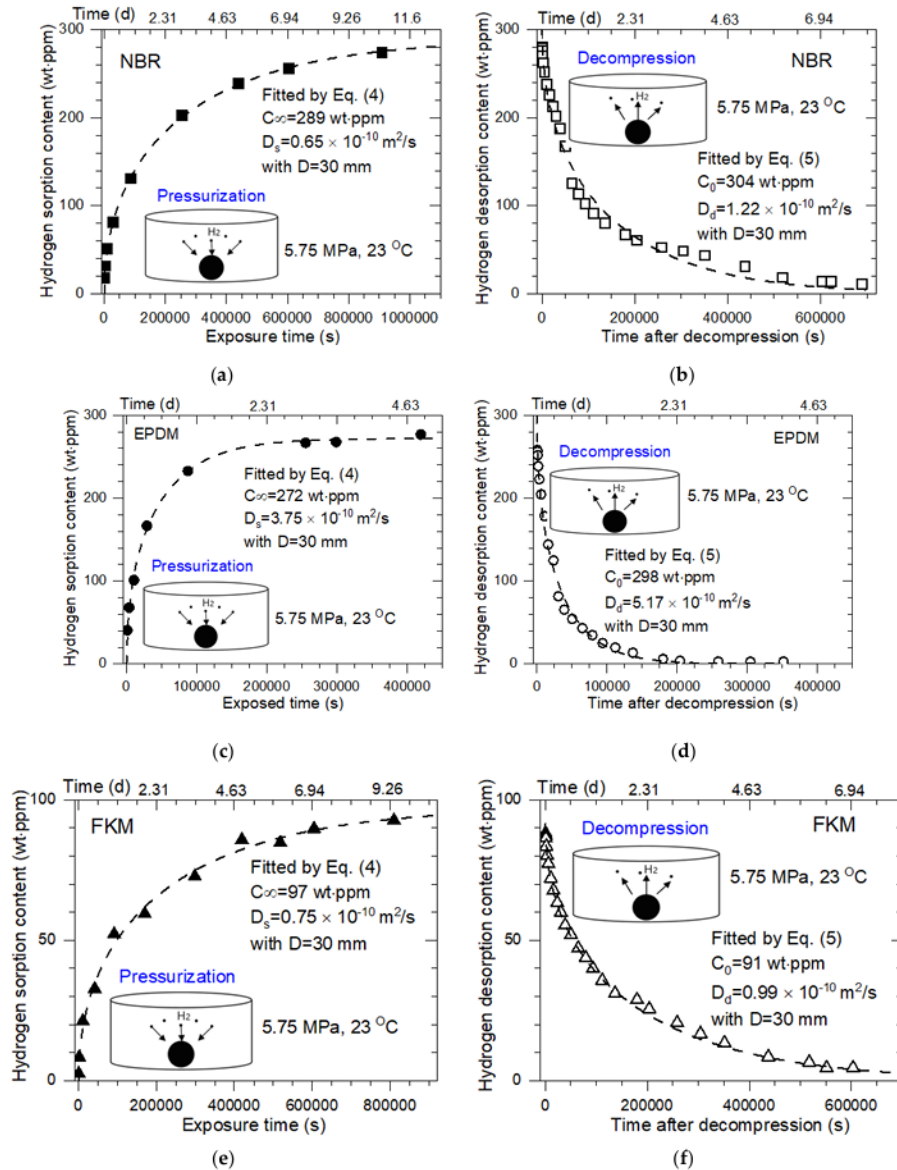


Figura 2.15 Contenido de sorción y desorción de hidrógeno versus tiempo de exposición en muestras esféricas de NBR, EPDM y FKM con diámetros de 30 mm (Jung, Kim, Chung, Baek, & Nahm, 2022).

La Figura 2.16 compara cuantitativamente los valores del coeficiente de difusión obtenidos para la sorción (D_s) y la desorción (D_d) en función del diámetro de las muestras. En esta figura se aprecia que, para los tres polímeros y en todos los tamaños ensayados, los valores de D_d son sistemáticamente mayores que los de D_s . Es decir, el hidrógeno difunde más rápidamente al salir del material que al ingresar en él. Esta diferencia se atribuye a que, durante la despresurización rápida, el hidrógeno previamente absorbido provoca una expansión del volumen y aumento de la fase amorfa en el polímero, generando caminos de difusión más amplios.

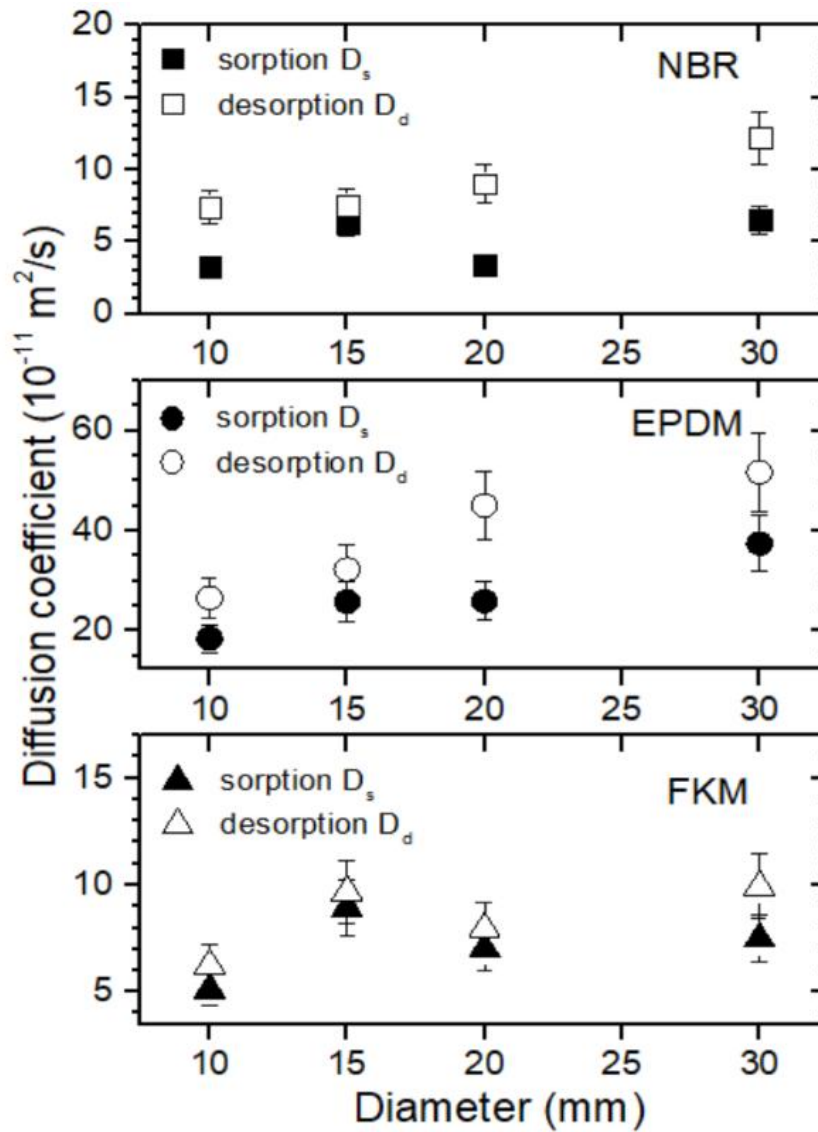


Figura 2.16 Comparación del coeficiente de difusión en la sorción y desorción por difusividad versus el diámetro de la muestra para NBR, EPDM y FKM (Jung, Kim, Chung, Baek, & Nahm, 2022).

En la Tabla 2.2 y Tabla 2.3 se visualizan los coeficientes de sorción y desorción obtenidos en el estudio. En términos comparativos, el polímero EPDM muestra los mayores valores de difusividad, seguido por FKM y luego NBR, lo cual coincide con las propiedades estructurales de cada material.

Tabla 2.2 Coeficientes teóricos de sorción (D_s).

Diámetro mm	NBR $\frac{m^2}{s}$	EPDM $\frac{m^2}{s}$	FKM $\frac{m^2}{s}$
10	$3.24 \cdot 10^{-11}$	$18.50 \cdot 10^{-11}$	$5.11 \cdot 10^{-11}$
15	$6.32 \cdot 10^{-11}$	$25.90 \cdot 10^{-11}$	$8.93 \cdot 10^{-11}$
20	$3.36 \cdot 10^{-11}$	$26.00 \cdot 10^{-11}$	$7.01 \cdot 10^{-11}$
30	$6.50 \cdot 10^{-11}$	$37.50 \cdot 10^{-11}$	$7.49 \cdot 10^{-11}$

Tabla 2.3 Coeficientes teóricos de desorción (D_d).

Diámetro mm	NBR $\frac{m^2}{s}$	EPDM $\frac{m^2}{s}$	FKM $\frac{m^2}{s}$
10	$7.40 \cdot 10^{-11}$	$26.60 \cdot 10^{-11}$	$6.24 \cdot 10^{-11}$
15	$7.55 \cdot 10^{-11}$	$32.30 \cdot 10^{-11}$	$9.68 \cdot 10^{-11}$
20	$9.02 \cdot 10^{-11}$	$45.10 \cdot 10^{-11}$	$7.97 \cdot 10^{-11}$
30	$12.20 \cdot 10^{-11}$	$51.70 \cdot 10^{-11}$	$9.93 \cdot 10^{-11}$

Finalmente, en la Tabla 2.4 y Tabla 2.5 se ilustran los resultados experimentales de contenido de hidrógeno obtenidos durante los procesos de sorción y desorción. El material que más absorbe y desorbe hidrógeno es el NBR, seguido del EPDM y por último el FKM.

Tabla 2.4 Cantidad total de hidrógeno absorbida durante la sorción (C_{∞}).

Diámetro mm	NBR <i>wt · ppm</i>	EPDM <i>wt · ppm</i>	FKM <i>wt · ppm</i>
10	351	268	125
15	302	271	96
20	325	268	89
30	289	272	97

Tabla 2.5 Cantidad total de hidrógeno liberada durante la desorción (C_0).

Diámetro mm	NBR <i>wt · ppm</i>	EPDM <i>wt · ppm</i>	FKM <i>wt · ppm</i>
10	295	276	105
15	288	268	88
20	278	275	89
30	304	298	91

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA

3.1 Diseño experimental

El diseño experimental se basa en evaluar la difusividad del hidrógeno en tres materiales poliméricos: caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), fluoroelastómero (FKM) y caucho de nitrilo-butadieno (NBR). Los experimentos consisten en someter muestras esféricas de dichos materiales, cada una con un diámetro distinto, a un proceso de sorción de hidrógeno, seguido de la medición de la desorción mediante técnica gravimétrica. Cada experimento se realiza de manera aislada, es decir, considerando un material y un diámetro por ensayo. A partir de estos experimentos, mediante la segunda Ley de Fick se determina el coeficiente de difusión para cada material y diámetro evaluado. En la Figura 3.1 se presentan los tres materiales seleccionados para el estudio, mientras que en la Figura 3.2 se muestran los distintos diámetros empleados.



Figura 3.1 Muestra de elastómeros NBR, FKM y EPDM con diámetro de 30 mm.



Figura 3.2 Muestras de NBR de 10, 15, 20 y 30 mm de diámetro.

Los experimentos se llevan a cabo en el Laboratorio de Difusión del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Técnica Federico Santa María, en Valparaíso. En este, se encuentra en desarrollo la cuantificación de la desorción de hidrógeno tanto mediante la técnica volumétrica como a través de la técnica gravimétrica. En el marco del presente estudio, se trabaja únicamente con la segunda.

El laboratorio cuenta con 20 esferas de cada material y diámetro, todas a disponibilidad para el estudio. A pesar de ello, dado que los experimentos se realizan en paralelo con la técnica volumétrica, la cantidad de esferas utilizadas en cada experimento depende de la capacidad disponible tanto en el sistema de medición volumétrico como en el tanque presurizado. En la Tabla 3.1 se detalla la cantidad de esferas utilizadas en cada caso.

Tabla 3.1 Cantidad de muestras esféricas utilizadas en los experimentos.

Diámetro mm	Número de esferas
10	11
15	11
20	17
30	4

Es necesario mencionar que no se efectúan duplicados a los experimentos por la disponibilidad de equipos y materiales de laboratorio.

Para la determinación de los tiempos teóricos de sorción y desorción, se utiliza el gráfico de soluciones transitorias de la segunda ley de Fick para diferentes geometrías, mostrado en la Figura 2.6. En el caso de la sorción, el tiempo corresponde al período mínimo durante el cual la muestra debe permanecer en contacto con la atmósfera de hidrógeno para que la concentración promedio en el interior difiera en un 3% del valor en estado estacionar. En el caso de la desorción, el tiempo corresponde al lapso mínimo que la muestra debe permanecer

en condiciones de liberación de hidrógeno para que la concentración promedio en el interior difiera en un 3% del valor en estado estacionario.

En primer lugar, se fija la concentración media adimensional en un valor de 0.03 (E_{avg}) con el objetivo de que los tiempos resultantes fuesen compatibles con la disponibilidad experimental. Luego, se intercepta este valor en el eje vertical con la curva de la geometría esférica, obteniéndose un número de Fourier de 0.3 ($D_{AB}t/a^2$). Posteriormente, el número de Fourier obtenido es empleado para calcular los tiempos teóricos de sorción y desorción de hidrógeno. A continuación, en la Tabla 3.2 y Tabla 3.3 se muestran los tiempos teóricos de sorción y desorción para cada muestra y diámetro específicamente.

Tabla 3.2 Tiempos teóricos de sorción.

Diámetro mm	EPDM hr	NBR hr	FKM hr
10	11.26	64.30	40.77
15	18.10	74.17	52.49
20	32.05	248.02	118.88
30	50.00	288.46	250.33

Tabla 3.3 Tiempos teóricos de desorción.

Diámetro mm	EPDM hr	NBR hr	FKM hr
10	7.83	28.15	33.39
15	14.51	62.09	48.42
20	18.48	92.39	104.56
30	36.27	153.69	188.82

Finalmente, se determina la sorción y desorción teórica de hidrógeno de las muestras.

La sorción se estima mediante la Ley de Henry, cuya expresión se presenta a continuación, permitiendo calcular la cantidad teórica de hidrógeno en la sorción de los experimentos.

$$n_{absorbido} = S \cdot P \cdot V \quad (3.1)$$

Donde $n_{absorbido}$ es la cantidad total de hidrógeno absorbido por el material (en moles), S la solubilidad del hidrógeno en el material, P la presión parcial del hidrógeno en el ambiente al que está expuesta la muestra y V el volumen del material donde ocurre la absorción. Es necesario mencionar que se utilizan los datos de solubilidad expuestos en la Tabla 2.1.

A su vez, la desorción teórica se obtiene aplicando la Segunda Ley de Fick para un sólido de geometría esférica:

$$n_{desorbido} = n_{\infty} \cdot \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \cdot D \cdot t}{R^2}\right) \quad (3.2)$$

Donde $n_{desorbido}$ es la cantidad total de hidrógeno desorbido por el material a un cierto tiempo, n_{∞} la cantidad total de hidrógeno que se desorbe cuando el tiempo tiende a infinito, D el coeficiente de difusión, t el tiempo transcurrido durante el proceso de desorción y R el radio de muestra.

Como resultado se obtiene lo expuesto en la Tabla 3.4 y Tabla 3.5.

Tabla 3.4 Sorción teórica.

Diámetro mm	EPDM g	NBR g	FKM g
10	$2.10 \cdot 10^{-4}$	$2.69 \cdot 10^{-4}$	$1.66 \cdot 10^{-4}$
15	$7.08 \cdot 10^{-4}$	$9.08 \cdot 10^{-4}$	$5.60 \cdot 10^{-4}$
20	$1.68 \cdot 10^{-3}$	$2.15 \cdot 10^{-3}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$
30	$5.67 \cdot 10^{-3}$	$7.26 \cdot 10^{-3}$	$5.48 \cdot 10^{-3}$

Tabla 3.5 Desorción teórica.

Diámetro milímetros	EPDM gramos	NBR gramos	FKM gramos
10	$1.63 \cdot 10^{-5}$	$4.47 \cdot 10^{-5}$	$8.92 \cdot 10^{-6}$
15	$4.01 \cdot 10^{-5}$	$4.63 \cdot 10^{-5}$	$2.22 \cdot 10^{-5}$
20	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$4.34 \cdot 10^{-4}$	$5.97 \cdot 10^{-5}$
30	$4.02 \cdot 10^{-4}$	$9.11 \cdot 10^{-4}$	$2.92 \cdot 10^{-4}$

3.2 Procedimiento experimental

- I. Someter las muestras esféricas a un proceso de secado durante 48 horas a 60 °C.
- II. Ingresar las muestras al desecador hasta que alcancen la temperatura ambiente y luego registrar su masa mediante la balanza.
- III. Incorporar las muestras al estanque presurizado.
- IV. Aplicar en las superficies de cierre sellador para bridas, con la finalidad de evitar posibles fugas y mantener la presión interna del estanque constante.
- V. Cerrar y conectar el estanque presurizado a la línea de hidrógeno.
- VI. Encender el detector de hidrógeno.
- VII. Purgar la línea de hidrógeno para eliminar la presencia de otros gases y presurizar hasta 60 bar. Durante el proceso de sorción, la línea de hidrógeno debe permanecer conectada al estanque para mantener constante la presión interna.
- VIII. Mantener la sorción hasta que culmine el tiempo teórico respectivo para cada material y diámetro.
- IX. Finalizado el tiempo de sorción, proceder a la despresurización controlada liberando primero la presión de la línea y posteriormente la del estanque de manera gradual, con el fin de evitar el fenómeno de descompresión explosiva.
- X. Debajo de la campana, abrir el estanque presurizado y ubicar las muestras esféricas en la balanza.
- XI. Colocar sobres de sílica gel alrededor de la balanza y cubrir con una caja de plumavit, con el propósito de asilar la humedad del ambiente.

XII. Registrar la masa de las muestras cada cierto tiempo (mediante un código) hasta completar el tiempo teórico de desorción.

Durante el desarrollo experimental, se empleó un código en Spyder para el registro automático de la masa en tiempo real, el cual fue utilizado en la mayoría de los ensayos. Sin embargo, tras una actualización del sistema operativo del computador, dicho código dejó de funcionar correctamente, imposibilitando su uso en las últimas mediciones. En consecuencia, las muestras correspondientes a FKM de 30 mm y NBR de 20 mm fueron analizadas utilizando otro código desarrollado en MATLAB, con el mismo propósito de adquisición y procesamiento de datos.

Ambos códigos utilizados para la medición de la variación de masa se presentan en el **ANEXO A**, mientras que la especificación de los modelos de los equipos disponibles en el laboratorio se detalla en el **ANEXO B**.

Es necesario mencionar que, la balanza utilizada en los ensayos corresponde a un equipo de alta precisión de la R-Serie IMMU, diseñada para mediciones de muy baja masa. En términos de desempeño metrológico, la balanza presenta un error típico del orden de ± 0001 gramos, correspondiente a su límite de resolución para mediciones dinámicas en condiciones de laboratorio. Este nivel de precisión es adecuado para estudios donde las variaciones de masa se encuentran en el rango de miligramos; sin embargo, también implica que fluctuaciones ambientales o mecánicas del mismo orden pueden introducir ruido en la señal. Por ello, aun con el sistema interno de protección y estabilización, las mediciones pueden verse afectadas por cambios de temperatura, vibraciones del entorno y variaciones de humedad, especialmente en experimentos prolongados o en materiales muy higroscópicos.

3.3 Procesamiento y validación de datos experimentales

Para el análisis de los datos obtenidos se utiliza un código de Matlab mediante los ingresos a este de los vectores de tiempo y masa obtenidos durante la desorción, además del radio de la esfera. A partir de la masa registrada en cada instante, y tomando como referencia la masa final del experimento (correspondiente al estado en que la desorción se considera completada), se calcula la concentración relativa de hidrógeno expresada en partes por millón en peso, según:

$$C = \frac{m_t - m_f}{m_f} \cdot 10^6 \quad (3.3)$$

Donde C es la concentración, m_t la masa en el tiempo y m_f la masa final.

El programa identifica el mínimo del vector de masa, lo que permite determinar el instante en que finaliza el comportamiento difusivo a analizar. Solo se utilizan los datos previos a este punto para el ajuste, evitando distorsiones asociadas a la etapa final del ensayo.

Adicionalmente, el código estima el valor de C_∞ de manera interna. Para ello, se asume que la descompresión inicial del sistema (entre la descompresión del sistema y la primera lectura registrada) es de aproximadamente 5 minutos. Dado que este intervalo no queda registrado por la balanza, el código extrapola la primera concentración del sistema y utiliza este valor como C_∞ , ajustando esta estimación como punto de partida. Con esto, la función teórica se evalúa desde este valor extrapolado y no únicamente desde el primer dato experimental, permitiendo que la curva ajustada represente coherentemente el perfil completo de desorción, incluyendo el comportamiento previo al primer registro medido.

Una vez seleccionados los datos a ajustar, se implementa la solución analítica de la segunda ley de Fick para la difusión en una esfera, expresada como una serie infinita dependiente del tiempo, el radio y el coeficiente de difusión. La estimación del coeficiente se realiza mediante la minimización de la suma de los errores cuadráticos entre el modelo y los datos experimentales. El algoritmo iterativo ajusta simultáneamente el coeficiente de difusión y la concentración C_∞ , obteniendo la mejor coincidencia posible entre ambas curvas.

Posteriormente, para cuantificar la incertidumbre asociada al coeficiente estimado, se calcula el Jacobiano del modelo mediante diferencias numéricas, a partir del cual se obtiene la matriz de covarianza y el intervalo de confianza al 95%. Por último, el código genera un gráfico que muestra simultáneamente los datos experimentales, la curva ajustada, el valor estimado de C_∞ y el punto mínimo detectado.

Este script se adjunta en el **ANEXO C**.

Por último, el análisis de residuos se realiza utilizando la herramienta Minitab. En ella se ingresan los valores de concentración y tiempo empleados en el ajuste, y el programa genera automáticamente los gráficos necesarios para evaluar el comportamiento de los residuos. Es necesario mencionar que, no se realiza ANOVA por la falta de duplicados en los experimentos.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Modelación gráfica de la desorción experimental de hidrógeno

El ajuste del modelo de difusión, la estimación del coeficiente de difusión y el análisis de significancia estadística se realizan exclusivamente sobre las muestras de EPDM, que inicialmente mostraron un comportamiento de desorción consistente. Sin embargo, tras permanecer un tiempo prolongado expuestas a la atmósfera, estas muestras absorbieron humedad. Aun así, fue posible efectuar el análisis considerando únicamente la tendencia inicial.

En la Tabla 4.1 se presentan las concentraciones iniciales extrapoladas cinco minutos antes del inicio del registro de la balanza, correspondientes a los valores estimados de la concentración inicial efectiva de hidrógeno en el momento que comienza la desorción (C_{∞}).

Tabla 4.1 Resultados Concentración Inicial Efectiva (C_{∞}) para las muestras de EPDM.

Diámetro mm	Concentración Inicial Efectiva (C_{∞}) wt · ppm
10	215.162
15	228.093
20	298.092
30	304.206

Por otro lado, para las muestras de NBR y FKM se incluyen los datos de masa obtenidos, pero no se efectúa ajuste ni análisis estadístico pues los datos registrados evidencian un constante aumento en la masa, por lo que, estos datos no son confiables para extraer parámetros difusivos en las condiciones actuales de prueba.

A continuación, en la Figura 4.1, Figura 4.2, Figura 4.3 y Figura 4.4 se muestran los gráficos del contenido de hidrógeno desorbido en función del tiempo de muestreo, considerados únicamente hasta el punto en que se realiza el ajuste del modelo para las muestras de EPDM.

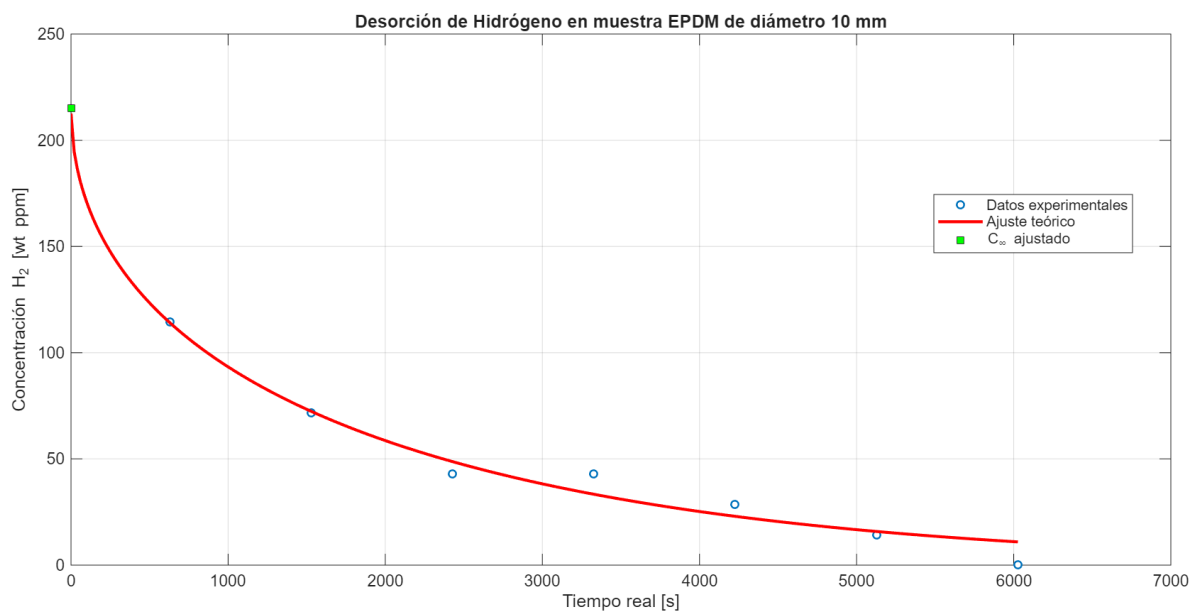


Figura 4.1 Contenido de hidrógeno liberado en la desorción versus tiempo de exposición en muestras de EPDM con diámetro de 10 mm.

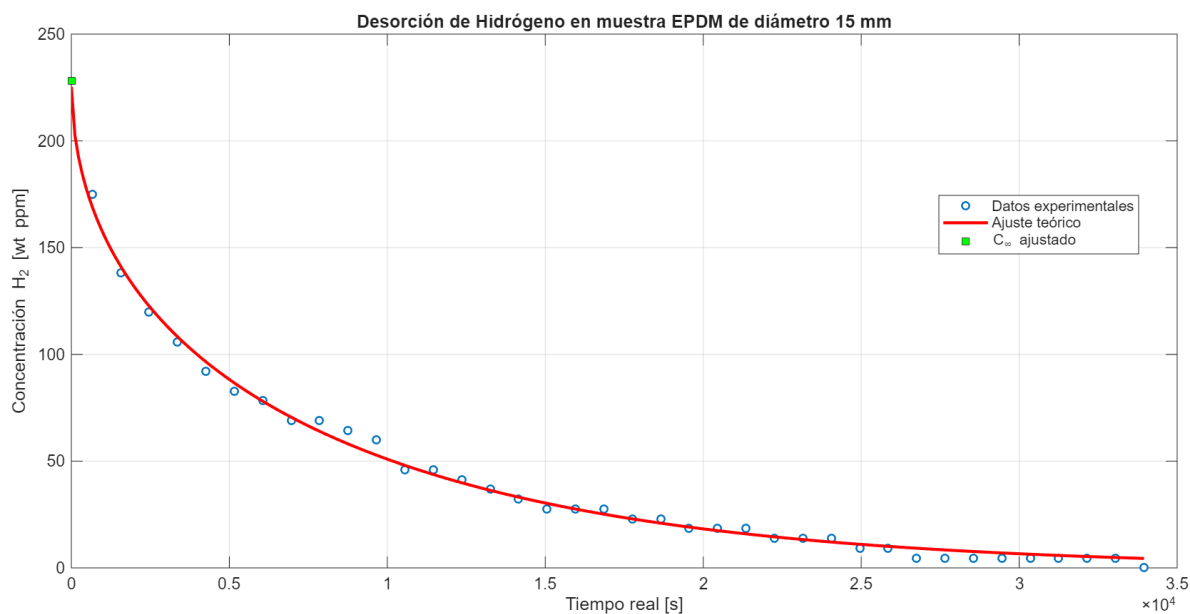


Figura 4.2 Contenido de hidrógeno liberado en la desorción versus tiempo de exposición en muestras de EPDM con diámetro de 15 mm.

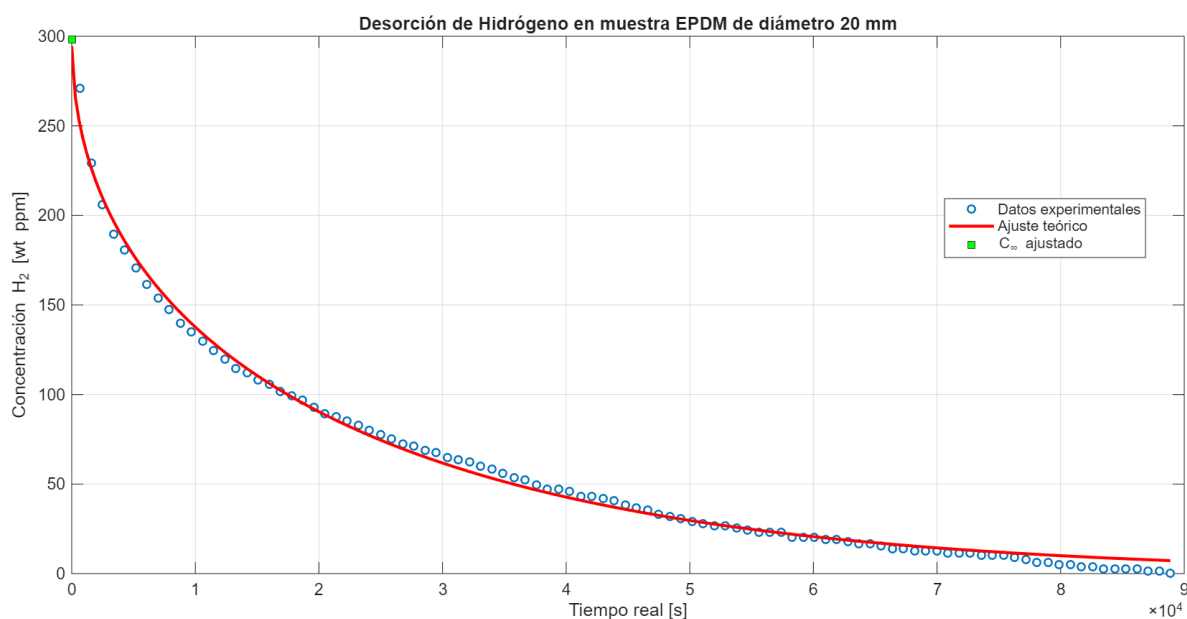


Figura 4.3 Contenido de hidrógeno liberado en la desorción versus tiempo de exposición en muestras de EPDM con diámetro de 20 mm.

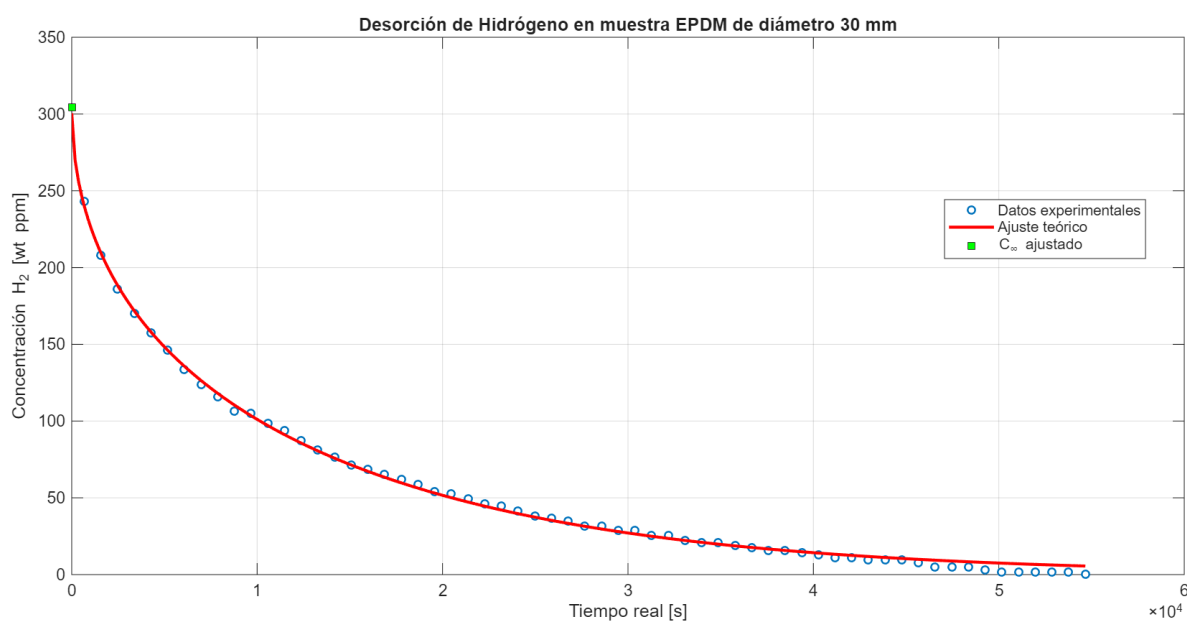


Figura 4.4 Contenido de hidrógeno liberado en la desorción versus tiempo de exposición en muestras de EPDM con diámetro de 30 mm.

Los gráficos del material que muestran todos los datos del comportamiento difusivo de la muestra, incluyendo la posterior absorción de humedad, se presentan en el **ANEXO D**.

En el caso de EPDM, su naturaleza no polar y su estructura predominantemente hidrocarbonada confieren una baja afinidad por el agua, lo que se traduce en una baja absorción de humedad. Sin embargo, a tiempos prolongados de exposición en atmósfera ambiental se comienza a producir la absorción de humedad, atribuida a la difusión de moléculas de agua hacia los volúmenes libres de la matriz polimérica. Este proceso ocurre con mayor intensidad cuando el material ha sido previamente sometido a presurización, ya que dicha condición aumenta el volumen libre y la movilidad molecular, favoreciendo la penetración de humedad (Lacuve, y otros, 2019).

Es importante mencionar que, durante la toma de datos de la muestra de 20 mm de diámetro, presentados en la Figura 4.3, la estufa se mantuvo encendida durante todo el proceso, manteniendo una temperatura aproximadamente constante en el laboratorio y reduciendo la absorción de humedad ambiental. Esto explica la curva que muestra el gráfico, pues entre todas las pruebas es la única que muestra un comportamiento completamente coherente con la desorción de hidrógeno.

Por otro lado, en Figura 4.5, Figura 4.6, Figura 4.7 y Figura 4.8 se muestran los resultados obtenidos para NBR.

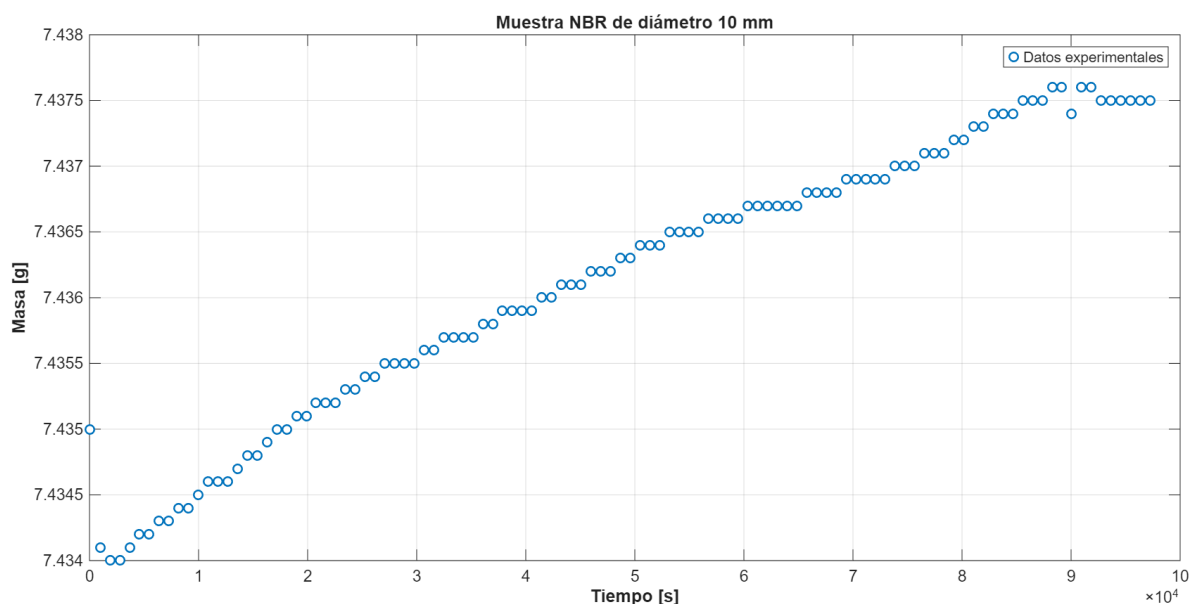


Figura 4.5 Masa versus tiempo de exposición en muestras de NBR con diámetro de 10 mm.

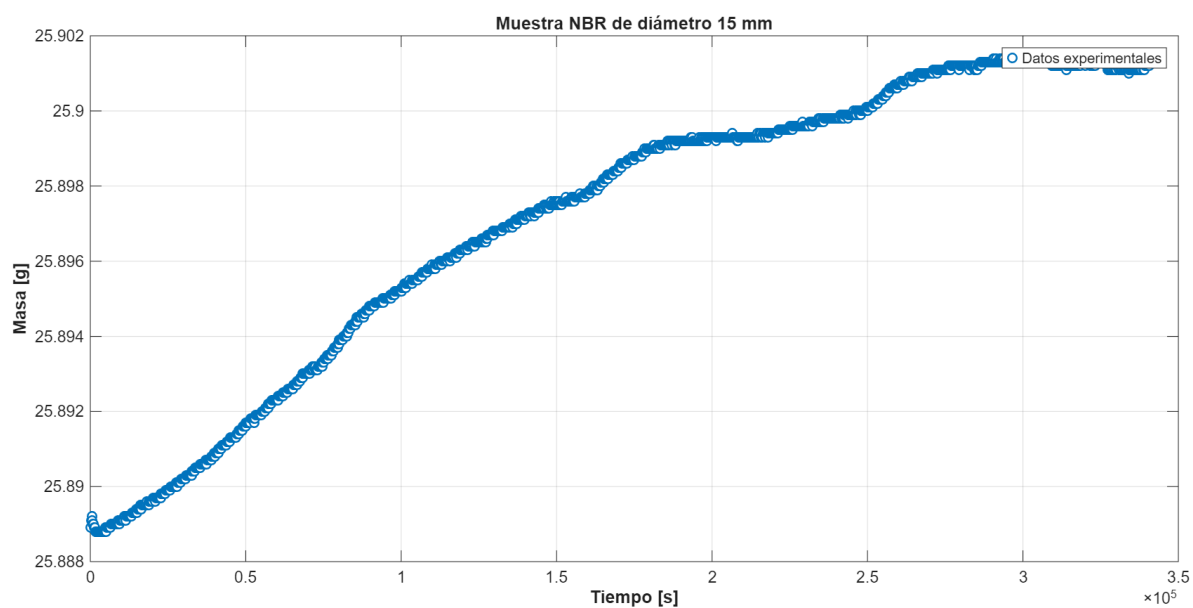


Figura 4.6 Masa versus tiempo de exposición en muestras de NBR con diámetro de 15 mm.

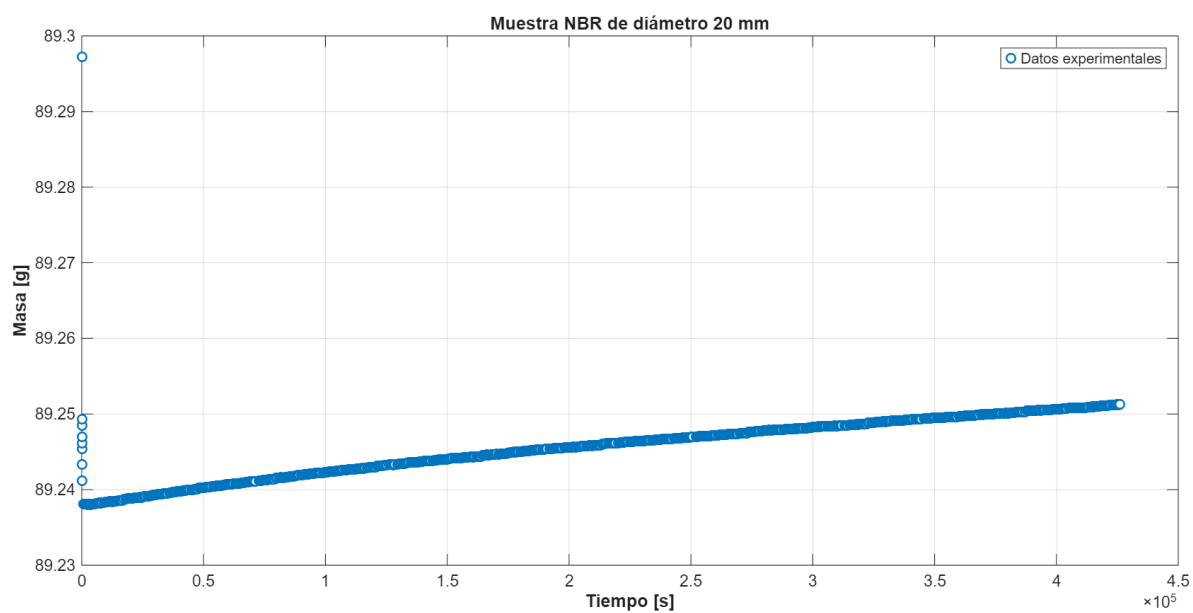


Figura 4.7 Masa versus tiempo de exposición en muestras de NBR con diámetro de 20 mm.

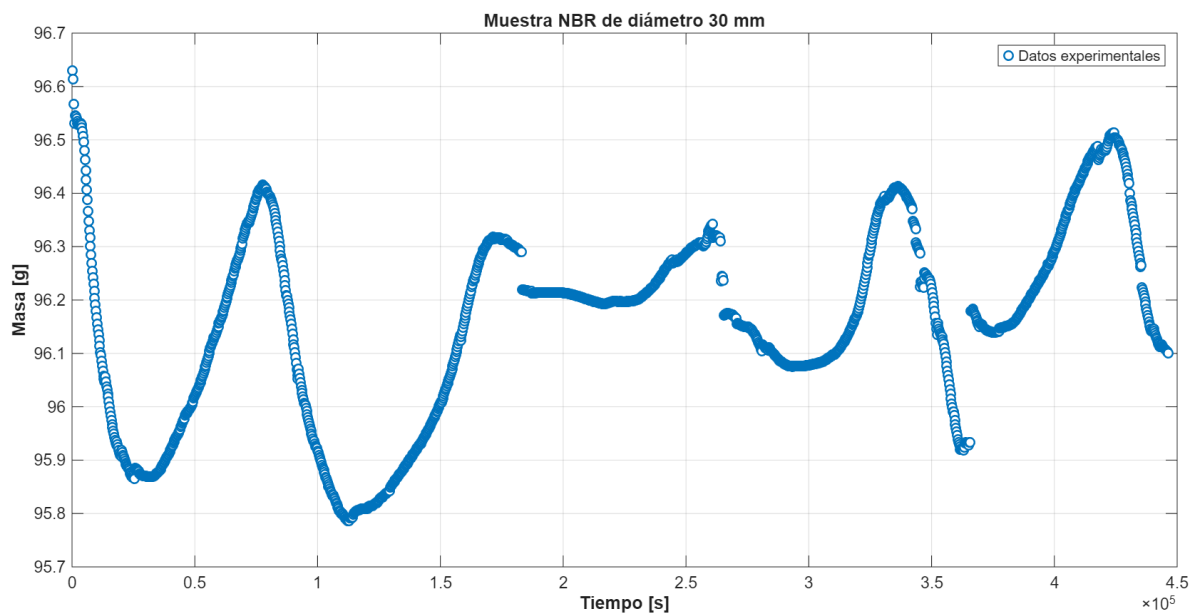


Figura 4.8 Masa versus tiempo de exposición en muestras de NBR con diámetro de 30 mm.

El NBR muestra una alta afinidad por la humedad ambiental, debido a su estructura polar, derivada de la presencia de grupos nitrilo distribuidos a lo largo de cadena polimérica. Estos grupos generan fuertes interacciones dipolo-dipolo con moléculas de agua, favoreciendo tanto la adsorción superficial como la absorción en el volumen de matriz (Huang, y otros, 2023).

Adicionalmente, el comportamiento oscilante de la Figura 4.8, se atribuye a las variaciones de temperatura y humedad en el laboratorio durante los días de medición. El NBR es especialmente sensible a los cambios de temperaturas, ya que estos modifican la movilidad de las cadenas, y, por ende, la capacidad de retener o liberar humedad (Huang, y otros, 2023).

Finalmente, en la Figura 4.9, Figura 4.10, Figura 4.11 y Figura 4.12 se visualizan las curvas obtenidas para las muestras de FKM.

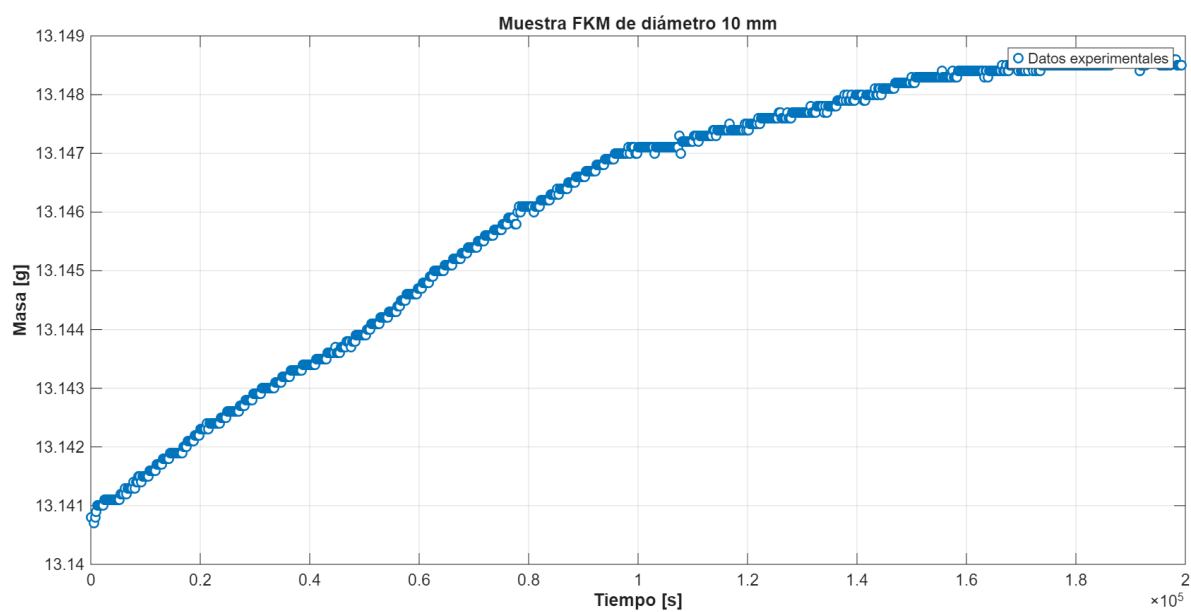


Figura 4.9 Masa versus tiempo de exposición en muestras de FKM con diámetro de 10 mm.

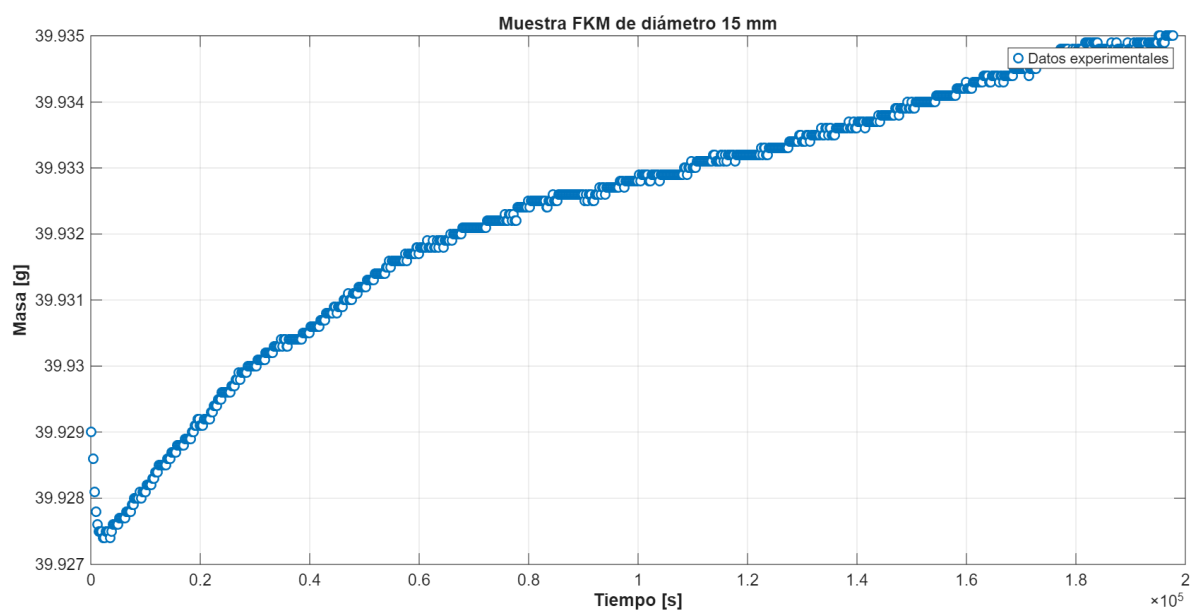


Figura 4.10 Masa versus tiempo de exposición en muestras de FKM con diámetro de 15 mm.

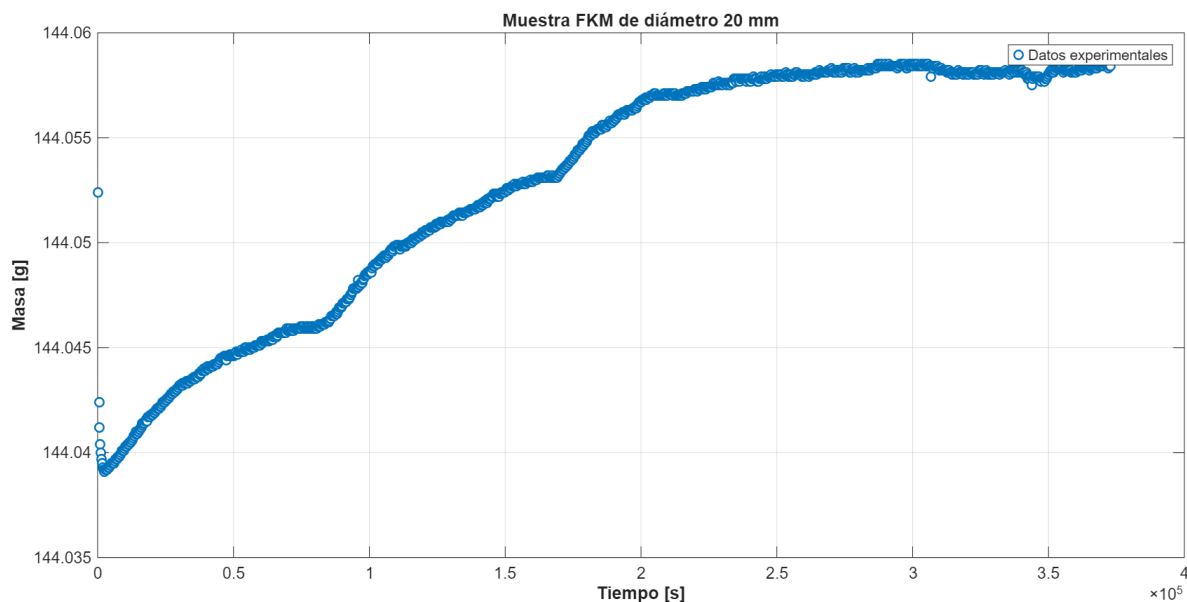


Figura 4.11 Masa versus tiempo de exposición en muestras de FKM con diámetro de 20 mm.

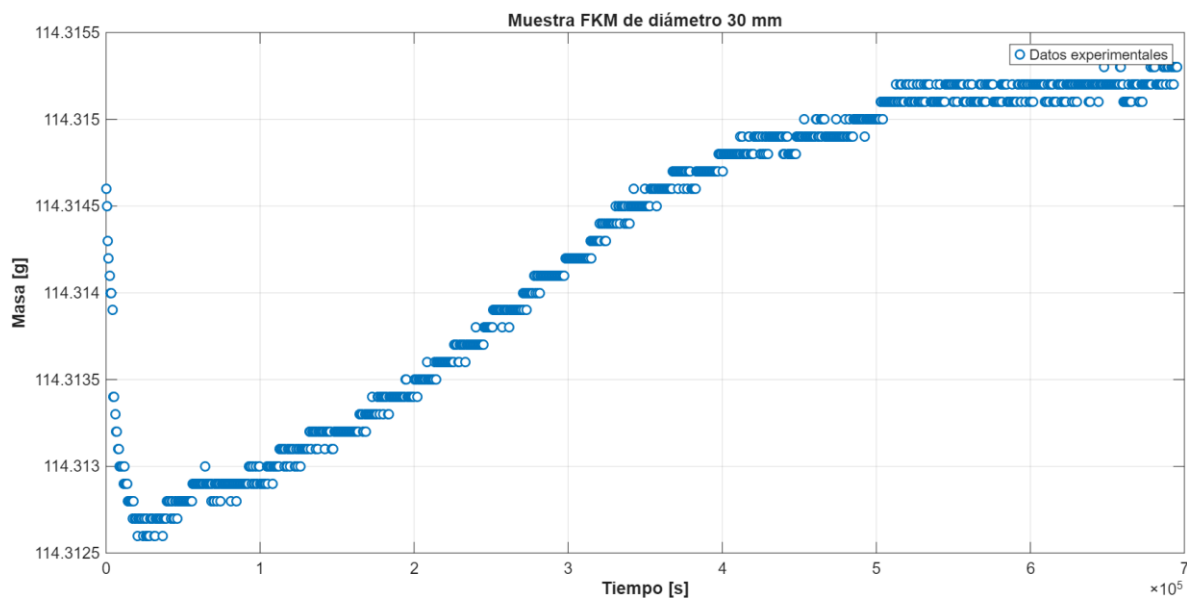


Figura 4.12 Masa versus tiempo de exposición en muestras de FKM con diámetro de 30 mm.

En general, los fluoroelastómeros presentan baja afinidad por el agua, en comparación con los cauchos polares, debido a su cadena principal altamente fluorada y un carácter marcadamente hidrofóbico. Sin embargo, pueden presentarse procesos de retención de agua asociados a micro cavidades, zonas menos densamente reticuladas o rellenos inorgánicos (Hosseini, Mobaraki, Mohammad, & Sharif, 2025).

A partir de las curvas presentadas anteriormente, se concluye que cuando los tiempos característicos de sorción y desorción son menores, es posible evaluar la difusión mediante la técnica gravimétrica a temperatura ambiente. Esto explica por qué el análisis puede realizarse en las primeras etapas del EPDM y no en el FKM ni en el NBR. No obstante, incluso en este material la variabilidad experimental sigue siendo elevada, por lo que el control térmico resulta fundamental para garantizar condiciones estables y permitir una evaluación confiable de la difusión mediante esta técnica.

4.2 Propagación de incertidumbre

En la Tabla 4.2 se presentan los coeficientes de desorción experimentales obtenidos para las muestras de EPDM, incluyendo el coeficiente de determinación del ajuste.

A su vez, en la muestra los coeficientes de difusión acompañados de sus intervalos de confianza al 95%, facilitando la visualización de las diferencias entre diámetros y la precisión de cada estimación. El script utilizado para realizar este gráfico se adjunta en el **ANEXO E**.

Tabla 4.2 Resultados experimentales del coeficiente de desorción (D_d).

Diámetro milímetros	Coeficiente de difusión (D_d) $\frac{m^2}{s}$	Coeficiente de determinación (R^2)
10	$1.04 \cdot 10^{-9} \pm 1.56 \cdot 10^{-10}$	0.968
15	$5.78 \cdot 10^{-10} \pm 1.43 \cdot 10^{-11}$	0.995
20	$3.67 \cdot 10^{-10} \pm 5.70 \cdot 10^{-12}$	0.995
30	$1.46 \cdot 10^{-9} \pm 1.80 \cdot 10^{-11}$	0.998

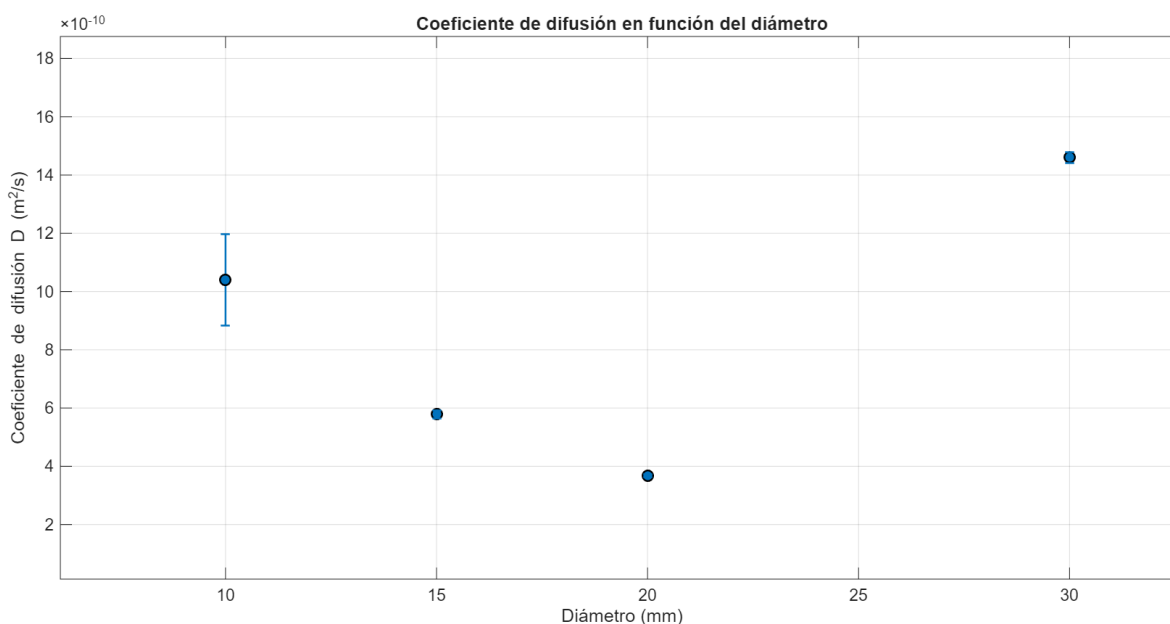


Figura 4.13 Coeficientes de difusión experimentales en función del diámetro.

Los resultados muestran que el coeficiente de difusión tiende a aumentar con el diámetro de las muestras, en concordancia con el comportamiento reportado en la literatura, donde se observa que las muestras de mayor tamaño presentan valores más altos de D_d . En las muestras de 15, 20 y 30 mm, mantienen un orden creciente coherente con el patrón descrito para este polímero. Sin embargo, el valor obtenido para 15 mm resulta ligeramente superior al de 20 mm, esta diferencia se encuentra dentro del nivel de dispersión reportado en estudios previos y puede considerarse compatible con la variabilidad experimental.

La única desviación notoria proviene de la muestra de 10 mm, cuyo coeficiente de difusión es elevado respecto a las muestras de 15 y 20 mm. Este comportamiento se explica por la escasez de puntos experimentales y por el corto tiempo característico de desorción en muestras pequeñas, lo que dificulta capturar adecuadamente la curvatura inicial del proceso y genera ajustes más sensibles al ruido experimental. En consecuencia, es probable que el valor real de D_d para 10 mm sea menor, pero el ajuste no logra representarlo debido a la limitada resolución temporal disponible para esa muestra.

Respecto del intervalo de confianza asociado a los coeficientes de difusión, los resultados muestran que la incertidumbre relativa disminuye a medida que aumenta el diámetro de la muestra. Esto ocurre porque los tiempos característicos de desorción son mayores en

muestras grandes, lo que permite un ajuste más estable del modelo difusivo y una definición más precisa del parámetro D_d . Así, los diámetros de 20 y 30 mm proporcionan estimaciones más robustas y con márgenes de error más estrechos, mientras que las muestras pequeñas presentan intervalos de confianza amplios que reflejan mayor sensibilidad al ruido experimental y a la pérdida de hidrógeno durante la transferencia previa a la medición. En conjunto, estos resultados indican que la confiabilidad del coeficiente de difusión mejora significativamente en los diámetros mayores, lo que coincide con el estudio de referencia.

Por otro lado, es necesario mencionar que el EPDM puede exhibir variabilidad significativa en sus parámetros de difusión debido a fluctuaciones en la microestructura, distribución de fases, grado de reticulación y presencia de cavidades o dominios amorfos que facilitan la movilidad de gases a escalas locales. Estos efectos son más notorios en muestras de tamaño intermedio, donde el espesor no es lo suficientemente pequeño para minimizar los gradientes internos ni lo suficientemente grande para promediar las heterogeneidades volumétricas (Xie, y otros, 2025). Además, las condiciones de humedad y temperatura durante la medición pueden alterar la cinética inicial de desorción, particularmente cuando los cambios de masa son pequeños, modificando la pendiente inicial del ajuste y, con ello, el coeficiente de difusión estimado (Jalalifar, Kaffashi, & Ahmadi, 2020).

Al comparar los valores experimentales con los coeficientes de difusión teóricos se aprecia que las magnitudes difieren, estas discrepancias pueden atribuirse principalmente a variaciones en la formulación química del EPDM, en el grado de vulcanización, en la fracción de rellenos, en la cristalinidad residual y en el historial térmico del polímero, propiedades que influyen de manera determinante en la solubilidad y difusividad del hidrógeno en elastómeros saturados, generando variaciones significativas entre mediciones experimentales incluso para materiales clasificados bajo la misma denominación comercial, reportándose diferencias relativas superiores al 50% entre formulaciones distintas de un mismo elastómero, demostrando que la microestructura afecta tanto la movilidad molecular como la energía de activación asociada a la difusión (Dong, y otros, 2023).

Considerando lo anterior, la tendencia observada confirma que el comportamiento experimental coincide con lo esperado para elastómeros saturados. Pese a las limitaciones

experimentales, los datos obtenidos representan el régimen difusivo clásico descrito por las leyes de Fick.

Con respecto a la calidad del ajuste, utilizando como criterio el coeficiente de determinación, se puede distinguir que los resultados presentan significancia estadística pues las muestras de indican un buen ajuste del modelo a los datos experimentales. A su vez, para validar la interpretación del coeficiente de determinación se realiza en análisis de residuos, mediante Minitab. Las gráficas generadas por este programa permiten evaluar el cumplimiento de los supuestos fundamentales del análisis de residuos en un modelo de regresión no lineal.

- La gráfica de probabilidad normal muestra si los residuos siguen una distribución normal, lo cual se observa cuando los puntos se alinean en torno a la recta teórica.
- El histograma también complementa normalidad al evidenciar si la distribución es simétrica, normal y centrada en cero.
- La gráfica de residuos versus ajustes permite identificar la presencia de homocedasticidad o heteroscedasticidad evaluando la dispersión de los residuos, estos se deben visualizar dispersos y sin patrones definidos, lo que confirmaría la varianza constante.
- La gráfica de residuos versus orden permite detectar si existe independencia entre los residuos, lo cual se refleja en un patrón aleatorio sin tendencias, ciclos ni oscilaciones sistemáticas.

En la Figura 4.14, Figura 4.15, Figura 4.16 y Figura 4.17 se visualiza el análisis gráfico de residuos entregado por Minitab para cada uno de los diámetros estudiados.

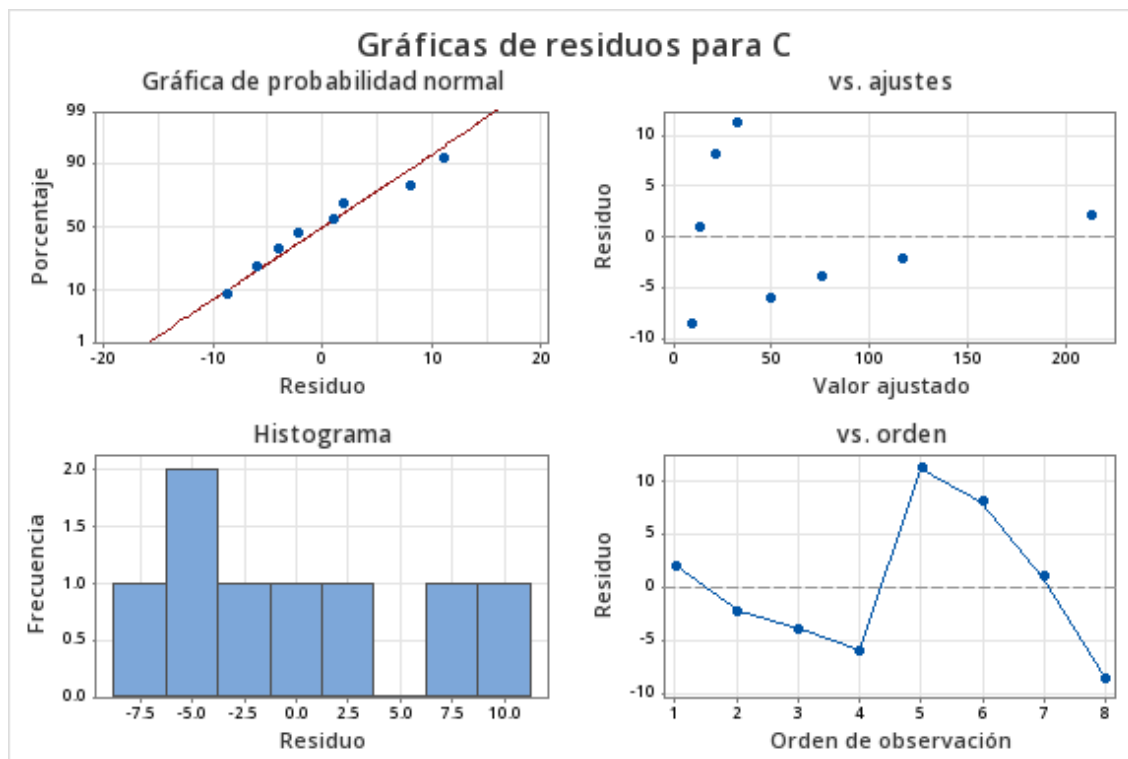


Figura 4.14 Análisis de residuos EPDM con diámetro de 10 mm.

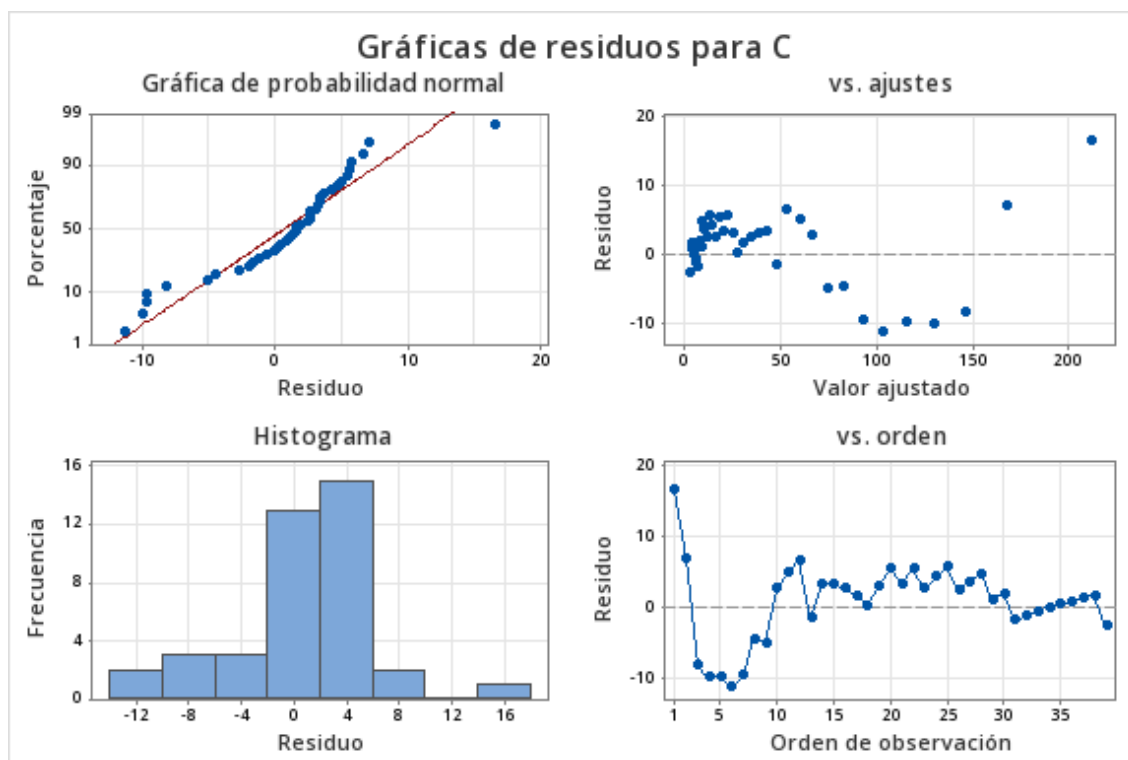


Figura 4.15 Análisis de residuos EPDM con diámetro de 15 mm.

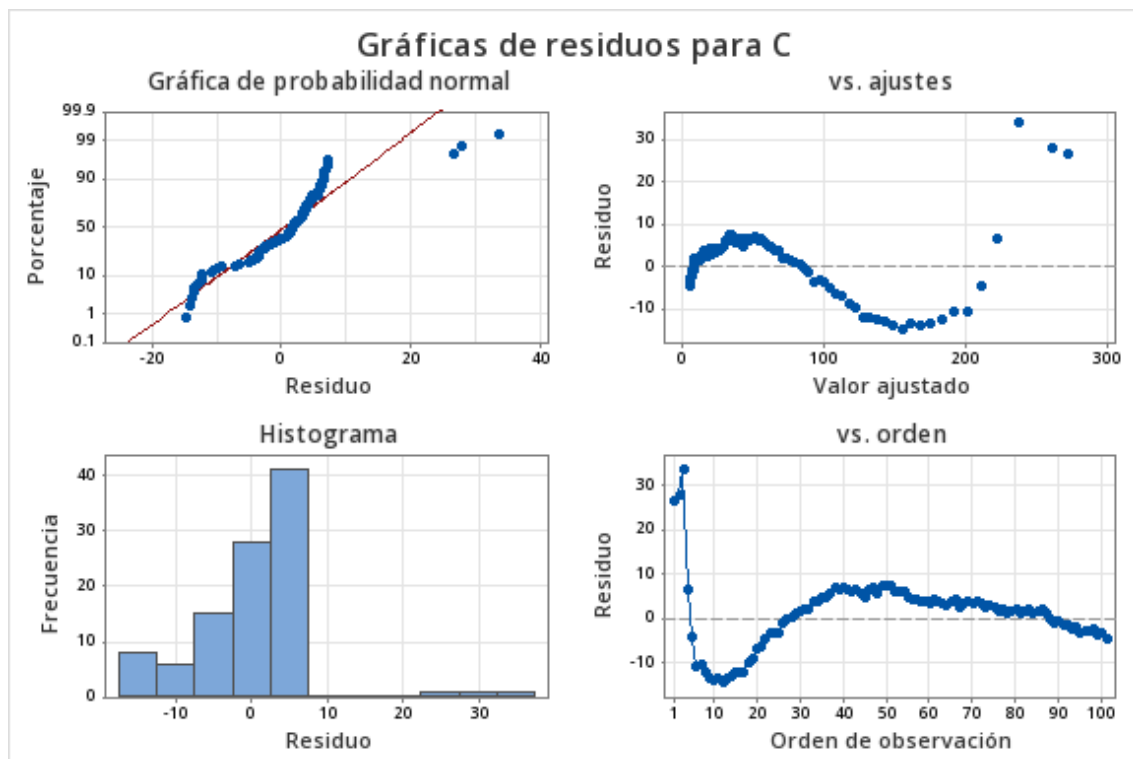


Figura 4.16 Análisis de residuos EPDM con diámetro de 20 mm.

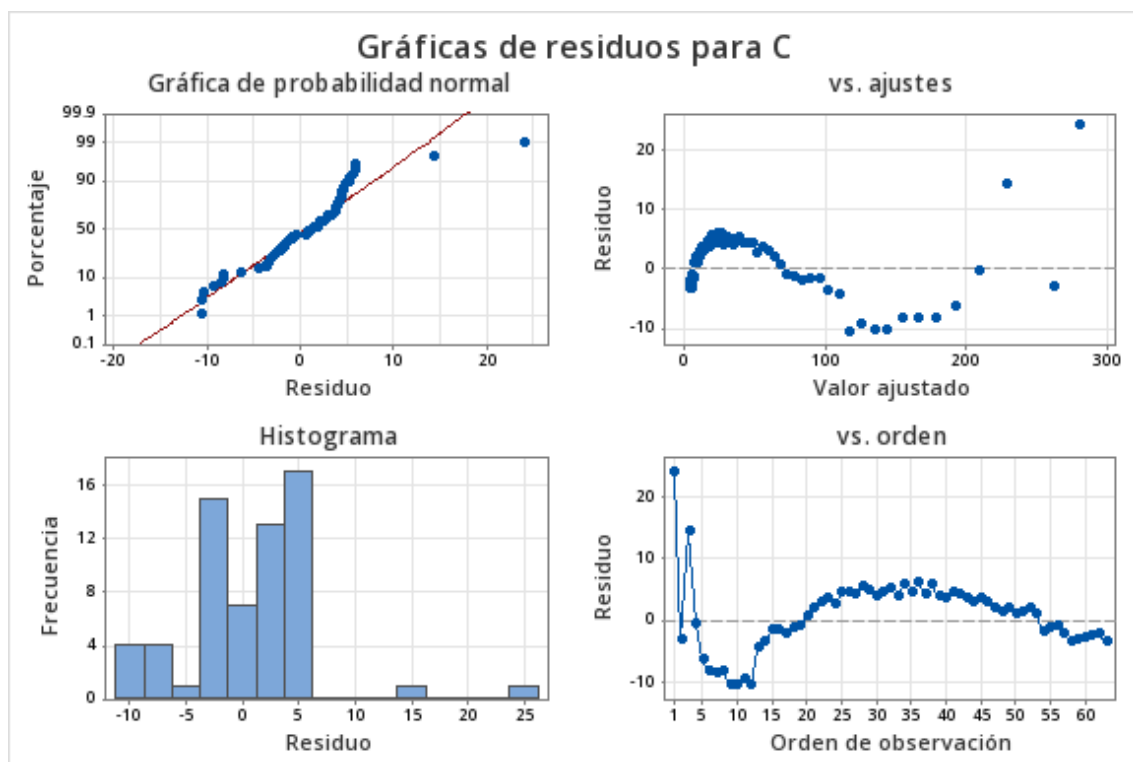


Figura 4.17 Análisis de residuos EPDM con diámetro de 30 mm.

De lo expuesto en las gráficas anteriores, se concluye que los residuos del ajuste correspondiente a la muestra de 10 mm no presentan normalidad y, dado el reducido número de observaciones, no es posible evaluar de manera confiable la homocedasticidad ni la independencia. En contraste, la muestra de 15 mm muestra residuos aproximadamente normales y centrados en cero, una leve tendencia a heterocedasticidad de baja magnitud y un patrón aleatorio, por lo que el análisis de residuos se considera satisfactorio. Para las muestras de 20 mm y 30 mm se observa un histograma ligeramente sesgado hacia la izquierda, pero aun así compatible con una distribución aproximadamente normal y centrada en cero; además, presentan independencia y variabilidad constante dentro de un rango aceptable. En consecuencia, estas tres últimas muestras cumplen adecuadamente con los criterios del análisis de residuos.

A su vez, en el **ANEXO F** se presentan las gráficas generadas mediante Minitab, las cuales incluyen la visualización del ajuste del modelo, los residuos y los intervalos de confianza al 95% asociados a los parámetros estimados.

4.3 Sorción y desorción experimental

A continuación, en la Tabla 4.3 y Tabla 4.4 se presentan los resultados experimentales de la sorción y desorción total de hidrógeno medidos mediante técnica gravimétrica.

Tabla 4.3 Sorción experimental.

Diámetro milímetros	EPDM gramos	NBR gramos	FKM gramos
10	$7.20 \cdot 10^{-3}$	$1.77 \cdot 10^{-4}$	$3.44 \cdot 10^{-2}$
15	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$5.32 \cdot 10^{-4}$	$5.32 \cdot 10^{-2}$
20	$5.70 \cdot 10^{-2}$	$4.83 \cdot 10^{-2}$	$1.81 \cdot 10^{-2}$
30	$1.19 \cdot 10^{-1}$	$8.67 \cdot 10^{-2}$	$7.50 \cdot 10^{-4}$

Tabla 4.4 Desorción experimental.

Diámetro milímetros	EPDM gramos
10	$7.19 \cdot 10^{-3}$
15	$1.19 \cdot 10^{-2}$
20	$5.57 \cdot 10^{-2}$
30	$1.16 \cdot 10^{-1}$

Los resultados experimentales de sorción y desorción muestran un comportamiento coherente con lo esperado para elastómeros saturados, pues la cantidad de hidrógeno absorbida y posteriormente liberada aumenta proporcionalmente con el diámetro de las esferas en todos los materiales evaluados. Esto se explica porque un mayor volumen implica una mayor cantidad de sitios accesibles para el gas, lo que incrementa la masa total absorbida durante la presurización y, en consecuencia, la masa liberada en la desorción. Además, se evidencia que la cantidad de hidrógeno sorbido y desorbido para EPDM mantiene una coherencia entre ambos procesos.

En cuanto al FKM de diámetro 30 mm, su menor absorción de hidrógeno respecto a los demás diámetros no corresponde al comportamiento esperado, puesto que la sorción debería aumentar con el volumen disponible. Esto puede atribuirse a errores experimentales asociados a la sensibilidad de la balanza analítica, particularmente a vibraciones, corrientes de aire y variaciones de temperatura.

Por otro lado, al comparar estos valores con los obtenidos teóricamente, se observa que las tendencias son consistentes, ya que el incremento con el diámetro se mantiene, pero las magnitudes difieren de manera importante en órdenes de magnitud. Esta discrepancia puede atribuirse a diferencias en formulación del compuesto, presencia de plastificantes y microestructura real del polímero, factores que se sabe afectan la solubilidad y movilidad del hidrógeno dentro de elastómeros industriales (Zhou, Huang, & Hua, 2024).

En sistemas poliméricos, el coeficiente de difusión está fuertemente condicionado tanto por la cantidad de gas absorbida (sorción) como por la cinética con que este se libera (desorción). Aunque experimentalmente se obtuvo una mayor sorción y desorción de hidrógeno en comparación con los valores teóricos, esto no implica necesariamente coeficientes de difusión más altos, pues la difusión depende de la velocidad del flujo más que de la cantidad total de gas almacenado. Una mayor sorción puede generar procesos de hinchamiento, plasticización local o aumento transitorio del volumen libre en el polímero, efectos que ralentizan la movilidad molecular y, por ende, disminuyen la rapidez de liberación del gas, reduciendo el coeficiente de difusión efectivo (Zhou, Huang, & Hua, 2024).

Por otro lado, en la Tabla 4.5 se visualizan los resultados experimentales respecto al hidrógeno liberado durante la desorción.

Tabla 4.5 Resultados experimentales de la cantidad total de hidrógeno liberada durante la desorción (C_0) para el material EPDM.

Diámetro milímetros	Hidrógeno total liberado en la desorción (C_0) <i>wt · ppm</i>	Hidrógeno por unidad liberado en la desorción (C_0) <i>wt · ppm</i>
10	14.32	1.30
15	36.81	3.35
20	287.55	16.91
30	193.90	48.47

Los resultados presentados muestran que el hidrógeno liberado durante la desorción aumenta proporcionalmente con el diámetro de la muestra. La columna correspondiente al hidrógeno total liberado proviene directamente de los valores obtenidos experimentalmente a partir de las curvas de desorción, mientras que la concentración por unidad se obtiene asumiendo que cada esfera libera la misma cantidad de hidrógeno, dividiendo el valor total experimental entre el número de esferas analizadas, lo que permite obtener una estimación del hidrógeno desorbido por unidad de material. Este comportamiento creciente con el diámetro es

consistente con la teoría de difusión en sólidos, pues a mayor tamaño de muestra, mayor volumen efectivo para la absorción inicial de hidrógeno, lo que se traduce en una mayor cantidad total de gas retenido y posteriormente liberado durante la desorción.

Al contrastar estos valores con los reportados teóricamente, se observa que, aunque las magnitudes experimentales son inferiores, la tendencia coincide. Sin embargo, es importante señalar que, en el estudio utilizado como referencia no se especifica cuántas esferas fueron sometidas a los procesos de sorción y desorción. Esta omisión limita la posibilidad de una comparación cuantitativa directa, ya que la cantidad total de hidrógeno liberado depende no solo del tamaño de las esferas, sino también del número exacto de muestras consideradas en el análisis. Aun así, la coherencia en la tendencia general permite validar cualitativamente el comportamiento observado experimentalmente.

Esta diferencia influye en la determinación del coeficiente de difusión, ya que cuando la cantidad de hidrógeno desorbido es baja, como ocurre en las muestras de diámetro menor, el tramo difusivo es poco marcado y el ajuste al modelo Fickiano pierde sensibilidad, generando mayor incertidumbre en la estimación del coeficiente de difusión y reduciendo la significancia estadística del parámetro. En cambio, para las muestras de diámetro mayor, donde la desorción total es considerablemente mayor, el perfil experimental presenta un comportamiento transitorio más definido, lo que permite obtener coeficientes difusivos más estables y estadísticamente robustos.

4.4 Evaluación visual de las muestras posterior a la sorción de hidrógeno

Finalmente, es relevante señalar que las muestras de 10 mm, 15 mm y 20 mm no presentaron anomalías visibles tras el proceso de sorción de hidrógeno, manteniendo su integridad física sin signos de deformación. En la Figura 4.18 se observa una muestra de NBR posterior a la sorción de hidrógeno.

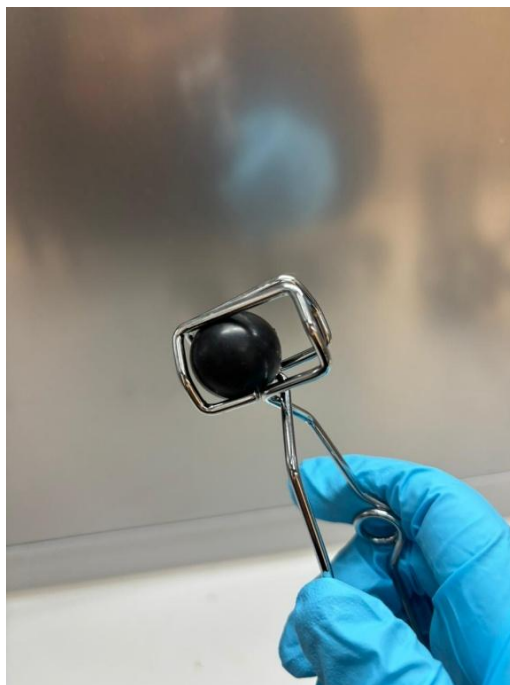


Figura 4.18 Muestra de NBR de 20 mm posterior a la sorción de hidrógeno.

En contraste, todas las muestras de 30 mm mostraron evidentes fenómenos de hinchamiento y la aparición de grietas superficiales, indicativos de un daño asociado a la absorción de gas a alta presión. Estas alteraciones pueden observarse en la Figura 4.19 y Figura 4.20.



Figura 4.19 Muestra de FKM de 30 mm posterior a la sorción de hidrógeno con grieta superficial.



Figura 4.20 Muestra de FKM de 30 mm posterior a la sorción de hidrógeno con desgaste superficial.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

La investigación permite abordar de manera experimental la determinación de la difusividad del hidrógeno en elastómeros empleados como sellos en sistemas a presión, mediante la implementación de ensayos de desorción gravimétrica. Además, de identificar tendencias, limitaciones, incertidumbres asociadas al proceso y posibles señales de daño o anomalías en las muestras.

El desarrollo y la estandarización del procedimiento experimental constituyen un avance significativo en la medición gravimétrica de la desorción de hidrógeno en elastómeros. La preparación de las muestras, el proceso de saturación bajo condiciones controladas y el monitoreo continuo de la masa mediante una balanza de alta sensibilidad permiten registrar las variaciones temporales asociadas a la liberación del gas. La implementación de este procedimiento favorece la repetibilidad de los ensayos, disminuye el ruido experimental y posibilita obtener datos comparables entre distintos materiales y tamaños de muestra. No obstante, se concluye que la técnica gravimétrica no puede aplicarse sin control de temperatura, ya que, de lo contrario, las muestras absorben humedad durante el periodo de exposición. Finalmente, el control de variables ambientales como la temperatura, las vibraciones, la humedad y la estabilidad de la balanza resulta fundamental para asegurar la calidad de los datos y la confiabilidad de los resultados obtenidos.

En cuanto a la modelación, realizada únicamente para la muestra de EPDM (pues es la única que presenta una tendencia inicial coherente con el proceso de desorción) se concluye que el ajuste de las curvas experimentales puede describirse adecuadamente mediante la segunda ley de Fick. Este enfoque entrega coeficientes de determinación elevados, lo que evidencia que las muestras siguen de manera satisfactoria el modelo clásico de difusión.

Por otro lado, la propagación de incertidumbre permite determinar un intervalo de confianza para el parámetro sin necesidad de realizar repeticiones adicionales, y evaluar si los valores

estimados son estadísticamente significativos. En este estudio, todos los parámetros presentan estimaciones significativas. En cuanto al análisis de residuos, este resultado se confirma al observar que, aunque los residuos muestran una ligera falta de varianza constante, igualmente cumplen con los criterios de homocedasticidad, independencia y distribución aproximadamente normal centrada en cero para las muestras de 15, 20 y 30 mm. Por el contrario, la muestra de 10 mm no presenta estas características. Por ende, solo son confiables los coeficientes de difusión obtenidos para el material EPDM con diámetros de 15, 20 y 30 mm.

A su vez, los resultados permiten concluir que la difusividad del hidrógeno depende tanto del material como del tamaño de las muestras. Las diferencias observadas entre elastómeros como FKM, EPDM y NBR reflejan la influencia de la estructura química en procesos de sorción y desorción, pues aquellos con menor flexibilidad molecular tienden a presentar coeficientes de difusión más bajos y a ser más susceptibles a la absorción de otros gases, como la humedad. Asimismo, se observa que el tamaño de las muestras influye en la forma de la curva de desorción, aunque la difusividad es una propiedad intrínseca del material, las muestras de mayor radio mostraron coeficientes de difusión más altos.

Finalmente, es necesario mencionar que, en todos ensayos se observaron anomalías en las muestras de 30 mm, tales como hinchamiento, cambios en la textura, aparición de microgrietas y pérdida de integridad superficial tras la exposición al hidrógeno.

Estos resultados aportan información experimental valiosa para la selección y evaluación de materiales en aplicaciones de seguridad industrial vinculadas al almacenamiento y transporte de hidrógeno. Comprender cómo la estructura química, el tamaño de la muestra y las condiciones de operación afectan la difusividad y el comportamiento de desorción permite identificar elastómeros más estables frente a la permeación del gas y descartar aquellos que presenten vulnerabilidades, como hinchamiento, microgrietas o pérdida de integridad superficial.

5.2 Recomendaciones

Para investigaciones futuras se recomienda repetir el procedimiento experimental incorporando un sistema de control de temperatura que permita estabilizar y monitorear de manera continua las condiciones térmicas durante la etapa de presurización y desorción. Esto posibilitaría observar con mayor precisión la difusión de hidrógeno en los polímeros, así como contrastar cómo varían los resultados frente a fluctuaciones térmicas y cómo se comportan estos materiales respecto a la absorción de humedad. En caso de implementar dicho sistema, es indispensable que los sensores involucrados estén correctamente calibrados mediante patrones trazables, de modo que las mediciones de temperatura sean reproducibles y comparables entre ensayos.

Asimismo, sería ideal contar con una línea de hidrógeno de mayor presión específicamente acondicionada para el laboratorio. Esto permitiría operar bajo condiciones más seguras y, al mismo tiempo, obtener la concentración de hidrógeno al momento de la despresurización sin necesidad de recurrir a extrapolaciones, reduciendo la incertidumbre asociada al cálculo de la concentración inicial.

En cuanto a la instrumentación gravimétrica, la balanza utilizada debe someterse a un procedimiento riguroso de calibración. No basta con la función automática de ajuste interno, sino que debe verificarse mediante masas patrón certificadas, aplicando métodos comparativos que aseguren su exactitud en el rango de trabajo. Además, la balanza debe ubicarse sobre una superficie rígida y estable, libre de vibraciones y movimientos, dado que su sensibilidad puede afectar de forma significativa la señal registrada.

Se sugiere también disponer de una segunda balanza para realizar mediciones por duplicado, lo que permitiría evaluar la repetibilidad del método y aplicar análisis estadísticos como ANOVA para determinar la significancia de las variaciones observadas. Finalmente, el laboratorio debería contar con cables y conexiones de respaldo entre la balanza y el computador, de manera que, ante una falla inesperada del sistema principal, la adquisición de datos pueda continuar sin necesidad de repetir completamente el ensayo.

Asimismo, podría aplicarse la técnica cromatográfica en colaboración con el Departamento de Química de la universidad, lo que permitiría profundizar en los mecanismos internos que regulan la interacción entre el hidrógeno y los elastómeros. También, estudiar el comportamiento de estos materiales bajo diferentes condiciones de presión, temperatura y ciclos de carga, con el objetivo de caracterizar la influencia de las variables termodinámicas en la cinética de difusión. Por último, sería recomendable profundizar en estudios relacionados con el daño por descompresión explosiva, dada su importancia para la integridad de sellos sometidos a condiciones de operación exigentes.

REFERENCIAS

- Balasooriya, W., Clute, C., Schritteser, B., & Pinter, G. (24 de 02 de 2021). A Review on Applicability, Limitations, and Improvementsof Polymeric Materials in High-Pressure Hydrogen GasAtmospheres. *Polymer Review*. doi:<https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1897997>
- Bevington, P., & Keith, R. (2013). *Data Reduction and Error Analysis*. Boston: Mc Graw Hill.
- Campari, A., Ustolin, F., Alvaro, A., & Paltrinieri, N. (09 de 11 de 2023). A review on hydrogen embrittlement and riskbased inspection of hydrogen technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35316 - 35346. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.293>
- Carmody, C. J. (2015). *EXPLOSIVE DECOMPRESSION AND OTHER O-RING RELATED ISSUES FOR TURBOMACHINERY SERVICE-SOME USER GUIADANCE*. Texas.
- Cranck, J. (1975). *The Mathematics Of Diffusion*. Clarendon Press.
- Dong, C., Liu, Y., Li, J., Bin, G., Zhou, C., Han, W., & Li, X. (10 de 09 de 2023). Hydrogen Permeability of Polyamide 6 Used as Liner Material for Type IV On-Board Hydrogen Storage Cylinders. *Polymers*. doi:<https://doi.org/10.3390/polym15183715>
- Gutiérrez, H., & Salazar, R. d. (2014). *ANALISIS Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS*. Mexico: McGraw-Hill.
- Hossein, A., Mobaraki, V., Mohammad, S., & Sharif, M. (01 de 07 de 2025). Introducing the elastomers with lowest water absorption and permeability. *ELSEVIER*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2025.102485>
- Huang, G., Chen, Z., Wu, J., Lin, A., Liu, Q., Liu, S., . . . Wang, Y. (25 de 12 de 2023). Effect of Hydrothermal Aging on the Tribological Performance of Nitrile Butadiene Rubber Seals. *Polymers*. doi:<https://doi.org/10.3390/polym16010081>
- Jalalifar, N., Kaffashi, B., & Ahmadi, S. (20 de 07 de 2020). The synergistic reinforcing effects of halloysite nanotube particles and polyolefin elastomer-grafted-maleic anhydride compatibilizer on melt and solid viscoelastic properties of polylactic acid/

- polyolefin elastomer blends . *ELSEVIER*.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106757>
- Jeon, S.-K., Jung, J.-K., Chung, N.-K., Beak, B., & Nahm, S.-H. (2022). Investigation of Physical and Mechanical Characteristics of Rubber Materials Exposed to High-Pressure Hydrogen. *Polymers*, 14. doi:<https://doi.org/10.3390/polym14112233>
- Jung, J.-K., Kim, K.-T., Chung, N.-K., Baek, U.-B., & Nahm, S.-H. (2022). Characterizing the Diffusion Property of Hydrogen Sorption and Desorption Processes in Several Spherical-Shaped Polymers. *Polymers*, 14. doi:<https://doi.org/10.3390/polym14071468>
- Jung, J.-K., Lee, J.-H., Jang, J.-S., Chung, N.-K., Park, C.-Y., Baek, B., & Nahm, S.-H. (2022). Characterization technique of gases permeation properties in polymers: H₂, He, N₂ and Ar gas. *Scientific Reports*, 12. doi:<https://doi.org/10.1038/s41598-022-07321-1>
- Kap Jung, J. (06 de 03 de 2024). Review of Developed Methods for Measuring Gas Uptake and Diffusivity in Polymers Enriched by Pure Gas under High Pressure. *MPDI*. doi:<https://doi.org/10.3390/polym16050723>
- Kumar, R., Thapliyal, D., Sharma, J., & Verros, G. (30 de 08 de 2021). Glassy Polymers—Diffusion, Sorption, Ageing and Applications. *COATINGS*. doi:<https://doi.org/10.3390/coatings11091049>
- Lacuve, M., Colin, X., Perrin, L., Flandin, L., Notingher, P., Toucher, C., . . . Tanzeghti, H. (11 de 08 de 2019). Investigation and modelling of the water transport properties in unfilled EPDM elastomers. *ELSEVIER*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108949>
- MMA. (2025). Obtenido de <https://cambioclimatico.mma.gob.cl/>
- Mühlbacher, M. (2015). *High-resolution characterization of TiN diffusion barrier layers*. Sweden: Linköping.
- Pulido, H. G. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. México: McGrawHill.

- Quaterman, C. (06 de 2024). *Hydrogen Pipeline Transport*. Obtenido de https://betterenergy.org/wp-content/uploads/2024/06/Hydrogen-Transportation-Issue-Brief.pdf?utm_source=chatgpt.com
- Rogers, C. E. (2011). *Permeation of Gases and Vapours in Polymers*.
- S.L.U. (2024). *BAXI*. Obtenido de <https://www.baxi.es/blog/hidrogeno-ventajas-y-desventajas>
- Santo, F. e. (11 de 05 de 2016). *CNH2*. Obtenido de <https://www.cnh2.es/sobre-cnh2/>
- Seader, J., Henley, E. J., & Keith Roper, D. (2011). *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons.
- Shewmon, P. G. (1963). *Diffusion in solids*. New York: Board.
- SNiChile. (24 de 05 de 2025). *MMA*. Obtenido de <https://snichile.mma.gob.cl/sector-energia/>
- SNiChile. (24 de 05 de 2025). *MMA*. Obtenido de [https://snichile.mma.gob.cl/resultados-principales/#:~:text=Respecto%20a%20la%20participaci%C3%B3n%20de,del%20sector%20IPPU%20\(5%20%25\).](https://snichile.mma.gob.cl/resultados-principales/#:~:text=Respecto%20a%20la%20participaci%C3%B3n%20de,del%20sector%20IPPU%20(5%20%25).)
- Xie, X., Huang, X., Zhang, K., Yan, S., Chen, J., He, R., . . . Zhong, W. (09 de 05 de 2025). Thermo-Oxidative Aging Effects on Hyperelastic Behavior of EPDM Rubber: A Constitutive Modeling Approach. *Materials*. doi:<https://doi.org/10.3390/>
- Zhou, C., Huang, Y. Z., & Hua, Z. (10 de 02 de 2024). Hydrogen permeation behavior of rubber sealing materials for hydrogen infrastructure: Recent advances and perspectives . *ELSEVIER*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.042>

ANEXOS

ANEXO A. Códigos para la medición del cambio de masa en tiempo real durante el proceso de desorción.

ANEXO A.1 Código en Spyder.

```
import serial

import time

from openpyxl import Workbook

import re

#timeout debe ser igual al de la balanza

ser=serial.Serial('COM3',9600,timeout=600)

#libreria de pyserial que permite comunicarse con puertos seriales, entre computador y
dispositivo (balanza, sensor, etc)

#COMx es el nombre del puerto serial

#9600 la tasa de transmisión, debe coincidir con la del dispositivo

#timeout es el tiempo máximo que espera por una respuesta al leer datos (en seg)

wb=Workbook() #crear un libro de excel

ws=wb.active #seleccionar hoja activa

ws.title="Pesos"

ws.append(["Tiempo(s)","Peso (g)"]) #encabezado de primera fila

start_time=time.time()

try:

    while True:

        ser.reset_input_buffer()
```

```

data=ser.readline().decode().strip()

#lectura de una línea de datos desde el puerto serial

if data:

    match = re.search(r"[-+]?[d*\.\\d+|\\d+",data)

    if match:

        peso_valor=float(match.group())

        elapsed_time=round(time.time()-start_time,1)

        #moles_aire=(peso_valor-5)/2.018

        print(f"Peso: {peso_valor} g")

        ws.append([elapsed_time,peso_valor]) #agrega los datos a la hoja excel

    time.sleep(3000)#iempo cada cuanto tomará el dato

except KeyboardInterrupt:

    wb.save("pesos.xlsx") #guarda el archivo

ser.close()

```

ANEXO A.2 Código en Matlab.

```
% --- Configuración del puerto serial ---

puerto = 'COM3';    % Cambiar según el puerto usado

baudrate = 9600;     % Debe coincidir con la configuración de la balanza

timeoutSeg = 1;      % Tiempo máximo de espera (segundos)

% --- Preguntar intervalo de muestreo ---

intervalo = input('¿Cada cuántos segundos deseas tomar los datos? (ej: 2): ');

if isempty(intervalo) || ~isnumeric(intervalo) || intervalo <= 0

    intervalo = 2;

    fprintf('Usando intervalo por defecto: %.1f segundos.\n', intervalo);

end

% --- Crear conexión serial ---

s = serialport(puerto, baudrate, "Timeout", timeoutSeg);

configureTerminator(s, "LF"); % Cambia a "CR" o "CR/LF" si tu balanza usa otro
terminador

flush(s);

% --- Inicializar almacenamiento ---

datos = []; % matriz donde cada fila = [tiempo masa]

% --- Inicializar gráfico ---

figure;

hLine = plot(NaN, NaN, '-o', 'LineWidth', 1.5);

xlabel('Tiempo (s)');

ylabel('Masa (g)');
```

```

title('Lectura en tiempo real de la balanza');

grid on;

hold on;

fprintf('\nIniciando adquisición desde %s ... Presiona Ctrl+C para detener.\n\n', puerto);

% --- Iniciar medición ---

startTime = tic;

try

    while true

        masa = NaN; % Valor por defecto si falla lectura

        tiempoActual = round(toc(startTime), 2);

        try

            % Leer una línea desde el puerto serial

            raw = readline(s);

            % Validar y limpiar

            if ~isempty(raw)

                raw = strtrim(string(raw)); % asegurar que sea string

                token = regexp(raw, '[-+]?[d*\.]?[d+]', 'match');

                if ~isempty(token)

                    masa = str2double(token{1});

                    fprintf('Tiempo: %.2f s | Masa: %.3f g\n', tiempoActual, masa);

                else

                    fprintf('%s | ⚠ Lectura inválida: %s\n', tiempoActual, raw);

                end

            end

        end

    end

```

```

else

    fprintf('%0.2f s | ⚠ Sin datos recibidos\n', tiempoActual);

end

catch ME

    fprintf('%0.2f s | ⚠ Error de lectura: %s\n', tiempoActual, ME.message);

end

% --- Guardar en matriz ---

datos = [datos; tiempoActual, masa];

% --- Actualizar gráfico ---

set(hLine, 'XData', datos(:,1), 'YData', datos(:,2));

drawnow limitrate;

pause(intervalo);

end

catch

% --- Al detener el experimento (Ctrl+C) ---

fprintf('\n\nAdquisición detenida por el usuario.\n');

save('datos_balanza.mat', 'datos');

fprintf('Matriz guardada en "datos_balanza.mat" con formato [tiempo masa].\n');

end

```

ANEXO B. Especificación del modelo de los equipos del DIFFLAB.

Tabla B.1 Especificación de los equipos y materiales del laboratorio.

Equipo/Material	Imagen de referencia	Modelo
Estufa		BOV-V30F
Estanque a presión		<i>Pressure Vessels</i> Series 4760
Sellador para bridas		Loctite 518
Desecador		VWR 467-0071

Balanza analítica		AS 82/220.R2 PLUS
Sílica Gel		Naranja 10gr Sachet
Detector de hidrógeno		Micro IV Sensor de Hidrógeno H ₂ (0-4,00% VOL)

ANEXO C. Análisis de resultados.

ANEXO C.1 Script para graficar los resultados experimentales de FKM y NBR.

```
% --- Ingreso de datos experimentales ---

t = input('Ingrese el vector de tiempo [s]: ');

m = input('Ingrese el vector de masa [g]: ');

R_mm = input('Ingrese el radio de la esfera [mm]: ');

% --- Conversión de unidades ---

R = R_mm / 1000; % Radio en metros

% --- Gráfico ---

figure;

plot(t, m, 'o', ...

    'MarkerEdgeColor', [0 0.45 0.74], ... % Azul en el borde

    'MarkerFaceColor', 'w', ...          % Blanco en el centro

    'MarkerSize', 6, ...

    'LineWidth', 1.2);

% --- Personalización del gráfico ---

xlabel('Tiempo [s]', 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold');

ylabel('Masa [g]', 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold');

title(['Muestra de radio R = ', num2str(R_mm), ' mm']);

grid on;

box on;

legend('Datos experimentales', 'Location', 'northeast');

set(gca, 'FontSize', 11);
```

ANEXO C.2 Script para graficar los resultados de las concentraciones de hidrógeno en función del tiempo de los materiales de EPDM en conjunto a su ajuste.

```
%% === Análisis de desorción de hidrógeno (versión Opción B estable) ===
```

```
disp('--- Análisis de desorción de hidrógeno ---');
```

```
disp('Ingrese los datos solicitados según su muestra.');
```

```
% === Ingreso de datos experimentales ===
```

```
t = input('Ingrese el vector de tiempo [s]: ');
```

```
m = input('Ingrese el vector de masa [g]: ');
```

```
R_mm = input('Ingrese el radio de la esfera [mm]: ');
```

```
% === Conversión de unidades ===
```

```
R = R_mm / 1000; % mm → m
```

```
Nterms = 50;
```

```
% === Concentración (wt ppm) ===
```

```
m0 = m(end);
```

```
C = ((m - m0) ./ m0) * 1e6;
```

```
% === Corrección del tiempo real ===
```

```
t_real = t - 300;
```

```
valid = t_real >= 0;
```

```
t_real = t_real(valid);
```

```
C = C(valid);
```

```
t = t(valid);
```

```
m = m(valid);
```

```

% ==== Detectar mínimo ====

[~, idx_min] = min(m);

t_cut = t(idx_min);

fprintf('\nPunto mínimo detectado en t = %.2f s (índice %d)\n', t_cut, idx_min);

% Datos de ajuste

t_adj = t_real(1:idx_min);

C_adj = C(1:idx_min);

% ==== Modelo teórico ====

n = (1:Nterms)';

Fmodel = @(D,t) (1 - (6/pi^2) * sum((1./(n.^2)) .* ...

    exp(-(n.^2*pi^2*D).*(t(:)/R^2), 1))');

% ==== Reparametrización de Cinf ====

Ceq = C_adj(end);

% p(1) = D

% p(2) = x → Cinf = C_adj(1) + x^2

C_model = @(p,t) (C_adj(1) + p(2).^2) - ...

    ((C_adj(1) + p(2).^2) - Ceq) .* Fmodel(p(1), t);

SSE = @(p) sum((C_adj - C_model(p,t_adj)).^2);

% valores iniciales

p0 = [1e-10, 0.1];

% ajuste

pfit = fminsearch(SSE, p0);

```

```

% parámetros ajustados

Dfit = pfit(1);

Cinf = C_adj(1) + pfit(2).^2;

% === Evaluación del ajuste ===

C_fit = C_model(pfit, t_adj);

SS_res = sum((C_adj - C_fit).^2);

SS_tot = sum((C_adj - mean(C_adj)).^2);

R2 = 1 - SS_res/SS_tot;

var_res = SS_res / (length(C_adj) - 1);

%% === Intervalo de confianza 95% SOLO para D ===

delta = Dfit * 1e-6;

% Derivada numérica dC/dD

J = zeros(length(t_adj),1);

for i = 1:length(t_adj)

    Cplus = C_model([Dfit+delta, pfit(2)], t_adj(i));

    Cminus = C_model([Dfit-delta, pfit(2)], t_adj(i));

    J(i) = (Cplus - Cminus) / (2*delta);

end

CovD = var_res / (J' * J);

SE_D = sqrt(CovD);

tval = tinv(0.975, length(C_adj)-1);

IC_D = [Dfit - tval*SE_D, Dfit + tval*SE_D];

```

```

%% == Resultados ==

fprintf('\n== RESULTADOS ==\n');

fprintf('Difusividad D = %.3e m2/s\n', Dfit);

fprintf('IC 95%% de D: [%.3e , %.3e]\n', IC_D(1), IC_D(2));

fprintf('R2 = %.4f\n', R2);

fprintf('C_inf ajustado = %.3f wt ppm\n', Cinf);

%% == Gráfico ==

figure;

hold on

plot(t_real, C, 'o', ...

     'MarkerEdgeColor', [0 0.45 0.74], ...

     'MarkerFaceColor', 'w', ...

     'MarkerSize', 5, ...

     'LineWidth', 1.2, ...

     'DisplayName','Datos experimentales');

tfit = linspace(0, max(t_adj), 300);

plot(tfit, C_model(pfit, tfit), 'r-', 'LineWidth', 2, 'DisplayName','Ajuste teórico');

plot(0, Cinf, 'ks', 'MarkerFaceColor','g', 'DisplayName','C_\infty ajustado');

xlabel('Tiempo real [s]');

ylabel('Concentración H2 [wt ppm]');

title(sprintf('Ajuste Fickiano: D = %.2e m2/s | R2 = %.3f, Dfit, R2));

legend('Location','best');

grid on; box on;

```

```
set(gca, 'FontSize', 11);
```

```
hold off;
```

ANEXO D. Comportamiento difusivo completo de las muestras de EPDM.

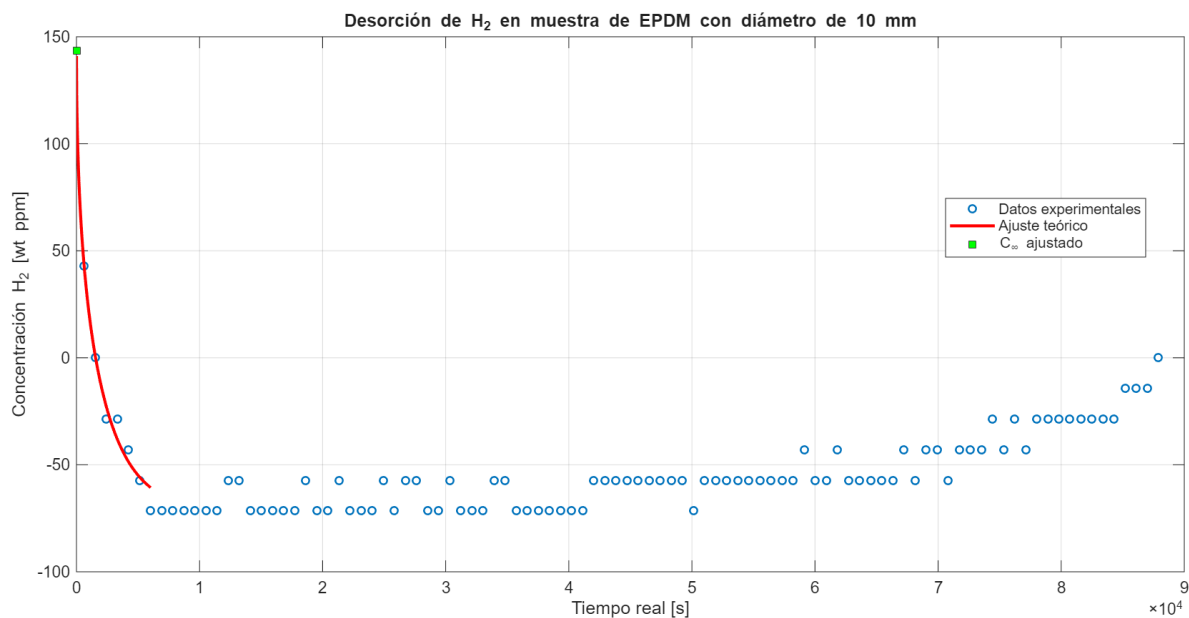


Figure D.1 Comportamiento difusivo completo de la muestra EPDM 10 mm.

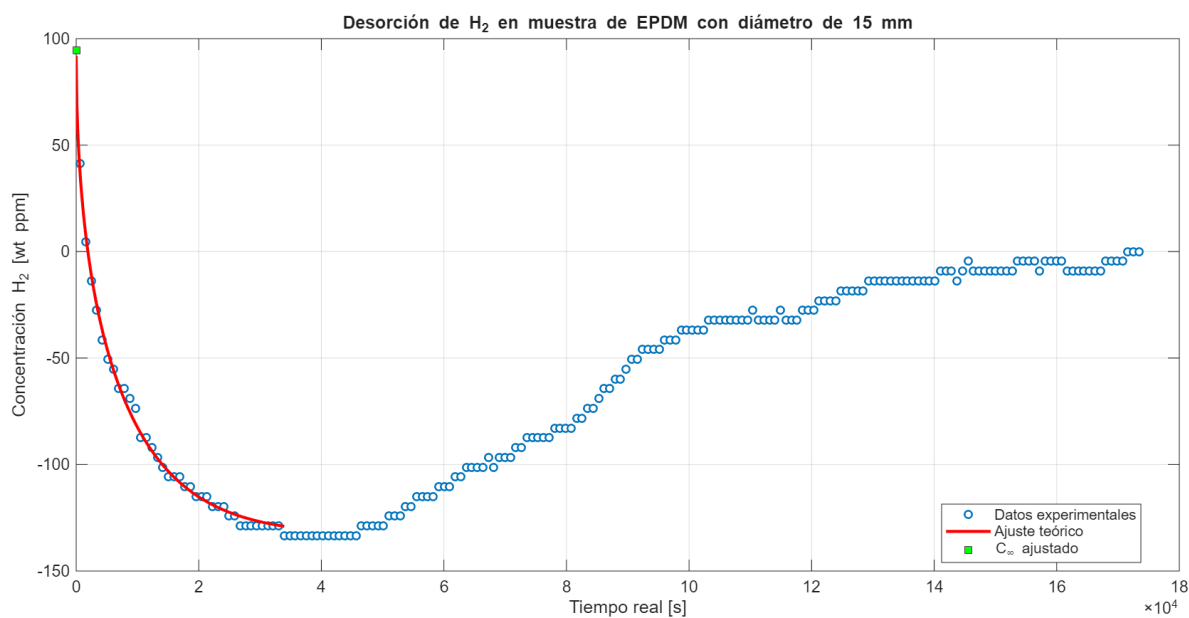


Figure D.2 Comportamiento difusivo completo de la muestra EPDM 15 mm.

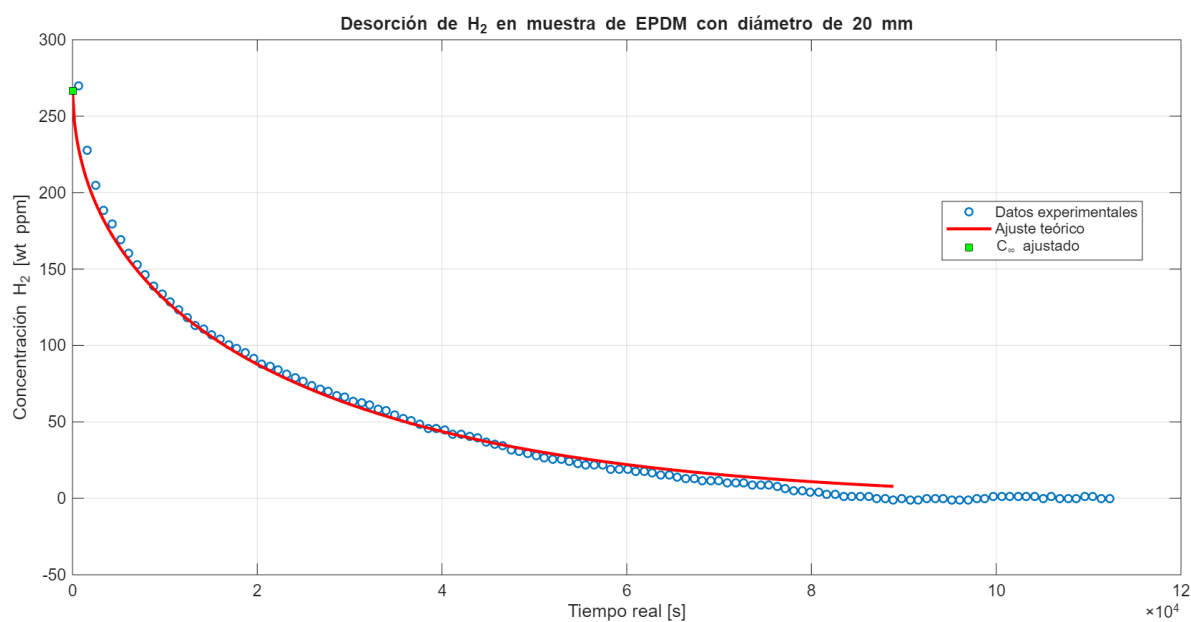


Figure D.3 Comportamiento difusivo completo de la muestra EPDM 20 mm.

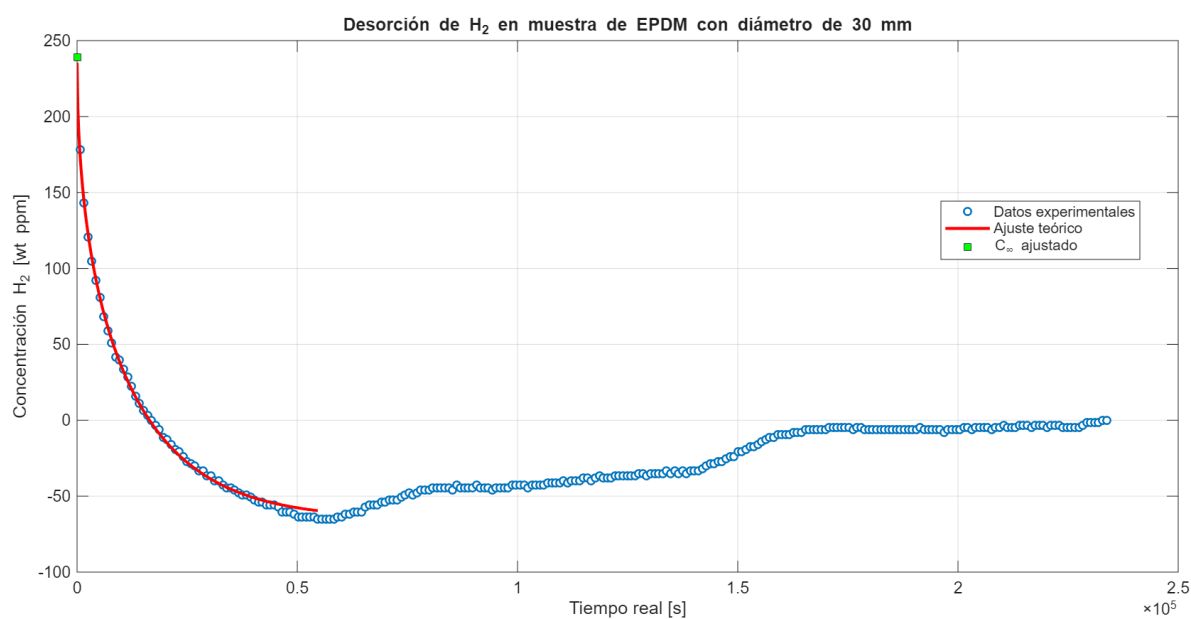


Figure D.4 Comportamiento difusivo completo de la muestra EPDM 30 mm.

ANEXO E. Script para graficar los coeficientes de difusión en función del diámetro.

```
%% Datos de entrada

% Ingresar tus vectores aquí

d = [10 15 20 30];          % diámetros (mm)

D = [1.04e-9 5.78e-10 3.67e-10 1.46e-9]; % coeficientes de difusión

err = [1.56e-10 1.43e-11 5.70e-12 1.80e-11]; % incertidumbre ( $\pm$ )

%% Gráfico de dispersión con barras de error

figure;

errorbar(d, D, err, 'o', ...

    'MarkerSize', 7, ...

    'MarkerFaceColor', [0 0.4470 0.7410], ...

    'MarkerEdgeColor', 'k', ...

    'LineWidth', 1.2, ...

    'Color', [0 0.4470 0.7410]);

grid on;

xlabel('Diámetro (mm)', 'FontSize', 12);

ylabel('Coeficiente de difusión D (m2/s)', 'FontSize', 12);

title('Coeficiente de difusión en función del diámetro', 'FontSize', 13);

set(gca, 'FontSize', 11);
```

ANEXO F. Visualización del modelo, residuos e intervalo de confianza al 95% para las muestras de EPMD.

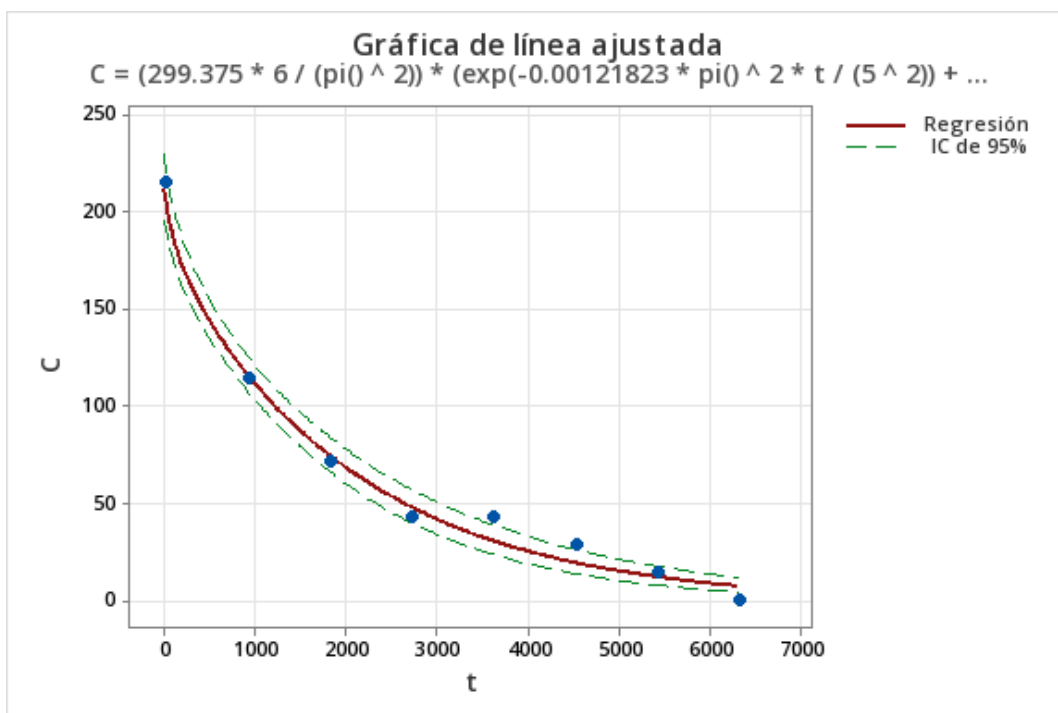


Figure F.1 Modelo, residuos e intervalo de confianza al 95% de la muestra EPDM 10 mm, obtenida a través de Minitab.

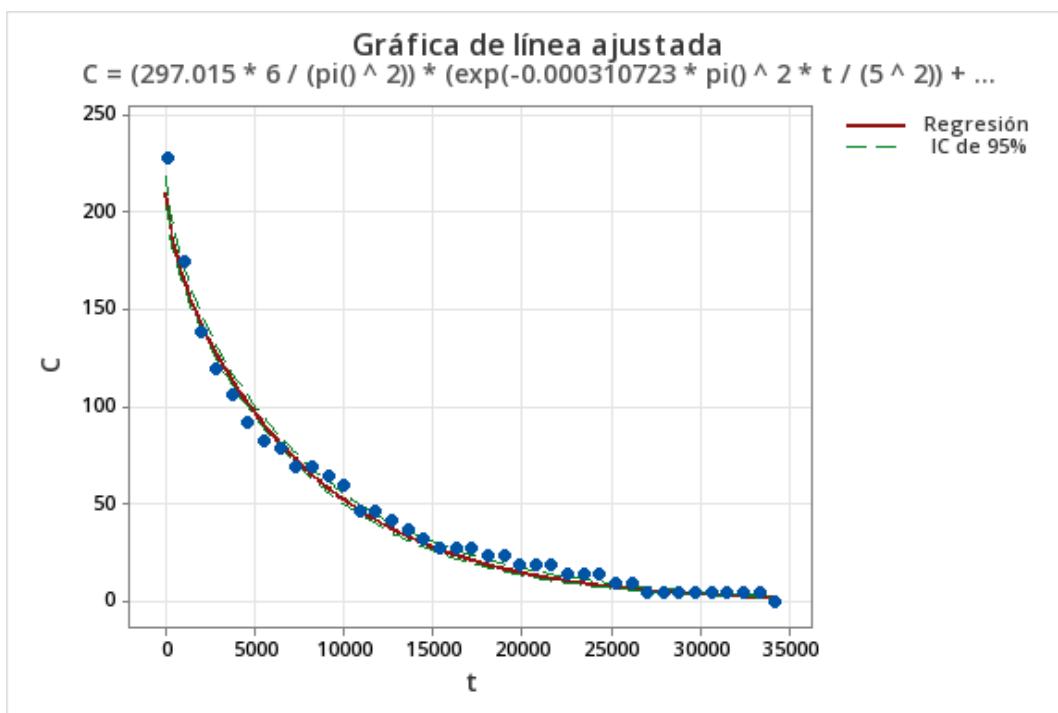


Figure F.2 Modelo, residuos e intervalo de confianza al 95% de la muestra EPDM 15 mm, obtenida a través de Minitab.

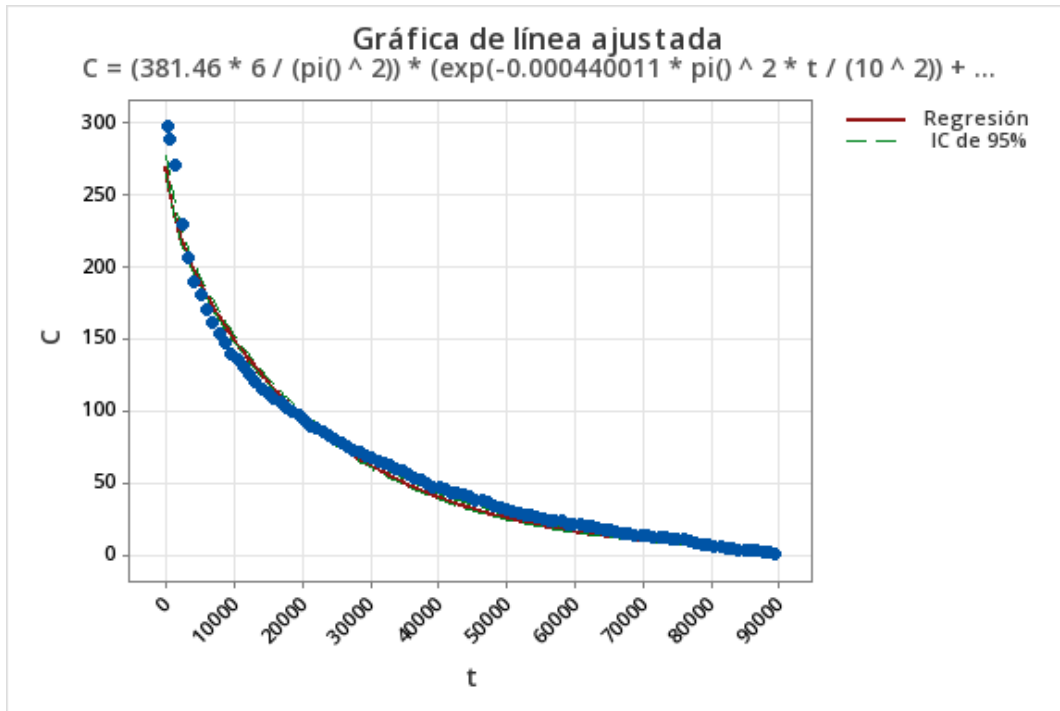


Figure F.3 Modelo, residuos e intervalo de confianza al 95% de la muestra EPDM 20 mm, obtenida a través de Minitab.

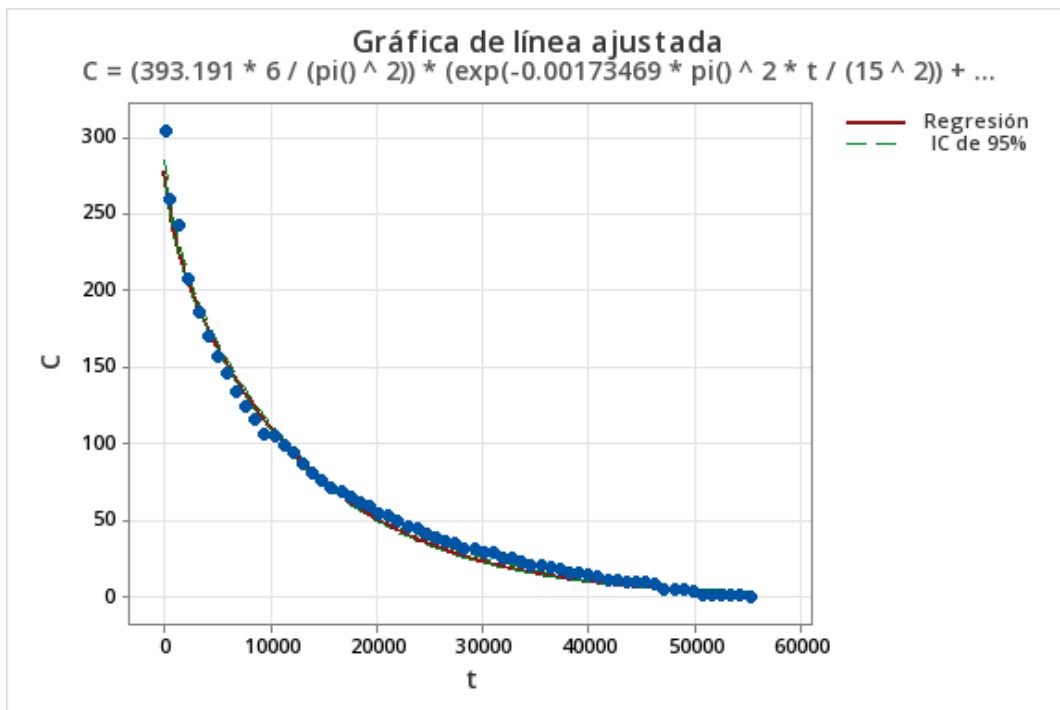


Figure F.4 Modelo, residuos e intervalo de confianza al 95% de la muestra EPDM 30 mm, obtenida a través de Minitab.