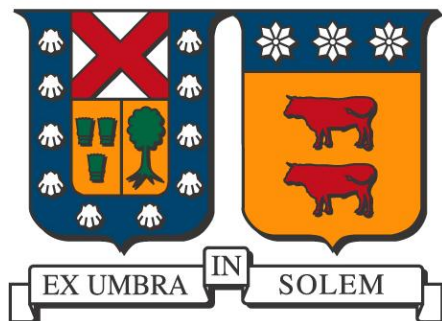


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
VALPARAÍSO-CHILE



OPTIMIZACIÓN DE MUESTREO ESPACIAL EN EXPERIMENTOS DE DIFUSIÓN EN MATERIALES

Tesis presentada por:

JOSÉ IGNACIO MARCHANT LILLO

Como requisito parcial para optar al título de:

INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Profesor guía:

DR. ALONSO JAQUES SOLIS

Profesor Co-referente:

MCs. IVAN CORNEJO GARCÍA

NOVIEMBRE - 2016

VALPARAÍSO - CHILE

Título de la tesis:

OPTIMIZACION DE MUESTREO ESPACIAL EN EXPERIMENTOS DE
DIFFUSION EN METALES

Autor:

JOSÉ IGNACIO MARCHANT LILLO

Trabajo de tesis, presentado en cumplimiento parcial de los requisitos para el Título
de Ingeniero Civil Químico de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Alonso Jaques Solís.

Iván Cornejo García.

AGRADECIMIENTOS

“Jesús le dijo: Yo soy el camino, y la verdad y la vida; nadie viene al Padre sino por mí. (juan 14,6)”. Es por esto que le agradezco a Dios por el camino que me ha permitido vivir, disfrutar y aprovechar. Le agradezco a Dios por que en este camino puso como guías a mis padres, José y Ana, a los cuales les agradezco todo lo que me han dado en la vida y por ser parte de todo lo que soy. Les agradezco por todo el esmero y esfuerzo que pusieron para criar, amar y cuidar de mí, y mis hermanos. Por enseñarme con sus vidas los que es vivir a Cristo día a día, lo que es el amor verdadero y el desprenderse de uno mismo por tal de ayudar al prójimo.

Le agradezco a mi abuela Marina, que siempre ha estado presente durante toda mi vida y parte de este logro es parte de ella también, ya que a pesar de sus años logro demostrar que todos podemos entregar amor, a pesar de lo dura que pueda ser nuestra vida. A mi hermano Jean Paul, que me vino a dar ese toque de niñez que tanta falta nos hace en la vida, el cual lamentablemente muchos perdemos en el andar. A mi hermana María José por demostrarme que con esfuerzo y dedicación todo se puede en esta vida. A mi cuñado Orlando que junto a mi hermana me acogieron en su hogar, brindándome siempre apoyo y cobertura en los momentos difíciles.

A mi polola Javiera, por ser la fortaleza y pilar en los tiempos donde quise decaer, por siempre ayudarme a levantarme, por siempre estar a mi lado en la buenas y en las malas, por todo el amor que me brindas, por la incondicionalidad. Por las alegrías y por los momentos juntos muchas gracias.

Agradecimientos a mi familia en Cristo, la cual sé que en los momentos difíciles me consideraron en sus oraciones.

A mis amigos de la vida Carlos y Carolina, que siempre incondicionales presentes, en cada momento desde que nos conocimos. A mis amigos de la universidad, Cristian, Gustavo, Claudia, Manuel y Tabilo, los cuales jamás perdieron su toque de alegría en esta aventura universitaria.

A mis profesores, Aldonza Jaques e Iván Cornejo, y a Gonzalo Cornejo, por su total disposición y paciencia para trabajar conmigo en esta memoria

Y a todos lo que aportaron su granito de arena en mi vida, para lograr este increíble momento.

RESUMEN

El presente trabajo, consiste en la determinación de un método de muestreo espacial optimizado, que maximice la certeza en la determinación del coeficiente de difusión, utilizando la menor cantidad de datos obtenidos experimentalmente. Actualmente en métodos analíticos para composición de aleaciones, es factible seleccionar los puntos a ser muestreados. Dado que el acceso a estos equipos es generalmente limitado se hace necesario desarrollar un esquema optimizado para la selección de puntos a medir. Actualmente, el esquema por defecto es considerar una distribución uniforme de puntos en todo el dominio de medición. Sin embargo, en el presente trabajo, se utilizaron técnicas de muestro no uniforme, en búsqueda de una mejora de error en la estimación del coeficiente de Difusividad. Para este fin, fue necesario analizar los métodos de muestreo que nos permitieran realizar, una optimización en el muestreo, mejorando la distribución de los puntos a muestrear y el número de réplicas de estos.

La elaboración de la aplicación de estos métodos y del simulador de datos muestreados, se llevó a cabo por medio de un *script* en el *software* MATLAB[®] 2013 revisión a, el cual mediante datos ingresado por el usuario, nos permite aplicar estos métodos y simultáneamente, simular los muestreos de los puntos obtenidos previamente.

Finalmente, mediante la toolbox, *cftool*, del *software* MATLAB[®], podemos obtener el valor estimado del parámetro de la difusión simulada, juntos con los límites del 95% de confianza. Para posteriormente con estos datos, estimar la precisión obtenida y observar gráficamente, como se comporta el perfil, los límites de este, y los puntos muestreados, con el simulador.

.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN.....	iv
ÍNDICE DE CONTENIDOS	v
ÍNDICE DE TABLAS	ix
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS.....	2
Capítulo 1 : ANTECEDENTES.....	1
1.1. Ley de Fick.....	2
1.2. Modelos de Difusión.....	4
1.2.1. Modelo 1: Difusión bajo concentración superficial constante.....	5
1.2.2. Modelo 2: Difusión bajo concentración superficial limitada.....	7
1.3. Métodos de Muestreo.....	9
1.3.1. Muestreo Aleatorio Simple.....	10
1.3.2. Método D-optimal.....	10
1.3.3. Método de los Coeficientes de Sensibilidad.....	12
1.4. Análisis de Datos.....	13
1.4.1. Determinación del Mejor Método de Muestreo.....	14
1.4.2. Optimización del Muestreo Espacial.....	15
Capítulo 2 : DESARROLLO MATEMATICO.....	19
2.1. Materiales y Metodología.....	19
2.1.1. Modelo del Fenómeno Utilizado.....	19
2.1.2. Métodos de Maestreo Espacial.....	20
- Método Muestreo Aleatorio Simple	20

-	Método D-optimal.....	20
-	Método Coeficientes de Sensibilidad	22
a)	Muestreo Simétrico.	24
b)	Muestreo Proporcional.	25
2.1.3.	Posición y Replicas de las mediciones.....	26
Capítulo 3 : SIMULACION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.		27
3.1.	Modelo y Supuestos para la Simulación.	27
3.1.1.	Simulación del Error en las Muestras.	27
-	Error lineal.	27
-	Error no lineal	28
3.2.	Condiciones de la Simulación.	29
3.2.1.	Selección del Método de Optimización.	30
3.2.2.	Selección del Método de Muestreo Espacial Optimo.	31
3.3.	Programación en Matlab.	33
3.3.1.	Muestro Simple.	33
3.3.2.	Método D-optimal.....	33
3.3.3.	Método de Coeficientes de Sensibilidad.	33
Capítulo 4 : ANALISIS Y RESULTADOS.		35
4.1.	Selección del mejor método del Optimización.....	35
4.1.1.	Resultados Modelo 1.....	35
-	Método Muestreo Aleatorio Simple:	35
-	Método D-optimal:	36
-	Método Coeficientes de Sensibilidad:	37
4.1.2.	Resultados Modelo 2.....	38
-	Método Muestreo Aleatorio Simple:	38
-	Método D-optimal:	38
-	Método Coeficientes de Sensibilidad:	39

4.2. Selección del Mejor Muestreo Espacial.	42
4.2.1. Resultados Modelo 1.....	42
Muestreo Proporcional:.....	43
a) Error No Lineal	43
b) Error Lineal.	45
Muestreo Simétrico:.....	48
a) Error No Lineal.	48
b) Error Lineal.	50
4.2.2. Resultados Modelo 2.....	53
- Muestreo Proporcional:.....	53
- Muestreo Simétrico:.....	56
4.3. Resultado finales.	58
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	61
- Conclusiones:.....	61
- Recomendaciones:.....	63
BIBLIOGRAFÍA.....	64
Capítulo 5 : ANEXOS.....	67
ANEXO A: Selección del Mejor Método de Optimización.....	67
a) Muestreo aleatorio simple:.....	67
b) Muestreo Coeficientes de Sensibilidad:.....	68
c) Muestreo D-optimal:.....	69
ANEXO B: Resultados de la Selección del Mejor Método de Optimización.	71
a) Modelo 1:.....	71
a. Método Muestreo aleatorio simple:.....	71
b. Método D-optimal:	71
c. Método Coeficientes de Sensibilidad:	71

b)	Modelo 2:	72
a.	Método Simple:.....	72
b.	Método D-optimal:	72
c.	Método Coeficientes de Sensibilidad:	72
ANEXO C: Selección del Mejor Muestreo Espacial.		73
a)	Puntos Modelo 1: Coeficientes de Sensibilidad.....	73
b)	Puntos Modelo 2: Coeficientes de Sensibilidad.....	74
ANEXO D: Códigos de Matlab.....		75
a)	Modelo 1.	75
b)	Modelo 2.	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Resultados de los métodos de muestreo para el modelo 1.....	41
Tabla 4.2. Resultados de los métodos de muestreo para el modelo 2.....	41
Tabla 4.3. Resumen de resultados del anova para muestreo proporcional, del modelo 1 y error no lineal.	45
Tabla 4.4. Anova para muestreo proporcional, del modelo 1 y error no lineal.	45
Tabla 4.5. Resumen de resultados del anova para muestreo proporcional, del modelo 1 y error lineal.	47
Tabla 4.6. Anova para muestreo proporcional, del modelo 1 y error lineal.	47
Tabla 4.7. Resumen de resultados del anova para muestreo simétrico, del modelo 1 y error no lineal.	50
Tabla 4.8. Anova para muestreo simétrico, del modelo 1 y error no lineal.	50
Tabla 4.9. Resumen de resultados del anova para muestreo simétrico, del modelo 1 y error lineal.	52
Tabla 4.10. Anova para muestreo simétrico, del modelo 1 y error lineal.	52
Tabla 4.11. Resultados del anova para muestreo proporcional, del modelo 2 y error no lineal.	55
Tabla 4.12. Anova para muestreo proporcional, del modelo 2 y error no lineal.	55
Tabla 4.13. Resumen de resultados del anova para muestreo simétrico, del modelo 2 y error no lineal.	57
Tabla 4.14. Anova para muestreo simétrico, del modelo 2 y error no lineal.	58
Tabla 5.1. Puntos de muestreo aleatorio simple modelo 1.....	67
Tabla 5.2. Puntos de muestreo aleatorio simple modelo 2.....	68
Tabla 5.3. Puntos de muestreo coeficientes de sensibilidad para modelo 1.	68
Tabla 5.4. Puntos de muestreo coeficientes de sensibilidad para modelo 2.	69
Tabla 5.5. Resultado del error medio del modelo 1 para el método de muestreo aleatorio simple.	71
Tabla 5.6. Resultado del error medio del modelo 1 para el método de muestreo D-optimal.	71

Tabla 5.7. Resultado del error medio del modelo 1 para el método de los coeficientes de sensibilidad.....	71
Tabla 5.8. Resultado del error medio del modelo 2 para el método de muestreo aleatorio simple.	72
Tabla 5.9. Resultado del error medio del modelo 2 para el método de muestreo D-optimal.	72
Tabla 5.10. Resultado del error medio del modelo 2 para el método de los coeficientes de sensibilidad.....	72
Tabla 5.11. Puntos de muestreo simétrico para el modelo 1.....	73
Tabla 5.12. Puntos de muestreo proporcional para el modelo 1.	73
Tabla 5.13. Puntos de muestreo simétrico para el modelo 2.....	74
Tabla 5.14. Puntos de muestreo proporcional para el modelo 2.	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Volumen de control.	2
Figura 1.2. Perfil para difusión a concentración superficial constante..	5
Figura 1.3. Perfil para difusión bajo concentración superficial limitada.	7
Figura 1.4. Relación de la Difusividad antes y después de la predeposición.....	8
Figura 1.5. Estimación del mejor valor para R.	9
Figura 1.6. Matriz jacobiana.	11
Figura 1.7. Algoritmo del método D-optimal.	11
Figura 1.8. Comportamiento del coeficiente de sensibilidad.....	13
Figura 1.9. Análisis de varianza ANOVA.	16
Figura 1.10. Grafica de un Boxplot.....	17
Figura 2.1. Perfiles de concentración a distintas Difusividad para el modelo 1.	22
Figura 2.2. Perfiles de concentración a distintas Difusividad para el modelo 2.	23
Figura 2.3. Perfiles del coeficiente de sensibilidad para modelo 2.	24
Figura 2.4. Perfiles del coeficiente de sensibilidad para modelo 1.	24
Figura 2.5. Muestreo simétrico.	25
Figura 2.6. Muestreo proporcional.....	25
Figura 3.1. Comportamiento del modelo del error lineal y no lineal.....	29
Figura 3.2. Perfil para el coeficiente de sensibilidad del modelo 1.	32
Figura 3.3. Perfil para el coeficiente de sensibilidad del Modelo 2.	32
Figura 4.1. Comportamiento de error vs número de puntos para el muestreo simple. 36	
Figura 4.2. Comportamiento del error vs puntos muestreo para el método d-optimal.	36
Figura 4.3. Comportamiento del error vs puntos muestreo para el método de coeficientes de sensibilidad.....	37
Figura 4.4. Comportamiento de error vs número de puntos para el muestreo simple del modelo 2.....	38
Figura 4.5. Comportamiento del error vs puntos muestreo para el método D-optimal del modelo 2.....	39

Figura 4.6. Comportamiento del error vs puntos muestreo para el método de coeficientes de sensibilidad del modelo 2.....	40
Figura 4.7. Boxplot para el modelo 1 utilizando muestreo proporcional y error no lineal.....	43
Figura 4.8. Errores promedio para el modelo 1. Para cada combinación de muestreo proporcional y error no lineal.....	44
Figura 4.9. Boxplot para el modelo 1 utilizando muestreo proporcional y error lineal.	46
Figura 4.10. Errores promedio para el modelo 1. Para cada combinación de muestreo proporcional y error lineal.....	46
Figura 4.11. Boxplot para el modelo 1 utilizando muestreo simétrico y error no lineal.	48
Figura 4.12. Errores promedio para el modelo 1. Para cada combinación de muestreo simétrico y error no lineal.	49
Figura 4.13. Boxplot para el modelo 1 utilizando muestreo simétrico y error lineal.	51
Figura 4.14. Errores promedio para el modelo 1. Para cada combinación de muestreo simétrico y error lineal.	51
Figura 4.15. Boxplot para el modelo 2 utilizando muestreo proporcional y error no lineal.....	54
Figura 4.16. Errores promedio para el modelo 2. Para cada combinación de muestreo proporcional y error no lineal.....	54
Figura 4.17. Boxplot para el modelo 2 utilizando muestreo simétrico y error no lineal.	56
Figura 4.18. Errores promedio para el modelo 2. Para cada combinación de muestreo simétrico y error lineal.	57
Figura 4.19. Perfil de concentraciones optimizado para el modelo 1.	59
Figura 4.20. Perfil de concentraciones optimizado para el modelo 2.	60
Figura 5.1. Función objetivo para el método D-optimal de 2 variables.....	70

NOMENCLATURA

C_i	: Concentración del componente i.
V	: Volumen de Control.
J_i	: Flujo molar del Componente i.
S	: Superficie del Volumen de Control
R_i	: Terminó de Reacción del Componente i.
x	: Posición de muestreo.
D	: Constante de Difusividad.
t	: Tiempo de la Difusión.
z	: Eje de zona de muestreo.
$erfc$	: Función Error Complementario.
R	: Factor de Relación de la Difusión antes y después de la deposición.
Cov	: Función de Covarianza.
X	: Matriz jacobiana.
θ_i	: Parámetro número i.
Cs_{θ_i}	: Coeficiente de Sensibilidad del parámetro i.
$LS_{95\%}$	: Límite Superior del intervalo con un 95% de confianza.
$Li_{95\%}$	: Límite inferior del intervalo con un 95% de confianza.
$ME_{\%}$	: Margen de Error Porcentual.
$EE_{\%}$	: Error de Estimación Porcentual
p	: Nivel de Significancia.
F	: Número de Fisher.
$t_{\frac{\alpha}{2}}$	: T-student, para alpha medio.
$\hat{S}$	: Desviación estándar.
n	: Número de Muestras.

INTRODUCCION

En los experimentos sobre fenómenos de transferencia de materia, se requiere el uso de modelos matemáticos para describir el comportamiento del fenómeno de transferencia de materia en metales. Para definir completamente estos modelos, y así poder realizar el análisis correspondiente al fenómeno ocurrido, es necesario determinar el valor de la constante que se obtiene del balance diferencial de materia, en este caso, es el coeficiente de Difusividad.

Tradicionalmente los experimentos de transferencia de materia en metales, requieren de la determinación de la distribución de la concentración del difusante en el sustrato, la cual permita determinar el coeficiente de Difusividad del fenómeno. Para determinar el perfil de concentraciones es necesario realizar muestreos de la concentración del elemento difusante. Actualmente en métodos analíticos para composición de aleaciones, es factible seleccionar los puntos a ser muestreados. Pero debido a que el acceso a estos equipos es generalmente limitado y costoso, se hace conveniente desarrollar un esquema optimizado para la selección de los puntos a medir.

En el presente estudio, se buscará el método que responda a la necesidad de minimizar esta cantidad de puntos a medir, sin sacrificar precisión en la determinación del coeficiente de la Difusividad. Para esto se comparará, mediante un análisis estadístico, entre: el método de muestreo aleatorio simple, método D-optimal y el método de los coeficientes de sensibilidad.

Debido a la dificultad de la realización de muestreo a experimentos reales para la medición de concentraciones, tal como ocurre en los experimentos con la Microprobeta electrónica, se utilizará un simulador de datos, bajo condiciones que permitan obtener puntos de concentración lo más cercano a lo que sería un muestreo en un experimento real. Para estos simuladores, se utilizarán dos modelos matemáticos que describen el fenómeno de transferencia de materia en metales, adicionando a estos

modelos un simulador del error que se experimenta en el muestreo realizado en laboratorio, acercando las mediciones simuladas lo más posible a un muestreo real.

OBJETIVOS

El principal objetivo del presente trabajo es la determinación de estrategias de muestreo que reduzcan la incertidumbre en los valores medidos para el coeficiente de difusión, en fenómenos de transferencia de materia en metales. Utilizando dos modelos matemáticos, provenientes de la ley de Fick, se aplicarán dos tipos técnicas de muestreo. Primero los tipos de muestreo no optimizados, es decir, muestreos aleatorios simples, donde la cantidad de puntos y ubicación del muestreo, son determinados por el usuario. Por otra parte se analizaran los muestreos optimizados, estos buscan maximizar la información obtenida del muestreo realizado, minimizando el número de muestras a realizar. Finalmente se compararan estos métodos buscando el que entrega mejores resultados en cuanto al error en la estimación del coeficiente de difusión.

Los objetivos específicos a cumplir, son la generación de una rutina en Matlab®, la cual permita plasmar estos métodos de optimización, para verificar, mediante un simulador de muestreos, cuál de los métodos estudiados, representa una mejora en cuanto a la relación entre puntos de muestreo y las réplicas de estos, con el error en la estimación de los parámetros.

Para la detección del mejor método, se realizara el análisis del comportamiento del error en las estimaciones del parámetro de la Difusividad. Utilizando esta herramienta programada en Matlab® 2013 revisión a, se obtendrán los resultados de los errores en las estimaciones para cada tratamiento de muestro, para analizar, mediante un análisis de varianza, cuál de estos tratamientos logra cumplir con la minimización de puntos, y a la vez de la minimización de la incertidumbre en la estimación del parámetro de la Difusividad.

Capítulo 1 : ANTECEDENTES.

Fundamentos Teóricos

La difusión molecular (o transporte molecular) puede definirse como la transferencia o desplazamiento de moléculas individuales a través de un fluido por medio de los desplazamientos individuales y desordenados de las moléculas (Geankoplis, 1998).

En el caso de la difusión en metales, el fenómeno es un movimiento de átomos a través de la estructura de los materiales. Este movimiento es potenciado por el cambio del equilibrio interno del sistema y causado por la segregación espacial de una las especies atómicas, por lo tanto la difusión es un mecanismo donde un sistema de átomos difunden en una red huésped, hasta lograr el equilibrio termodinámico. Este tipo de difusión se logra mediante saltos de los átomos que difunden, utilizando el espacio interatómico, o a través de los espacios no utilizados en la estructura de la red de recepción.

La difusión en elementos sólidos es muy importante en los procesos químicos y biológicos. En la industria podemos encontrar algunos ejemplos como la lixiviación de sólidos como la soya y algunos minerales metálicos; el secado de madera, sales y alimentos; la difusión y reacción catalítica en catalizadores sólidos; la separación de fluidos mediante membranas; la difusión de gases a través de las películas de polímeros usadas en los empaques; y el tratamiento gaseoso de metales a temperaturas elevadas. (Geankoplis, 1998).

La difusión en sólidos puede clasificarse en dos tipos de difusión: la difusión que sigue la ley de Fick, la cual no depende primordialmente de la estructura del sólido; y la difusión en sólidos porosos. En este informe se analizarán en profundidad el transporte de sólidos que siguen la ley de Fick.

1.1. Ley de Fick.

Las leyes de Fick sobre la difusión son leyes cuantitativas, escritas en forma de ecuación diferencial que describen matemáticamente al proceso de difusión de materia en un medio en el que inicialmente no existe equilibrio químico o térmico.

La deducción de la segunda ley de Fick esta se obtiene a partir del balance general de materia a un volumen de control, representado por la Figura 1.1, tal como se muestra en la ecuación 1.1.

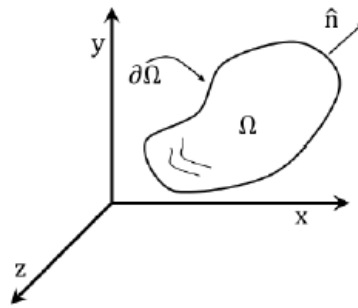


Figura 1.1. Volumen de control.

$$\text{Entra} - \text{Salida} + \text{Generación} = \text{Acumulacion} \quad (1.1)$$

Considerando los términos de flujo en la superficie según el volumen de control de la Figura 1.1, obtenemos el balance de materia, según la ecuación (1.2).

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} C_i dV = - \int_{\partial\Omega} J_i dS + \int_{\Omega} R dV \quad (1.2)$$

Aplicando teoremas de diferenciación bajo la integral y el teorema de la divergencia, se obtiene la ecuación (1.3).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i + R_i \quad (1.3)$$

La intensidad de la difusión es medida por el flujo J_i , definido como la cantidad de difusante que pasa a través de una sección de área. Esto se refleja en lo que se conoce como la primera ley de Fick para flujo de materia, presentada en la ecuación (1.4).

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = -D \cdot \nabla C_i \quad (1.4)$$

Combinando la ecuación 1.3 y 1.4 se obtiene la ecuación 1.5.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D \cdot \nabla C_i) + R_i \quad (1.5)$$

Para el caso de estudio se considera la Difusividad constante y sin reacciones químicas de por medio, finalmente se obtiene la ecuación (1.6), conocida como la segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C_i \quad (1.6)$$

La formulación de la segunda ley de Fick permite que la Difusividad sea dependiente de la concentración, $D(C)$. Por lo que el operador ∇ en las coordenadas (x, y, z), se pueden ampliar como la ecuación (1.7).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) \quad (1.7)$$

La ecuación (1.7) representa el fenómeno de la difusión en un espacio 3-D, para estos casos la difusión podría ocurrir en cualquiera de las 3 direcciones. Sin embargo para los experimentos de determinación de la Difusividad, se considera el caso simplificado, en el cual el fenómeno ocurre en una sola dirección. Con lo anterior se la ecuación (1.7), presentara solo un componente cartesiano que no es cero. En las coordenadas cartesianas será.

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = 0 ; \quad \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \neq 0$$

Teniendo en cuenta una dirección unidimensional para el flujo de difusión, la ecuación de difusión, se pueden presentar como:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right) \quad (1.8)$$

Hay varias ventajas en el uso de una configuración experimental unidimensional de la variación de concentración $C(x, t)$. La principal ventaja es que esta configuración requiere la medición de la concentración en solo una dirección, permitiendo que el uso de la ecuación (1.8) sea más simple matemáticamente que la ecuación (1.7).

La estructura matemática simplificada de la ecuación (1.8), debido que al ser unidimensional el fenómeno de la difusión, permite el uso de soluciones analíticas, las cuales se pueden utilizar para estimación del parámetro de Difusividad, en el caso donde la Difusividad es invariante con la concentración.

1.2. Modelos de Difusión.

La solución analítica y numérica ecuación (1.8), permitirá obtener los modelos que describen el fenómeno de la difusión. La obtención de estos modelos dependerá de las condiciones iniciales y de borde utilizadas. Algunas de las condiciones iniciales y de borde que aplican para su evaluación son:

- Concentración en tiempo cero: $C(x, 0)$
- Concentración en la superficie: $C(0, t)$
- Flujo de materia (incluye convección): $\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}$
- Zero flujo: $\partial C / \partial x$
- Reacción Química: R_i

Con estas condiciones se obtiene las soluciones a la ecuación (1.8), los cuales se detallan a continuación.

1.2.1. Modelo 1: Difusión bajo concentración superficial constante.

Para el caso de la Difusión bajo concentración superficial constante y una estructura de medio infinito se observa el fenómeno representado por la Figura 1.2.

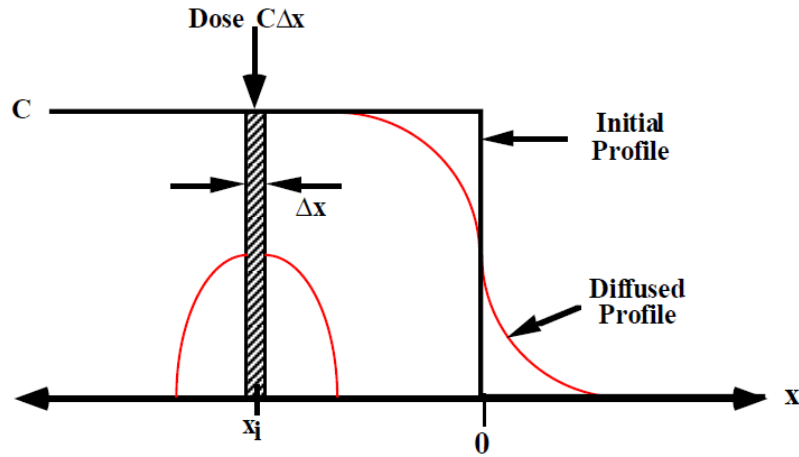


Figura 1.2. Perfil para difusión a concentración superficial constante. (Bo Cui, 2014).

Para este modelo se utilizan las siguientes condiciones:

Condiciones de borde:

$$C(x = 0, t) = C_0 ; C(x = \infty, t) = 0$$

Condición inicial:

$$C(x, t = 0) = 0$$

En la Figura 1.2 el perfil de concentración, puede ser considera como una fuente infinita. Por lo que la ecuación (1.8) se puede resolver mediante una suma gaussiana, representada en la ecuación (1.9).

$$C(x, t) = \frac{C}{2 * \sqrt{\pi * D * t}} \sum_{i=1}^n \Delta x_i \cdot e^{\left[-\frac{(x-x_i)^2}{4 * D * t} \right]} \quad (1.9)$$

La sumatoria gaussiana se puede resolver mediante integración, obteniéndose.

$$C(x, t) = \frac{C}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \int_{-\infty}^0 e^{\left[-\frac{(x-x_i)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right]} dx_i \quad (1.10)$$

Para mayor facilidad en los cálculos se realiza el siguiente cambio de variable.

$$\eta = \frac{x - x_i}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}$$

Remplazamos en la ecuación (1.10) y obtenemos.

$$C(x, t) = \frac{C}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta$$

Para obtener la solución a la ecuación (1.10) simplificada, es necesario recurrir a la definición de la función error.

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta \quad (1.11)$$

Remplazamos la ecuación (1.11), en la ecuación (1.10) simplificada, obteniéndose.

$$C(x, t) = \frac{C}{2} \left[1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right) \right] \quad (1.12)$$

Para el fenómeno de difusión solo se utilizara la parte positiva de la función error, por lo que la constante $\frac{1}{2}$ no es utilizada. Simplificando con la función error complementaria se obtiene finalmente el perfil de concentración para el modelo 1, representado por la ecuación (1.13).

$$C(x, t) = C_0 \left[\text{erfc}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right) \right] \quad (1.13)$$

1.2.2. Modelo 2: Difusión bajo concentración superficial limitada.

Para este caso el perfil de concentración, ya no consta de una concentración inicial ilimitada, por lo que el comportamiento del perfil de concentraciones, se puede obtener, utilizando como solución a la ecuación (8), una distribución gaussiana, tal como se presenta en la Figura 1.3.

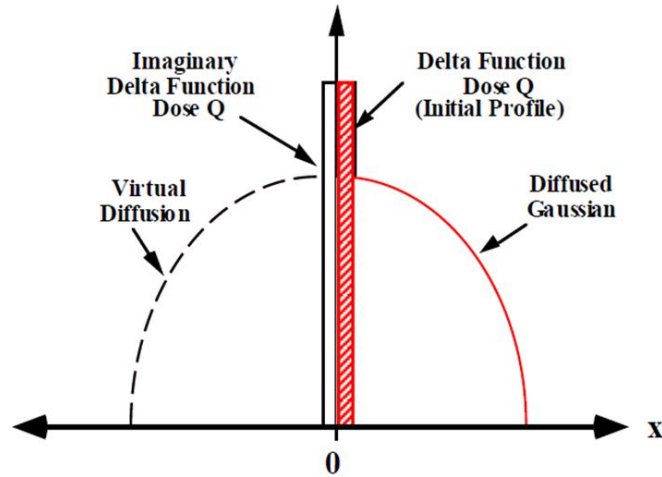


Figura 1.3. Perfil para difusión bajo concentración superficial limitada. (Bo Cui, 2014).

Como se observa en la Figura 1.3, la representación del fenómeno consta de un lado virtual para $x < 0$, para efectos prácticos solo se utilizará la parte positiva de esta función.

Para este modelo se utilizan las siguientes condiciones:

Condiciones de Borde:

$$C(x = \infty, t) = 0$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

Condición inicial: En $t = 0$, aproximamos la distribución inicial como una función delta de área Q situado en $x = 0$, lo cual se puede aproximar como se detalla en la ecuación (1.14).

$$Q(t) = \int_0^{\infty} C(x, t) dx = \frac{C_0 \cdot 2 \cdot \sqrt{(D \cdot t)_{predep}}}{\sqrt{\pi}} \quad (1.14)$$

Con la condición inicial y las de borde, se resuelve la ecuación (1.8), utilizando la ecuación gaussiana, obteniendo la ecuación (1.15).

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi \cdot (D \cdot t)_{drive-in}}} \cdot e^{\frac{-x^2}{4 \cdot (D \cdot t)_{drive-in}}} \quad (1.15)$$

Combinando las ecuaciones ecuación (1.14) y ecuación (1.15) se obtiene la ecuación final para el modelo 2.

$$C(x, t) = \frac{2 \cdot C_0}{\pi} \cdot R \cdot e^{-\left(\frac{x^2}{(D \cdot t)_{Drive-in}}\right)} \quad (1.16)$$

Donde el valor de R está determinado por.

$$R = \left(\frac{(D \cdot t)_{predep}}{(D \cdot t)_{Drive-in}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Este factor relaciona el fenómeno de difusión antes y después de la predeposición de los metales. El detalle de lo ocurrido se explica en la Figura 1.4.

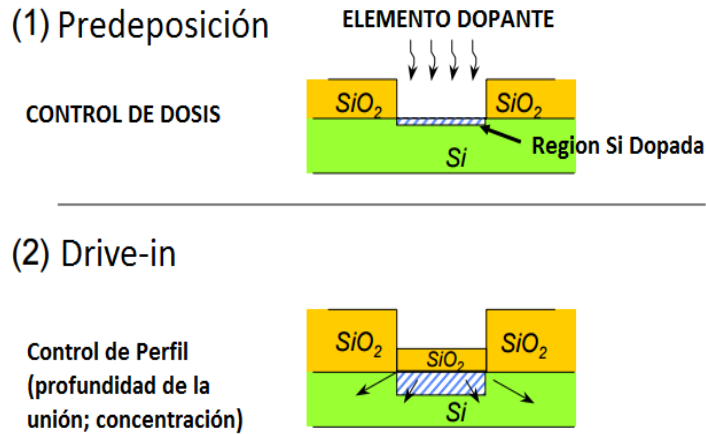


Figura 1.4. Relación de la Difusividad antes y después de la predeposición. (Cheung, N. 2010)

Para el presente caso de estudio, la determinación del valor que se aproxime de mejor manera al fenómeno real es de vital importancia. Para esto existen investigaciones previas de cuál es un buen valor aproximado. Esto se detalla en la Figura 1.5.

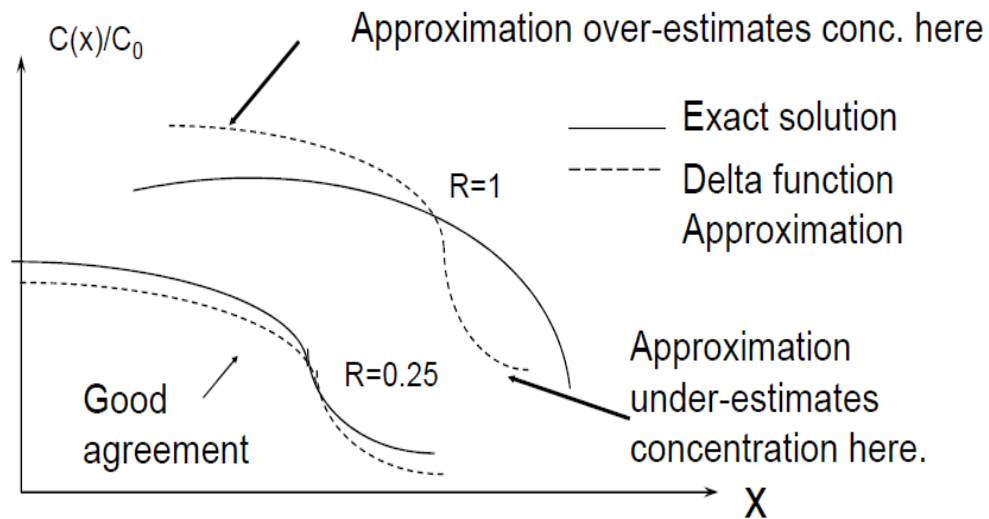


Figura 1.5. Estimación del mejor valor para R. (Cheung, N., 2010).

Como se observa en la Figura 1.5, un valor que presenta una buena aproximación, debido a que no sobreestima o subestima el modelo, es para $R=0.25$

1.3. Métodos de Muestreo.

El diseño experimental busca definir la forma en que es llevado a cabo el experimento, más precisamente, dónde y cómo deben ser llevadas a cabo las mediciones para asegurar que la certeza de los resultados sea la mayor posible (Fanceschini, 2008). Con este fin es necesario utilizar alternativas de muestreo que permitan determinar, con la menor incertidumbre posible, los parámetros de los modelos presentados en el punto anterior.

Para este caso de estudio se utilizaran tres alternativas de muestreo a comparar, las cuales se detalla a continuación.

1.3.1. Muestreo Aleatorio Simple.

Este método de muestreo es el más básico y sencillo de utilizar, debido a que cada elemento a muestrear será seleccionado de manera aleatoria, generando que cada uno de los elementos muestreados tenga la misma probabilidad de ser seleccionado.

La principal ventaja de este método es que es sencillo y de fácil comprensión, permite cálculos rápidos en cuanto a su análisis. El problema de este método es que no relaciona de alguna manera el error en la cuantificación final del modelo, ya que no considera la distribución de los puntos de muestreo, mediante algún tipo de optimización, generando que pueda realizarse un muestreo que no represente el fenómeno real. Es por esto que este método de muestreo será tomado como el modelo base de comparación, con los otros métodos que si consideran una optimización del muestreo espacial.

1.3.2. Método D-optimal.

Los métodos de diseño optimal, buscan obtener el mínimo número de puntos de muestreo maximizando la información obtenida de ellos, para la determinación de los parámetros del modelo de estudio.

Para esto se realiza un análisis de varianza de los modelos mencionados anteriormente. Este análisis se representa por la ecuación 1.17.

$$Cov(P) = Cov(y) \cdot (X^T X)^{-1} \quad (1.17)$$

En la ecuación (1.17) se observa que $Cov(y)$ representa la estimación de la varianza del modelo (error experimental), mientras que $(X^T X)^{-1}$ representa la matriz de dispersión, la cual depende del modelo y del diseño utilizado.

Para una función $Y = f(x, \theta_0, \dots, \theta_n)$ de n parámetros, que requiere n mediciones, obteniéndose la matriz de jacobiana dada por.

$$X = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial y}{\partial \theta_1} \right|_{x_1} & \dots & \left. \frac{\partial y}{\partial \theta_n} \right|_{x_1} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \left. \frac{\partial y}{\partial \theta_1} \right|_{x_n} & \dots & \left. \frac{\partial y}{\partial \theta_n} \right|_{x_n} \end{bmatrix}$$

Figura 1.6. Matriz jacobiana.

El criterio D-optimal busca identificar los puntos de medición que minimizan la región de confianza conjunta de la estimación de parámetros, a través de la maximización del uso de la información (Khuri, 1987). Ya que el criterio busca maximizar el determinante dado por la matriz $(X^T X)$, esto es equivalente a minimizar el determinante de la matriz de dispersión inversa. Esta correlación es muy útil para mantener a los cálculos posteriores lo más corto posible. (De Aguiar et al. 1995).

Finalmente el método determina los puntos de muestreo óptimo mediante el esquema de la Figura 1.7.

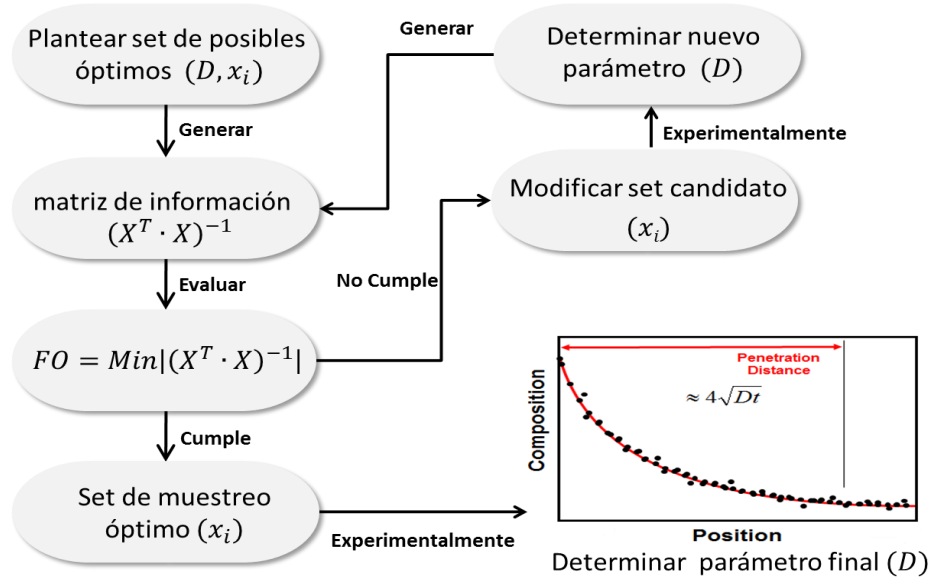


Figura 1.7. Algoritmo del método D-optimal.

1.3.3. Método de los Coeficientes de Sensibilidad.

El segundo método de muestreo optimizado a utilizar, es el método de los Coeficientes de Sensibilidad. Este método busca, en las mediciones expuestas a error experimental, encontrar los valores que mejor representen el fenómeno, analizando el efecto de la variación del parámetro a determinar del modelo, en base al muestreo espacial utilizado. Para esto el método busca las partes donde el error de medición afecta de mayor o menor forma la estimación de los parámetros del modelo, determinando con esto la zona óptima de muestreo.

Los coeficientes de sensibilidad miden la tasa en que cambia la curva (o el valor predicho) ante variaciones en el valor de los parámetros (Beck, 1976).

Para este caso, podemos considerar la ecuación genérica de una función, dada por $y = f(x, \theta_0, \dots, \theta_n)$, donde x es la variable independiente y θ_i corresponde al vector de parámetros correspondientes, para esta ecuación su tasa de cambio en función de los parámetros queda expresada matemáticamente como:

$$Cs_{\theta_i} = \frac{\partial \hat{y}}{\partial \theta_i} \quad (1.18)$$

Esta tasa de cambio estima la sensibilidad de cuanto cambia la curva, al cambiar el coeficiente, es decir, cuando la magnitud de los coeficientes de sensibilidad de los parámetros es baja, más hay que modificar los parámetros para que cambie el recorrido de la curva predictora. Por otra parte, si la magnitud del coeficiente de sensibilidad es alta, la tasa de cambio será menor para generar un cambio en el recorrido de la curva antes descrita.

De manera adicional, el método de los coeficientes de sensibilidad nos permite determinar, cuál de los parámetros se podrán determinar con mayor o menor certeza. Para esta última comparación es mejor observar la magnitud de los coeficientes de sensibilidad escalados, definidos según:

$$Cs'_{\theta_i} = \theta_i \frac{\partial \hat{y}}{\partial \theta_i} \quad (1.19)$$

Si la razón entre los coeficientes de sensibilidad entre dos parámetros cualesquiera del modelo se vuelve constante en alguna parte del dominio, se presentarán problemas de identificabilidad entre ellos, pudiendo no ser posible determinar el valor de estos dos por separado, si se utilizan puntos de esa parte del dominio (Beck, 1976).

En el presente caso de estudio, se realizara el cálculo del coeficiente de sensibilidad, analizando el comportamiento del perfil de concentraciones para dos valores de D diferentes, tal como se presenta en la Figura 1.8.

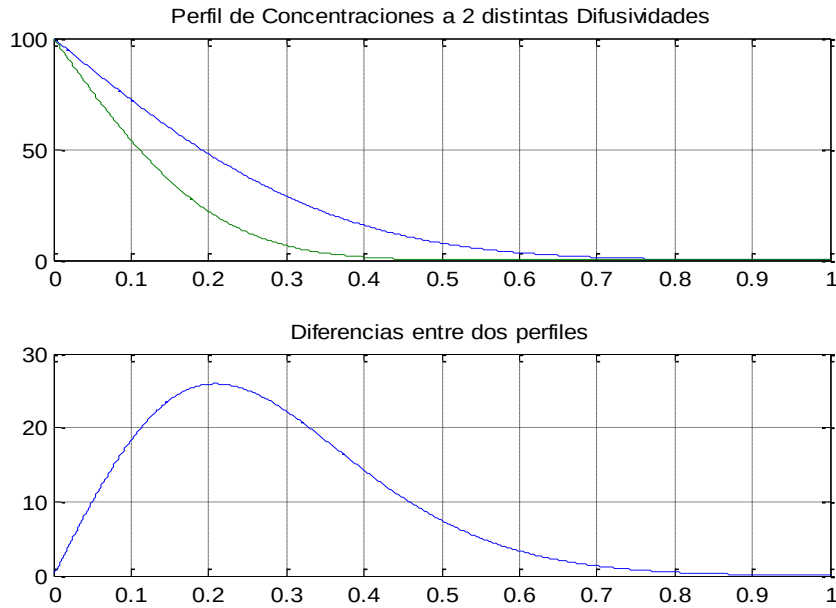


Figura 1.8. Comportamiento del coeficiente de sensibilidad.

Como se observa en la figura 1.8, existe una zona de donde el valor del coeficiente de sensibilidad es alto, entregando un subdominio, donde el error presente en la medición generar una menor incertidumbre en la estimación del parámetro del modelo.

1.4. Análisis de Datos.

Para todo experimento, los resultados y las conclusiones obtenidos, nacen a partir de un análisis de los datos obtenidos. Por lo cual, se presentan a continuación las herramientas y criterios utilizados para el análisis que justifiquen las conclusiones finales obtenidas.

1.4.1. Determinación del Mejor Método de Muestreo.

Tal como se presentó en el punto 1.3, se utilizaran 3 tipos de muestreo, por lo que será necesario determinar cuál es el mejor método, en cuanto a error en la estimación de la Difusividad para los modelos presentados en el punto 1.2. Para la determinación del mejor método se utilizaran dos mediciones de error.

- Margen de error porcentual.

Para la estimación del valor de un parámetro para el modelo, es requerido realizar una regresión dependiente de la forma del modelo utilizado. Esta regresión será realizada mediante la toolbox de Matlab®, cftool, la cual permite, para cada experimento, determinar los valores correspondientes a los parámetros del modelo, a partir de datos muestreados. Dichos parámetros obtenidos, están asociados a un error de estimación, es por esto que la toolbox, nombrada anteriormente, entrega automáticamente los límites inferiores y superiores de dichos parámetros. Estos límites representan el intervalo de confianza del 95% para los parámetros.

El margen de error porcentual será determinado tal como se muestra en la ecuación 1.20

$$ME_{\%} = \frac{Ls_{95\%} - Li_{95\%}}{\theta_i} \cdot 100\% \quad (1.20)$$

Este margen de error nos permitirá estimar la precisión de los métodos de muestreo anteriormente mencionados, ya que la ecuación (1.20), nos entrega la amplitud porcentual del intervalo de confianza del parámetro del modelo, lo cual nos indica que tan acotado es el intervalo donde no es posible encontrar otro valor, al parámetro obtenido. Por lo tanto entre menor sea el

valor del margen de error, mayor será la exactitud de la estimación de dicho parámetro.

- **Error de estimación porcentual.**

De igual manera que para el margen de error porcentual, se determinara el error de estimación de los parámetros. Utilizando la toolbox de Matlab®, cftool, se obtendrán los valores para los parámetros a determinar de los modelos presentados en el punto 1.2, para posteriormente compararlos con los valores considerados como valores reales de los parámetros, tal como se observa en la ecuación (1.21).

$$E_{\%} = \frac{\theta_i - \hat{\theta}}{\theta_i} \cdot 100\% \quad (1.21)$$

Para cada método, mencionado en el punto 1.3, se obtendrá el valor del error de estimación porcentual, el cual indicara que tan cercano es el valor estimado, con respecto a su valor real. El método de muestreo que presente un valor más cercano a cero, para la ecuación (1.21), será el método considerado como más exacto en la estimación de los parámetros de los modelos, anteriormente descritos.

Finalmente con estos dos parámetros de medición del error, se determinara el mejor método de muestreo, el cual permita cumplir de mejor manera el objetivo general de esta investigación.

1.4.2. Optimización del Muestreo Espacial.

El objetivo principal de esta entrega es lograr una optimización del muestreo espacial en la estimación del cálculo de la Difusividad en metales. Para lograr este objetivo se tendrá que obtener, la menor cantidad de puntos a muestrear, sin generar diferencias significativas, en cuanto al error en la estimación de los parámetros se refiere.

Con el fin de lograr identificar este punto, se analizara el comportamiento de la media de los errores en la estimación del parámetro. Para esto es necesario cuantificar el efecto, de las combinaciones de muestreo, sobre el error de estimación de los parámetros, la forma en cómo se distribuyen la media de los error, para finalmente analizar intervalo de confianza del 95% de estos buscando diferencias entre ellos. Cada uno de estos elementos de detalla a continuación.

- Efecto de las combinaciones.

Para el análisis de efectos múltiples es necesario realizar el análisis de la varianza entre los tratamientos (anova). Este es un método que permite comparar dos o más medias cuando es necesario, debido a que si se quiere comparar entre más de dos medias es impracticable utilizar repetitivamente el contraste de hipótesis nulas basado en la *t de Student*.

La tabla anova se detalla en la Figura 1.9.

Fuente de variación	gl Grados de libertad	SC Suma de Cuadrados	MC Medias cuadráticas	F
Entre tratamientos	$k - 1$	$SCE = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2$	$\frac{SCE}{k - 1}$	$F = \frac{MCE}{MCD}$
Dentro de tratamientos	$n - k$	$SCD = \sum_{i=1}^n (n_i - 1) s_i^2$	$\frac{SCD}{n - k}$	
Total	$n - 1$	$SCT = \sum_{i=1}^n (y_{ij} - \bar{y})^2$		

Figura 1.9. Análisis de varianza ANOVA. (Estadística, Universidad de Talca, 2015).

El análisis de varianza nos entrega un valor de Fisher, el cual debe ser compara con el valor critico estipulado para un valor p del 5 % de significancia. Si F grande, es decir un valor de significancia p menor a 0,05, entonces es necesario realizar el Test de comparaciones de múltiples medias.

Si el valor de la significancia p mayor a 0,05, quiere decir que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los promedios.

1.4.2.1. Distribución de la media de los errores.

Para el análisis de la distribución de la media de los errores se utilizara la herramienta grafica de los boxplot.

Un boxplot permite observar de un vistazo la distribución de los datos y sus principales características como centralidad, dispersión, simetría y tamaño de las colas. En la Figura 1.10 se presenta en detalle la composición de una grafico de caja o boxplot.

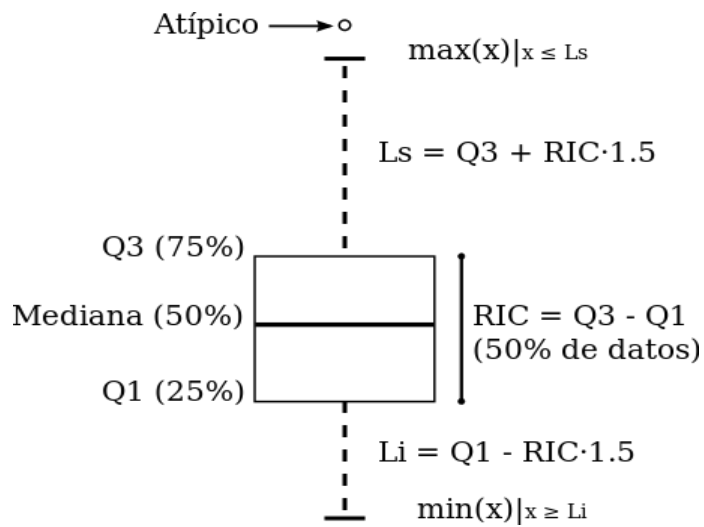


Figura 1.10. Grafica de un Boxplot. (Estadística, Universidad de Talca, 2015).

Con la gráfica de la Figura 1.10, podremos determinar el comportamiento de la media de los errores, permitiendo identificar la zona donde se encontrar el 50% de los errores, aproximándonos a la zona en donde se podrá encontrar la mejor combinación de puntos de muestreo, que no genere diferencia significativa con sus similares.

1.4.2.2. Intervalo de Confianza.

Dada una variable aleatoria con distribución Normal $N(\mu, \sigma)$, el objetivo es la construcción de un intervalo de confianza para el parámetro μ , basado en una muestra de tamaño n de la variable. Se tiene que para una varianza desconocida, el estadístico aplicado es el de *t de Student*, representado por la ecuación (1.22).

$$t = \frac{\bar{X} - \mu}{\hat{S} / \sqrt{n}} \quad (1.22)$$

Por lo tanto el intervalo de confianza para esta distribución está dado por la ecuación (1.23).

$$\bar{X} - t_{\alpha/2} \cdot \hat{S} / \sqrt{n} \leq \mu \leq \bar{X} + t_{\alpha/2} \cdot \hat{S} / \sqrt{n} \quad (1.23)$$

Donde $t_{\alpha/2}$ es el valor de una distribución *t de Student* con $n-1$ grados de libertad, la cual deja a su derecha una probabilidad igual a $\alpha/2$.

Con este intervalo de confianza, podemos determinar con un 95% de confianza, que los errores estarán distribuidos dentro de este intervalo, para cada combinación de muestreo, sin generar diferencias significativas entre ellos.

Finalmente, con las herramientas estadísticas presentadas, se determinará el mejor tipo de muestreo espacial aplicado, el cual minimice el error de estimación de los parámetros, necesario para definir completamente los modelos presentados en el punto 1.2.

Capítulo 2 : DESARROLLO MATEMATICO.

En el presente capítulo se explicará la metodología de trabajo y las técnicas empleadas para el cumplimiento del objetivo principal de esta entrega, el cual busca la optimización del muestreo espacial minimizando la incertidumbre en la estimación del valor de la Difusividad en metales.

2.1. Materiales y Metodología.

Para el cumplimiento del objetivo principal de la presente entrega, se utilizó el software MATLAB® versión 2013, en el cual se desarrollaron los códigos de las rutinas requeridas para las distintas metodologías utilizadas.

Con las rutinas anteriormente nombradas se buscó determinar el efecto final del diseño experimental, con base en el muestreo espacial, considerando factores claves como:

- Modelo del fenómeno utilizado.
- Métodos de diseño óptimo.
- Posición de las mediciones.
- Número de réplicas por medición.

2.1.1. Modelo del Fenómeno Utilizado.

Como se presenta en el punto 1.1.1, se pueden utilizar 2 modelos a partir del balance de materia.

Modelo 1: Difusión bajo concentración superficial constante.

Modelo 2: Difusión bajo concentración superficial limitada.

Se utilizaran los modelos 1 y 2, dados por las ecuaciones (1.11) y (1.15) respectivamente, para validar la capacidad del método de optimización del muestreo espacial, en cuanto a la base del modelo matemático a utilizar. Permitiendo con esto

inferir que el método de optimización del muestreo, puede ser aplicado en más de solo un tipo modelo.

Tal como se mostró en la Figura 1.4, el mejor valor para esta factor de relación es de 0.25, este valor será utilizado como referente para el análisis de los modelos utilizados, ya que podrá ser ingresado como un valor de entrada en la rutina programada en MATLAB®.

2.1.2. Métodos de Muestreo Espacial.

Para la optimización requerida se utilizaran dos metodologías de muestreo optimizado, las cuales se compararan con el método de Muestreo Simple. Estas metodologías se detallan a continuación.

- Método Muestreo Aleatorio Simple

Para el análisis se utilizará un muestreo base, realizado bajo la técnica de muestreo simple, tal como se explicó en el punto 1.3. El muestreo simple consiste en utilizar puntos obtenidos de manera aleatoria dentro de una matriz correspondiente a la ubicación adimensionalizados, por lo cual los valores de estos puntos van desde el 0 hasta el valor 1.

- Método D-optimal

El método D-optimal, tal como se explicó en el punto 1.3, minimiza el número de punto a muestrear, buscando los puntos de mayor información dependientes del número de parámetros a estimar en el modelo.

En este caso los modelos a utilizar solo tienen el parámetro de la Difusividad a determinar, es por esto que se utilizó un método extendido del método inicial, ya que al ser sólo un parámetro a determinar, el método entregará un único punto de muestro con el cual estimar la Difusividad real. Esto no es recomendado, ya que obtener un modelo completo a partir de un sólo punto, quita representatividad del fenómeno real detrás del modelo utilizado.

Tal como se presenta en la Figura 1.5, el método busca maximizar el determinante de la matriz jacobiana del modelo, con respecto a los parámetros evaluados en un punto x_i . Para lograr que el método determinara más de un solo punto, se realizó la siguiente extensión del método presentado en la ecuación (2.1).

$$X = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial C_n(x, t)}{\partial D} \right|_{z_1} \\ \left. \frac{\partial C_n(x, t)}{\partial D} \right|_{z_2} \\ \vdots \\ \left. \frac{\partial C_n(x, t)}{\partial D} \right|_{z_i} \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

Con la ecuación (2.1) obtenemos la función objetivo para el problema de optimización, en la cual se requiere maximizar la matriz información tal como se presentó en la punto 1.3 Para el caso de maximización en el software MATLAB® versión 2013^a, se requiere transformar esta maximización en una minimización, por lo que la función a objetivo resultaría en la ecuación (2.2).

$$Max_{FO} = |(X^T \cdot X)| = Min_{FO} = |(X^T \cdot X)^{-1}| \quad (2.2)$$

Para el modelo 1 se presenta en la ecuación (2.3), la cual representa a la función objetivo obtenida para el muestreo de 3 puntos.

$$FO = \frac{4 \cdot D^3 \cdot \pi \cdot t \cdot \exp\left(\frac{Z_1^2 + Z_2^2 + Z_3^2}{2 \cdot D \cdot t}\right)}{Co^2 \cdot \left(Z_1^2 \cdot \exp\left(\frac{Z_2^2 + Z_3^2}{2 \cdot D \cdot t}\right) + Z_2^2 \cdot \exp\left(\frac{Z_1^2 + Z_3^2}{2 \cdot D \cdot t}\right) + Z_3^2 \cdot \exp\left(\frac{Z_1^2 + Z_2^2}{2 \cdot D \cdot t}\right) \right)} \quad (2.3)$$

Mientras que para el modelo 2, se obtiene la función objetivo para 3 puntos a minimizar, representada por la ecuación (2.4).

$$FO = \frac{4 \cdot D^4 \cdot \pi \cdot t^2}{Co^2 \cdot R^2 \cdot A_1 + Co^2 \cdot R^2 \cdot A_2 + Co^2 \cdot R^2 \cdot A_3} \quad (2.4)$$

Donde se tiene que A_1, A_2 y A_3 , están dados por.

$$A_1 = Z_1^4 \cdot \exp\left(-\frac{Z_1^2}{2 \cdot D \cdot t}\right); A_2 = Z_2^4 \cdot \exp\left(-\frac{Z_2^2}{2 \cdot D \cdot t}\right); A_3 = Z_3^4 \cdot \exp\left(-\frac{Z_3^2}{2 \cdot D \cdot t}\right)$$

Con lo anterior se obtiene los puntos de muestreo optimizados, con valores adimensionales entre 0 y 1, tal como para el Muestreo Aleatorio Simple.

- Método Coeficientes de Sensibilidad

Para el Criterio de los Coeficientes de Sensibilidad, tal como explica el punto 1.3, se busca determinar la ubicación espacial de los puntos a muestrear en donde el impacto sobre el error en la estimación en el modelo es mayor.

Como este método no define puntos exactos de medición, si no que define un subdominio en el cual, para modificar el recorrido de la función, es necesario alterar en mayor o menor medida el parámetro a estimar, se requiere de incorporar un método para establecer puntos de muestro en base a este subdominio.

Para determinar los puntos donde muestrear, es necesario observar las diferencias entre cada uno de los perfiles, al modificar el parámetro de la Difusividad para los modelos utilizados.

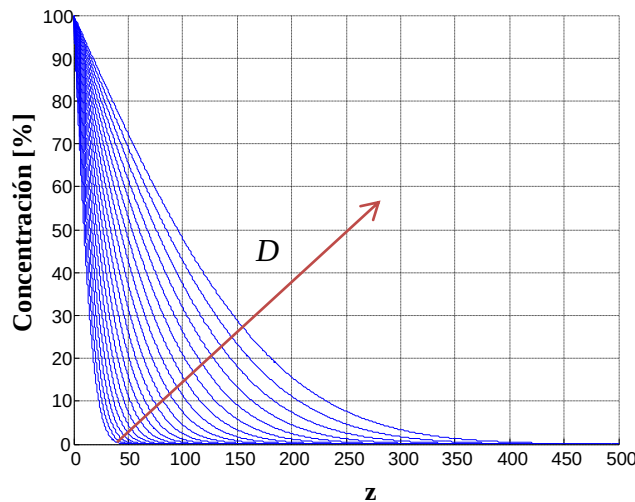


Figura 2.1. Perfiles de concentración a distintas Difusividad para el modelo 1.

Para el caso del modelo 1 presentado en la Figura 2.1, se observan diferencias entre las curvas para el dominio encontrado en la zona intermedia, ya que en la parte inicial y final del dominio no se presenta una clara diferenciación entre los perfiles de concentraciones.

Para el caso del modelo 2 se presenta en la Figura 2.2.

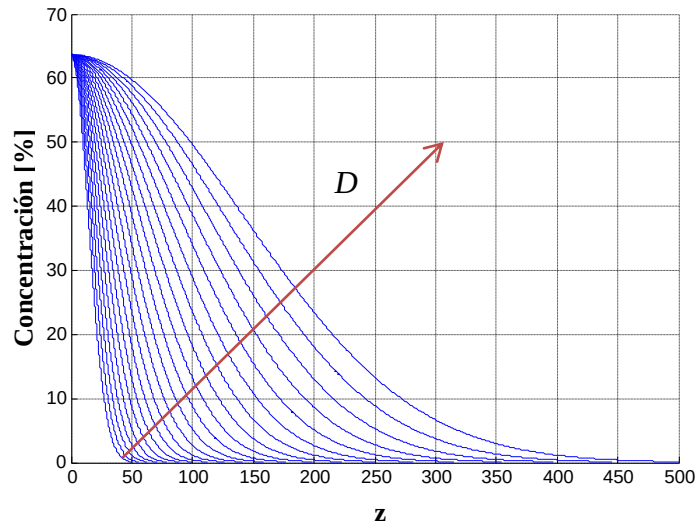


Figura 2.2. Perfiles de concentración a distintas Difusividad para el modelo 2.

Como se observa en la Figura 2.2, ocurre un caso similar que en el modelo 1 ya que existe una zona intermedia donde se diferencian claramente entre sí los distintos perfiles a distinta Difusividad, sin embargo en este caso, y debido a la forma matemática del modelo, se genera una variación en la zona inicial y final, acotando más la zona del dominio donde no se observan diferencias claras entre los perfiles de concentración

Con todo lo anterior se define que la obtención de los puntos a muestrear se hará a partir de la utilización de dos curvas de Difusividad distintas se obtiene la curva para Diferencias Entre Dos Perfiles, realizando la distribución de dichos puntos a partir de ésta, tal como se muestra en la Figura 2.3 y Figura 2.4.

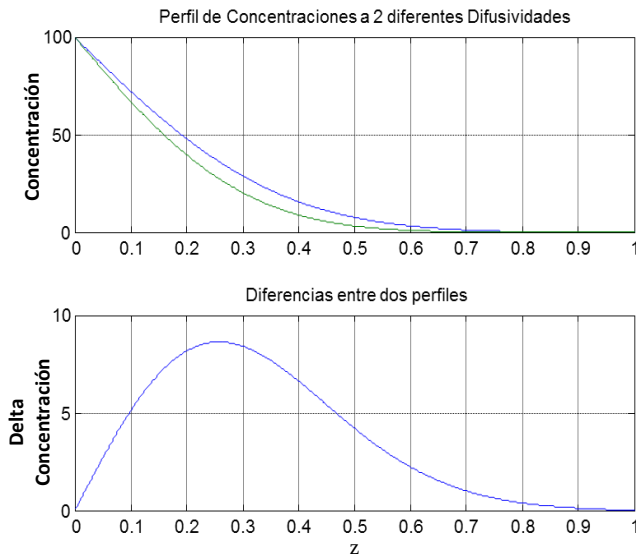


Figura 2.3. Perfiles del coeficiente de sensibilidad para modelo 2.

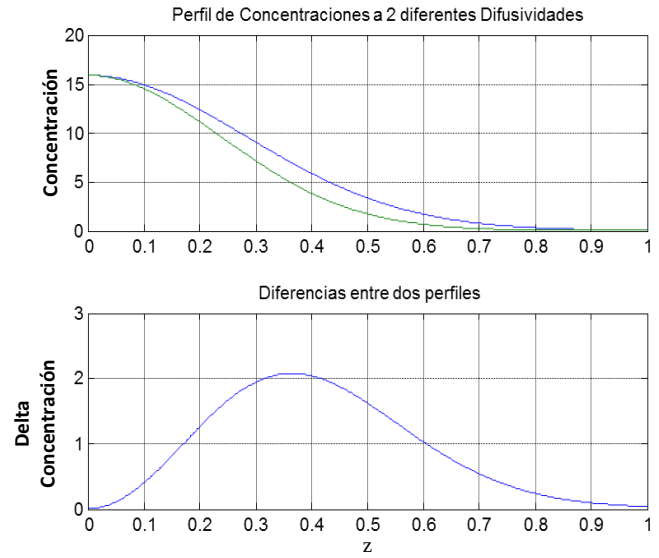


Figura 2.4. Perfiles del coeficiente de sensibilidad para modelo 1.

De la figura 2.3, para el modelo 1 y de la figura 2.4, para el modelo 2, se observa el comportamiento de la curva para las diferencias entre estos dos perfiles de concentraciones, las cuales presentan un punto de máxima diferencias, dato importante a la hora de considerar la ubicación espacial del muestreo, debido a que en este punto se encuentra cerca del 40% de las diferencias entre ambas curvas hacia la izquierda, y el 60% de las diferencias entre ambas curvas hacia la derecha.

En base a estas curvas de diferencias de dos perfiles de concentración se definieron los puntos de muestreo según dos técnicas.

a) Muestreo Simétrico.

Para este método los puntos de muestreo se ordenan utilizando una distribución acumulada, abarcando desde el 0% de las diferencias hasta el 100%, tal como se observa en la Figura 2.5.

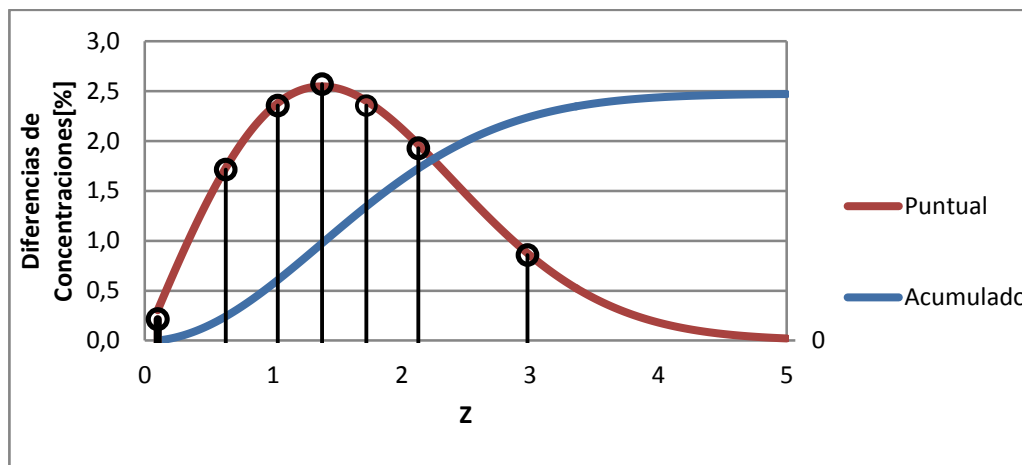


Figura 2.5. Muestreo simétrico.

b) Muestreo Proporcional.

Para este método, los puntos de muestreo se distribuyen en torno al punto de máximas diferencias. Luego de esto se seleccionan los puntos necesarios utilizando una distribución proporcional al máximo de diferencias, tal como se observa en la Figura 2.6.

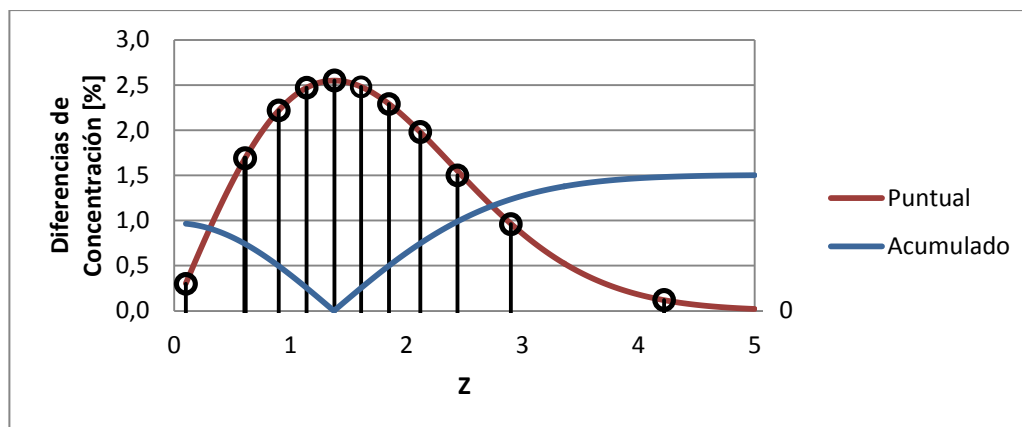


Figura 2.6. Muestreo proporcional.

Los puntos seleccionados para este método son los identificados con el 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% y 100%, distribuidos de manera proporcional al número de puntos requeridos en el muestreo de las diferencias.

Con todo lo anterior se obtiene los puntos de muestreo con valores adimensionales entre 0 y 1, tal como para el Muestreo Simple.

2.1.3. Posición y Replicas de las mediciones.

Para el análisis de datos es necesario considerar los efectos de los puntos a muestrear y el número de réplicas. Para ello se utilizará una distribución de muestreo en torno a los 3, 5, 7, 9 y 11 puntos. Se consideran solo combinaciones impares para normalizar la comparación de los métodos, debido a que en el método de coeficiente de sensibilidad el muestreo proporcional ocupa siempre un valor máximo como punto central, con pares a de puntos a su alrededor.

En cuanto a las réplicas se utilizará un sistema de muestreo simple, en triplicado, en quintuplicado y finalmente con 10 réplicas.

Con todo lo explicado anteriormente se procedió con la simulación de los datos, lo cual se explica y detalla en el siguiente capítulo.

Capítulo 3 : SIMULACION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

Debido a la necesidad de realizar muestras para el cumplimiento del objetivo principal, y a causa de la imposibilidad de la realización de experimentos reales, se requiere utilizar un simulador de puntos de muestro. Este simulador, componentes y condiciones utilizadas en la simulación se detallan en el presente capítulo.

3.1. Modelo y Supuestos para la Simulación.

El simulador busca remplazar las mediciones reales, necesarias para comparar los métodos mencionados en el capítulo 2, con la finalidad de que los puntos simulados sean los más cercanos a una posible muestra real. Se utilizan los modelos presentados en el punto 2.1.1. Para cumplir este supuesto es necesario incorporar un ruido simulando el error propio a una medición de un punto real.

3.1.1. Simulación del Error en las Muestras.

Para el caso de la simulación del ruido utilizado, se presentan dos formas de modelado, esto debido a que estudio previos demuestran que el error en las mediciones depende directamente del valor de las concentraciones, por lo que en esta entrega se compara un método que considere el gradiente de concentración en el error, con uno que no lo considera. Estos modelados del ruido se detallan a continuación.

- Error lineal.

Presenta una sencilla forma de error adicionado aplicado de igual forma para todo el dominio y recorrido del modelo, o sea, no presenta un filtro que permita manejar el ruido de acuerdo al gradiente.

El detalle de la simulación del error aplicado en ambos modelos se presenta en la ecuación (3.1)

$$C_{s(x,t)} = C(x,t) + P_{factor\ error} * N(0,1) \quad (3.1)$$

Se observa en la ecuación (3.1), que el perfil de concentraciones simulado, se hace en base a un perfil sin ruido y se le adiciona el error lineal, representado por la función *Randn* la cual entrega valores de número normalizados de manera aleatoria, centrados en 0 y con varianza 1. Finalmente esta función es multiplicada por un factor escalar, el cual puede ser ingresado por el usuario para amplificar o disminuir el efector del ruido utilizado sobre el valor final simulado.

- **Error no lineal**

En este caso el error simulado presenta una modificación con el error lineal anterior, debido a que éste sí considera el efecto del gradiente de concentración dentro del perfil en cuanto al error generado en la medición real.

Tal como se nombró en el punto 2.1.2, en las Figura 2.4 y Figura 2.5, las curvas presentan una diferencia en la zona donde se observa mayor gradiente de concentración, generando que en la parte final de la curva el gradiente sea tendiendo a 0, por lo que el error de medición afecta a las zonas de mayor gradiente que en las zonas finales.

Para lograr tal efecto se realizó la modificación a la ecuación (3.1) obteniendo la ecuación (3.2).

$$C_{s(x,t)} = C(x,t) + P_{factor\ error} * \frac{C(x,t)}{C_n(0,t)} * N(0,1) \quad (3.2)$$

En la ecuación se observa la aparición de un nuevo término el cual representa el efecto del gradiente de concentración sobre el error simulado para una muestra real. Este factor toma valores de entre 0 y 1, debido a que $C(0,t)$ es el valor máximo de concentración para cada modelo representado por:

- $C_1(0, t) = C_0$
- $C_2(0, t) = \frac{2 \cdot C_0}{\pi} \cdot R$

Con estos valores y lo presentado en la ecuación (3.2), el factor escalar ingresado por el usuario, afecta de una manera no lineal a las mediciones realizadas para cada modelo presentado en el punto 2.1.1, tal como se presenta en la Figura 17.

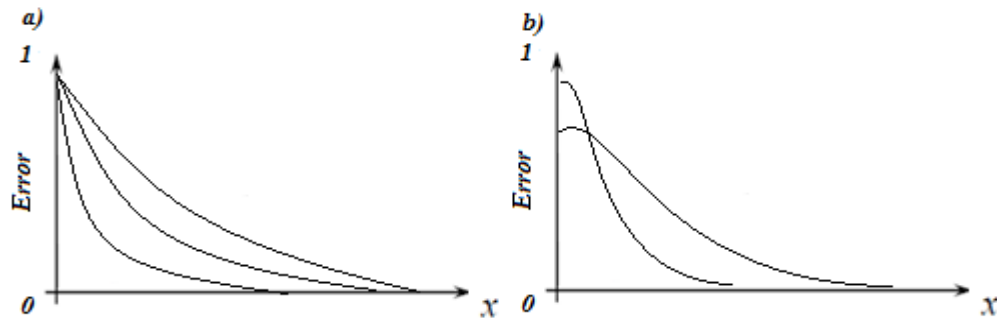


Figura 3.1. Comportamiento del modelo del error lineal y no lineal.

Se observa que para el Modelo 1, Figura 3.1 a), y para el Modelo 2, Figura 3.1 b), el comportamiento deja de ser lineal, generando con esto un factor no lineal a multiplicar por la función *Randn*, logrando con ello un modelado más cercano al comportamiento del error esperado en un muestreo real.

3.2. Condiciones de la Simulación.

Como se mencionó anteriormente en el capítulo 2, en esta entrega se realizará una comparación del muestreo simple, con dos métodos o criterios de optimización en búsqueda de la optimización del muestreo espacial de los datos para estimar la Difusividad en metales. Es por esto que para lograr este objetivo es necesario determinar en una primera etapa el mejor método de estimación del parámetro de la Difusividad, para luego, bajo ese método determinar el mejor sistema de muestreo de los propuestos en el punto 2.1.3. Debido a lo anterior las simulaciones realizadas se dividirán dos etapas. Sus condiciones y forma son detalladas a continuación.

3.2.1. Selección del Método de Optimización.

La primera parte de las simulaciones, se enfocará en la determinación del mejor método de optimización de muestreo, entre los nombrados anteriormente en el capítulo 2. Para este análisis se establecieron las siguientes condiciones de simulación, tanto para el modelo 1 y 2 respectivamente.

- Difusividad: 1 [adimensional.]
- Tiempo: 1 [adimensional.]
- Peso a ruido Blanco en la simulación: 4
- Tipo de error simulado: Error no lineal.
- Co: 100%
- R: 0.25
- Repeticiones: 100 simulaciones.

De los puntos señalados, se observa que tanto la Difusividad como el tiempo utilizado son adimensionales, esto se debe a que el código programado, no discrimina entre las unidades de ellos y el eje de los puntos de posición en el muestreo se trabaja adimensionalizados de la forma que se muestra en la ecuación (3.3).

$$Z_{adimensional} = \frac{z}{5 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \quad (3.3)$$

La ecuación 25 se obtiene debido a que estudios anteriores demuestran, que la zona de difusión es aproximadamente entre 4 a 5 veces la raíz cuadrada de la Difusividad por el tiempo del fenómeno. Con lo anterior se observa que la unidad métrica de la posición del muestreo z , depende directamente de la unidad métrica del valor de la Difusividad, manteniendo la coherencia en la unidad de tiempo utilizada.

En cuanto al peso y al tipo de simulación de ruido, se utilizó esta combinación puesto que para la comparación de los métodos es necesario simular las mediciones del método lo más cercano a una medición real, por lo que utilizar un factor de peso más

grande sería sobre estimar la realidad del error modelado por la función no lineal del error.

Para esta etapa del análisis se ocuparon los métodos de muestreo descritos en el punto 2.1.2, con estos se obtuvieron los puntos a utilizar en el simulador de datos. Los puntos adimensionales utilizados para cada método en las 100 simulaciones se presentan resumidos en el Anexo A, considerando las condiciones de número de puntos y réplicas, tal como se detalló en el punto 2.1.3. Finalmente con estos puntos y el simulador, se determinó que el mejor método de muestreo es el de los Coeficientes de Sensibilidad. Los resultados se presentan en detalle en el capítulo 4.

3.2.2. Selección del Método de Muestreo Espacial Óptimo.

Luego de determinar el método de optimización del muestreo, es necesario realizar la minimización en el muestreo espacial de los datos, sin sacrificar precisión en la estimación, objetivo principal de esta entrega. Para lograr este objetivo se realizaron las simulaciones necesarias, bajo las condiciones detalladas a continuación.

- Difusividad: 1 [adimensional.]
- Difusividad máxima con error: 4 [adimensional.]
- Difusividad mínima con error: 0.5 [adimensional.]
- Tiempo: 1 [adimensional.]
- Peso a ruido Blanco en la simulación: 4
- Co: 100%
- R: 0.25
- Muestreo: simétrico y proporcional.
- Repeticiones: 1000 simulaciones
- Error simulado: Lineal y no lineal.

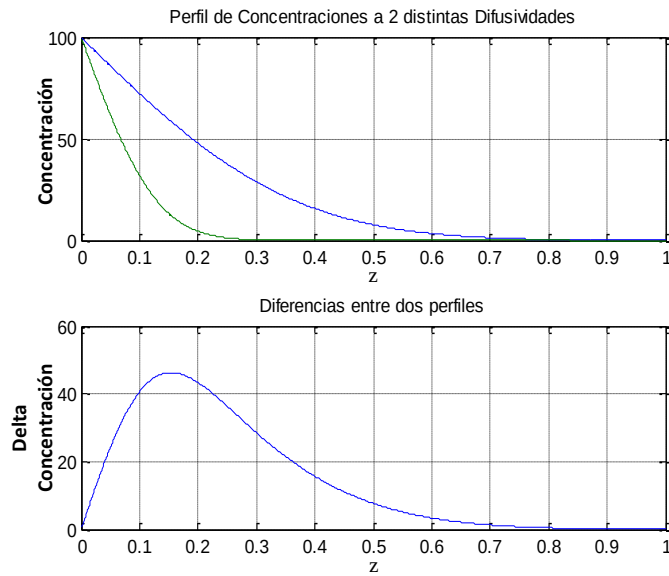


Figura 3.2. Perfil para el coeficiente de sensibilidad del modelo 1.

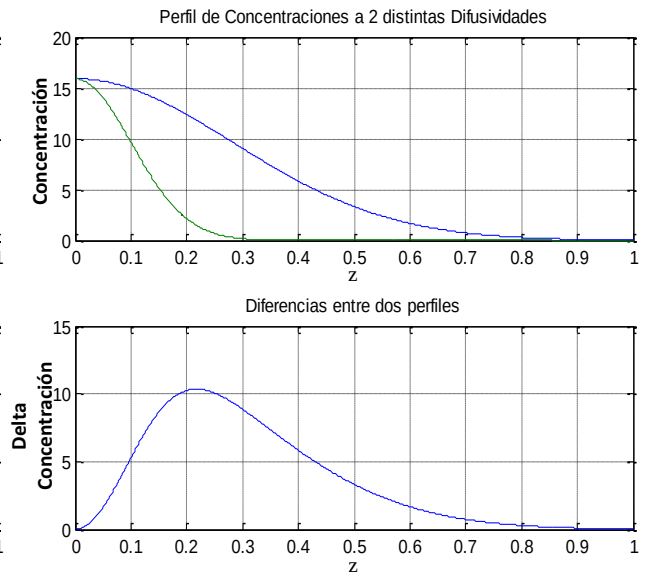


Figura 3.3. Perfil para el coeficiente de sensibilidad del Modelo 2.

La utilización de la Difusividad estimada de 4 y 0.5 como máximo y mínimo respectivamente, busca exagerar el error en la determinación de los puntos de muestreo, para verificar su influencia en la estimación final de la Difusividad. Por lo anterior se obtuvieron nuevos puntos de muestreo, los cuales fueron utilizados en las simulaciones con el modelado del error tanto como lineal y no lineal. El comportamiento de estas curvas y las diferencias obtenidas para ambos modelos se observan a en la Figura 3.2, para el modelo 1 y la Figura 3.3, para el modelo 2. Se observa la exageración en las curvas de los dos perfiles utilizados, para la obtención de la curvas de diferencia en las concentraciones para ambos modelos. Con las curvas de diferencias entre los dos perfiles para cada modelo, se obtuvieron los puntos a simular, tanto para el muestreo simétrico como el proporcional. Estos puntos para cada modelo se presentan en el Anexo B.

3.3. Programación en Matlab.

Con los métodos de selección del espacio de muestreo y el simulador mencionado en el punto 3.1, se procedió a la programación en Matlab para ambos modelos. Dichas funciones y códigos se explican para cada método a continuación.

3.3.1. Muestro Simple.

Para los dos modelos se utilizaron las funciones programadas llamadas *Memoria_Ramdon* y *Memoria_Ramdon_mod2*. Estas funciones realizan una selección aleatoria de puntos de muestreo entre 0 y 1, para luego, con los valores de simulación ingresados por el usuario, realizar a la simulación de muestreo y obtener las curvas finales para el valor estimado y sus límites del 95% de confianza. El código de estas funciones y subfunciones utilizadas se presenta en el Anexo D.

3.3.2. Método D-optimal.

Para el Método D-optimal se programó, para ambos modelos, las funciones llamadas *Memoria_D_optimal* y *Memoria_D_optimal_mod2*. Estas funciones realizan la tarea de obtener la matriz de información extendida, para el número de puntos requeridos en las muestras, para posteriormente obtener las funciones objetivos a minimizar, tal como se explicó en el punto 2.1.2, obteniendo con esto la matriz de puntos de muestreo óptimos y realizando la simulación, para finalmente obtener las curvas finales para el valor estimado de la Difusividad y sus límites del 95% de confianza. El código de estas funciones y subfunciones utilizadas se presenta en el Anexo D.

3.3.3. Método de Coeficientes de Sensibilidad.

Para el Método de Coeficientes de Sensibilidad se programó, para ambos modelos, las funciones llamadas *Memoria_Max_Coeficientes* y *Memoria_Max_Coeficientes_Mod2*. Estas funciones realizan la tarea de obtener

las curvas que representa a las diferencias determinadas por dos perfiles a distinta Difusividad, para posteriormente, como se explicó en el punto 2.1.2, establecer los puntos de muestreo mediante el método de muestreo proporcional o simétrico, según corresponda. Con estos puntos se pasa a la etapa de simulación, la cual arroja los muestreos que permiten obtener las curvas finales para el valor estimado de la Difusividad y sus límites del 95% de confianza.

El código de estas funciones y subfunciones utilizadas se presenta en el Anexo D.

Finalmente todas estas funciones utilizan el simulador de datos bajo las condiciones presentadas en el punto 3.1. La programación de las distintas versiones del simulador utilizado se presenta en el Anexo D.

Con todo lo expuesto en este capítulo se obtienen los puntos de muestreo del Anexo B y el los resultados de simulador de datos, tanto con simulación del error lineal como no lineal.

Estos resultados obtenidos y su respectivo análisis son presentados en el capítulo 4.

Capítulo 4 : ANALISIS Y RESULTADOS.

A continuación se entregan los resultados para cada una de las etapas mencionadas en el capítulo 3, utilizando los modelos y condiciones presentados en el capítulo 2. El detalle de los resultados será dividido en dos secciones, tal como se nombró en el capítulo anterior en los puntos 3.2.1 y 3.2.2.

4.1. Selección del mejor método del Optimización.

Tal como se detalló en el punto 3.2.1, se realizaron las simulaciones con los puntos obtenidos, que se detallan en el Anexo A y B, con el fin de determinar cuál de los tres métodos de muestreo presenta mejores resultados en la estimación del coeficiente de Difusividad con la menor incertidumbre posible. Para esta primera etapa los resultados fueron separados por el modelo utilizado, el detalle de estos resultados se presenta a continuación.

4.1.1. Resultados Modelo 1.

Para el modelo 1 se realizaron las 100 simulaciones con las condiciones estipuladas en el punto 3.2.1 del capítulo anterior y los puntos muestreo del Anexo A. Los resultados de los 3 métodos, presentados en el punto 2.1.2, se detallan a continuación.

- Método Muestreo Aleatorio Simple:

Con el método simple se muestreó y simuló los datos. Según el muestreo detallado en el punto 2.1.3, los resultados se presentan en la Figura 4.1, obtenida a partir de los resultados presentados en la Tabla 5.5, del Anexo B.

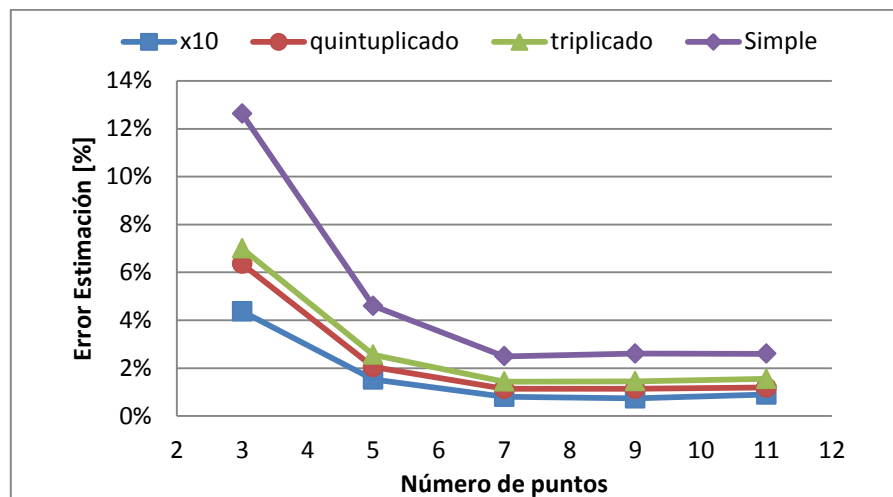


Figura 4.1. Comportamiento de error vs número de puntos para el muestreo simple.

En la Figura 4.1, se observa que el error en la estimación de la Difusividad depende directamente del número de réplicas y no del número de puntos a muestrear, para los cuales el error no presenta diferencias significativas al muestrear 5, 7, 9 y 11 puntos.

- Método D-optimal:

Para el método D-optimal, como se explicó en el anexo A, solo reportó un valor para cada modelo utilizado. En la Figura 4.2, se presentan los resultados para el método D-optimal, de la Tabla 5.6 del Anexo B, sobre el error de la estimación de la Difusividad.

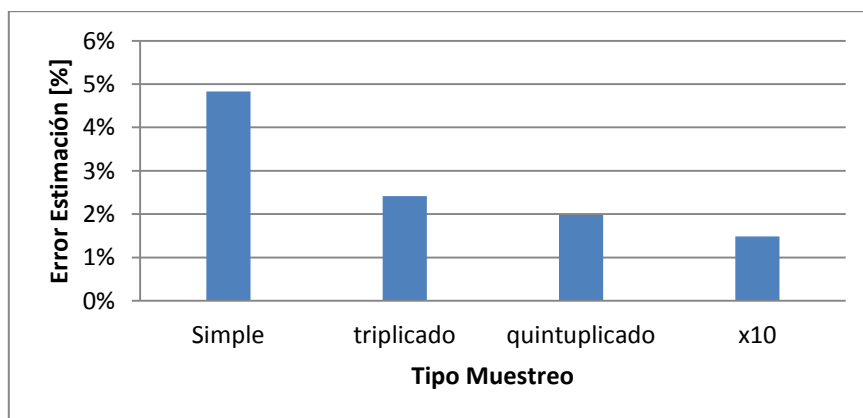


Figura 4.2. Comportamiento del error vs puntos muestreo para el método d-optimal.

A pesar de solo entregar un punto de muestreo, con este método se confirma igual que en el caso anterior, la dependencia directa del error en la estimación del parámetro, con el número de réplicas aplicadas al punto determinado por el método.

- **Método Coeficientes de Sensibilidad:**

De la misma manera que en los otros dos métodos, se simuló y se obtuvieron los resultados del error de la estimación de la Difusividad. Estos resultados se encuentran en la Tabla 5.7, del Anexo B. Su representación gráfica se observa en la Figura 4.3.

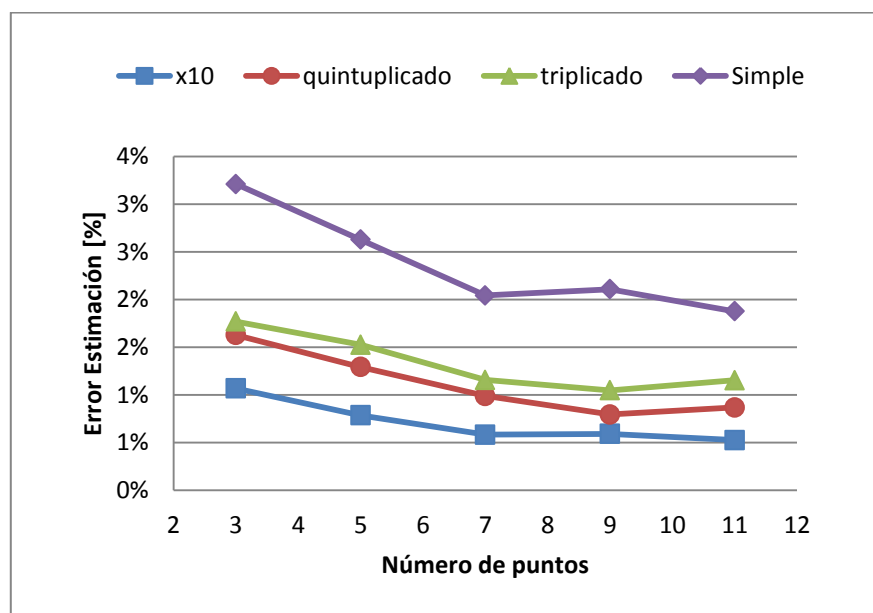


Figura 4.3. Comportamiento del error vs puntos muestreo para el método de coeficientes de sensibilidad.

De igual manera, que en los dos métodos de muestreo anteriores, se observa en la Figura 4.3, que el error de la estimación de la Difusividad depende directamente del número de réplicas y no así los puntos de muestreo, los cuales no presentan diferencia significativas en el error de estimación para los puntos 5, 7, 9 y 11.

4.1.2. Resultados Modelo 2.

- Método Muestreo Aleatorio Simple:

Con el método simple se muestreó y simuló los datos, según el muestreo detallado en el punto 2.1.3, los resultado se presentan en la Figura 4.4, obtenida a partir de los resultados presentado en la Tabla 5.8, del Anexo B.

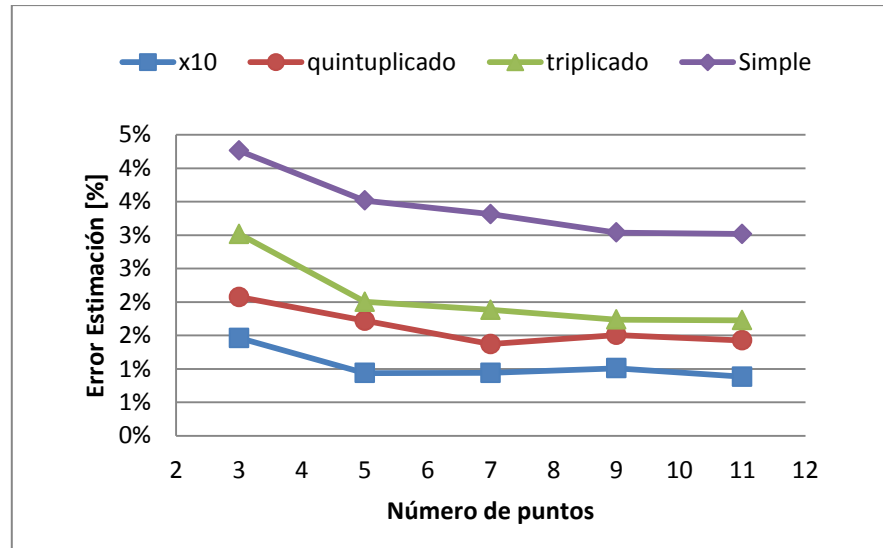


Figura 4.4. Comportamiento de error vs número de puntos para el muestreo simple del modelo 2.

En la Figura 4.4, se observa que al igual que en su similar para el modelo 1, el error en la estimación de la Difusividad, depende directamente del número de réplicas y no del número de puntos a muestrear, para los cuales el error no presenta diferencias significativas al muestrear 5, 7, 9 y 11 puntos.

- Método D-optimal:

Tal como se explicó para el modelo 1, se obtuvieron los resultados para un solo punto, los cuales se presentan en la Figura 4.5, a partir de los datos de la Tabla 5.9, del Anexo B, sobre el error de la estimación de la Difusividad.

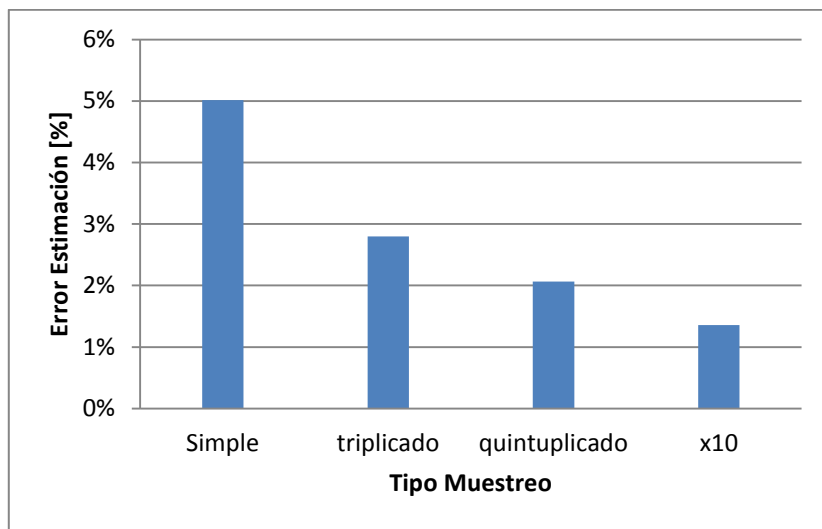


Figura 4.5. Comportamiento del error vs puntos muestreo para el método D-optimal del modelo 2.

Tal que en su similar del modelo 1, este método solo entrega un punto de muestreo, de igual manera con este método se confirma la dependencia directa del error en la estimación del parámetro, con el número de réplicas aplicadas al punto determinado por el método.

- **Método Coeficientes de Sensibilidad:**

De igual forma que en el modelo 1 y en los otros dos métodos, se simuló y se obtuvieron los resultados del error de la estimación de la Difusividad. Estos resultados se encuentran en la Tabla 5.10, del Anexo B, su representación gráfica se observa en la Figura 4.6.

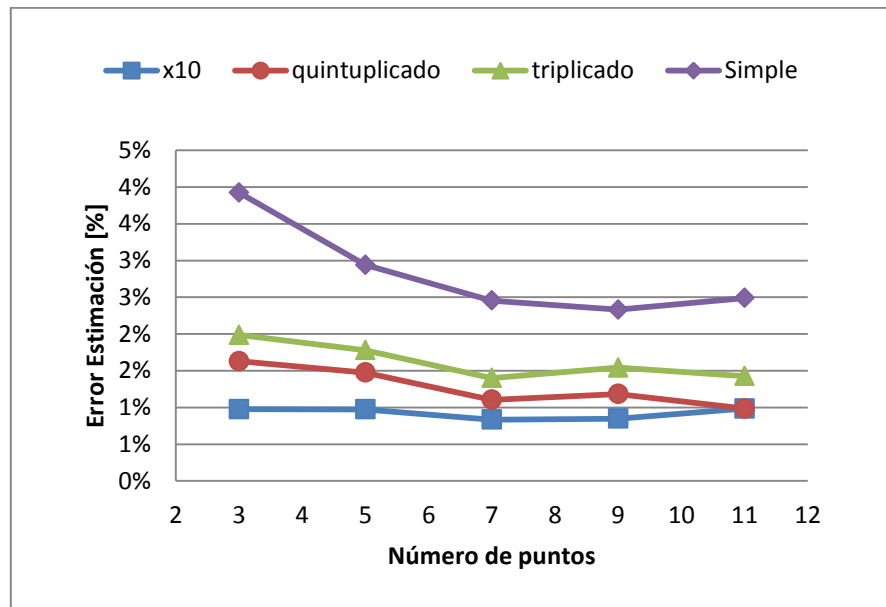


Figura 4.6. Comportamiento del error vs puntos muestreo para el método de coeficientes de sensibilidad del modelo 2.

Así como para el modelo 1 y los dos métodos de muestreo anteriores, se observa en la Figura 4.6, que el error de la estimación de la Difusividad depende directamente del número de réplicas y no así los puntos de muestreo, los cuales no presentan diferencia significativas en el error de estimación para los puntos 5, 7, 9 y 11.

Finalmente se puede determinar que la dependencia del error en la estimación, depende directamente del número de réplicas en los muestreo, es decir, entre más réplicas se apliquen a una distribución espacial de puntos de muestreo, menor es el error en la estimación del valor real de la Difusividad del fenómeno. Este dato es de vital importancia para la selección de la combinación final entre puntos de muestreo y réplicas, debido al compromiso de minimizar los puntos totales muestreados.

Con todo lo anterior se procedió a la determinación del mejor método de optimización del muestreo de datos, según la cantidad del error promedio estimado en todas las simulaciones, bajo las consideraciones mencionadas en el punto 3.2.1. Los resultados de ambos modelos se presentan en la Tabla 4.1 y 4.2.

Tabla 4.1. Resultados de los métodos de muestreo para el modelo 1.

Técnica de Muestreo	Valor Verdadero	Valor Obtenido	Intervalo del 95%		Margen de error [%]	Error [%]
			Límite Superior	Límite Inferior		
Regular	1	1,0006	1,0506	0,9506	9,99%	2,95%
Coeficientes de Sensibilidad	1	0,9999	1,0526	0,9473	10,54%	1,38%
D-optimal	1	1,0009				2,68%

Tabla 4.2. Resultados de los métodos de muestreo para el modelo 2.

Técnica de Muestreo	Valor Verdadero	Valor Obtenido	Intervalo del 95%		Margen de error [%]	Error [%]
			Límite Superior	Límite Inferior		
Regular	1	1,0006	1,0954	0,9058	18,94%	2,04%
Coeficientes de Sensibilidad	1	1,0007	1,0604	0,9410	11,93%	1,66%
D-optimal	1	1,0043				2,81%

Para el caso del modelo 1, se observa en la Tabla 4.1, que el menor error promedio en las simulaciones resultó ser para el método de los Coeficientes de Sensibilidad, el cual presenta un error promedio igual a 1.38% con respecto a valor real simulado. Este método comparado con el método de muestreo simple y el D-optimal, presenta una disminución de más de un 1.3% en la estimación del parámetro de la Difusividad.

Tal como para el modelo 1, el modelo 2, presenta un menor error promedio en las simulaciones, como se muestra en la Tabla 4.2, el método de los Coeficientes de Sensibilidad. Este presenta un error promedio igual a 1.66% con respecto a valor real simulado. El método comparado con el método de muestreo simple, presenta una disminución de un 1% en la estimación del parámetro de la Difusividad debido principalmente a que el método de muestreo simple en ocasiones presenta una ojiva de puntos a muestrear bien distribuidas a lo largo del modelo, con lo que logra una mejora en su calidad en cuanto al error de estimación se refiere. En cuanto al margen

de diferencia de los métodos existe una diferencia del 7%, lo cual refleja que la exactitud promedio del método es mejor para el método de los Coeficientes de Sensibilidad.

Se observa el caso especial para el método D-optimal, ya que el margen de error para el valor estimado en la Difusividad, presenta un valor de 0%. Esto se debe a la determinación de solo un parámetro de un modelo a partir de un solo punto, por lo tanto este modelo no presentara desviaciones ya que siempre se adecuara en un 100% al punto obtenido, generándose el margen de error sea un 0% como se nombró anteriormente. Finalmente esto quita representatividad del fenómeno real que ocurre, sobre ajustando el modelo en una zona específica, por lo que el método D-optimal se descarta de los resultados posible.

Con todo lo anterior se determina que el mejor método de estimación es el de los Coeficientes de Sensibilidad.

4.2. Selección del Mejor Muestreo Espacial.

Con el método de los Coeficientes de Sensibilidad, se procedió a realizar la optimización en cuanto a puntos de muestro se refiere. Adicionalmente se realizó un análisis de la holgura y capacidad del método. Todo esto con respecto a las condiciones mencionadas en el punto 3.2.2 de la presente entrega.

Los resultados se presentan en detalle, separados por el modelo utilizado.

4.2.1. Resultados Modelo 1.

Con lo especificado en el punto 3.2.2, se realizaron mil simulaciones utilizando el método de los coeficientes de sensibilidad para cada combinación posible de muestreo de datos. Estos puntos se presentan en la Anexo C. Como se utilizó el muestro proporcional y simétrico, además de la utilización del modelado lineal y no lineal del error para el simulador de datos, los resultados se presenta divididos según el tipo de muestro y modelo de error utilizado.

Muestreo Proporcional:

Para el muestreo proporcional, se obtuvieron los puntos de muestreo, los cuales se presentan Tabla 5.11, en el Anexo C. Con estos puntos se pasó a la simulación de los datos divididos según el modelado del error, el detalle de los resultados para cada tipo de simulación se presentan a continuación.

a) Error No Lineal

Utilizando el modelo del error no lineal para el simulador de datos, se obtuvieron la distribución de los errores en la estimación de la Difusividad. Estos resultados se presentaron en la Figura 4.7 y Figura 4.8.

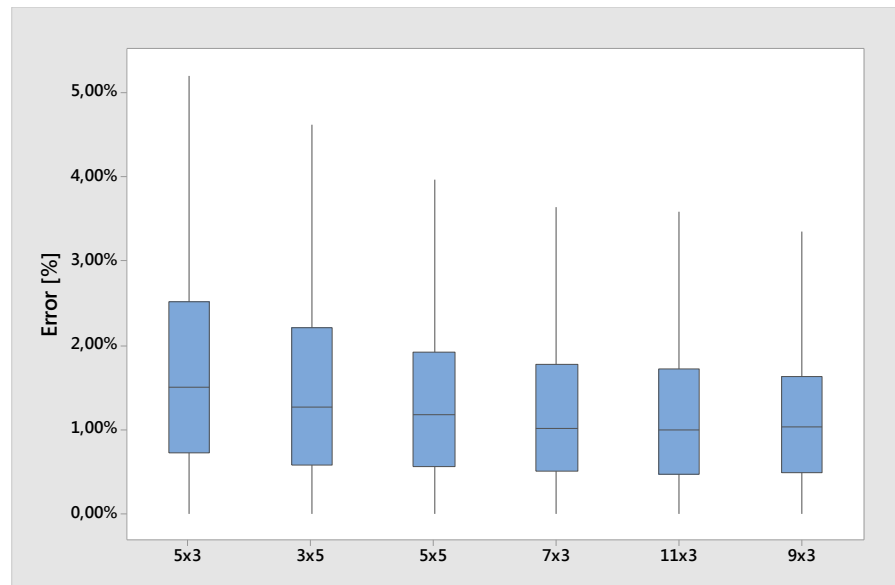


Figura 4.7. Boxplot para el modelo 1 utilizando muestreo proporcional y error no lineal.

Según el Boxplot de la Figura 4.7, podemos observar que el 50% de los errores simulados se encuentra entre un rango del 0.9% y 3%, manteniendo una distribución asimétrica con respecto a la mediana.

Finalmente con esto podemos obtener un rango dentro del cual el error en la estimación no generara diferencias significativas, entre una combinación de muestreo u otra.

El error en la estimación, ordenados de mayor a menor, para cada combinación de muestro se presentan en la Figura 4.8.

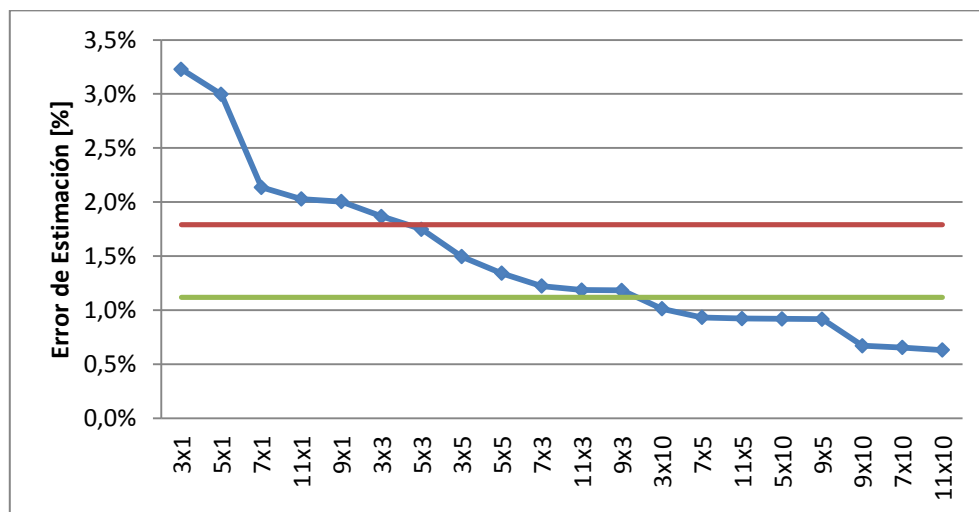


Figura 4.8. Errores promedio para el modelo 1. Para cada combinación de muestreo proporcional y error no lineal.

Para este caso el intervalo del 95% confianza para los errores en la estimación de la Difusividad son 1,79% como límite superior y 1,12% como límite inferior, representados gráficamente por la línea roja y verde respectivamente en la Figura 4.8.

Con estos límites podemos determinar el rango de los métodos de muestreo que mejor representa la distribución del error en la estimación. Para determinar el mejor método es necesario realizar en análisis de varianza de los tratamientos dentro estos. El detalle del análisis de varianza se presenta en la Tabla 4.3 y 4.4.

Tabla 4.3. Resumen de resultados del anova para muestreo proporcional, del modelo 1 y error no lineal.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
5x3	1000	17,498	1,7498%	0,0166%
3x5	1000	14,966	1,4966%	0,0123%
5x5	1000	13,424	1,3424%	0,0093%
7x3	1000	12,234	1,2234%	0,0085%
11x3	1000	11,864	1,1864%	0,0079%
9x3	1000	11,840	1,1840%	0,0079%

Tabla 4.4. Anova para muestreo proporcional, del modelo 1 y error no lineal.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,0250	5	0,005012	48,07	0,00	2,21559
Dentro de los grupos	0,6248	5994	0,000104			
Total	0,6499	5999				

Del análisis de varianza de la Tabla 4.4, podemos determinar que los tratamientos dentro de los límites de la Figura 4.8, no presentan diferencias significativas entre sí, ya que el valor de $F \gg F_{critico}$. Sin embargo de la Tabla 4.3, podemos observar que los 4 últimos tratamientos no presentan diferencias significativas entre sus resultados. Por lo que en el sentido de la minimización de puntos de muestro, para este caso la combinación de muestreo de 5 puntos y 3 réplicas, junto con el de 3 puntos y 5 réplicas representan el mejor resultado, en cuanto al error de estimación, utilizando un total de 15 muestreos.

b) Error Lineal.

Utilizando el modelo del error lineal para el simulador de datos, se obtuvieron la distribución de los errores de la estimación presentados en la Figura 4.9 y Figura 4.10.

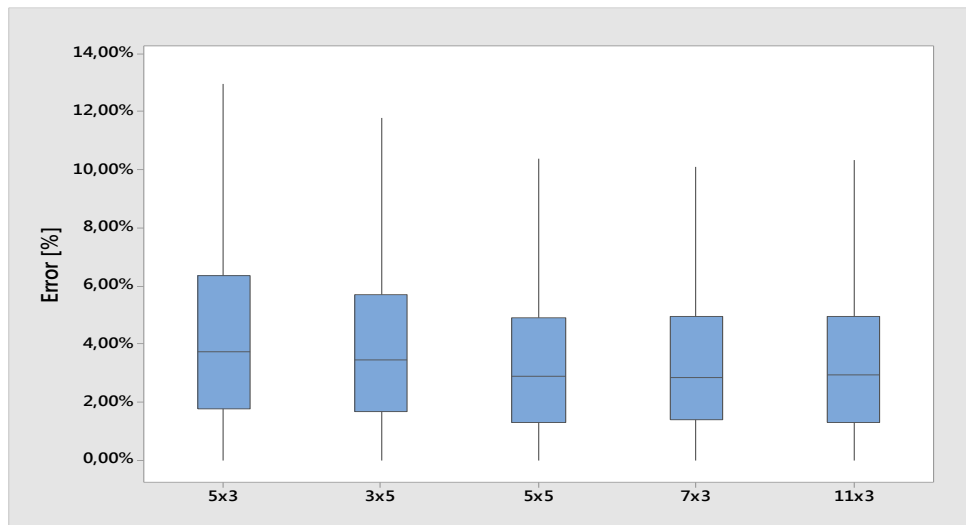


Figura 4.9. Boxplot para el modelo 1 utilizando muestreo proporcional y error lineal.

Según el Boxplot de la Figura 4.9, podemos observar que el 50% de los errores simulados se encuentra entre un rango del 2,6% y 5,7%, con esto se obtiene un rango dentro del cual el error de los muestreo, en la estimación del parámetro de la Difusividad, no generara diferencias significativas, entre una combinación de muestreo u otra.

El error en la estimación para cada combinación de muestreo se presentan en la Figura 4.10.

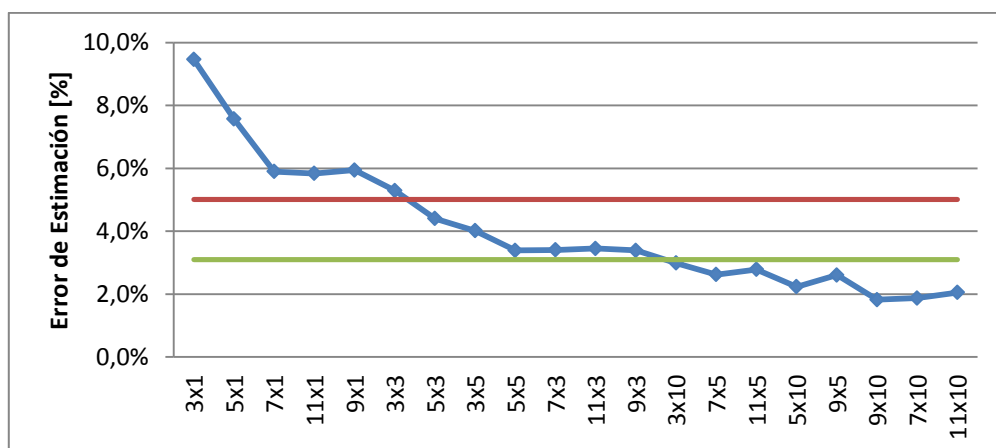


Figura 4.10. Errores promedio para el modelo 1. Para cada combinación de muestreo proporcional y error lineal.

Para este caso el intervalo del 95% confianza para los errores en la estimación de la Difusividad son 5,01% como límite superior y 3,09% como límite inferior, representados gráficamente por la línea roja y verde respectivamente en la Figura 4.10. Junto con este intervalo y la Figura 4.9, podemos obtener un rango aproximado del mejor tratamiento de muestreo. Para determinar, cual es el mejor tipo de muestreo, es necesario realizar el análisis de varianza para estos tratamientos. Este análisis se presenta, en detalle, en las Tablas 4.5 y 4.6.

Tabla 4.5. Resumen de resultados del anova para muestreo proporcional, del modelo 1 y error lineal.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
5x3	1000	43,9927	4,399%	0,108%
3x5	1000	40,1294	4,013%	0,086%
5x5	1000	33,9074	3,391%	0,066%
7x3	1000	34,0408	3,404%	0,065%
11x3	1000	34,5021	3,450%	0,069%

Tabla 4.6. Anova para muestreo proporcional, del modelo 1 y error lineal.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,0828	4	0,02069	26,25	0%	2,374
Dentro de los grupos	3,9366	4995	0,00079			
Total	4,0193	4999				

Del análisis de varianza de la Tabla 4.6, podemos determinar que los tratamientos dentro de los límites de la Figura 4.10, no presentan diferencias significativas entre sí, ya que el valor de $F \gg F_{critico}$. Sin embargo de la Tabla 4.5, podemos observar que los últimos tres tratamientos no presentan diferencias significativas entre sus resultados. Por lo que en el sentido de la minimización de puntos de muestro, se determinó que el método de muestreo de 5 puntos y 3 réplicas, junto con el de 3 puntos y 5 réplicas representa el

mejor resultado en cuanto al error de estimación minimizando los puntos de muestreo a un total de 15 muestreos.

Con lo expuesto anteriormente, se obtiene que para el modelo 1, utilizando muestreo proporcional, la mejor combinación de punto de muestreo y replicas utilizadas, tanto para el simulador con error lineal y no lineal, es de 15 puntos en total, siendo posible la combinación de 5 puntos de muestro y 3 réplicas, como las de 3 puntos de muestreo y 5 réplicas, sin generar diferencias significativas entre ambas selecciones.

Muestreo Simétrico:

Para el muestreo simétrico, se obtuvieron los puntos tal como se explicó en el punto 3.2.2, los cuales se presentan en la Tabla 5.12, el del Anexo C. Con estos puntos se pasó a la simulación de los datos divididos según el modelado del error. El detalle de los resultados para cada tipo de simulación se presenta a continuación.

a) Error No Lineal.

Utilizando el modelo del error no lineal para el simulador de datos, se obtuvieron la distribución de los errores en la estimación de la Difusividad presentados en la Figura 4.11 y Figura 4.12.

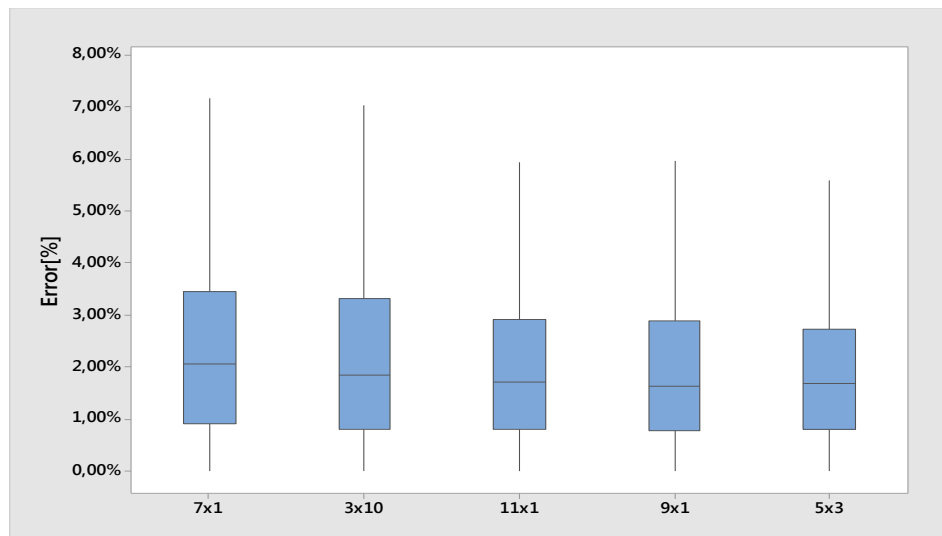


Figura 4.11. Boxplot para el modelo 1 utilizando muestreo simétrico y error no lineal.

Según el Boxplot de la Figura 4.11, podemos observar que el 50% de los errores simulados se encuentra entre un rango del 0,95% y 3,5%, con esto se obtiene un rango dentro del cual el error en la estimación no generara diferencias significativas, entre una combinación de muestreo u otra.

El error en la estimación para cada combinación de muestreo se presentan en la Figura 4.12.

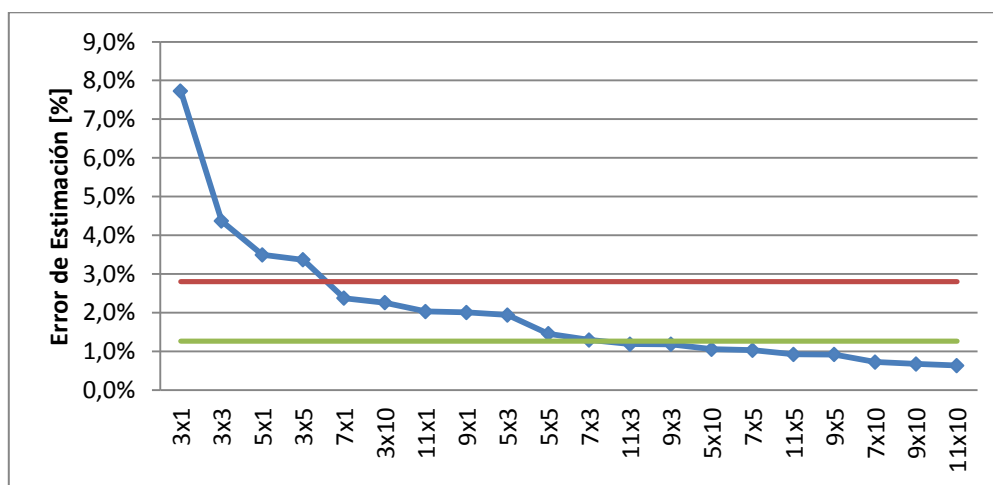


Figura 4.12. Errores promedio para el modelo 1. Para cada combinación de muestreo simétrico y error no lineal.

Para este caso el intervalo del 95% confianza para los errores en la estimación de la Difusividad son como 2,80% límite superior y 1,26% como límite inferior, representados gráficamente por la línea roja y verde respectivamente en la Figura 4.12. Junto con este intervalo y la Figura 4.11, podemos obtener un rango aproximado del mejor tratamiento de muestreo.

Tal como se realizó para su similar del muestro proporcional, es necesario realizar el análisis de varianza para estos tratamientos, para determinar cuál de ellos es el mejor. Este análisis se presenta en detalle, en las Tablas 4.7 y 4.8.

Tabla 4.7. Resumen de resultados del anova para muestreo simétrico, del modelo 1 y error no lineal.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
7x1	1000	23,7291	2,373%	0,031%
3x10	1000	22,5795	2,258%	0,031%
11x1	1000	20,2860	2,029%	0,023%
9x1	1000	20,0576	2,006%	0,024%
5x3	1000	19,3871	1,939%	0,021%

Tabla 4.8. Anova para muestreo simétrico, del modelo 1 y error no lineal.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,01373	4	0,003432	13,24	0,00	2,37
Dentro de los grupos	1,29428	4995	0,000259			
Total	1,30800	4999				

Del análisis de varianza de la Tabla 4.8, podemos determinar que los tratamientos dentro de los límites de la Figura 4.12, no presentan diferencias significativas entre sí, ya que el valor de $F \gg F_{critico}$. Sin embargo de la Tabla 4.7, podemos observar que los cuatro primeros tratamientos no presentan diferencias significativas entre sus resultados.

Con lo anterior se determinó la combinación óptima de muestreo. Para este caso el método de muestreo de 5 puntos y 3 réplicas, representan el mejor resultado en cuanto al error de estimación, con una minimización de puntos 15 puntos de muestreos.

b) Error Lineal.

Para el caso del modelo del error lineal para el simulador de datos, se obtuvieron la distribución de los errores de la estimación tal como se presenta en la Figura 4.13 y 4.14.

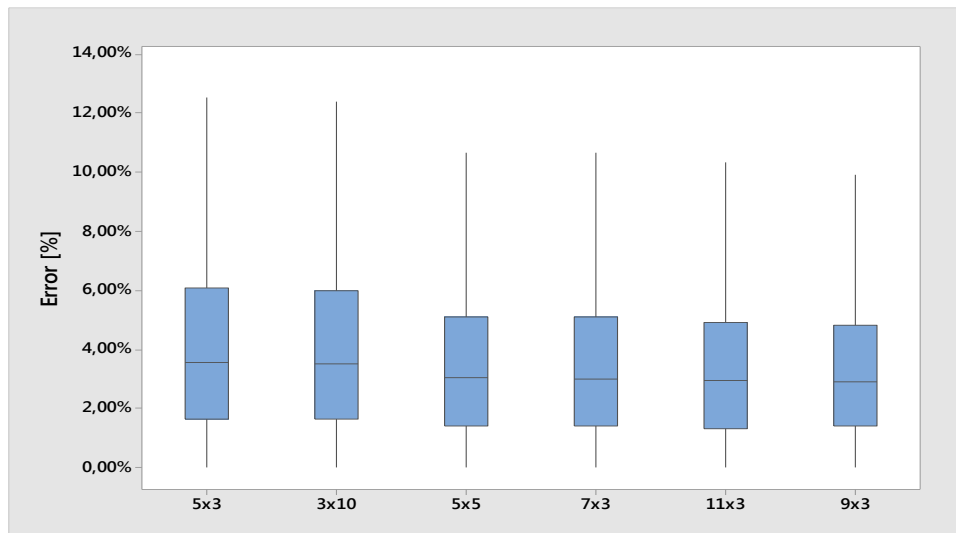


Figura 4.13. Boxplot para el modelo 1 utilizando muestreo simétrico y error lineal.

Según el Boxplot de la Figura 4.13, podemos observar que el 50% de los errores simulados se encuentra entre un rango del 2 % y 6%, con esto podemos obtener un rango dentro del cual el error en la estimación no generara diferencias significativas, entre una combinación de muestreo u otra.

El error en la estimación para cada combinación de muestreo se presentan en la Figura 4.14.

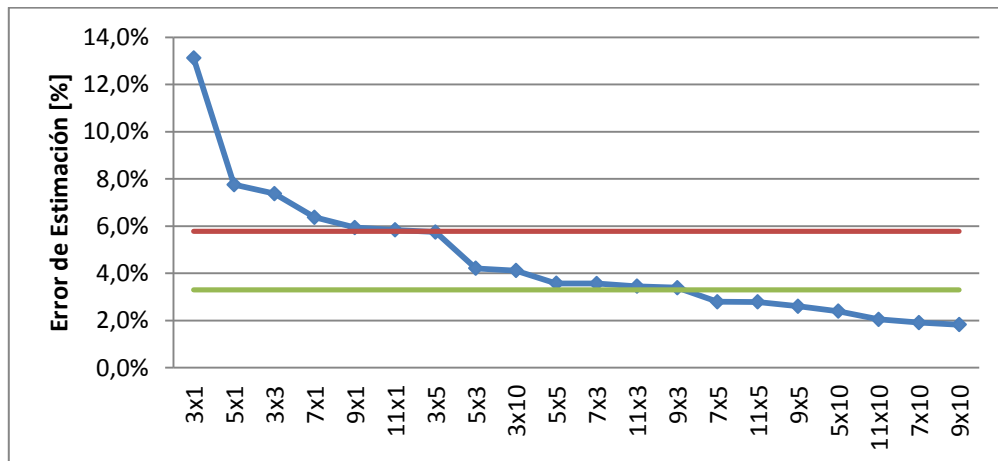


Figura 4.14. Errores promedio para el modelo 1. Para cada combinación de muestreo simétrico y error lineal.

Para este caso el intervalo del 95% confianza para los errores en la estimación de la Difusividad 5,77% son como límite superior y 3,30% como límite inferior, representados gráficamente por la línea roja y verde respectivamente en la Figura 4.14. Con estas dos aproximaciones, podemos obtener un rango aproximado del mejor tratamiento de muestreo.

Idéntico a como se realizó para el mismo caso de estudio, pero con error no lineal, es necesario realizar el análisis de varianza para estos tratamientos, con el fin de determinar cuál de ellos es el mejor. Este análisis se presenta en detalle, en las Tablas 4.9 y 4.10.

Tabla 4.9. Resumen de resultados del anova para muestreo simétrico, del modelo 1 y error lineal.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
5x3	1000	42,0766	4,208%	0,104%
3x10	1000	41,1345	4,113%	0,099%
5x5	1000	35,7039	3,570%	0,073%
7x3	1000	35,6605	3,566%	0,074%
11x3	1000	34,5021	3,450%	0,069%
9x3	1000	33,8841	3,388%	0,065%

Tabla 4.10. Anova para muestreo simétrico, del modelo 1 y error lineal.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,06213	5	0,01243	15,44	0,00	2,22
Dentro de los grupos	4,82316	5994	0,00080			
Total	4,88530	5999				

Del análisis de varianza de la Tabla 4.10, podemos determinar que los tratamientos dentro de los límites de la Figura 4.14, no presentan diferencias

significativas entre sí, ya que el valor de $F \gg F_{critico}$. Sin embargo de la Tabla 9, podemos observar que los 4 últimos tratamientos no presentan diferencias significativas entre sus resultados. Por lo que en el sentido de la minimización de puntos de muestro, se determinó que la combinación óptima de muestreo, para este caso es el muestreo de 5 puntos y 3 réplicas, utilizando un mínimo de 15 puntos de muestreo.

Con lo expuesto anteriormente, se obtiene que para el modelo 1, utilizando muestreo simétrico, la mejor combinación de punto de muestreo y replicas utilizadas, tanto para el simulador con error lineal y no lineal, es de 15 puntos en total, utilizando solo la combinación de muestreo, de 5 puntos y 3 réplicas.

4.2.2. Resultados Modelo 2.

Para el caso del modelo 2 se procedió de manera similar que para el caso del modelo 1, con las mil simulaciones y las condiciones presentadas en el puntos 3.2.2. Se procedió a realizar los mismos análisis realizados con el modelo 1, utilizando los puntos de muestreo presentado en el Anexo C.

Para este caso puntual se generó la problemática en la utilización del modelado del error de manera lineal. Esto debido a que la forma matemática del modelo, presenta una mayor sensibilidad sobre el tipo de error simulado, generando una desviación en los resultados, volviendo al método no comparable con su similar para el modelo 1. Es por esto que solo se presentaran los resultados para el modelado del error no lineal, tanto para el muestreo proporcional como simétrico.

- Muestreo Proporcional:

Para el muestreo proporcional, se obtuvieron los puntos tal como se explicó en el punto 3.2.2, los cuales se presentan en la Tabla 5.13, del Anexo C.

Utilizando el modelo del error no lineal para el simulador de datos, se obtuvieron la distribución de los errores en la estimación de la Difusividad presentados en la Figura 4.15 y Figura 4.16.

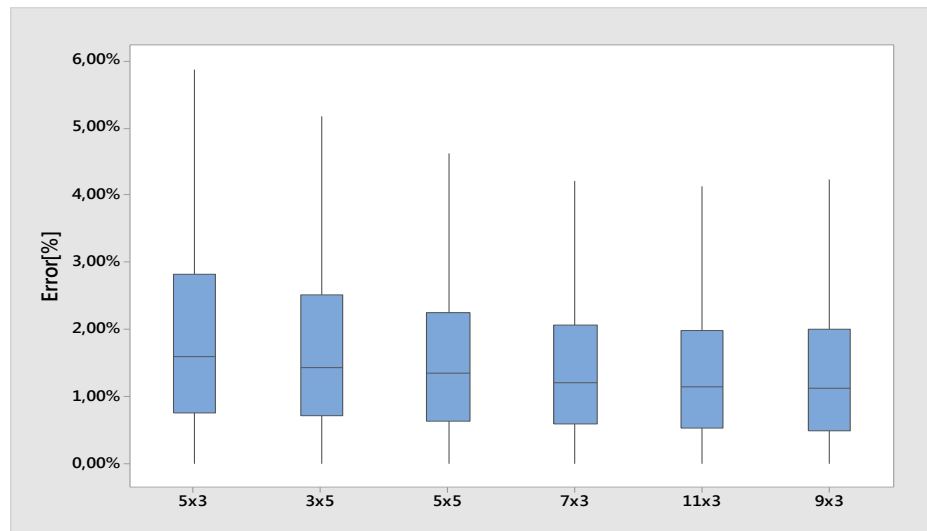


Figura 4.15. Boxplot para el modelo 2 utilizando muestreo proporcional y error no lineal.

Según el Boxplot de la Figura 4.15, podemos observar que el 50% de los errores simulados se encuentra entre un rango del 1% y 3%, con esto podemos obtener un rango dentro del cual el error en la estimación no generara diferencias significativas, entre una combinación de muestreo u otra.

El error en la estimación para cada combinación de muestreo se presentan en la Figura 4.16.

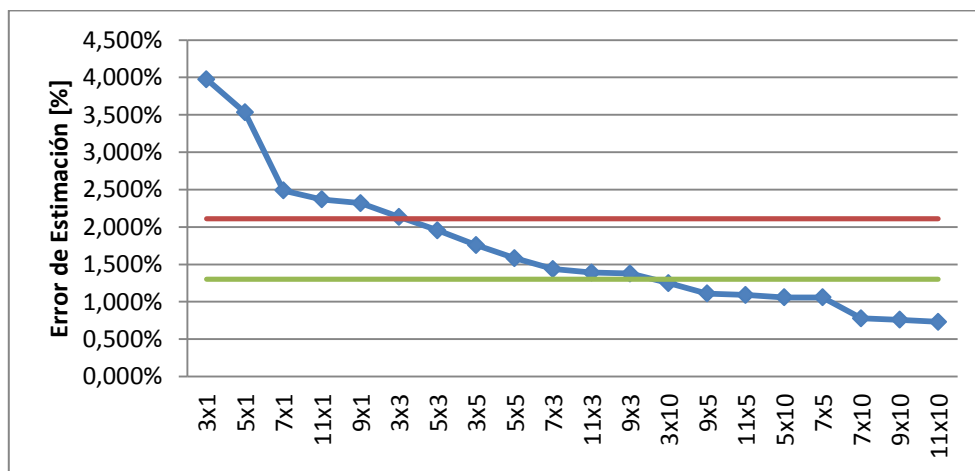


Figura 4.16. Errores promedio para el modelo 2. Para cada combinación de muestreo proporcional y error no lineal

Para este caso el intervalo del 95% confianza para los errores en la estimación de la Difusividad son 2,11% como límite superior y 1,30% como límite inferior, representados gráficamente por la línea roja y verde respectivamente en la Figura 4.16. Con estas dos aproximaciones, podemos obtener un rango aproximado del mejor tratamiento de muestreo.

Idéntico al modelo 1 se realizó, es necesario realizar el análisis de varianza para estos tratamientos, con el fin de determinar cuál de ellos es el mejor. Este análisis se presenta en detalle, en las Tablas. 4.11 y 4.12.

Tabla 4.11. Resultados del anova para muestreo proporcional, del modelo 2 y error no lineal.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
5x3	1000	19,5581	1,956%	0,022%
3x5	1000	17,5714	1,757%	0,017%
5x5	1000	15,8190	1,582%	0,014%
7x3	1000	14,3731	1,437%	0,012%
11x3	1000	13,9050	1,390%	0,012%
9x3	1000	13,7742	1,377%	0,012%

Tabla 4.12. Anova para muestreo proporcional, del modelo 2 y error no lineal.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,02699	5	0,005397	36,30	0,0000	2,2156
Dentro de los grupos	0,89118	5994	0,000149			
Total	0,91817	5999				

Del análisis de varianza de la Tabla 4.12, podemos determinar que los tratamientos dentro de los límites de la Figura 4.16, no presentan diferencias significativas entre sí, ya que el valor de $F \gg F_{critico}$. Sin embargo de la

Tabla 4.11, podemos observar que los 4 últimos tratamientos no presentan diferencias significativas entre sus resultados. Por lo que en el sentido de la minimización de puntos de muestro, se determinó que la combinación óptima de muestreo. Para este caso el método de muestreo de 5 puntos y 3 réplicas, junto con el de 3 puntos y 5 réplicas representan el mejor resultado en cuanto al error de estimación utilizando un total de 15 muestreos.

- Muestreo Simétrico:

Para el muestreo simétrico, se obtuvieron los puntos tal como se explicó en el punto 3.2.2, los cuales se presentan en la Tabla 5.14, del Anexo C.

Utilizando el modelo del error no lineal para el simulador de datos, se obtuvieron la distribución de los errores en la estimación de la Difusividad presentados en la Figura 4.17 y Figura 4.18.

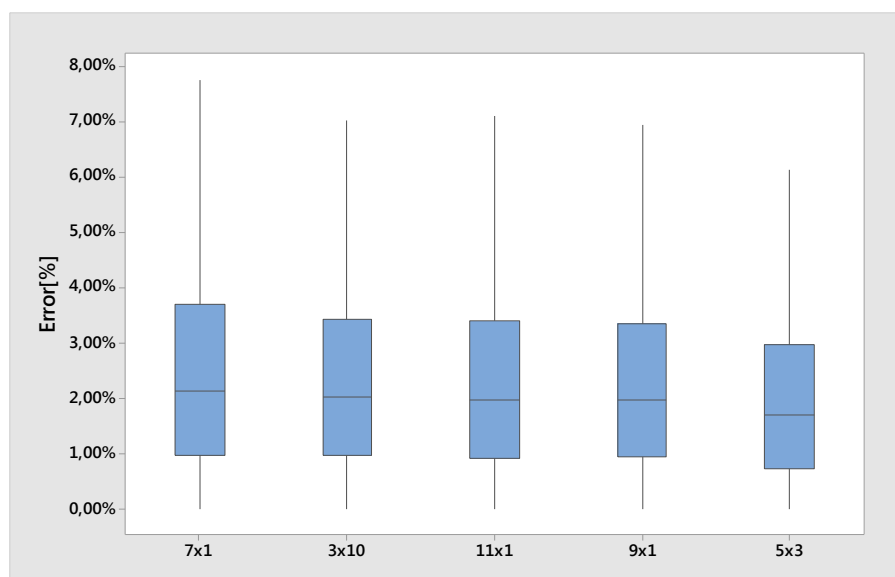


Figura 4.17. Boxplot para el modelo 2 utilizando muestreo simétrico y error no lineal.

Según el Boxplot de la Figura 4.17, podemos observar que el 50% de los errores simulados se encuentra entre un rango del 1% y 3,7%, con esto podemos obtener un rango dentro del cual el error en la estimación no generara diferencias significativas, entre una combinación de muestro u otra.

El error en la estimación para cada combinación de muestro se presentan en la Figura 4.18.

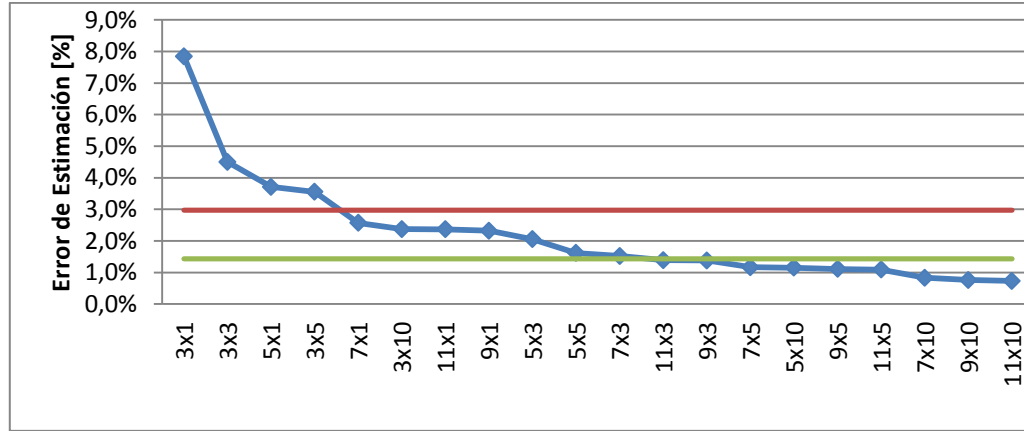


Figura 4.18. Errores promedio para el modelo 2. Para cada combinación de muestreo simétrico y error lineal.

Para este caso el intervalo del 95% confianza para los errores en la estimación de la Difusividad son 2,97% como límite superior y 1,43% como límite inferior, representados gráficamente por la línea roja y verde respectivamente en la Figura 4.18. Con estas dos aproximaciones, podemos obtener un rango aproximado del mejor tratamiento de muestreo.

Tal como se realizó para el muestreo proporcional, es necesario realizar el análisis de varianza para estos tratamientos, con el fin de determinar cuál de ellos es el mejor. Este análisis se presenta en detalle, en las Tablas. 4.13 y 4.14.

Tabla 4.13. Resumen de resultados del anova para muestreo simétrico, del modelo 2 y error no lineal.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
7x1	1000	25,7118	2,571%	0,041%
3x10	1000	23,7228	2,372%	0,032%
11x1	1000	23,6878	2,369%	0,033%
9x1	1000	23,1932	2,319%	0,029%
5x3	1000	20,5455	2,055%	0,026%

Tabla 4.14. Anova para muestreo simétrico, del modelo 2 y error no lineal.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,01372	4	0,003430	10,61	0,00	2,3737
Dentro de los grupos	1,61418	4995	0,000323			
Total	1,62790	4999				

Del análisis de varianza de la Tabla 4.14, podemos determinar que los tratamientos dentro de los límites de la Figura 4.18, no presentan diferencias significativas entre sí, ya que el valor de $F \gg F_{critico}$. Sin embargo de la Tabla 4.13, podemos observar que los cuatro primeros tratamientos, no presentan diferencias significativas entre sus resultados. Con lo anterior se determinó la combinación óptima de muestreo. Para este caso el método de muestreo de 5 puntos y 3 réplicas representan el mejor resultado en cuanto al error de estimación, utilizando un total 15 muestreos respectivamente, resultado idéntico al obtenido para el mismo método de muestreo para el modelo 1 en el punto 4.2.1.2.

Con lo expuesto anteriormente, se obtiene que para el modelo 2, la mejor combinación de punto de muestreo y replicas utilizadas, tanto para el simulador con error lineal y no lineal, es de 15 puntos en total.

4.3. Resultado finales.

Como el objetivo principal de esta entrega, es la optimización del muestreo espacial para el cálculo de la Difusividad en metales. Fue necesario determinar la mejor técnica de muestreo de las mencionadas en el punto 2.1.2. Con lo expuesto en el punto 4.1, se determinó que el método de muestro, para ambos modelos utilizado, es el método de los Coeficientes de Sensibilidad. Este método significo una mejora

promedio en el error de estimación del parámetro de la Difusividad de 1,5%, con respecto otros métodos utilizados.

En cuanto a la optimización en el muestreo espacial, se determinó en el punto 4.2, que para todas las simulaciones, existe un tratamiento en común de muestreo, dentro de los rango mencionados para ambos modelos. Este tratamiento es la configuración de 15 puntos, ya sea en la versión de 5 puntos y 3 réplicas, o 3 puntos y 5 réplicas. Mención especial para el caso del muestreo simétrico ya que en ambos modelos, el muestreo de 3 puntos y 5 réplicas queda fuera de los límites establecidos por el intervalo del 95% de confianza, ya que aumenta su error de estimación.

Con lo anterior se obtiene la simulación final del método, utilizando el método de los Coeficientes de Sensibilidad y una combinación de muestreo espacial de 5 puntos y 3 réplicas. Utilizando las mismas condiciones de Difusividad y tiempo mencionadas en el punto 3.2. El resultado final se presenta para cada modelo en las Figura 4.19 y Figura 4.20.

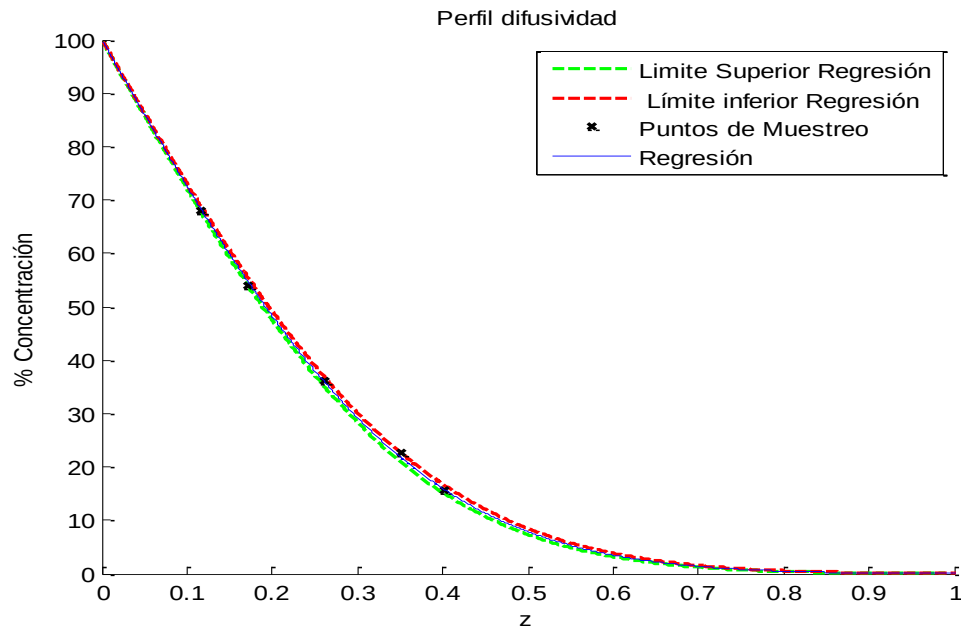


Figura 4.19. Perfil de concentraciones optimizado para el modelo 1.

En la Figura 4.19, se presenta el resultado final para el modelo 1. Para este caso el valor estimado de la Difusividad es de 0.9875 lo que representa un error del 1.25% con respecto al valor real simulado. Para el parámetro de la Difusividad presenta como resultado un intervalo del 95% confianza igual a 1,0245 como límite superior y 0,9505 como límite inferior, significando un margen de error igual al 7,4%.

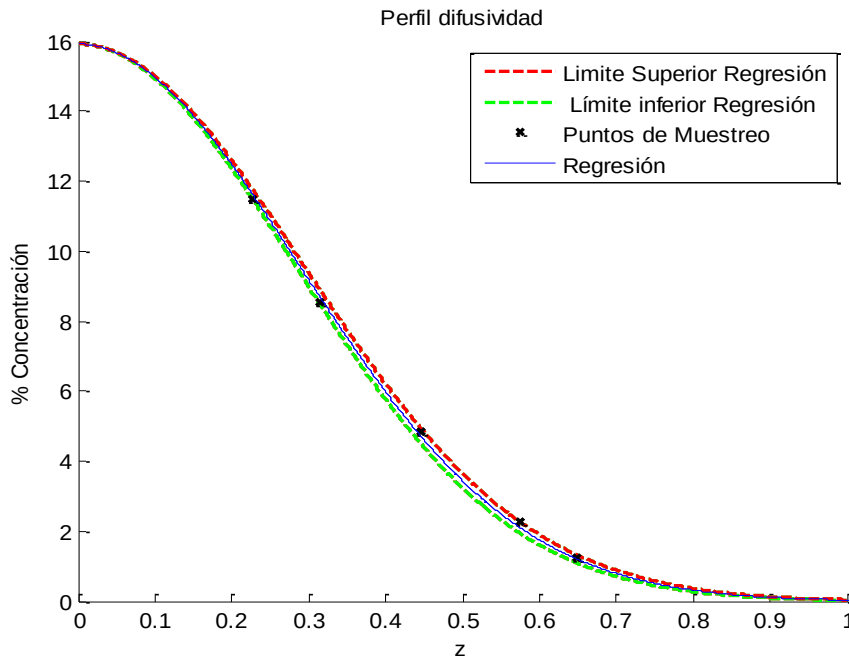


Figura 4.20. Perfil de concentraciones optimizado para el modelo 2.

En la Figura 4.20, se presenta el resultado final para el modelo 2. Para este caso el valor estimado de la Difusividad es de 0.9795 lo que representa un error del 2% con respecto al valor real simulado. Para el parámetro de la Difusividad presenta como resulta un intervalo del 95% confianza igual a 1,0169 como límite superior y 0,9422 como límite inferior, significando un margen de error igual al 7,5%.

Con estos valores se puede afirmar que el método de Coeficiente de Sensibilidad mantiene los valores dentro del 95% del intervalo de confianza según el error y el margen de error con respecto a los 2 métodos utilizados en esta entrega. Se confirma que el mejor método para optimizar el muestreo espacial de datos, en experimento de estimación de Difusividad en metales, es el de los Coeficientes de Sensibilidad.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

- Conclusiones:

De todo lo expuesto en el presente estudio, se logró determinar que el método que permite minimizar el muestreo espacial de datos, sin sacrificar la precisión en la estimación del coeficiente de Difusión, es el método de los coeficientes de sensibilidad. Utilizando los coeficientes de sensibilidad se logró obtener una cantidad mínima de 15 muestreos, con una combinación de 5 puntos y 3 réplicas para cada uno. Lo cual significa una disminución cercana a los 20 puntos de muestreo, logrando resultados similares a los muestreos de más puntos, ya que mediante este método de muestreo espacial, se lograron resultados de un error porcentual del 1,5% promedio para ambos modelos.

Para el caso de este estudio se utilizaron dos cuantificadores de error, en los cuales el método de los coeficientes de sensibilidad, presentó los mejores resultados en cuanto a los dos tipos de modelos y error utilizados. Esto debido a la capacidad del método, de determinar las zonas del dominio, que presentan mayor o menor efecto, en cuanto al error en la estimación de los parámetros del modelo. La determinación de un subdominio con mayor influencia sobre el error, permite obtener una ventaja sobre el error generado a partir de la ubicación espacial del muestreo, ya que debido a la forma geométrica de los modelos utilizados podemos observar una zona optima de distribución de muestreo, principal ventaja sobre el muestreo aleatorio simple. La ventaja de la ubicación del subdominio se debe principalmente a que los perfiles de concentración a distinta Difusividad, presentan 2 zonas: al inicio y al final del dominio, donde no se observan diferencias significativas entre un perfil u otro, generando con esto, que el error sobre la discriminación de a qué perfil corresponde realmente el coeficiente de difusión determinado sea el correcto. El método de los coeficientes de sensibilidad, permite evitar realizar muestreo en estas zonas, aumentando la capacidad de discriminar entre un perfil u otro, disminuyendo con esto el error en la discriminación correcta del perfil.

Por otra parte el método del muestreo aleatorio simple, dejó en evidencia su principal desventaja que es su muestreo de forma aleatoria. Este muestreo aleatorio genera que su precisión en la estimación de los parámetros, dependa de la distribución que adquieren estos muestreos aleatorios, generando mayor precisión en ocasiones y en otras errores de estimación que desvirtúan el fenómeno real.

En cuanto al método D-optimal, a pesar de generar una minimización en los puntos de muestreo, maximizando la información obtenida de estos puntos, genera para este tipo de modelos, un muestreo de un solo punto. Esto no es recomendado debido a que quita representatividad al modelo utilizado, sobre todo el fenómeno real que ocurre, ya que sobre ajusta el modelo a una zona, en torno a este punto único de muestreo.

Luego de determinado el método para optimizar el muestreo, se procedió a la determinación de la mejor combinación de número de muestras, que mantenga el nivel de error en la estimación del parámetro, sin que se generen diferencias significativas entre los tratamientos. Se observa en primera instancia que para ambos modelos utilizados, el error en la estimación de los parámetros, depende directamente de la cantidad de réplicas utilizadas, y no de la cantidad de puntos en donde se muestrea, confirmando con esto que entre mayor precisión se tenga del punto muestreado, menor es el error en la estimación del parámetro de la Difusividad.

Ya determinado que la mejor combinación de muestreo, es la de 5 puntos y 3 réplicas, con un total de 15 puntos, se observa que en las gráficas finales simuladas, se obtienen perfiles de concentración acotados, con errores de estimación en torno al 1% de error, por lo que se valida el cumplimiento del objetivo principal de esta entrega, ya que podemos asegurar que un total de 15 puntos, podemos lograr un error de estimación, similares a muestreos que superan un total de 30 muestras.

Otro punto importante, es que para todo el trabajo realizado, se utilizó el software de Matlab® 2013 revisión a. Esta herramienta se presenta como una alternativa útil

para generar, aplicaciones que permitan, obtener una aproximación de los fenómenos reales, detrás de lo que son los muestreos de datos. Se observa, que aplicando conceptos de modelación, optimización y análisis estadístico, se pueden elaborar, herramientas potentes, utilizables en áreas de interés, como en este caso, es en la optimización del muestreo espacial en experimentos de Difusividad en metales.

- Recomendaciones:

Para futuros análisis, se recomienda realizar los análisis de los métodos, utilizando muestreos reales. A pesar de que la utilización un simulador de datos, bajo consideraciones de error de muestreo y de los modelos utilizados, es útil para el análisis y obtención de resultados, la realización de los análisis, en torno a datos reales muestreados, complementaria los resultados obtenidos en este estudio, validando los resultados obtenidos.

Finalmente se observa que la utilización de Matlab®, como código nativo para el trabajo realizado, nos permite establecer que la realización de este trabajo, en otro tipo de lenguajes de programación, es posible. Generando con esto, una herramienta de multiplataforma, que puede ser incorporada en equipos de muestreo, utilizados en este tipo de experimentos, potenciando aún más, la utilidad de la herramienta generada en este estudio.

BIBLIOGRAFÍA.

Beck, J.V. and Arnold, K. J., 1977, Parameter estimation in engineering and science. Cap. 1, p. 14-19, Cap.7, p. 411-413.

Bird, R.B., Warren, E.S., Edwin N.L.,1987. Fenomenos de Transporte, 2ª ed. *Tercera parte, Transporte de Materia*. Cap. 16, p.16-3 - 17-4.

Cheung, N. 2010. Microfabrication technology, lectura 10: Dopant diffusion. UC Berkeley. [En línea]:
http://www-inst.eecs.berkeley.edu/~ee143/fa10/lectures/Lec_10.pdf. [Último acceso: Agosto 2016].

Cheung, N. 2006. Microfabrication technology, lectura 10: Dopant diffusion. UC Berkeley. [En línea]:
http://www-inst.eecs.berkeley.edu/~ee143/sp06/lectures/Lec_10.pdf. [Último acceso: Agosto 2016].

Cheung, N. 2006. Microfabrication technology, lectura 9: Dopant diffusion. UC Berkeley. [En línea]:
http://www-inst.eecs.berkeley.edu/~ee143/sp06/lectures/Lec_09.pdf. [Último acceso: Agosto 2016].

Cheung, N. 2010. Microfabrication technology, Defects tutorial: Defects and Damage. UC Berkeley. [En línea]: http://www-inst.eecs.berkeley.edu/~ee143/fa10/handouts/Defects_tutorial.pdf. [Último acceso: Agosto 2016].

Cui, B. 2010. Microfabrication technology, Chapter 7 Dopant diffusion I. University of Waterloo. [En línea]:
http://ece.uwaterloo.ca/~bcui/content/NE%20343/Chapter%207%20Dopant%20diffusion%20_%20I.pptx [Último acceso: Agosto 2016].

Geankoplis, C.J., 1998. Procesos de transporte y Operaciones unitarias, 3th ed.

University of Minnesota. p. 455-461.

Glicksman, M.E., 2000. Diffusion in Solids—Field Theory, Solid-State Principles, and Applications, Wiley, New York.

Jaques, A.V., 2009, *Development of Advanced Methods for Analysis of Experimental Data in Diffusion*. A dissertation submitted Doctor of Philosophy in Metallurgical Engineering University of Nevada, Reno.

Jaques, A.V., Barraza, M.B. & Lacombe, J.C., 2014. The Impact of Variable Measurement Spacing in Concentration Profiles Used in Diffusion Experiments. *J. Phase Equilib. Diffus.* (2015). p. 22-28.

Jaques, A.V. & LaCombe, J.C. J. Phase, 2012. A Stable and Efficient Regression Approach for Determination of Coefficients in Linear Multicomponent Diffusion. *J. Phase Equilib. Diffus.* (2012).p. 181-188.

Jaques, A.V., 2011. *Fenómenos de Transporte, Difusión y Coeficiente de Difusividad*. Valparaíso: Universidad Técnica Federico Santa María. [En línea]: http://www.ramos.utfsm.cl/doc/257/sc/15_Difusividad_v1.pdf. [Último acceso: Agosto 2016].

Kailasam, S.K., LaCombe, J.C. & Glicksman,, 1999. Evaluation of the Methods for Calculating the Concentration Dependent Diffusivity in Binary Systems. *M.E. Metall and Mat Trans A* (1999) vol. 30.

Kitsos, C.P., 2013, Optimal Experimental Design for Non-Linear Models: Theory and Applications, Springer, Berlin.

Ullmann, F., 1953. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7thed. Cap Mathematics in Chemical Engineering. p. 123-132.

Valencia, P., 2012. Diseños Óptimos. Universidad Técnico Federico Santa María.

[En línea]:<http://pgajardo.mat.utfsm.cl/presentacionesLMII2012/pvalencia.pptx>
[Último acceso: Agosto 2016].

Capítulo 5 : ANEXOS.

ANEXO A: Selección del Mejor Método de Optimización.

Se presentan los puntos obtenidos para la selección del mejor método de optimización del muestreo espacial.

a) Muestreo aleatorio simple:

Tabla 5.1. Puntos de muestreo aleatorio simple modelo 1.

Puntos	3	5	7	9	11
Z1	0,1270	0,0975	0,0318	0,0344	0,1190
Z2	0,8147	0,2785	0,0462	0,0971	0,2238
Z3	0,9058	0,5469	0,1712	0,3171	0,2551
Z4	-	0,6324	0,2769	0,3816	0,3404
Z5	-	0,9134	0,3922	0,4387	0,4984
Z6	-	-	0,6555	0,6948	0,5060
Z7	-	-	0,7060	0,7655	0,5853
Z8	-	-	-	0,8235	0,6991
Z9	-	-	-	0,9502	0,7513
Z10	-	-	-	-	0,8909
Z11	-	-	-	-	0,9597

Tabla 5.2. Puntos de muestreo aleatorio simple modelo 2.

Puntos	3	5	7	9	11
Z1	0,1386	0,1493	0,1966	0,2858	0,0782
Z2	0,5472	0,2543	0,2435	0,3517	0,0838
Z3	0,9593	0,2575	0,2511	0,3804	0,1067
Z4	-	0,8143	0,3500	0,5497	0,1524
Z5	-	0,8407	0,4733	0,5853	0,2290
Z6	-	-	0,6160	0,7537	0,4427
Z7	-	-	0,9293	0,7572	0,5383
Z8	-	-	-	0,8308	0,8258
Z9	-	-	-	0,9172	0,9133
Z10	-	-	-	-	0,9619
Z11	-	-	-	-	0,9961

b) Muestreo Coeficientes de Sensibilidad:

Tabla 5.3. Puntos de muestreo coeficientes de sensibilidad para modelo 1.

Puntos	3	5	7	9	11
Z1	0,1758	0,1179	0,1179	0,0020	0,0020
Z2	0,2667	0,1758	0,1758	0,1179	0,1179
Z3	0,4096	0,2667	0,2228	0,1758	0,1758
Z4	-	0,3576	0,2667	0,2228	0,2228
Z5	-	0,4096	0,3107	0,2667	0,2667
Z6	-	-	0,3576	0,3107	0,3107
Z7	-	-	0,4096	0,3576	0,3576
Z8	-	-	-	0,4096	0,4096
Z9	-	-	-	0,4735	0,4735
Z10	-	-	-	-	0,5634
Z11	-	-	-	-	0,8252

Tabla 5.4. Puntos de muestreo coeficientes de sensibilidad para modelo 2.

Puntos	3	5	7	9	11
Z1	0,2827	0,2247	0,2247	0,1278	0,1278
Z2	0,3776	0,2827	0,2827	0,2247	0,2247
Z3	0,5264	0,3776	0,3326	0,2827	0,2827
Z4	-	0,4715	0,3776	0,3326	0,3326
Z5	-	0,5264	0,4225	0,3776	0,3776
Z6	-	-	0,4715	0,4225	0,4225
Z7	-	-	0,5264	0,4715	0,4715
Z8	-	-	-	0,5264	0,5264
Z9	-	-	-	0,5954	0,5954
Z10	-	-	-	-	0,7033
Z11	-	-	-	-	0,9990

c) Muestreo D-optimal:

Para el método D-optimal se obtuvieron las funciones objetivo, para la obtención de los puntos del muestreo optimizado.

Debido a que es una extensión del método D-optimal puro, se obtuvo un resultado de que a pesar de agregar puntos de muestreo estos puntos resultaron ser idénticos entre sí. En la Figura 5.1, se puede observar el comportamiento de la función objetivo a minimizar para 2 puntos.

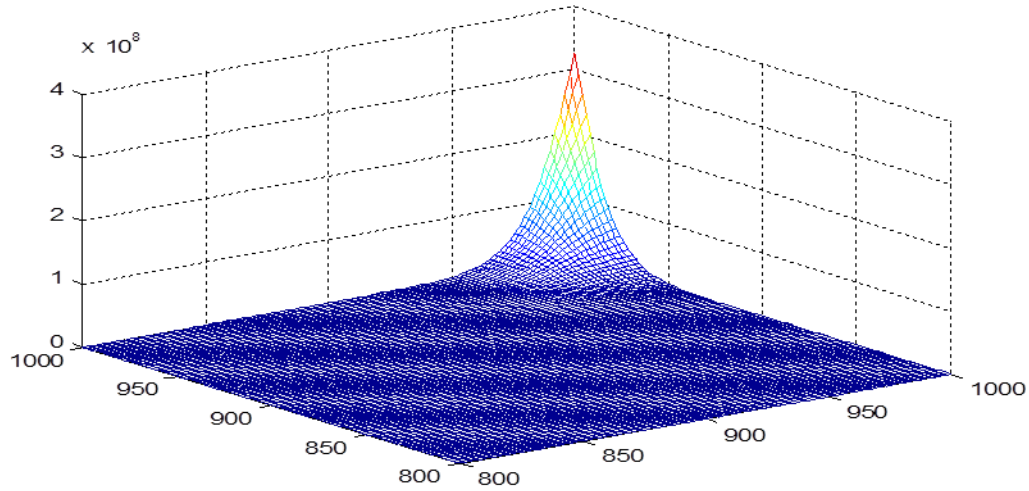


Figura 5.1. Función objetivo para el método D-optimal de 2 variables.

Debido a la forma de la curva de la Figura 5.1, la extensión del método D-optimal entrega como valores solución a la minimización, valores idénticos entre los n números de puntos a muestrear, tal como se muestra en la ecuación XASD.

$$z_1 = z_2 = z_3 = z_4 = \cdots \dots = z_n \quad (5.1)$$

Por lo que para este método solo se tiene un punto de comparación, los cuales se presentan a continuación:

Modelo 1: $Z = 0,28$

Modelo 2: $Z = 0,39$

ANEXO B: Resultados de la Selección del Mejor Método de Optimización.

Para la selección del mejor método de optimización se obtuvieron los resultados de los errores, sobre la estimación del parámetro de la Difusividad para ambos modelos. A continuación los resultados se detallan por método.

a) Modelo 1:

a. Método Muestreo aleatorio simple:

Tabla 5.5. Resultado del error medio del modelo 1 para el método de muestreo aleatorio simple.

Puntos\replicas	Simple	triplicado	quintuplicado	x10
3	12,628%	6,994%	6,353%	4,369%
5	4,597%	2,561%	2,047%	1,521%
7	2,494%	1,436%	1,133%	0,802%
9	2,604%	1,446%	1,137%	0,734%
11	2,599%	1,547%	1,191%	0,896%

b. Método D-optimal:

Tabla 5.6. Resultado del error medio del modelo 1 para el método de muestreo D-optimal.

Puntos\replicas	Simple	triplicado	quintuplicado	x10
1	4,830%	2,413%	1,981%	1,485%

c. Método Coeficientes de Sensibilidad:

Tabla 5.7. Resultado del error medio del modelo 1 para el método de los coeficientes de sensibilidad.

Puntos\replicas	Simple	triplicado	quintuplicado	x10
3	3,208%	1,768%	1,627%	1,068%
5	2,627%	1,526%	1,293%	0,787%
7	2,041%	1,156%	0,989%	0,583%
9	2,108%	1,048%	0,795%	0,592%
11	1,876%	1,153%	0,868%	0,526%

b) Modelo 2:

a. Método Simple:

Tabla 5.8. Resultado del error medio del modelo 2 para el método de muestreo aleatorio simple.

Puntos\replicas	Simple	triplicado	quintuplicado	x10
3	4,264%	3,016%	2,074%	1,462%
5	3,516%	2,002%	1,720%	0,938%
7	3,314%	1,883%	1,370%	0,939%
9	3,038%	1,737%	1,507%	1,010%
11	3,017%	1,726%	1,426%	0,882%

b. Método D-optimal:

Tabla 5.9. Resultado del error medio del modelo 2 para el método de muestreo D-optimal.

Puntos\replicas	Simple	triplicado	quintuplicado	x10
1	5,014%	2,800%	2,063%	1,357%

c. Método Coeficientes de Sensibilidad:

Tabla 5.10. Resultado del error medio del modelo 2 para el método de los coeficientes de sensibilidad.

Puntos\replicas	Simple	triplicado	quintuplicado	x10
3	3,924%	1,987%	1,629%	0,975%
5	2,941%	1,779%	1,475%	0,973%
7	2,455%	1,402%	1,105%	0,834%
9	2,331%	1,542%	1,182%	0,847%
11	2,489%	1,426%	0,986%	0,986%

ANEXO C: Selección del Mejor Muestreo Espacial.

Se presentan los puntos obtenidos para la selección de la mejor combinación de puntos y replicas, para el muestreo espacial.

a) Puntos Modelo 1: Coeficientes de Sensibilidad.

Tabla 5.11. Puntos de muestreo simétrico para el modelo 1.

Puntos	3	5	7	9	11
Z1	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020
Z2	0,0980	0,0980	0,0980	0,0980	0,0980
Z3	0,1840	0,1840	0,1840	0,1840	0,1840
Z4	-	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500
Z5	-	0,3080	0,3080	0,3080	0,3080
Z6	-	-	0,3660	0,3660	0,3660
Z7	-	-	0,4300	0,4300	0,4300
Z8	-	-	-	0,5000	0,5000
Z9	-	-	-	0,5840	0,5840
Z10	-	-	-	-	0,6900
Z11	-	-	-	-	0,8460

Tabla 5.12. Puntos de muestreo proporcional para el modelo 1.

Puntos	3	5	7	9	11
Z1	0,1840	0,0980	0,0980	0,0020	0,0020
Z2	0,3080	0,1840	0,1840	0,0980	0,0980
Z3	0,5000	0,3080	0,2500	0,1840	0,1840
Z4	-	0,4300	0,3080	0,2500	0,2500
Z5	-	0,5000	0,3660	0,3080	0,3080
Z6	-	-	0,4300	0,3660	0,3660
Z7	-	-	0,5000	0,4300	0,4300
Z8	-	-	-	0,5000	0,5000
Z9	-	-	-	0,5840	0,5840
Z10	-	-	-	-	0,6900
Z11	-	-	-	-	0,8460

b) Puntos Modelo 2: Coeficientes de Sensibilidad.

Tabla 5.13. Puntos de muestreo simétrico para el modelo 2.

Puntos	3	5	7	9	11
Z1	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020
Z2	0,2220	0,2220	0,2220	0,2220	0,2220
Z3	0,3080	0,3080	0,3080	0,3080	0,3080
Z4	-	0,3760	0,3760	0,3760	0,3760
Z5	-	0,4360	0,4360	0,4360	0,4360
Z6	-	-	0,4960	0,4960	0,4960
Z7	-	-	0,5620	0,5620	0,5620
Z8	-	-	-	0,6360	0,6360
Z9	-	-	-	0,7200	0,7200
Z10	-	-	-	-	0,8220
Z11	-	-	-	-	0,9620

Tabla 5.14. Puntos de muestreo proporcional para el modelo 2.

Puntos	3	5	7	9	11
Z1	0,3080	0,2220	0,2220	0,0020	0,0020
Z2	0,4360	0,3080	0,3080	0,2220	0,2220
Z3	0,6360	0,4360	0,3760	0,3080	0,3080
Z4	-	0,5620	0,4360	0,3760	0,3760
Z5	-	0,6360	0,4960	0,4360	0,4360
Z6	-	-	0,5620	0,4960	0,4960
Z7	-	-	0,6360	0,5620	0,5620
Z8	-	-	-	0,6360	0,6360
Z9	-	-	-	0,7200	0,7200
Z10	-	-	-	-	0,8220
Z11	-	-	-	-	0,9620

ANEXO D: Códigos de Matlab.

a) Modelo 1.

A continuación se presentan los códigos elaborados para el modelo 1, separados por tipo de muestreo utilizado en esta entrega.

a. Muestreo Simple

Se presenta el código de la función *Memoria_Ramdon*.

```
clc
clear all
close all

muestreo = input('Ingrese número de puntos a muestrear \n');

z_muestreo=rand(muestreo,1);
z_muestreo=sort(z_muestreo);

%% Simulación
Difus = input('Ingrese el valor de la Difusividad a simular en
Nm^2/Dias Ej: 1 \n');
tiempo = input('Ingrese el valor del tiempo estimado de la
simulación en Dias Ej: 1 \n');
peso_varianza = input('Ingrese el valor para el peso de la varianza
estima en la simulación Ej: 2 \n');
tipo_error = input('Ingrese 1 para utilizar error lineal o 2 para
utilizar error no lineal \n');
replicas = input('Ingrese el valor para el numero de replicas en la
simulación Ej: 2 \n');

if tipo_error==1
    D_simulaciones=[];
    for i=1:1000
        usim=[Difus,tiempo,peso_varianza, replicas]';
        [datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_lineal_blanco(usim,z_mues
treo);
        Co=100;
        t=tiempo;

        g1 = fittype( @(D,x) Co-Co*erf(x/(2*(sqrt(D*t)))));
        options=fioptions(g1);
        options.StartPoint=Difus;
        % Call fit (now no need to specify problem parameter).
        [f1,gof1 ]= fit(zn, datos_simulados, g1, options);

        Dfinal=coeffvalues(f1);
        Coeffmaxmin= confint(f1,0.95);
```

```

Dmax=Coeffmaxmin(2,1);
Dmin=Coeffmaxmin(1,1);
D_simu=[Dfinal;Dmax;Dmin];
D_simulaciones=[D_simulaciones D_simu];

end
else
D_simulaciones=[];
for i=1:1000
usim=[Difus,tiempo,peso_varianza, replicas]';
[datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_blanco(usim,z_muestreo);

Co=100;
t=tiempo;

g1 = fittype( @(D,x) Co-Co*erf(x/(2*(sqrt(D*t)))));
options=fitoptions(g1);
options.StartPoint=Difus;
% Call fit (now no need to specify problem parameter).
[f1,gof1] = fit(zn, datos_simulados, g1, options);

Dfinal=coeffvalues(f1);
Coeffmaxmin= confint(f1,0.95);
Dmax=Coeffmaxmin(2,1);
Dmin=Coeffmaxmin(1,1);
D_simu=[Dfinal;Dmax;Dmin];
D_simulaciones=[D_simulaciones D_simu];

end
end
D_simulaciones=D_simulaciones';
Diff=[Dfinal Dmin Dmax t]';
[ Fd,Fdmin ,Fdmax ,ejex ] = grafica_D_Dmax_Dmin( Diff );

ejel=ejex(:,1)/(5*Dfinal*t);
eje2=ejex(:,2)/(5*Dmin*t);
eje3=ejex(:,3)/(5*Dmax*t);
%%
figure(2)
hold on
plot(eje3,Fdmax,'R --','linewidth',2)
plot(eje2,Fdmin,'G --','linewidth',2)
plot(zn/(5*Dfinal*t),datos_simulados,'k X','linewidth',2)
plot(ejel,Fd)
legend('Limite Superior Regresión',' Límite inferior Regresión',
'Puntos de Muestreo', 'Regresión')
title('Perfil difusividad')
xlabel('z')
ylabel('% Concentración')
xlim([0 1 ])
ylim([0 100 ])
hold off

```

b. Método D-optimal

Se presenta el código de la función *Memoria_D_optimal*.

```
clc
clear all
close all

%Variables

syms C Z Z1 Z2 Z3 Z4 Z5 Z6 Z7 Z8 Z9 Z10 Co t D

%Modelo

C=Co-Co*erf(Z/(2*(sqrt(D*t))));

DD = input('Ingrese el valor de la Difusividad estimada en Nm^2/Dias
Ej: 1 \n');
TT = input('Ingrese el valor del tiempo estimado de la medición en
Dias Ej: 1 \n');
muestreo = input('Ingrese numero de puntos a muestrear \n');
%Derivadas parciales
dCdD=simplify(diff(C,D));
%Matriz de información
M=subs(dCdD,Z,Z1);
M2=[subs(dCdD,Z,Z1)
    subs(dCdD,Z,Z2)];
M3=[subs(dCdD,Z,Z1)
    subs(dCdD,Z,Z2)
    subs(dCdD,Z,Z3)];
%Funciones objetivos
FO=simplify(inv(M.'*M));
FO=subs(FO,[Co D t],[100 DD TT]);
FO=det(FO);
FO2=simplify(inv(M2.'*M2));1
FO2=subs(FO2,[Co D t],[100 DD TT]);
FO2=det(FO2);
FO3=simplify(inv(M3.'*M3));
FO3=det(FO3);
FO3=subs(FO3,[Co D t],[100 DD TT]);
zmin=0;
zmax=5*sqrt(DD*TT);
%%
if muestreo==1
FOn=matlabFunction(FO);
Z = linspace(0,zmax,1000);
Fobj=FOn(Z);
valores=FOn(Z);
[fila]=find(valores(:)==min(valores(:)));
```

```

Zmod1=Z/(5*sqrt(DD*TT));
z_muestreo=Zmod1(fila);
resultado=([Zmod1(:) valores(:)]);
disp('          Z1          F')
disp(resultado(fila,:))
plot(Zmod1,Fobj)
end
%%
if muestreo==2
paso=0.05;
[Zmod1,Zmod2]=meshgrid(zmin:paso:zmax,zmin:paso:zmax);
FOn=matlabFunction(FO2);
valores=FOn(Zmod1,Zmod2);
[filas, columnas]=find(valores(:)==min(valores(:)));
Zmod1=Zmod1/(5*sqrt(DD*TT));
Zmod2=Zmod2/(5*sqrt(DD*TT));
resultado=([Zmod1(:) Zmod2(:) valores(:)]);
z_muestreo=resultado(fila,columnas);
disp('          Z1          Z2          F')
disp(resultado(fila,:))
grid on
figure(1);mesh(Zmod1,Zmod2,FOn(Zmod1,Zmod2))
end
if muestreo==3
paso=0.05;
Zmod1=(zmin:paso:zmax);
Zmod2=(zmin:paso:zmax);
Zmod3=(zmin:paso:zmax);
FOn=matlabFunction(FO3);
valores=FOn(Zmod1,Zmod2,Zmod3);
[filas, columnas,alturas]=find(valores(:)==min(valores(:)));
Zmod1=Zmod1/(5*sqrt(DD*TT));
Zmod2=Zmod2/(5*sqrt(DD*TT));
Zmod3=Zmod3/(5*sqrt(DD*TT));
resultado=([Zmod1(:) Zmod2(:) Zmod3(:) valores(:)]);
z_muestreo=resultado(fila, columnas,alturas);
disp('          Z1          Z2          Z3          F')
disp(resultado(fila,:))
end
%%simulador
Difus = input('Ingrese el valor de la Difusividad a simular en
Nm^2/Dias Ej: 1 \n');
tiempo = input('Ingrese el valor del tiempo estimado de la
simulación en Dias Ej: 1 \n');
peso_varianza = input('Ingrese el valor para el peso de la varianza
estima en la simulación Ej: 2 \n');
%%

tipo_error = input('Ingrese 1 para utilizar error lineal o 2 para
utilizar error no lineal \n');
replicas = input('Ingrese el valor para el numero de replicas en la
simulación Ej: 2 \n');

if tipo_error==1

```

```

    D_simulaciones=[];
    for i=1:1000
        usim=[Difus,tiempo,peso_varianza, replicas]';
        [datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_lineal_blanco(usim,z_mues
        treo);

        Co=100;
        t=tiempo;

        g1 = fittype( @(D,x) Co-Co*erf(x/(2*(sqrt(D*t)))));
        options=fitoptions(g1);
        options.StartPoint=Difus;
        % Call fit (now no need to specify problem parameter).
        [f1,gof1] = fit(zn, datos_simulados, g1, options);

        Dfinal=coeffvalues(f1);
        Coeffmaxmin= confint(f1,0.95);
        Dmax=Coeffmaxmin(2,1);
        Dmin=Coeffmaxmin(1,1);
        D_simu=[Dfinal;Dmax;Dmin];
        D_simulaciones=[D_simulaciones D_simu];

    end
    else
        D_simulaciones=[];
        for i=1:1000
            usim=[Difus,tiempo,peso_varianza, replicas]';
            [datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_blanco(usim,z_muestreo);

            Co=100;
            t=tiempo;

            g1 = fittype( @(D,x) Co-Co*erf(x/(2*(sqrt(D*t)))));
            options=fitoptions(g1);
            options.StartPoint=Difus;
            % Call fit (now no need to specify problem parameter).
            [f1,gof1] = fit(zn, datos_simulados, g1, options);

            Dfinal=coeffvalues(f1);
            Coeffmaxmin= confint(f1,0.95);
            Dmax=Coeffmaxmin(2,1);
            Dmin=Coeffmaxmin(1,1);
            D_simu=[Dfinal;Dmax;Dmin];
            D_simulaciones=[D_simulaciones D_simu];

        end
    end
    D_simulaciones=D_simulaciones';
    Diff=[Dfinal Dmin Dmax t]';
    [Fd,Fdmin ,Fdmax ,ejex ] = grafica_D_Dmax_Dmin( Diff );

    eje1=ejex(:,1)/(5*Dfinal*t);
    eje2=ejex(:,2)/(5*Dmin*t);

```

```

eje3=ejex(:,3)/(5*Dmax*t);
%%
figure(2)
hold on
plot(eje3,Fdmax,'R --','linewidth',2)
plot(eje2,Fdmin,'G --','linewidth',2)
plot(zn/(5*Dfinal*t),datos_simulados,'k X','linewidth',2)
plot(eje1,Fd)
legend('Limite Superior Regresión',' Límite inferior Regresión',
'Puntos de Muestreo', 'Regresión')
title('Perfil difusividad')
xlabel('z')
ylabel('% Concentración')
xlim([0 1 ])
ylim([0 100 ])
hold off

```

c. Método de Coeficientes de Sensibilidad.

Se presenta el código de la función *Memoria_Max_Coeficientes*.

```

close all
clear all
clc
DD = input('Ingrese el valor de la Difusividad estimada en Nm^2/Dias
Ej: 1 \n');
TT = input('Ingrese el valor del tiempo estimado de la medición en
Dias Ej: 1 \n');
error = input('ingrese el % error en la Difusividad estimada \n');
z=linspace(0.01,5*sqrt(DD*TT),1000);
limite_zmax=max(z);
z_min = input('Ingrese el minimo punto de medición del equipo, no
debe ser menor a 0 Nm \n');
fprintf('Ingrese el maximo punto de medición del equipo, no debe ser
mayor a: %4.4f Nm',limite_zmax);
z_max = input('\n');
muestreo = input('Ingrese numero de puntos a muestrear \n');
grafical=input(';Desea observar la grafica comportamiento curvas a
distinta difusividades?\n ingrese si o no: ','s');
grafica=input(';Desea observar la grafica de las diferencias entre 2
curvas de difucividades?\n ingrese si o no: ','s');

%%
error = error/100;
DD1=DD;
z_min =(z_min/(5*sqrt(DD1*TT)))';
z_max=(z_max/(5*sqrt(DD1*TT)))';

%llamada comportamiento de la curva a distintas difusividades
grafical=strcmp(grafical,'si');
if grafica==1

```

```

    Comportamiento_difus;
else
    disp(' ')
    disp('El grafico del comportamiento de la curva a distintas
difusividades fue omitido')
end

%%
%llamada funcion que calcula las diferencias entre dos difusividades

u(1)= DD1 ;
u(2)= TT ;
u(3)= error ;
[data,eval1,eval2,z] = diferencias(u);
%%
%llamada funcion que grafica las diferencias

grafica=strcmp(grafica,'si');
if grafica==1
    u1=z/(5*DD1*TT);
    u2=eval1;
    u3=eval2;
    diferencia_2_difusividades(u1,u2,u3)

else
    disp(' ')
    disp('El grafico del comportamiento de las diferencias entre
2 difusividades fue omitido')
end

%%
%llamada funcion que determina matriz de informacion
znor=(z/(5*sqrt(DD1*TT)))';
x1= data;
x2= znor;
x3= eval1;
x4= z_max;
x5= z_min;
x6= DD1;
x7= TT;

[ Minfo_final ] = matriz_informacion(x1,x2,x3,x4,x5,x6,x7);

%% llamada funcion de puntos de muestreo
y1=muestreo;
y2=Minfo_final;
z_muestreo=puntos_muestreo(y1,y2);
z_muestreo=z_muestreo(:)/(5*DD1*TT);
%% llamada simulador de datos
Difus = input('Ingrese el valor de la Difusividad a simular en
Nm^2/Dias Ej: 1 \n');
tiempo = input('Ingrese el valor del tiempo estimado de la
simulación en Dias Ej: 1 \n');

```

```

peso_varianza = input('Ingrese el valor para el peso de la varianza
estima en la simulación Ej: 2 \n');
%%
tipo_error = input('Ingrese 1 para utilizar error lineal o 2 para
utilizar error no lineal \n');
replicas = input('Ingrese el valor para el numero de replicas en la
simulación Ej: 2 \n');

if tipo_error==1
    D_simulaciones=[];
    for i=1:1000
        usim=[Difus,tiempo,peso_varianza, replicas]';
        [datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_lineal_blanco(usim,z_mues
treo);
        Co=100;
        t=tiempo;
        g1 = fittype( @(D,x) Co-Co*erf(x/(2*(sqrt(D*t)))));
        options=fitoptions(g1);
        options.StartPoint=Difus;
        % Call fit (now no need to specify problem parameter).
        [f1,gof1] = fit(zn, datos_simulados, g1, options);
        Dfinal=coeffvalues(f1);
        Coeffmaxmin= confint(f1,0.95);
        Dmax=Coeffmaxmin(2,1);
        Dmin=Coeffmaxmin(1,1);
        D_simu=[Dfinal;Dmax;Dmin];
        D_simulaciones=[D_simulaciones D_simu];
    end
else
    D_simulaciones=[];
    for i=1:1000
        usim=[Difus,tiempo,peso_varianza, replicas]';
        [datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_blanco(usim,z_muestreo);
        Co=100;
        t=tiempo;
        g1 = fittype( @(D,x) Co-Co*erf(x/(2*(sqrt(D*t)))));
        options=fitoptions(g1);
        options.StartPoint=Difus;
        % Call fit (now no need to specify problem parameter).
        [f1,gof1] = fit(zn, datos_simulados, g1, options);

        Dfinal=coeffvalues(f1);
        Coeffmaxmin= confint(f1,0.95);
        Dmax=Coeffmaxmin(2,1);
        Dmin=Coeffmaxmin(1,1);
        D_simu=[Dfinal;Dmax;Dmin];
        D_simulaciones=[D_simulaciones D_simu];
    end
end
D_simulaciones=D_simulaciones';
Diff=[Dfinal Dmin Dmax t]';
[ Fd,Fdmin ,Fdmax ,ejex ] = grafica_D_Dmax_Dmin( Diff );

ejel=ejex(:,1)/(5*Dfinal*t);

```

```

eje2=ejex(:,2)/(5*Dmin*t);
eje3=ejex(:,3)/(5*Dmax*t);
%%
figure(3)
hold on
plot(eje3,Fdmax,'R --','linewidth',2)
plot(eje2,Fdmin,'G --','linewidth',2)
plot(zn/(5*Dfinal*t),datos_simulados,'k X','linewidth',2)
plot(eje1,Fd)
legend('Limite Superior Regresión',' Límite inferior Regresión',
'Puntos de Muestreo', 'Regresión')
title('Perfil difusividad')
xlabel('z')
ylabel('% Concentración')
xlim([0 1 ])
ylim([0 100 ])
hold off

```

d. Simulador de datos:

Para cada método se utilizó el simulador de datos que se presenta a continuación.

```

function
[datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_blanco(u,z_muestreo)
syms C Co t D z

%Modelo

C=Co-Co*erf(z/(2*(sqrt(D*t))));

Difus      =u(1);
tiempo     =u(2);
Peso_error  =u(3);
replicas   =u(4);
DD=Difus;
TT=tiempo;
zn=z_muestreo*(5*sqrt(DD*TT));
datos_simulados=[];
for i=1:replicas

    difus=subs(C,[D t Co],[DD TT 100]);
    difus=matlabFunction(difus);
    Error=Peso_error*(difus(zn)/100);
    datos=difus(zn)+ Error.*randn(length(zn),1);
    datos_simulados=[datos_simulados datos];
end
if replicas==1
    datos_simulados=datos_simulados;

else
    datos_simulados=datos_simulados';
    datos_simulados=sum(datos_simulados)/replicas;

```

```

        datos_simulados=datos_simulados';

end

```

b) Modelo 2.

A continuación se presentan los códigos para elaborados para el modelo 2, separados por tipo de muestreo utilizado en esta entrega.

a. Muestreo simple.

Para este caso solo se mostrara la sección que presenta difencia con su similar al modelo 1, ya que los codigos son estructuras idénticas, modificando solo los modelos 1 a modelo 2. Se presenta parte del código de la función *Memoria_Ramdon_mod2*.

```

`for i=1:1000
usim=[Difus,tiempo,peso_varianza,R,replicas]';
[datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_lineal_blanco_mod2(usim,z
_muestreo);
Co=100;
t=tiempo;
g1 = fitttype( @(D,x) (2*Co/pi)*R*exp(-(x.^2/(4*D*t))) );
options=fitoptions(g1);
options.StartPoint=Difus;
% Call fit (now no need to specify problem parameter).
[f1,gof1] = fit(zn, datos_simulados, g1, options);
Dfinal=coeffvalues(f1);
Coeffmaxmin= confint(f1,0.95);
Dmax=Coeffmaxmin(2,1);
Dmin=Coeffmaxmin(1,1);
D_simu=[Dfinal;Dmax;Dmin];
D_simulaciones=[D_simulaciones D_simu];
end
else
D_simulaciones=[];
for i=1:1000
usim=[Difus,tiempo,peso_varianza,R,replicas]';
[datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_blanco_mod2(usim,z_muestr
eo);
Co=100;
t=tiempo;
g1 = fitttype( @(D,x) (2*Co/pi)*R*exp(-(x.^2/(4*D*t))) );
options=fitoptions(g1);

```

```

options.StartPoint=Difus;
% Call fit (now no need to specify problem parameter).
[f1,gof1]=fit(zn, datos_simulados, g1, options);"

```

b. Método D-optimal.

Se presenta el código de la función *Memoria_D_optimal_mod2*.

```

clc
clear all
close all
%Variables
syms C Z Z1 Z2 Z3 Z4 Z5 Z6 Z7 Z8 Z9 Z10 Co t D R
%Modelo
C=(2*Co/pi)*R*exp(-(Z^2/(4*D*t)));
DD = input('Ingrese el valor de la Difusividad estimada en Nm^2/Días
Ej: 1 \n');
TT = input('Ingrese el valor del tiempo estimado de la medición en
Días Ej: 1 \n');
RR=input('Ingrese el valor para la relación de aproximación del
modelo 2 Ej: 0.25 \n');
muestreo = input('Ingrese número de puntos a muestrear \n');
%Derivadas parciales
dCdD=simplify(diff(C,D));
%Matriz de información
M=subs(dCdD,Z,Z1);
M2=[subs(dCdD,Z,Z1)
    subs(dCdD,Z,Z2)];
M3=[subs(dCdD,Z,Z1)
    subs(dCdD,Z,Z2)
    subs(dCdD,Z,Z3)];
%Funciones objetivos
FO=simplify(inv(M.'*M));
FO=subs(FO,[Co D t R],[100 DD TT RR]);
FO2=simplify(inv(M2.'*M2));
FO2=subs(FO2,[Co D t R],[100 DD TT RR]);
FO3=simplify(inv(M3.'*M3));
FO3=subs(FO3,[Co D t R],[100 DD TT RR]);
zmin=0;
zmax=5*sqrt(DD*TT);
if muestreo==1
FOn=matlabFunction(FO);
Z = linspace(0,zmax,1000);
Fobj=FOn(Z);
valores=FOn(Z);
[filas]=find(valores(:)==min(valores(:)));
Zmod1=Z/(5*sqrt(DD*TT));
z_muestreo=Zmod1(filas);
resultado=([Zmod1(:) valores(:)]);
disp('          Z1          F')
disp(resultado(filas,:))

```

```

plot(Zmod1,Fobj)
end
if muestreo==2
paso=0.05;
[Zmod1,Zmod2]=meshgrid(zmin:paso:zmax,zmin:paso:zmax);
FOn=matlabFunction(FO2);
valores=FOn(Zmod1,Zmod2);
[filas, columnas]=find(valores(:)==min(valores(:)));
Zmod1=Zmod1/(5*sqrt(DD*TT));
Zmod2=Zmod2/(5*sqrt(DD*TT));
resultado=([Zmod1(:) Zmod2(:) valores(:)]);
z_muestreo=resultado(filas,columnas);
disp('          Z1          Z2          F')
disp(resultado(filas,:))
grid on
figure(1);mesh(Zmod1,Zmod2,FOn(Zmod1,Zmod2))
end
if muestreo==3
paso=0.05;
Zmod1=(zmin:paso:zmax);
Zmod2=(zmin:paso:zmax);
Zmod3=(zmin:paso:zmax);
FOn=matlabFunction(FO3);
valores=FOn(Zmod1,Zmod2,Zmod3);
[filas, columnas,altura]=find(valores(:)==min(valores(:)));

Zmod1=Zmod1/(5*sqrt(DD*TT));
Zmod2=Zmod2/(5*sqrt(DD*TT));
Zmod3=Zmod3/(5*sqrt(DD*TT));

resultado=([Zmod1(:) Zmod2(:) Zmod3(:) valores(:)]);
z_muestreo=resultado(filas, columnas,altura);
disp('          Z1          Z2          Z3          F')
disp(resultado(filas,:))

end
%%
Difus = input('Ingrese el valor de la Difusividad a simular en
Nm^2/Dias Ej: 1 \n');
tiempo = input('Ingrese el valor del tiempo estimado de la
simulación en Dias Ej: 1 \n');
RR=input('Ingrese el valor para la relación de aproximación del
modelo 2 Ej: 0.25 \n');
peso_varianza = input('Ingrese el valor para el peso de la varianza
estima en la simulación Ej: 2 \n');
%%
tipo_error = input('Ingrese 1 para utilizar error lineal o 2 para
utilizar error no lineal \n');
replicas = input('Ingrese el valor para el numero de replicas en la
simulación Ej: 2 \n');

if tipo_error==1
D_simulaciones=[];
for i=1:1000

```

```

usim=[Difus,tiempo,peso_varianza,R,replicas]';
[datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_lineal_blanco_mod2(usim,z
_muestreo);
Co=100;
t=tiempo;

g1 = fittype( @(D,x) (2*Co/pi)*R*exp(-(x.^2/(4*D*t))) );
options=fitoptions(g1);
options.StartPoint=Difus;
% Call fit (now no need to specify problem parameter).
[f1,gof1]=fit(zn, datos_simulados, g1, options);

Dfinal=coeffvalues(f1);
Coeffmaxmin= confint(f1,0.95);
Dmax=Coeffmaxmin(2,1);
Dmin=Coeffmaxmin(1,1);
D_simu=[Dfinal;Dmax;Dmin];
D_simulaciones=[D_simulaciones D_simu];

end
else
D_simulaciones=[];
for i=1:1000

usim=[Difus,tiempo,peso_varianza,R,replicas]';
[datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_blanco_mod2(usim,z_muestr
eo);
Co=100;
t=tiempo;
g1 = fittype( @(D,x) (2*Co/pi)*R*exp(-(x.^2/(4*D*t))) );
options=fitoptions(g1);
options.StartPoint=Difus;
% Call fit (now no need to specify problem parameter).
[f1,gof1]=fit(zn, datos_simulados, g1, options);

Dfinal=coeffvalues(f1);
Coeffmaxmin= confint(f1,0.95);
Dmax=Coeffmaxmin(2,1);
Dmin=Coeffmaxmin(1,1);
D_simu=[Dfinal;Dmax;Dmin];
D_simulaciones=[D_simulaciones D_simu];
end
end
D_simulaciones=D_simulaciones';
Diff=[Dfinal Dmin Dmax t R]';
[ Fd,Fdmin,Fdmax,ejex ] = grafica_D_Dmax_Dmin_mod2( Diff );

ejel=ejex(:,1)/(5*Dfinal*t);
eje2=ejex(:,2)/(5*Dmin*t);
eje3=ejex(:,3)/(5*Dmax*t);
%%
figure(2)

```

```

hold on
plot(eje3,Fdmax,'R --','linewidth',2)
plot(eje2,Fdmin,'G --','linewidth',2)
plot(zn/(5*Dfinal*t),datos_simulados,'k X','linewidth',2)
plot(eje1,Fd)
legend('Limite Superior Regresión',' Límite inferior Regresión',
'Puntos de Muestreo', 'Regresión')
title('Perfil difusividad')
xlabel('z')
ylabel('% Concentración')
xlim([0 1 ])
ylim([0 100 ])
hold off

```

a. Método de Coeficientes de Sensibilidad.

Se presenta la función para el modelo 2 *Memoria_Max_Coeficientes_Mod2*.

```

close all
clear all
clc
% C=(2*Co/pi)*R*exp(-(z^2/(4*D*t)));
% Donde R= ((D*T predeterminada)/(D*T estimada))^(1/2)
% Relación estimada
Relacion=0.25;
DD = input('Ingrese el valor de la Difusividad estimada en Nm^2/dias
Ej: 1 \n');
TT = input('Ingrese el valor del tiempo estimado de la medición en
dias Ej: 1 \n');
error = input('ingrese el % error en la Difusividad estimada \n');
z=linspace(0.01,5*sqrt(DD*TT),1000);
limite_zmax=max(z);
z_min = input('Ingrese el minimo punto de medición del equipo, no
debe ser menor a 0 Nm \n');
fprintf('Ingrese el maximo punto de medición del equipo, no debe ser
mayor a: %4.4f Nm',limite_zmax);
z_max = input('\n');
muestreo = input('Ingrese numero de puntos a muestrear \n');
grafical=input(';Desea observar la grafica comportamiento curvas a
distinta difusividades?\n ingrese si o no: ','s');
grafica=input(';Desea observar la grafica de las diferencias entre 2
curvas de difucividades?\n ingrese si o no: ','s');
error = error/100;
DD1=DD;
z_min =(z_min/(5*sqrt(DD1*TT)))';
z_max=(z_max/(5*sqrt(DD1*TT)))';
%llamada comportamiento de la curva a distintas difusividades
grafical=strcmp(grafical,'si');
if grafical==1
    Comportamiento_difus_mod2;
else
    disp(' ')

```

```

        disp('El grafico del comportamiento de la curva a distintas
difusividades fue omitido')
    end

%llamada funcion que calcula las diferencias entre dos difusividades

u(1)= DD1      ;
u(2)= TT       ;
u(3)= error    ;
u(4)= Relacion;
[data,eval1,eval2,z] = diferencias_mod2(u);

%llamada funcion que grafica las diferencias

grafica=strcmp(grafica,'si');
if grafica==1
    u1=z/(5*DD1*TT);
    u2=eval1;
    u3=eval2;
    diferencia_2_difusividades(u1,u2,u3)

else
    disp(' ')
    disp('El grafico del comportamiento de las diferencias entre
2 difusividades fue omitido')
end

%%
%llamada funcion que determina matriz de informacion
znor=(z/(5*sqrt(DD1*TT)))';
x1= data;
x2= znor;
x3= eval1;
x4= z_max;
x5= z_min;
x6= DD1;
x7= TT;
[ Minfo_final ] = matriz_informacion_mod2(x1,x2,x3,x4,x5,x6,x7);
%% llamada funcion de puntos de muestreo
y1=muestreo;
y2=Minfo_final;
z_muestreo=puntos_muestreo(y1,y2);
z_muestreo=z_muestreo(:)/(5*DD1*TT);
%% llamada simulador de datos
Difus = input('Ingrese el valor de la Difusividad a simular en
Nm^2/Dias Ej: 1 \n');
tiempo = input('Ingrese el valor del tiempo estimado de la
simulación en Dias Ej: 1 \n');
RR=input('Ingrese el valor para la relación de aproximación del
modelo 2 Ej: 0.25 \n');
peso_varianza = input('Ingrese el valor para el peso de la varianza
estima en la simulación Ej: 2 \n');
%%

```

```

tipo_error = input('Ingrese 1 para utilizar error lineal o 2 para
utilizar error no lineal \n');
replicas = input('Ingrese el valor para el numero de replicas en la
simulación Ej: 2 \n');
if tipo_error==1
    D_simulaciones=[];
    for i=1:1000
        usim=[Difus,tiempo,peso_varianza,RR,replicas]';
        [datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_lineal_blanco_mod2(usim,z
_muestreo);
        Co=100;
        t=tiempo;
        g1 = fitttype( @(D,x) (2*Co/pi)*RR*exp(-(x.^2/(4*D*t))) );
        options=fitoptions(g1);
        options.StartPoint=Difus;
        % Call fit (now no need to specify problem parameter).
        [f1,gof1] = fit(zn, datos_simulados, g1, options);
        Dfinal=coeffvalues(f1);
        Coeffmaxmin= confint(f1,0.95);
        Dmax=Coeffmaxmin(2,1);
        Dmin=Coeffmaxmin(1,1);
        D_simu=[Dfinal;Dmax;Dmin];
        D_simulaciones=[D_simulaciones D_simu];
    end
else
    D_simulaciones=[];
    for i=1:1
        usim=[Difus,tiempo,peso_varianza,RR,replicas]';
        [datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_blanco_mod2(usim,z_muestr
eo);
        Co=100;
        t=tiempo;
        g1 = fitttype( @(D,x) (2*Co/pi)*RR*exp(-(x.^2/(4*D*t))) );
        options=fitoptions(g1);
        options.StartPoint=Difus;
        % Call fit (now no need to specify problem parameter).
        [f1,gof1] = fit(zn, datos_simulados, g1, options);
        Dfinal=coeffvalues(f1);
        Coeffmaxmin= confint(f1,0.95);
        Dmax=Coeffmaxmin(2,1);
        Dmin=Coeffmaxmin(1,1);
        D_simu=[Dfinal;Dmax;Dmin];
        D_simulaciones=[D_simulaciones D_simu];
    end
end
%%
D_simulaciones=D_simulaciones';
Diff=[Dfinal Dmin Dmax t RR]';
[ Fd,Fdmin,Fdmax,ejex ] = grafica_D_Dmax_Dmin_mod2( Diff );
ejel=ejex(:,1)/(5*Dfinal*t);
eje2=ejex(:,2)/(5*Dmin*t);
eje3=ejex(:,3)/(5*Dmax*t);
%%
figure(4)

```

```

hold on
plot(eje3,Fdmax,'R --','linewidth',2)
plot(eje2,Fdmin,'G --','linewidth',2)
plot(zn/(5*Dfinal*t),datos_simulados,'k X','linewidth',2)
plot(eje1,Fd)
legend('Limite Superior Regresión',' Límite inferior Regresión',
'Puntos de Muestreo', 'Regresión')
title('Perfil difusividad')
xlabel('z')
ylabel('% Concentración')
xlim([0 1 ])
hold off

```

c. Simulador de datos.

Para cada método se utilizó el simulador de datos del modelo 2, el cual se presenta a continuación.

```

function
[datos_simulados,zn]=generador_datos_ruido_blanco_mod2(u,z_muestreo)

Difus=      u(1);
tiempo=      u(2);
Peso_error=  u(3);
R=           u(4);
replicas    = u(5);
syms C Co t D z

%Modelo

C=(2*Co/pi)*R*exp(-(z^2/(4*D*t)));
DD=Difus;
TT=tiempo;
zn=z_muestreo*(5*sqrt(DD*TT));
datos_simulados=[];

for i=1:replicas
difusmod3=subs(C,[D t Co],[DD TT 100]);
difusmod3=matlabFunction(difusmod3);
error=Peso_error*(difusmod3(zn)/(2*100/pi));
datos=difusmod3(zn)+ error.*randn(length(zn),1);
datos_simulados=[datos_simulados datos];
end
if replicas==1
datos_simulados=datos_simulados;
else
datos_simulados=datos_simulados';
datos_simulados=sum(datos_simulados)/replicas;
datos_simulados=datos_simulados';
end
end

```

d. Funciones comunes.

Para el método coeficientes de sensibilidad se utilizaron funciones para ambos modelos, estas funciones y su función se detallan a continuación.

e. Matriz para el método Coeficientes de sensibilidad.

Esta función es la que permite obtener el número de puntos a partir de 2 curvas a diferente Difusividad. Permite identificar el punto de máximas diferencias y a partir de este punto realizar la distribución de los punto que representa el 0%, 10%, 20%, 30%, hasta el 100% de las diferencias.

```
function [ Minfo_final ] = matriz_informacion(x1,x2,x3,x4,x5,x6,x7)
data = x1;
znor = x2;
eval1= x3;
z_max= x4;
z_min= x5;
DD1 = x6;
TT = x7;

datanew=data';
area=0.005*datanew;
Minfo=[znor,datanew];
diff_min = Minfo(:,1) - z_min;
diff_max = Minfo(:,1) - z_max;
[~,index_min] = min(abs(diff_min));
[~,index_max] = min(abs(diff_max));
Minfo = Minfo(index_min:index_max,:);
area = area(index_min:index_max,:);
eval1= eval1(index_min:index_max);

%para pillar el valor maximo del vector area
valor_maximo = max(area);
%voy a buscar el indice donde esta el valor maximo del vector area
indice_maximo = find(area == valor_maximo);
%%
acumuladas = [];
acumuladas = [acumuladas area(indice_maximo)];
for i=indice_maximo:(length(area)-1)
    suma = acumuladas(length(acumuladas)) + area(i+1);
    acumuladas = [acumuladas suma];
end

for i=indice_maximo:-1:2
    suma = area(i-1) + acumuladas(1);
    acumuladas = [suma acumuladas];
end
```

```

areatotal= acumuladas(1) + acumuladas(length(acumuladas));
acumuladas = acumuladas';
%%
porcentaje_integral = 100* acumuladas/areatotal;
Minfo_2 = Minfo;
Minfo_2 = [Minfo area acumuladas porcentaje_integral];
Minfo_3 = [eval1' Minfo_2(:,1) Minfo_2(:,3) roundn(Minfo_2(:,5),-
2)];

%% separando matriz
indice_minimo= find(Minfo_3(:,4) == min(Minfo_3(:,4)));
inferior = Minfo_3(1:indice_minimo,:);
superior = Minfo_3(indice_minimo:size(Minfo_3),:);
%%
indices_inferior = [];
for i=10:10:40
    [~,indice_i] = min(abs(inferior(:,4)- i));
    indices_inferior = [indices_inferior indice_i];
end
indices_superior = [];
for i=10:10:60
    [~,indice_i] = min(abs(superior(:,4)- i));
    indices_superior = [indices_superior indice_i];
end

Minfo_final = [];
for i=length(indices_inferior):-1:1
    fila = inferior(indices_inferior(i),:);
    Minfo_final = [Minfo_final; fila];
end

Minfo_final = [Minfo_final; Minfo_3(indice_minimo,:)];

for i=1:length(indices_superior)
    fila = superior(indices_superior(i),:);
    Minfo_final = [Minfo_final; fila];
end
Minfo_final(:,2)=(Minfo_final(:,2)*(5*sqrt(DD1*TT)));

end

```

