

8.5.- Modelos Matemáticos

8.5.1.- Ecuación de Crank

8.5.1.1.- Introducción

Obtenida por Crank, a partir de la ecuación propuesta por Wilson para baños finitos y cilindro infinito.

La convergencia de los sistemas de cálculo para tiempos cortos no es fácil y por ello, Crank¹ propuso como solución alternativa para valores de Dt/r^2 suficientemente pequeños y α moderados la siguiente aproximación:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{1 + \mathbf{a}}{1 + \frac{\mathbf{a}}{4}} \left[1 - \exp\left(4\left(1 + \frac{\mathbf{a}}{4}\right)^2 \frac{Dt}{r^2 \mathbf{a}^2}\right) \operatorname{erfc}\left\{2\left(1 + \frac{\mathbf{a}}{4}\right) \frac{1}{\mathbf{a}} \left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2}\right\} \right] \quad [84]$$

Que en su forma más simplificada puede escribirse como:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{1 + \mathbf{a}}{1 + \frac{\mathbf{a}}{4}} \left[1 - \exp(4x^2) \operatorname{erfc}\{2x\} \right] \quad [85]$$

Donde :

$$x = \left(\frac{1}{\mathbf{a}} + 0,25 \right) \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} \quad [86]$$

El autor de esta Tesis propone una agrupación de los términos, en los que el factor determinante es el valor de α , con lo que puede obtenerse una expresión final del tipo:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = A \left[1 - \exp(B * d * X) \operatorname{erfc}(C * d^{1/2} * X^{1/2}) \right] \quad [87]$$

Donde:

$$A = \frac{1 + \mathbf{a}}{1 + \frac{\mathbf{a}}{4}} \quad B = 4 \left(\frac{1}{\mathbf{a}} + 0,25 \right)^2 \quad C = 2 \left(\frac{1}{\mathbf{a}} + 0,25 \right) \quad d = \left(\frac{D}{r^2} \right)$$

Con esta aproximación, pueden calcularse los valores de A, B y C a partir de los resultados experimentales y entonces la ecuación aproximada, queda sólo en función de la variable tiempo (X) y, mediante regresión no lineal, pueden estimarse los valores de d. Se trata de un modelo monoparamétrico con una sola variable aunque se encuentre afectada de dos funciones y el exponente que afecta, tanto a la variable como al coeficiente a estimar, es distinto.

8.5.5.2.- Cálculo de los coeficientes a partir de los resultados experimentales

TABLA 58

Valores de los parámetros de la modificación propuesta del Modelo de Crank.

TENCEL	a	A	B	C
0,5-30	0,2394	1,169	78,39	8,854
0,5-40	0,2424	1,171	76,57	8,750
0,5-50	0,2425	1,171	76,51	8,747
0,5-60	0,2440	1,172	75,63	8,697
0,5-70	0,3209	1,223	45,32	6,732
0,5-80	0,3693	1,253	34,99	5,915
1,0-30	0,0844	1,062	585,5	24,19
1,0-40	0,0864	1,063	560,5	23,67
1,0-50	0,0824	1,060	613,6	24,77
1,0-60	0,1057	1,077	377,2	19,42
1,0-70	0,1338	1,097	238,6	15,45
1,0-80	0,1670	1,120	155,6	12,47
1,5-30	0,0096	1,007	43,61*10 ³	208,8
1,5-40	0,0093	1,007	46,46*10 ³	215,5
1,5-50	0,0083	1,005	101,1*10 ³	317,9
1,5-60	0,0146	1,011	18,90*10 ³	137,5
1,5-70	0,0222	1,016	8,221*10 ³	90,67
1,5-80	0,0399	1,029	2,575*10 ³	50,75

TABLA 59

Valores de los parámetros de la modificación propuesta del Modelo de Crank.

VISCOSA	a	A	B	C
0,5-30	0,1187	1,086	300,9	17,34
0,5-40	0,1237	1,089	277,8	16,67
0,5-50	0,1449	1,104	206,8	14,38
0,5-60	0,1577	1,138	173,8	13,18
0,5-70	0,1804	1,129	134,2	11,58
0,5-80	0,2256	1,160	87,73	9,367
<hr/>				
1,0-30	0,0569	1,042	1,270*10 ³	35,65
1,0-40	0,0517	1,038	1,534*10 ³	39,18
1,0-50	0,0496	1,037	1,664*10 ³	40,79
1,0-60	0,0531	1,039	1,456*10 ³	38,17
1,0-70	0,0666	1,049	932,4	30,53
1,0-80	0,1178	1,086	305,1	17,46
<hr/>				
1,5-30	0,0331	1,024	3,702*10 ³	60,85
1,5-40	0,0267	1,020	5,673*10 ³	75,32
1,5-50	0,0327	1,024	3,802*10 ³	61,66
1,5-60	0,0312	1,023	4,160*10 ³	64,50
1,5-70	0,0357	1,026	3,194*10 ³	56,52
1,5-80	0,0400	1,030	2,472*10 ³	49,72

A pesar de las limitaciones que Crank² especifica en las hipótesis previas de la aproximación, se va a ensayar la ecuación simplificada obtenida, para los valores de C_t/C_{inf} correspondientes a todos los tiempos, a 0,8 y a 0,5. Las hipótesis corresponden a bases matemáticas relacionadas con las limitaciones de convergencia de los algoritmos empleados hasta ahora y no de deducciones

obtenidas a partir de datos experimentales ya que no se ha encontrado en bibliografía que se hayan conseguido resultados de D/r^2 a partir de cinéticas experimentales utilizando la ecuación original.

TABLA 60

Valores de D/r^2 a partir de la modificación propuesta del Modelo de Crank.
Tencel todos los tiempos

TENCEL	(D/r^2)	R^2
0,5-30	$1,988 \cdot 10^{-5}$	0,8899
0,5-40	$1,894 \cdot 10^{-5}$	0,9112
0,5-50	$1,902 \cdot 10^{-5}$	0,9008
0,5-60	$2,069 \cdot 10^{-5}$	0,8865
0,5-70	$3,247 \cdot 10^{-5}$	0,9015
0,5-80	$3,976 \cdot 10^{-5}$	0,9023
1,0-30	$3,608 \cdot 10^{-6}$	0,9046
1,0-40	$4,451 \cdot 10^{-6}$	0,9153
1,0-50	$4,516 \cdot 10^{-6}$	0,9059
1,0-60	$8,528 \cdot 10^{-6}$	0,8850
1,0-70	$1,609 \cdot 10^{-5}$	0,8475
1,0-80	$2,470 \cdot 10^{-5}$	0,8174
1,5-30	$5,213 \cdot 10^{-8}$	0,8933
1,5-40	$7,398 \cdot 10^{-8}$	0,9397
1,5-50	$3,534 \cdot 10^{-8}$	0,9347
1,5-60	$2,393 \cdot 10^{-7}$	0,9382
1,5-70	$6,078 \cdot 10^{-7}$	0,9450
1,5-80	$1,945 \cdot 10^{-6}$	0,9296

TABLA 61

Valores de D/r^2 a partir de la modificación propuesta del Modelo de Crank.

Viscosa todos los tiempos

VISCOSA	(D/r^2)	R^2
0,5-30	$6,719 \cdot 10^{-6}$	0,8884
0,5-40	$9,996 \cdot 10^{-6}$	0,8771
0,5-50	$1,612 \cdot 10^{-5}$	0,8316
0,5-60	$2,056 \cdot 10^{-5}$	0,8203
0,5-70	$2,663 \cdot 10^{-5}$	0,8615
0,5-80	$4,068 \cdot 10^{-5}$	0,8596
1,0-30	$4,973 \cdot 10^{-6}$	0,9396
1,0-40	$4,946 \cdot 10^{-6}$	0,9327
1,0-50	$5,499 \cdot 10^{-6}$	0,9264
1,0-60	$7,868 \cdot 10^{-6}$	0,9177
1,0-70	$1,564 \cdot 10^{-5}$	0,9037
1,0-80	$5,802 \cdot 10^{-5}$	0,8509
1,5-30	$1,982 \cdot 10^{-6}$	0,9464
1,5-40	$1,643 \cdot 10^{-6}$	0,9528
1,5-50	$3,032 \cdot 10^{-6}$	0,9501
1,5-60	$3,045 \cdot 10^{-6}$	0,9404
1,5-70	$4,942 \cdot 10^{-6}$	0,9438
1,5-80	$8,463 \cdot 10^{-6}$	0,9334

TABLA 62

Valores de D/r^2 a partir de la modificación propuesta del Modelo de Crank.
Tencel hasta 80% agotamiento

TENCEL	(D/r^2)	R^2
0,5-30	$2,010 \cdot 10^{-5}$	0,9426
0,5-40	$2,124 \cdot 10^{-5}$	0,9384
0,5-50	$2,343 \cdot 10^{-5}$	0,9449
0,5-60	$2,633 \cdot 10^{-5}$	0,9424
0,5-70	$4,524 \cdot 10^{-5}$	0,9668
0,5-80	$6,037 \cdot 10^{-5}$	0,9817
1,0-30	$3,015 \cdot 10^{-6}$	0,8396
1,0-40	$4,011 \cdot 10^{-6}$	0,8665
1,0-50	$4,389 \cdot 10^{-6}$	0,8706
1,0-60	$8,528 \cdot 10^{-6}$	0,9090
1,0-70	$1,609 \cdot 10^{-5}$	0,8680
1,0-80	$2,478 \cdot 10^{-5}$	0,9180
1,5-30	$5,043 \cdot 10^{-8}$	0,8479
1,5-40	$6,737 \cdot 10^{-8}$	0,8533
1,5-50	$3,479 \cdot 10^{-8}$	0,8431
1,5-60	$2,393 \cdot 10^{-7}$	0,8421
1,5-70	$5,545 \cdot 10^{-7}$	0,8406
1,5-80	$1,876 \cdot 10^{-6}$	0,8431

TABLA 63

Valores de D/r^2 a partir de la modificación propuesta del Modelo de Crank.
Viscosa hasta 80% agotamiento

VISCOSA	(D/r^2)	R^2
0,5-30	$5,878 \cdot 10^{-6}$	0,8851
0,5-40	$1,075 \cdot 10^{-5}$	0,8967
0,5-50	$1,511 \cdot 10^{-5}$	0,9487
0,5-60	$2,056 \cdot 10^{-5}$	0,9533
0,5-70	$3,107 \cdot 10^{-5}$	0,9470
0,5-80	$5,695 \cdot 10^{-5}$	0,9535
1,0-30	$4,973 \cdot 10^{-6}$	0,8461
1,0-40	$4,945 \cdot 10^{-6}$	0,8391
1,0-50	$5,006 \cdot 10^{-6}$	0,8562
1,0-60	$7,868 \cdot 10^{-6}$	0,8517
1,0-70	$1,564 \cdot 10^{-5}$	0,8266
1,0-80	$5,801 \cdot 10^{-5}$	0,7862
1,5-30	$1,983 \cdot 10^{-6}$	0,8093
1,5-40	$1,643 \cdot 10^{-6}$	0,8445
1,5-50	$3,032 \cdot 10^{-6}$	0,8584
1,5-60	$3,054 \cdot 10^{-6}$	0,8134
1,5-70	$4,942 \cdot 10^{-6}$	0,8341
1,5-80	$8,463 \cdot 10^{-6}$	0,8244

TABLA 64

Valores de D/r^2 a partir de la modificación propuesta del Modelo de Crank.
Tencel hasta 50% agotamiento

TENCEL	(D/r^2)	R^2
0,5-30	$1,224 \cdot 10^{-5}$	0,9300
0,5-40	$1,384 \cdot 10^{-5}$	0,9306
0,5-50	$1,506 \cdot 10^{-5}$	0,9295
0,5-60	$1,741 \cdot 10^{-5}$	0,9300
0,5-70	$3,421 \cdot 10^{-5}$	0,9530
0,5-80	$4,987 \cdot 10^{-5}$	0,9676
1,0-30	$1,541 \cdot 10^{-6}$	0,8382
1,0-40	$2,326 \cdot 10^{-6}$	0,8333
1,0-50	$2,277 \cdot 10^{-6}$	0,8423
1,0-60	$5,703 \cdot 10^{-6}$	0,9060
1,0-70	$1,152 \cdot 10^{-5}$	0,8768
1,0-80	$1,754 \cdot 10^{-5}$	0,8905
1,5-30	$2,097 \cdot 10^{-8}$	0,8303
1,5-40	$4,050 \cdot 10^{-8}$	0,8777
1,5-50	$2,889 \cdot 10^{-8}$	0,8529
1,5-60	$1,486 \cdot 10^{-7}$	0,8441
1,5-70	$3,842 \cdot 10^{-7}$	0,8548
1,5-80	$1,338 \cdot 10^{-6}$	0,8411

TABLA 65

Valores de D/r^2 a partir de la modificación propuesta del Modelo de Crank.
Viscosa hasta 50% agotamiento

VISCOSA	(D/r^2)	R^2
0,5-30	$3,237 \cdot 10^{-6}$	0,8809
0,5-40	$7,545 \cdot 10^{-6}$	0,9359
0,5-50	$1,259 \cdot 10^{-5}$	0,9428
0,5-60	$1,603 \cdot 10^{-5}$	0,9343
0,5-70	$2,058 \cdot 10^{-5}$	0,9286
0,5-80	$4,590 \cdot 10^{-5}$	0,9544
1,0-30	$3,707 \cdot 10^{-6}$	0,8395
1,0-40	$3,373 \cdot 10^{-6}$	0,8304
1,0-50	$4,016 \cdot 10^{-6}$	0,8593
1,0-60	$5,582 \cdot 10^{-6}$	0,8807
1,0-70	$1,105 \cdot 10^{-5}$	0,8897
1,0-80	$4,251 \cdot 10^{-5}$	0,9039
1,5-30	$1,261 \cdot 10^{-6}$	0,8056
1,5-40	$1,155 \cdot 10^{-6}$	0,8507
1,5-50	$2,251 \cdot 10^{-6}$	0,8500
1,5-60	$2,364 \cdot 10^{-6}$	0,8430
1,5-70	$3,596 \cdot 10^{-6}$	0,8434
1,5-80	$6,264 \cdot 10^{-6}$	0,8820

8.5.5.3.- Discusión de resultados:

- Para todos los tiempos:

En cualquiera de las condiciones de trabajo excepto a 80°C, cuando la concentración de electrolito es la menor, 0.5 g/L de NaCl, el valor del parámetro D/r^2 es siempre mayor en Tencel que en Viscosa. Para la temperatura de 80°C, el valor obtenido es prácticamente el mismo.

Cuando se aumenta la concentración de electrolito hasta 1 g/L, los valores obtenidos empiezan siendo menores a los obtenidos, a la concentración de electrolito inferior, hasta alcanzar valores similares aunque en todo caso, ligeramente menores.

En Viscosa, la evolución es similar a la observada en 0.5 g/L, y los valores son casi idénticos a los de Tencel.

Los resultados obtenidos para la concentración mayor de electrolito, son muy inferiores de los obtenidos en las concentraciones anteriores de NaCl, empezando a 30°C en órdenes de magnitud de 10^{-8} (min^{-1}) hasta 10^{-6} (min^{-1}) a 80°C. En Viscosa, los órdenes de magnitud son mayores, en todo el rango de temperaturas estudiado, que los de Tencel.

A partir de los resultados anteriores, para todos los tiempos, el valor de D/r^2 para Tencel, presenta una tendencia decreciente con las concentraciones de electrolito ensayadas, mientras que en el caso de Viscosa, la tendencia es a mantener los mismos órdenes de magnitud con el aumento del electrolito en el rango estudiado.

Con los valores obtenidos para $Q_t / C_\infty = 0.8$, el análisis conduce a las mismas conclusiones que para todos los tiempos. Tanto Tencel como Viscosa, presentan la evolución descrita en el párrafo anterior. Lo mismo puede afirmarse de los valores

obtenidos en los primeros tiempos de tintura, aunque disminuyendo los coeficientes de correlación obtenidos en la regresión no lineal.

Según todo esto, la modificación propuesta al modelo de Crank en su primera aproximación, permite el cálculo de los valores de D/r^2 en el proceso de tintura, aunque la propia limitación de la ecuación matemática utilizada, $(1 - \text{erf}(x))$, que combinada con el exponencial, presentan zonas de discontinuidad, hace que, en realidad, sea más sensible a tiempos largos (todos los tiempos) que para tiempos inferiores, lo que podría parecer sorprendente.

La significación de los resultados y su coherencia puede establecerse con los datos obtenidos a partir de los modelos cinéticos de tipo semiempírico que se han comentado anteriormente.

Las energías de activación aparentes para los sistemas de todos los tiempos, para la concentración de 0.5 g/L de NaCl, en Tencel (1.7739 kcal/mol), son más bajas que las obtenidas para Viscosa (4.0412 kcal/mol), por lo que resulta más fácil la difusión del colorante en la fibra y por ello, corresponden valores de D/r^2 mayores a Tencel que a Viscosa, si bien el efecto de la temperatura termina igualando valores ya que la sensibilidad de ambas fibras es distinta.

A niveles de concentración de electrolito de 1 g/L de NaCl, las diferencias entre energías de activación de Tencel (2.3912 kcal/mol) y Viscosa (3.892 kcal/mol) son inferiores, por ello los valores de D/r^2 son más similares.

En cambio, para 1.5 g/L de NaCl, las energías de activación son mayores en Tencel (3.7055 kcal/mol) que en Viscosa (3.2630 kcal/mol) de ahí las diferencias en los valores de D/r^2 comentados anteriormente.

El mismo rozamiento puede aplicarse para el 80% de agotamiento y para el 50%.

8.5.2.- Modelo de Kilby

8.5.2.1.- Introducción

A partir de la ecuación de Crank

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{1+a}{1+\frac{a}{4}} \left[1 - \exp\left(4\left(1+\frac{a}{4}\right)^2 \frac{Dt}{r^2 a^2}\right) \operatorname{erfc}\left\{2\left(1+\frac{a}{4}\right) \frac{1}{a} \left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2}\right\} \right] \quad [88]$$

Kilby³, propuso utilizar la expansión en series de las funciones establecidas por Crank:

$$\exp(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots \quad [89]$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \left(\frac{2}{\pi^{1/2}}\right) \left(x - \frac{x^3}{3} + \dots\right) \quad [90]$$

Tomando el primer término de la expansión, puede utilizarse como expresión útil para el caso en que Dt/r^2 sea pequeño. Aplicando estas hipótesis, se obtiene la ecuación:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{4(1+a)x}{\left(1 + \frac{a}{4}\right) p^{1/2}} \quad [91]$$

Donde:

$$x = \left(\frac{1}{a} + 0,25 \right) \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} \quad [92]$$

Debido a las condiciones de las que se deriva dicha simplificación, se ha reestructurado la ecuación resultante con el objeto de aplicarla a cada uno de los casos estudiados con $C_t/C_{inf}=0,5$

Sustituyendo el término x en la ecuación de Kilby, se obtiene:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{4(1+a)}{\left(1 + \frac{a}{4}\right) p^{1/2}} \left(\frac{1}{a} + 0,25 \right) \left(\frac{D}{r^2} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad [93]$$

Agrupando todos los términos dependientes del valor experimental del índice de agotamiento, quedaría:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = A \left(\frac{D}{r^2} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad [94]$$

Con el valor de A:

$$A = \frac{4(1+a)}{\left(1 + \frac{a}{4}\right) p^{1/2}} \left(\frac{1}{a} + 0,25\right) \quad [95]$$

Sustituyendo los valores experimentales, la función quedará dependiente sólo de un parámetro a estimar $(Dt/r^2)^{1/2}$, y de la variable tiempo.

8.5.2.2.- Resultados obtenidos

TABLA 66

Cálculo de los parámetros de simplificación Modelo de Kilby . Tencel

TENCEL		
Temperatura (°C)	Alfa	A
0,5 g/L		
30	0,23942	36,70170
40	0,24239	36,33930
50	0,24254	36,32021
60	0,24405	36,13970
70	0,32090	29,18321
80	0,36935	26,28509
1,0 g/L		
30	0,08441	91,08187
40	0,08637	89,17485
50	0,08242	93,10594
60	0,10571	74,15455
70	0,13386	60,05305
80	0,16704	49,53144
1,5 g/L		
30	0,00965	741,4510
40	0,00928	770,4906
50	0,00835	855,5213
60	0,01464	491,1419
70	0,02218	326,6339
80	0,03987	184,9060

TABLA 67

Cálculo de los parámetros de simplificación Modelo de Kilby. Viscosa

VISCOsa		
Temperatura (°C)	Alfa	A
0,5 g/L		
30	0,11870	66,81567
40	0,12369	64,40840
50	0,14409	56,29232
60	0,15767	52,05357
70	0,18044	46,38081
80	0,22559	38,51756
1,0 g/L		
30	0,05690	131,6890
40	0,05171	144,1801
50	0,04962	149,9470
60	0,05310	140,6064
70	0,06658	113,5597
80	0,11786	67,23985
1,5 g/L		
30	0,03313	221,0381
40	0,02673	272,3259
50	0,03270	223,8737
60	0,03125	233,9384
70	0,03570	205,6589
80	0,04063	181,5717

Con el cálculo del coeficiente experimental ya puede estimarse por regresión no lineal los valores del parámetro de transferencia másica D/r^2 .

TABLA 68

Cálculo del coeficiente másico D/r^2 Modelo de Kilby. Tencel

TENCEL	(D/r^2)	R^2
0,5-30	$7,896 \cdot 10^{-7}$	0,9828
0,5-40	$8,772 \cdot 10^{-7}$	0,9874
0,5-50	$9,792 \cdot 10^{-7}$	0,9810
0,5-60	$1,219 \cdot 10^{-6}$	0,9851
0,5-70	$2,103 \cdot 10^{-6}$	0,9901
0,5-80	$3,171 \cdot 10^{-6}$	0,9909
1,0-30	$1,062 \cdot 10^{-7}$	0,9279
1,0-40	$1,582 \cdot 10^{-7}$	0,9250
1,0-50	$1,613 \cdot 10^{-7}$	0,9246
1,0-60	$3,564 \cdot 10^{-7}$	0,9733
1,0-70	$7,049 \cdot 10^{-7}$	0,9562
1,0-80	$1,111 \cdot 10^{-6}$	0,9641
1,5-30	$1,531 \cdot 10^{-9}$	0,9144
1,5-40	$2,638 \cdot 10^{-9}$	0,9602
1,5-50	$2,361 \cdot 10^{-9}$	0,9476
1,5-60	$9,533 \cdot 10^{-9}$	0,9396
1,5-70	$2,381 \cdot 10^{-8}$	0,9530
1,5-80	$7,700 \cdot 10^{-8}$	0,9349

TABLA 69

Cálculo del coeficiente másico D/r² Modelo de Kilby. Viscosa

VISCOSA	(D/r ²)	R ²
0,5-30	2,151*10 ⁻⁷	0,9618
0,5-40	4,692*10 ⁻⁷	0,9838
0,5-50	7,411*10 ⁻⁷	0,9828
0,5-60	1,025*10 ⁻⁶	0,9859
0,5-70	1,482*10 ⁻⁶	0,9868
0,5-80	2,724*10 ⁻⁶	0,9975
1,0-30	2,194*10 ⁻⁷	0,9374
1,0-40	2,039*10 ⁻⁷	0,9301
1,0-50	2,686*10 ⁻⁷	0,9547
1,0-60	3,141*10 ⁻⁷	0,9691
1,0-70	5,992*10 ⁻⁷	0,9770
1,0-80	2,246*10 ⁻⁶	0,9858
1,5-30	7,807*10 ⁻⁸	0,9074
1,5-40	6,707*10 ⁻⁸	0,9474
1,5-50	1,204*10 ⁻⁷	0,9548
1,5-60	1,237*10 ⁻⁷	0,9464
1,5-70	1,911*10 ⁻⁷	0,9470
1,5-80	3,079*10 ⁻⁷	0,9858

8.5.2.3.- Discusión de resultados

Como la aproximación de los términos del exponencial sólo puede realizarse para tiempos cortos, los resultados obtenidos deberían poderse comparar con los obtenidos en el modelo original o las otras aproximaciones.

La tendencia sigue siendo la misma obtenida con los demás modelos, van disminuyendo con el aumento de la concentración de electrolito, aunque para cada una de las mismas, el aumento de temperatura da lugar a un aumento de D/r^2 , mientras que el aumento en la concentración de electrolito, lleva a su disminución.

Si se comparan con los valores obtenidos en los otros modelos para el caso de $C_t / C_\infty = 0.5$, en Tencel, en el modelo de Urbanik son mayores en las concentraciones de electrolito ensayadas, siendo mayor esta diferencia a la concentración de 0.5 g/L de NaCl que en las correspondientes a 1 y 1.5 g/L.

8.5.3.- Ecuación de Crank. Modificación Rais-Militky

8.5.3.1.- Introducción

Proveniente de realizar expansiones binomiales a la ecuación de Crank en la que se aplican transformadas de Fourier y se obtiene un producto de una función exponencial y de la función de error complementaria de Gauss.

La aproximación propuesta por Rais-Militky ⁴, realiza una expansión de McLaurin de los términos entre paréntesis de la ecuación original de Crank que realmente coinciden con la expansión binomial de :

$$P^{k_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{4x}{P^{k_2}}\right) \right] \quad [96]$$

Donde $k_1=0,39449$ y $k_2=0,10551$. Valores que se obtienen a partir de la hipótesis de igualdad entre los dos tipos de expansiones de $1-\exp(-x)$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{1 + \mathbf{a}}{1,571(1 + \mathbf{a}/4)} \left\{ 1 - \exp\left[-3,545(1/\mathbf{a} + 0,25)(Dt/r^2)^{1/2}\right] \right\} \quad [97]$$

Donde $1,571=\pi^{0,39449}$, y $3,545 = 4(\pi^{0,10551})^{-1}$

En primer lugar, se ha estudiado una aproximación de la ecuación a una expresión donde los parámetros de índice de agotamiento (alfa) puedan estimarse matemáticamente mediante regresión no lineal .

$$\frac{C_t}{C_\infty} = A \left\{ 1 - \exp \left[- B(d)t^{1/2} \right] \right\} \quad [98]$$

En la que A, corresponde al coeficiente global del término exponencial y B es el coeficiente del mismo al que se le ha extraído la parte correspondiente al parámetro adimensional Dt/r^2 .

$$A = \frac{1 + \mathbf{a}}{1,571 \left(1 + \frac{\mathbf{a}}{4} \right)} \quad B = 3,545 \left(\frac{1}{\mathbf{a}} + 0,25 \right) \quad d = \left(\frac{D}{r^2} \right)^{1/2}$$

Sobre esta ecuación simplificada pueden realizarse dos aproximaciones matemáticas:

- Estimar, a partir de los datos experimentales de C_t/C_{inf} y de t, los valores de A, B y d
- Calcular los valores de las constantes A, B a partir de los datos experimentales de α y, estimar mediante regresión no lineal el valor de d a partir de los resultados experimentales de C_t/C_{inf} y de t

En el primer caso, los intentos realizados dieron lugar a resultados excesivamente dispares, por lo que se desestima la primera opción y se procede a continuar con la segunda.

8.5.3.2.- Resultados obtenidos

Para cada una de las fibras estudiadas a las condiciones experimentales, se obtienen los siguientes resultados:

TABLA 70

Cálculo parámetros simplificación. Rais-Militky. Tencel

TENCEL	a	A	B
05-30	0,2394	0,7444	15,69
05-40	0,2424	0,7631	15,51
05-50	0,2425	0,7557	15,50
05-60	0,2440	0,7463	15,41
05-70	0,3209	0,7783	11,93
05-80	0,3693	0,7979	10,48
1-30	0,0844	0,6760	42,88
1-40	0,0864	0,6768	41,94
1-50	0,0824	0,6751	43,89
1-60	0,1057	0,6857	34,42
1-70	0,1338	0,6983	27,37
1-80	0,1670	0,7131	22,11
15-30	0,0096	0,6411	368,1
15-40	0,0093	0,6409	382,6
15-50	0,0083	0,6405	425,1
15-60	0,0146	0,6435	242,9
15-70	0,0222	0,6470	160,6
15-80	0,0399	0,6554	89,80

Aplicando regresión no lineal al modelo agrupado propuesto en la página anterior, se puede obtener el valor de D/r^2 :

TABLA 71

Cálculo de D/r^2 . Modelo Rais-Militky. Tencel. Todos los tiempos

TENCEL	$d = (D/r^2)^{1/2}$	(D/r^2)	R^2
05-30	$5,167 \cdot 10^{-3}$	$2,669 \cdot 10^{-7}$	0,8712
05-40	$5,233 \cdot 10^{-3}$	$2,738 \cdot 10^{-7}$	0,8867
05-50	$5,720 \cdot 10^{-3}$	$3,272 \cdot 10^{-7}$	0,8716
05-60	$6,063 \cdot 10^{-3}$	$3,676 \cdot 10^{-7}$	0,8694
05-70	$7,869 \cdot 10^{-3}$	$6,192 \cdot 10^{-7}$	0,9030
05-80	$9,157 \cdot 10^{-3}$	$8,385 \cdot 10^{-7}$	0,9177
1-30	$2,264 \cdot 10^{-3}$	$5,123 \cdot 10^{-6}$	0,7267
1-40	$2,564 \cdot 10^{-3}$	$6,572 \cdot 10^{-6}$	0,7349
1-50	$2,588 \cdot 10^{-3}$	$6,691 \cdot 10^{-6}$	0,7410
1-60	$3,562 \cdot 10^{-3}$	$1,270 \cdot 10^{-5}$	0,7605
1-70	$4,802 \cdot 10^{-3}$	$2,300 \cdot 10^{-5}$	0,7783
1-80	$5,596 \cdot 10^{-3}$	$3,543 \cdot 10^{-5}$	0,7998
15-30	$2,715 \cdot 10^{-4}$	$7,370 \cdot 10^{-8}$	0,7441
15-40	$3,359 \cdot 10^{-4}$	$1,121 \cdot 10^{-7}$	0,6624
15-50	$3,103 \cdot 10^{-4}$	$1,027 \cdot 10^{-7}$	0,6651
15-60	$6,052 \cdot 10^{-4}$	$3,664 \cdot 10^{-7}$	0,6387
15-70	$9,495 \cdot 10^{-4}$	$9,001 \cdot 10^{-7}$	0,6268
15-80	$17,08 \cdot 10^{-4}$	$2,922 \cdot 10^{-6}$	0,6526

TABLA 72

Parámetros de aproximación . Modelo Rais-Militky. Viscosa

VISCOSA	a	A	B
05-30	0,1187	0,6916	30,75
05-40	0,1237	0,6938	29,54
05-50	0,1449	0,7029	25,48
05-60	0,1577	0,7089	23,37
05-70	0,1804	0,7189	20,53
05-80	0,2256	0,7385	16,60
1-30	0,0569	0,6633	63,18
1-40	0,0517	0,6609	69,44
1-50	0,0496	0,6597	72,32
1-60	0,0531	0,6615	67,64
1-70	0,0666	0,6678	54,12
1-80	0,1178	0,6912	30,96
15-30	0,0331	0,6522	107,8
15-40	0,0267	0,6492	133,5
15-50	0,0327	0,6520	109,3
15-60	0,0312	0,6513	114,3
15-70	0,0357	0,6534	100,2
15-80	0,0400	0,6560	88,14

Aplicando regresión no lineal al modelo agrupado propuesto en la página anterior:

TABLA 73

Cálculo de D/r^2 . Modelo Rais-Militky. Viscosa. Todos los tiempos

VISCOSA	d	(D/r^2)	R ²
0,5-30	$2,992 \cdot 10^{-3}$	$8,950 \cdot 10^{-6}$	0,7881
0,5-40	$3,950 \cdot 10^{-3}$	$15,59 \cdot 10^{-6}$	0,7991
0,5-50	$4,848 \cdot 10^{-3}$	$23,51 \cdot 10^{-6}$	0,8056
0,5-60	$5,604 \cdot 10^{-3}$	$31,41 \cdot 10^{-6}$	0,7986
0,5-70	$6,729 \cdot 10^{-3}$	$45,28 \cdot 10^{-6}$	0,7765
0,5-80	$8,878 \cdot 10^{-3}$	$78,82 \cdot 10^{-6}$	0,8073
1,0-30	$2,743 \cdot 10^{-3}$	$7,507 \cdot 10^{-6}$	0,6049
1,0-40	$2,637 \cdot 10^{-3}$	$6,956 \cdot 10^{-6}$	0,5907
1,0-50	$2,785 \cdot 10^{-3}$	$7,756 \cdot 10^{-6}$	0,5663
1,0-60	$3,233 \cdot 10^{-3}$	$10,45 \cdot 10^{-6}$	0,5796
1,0-70	$4,542 \cdot 10^{-3}$	$20,63 \cdot 10^{-6}$	0,5003
1,0-80	$8,841 \cdot 10^{-3}$	$78,17 \cdot 10^{-6}$	0,4983
1,5-30	$1,695 \cdot 10^{-4}$	$2,873 \cdot 10^{-6}$	0,5628
1,5-40	$1,534 \cdot 10^{-4}$	$2,353 \cdot 10^{-6}$	0,5109
1,5-50	$2,007 \cdot 10^{-4}$	$4,028 \cdot 10^{-6}$	0,5002
1,5-60	$2,048 \cdot 10^{-4}$	$4,194 \cdot 10^{-6}$	0,4832
1,5-70	$2,558 \cdot 10^{-4}$	$6,543 \cdot 10^{-6}$	0,4523
1,5-80	$3,336 \cdot 10^{-4}$	$11,29 \cdot 10^{-6}$	0,3754

TABLA 74

Cálculo de D/r^2 . Modelo Rais-Militky. Tencel. $Ct/Cinf= 0.8$

TENCEL	d	(D/r^2)	R^2
0,5-30	$4,647 \cdot 10^{-3}$	$2,159 \cdot 10^{-5}$	0,9081
0,5-40	$4,591 \cdot 10^{-3}$	$2,107 \cdot 10^{-5}$	0,9129
0,5-50	$5,034 \cdot 10^{-3}$	$2,534 \cdot 10^{-5}$	0,9103
0,5-60	$5,290 \cdot 10^{-3}$	$2,798 \cdot 10^{-5}$	0,9075
0,5-70	$7,029 \cdot 10^{-3}$	$4,940 \cdot 10^{-5}$	0,9366
0,5-80	$8,130 \cdot 10^{-3}$	$6,601 \cdot 10^{-5}$	0,9591
1,0-30	$1,738 \cdot 10^{-3}$	$3,023 \cdot 10^{-6}$	0,8023
1,0-40	$2,019 \cdot 10^{-3}$	$4,072 \cdot 10^{-6}$	0,8264
1,0-50	$2,124 \cdot 10^{-3}$	$4,511 \cdot 10^{-6}$	0,8212
1,0-60	$2,962 \cdot 10^{-3}$	$8,772 \cdot 10^{-6}$	0,8635
1,0-70	$4,176 \cdot 10^{-3}$	$1,744 \cdot 10^{-5}$	0,8629
1,0-80	$5,109 \cdot 10^{-3}$	$2,610 \cdot 10^{-5}$	0,8709
1,5-30	$2,255 \cdot 10^{-4}$	$5,085 \cdot 10^{-8}$	0,7997
1,5-40	$2,716 \cdot 10^{-4}$	$7,376 \cdot 10^{-8}$	0,7981
1,5-50	$2,466 \cdot 10^{-4}$	$6,079 \cdot 10^{-8}$	0,7936
1,5-60	$4,917 \cdot 10^{-4}$	$2,417 \cdot 10^{-7}$	0,7889
1,5-70	$7,500 \cdot 10^{-4}$	$5,626 \cdot 10^{-7}$	0,7946
1,5-80	$13,78 \cdot 10^{-4}$	$1,901 \cdot 10^{-6}$	0,7972

TABLA 75

Cálculo de D/r^2 . Modelo Rais-Militky. Viscosa. $Ct/Cinf= 0.8$

VISCOSA	d	(D/r^2)	R^2
0,5-30	$2,454 \cdot 10^{-3}$	$6,021 \cdot 10^{-6}$	0,8471
0,5-40	$3,459 \cdot 10^{-3}$	$1,196 \cdot 10^{-5}$	0,8912
0,5-50	$4,529 \cdot 10^{-3}$	$2,052 \cdot 10^{-5}$	0,9038
0,5-60	$4,904 \cdot 10^{-3}$	$2,405 \cdot 10^{-5}$	0,9024
0,5-70	$5,838 \cdot 10^{-3}$	$3,408 \cdot 10^{-5}$	0,9025
0,5-80	$7,885 \cdot 10^{-3}$	$6,217 \cdot 10^{-5}$	0,9070
1,0-30	$2,259 \cdot 10^{-3}$	$5,089 \cdot 10^{-6}$	0,7999
1,0-40	$2,252 \cdot 10^{-3}$	$5,071 \cdot 10^{-6}$	0,7853
1,0-50	$2,484 \cdot 10^{-3}$	$6,174 \cdot 10^{-6}$	0,7984
1,0-60	$2,975 \cdot 10^{-3}$	$8,850 \cdot 10^{-6}$	0,8035
1,0-70	$4,210 \cdot 10^{-3}$	$1,772 \cdot 10^{-5}$	0,7880
1,0-80	$8,226 \cdot 10^{-3}$	$6,767 \cdot 10^{-5}$	0,8020
1,5-30	$1,347 \cdot 10^{-4}$	$1,816 \cdot 10^{-6}$	0,7706
1,5-40	$1,356 \cdot 10^{-4}$	$1,839 \cdot 10^{-6}$	0,7741
1,5-50	$1,773 \cdot 10^{-4}$	$3,143 \cdot 10^{-6}$	0,7970
1,5-60	$1,852 \cdot 10^{-4}$	$3,429 \cdot 10^{-6}$	0,8003
1,5-70	$2,372 \cdot 10^{-4}$	$5,626 \cdot 10^{-6}$	0,7793
1,5-80	$3,142 \cdot 10^{-4}$	$9,872 \cdot 10^{-6}$	0,7746

TABLA 76

Cálculo de D/r^2 . Modelo Rais-Militky. Tencel. $Ct/Cinf= 0.5$

TENCEL	d	(D/r^2)	R^2
0,5-30	$3,522 \cdot 10^{-3}$	$1,240 \cdot 10^{-5}$	0,9224
0,5-40	$3,482 \cdot 10^{-3}$	$1,211 \cdot 10^{-5}$	0,9255
0,5-50	$3,912 \cdot 10^{-3}$	$1,532 \cdot 10^{-5}$	0,9224
0,5-60	$4,207 \cdot 10^{-3}$	$1,763 \cdot 10^{-5}$	0,9216
0,5-70	$5,919 \cdot 10^{-3}$	$3,500 \cdot 10^{-5}$	0,9448
0,5-80	$7,126 \cdot 10^{-3}$	$5,003 \cdot 10^{-5}$	0,9612
1,0-30	$1,246 \cdot 10^{-3}$	$1,551 \cdot 10^{-6}$	0,8282
1,0-40	$1,534 \cdot 10^{-3}$	$2,353 \cdot 10^{-6}$	0,8223
1,0-50	$1,528 \cdot 10^{-3}$	$2,348 \cdot 10^{-6}$	0,8331
1,0-60	$2,406 \cdot 10^{-3}$	$5,783 \cdot 10^{-6}$	0,8959
1,0-70	$3,358 \cdot 10^{-3}$	$1,124 \cdot 10^{-5}$	0,8669
1,0-80	$4,245 \cdot 10^{-3}$	$1,807 \cdot 10^{-5}$	0,8794
1,5-30	$1,601 \cdot 10^{-4}$	$2,563 \cdot 10^{-8}$	0,8167
1,5-40	$2,027 \cdot 10^{-4}$	$4,108 \cdot 10^{-8}$	0,8670
1,5-50	$1,925 \cdot 10^{-4}$	$3,707 \cdot 10^{-8}$	0,8407
1,5-60	$3,900 \cdot 10^{-4}$	$1,521 \cdot 10^{-7}$	0,8314
1,5-70	$6,267 \cdot 10^{-4}$	$3,927 \cdot 10^{-7}$	0,8403
1,5-80	$11,66 \cdot 10^{-4}$	$1,360 \cdot 10^{-6}$	0,8259

TABLA 77

Cálculo de D/r^2 . Modelo Rais-Militky. Viscosa. $Ct/C_{inf} = 0.5$

VISCOSA	d	(D/r^2)	R^2
0,5-30	$1,809 \cdot 10^{-3}$	$3,273 \cdot 10^{-6}$	0,8707
0,5-40	$2,779 \cdot 10^{-3}$	$7,726 \cdot 10^{-6}$	0,9273
0,5-50	$3,600 \cdot 10^{-3}$	$1,296 \cdot 10^{-5}$	0,9330
0,5-60	$4,147 \cdot 10^{-3}$	$1,798 \cdot 10^{-5}$	0,9228
0,5-70	$5,073 \cdot 10^{-3}$	$2,574 \cdot 10^{-5}$	0,9173
0,5-80	$6,884 \cdot 10^{-3}$	$4,739 \cdot 10^{-5}$	0,9446
1,0-30	$1,950 \cdot 10^{-3}$	$3,802 \cdot 10^{-6}$	0,8245
1,0-40	$1,858 \cdot 10^{-3}$	$3,452 \cdot 10^{-6}$	0,8160
1,0-50	$2,038 \cdot 10^{-3}$	$4,153 \cdot 10^{-6}$	0,8438
1,0-60	$2,410 \cdot 10^{-3}$	$5,808 \cdot 10^{-6}$	0,8643
1,0-70	$3,389 \cdot 10^{-3}$	$1,148 \cdot 10^{-5}$	0,8720
1,0-80	$6,711 \cdot 10^{-3}$	$4,504 \cdot 10^{-5}$	0,8844
1,5-30	$1,136 \cdot 10^{-3}$	$1,291 \cdot 10^{-6}$	0,7920
1,5-40	$1,092 \cdot 10^{-3}$	$1,192 \cdot 10^{-6}$	0,8354
1,5-50	$1,518 \cdot 10^{-3}$	$2,306 \cdot 10^{-6}$	0,8315
1,5-60	$1,563 \cdot 10^{-3}$	$2,443 \cdot 10^{-6}$	0,8238
1,5-70	$1,935 \cdot 10^{-3}$	$3,744 \cdot 10^{-6}$	0,8236
1,5-80	$2,572 \cdot 10^{-3}$	$6,615 \cdot 10^{-6}$	0,8576

8.5.3.3.- Discusión de resultados

La simplificación de la ecuación por agrupación de términos, cuando se sustituyen los resultados de α experimentales, lleva a un término α que se mantiene en todos los casos en órdenes de magnitud similares apreciándose que, para una concentración de electrolito determinada, su valor tiende a aumentar con la temperatura a partir de 40°C, mientras que para una temperatura determinada, un aumento de concentración de electrolito da lugar a su disminución.

El término B, presenta diferencias en el orden de magnitud ya más acusadas. Para una concentración determinada del electrolito, su valor disminuye con el aumento de temperatura mientras que, para una temperatura determinada, el aumento de electrolito, lleva a un aumento de su valor de forma acusada.

En cuanto a los resultados obtenidos mediante regresión no lineal del término "d" relacionado con el parámetro D/r^2 , lo primero que hay que destacar es que para la aproximación a todos los tiempos, la regresión obtenida es relativamente baja, adaptándose mejor para los casos de concentraciones bajas de electrolito por lo que cabe suponer que en aproximaciones para tiempos más cortos ($C_t/C_\infty=0.8$, $C_t/C_\infty=0.5$) el resultado pueda mejorarse.

A pesar de ello, la tendencia que muestran los coeficientes de difusión depende de la concentración de electrolito que se esté estudiando.

Para 0.5 g/L de electrolito, los coeficientes de difusión muestran un orden de magnitud similar mostrando un aumento con el aumento de la temperatura.

La misma tendencia respecto a la temperatura puede apreciarse en las otras dos concentraciones de electrolito ensayadas, aunque dicho cambio es más acusado al aumentar la concentración de electrolito.

La concentración de 0.5 g/L de NaCl presenta valores distintos según sea el modelo utilizado para su cálculo. En el modelo de la aproximación matemática a la ecuación original, se obtienen valores inferiores de D/r^2 , del orden de 10^{-7} (min^{-1}) comparado con los órdenes de magnitud de 10^{-5} en el modelo original.

Sin embargo, para las dos concentraciones de electrolito restantes los valores obtenidos para Tencel son prácticamente idénticos en ambos modelos.

Referencias Bibliográficas

1 Crank , *The Mathematics of Diffusion* . Clarendon Press.Oxford 1957 (second edition), pag.70

2 Nota anterior, pag. 71

3 Kilby. *JSDC*, 76 , (1960), pag. 479

4 Rais-Militky, *JSDC*, October 1975, pag 344 y 345