

8.6.- Resumen comparativo de los Coeficientes de Difusión aparentes

Siendo el objetivo principal de esta Tesis establecer los parámetros cinéticos, se calcularán los coeficientes de difusión aparentes a partir de los valores obtenidos del parámetro D/r^2 con los distintos modelos; tanto cinéticos como matemáticos. Radio de la fibra Tencel considerado ¹ : $5,4 \cdot 10^{-4}$ cm

TABLA 78

Valores de D_{ap} (cm^2/min) a partir de los modelos estudiados. Todos los tiempos

Temp.(°C)	Ce-Pu-Va	Chrastil	Urbanik	Crank	Rais-Militky
0,5 g/L					
30	4,461E-12	6,563E-14	2,391E-12	5,797E-12	7,783E-14
40	4,744E-12	7,753E-14	2,682E-12	5,523E-12	7,984E-14
50	4,948E-12	9,138E-14	3,391E-12	5,546E-12	9,541E-14
60	5,226E-12	1,091E-13	4,123E-12	6,033E-12	1,072E-13
70	8,370E-12	1,300E-13	1,551E-11	9,468E-12	1,806E-13
80	1,070E-11	1,504E-13	3,598E-11	1,159E-11	2,445E-13
1,0 g/L					
30	8,069E-13	1,696E-13	1,812E-14	1,052E-12	1,494E-12
40	9,073E-13	2,284E-13	1,040E-13	1,298E-12	1,916E-12
50	8,698E-13	2,753E-13	1,702E-13	1,317E-12	1,951E-12
60	1,442E-12	3,452E-13	1,002E-12	2,487E-12	3,703E-12
70	2,391E-12	5,091E-13	2,500E-12	4,692E-12	6,707E-12
80	3,624E-12	5,861E-13	5,622E-12	7,203E-12	1,033E-11
1,5 g/L					
30	1,195E-14	1,514E-13	6,949E-16	1,521E-14	2,149E-14
40	1,344E-14	4,015E-13	1,964E-15	2,157E-14	3,269E-14
50	1,118E-14	4,525E-13	1,932E-15	1,031E-14	2,995E-14
60	3,796E-14	7,307E-13	8,771E-15	6,978E-14	1,068E-13
70	9,063E-14	9,281E-13	2,520E-14	1,772E-13	2,625E-13
80	2,856E-13	1,000E-12	9,343E-14	5,672E-13	8,521E-13

TABLA 79

Valores de D_{ap} (cm^2/min) a partir de los modelos estudiados. $C_t/C_{inf} = 0,8$

Temp.(°C)	Ce-Pu-Va	Chrastil	Urbanik	Crank	Rais-Militky
0,5 g/L					
30	3,803E-12	6,202E-14	2,62E-12	5,861E-12	6,296E-12
40	4,657E-12	7,456E-14	2,653E-12	6,194E-12	6,144E-12
50	5,448E-12	9,337E-14	3,601E-12	6,832E-12	7,389E-12
60	5,183E-12	1,094E-13	3,636E-12	7,678E-12	8,159E-12
70	8,442E-12	1,384E-13	1,407E-11	1,319E-11	1,441E-11
80	1,096E-11	1,708E-13	3,35E-11	1,76E-11	1,925E-11
1,0 g/L					
30	7,396E-13	1,51E-13	1,749E-14	8,792E-13	8,815E-13
40	8,454E-13	2,335E-13	7,908E-14	1,17E-12	1,187E-12
50	8,34E-13	4,552E-13	1,309E-13	1,28E-12	1,315E-12
60	1,434E-12	6,383E-13	8,109E-13	2,487E-12	2,558E-12
70	2,439E-12	6,666E-13	2,02E-12	4,692E-12	5,086E-12
80	3,725E-12	7,986E-13	3,639E-12	7,226E-12	7,611E-12
1,5 g/L					
30	1,154E-14	2,307E-13	4,062E-16	1,471E-14	1,483E-14
40	1,265E-14	5,213E-13	1,364E-15	1,965E-14	2,151E-14
50	1,075E-14	6,195E-13	1,271E-15	1,014E-14	1,773E-14
60	3,719E-14	1,01E-12	6,121E-15	6,978E-14	7,048E-14
70	8,705E-14	1,276E-12	1,728E-14	1,617E-13	1,641E-13
80	2,812E-13	1,448E-12	4,916E-14	5,470E-13	5,543E-13

TABLA 80Valores de D_{ap} (cm^2/min) a partir de los modelos estudiados. $C_t/C_{inf}=0,5$

Temp.(°C)	Ce-Pu-Va	Chrastil	Urbanik	Crank	Rais-Militky	Kilby
0,5 g/L						
30	4,113E-12	8,897E-14	1,881E-12	3,569E-12	3,616E-12	2,302E-13
40	4,429E-12	1,046E-13	2,091E-12	4,036E-12	3,531E-12	2,558E-13
50	4,697E-12	1,373E-13	2,176E-12	4,391E-12	4,467E-12	2,855E-13
60	5,021E-12	1,680E-13	2,337E-12	5,077E-12	5,141E-12	3,555E-13
70	8,630E-12	2,491E-13	8,488E-12	9,976E-12	1,021E-11	6,132E-13
80	1,165E-11	3,701E-13	1,686E-11	1,454E-11	1,459E-11	9,247E-13
1,0 g/L						
30	5,714E-13	2,118E-13	2,235E-14	4,494E-13	4,523E-13	3,097E-14
40	7,553E-13	4,266E-13	5,733E-14	6,783E-13	6,861E-13	4,613E-14
50	7,277E-13	5,736E-13	6,266E-14	6,640E-13	6,847E-13	4,704E-14
60	1,375E-12	1,378E-12	2,217E-13	1,663E-12	1,686E-12	1,039E-13
70	2,382E-12	1,613E-12	5,672E-13	3,359E-12	3,278E-12	2,055E-13
80	3,634E-12	1,801E-12	1,381E-12	5,115E-12	5,269E-12	3,24E-13
1,5 g/L						
30	8,873E-15	2,454E-13	2,693E-16	6,115E-15	7,474E-15	4,464E-16
40	1,130E-14	7,243E-13	9,043E-16	1,181E-14	1,198E-14	7,692E-16
50	9,626E-15	8,459E-13	1,007E-15	8,424E-15	1,081E-14	6,885E-16
60	3,372E-14	1,474E-12	3,581E-15	4,333E-14	4,435E-14	2,78E-15
70	8,036E-14	1,715E-12	1,317E-14	1,120E-13	1,145E-13	6,943E-15
80	2,630E-13	2,002E-12	2,472E-14	3,902E-13	3,966E-13	2,245E-14

8.7.- Comparación de los parámetros estadísticos

8.7.1.- Parámetros utilizados en la comparación

Una vez obtenidos los resultados de la estimación no lineal de los parámetros de cada uno de los modelos evaluados, hay que establecer para cada uno de ellos el nivel de ajuste que presentan, con el objetivo de establecer finalmente cual de ellos resulta mejor para explicar el comportamiento de la fibra Tencel. Con ello se cumplirá el objetivo principal de esta Tesis.

Tal y como se ha especificado en el apartado 6.4.- el paquete informático utilizado para la estimación no lineal, permite extraer mucha información de los datos experimentales obtenidos. La comparación entre los distintos modelos, debe centrarse en dos aspectos básicos:

- Ajuste de la respuesta de C_t/C_{inf} para cada uno de los tiempos evaluados
- Estudio de las regiones de agotamiento en las que el modelo se comporta mejor frente a los resultados experimentales

Por ello, de los parámetros que el programa suministra, se han escogido tres que permitirán establecer claramente dichos aspectos.

El coeficiente de determinación múltiple (R_a^2) que permitirá explicar cual es el porcentaje de variancia de los puntos experimentales de C_t/C_{inf} obtenidos a partir del modelo con los parámetros estimados y los resultados experimentales del mismo. Cómo que R_a^2 puede ir desde 0 a 1, cuando más cercano a la unidad, mejor se adaptan ambos pares de valores, estimados y experimentales.

Interesa también conocer el ajuste entre los pares de valores (C_t/C_{inf} , t) que se obtienen mediante la estimación de los parámetros y los obtenidos experimentalmente. En realidad, se desea evaluar las diferencias entre los puntos

del modelo y los resultados experimentales. Si dicha evaluación se realiza para las distintas regiones de agotamiento en las que se ha dividido el estudio, se habrá conseguido estudiar la influencia de los distintos modelos con dichas zonas de agotamiento.

El parámetro que cumple mejor con ello es la Suma de Cuadrados residuales (RSS) . Se basa en la distancia entre cada punto experimental y el obtenido a partir del modelo. Al estar elevado al cuadrado, permite establecer una diferencia absoluta. Cuando menor sea, menor será la distancia entre ambas familias de puntos con lo que el modelo explicará mejor el comportamiento experimental.

Como que el Coeficiente de determinación múltiple indica el porcentaje de variancia que se explica, hay que complementarlo con el error estándar(SEE) que lleva acoplado el valor de C_t/C_{inf} previsto por el modelo. Con ello, no sólo se conoce cual es el ajuste global sino el error que se cometería al aplicar el modelo.

La evaluación de los parámetros anteriormente justificados, se realizará para cada uno de los modelos cinéticos y para los modelos matemáticos estudiados para Tencel. Además, se dividirán en las tres zonas de agotamiento estudiadas: 0,5-0,8- todos los tiempos .

8.7.2.- Modelos Cinéticos

Los resultados obtenidos en cuanto a la estimación no lineal de los datos experimentales obtenidos para Tencel, para los distintos modelos cinéticos estudiados, se resumen en las tablas siguientes:

TABLA 81
Comparación parámetros estadísticos para el modelo de Urbanik. Tencel

0,5g/L	Todos t			0,8			0,5		
T(°C)	R _a ²	RSS	SEE	R _a ²	RSS	SEE	R _a ²	RSS	SEE
30	0,998	0,00512	0,0121	0,998	0,00298	0,0107	0,995	0,00190	0,0105
40	0,999	0,00216	0,0083	0,999	0,00196	0,0090	0,996	0,00133	0,0088
50	0,999	0,00413	0,0115	0,998	0,00356	0,0122	0,994	0,00165	0,0102
60	0,999	0,00340	0,0105	0,998	0,00296	0,0113	0,996	0,00128	0,0089
70	0,998	0,00631	0,0142	0,997	0,00518	0,0150	0,994	0,00195	0,0110
80	0,998	0,00653	0,0143	0,996	0,00567	0,0160	0,994	0,00159	0,0103
1,0g/L									
30	0,998	0,00701	0,0148	0,999	0,00915	0,0091	0,998	0,00070	0,0064
40	0,998	0,00847	0,0163	0,996	0,00534	0,0159	0,996	0,00166	0,0102
50	0,998	0,00613	0,0104	0,998	0,00370	0,0133	0,998	0,00040	0,0052
60	0,998	0,00640	0,0141	0,997	0,00390	0,0140	0,993	0,00212	0,0118
70	0,994	0,02081	0,0259	0,992	0,01248	0,0249	0,995	0,00159	0,0107
80	0,993	0,02533	0,0286	0,993	0,00847	0,0211	0,994	0,00186	0,0115
1,5g/L									
30	0,998	0,00698	0,0148	0,999	0,00114	0,0070	0,999	0,00018	0,0034
40	0,999	0,00071	0,0047	0,999	0,00036	0,0044	0,999	0,00023	0,0039
50	0,999	0,00575	0,0134	0,999	0,00071	0,0064	0,999	0,00013	0,0029
60	0,998	0,01196	0,0193	0,998	0,00274	0,0123	0,999	0,00035	0,0049
70	0,999	0,00486	0,0125	0,992	0,01254	0,0249	0,999	0,00004	0,0017
80	0,997	0,01482	0,0218	0,997	0,00244	0,0119	0,999	0,00005	0,0019

TABLA 82
Comparación parámetros estadísticos para el modelo de Chrastil. Tencel

0,5 g/L	Todos t			0,8			0,5		
T(°C)	R _a ²	RSS	SEE	R _a ²	RSS	SEE	R _a ²	RSS	SEE
30	0,998	0,00770	0,0152	0,998	0,00443	0,0128	0,994	0,00217	0,0108
40	0,999	0,00434	0,0116	0,998	0,00393	0,0125	0,996	0,00105	0,0091
50	0,999	0,00468	0,0121	0,998	0,00356	0,0119	0,994	0,00186	0,0105
60	0,999	0,00345	0,0104	0,998	0,00325	0,0012	0,995	0,00144	0,0092
70	0,996	0,01321	0,0202	0,995	0,00868	0,0190	0,992	0,00257	0,0123
80	0,991	0,0317	0,0310	0,985	0,02011	0,0296	0,988	0,00310	0,0139
1,0g/L									
30	0,989	0,05223	0,0398	0,989	0,01912	0,0288	0,996	0,00103	0,0008
40	0,996	0,01631	0,0222	0,995	0,00776	0,0187	0,994	0,00227	0,0115
50	0,998	0,00787	0,0157	0,998	0,00370	0,0129	0,997	0,00083	0,0072
60	0,996	0,01821	0,0235	0,992	0,01012	0,0219	0,993	0,00212	0,0115
70	0,990	0,04553	0,0377	0,983	0,02264	0,0328	0,994	0,00196	0,0114
80	0,985	0,05361	0,0409	0,987	0,01633	0,0285	0,990	0,00299	0,0141
1,5g/L									
30	0,998	0,01021	0,0176	0,999	0,00140	0,0069	0,998	0,00064	0,0061
40	0,999	0,00086	0,0051	0,999	0,00079	0,0062	0,996	0,00112	0,0083
50	0,999	0,00575	0,0132	0,999	0,00079	0,0062	0,999	0,00018	0,0033
60	0,998	0,01202	0,0195	0,998	0,00274	0,0120	0,998	0,00038	0,0050
70	0,999	0,00488	0,0123	0,984	0,02265	0,0328	0,999	0,00009	0,0026
80	0,997	0,01611	0,0224	0,997	0,00248	0,0117	0,999	0,00019	0,0036

TABLA 83
Comparación parámetros estadísticos para el modelo de Cegarra-Puente-
Valdeperas. Tencel

0,5g/L	Todos t			0,8			0,5		
T(°C)	R_a^2	RSS	SEE	R_a^2	RSS	SEE	R_a^2	RSS	SEE
30	0,995	0,01974	0,0244	0,994	0,01265	0,0216	0,977	0,00846	0,0217
40	0,996	0,01575	0,0222	0,993	0,01242	0,0223	0,977	0,00791	0,0209
50	0,996	0,01301	0,0201	0,995	0,00921	0,0192	0,975	0,00730	0,0207
60	0,996	0,00943	0,0171	0,995	0,00861	0,0189	0,978	0,00695	0,0202
70	0,998	0,00644	0,0064	0,997	0,00518	0,0147	0,989	0,00375	0,0148
80	0,996	0,01421	0,0142	0,992	0,00955	0,0204	0,992	0,00203	0,0112
1,0 g/L									
30	0,965	0,17533	0,0728	0,944	0,09500	0,0642	0,914	0,03452	0,0437
40	0,980	0,09221	0,0529	0,963	0,05644	0,0506	0,911	0,03433	0,0449
50	0,985	0,06392	0,0470	0,970	0,04913	0,0472	0,913	0,02202	0,0360
60	0,996	0,01391	0,0206	0,989	0,01353	0,0253	0,913	0,00100	0,0250
70	0,994	0,02184	0,0261	0,987	0,01840	0,0297	0,966	0,01582	0,0324
80	0,993	0,02555	0,0282	0,987	0,01542	0,0277	0,945	0,01364	0,0300
1,5 g/L									
30	0,979	0,08732	0,0514	0,959	0,07685	0,0565	0,904	0,02576	0,0389
40	0,987	0,05712	0,0416	0,967	0,03672	0,0428	0,949	0,01301	0,0286
50	0,988	0,05446	0,0406	0,963	0,04501	0,0474	0,934	0,01994	0,0353
60	0,989	0,04537	0,0370	0,963	0,04155	0,0467	0,926	0,02083	0,0373
70	0,990	0,04482	0,0374	0,987	0,01846	0,0297	0,938	0,01787	0,0345
80	0,990	0,04081	0,0357	0,960	0,03732	0,0456	0,923	0,01694	0,0348

TABLA 84

Comparación parámetros estadísticos para el modelo de Cegarra-Puente. Tencil

0,5g/L	Todos t			0,8			0,5		
T(°C)	R _a ²	RSS	SEE	R _a ²	RSS	SEE	R _a ²	RSS	SEE
30	0,994	0,01974	0,0241	0,994	0,01265	0,0126	0,977	0,00846	0,0211
40	0,995	0,01575	0,0218	0,993	0,01243	0,0124	0,979	0,00791	0,0204
50	0,996	0,01302	0,0198	0,995	0,00921	0,0188	0,975	0,00730	0,0201
60	0,997	0,00942	0,0169	0,995	0,00862	0,0186	0,978	0,00695	0,0196
70	0,998	0,00644	0,0139	0,997	0,00518	0,0144	0,989	0,00375	0,0144
80	0,996	0,01421	0,0205	0,992	0,00952	0,0199	0,992	0,00203	0,0109
1,0g/L									
30	0,964	0,17543	0,0717	0,944	0,09483	0,0628	0,914	0,03452	0,0426
40	0,980	0,09221	0,0521	0,963	0,05647	0,0495	0,911	0,03433	0,0437
50	0,985	0,06397	0,0440	0,969	0,04910	0,0462	0,913	0,23875	0,0374
60	0,996	0,01392	0,0202	0,989	0,01356	0,0247	0,965	0,01000	0,0242
70	0,994	0,02187	0,0257	0,987	0,01854	0,0290	0,945	0,01567	0,0314
80	0,993	0,02683	0,0278	0,987	0,01547	0,0271	0,954	0,01368	0,0291
1,5g/L									
30	0,979	0,08732	0,0507	0,959	0,07687	0,0554	0,903	0,02576	0,0378
40	0,987	0,05712	0,0409	0,967	0,03678	0,0418	0,950	0,01312	0,0277
50	0,988	0,05445	0,0399	0,964	0,04513	0,0463	0,934	0,01992	0,0342
60	0,989	0,04531	0,0365	0,963	0,04634	0,0456	0,926	0,02087	0,0361
70	0,990	0,04476	0,0368	0,987	0,02905	0,0290	0,938	0,01873	0,0334
80	0,990	0,04081	0,0352	0,960	0,04435	0,0443	0,923	0,01692	0,0336

8.7.3.- Discusión modelos cinéticos

Tal y como puede apreciarse en las tablas anteriores, los modelos cinéticos presentan unos resultados de estimación buenos. El Coeficiente de determinación múltiple es, en todos los casos ensayados, mayor que 0,9 por lo que puede considerarse que más del 90% del comportamiento cinético, indicado por los resultados experimentales, queda reflejado. La tendencia marcada por dichos modelos cinéticos tiende a seguir los resultados experimentales.

La suma de residuos cuadrados (RSS) y el error estándar del valor estimado $\hat{y}_i$, respecto al valor experimental y_i , presentan ya unos valores algo más dispares, dependiendo del modelo y de la zona de agotamientos a la que nos refiramos.

El modelo triparamétrico de Urbanik, presenta unos valores muy elevados en R_a^2 . Casi todos los valores, son superiores a 0,980 por lo que el modelo coincide en un 98% aproximadamente, con los resultados experimentales que se han obtenido en todos los rangos de agotamiento.

Presenta, además, unos valores de RSS alrededor de 10^{-3} lo que lo hace suficientemente preciso ya que no se aprecian compensaciones entre los distintos rangos aplicados. Los valores de SEE indican unos niveles de confianza hasta el segundo y tercer decimal por lo que la variabilidad en el valor final de C_t/C_{inf} es aceptable.

El resultado resulta lógico si se atiende al carácter generalizador de la ecuación de Cegarra-Puente que tiene dicho modelo, sin que los coeficientes a y b puedan tener ningún tipo de relación con la fenomenología fisico-química que pretende explicar.

En cuanto a los dos modelos bi-paramétricos estudiados; Chrastil y Cegarra-Puente-Valldeperas, los resultados son algo dispares.

Los niveles de explicación de la variancia, representados por R_a^2 , son suficientemente elevados, aunque el modelo de Chrastil mantiene los valores en todos los rangos de agotamiento, mientras que el de Cegarra-Puente-Valldeperas disminuye dichos valores cuando el rango de agotamiento va disminuyendo.

La evaluación de la RSS puede llevar a engaño ya que, a pesar de que el modelo de Cegarra-Puente-Valldeperas presenta valores que podrían considerarse aceptables, en realidad provienen de compensaciones internas entre los agotamientos de 0 a 12 % (desviación inferior) con los de 12 a 50% (desviación superior).

Puede utilizarse la ecuación de Chrastil en todos los rangos y la de Cegarra-Puente-Valldeperas cuando lo que se quiere evaluar sea un comportamiento global para todos los tiempos, hasta el equilibrio.

El modelo monoparamétrico estudiado, Cegarra-Puente, presenta un comportamiento muy similar a la modificación con la incorporación de un coeficiente dependiente del agotamiento. Los resultados de R_a^2 indican que puede explicar bien el comportamiento global, ya que son valores superiores al 99% , en general, pero, al disminuir el rango de agotamiento disminuyen también dichos valores quedando en algunos casos alrededor del 90%.

De todo ello se deduce que el modelo cinético semi-empírico que se propondrá como el que mejor puede explicar las variaciones provenientes del cambio moderado de concentración de electrolito y la evolución del sistema con el aumento de temperatura, será el de Chrastil.

8.7.4.- Modelos Matemáticos

La comparación entre los parámetros estadísticos para los modelos matemáticos estudiados, puede apreciarse en las tablas siguientes:

TABLA 85

Comparación parámetros estadísticos para la modificación propuesta al modelo de Crank. Tencil

0,5 g/L	Tod. t			0,8			0,5		
T(°C)	R_a^2	RSS	SEE	R_a^2	RSS	SEE	R_a^2	RSS	SEE
30	0,889	0,3939	0,1076	0,943	0,1195	0,0065	0,930	0,0254	0,0366
40	0,911	0,2999	0,0953	0,938	0,1087	0,0645	0,931	0,0268	0,0376
50	0,900	0,3421	0,1021	0,945	0,0986	0,0615	0,929	0,0209	0,0341
60	0,886	0,3964	0,1096	0,942	0,0964	0,0620	0,930	0,0226	0,0355
70	0,901	0,3258	0,0994	0,967	0,0538	0,0464	0,953	0,0164	0,0302
80	0,902	0,3297	0,0983	0,981	0,0247	0,0322	0,966	0,0086	0,0224
1,0 g/L									
30	0,904	0,4712	0,1170	0,839	0,2732	0,1071	0,838	0,0651	0,0585
40	0,915	0,3994	0,1087	0,866	0,2041	0,0943	0,833	0,0644	0,0598
50	0,906	0,4086	0,1110	0,870	0,2090	0,0955	0,842	0,0430	0,0503
60	0,885	0,4695	0,1175	0,909	0,1167	0,0728	0,906	0,0276	0,0403
70	0,847	0,5765	0,1322	0,867	0,1870	0,0921	0,877	0,0354	0,0471
80	0,817	0,6738	0,1431	0,918	0,0998	0,0689	0,890	0,0321	0,0448
1,5 g/L									
30	0,893	0,4480	0,1148	0,848	0,2856	0,1068	0,830	0,0453	0,0502
40	0,939	0,2824	0,0911	0,853	0,1669	0,0891	0,877	0,0318	0,0433
50	0,934	0,2985	0,0937	0,843	0,1950	0,0963	0,853	0,0448	0,0513
60	0,938	0,2786	0,0905	0,842	0,1805	0,0950	0,844	0,0441	0,0525
70	0,945	0,2455	0,0861	0,867	0,1868	0,0921	0,855	0,0424	0,0515
80	0,929	0,2992	0,0952	0,843	0,1492	0,0886	0,849	0,0335	0,0473

TABLA 86

Comparación parámetros estadísticos para el modelo de Rais-Militky. Tencel

0,5 g/L	Tod. t			0,8			0,5		
T(°C)	R _a ²	RSS	SEE	R _a ²	RSS	SEE	R _a ²	RSS	SEE
30	0,871	0,4608	0,1164	0,908	0,1914	0,0827	0,922	0,0282	0,0385
40	0,887	0,3826	0,1078	0,913	0,1532	0,0767	0,924	0,0292	0,0392
50	0,872	0,4410	0,1165	0,910	0,1607	0,0785	0,922	0,0230	0,0357
60	0,869	0,4568	0,1176	0,907	0,1546	0,0786	0,922	0,0253	0,0375
70	0,903	0,3211	0,0986	0,937	0,1032	0,0641	0,945	0,0193	0,0330
80	0,918	0,2775	0,0902	0,958	0,0555	0,0481	0,961	0,0099	0,0242
1,0 g/L									
30	0,727	1,3480	0,1990	0,822	0,3366	0,1183	0,828	0,0691	0,0603
40	0,735	1,2500	0,1922	0,826	0,2651	0,1070	0,822	0,0686	0,0617
50	0,741	1,1243	0,1843	0,821	0,2900	0,1125	0,833	0,0455	0,0517
60	0,760	0,9756	0,1695	0,863	0,1754	0,0892	0,896	0,0306	0,0424
70	0,778	0,8388	0,1593	0,863	0,1932	0,0937	0,867	0,0382	0,0489
80	0,799	0,7387	0,1498	0,871	0,1572	0,0865	0,879	0,0354	0,0471
1,5 g/L									
30	0,744	1,0768	0,1779	0,800	0,3763	0,1220	0,822	0,0474	0,0513
40	0,662	1,5705	0,2151	0,808	0,2187	0,1021	0,866	0,0346	0,0451
50	0,663	1,5360	0,2122	0,793	0,2564	0,1104	0,841	0,0485	0,0534
60	0,638	1,6282	0,2196	0,788	0,2411	0,1098	0,831	0,0477	0,0546
70	0,626	1,6557	0,2248	0,862	0,1938	0,0937	0,840	0,0466	0,0539
80	0,652	1,4767	0,2110	0,797	0,1932	0,1007	0,839	0,0357	0,0488

TABLA 87
Comparación parámetros estadísticos para el modelo de Kilby. Tencel

0,5 g/L	0,5		
T(°C)	R_a²	RSS	SEE
30	0,983	0,00625	0,0181
40	0,986	0,00526	0,0166
50	0,981	0,00563	0,0177
60	0,985	0,00481	0,0163
70	0,990	0,00345	0,0138
80	0,990	0,00231	0,0117
1,0 g/L			
30	0,928	0,02901	0,0391
40	0,925	0,02896	0,0401
50	0,924	0,02061	0,0348
60	0,973	0,00783	0,0215
70	0,956	0,01284	0,0280
80	0,964	0,01053	0,0256
1,5 g/L			
30	0,914	0,02287	0,0356
40	0,960	0,01036	0,0247
50	0,947	0,01596	0,0306
60	0,939	0,01713	0,0327
70	0,953	0,01376	0,0293
80	0,935	0,01440	0,0310

8.7.5.- Discusión modelos matemáticos

De los tres modelos matemáticos estudiados, el que presenta mejores resultados es el de Kilby. Los valores de R_a^2 cuando en el sistema hay sólo 0,5 g/L de NaCl, se encuentran alrededor del 98% de explicación de la variancia. Disminuyen hasta niveles de 93,5% de explicación cuando la concentración de electrolito aumenta hasta 1,5 g/L. El cambio de pendiente sufrido en las curvas cinéticas en el proceso de aumento de electrolito es el responsable de que no pueda mejorar el ajuste. Los valores de RSS y SEE que presenta en la zona de mayor concentración de electrolito así lo indican.

La modificación propuesta al modelo de Crank, el más complejo de los tres, presenta resultados de explicación de la variancia de alrededor de 88%, en promedio. Si se toma en consideración la dificultad del modelo, los resultados podrían parecer interesantes. De hecho, la combinación de una función exponencial con una función de error, lleva la aparición de una dislocación de la función global lo que hace que no pueda aplicarse de forma generalizada. Una disminución en los rangos de agotamiento mejora, en cierto modo los resultados, sobre todo en lo relativo a RSS y a SEE. Ocurre aquí también, lo mismo que en el modelo de Cegarra-Puente y Cegarra-Puente-Valdeperas, existe una compensación entre los residuos positivos que se obtienen a partir de $C_t/C_{inf} = 0,2$ con los residuos negativos obtenidos desde dicho punto hasta 0,5.

Lo que resulta evidente, a partir de los datos de las tablas anteriores, es que la aproximación propuesta por Rais-Militky, no supone mejora alguna en cuanto a los resultados de la estimación no-lineal. Sólo a niveles de agotamiento bajos y concentraciones de electrolito bajas presenta valores del 90%. En los demás casos, el nivel de ajuste está incluso por debajo del 70%. Con valores de ajuste tan bajos, los parámetros RSS y SEE, son excesivamente elevados.

De todo ello se deduce que el modelo matemático que mejor puede describir el comportamiento cinético a las condiciones estudiadas será el de Kilby, con la limitación de que sólo podrá aplicarse en el caso de tiempos cortos, por lo que, para agotamientos superiores al 50% no podrá utilizarse, mientras que la modificación propuesta al modelo de Crank puede suponer un ajuste global más aceptable para los sistemas de tintura con agotamientos elevados.

Referencias Bibliográficas

- 1 Courtaulds Fibres. Datos suministrados con la propia compañía.