

LA MODELIZACIÓN DE LA CURVA CLÁSICA DE SORCIÓN DE IODO

A.M. Islas*, G. Guillén** y M. Olvera***

0.1. Resumen

Un modelo sigmoïdal se ajustó sobre la curva de sorción de iodo de fibras de poliéster y se utilizó cuatro métodos estadísticos: La técnica de Lipka⁶⁾, el algoritmo de Guggenheim⁷⁾, la técnica de mínimos cuadrados⁸⁾ y Gauss Newton⁸⁾. Los resultados de las tres primeras técnicas son significativos al 5% de confianza estadística, sin embargo se observó en el ajuste una mínima desviación a los datos experimentales. Entonces se ajustó un modelo sigmoïdal modificado y fue evaluado por el método de Gauss-Newton⁸⁾ obteniendo una confianza estadística del 1%.

Palabras clave: curva de sorción de iodo, fibras de poliéster, modelo sigmoïdal.

0.2. Summary THE MODELING OF SORPTION CLASSIC CURVE OF IODINE

A model one sigmoïdal was fitted on the curve of iodine sorption of fibers of polyester and was utilized four statistical methods: The technique of Lipka⁶⁾, the algorithm of Guggenheim⁷⁾, the technique of least squares⁸⁾ and Gauss Newton⁸⁾. The results of the three first techniques are significant al 5% of statistical confidence, nevertheless was observed in the fitted a minimum deviation to the experimental data. Then a model sigmoïdal was fitted modified and was evaluated by the method of Gauss-Newton⁸⁾ obtaining a statistical confidence of the 1%.

Key words: iodine sorption curve, polyester fibres, sigmoïdal model.

0.3. Résumé: LA MODÉLISATION DE LA COURBE CLASSIQUE DE SORPTION D'IODE

Un modèle sigmoïdal a été ajusté à la courbe de sorption d'iode des fibres en polyester et quatre méthodes statistiques ont été employées : la technique de Lipka⁶⁾, l'algorithme de Guggenheim⁷⁾, la technique des minimums carrés⁸⁾ et celle de Gauss Newton⁸⁾. Les résultats des trois premières techniques sont significatifs avec 5% de confiance statistique. Néanmoins un écart minimum a été observé dans le réglage par rapport aux données expérimentales. Le modèle sigmoïdal a dont été modifié et pour l'évaluation, il a été fait appel à la méthode de Gauss-Newton⁸⁾ en obtenant une confiance statistique de 1%.

Mots clé: courbe de sorption d'iode, fibres en polyester, modèle sigmoïdal.

1. INTRODUCCIÓN

La sorción de iodo es un parámetro de la microestructura propuesto por Schwertasek¹⁾ para evaluar indirectamente el volumen libre⁴⁾ de las fibras celulósicas. Las mismas condiciones del ensayo condujeron a sorciones muy bajas en el caso de las fibras de poliéster, ya que el medio acuoso, hinchante de las fibras celulósicas, no actúan como tal cuando se trata de aquéllas. Sladeczek²⁾ observó que la sorción resultaba muy favorecida cuando se realizaba en un medio que contenía fenol, el cual actúa como medio hinchante del poliéster, del mismo modo que lo hace el agua por si misma cuando se trata de fibras celulósicas.

Lacko & Gaansky³⁾ estudiaron con detalle la influencia de las variables del ensayo de sorción de iodo en el poliéster (concentración del fenol e iodo, duración del ensayo) y también de que manera la sorción es influenciada por la estructura de la fibra. Gacén y Maïllo⁴⁾ consideraron interesante conocer la variación de sorción de iodo en función de la temperatura del ensayo, con la intención de conocer indirectamente la evolución del volumen libre de la fibra⁴⁾.

Ello permite distinguir con mayor precisión entre muestras de las que se desee conocer si existen diferencias en su microestructura, las cuales por otra parte, pueden conducir a diferentes absorciones de colorante en un proceso tintóreo o a comportamientos irregulares o insatisfactorios en su procesado o inclusive a lo largo de su uso.

* Dra. Ana María Islas. Instituto Politécnico Nacional ESIT, Profesor Titular "C", Becario SIBE-IPN, EDI-IPN

** Dr. Gabriel Guillén. Instituto Politécnico Nacional ESIT, Profesor Titular "C", Becario SIBE-IPN, EDI-IPN

*** Manuel Olvera. Instituto Politécnico Nacional, ESIT, Becario PIFI-IPN

2. PARTE EXPERIMENTAL

En la tabla siguiente se muestran los datos experimentales de publicados por Gacén y Maillo⁴⁾ obtenidos del ensayo de sorción de iodo en fibras de poliéster en función de la temperatura de ensayo.

TABLA 1

Valores experimentales del ensayo de sorción de iodo

Temperatura de ensayo (°C)	Sorción de iodo (mg I ₂ /g)
20	10.60
25	15.30
30	22.80
35	35.60
40	52.00
45	74.50
50	90.10
55	86.70

Los datos de la tabla anterior se ajustaron a un modelo sigmoideal utilizando la técnica de los tres puntos de apoyo de Lipka⁶⁾, el algoritmo de Guggenheim⁷⁾ y los mínimos cuadrados⁸⁾.

2.1. La técnica de los tres puntos de apoyo de Lipka

El modelo genérico utilizado es la sigmoideal, cuya expresión es la siguiente:

$$SI = \alpha * \exp[-k_1 * \exp(-k_2 * t)] \quad (1)$$

La forma lineal de la sigmoide (1) se indica en la ecuación (2):

$$\ln \left[\ln \left(\frac{\alpha}{SI} \right) \right] = \ln k_1 - k_2 t \quad (2)$$

De la ecuación (2) se desprende la intersección al origen y la pendiente de la recta como se señala en (3):

$$\begin{aligned} k_1 &= \exp^A \\ k_2 &= -B \end{aligned} \quad (3)$$

Sin embargo, es necesario hallar en primera instancia el valor numérico de "α". Para ello, aplicamos la técnica de los tres puntos de apoyo de Lipka⁵⁾, que en esencia se cita en la ecuación (4):

$$\ln \alpha = \frac{\ln SI_1 * \ln SI_2 - \ln^2 SI_3}{\ln SI_1 + \ln SI_2 - 2 \ln SI_3} \quad (4)$$

Esto es de la tabla 1, procedemos a escoger a voluntad dos puntos próximos a los extremos de la curva, en este caso:

$$P_1(20, 10.60)$$

$$P_2(55, 86.70)$$

Las coordenadas del tercer punto son, la abscisa es el promedio de las dos abscisas anteriores y la ordenada correspondiente se lee directamente del gráfico.

$$P_3 \left(\frac{20+55}{2}, SI_3 \right)$$

En consecuencia,

$$P_3(37.5, 44.2)$$

Las coordenadas de los tres puntos anteriores se sustituyen en (4) y obtenemos:

$$\ln \alpha = 5.06434461$$

Es evidente que,

$$\alpha = 158.276675 \quad (5)$$

Cabe indicar que para aplicar el método descrito anteriormente es necesario cumplir la condición señalada a continuación:

$$\frac{\alpha}{SI_i} > 1, i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (6)$$

Ahora aplicando regresión lineal a la ecuación (2) con los datos contenidos en la tabla 1, se obtienen los siguientes valores numéricos para la intersección al origen y la pendiente de la recta:

$$A = 2.05894329$$

$$B = -0.04941337 \quad (7)$$

Sustituyendo (7) en la (3) se llega a los valores para las constantes "k₁" y "k₂" de acuerdo a (8):

$$k_1 = 7.83765749$$

$$k_2 = 0.0494134 \quad (8)$$

En la ecuación (1) se sustituyen (5) y (8), hallando el modelo numérico-funcional siguiente:

$$SI = 158.276675 * \exp[-7.83765749 * \exp(-0.0494134 * t)] \quad (9)$$

Procediendo a optimizar el modelo anterior por regresión no lineal a través del método Marquard⁹⁾ llegamos al modelo final (10):

$$SI = 127. * \exp[-11.84 * \exp(-0.066214 * t)] \quad (10)$$

A continuación en la tabla 2 aparece el análisis de varianza correspondiente, de donde destaca un análisis de determinación de 97.4596%, una varianza residual de 36.8033 y una razón F de 234.0260, de donde se desprende el excelente ajuste alcanzado por el modelo sigmoideal.

TABLA 2

Análisis de varianza de la regresión no lineal por el método Marquard⁹⁾

Causa	Suma de Cuadrados	g.l.	Cuadrado medio
Modelo	25838.8	3	8612.93
Residual	184.016	5	36.8033
Total	26022.8	8	
Total (corr.)	7243.58	7	
R ²	97.4596%		
R ² (ajustado g.l)	96.4434%		

2.2. Algoritmo de Guggenheim

Propuesto en 1926 y fue muy bien acogido para la determinación numérica de las constantes paramétricas de modelos no lineales a través de su transformación lineal.

Sea una función

$$t \rightarrow SI \quad (11)$$

que se desea linealizar. El método de Guggenheim⁷⁾ requiere seleccionar dos conjuntos de valores de las abscisas separados por una constante τ , lo cual conduce a dos conjuntos de pares de puntos:

$$\begin{aligned} t &\rightarrow SI \\ (t+\tau) &\rightarrow SI' \end{aligned} \quad (12)$$

Ya que τ es,

$$\tau = t' - t$$

Aplicando las expresiones (12) al modelo sigmoideal (1) tenemos las expresiones (13) y (14) respectivamente:

$$\ln SI = -k_1 * \exp^{-k_2 t} + \ln \alpha \quad (13)$$

$$\ln SI' = -k_1 * \exp^{-k_2 (t+\tau)} + \ln \alpha \quad (14)$$

Restando miembro a miembro la expresión (13) de (14), se llega a la expresión siguiente:

$$\ln \left(\frac{SI'}{SI} \right) = -k_1 * \exp^{-k_2 t} (1 - \exp^{-k_2 \tau}) \quad (15)$$

La expresión (15) nos conduce a la forma lineal de la sigmoide representada por la expresión abajo señalada.

$$\ln \left[\ln \left(\frac{SI'}{SI} \right) \right] = -k_2 t + \ln k_1 (1 - \exp^{-k_2 \tau}) \quad (16)$$

Es evidente que de la intersección al origen y la pendiente de la recta se determinan los valores para "k₁" y "k₂" como se señala en (17):

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{\exp^A}{(1 - \exp^{-k_2 \tau})} \\ k_2 &= -B \end{aligned} \quad (17)$$

En la tabla 3 se presenta el arreglo rectangular de Guggenheim⁷⁾ a partir de la tabla de datos experimentales (tabla 1), se desprende que la constante de desplazamiento τ es de 20 unidades.

TABLA 3

Arreglo rectangular de Guggenheim

t	SI	t'	SI'	$\tau = t' - t$
20.0	10.60	40.0	52.00	20.0
25.0	15.30	45.0	74.50	20.0
30.0	22.80	50.0	90.10	20.0
35.0	35.60	55.0	86.70	20.0

Al aplicar regresión lineal a la forma lineal de la sigmoide (16) con los datos de la tabla 3, obtenemos el valor numérico de la intersección al origen y la pendiente de la recta, como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} A &= 1.31661493 \\ B &= -0.03765239 \end{aligned} \quad (18)$$

Sustituyendo (18) en la expresión (17) llegamos a las constantes numéricas de “ k_1 ” y “ k_2 ” como se señala abajo:

$$\begin{aligned} k_1 &= 7.05155205 \\ k_2 &= 0.03765239 \end{aligned} \quad (19)$$

El valor numérico de “ α ” se obtiene despejando el parámetro de la ecuación (1), como se indica a continuación:

$$\alpha = \frac{SI}{\exp[-k_1 * \exp(-k_2 * t)]} \quad (20)$$

Y se calcula “ α ” para todos y cada uno de los puntos experimentales de la tabla 1, en consecuencia:

$$\bar{\alpha} = 248.218689 \quad (21)$$

Sustituyendo (19) y (21) en el modelo sigmoideal (1) llegamos a la ecuación numérico-funcional siguiente:

$$SI = 248.218689 * \exp[-7.05155205 * \exp(-0.03765239 * t)] \quad (22)$$

Se procedió a optimizar el modelo anterior utilizando regresión no lineal por el método Marquard9, llegando a la ecuación (23):

$$SI = 127.00 * \exp[-11.84 * \exp(-0.066 * t)] \quad (23)$$

En la tabla 4 se encuentra el análisis de varianza respectivo.

TABLA 4

Análisis de varianza de la regresión no lineal por el método Marquard⁹⁾

Causa	Suma de Cuadrados	g. l.	Cuadrado medio
Modelo	25838.8	3	8612.93
Residual	184.016	5	36.8032
Total	26022.8	8	
Total (corr.)	7243.58	7	
R ²	97.4596%		
R ² (ajustado g.l.)	96.4434%		

De dicho análisis se concluye que el modelo ajustado presenta una razón F y coeficiente de correlación significativos al 1% de confianza estadística, acompañada de una pequeña varianza residual.

2.3. La técnica de mínimos cuadrados

En este apartado se aplica la técnica de mínimos cuadrados⁸⁾ para ajustar la sigmoide sobre datos de la tabla 1 de este trabajo.

Sea

$$S = \sum_{i=1}^n [\alpha * \exp[-k_1 * \exp(-k_2 * t)] - SI]^2$$

Resolviendo las ecuaciones normales $\frac{\partial S}{\partial \alpha} = \frac{\partial S}{\partial k_1} = \frac{\partial S}{\partial k_2} = 0$, tenemos un sistema de tres ecuaciones no lineales con tres incógnitas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \alpha} &= \sum_{i=1}^n [\alpha * \exp[-k_1 * \exp(-k_2 * t)] - SI] [\exp[-k_1 * \exp(-k_2 * t)]] = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial k_1} &= \sum_{i=1}^n [\alpha * \exp[-k_1 * \exp(-k_2 * t)] - SI] [-\alpha * \exp[-k_1 * \exp(-k_2 * t)] * k_2 * t] = 0 \quad (24) \\ \frac{\partial S}{\partial k_2} &= \sum_{i=1}^n [\alpha * \exp[-k_1 * \exp(-k_2 * t)] - SI] [\alpha * k_1 * t * \exp[-k_1 * \exp(-k_2 * t)] * k_2 * t] = 0 \end{aligned}$$

Es imposible simplificar más a este sistema no lineal (24). Sin embargo es posible resolverlo por un método iterativo, que en el caso de este trabajo es el método de Newton-Raphson.

Para resolver el sistema de tres ecuaciones no lineales con tres incógnitas f_1, f_2 y f_3 (24) utilizamos el método de Newton-Raphson que

consiste en: Plantear el sistema de tres ecuaciones no lineales con tres incógnitas f_1, f_2 y f_3 y calcular el Jacobiano (matriz formada por las derivadas parciales de las funciones del sistema que se aplica con la finalidad de linealizar a este).

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \alpha} & \frac{\partial f_1}{\partial k_1} & \frac{\partial f_1}{\partial k_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial \alpha} & \frac{\partial f_2}{\partial k_1} & \frac{\partial f_2}{\partial k_2} \\ \frac{\partial f_3}{\partial \alpha} & \frac{\partial f_3}{\partial k_1} & \frac{\partial f_3}{\partial k_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -f_1 \\ -f_2 \\ -f_3 \end{bmatrix}$$

Se calculó sustituyendo los valores de α , k_1 y k_2 con un vector solución $[\alpha, k_{10}, k_{20}]$, que inicialmente valdrá $[0,0,0]$ esto por la necesidad de contar con un estimador inicial. Se obtiene un sistema de tres ecuaciones lineales con tres incógnitas que se resolvió por Gauss-Jordán, entonces tenemos un vector solución $[x, y, z]$ que sumado al vector solución $[\alpha_0, k_{10}, k_{20}]$ conduce a los valores para

$[\alpha_1 = \alpha_0 + x, k_{11} = k_{10} + y, k_{21} = k_{20} + z]$. Se procedió a calcular la siguiente iteración con los nuevos valores de $[\alpha_1, k_{11}, k_{21}]$ hasta que el vector solución fue convergente al sistema de ecuaciones no lineales (24), el proceso iterativo se detuvo al llegar a la distancia mínima (criterio de paro para el proceso iterativo) que se planteó al inicio del proceso. En ocasiones los sistemas no lineales son inconsistentes y si se toma el vector $[0, 0, 0]$ como vector inicial para el proceso iterativo, puede que no converja a la solución, solo entonces, se auxilia con una línea de tendencia exponencial y los valores obtenidos son estimadores iniciales para el proceso iterativo.

En la tabla 5, se presentan los resultados obtenidos para los parámetros del modelo sigmoidal.

TABLA 5

Las iteraciones obtenidas por el método de Newton-Raphson

No.	α	k_1	k_2	Distancia
1	190	10	0.05	0
2	129.937077	9.52873745	0.05665462	60.064772
3	139.441088	9.29227374	0.05757462	9.50695276
4	130.221126	10.4636524	0.06244739	9.29407499
5	129.618986	11.2262611	0.06433551	0.97167111
6	127.329779	11.7362956	0.06600169	2.34533665
7	127.094516	11.8505576	0.06629331	0.26154236
8	127.060602	11.8604471	0.06632229	0.03532653
9	127.060482	11.8604928	0.06632241	0.00012808
10	127.060482	11.8604928	0.06632241	4.6246E-09
11	127.060482	11.8604928	0.06632241	5.7834E-14
12	127.060482	11.8604928	0.06632241	4.3945E-14

En consecuencia, la ecuación numérico-funcional es:

$$SI = 127.060482 \exp[-11.8604928 \exp(-0.06632231 * t)] \quad (25)$$

La ecuación (25) coincide con los valores numéricos alcanzados con el método Marquardt, citadas en las ecuaciones (10) y (23).

De los resultados hasta ahora conseguidos con el ajuste de la sigmoide a los datos de sorción de yodo en fibras de poliéster, sea utilizando la técnica de los tres puntos de apoyo de Lipka, el algoritmo de Guggenheim y/o los mínimos cuadrados, todos ellos presentan una bondad del 1% de confianza estadística, sin embargo la parte final de la curva experimental tiene una caída de sus valores de sorción por lo que el modelo sigmoidal

utilizado se modifica incluyendo un factor cuadrático para permitir un mejor ajuste.

Ahora el modelo es:

$$SI = \alpha * \exp(k_1 * t^2 * \exp(-k_2 * t)) \quad (26)$$

Se utilizó el método de Gauss-Newton para encontrar sus constantes numéricas.

2.4. El método de Gauss-Newton

El método de Gauss-Newton es un algoritmo para minimizar la suma de los cuadrados de los residuos entre los datos experimentales y ecuaciones no lineales. La clave de este método consiste en aproximar a la función no lineal por medio de una serie de Taylor.

Primero se establece la relación entre la función no lineal y los datos como:

$$y_i = f(x_i; a_0, a_1, \dots, a_m) + e_i$$

donde:

y_i es el valor medido de la variable dependiente,

$f(x_i; a_0, a_1, \dots, a_m)$ es la ecuación que es una función de la variable independiente x_i y una función no lineal de los parámetros a_0, a_1, \dots, a_m

e_i es el error aleatorio.

Esta función se puede expresar omitiendo los parámetros a_0, a_1, \dots, a_m de la siguiente forma:

$$y_i = f(x_i) + e_i \quad (27)$$

el modelo no lineal puede ser expandido dentro de una serie de Taylor alrededor de valores de parámetro y reducido después de las primeras derivadas. Para un caso de dos parámetros tenemos:

$$f(x_i)_{j+1} = f(x_i)_j + \frac{\partial f(x_i)_j}{\partial a_0} \Delta a_0 + \frac{\partial f(x_i)_j}{\partial a_1} \Delta a_1 \quad (28)$$

donde j son los valores iniciales, $j+1$ = predicción, $\Delta a_0 = a_{0,j+1} - a_{0,j}$ y $\Delta a_1 = a_{1,j+1} - a_{1,j}$. De esta forma se ha linealizado el modelo original con respecto a los parámetros. La ecuación (28) se puede sustituir en la ecuación (27) para obtener:

$$y_i - f(x_i)_j = \frac{\partial f(x_i)_j}{\partial a_0} \Delta a_0 + \frac{\partial f(x_i)_j}{\partial a_1} \Delta a_1 + e_i \quad (29)$$

o en forma matricial:

$$\{D\} = [Z_j] \{\Delta A\} + \{E\} \quad (30)$$

Donde $[Z_j]$ es la matriz de las derivadas parciales de la función evaluada en el valor inicial j .

$$[Z_j] = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial a_0} & \frac{\partial f_1}{\partial a_1} \\ \frac{\partial f_2}{\partial a_0} & \frac{\partial f_2}{\partial a_1} \\ \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \\ \frac{\partial f_n}{\partial a_0} & \frac{\partial f_n}{\partial a_1} \end{bmatrix}$$

donde n es el número de datos, $\frac{\partial f_i}{\partial a_k}$ = derivada

parcial de la función con respecto al k -ésimo parámetro evaluado en el i -ésimo punto. El vector $\{D\}$ contiene las diferencias entre las mediciones y los valores de la función.

$$\{D\} = \begin{bmatrix} y_1 - f(x_1) \\ y_2 - f(x_2) \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ y_m - f(x_m) \end{bmatrix}$$

El vector $\{\Delta A\}$ contiene los cambios en los valores de los parámetros,

$$\{\Delta A\} = \begin{bmatrix} \Delta a_0 \\ \Delta a_1 \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ \Delta a_m \end{bmatrix}$$

Si se aplica la teoría de mínimos cuadrados lineales a la ecuación (30) resulta en la siguiente ecuación normal:

$$[[Z_j]^T [Z_j]] \{\Delta A\} = \{[Z_j]^T \{D\}\} \quad (31)$$

Así el procedimiento consiste en resolver la ecuación (34) para $\{\Delta A\}$, la cual se puede emplear para calcular valores mejorados en:

$$a_{0,j+1} = a_{0,j} + \Delta a_0 \quad \text{y} \quad a_{1,j+1} = a_{1,j} + \Delta a_1$$

Este procedimiento se repite hasta que la solución converge al resultado, como es el caso de los datos de la sorción de iodo en fibras de poliéster citado en la tabla 1. En la tabla 6 se muestran las iteraciones para el modelo sigmoidal modificado.

TABLA 6

Las iteraciones obtenidas por el método de Gauss-Newton

No.	α	k_1	k_2	Distancia
1	0.2	0.01	0.03	0
2	0.74188043	0.00987169	0.03721047	0.54192841
3	0.98046474	0.00916201	0.02990014	0.23869733
4	0.78714961	0.00990921	0.03265037	0.19333614
5	0.64294026	0.01135174	0.03540632	0.14424289
6	0.65645973	0.01152695	0.03558715	0.01352181
7	0.65704247	0.01151364	0.03557008	0.00058314
8	0.65677753	0.0115154	0.03557145	0.00026495
9	0.65675223	0.01151551	0.03557148	2.5297E-05
10	0.65674682	0.01151554	0.0355715	5.4161E-06
11	0.65674593	0.01151555	0.0355715	8.8839E-07
12	0.65674577	0.01151555	0.0355715	1.563E-07
13	0.65674575	0.01151555	0.0355715	2.6954E-08
14	0.65674574	0.01151555	0.0355715	1.4019E-10

En consecuencia, la ecuación numérico-funcional es la siguiente:

$$SI = 0.656746 * \exp(0.0115156 * t^2 * \exp(-0.03558 * t)) \quad (32)$$

Optimizando la ecuación anterior por el procedimiento Marquardt obtenemos la siguiente ecuación:

$$SI = 0.651881 * \exp(0.0115421 * t^2 * \exp(-0.0355867 * t)) \quad (33)$$

En la tabla 7 se encuentra el análisis de varianza respectivo, de donde se desprende el alto valor de ajuste alcanzado, ya que el coeficiente de determinación es del 98.7522%, y la varianza residual es de 18.0773.

TABLA 7

Análisis de varianza de la regresión no lineal por el método Marquardt⁹

Causa	Suma de Cuadrados	g. l.	Cuadrado medio
Modelo	25932.4	3	8644.14
Residual	90.3865	5	18.0773
Total	26022.8	8	
Total (corr.)	7243.58	7	
R ²	98.7522%		
R ² (ajustado g.l)	98.2531%		

En la figura 1, se ilustra la bondad de ajuste alcanzado utilizando el modelo sigmoideal modificado.

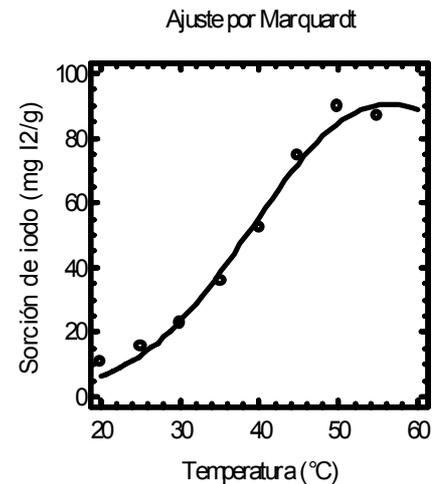


FIGURA 1: Bondad de ajuste del modelo sigmoideal con término cuadrático obtenido por el método Marquardt

3. CONCLUSIONES

El documento permite formular las siguientes conclusiones:

3.1. El ajuste alcanzado con el modelo sigmoideal sobre los datos de sorción de iodo en fibras de poliéster utilizando dos grupos de dos técnicas cada una, es notablemente coincidente en su bondad. El primer grupo de técnicas comprende los tres puntos de apoyo de Lipka y el algoritmo de Guggenheim considerados como herramientas de transformación lineal de modelos no lineales en general y concretamente en este trabajo del modelo sigmoideal, resultaron excelentes herramientas de estimación inicial altamente convergentes a la optimización de regresión no lineal por el método Marquardt.

3.2. El segundo grupo de técnicas de regresión no lineal se basa en la determinación de los valores de los parámetros que minimizan la suma de los cuadrados de los residuos, la solución se halla en forma iterativa, y para este último grupo las técnicas fueron mínimos cuadrados y Gauss-Newton.

3.3. El ajuste de los datos de sorción de iodo se realizó sobre la sigmoide con idénticos resultados al utilizar Lipka, Guggenheim y mínimos cuadrados, pero debido a la caída de los valores de sorción en la parte final de la curva se utilizó un modelo modificado que introdujo un término cuadrático y fue resuelto con el método de Gauss-Newton, la bondad fue sensiblemente más adecuada.

3.4. En necesario continuar el estudio de modelos ajustados a la curva de sorción de iodo, sin embargo por los resultados mostrados en el modelo modificado, éste indica que sus constantes numéricas son inversas de la temperatura de ensayo.

4. BIBLIOGRAFIA

1. Schwertaseek, Faserforchun und Textil-technik, 10, pág. 389 (1959).
2. Sladeczek, Uverofentlicher Berichtans den Wolforschungins titud in Born.
3. Lacko, Galanski, Textila, Noviembre, pág., 47 (1972).
4. Gacén Maillo, Baixauli, Bull. Scient. ITF, Vol. 9, No. 34, pág. 141 (1980).
5. Guillén, Islas, Ruíz, Patiño, XXXI Simposio de la AEQCT, Barcelona, Spain (2005).
6. Lipka; "Computaciones gráfica y mecánicas", CECSA (1976).
7. Guggenheim, E. S., Phil. Mag., 1, 538 (1926).
8. Maron, M. & López, R. J.; "Análisis numérico. Un enfoque práctico", CECSA, México, pág. 210-217 (1999).
9. Marquardt, D. W., Journal for the Society of Industrial and Applied Mathematics, 11:431-41 (1963).