

**MODELAJE Y SIMULACIÓN DE UNA CELDA PARA LA
DETERMINACIÓN DE DIFUSIVIDADES TÉRMICAS EN POLÍMEROS
EMPLEANDO MÉTODOS NO ESTACIONARIOS. PARTE II**

Br. Cadenas H., Madelin N.

Br. Pérez P., Tania S.

Tutores:

Prof. José Papa

Prof. Wadou Baré

Trabajo Especial de Grado II
presentado ante la Ilustre Universidad
Central de Venezuela para optar al
Título de Ingeniero Químico

Caracas, Junio de 2002

Trabajo Especial de Grado aprobado
en nombre de la Universidad Central
de Venezuela por el siguiente jurado:

Prof. José Papa
(TUTOR)

Prof. Wadou Baré
(TUTOR)

Prof. Carmen Albano

Prof. José F. Fernández

06/06/2002

*A mis Padres y
a mi hermanita Melany,
por acompañarme en este sueño
y alentarme a continuar ... los amo.
Gracias por confiar en mi,
Made*

*Este sueño que hoy se hace realidad
se lo quiero dedicar a mis Padres,
a mi Mamá porque vive en mí...
y a mi Padre por ser mi amigo incondicional.
Tania Sarita*

Gracias SEÑOR por darme los padres, la familia y los amigos que tengo,

Gracias... SEÑOR

No se como empezar estas líneas en realidad tengo tantas personas a mi alrededor que han sido parte de este éxito y que de una manera u otra han participado llenándome de energías y de las fuerzas necesarias para seguir adelante en la vida.

Quiero agradecerles a mis padres por que sin ellos no hubiese sido posible llegar a donde estoy. Uds. son y serán siempre esa energía inagotable que me fortalece para continuar en la vida cosechando éxitos . A ti mamá por que siempre sentí tu presencia en mí, y a ti papi por ser amigo y padre al mismo tiempo, eres un ser a quien admiro muchísimo no te imaginas como, en realidad no tengo palabras ni letras para describir todo lo que ustedes significan para mí LOS AMO CON TODA EL ALMA.

Quiero agradecer a mi compañera y amiga porque de ella he aprendido mucho, por tenerme paciencia. Creo que todos los momentos que pasamos fortalecieron más nuestra amistad, también le quiero agradecer a esas palabras de aliento que me llenaban de fuerza para continuar y NO RENDIRME...Gracias Amiga.

Quiero darte las gracias a ti José Antonio por ser mi compañero y amigo gracias por estar ahí apoyándome y ayudándome a realizar este sueño, de ti he aprendido muchísimas cosas. Deseo de todo corazón que todos tus éxitos también se hagan realidad quiero estar a tu lado para disfrutar y sentir lo que ahora yo estoy sintiendo.... TE AMO.

Quiero hacerle un agradecimiento muy especial a José Antonio Padre por ser tan incondicional conmigo, como un padre lo es con su hija a si lo sentí y lo siento, Gracias por todo ese cariño que me tienes, en realidad valoro todo el esfuerzo que hiciste ... Gracias...

Krisel, Magali, Cantaura y mis Hermanos, son unas de las personas más especiales que Dios a puesto en mi camino.

Tania Sarita. . . .

Gracias SEÑOR...

*Por permitirme hacer realidad este anhelo,
Por ser fuente inagotable de Amor, Sabiduría y Paz
...por guiar todos mis pasos*

Alcanzar una meta, hacer realidad un sueño es una sensación indescriptible, me siento feliz y satisfecha porque hoy, luego de varios años de estudio y trabajo, estoy disfrutando de los resultados. Quiero agradecer a todas aquellas personas que con su granito de arena, de una u otra manera, me ayudaron a llegar hasta aquí, y muy especialmente a...

Mis Padres que siempre me han apoyado... Gracias por sembrar sus principios en mí, por todo su amor y dedicación, son una gran Bendición para nosotras.

*A mi hermanita **Melany**, mi gran amiga, tu eres mi más preciado regalo de DIOS, pues a través de ti me ha bendecido, con tus virtudes, un corazón enorme y la energía necesaria para contagiar al mundo de tu alegría, Gracias por estar siempre a mi lado. I love you so much, Sweetie Honey.*

*A mi tía **Magda**, por su amor, apoyo y amistad incondicional, Gracias... significas mucho para mí.*

*A mis tíos **Marbellys, María y Juan**, por sus oraciones, amor y confianza en mí, los quiero mucho.*

*A **Tania Sarita**, por su inigualable forma de ser, por quererme y cuidarme. Por sonreír cuando todo estaba gris... Gracias por luchar a mi lado, sin ti este triunfo no hubiera sido posible.*

*A **Jose Antonio**, por su amistad y apoyo. Gracias... ahora faltas tú, mounstrito*

***Aureola**, eres una de las personas más especiales que Dios a puesto en mi camino, Gracias por tus consejos... Te Quiero Brujita*

Made

Queremos agradecer nuevamente a DIOS por los AMIGOS, incondicionales con los que no ha premiado, pues nos han nutrido y llenado de satisfacciones, nos han apoyado en todo momento, ustedes son parte de este éxito que hoy se hace realidad...

***Florimar**, por todo el apoyo, la compañía brindada y cada palabra de aliento, eres un ser digno de admirar, la palabra amistad no tiene dimensiones que puedan medir todo lo que eres capaz de hacer y dar por un amigo, que el SEÑOR te Bendiga...*

***Adita**, por tu amistad incondicional y tu muy especial forma de ser. **María**, lo bueno viene en frasco pequeño... Gracias por su maravillosa y desinteresada amistad.*

***Elieser**, negro, gracias por tu amistad, eres un ser excepcional, admiro las cualidades que posees... LO QUE HAY QUE HACER, SE HACE...*

***Indira** gracias por esa amistad admiro tu gracia y espontaneidad, Gracias por hacernos reir.*

***Blanca, Maryori, Pifalo, Kariana, Betty, Beatriz**, ustedes para mi son muy especiales ya que su amistad es un ejemplo de unión.*

***José Francisco**, por tu apoyo, amistad., cariño, te admiramos por tu responsabilidad, integridad y sinceridad en cada cosa que haces... Gracias, de ti hemos aprendido cosas invalorable. Siempre te recordaremos...ingenierito*

*Gracias a los **Profesores: Leandro Lezama, Luis García, Ronald Torres, José Moreno, Luis León, Dan El Montoya, Francisco García y Amelia Esteves**, por todo el tiempo que desinteresadamente nos dedicaron, preocuparse por nosotras y brindarnos su apoyo cuando más lo necesitábamos, ustedes son dignos representantes de la **Casa que Vence las Sombras**.*

*A nuestros tutores **Prof. Carmen Albano, José Papa y Wadu Baré**, por guiarnos en este trabajo.*

*Al **Sr. Octavio** y a todo el personal de **SERVITERM**, por estar pendientes y siempre dispuestos a colaborar con nuestro equipo, Gracias por hacernos reir...en aquellos momentos.*

*A **Nazareth**, conocerte fue un gran regalo, personas tan tiernas y espirituales como tu nos recuerdan que siempre podemos hacer el bien sin mirar a quien.*

***Antonio**, por estar dispuesto a ayudarnos en todo momento.*

*A mis muy queridas **Sra. Maura y Liliana**, no imagino mi pasantía sin ustedes.*

*A nuestros compañeros de siempre **Tabata, Mercedes, Oswaldo El Gordo** “cariño eres lo máximo”, **Jainer, Miguel Angel, Nancy** “Bombon”, **Victor, Christian, Maria Elena, Nadeska, Reinerio, Omar, Yumaiti, Celeste, Roberto, Angela, María Isabel, Hector, Juan Marcos, Iván, Oscar, Melania, Iraida** y la **Sra. Librada**. Al combo del LOU, **Sr Armando y Hector**, un millón.*

SUMARIO

En los últimos años se ha incrementado el uso de los plásticos en el diseño y elaboración de piezas y partes de los equipos (industriales, domésticos, etc), debido a la rapidez de producción y a los bajos costos asociados a su manufactura.

Uno de los procesos tecnológicos más utilizados en el ámbito industrial es el modo de calentamiento y posterior enfriamiento del polímero. En la etapa de calentamiento el material es confinado y moldeado bajo presión, mientras que en la etapa de enfriamiento, ocurre el proceso de cristalización, el cual afecta las propiedades finales del material. Con el fin de conocer la historia térmica del material polimérico que depende de las dos (2) etapas antes mencionadas, se han realizado diversos trabajos de investigación que han permitido el modelaje de estos procesos. Galarraga y Zannin (2000) desarrollaron un modelo simple de transferencia de calor por conducción en la dirección axial. Es por ésta razón que el presente estudio se basa en el modelaje y simulación de una celda empleando las dimensiones del equipo desarrollado por Galarraga y Zannin (2000), de tal modo que permita mejorar la obtención de los perfiles de temperatura, lo cual se hizo mediante la incorporación del efecto de transferencia de calor por conducción en el eje radial y la generación de calor por cristalización empleando métodos no estacionarios.

Para lograr los objetivos planteados en ésta investigación, se procedió a resolver analítica y numéricamente la solución de la ecuación matemática asociada a los modelos planteados, con la finalidad de simular y analizar el desempeño térmico obtenido e igualmente se determinó la sensibilidad del simulador mediante la variación de la difusividad térmica, propiedad de interés en este trabajo. Posteriormente se realizaron pruebas experimentales que permitieran la validación de las simulaciones.

Las simulaciones realizadas proporcionan los perfiles de temperatura correspondientes a los modelos anteriormente planteados. De éstas corridas se obtuvo como resultado que el rango de aplicación de la simulación se encuentra entre $1 \cdot 10^{-1}$ y $1 \cdot 10^{-5}$ cm²/seg. Adicionalmente se puede trabajar la simulación analítica y numéricamente para la transferencia de calor bidimensional ya que la desviación obtenida fue menor del 1%.

En el rango donde el material se encuentra sólido, el término de generación de calor por cristalización es despreciable, mientras que en el rango de cristalización existe una generación de calor debido al efecto del término fuente. Las simulaciones teóricas fueron realizadas para el polipropileno y para el polietileno, reportando resultados similares uno del otro. El software utilizado para la programación fue **MATLAB versión 5.3**. Finalmente se realizaron pruebas experimentales en Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, sin embargo por fallas asociadas al equipo no se pudieron validar las simulaciones.

Cadenas M. , Pérez T.

MODELAJE Y SIMULACIÓN DE UNA CELDA PARA LA DETERMINACIÓN DE DIFUSIVIDADES TÉRMICAS EN POLÍMEROS EMPLEANDO MÉTODOS NO ESTACIONARIOS. PARTE II.

Tutores Académicos: Prof. Wadou Baré y José Papa. Tesis. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Caracas. Año 2002.

Palabras Claves: Cinética de Cristalización, Estado No Estacionario, Difusividad Térmica, Transferencia de Calor.

Resumen: El presente estudio se basa en el Modelaje y Simulación de una celda con las dimensiones desarrolladas por Galarraga y Zannin (2000), para la determinación de difusividades térmicas en polímeros empleando métodos no estacionarios. A tales fines se desarrolló una metodología de cálculo y se utilizó un software de programación que permitieron determinar los perfiles de temperatura, mediante la incorporación de transferencia de calor por conducción en el eje radial y la generación de calor por cristalización, con la finalidad de mejorar el modelo propuesto por Galarraga y Zannin (2000).

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	Pág.
Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas	vii
Lista de Símbolos	ix
Introducción	1
 1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	
1.1 Antecedentes	3
1.2 Planteamiento del Problema	10
1.3 Objetivos	12
1.3.1 Objetivo General	12
1.3.2 Objetivos Específicos	12
 2. MARCO TEÓRICO	
2.1 Transferencia de Calor	14
2.1.1 Conducción Multidireccional en Estado Estacionario	15
2.1.2 Conducción Multidireccional en Estado No Estacionario	16
2.1.3 Difusividad Térmica	17
2.2 Polímeros	18
2.2.1 Plásticos Comerciales	19
2.2.2 Polietileno	19
2.2.3 Polipropileno	20
2.3 Cristalinidad	21
2.3.1 Cristalización de los Polímeros	22
2.3.2 Tipos de Cristales Formados	23
2.3.3 Cristalización y Transferencia de Calor	25
2.3.4 Cinética de Cristalización para Procesos no Isotérmicos	27

2.3.4.1 Ecuación de Avrami	27
2.3.4.2 Modelo de Malkin y Col	29
2.3.4.3 Modelo de Kamal y Chu	30
2.3.4.4 Modelo de Nakamura	30
2.3.4.5 Modelo de Dietz	31
3. FUNDAMENTOS METODOLÓGICOS	
3.1 Metodología	33
3.1.1 Etapa I: Determinación de la Solución Analítica del Modelo Matemático Bidimensional	34
3.1.2 Etapa II: Simulación del Modelo de Transferencia de Calor Bidimensional	37
3.1.3 Etapa III: Simulación del Modelo de Transferencia de Calor Bidimensional considerando los efectos de la Cinética de Cristalización	38
3.2 Equipo	40
3.3 Procedimiento para la Simulación	41
4. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO DE TRANSFERENCIA DE CALOR BIDIMENSIONAL	
4.1 Desarrollo de la Solución Analítica del Modelo de Transferencia de Calor Bidimensional	42
4.1.1 Determinación del Coeficiente $A_{m,n}$	53
4.2 Desarrollo de la Solución Numérica del Modelo de Transferencia de Calor Bidimensional formulada en Diferencias Finitas	58
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1 Modelaje y Simulación	64
5.2 Variación de la Difusividad Térmica	66
5.3 Variación de los Ejes Axiales y Radiales en el Modelo Bidimensional	70
5.4 Efectos de la Generación de Calor por Cristalización	72

5.5 Validación Experimental de los Perfiles de Temperatura	80
6. CONCLUSIONES	81
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
APÉNDICES	
Apéndice A: Parámetros Cinéticos para la Cristalización	A-1
Apéndice B: Programas en <i>MATLAB versión 5.3</i>	B-1

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Pág.
1	Disco de Lees	4
2	Celda de Conductividad	8
3	Curva de Velocidad de Crecimiento Lineal vs Temperatura	23
4	Lamellas	24
5	Esferulitas	25
6	Esquema de resolución para el problema de Transferencia de Calor Bidimensional	35
7	Diagrama del equipo automatizado	40
8	Transferencia de Calor Bidimensional	44
9	Desempeño térmico bidimensional para un salto de 20°C entre 150-130°C para una difusividad térmica de 0.1 cm ² /seg	67
10	Desempeño térmico bidimensional para un salto de 20°C entre 150-130°C para una difusividad térmica de 0.01 cm ² /seg	68
11	Desempeño térmico bidimensional para un salto de 20°C entre 150-130°C para una difusividad térmica de 0.001 cm ² /seg	68
12	Desempeño térmico bidimensional para un salto de 20°C entre 150-130°C para una difusividad térmica de 0.0001 cm ² /seg	69
13	Desempeño térmico bidimensional para un salto de 20°C entre 150-130°C para una difusividad térmica de 0.00001 cm ² /seg	69
14	Perfiles de temperatura para un salto de 10°C para el PEAD, variación de las alturas para r = 0cm	71
15	Perfiles de temperatura para un salto de 10°C para el PEAD, variación de radios para una altura de termocupla x = 1cm	71
16	Efecto de la constante de transformación en el diferencial de cristalinidad relativa para el modelo de Kamal y Chu. PEAD Temperatura 125°C	74

17	Efecto de la constante de transformación en el diferencial de cristalinidad relativa para el modelo de Kamal y Chu. PEAD Temperatura 130°C	74
18	Efectos de la generación de calor para el PEAD entre 140-130, para el centro del cilindro	75
19	Efectos de la generación de calor para el PEAD entre 130-120, para el centro del cilindro	76
20	Efectos de la generación de calor para el PEAD entre 130-120, para el radio intermedio del cilindro	77
21	Efectos de la generación de calor para el PEAD entre 130-120, para un radio de 2.25cm	77
22	Efectos de la generación de calor para el PP entre 160-150, para el centro del cilindro	78
23	Efectos de la generación de calor para el PEAD entre 130-120, para un radio intermedio del cilindro	78
24	Efectos de la generación de calor para el PEAD entre 150-140, para el centro del cilindro	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Pág.
1	Propiedades Termofísicas de los Polímeros a utilizar	19
2	Comparación de Resultados de la Simulación Analítica y Numérica de la Solución Propuesta	66
3	Parámetros Cinéticos Empleados para la Simulación del Modelo Bidimensional de Transferencia de Calor	73

LISTA DE SÍMBOLOS

- A: Área de Transferencia Perpendicular a la Dirección de Flujo, [m²]
- Cp: Calor Específico, [J/Kg K]
- ΔH_c : Calor de Cristalización, [J/Kg]
- q: Flujo de Calor Transferido por Unidad de Tiempo, [J/hr]
- Q: Calor Transferido por Conducción, [W]
- k**: Conductividad Térmica del Material, [J/s m K]
- K(T): Constante de Velocidad de Transformación, [s⁻ⁿ]
- r: Coordenada Radial, [cm]
- x: Coordenada axial, [cm]
- ρ : Densidad, [Kg/m³]
- ρ_c : Densidad del Polímero 100% cristalino, [Kg/m³]
- α : Difusividad Térmica, [cm²/s]
- n: Exponente de Avrami, [adimensional]
- $\frac{\partial T}{\partial x}$: Gradiente de Temperatura en la Dirección del Flujo, [K/m]
- X: Grado de Cristalinidad, [adimensional]
- X_∞ : Grado de Cristalinidad en el Equilibrio, [adimensional]

- T: Temperatura, [°C]
- T_0 : Temperatura de Fusión, [°C]
- T_1 : Temperatura del Salto Térmico, [°C]
- t: Tiempo, [seg]

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los plásticos tienen un rol muy importante dentro de las actividades industriales desarrolladas por el hombre, debido en gran medida a las características y propiedades de estos materiales que sumado a la variedad de familias existentes y a los bajos costos de producción asociados a su manufactura, les permiten ubicarse como los más utilizados en la elaboración de diversos artículos de consumo masivo y especializado.

Es por ello que resulta de particular interés la determinación y análisis de las propiedades asociadas a los procesos de transformación a los que se someten los plásticos. En este sentido, se han realizado estudios acerca de la historia térmica y del modo de enfriamiento de estos materiales, en los cuales se ha demostrado que las características del producto final dependen de ambos parámetros.

La difusividad térmica en polímeros es una propiedad físico-química que caracteriza los procesos de transferencia de calor en estado no estacionario. El modelaje del transporte de energía térmica en este tipo de procesos es complicado, si se desea incorporar simultáneamente el efecto de transferencia de calor por conducción y la generación de calor por cristalización. Debido a esto, los ingenieros Galarraga y Zannin (2000) enfocaron sus estudios exclusivamente a la transferencia de calor por conducción en el eje axial, para ello desarrollaron una celda de conductividad que permite determinar difusividades térmicas.

Sin embargo, es necesario considerar la transferencia de calor en el eje radial, dada la geometría cilíndrica de la celda, así como también se debe incluir el término asociado a la generación de energía por cristalización, con la finalidad de

mejorar la precisión del equipo y extender su uso para determinar cinéticas de cristalización.

Una vez planteadas las ecuaciones matemáticas que representan los efectos mencionados anteriormente, se desarrolló una metodología de cálculo que considera en primer lugar, la determinación de la solución analítica del modelo bidimensional. En segundo lugar, el desarrollo de un programa que permite simular el modelo matemático bidimensional y por último, se realizó la simulación considerando los efectos de la cinética de cristalización. Para ello, la simulación se realizó bajo el ambiente de programación ***MATLAB versión 5.3***, permitiendo trabajar a diferentes valores de difusividades térmicas para el polietileno y en un amplio rango de temperatura.

Finalmente, se analizaron y discutieron los resultados basándose en el comportamiento del modelo de transferencia de calor bidimensional y de los efectos de la generación de calor por cristalización en la determinación de difusividades térmicas.

1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Con el propósito de fijar las bases del presente Trabajo Especial de Grado, en ésta sección se resumen los aspectos más importantes en cuanto a publicaciones previas relacionadas con el tema en desarrollo. De igual manera, se especifica el problema a resolver y se puntualizan los objetivos que permitirán establecer los alcances de esta investigación.

1.1 ANTECEDENTES

La relación básica para la transferencia de calor por conducción fue propuesta en 1822 por el científico francés Joseph Fourier, estableciendo que la velocidad del flujo de calor por conducción en un material, es igual al producto de las tres cantidades siguientes:

- a. La conductividad térmica del material, k .
- b. El área de la sección transversal a través de la cual fluye el calor por conducción, A , área que debe ser medida perpendicularmente a la dirección del flujo de calor.
- c. El gradiente de temperatura en la sección, dT/dx , es decir, la rapidez de variación de la temperatura T respecto a la distancia x en la dirección del flujo de calor.

Para escribir la ecuación de conducción de calor en forma matemática, se debe adoptar una convención de signos para satisfacer el *Segundo Principio de la Termodinámica*; esto es que el calor debe fluir desde los puntos de más alta temperatura a los puntos de más baja temperatura. En consecuencia, la ecuación

que define la conductividad térmica en una dimensión en estado estacionario se escribe:

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

q Flujo de calor, $[\text{W}/\text{m}^2]$

$\frac{\partial T}{\partial x}$ Gradiente de temperatura en la dirección del flujo, $[\text{K}/\text{m}]$

k Conductividad térmica del material, $[\text{W}/\text{m K}]$

De esta manera lo que se pretende obtener es el valor de la conductividad térmica de un material k , midiendo el flujo de calor por unidad de área causado por un gradiente de temperatura. El Disco de Lees que se presenta en la Figura 1 es un método tradicional que permite determinar la conductividad térmica de los materiales (Hickson, 2000).

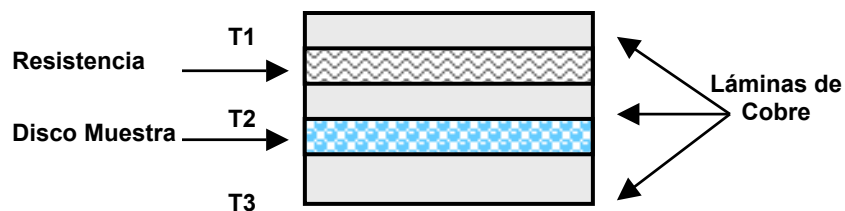


Figura 1: Disco de Lees

El funcionamiento del aparato es sencillo, se deben calibrar las puntas de prueba de la temperatura, después de esto, se instala el aparato y luego de calentar se deja que llegue al equilibrio, en ese momento se toman las temperaturas T_2 y T_3 . Otro método podría ser la Barra de Searles, este último se

utiliza generalmente para materiales que son muy buenos conductores, mientras que el Disco de Lees satisface más a los malos conductores (Hickson, 2000).

En estado estacionario, el flujo de calor transmitido al ambiente a través del Disco Muestra, es igual al calor emitido por unidad de tiempo por la superficie del disco metálico inferior. Si k es la conductividad térmica del material, T_2 y T_3 las temperaturas en sus dos (2) caras en estado estacionario, la cantidad de calor que lo atraviesa vendrá dada por la Ley de Fourier:

$$\frac{dQ}{dt} = k \cdot A \cdot \frac{(T_2 - T_3)}{l} \quad \text{Ec. 2}$$

Por otro lado, la cantidad de calor producida por unidad de tiempo entre las dos (2) láminas superiores hacia el disco inferior a través del *disco muestra*, se puede calcular conociendo la velocidad de enfriamiento del disco (con la superficie superior aislada). Una vez determinada la variación de la temperatura respecto al tiempo, se mide la masa del disco y se encuentra la capacidad calorífica específica. La cantidad de calor por unidad de tiempo a la temperatura estacionaria vendrá dada por:

$$\frac{dQ}{dt} = m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

m Masa del disco muestra, [Kg]

C_p Capacidad Térmica Específica, [J / Kg K]

Igualando las dos últimas ecuaciones se puede determinar el valor de k . Una ventaja que posee el disco es que la pérdida de calor desde los bordes es despreciable, de modo que incluso en ausencia de recubrimiento aislante, el

gradiente de temperatura a través del mismo es casi unidireccional. Sin embargo, las dificultades existentes en el Disco de Lees son el cálculo del flujo térmico y la hipótesis de que las temperaturas T_2 y T_3 registradas son las de las caras del disco.

La difusividad y la conductividad térmica son dos (2) propiedades que están íntimamente relacionadas. La conductividad se basa en el estudio del calentamiento o enfriamiento en distintos puntos de un sólido, mientras que la difusividad térmica es una propiedad de los materiales que caracterizan los procesos de transferencia de calor en estado no estacionario.

Actualmente existen diversos métodos para determinar difusividades térmicas en estado transitorio. Uno de los métodos utilizados para la medición de difusividades térmicas (α) ha sido realizado aplicando la teoría desarrollada por los Ingenieros Iida y Shigeta (1981), con la finalidad de evaluar la transferencia de calor en forros para frenos.

Esta teoría se fundamenta en el Método de la Transformada de Laplace para solucionar la ecuación de conducción de calor y presenta la ventaja de satisfacer variadas condiciones de frontera. Hay una relación importante entre las integrales de Laplace y el tiempo de duración de la prueba, debido a que la parte significativa de la respuesta está en su comportamiento transitorio. Existe un valor de $t_{m\acute{a}x}$, tal que en el intervalo de tiempo 0 y $t_{m\acute{a}x}$, la respuesta tiene importancia transitoria y para valores mayores a $t_{m\acute{a}x}$, la respuesta se considera estable y pierde su valor experimental. Una vez que se conoce el valor de $t_{m\acute{a}x}$ se puede conocer el parámetro de Laplace s y por consiguiente, empleando la herramienta de cálculo *Matlab* se procede a evaluar las integrales de Laplace y a solucionar la ecuación que modela el proceso, obteniendo valores de difusividades térmicas acordes con los establecidos para forros de frenos (Beltrán, R. y col. 2000).

Kobayashi y colaboradores (2000), desarrollaron un equipo para medir la difusividad térmica de un polímero no lineal óptico (NLO) de película delgada, metacrilato de polimetilo, empleando el Método Fotoacústico que ha sido aplicado a materiales orgánicos e inorgánicos. Consiste en colocar una película de la muestra en la celda fotoacústica, la cual es periódicamente calentada por una fuente de luz modulada. En dicho proceso ocurre una variación de la temperatura causada por el flujo de calor de la muestra al gas vecino, proporcionando una intensidad eléctrica generada por la variación de presión del gas que produce un sonido, el cual indica la señal fotoacústica.

Se supone que el material de apoyo (substrato de vidrio) y el gas no son absorbidos. El análisis anterior mantiene una relación entre la luz modulada y la señal fotoacústica, la cual es moderada a varias frecuencias de luz modulada. Los datos experimentales se ajustaron usando el método no lineal de mínimos cuadrados para estimar tres parámetros desconocidos: frecuencia de luz modulada (f), señal fotoacústica ($\Delta\Phi$) y la difusividad térmica (α). Se obtuvieron diferentes valores de difusividad térmica para varios espesores de la película polimérica. Se observó que ésta propiedad es independiente de dicho espesor, los valores de difusividad térmica obtenidos para adaptar los resultados es de $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ y el obtenido experimentalmente es de $5,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, es decir, se encuentra dentro de $\pm 7\%$.

Otro método que permite medir la difusividad térmica y la conductividad térmica es el desarrollado por Galarraga y Zannin (2000). El prototipo desarrollado consta de una celda de conductividad equipada con termopares, cuyos extremos sensibles se localizan a distancias regulares a lo largo del eje de simetría. Como se muestra en la Figura 2, la celda consta de dos (2) cilindros concéntricos aislados entre sí con material refractario y dos (2) tapas: una superior

que cubre el cilindro exterior y penetra en el cilindro interior hasta un tercio de la altura total y otra inferior que soporta los cilindros. Ambas tapas poseen termopares en la superficie de contacto con el polímero.

Para la determinación de las difusividades térmicas, el material se coloca en el interior de la celda con todas las termocuplas debidamente localizadas y se calienta hasta una temperatura levemente superior a la de fusión, ejerciendo al mismo tiempo presión para que el gas atrapado se libere y sea expulsado a través de la tapa superior de la celda.

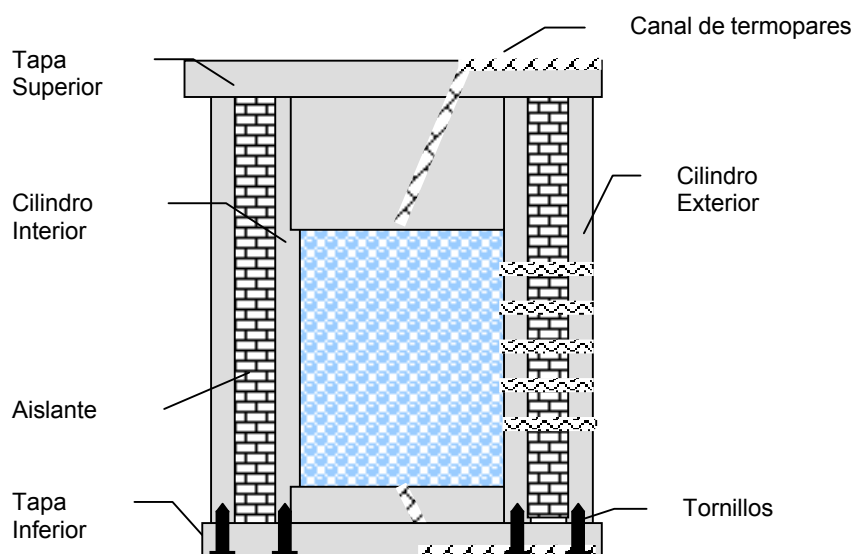


Figura 2: Celda de Conductividad

Para validar los resultados se empleó una perturbación tipo escalón, registrando la historia térmica del material en función del tiempo y de la posición. Los resultados se interpretaron a través de un modelo simple de transferencia de calor por conducción, logrando obtenerse precisiones en el orden del 5%, las cuales son adecuadas, comparadas con datos reportados en la literatura.

Un análisis detallado de los resultados en relación con el equipo, revela que la precisión se puede mejorar utilizando un modelo bidimensional. Otro aspecto interesante, mencionado por los autores sin intentar utilizarlo, es que el equipo detecta con notable claridad los efectos térmicos del cambio de estado, si éste tiene lugar dentro del rango térmico de la perturbación.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Infinidad de objetos de uso diario son fabricados a partir de material plástico, el cual desempeña un papel importante en la economía mundial, debido a las ventajas de sus propiedades y a la amplia gama de usos en las actividades industriales y domésticas.

La transformación de los plásticos en diversos productos depende fundamentalmente del moldeo y del modo de enfriamiento al cual es sometido el material. En la etapa de moldeo es calentado y consolidado bajo presión, mientras que en la etapa de solidificación y enfriamiento ocurre el proceso de cristalización del material; ambas etapas determinan la historia térmica. Ésta historia dependerá de una serie de variables controladas y de las propiedades fisicoquímicas del material, entre las cuales es importante la difusividad térmica, ya que determina los perfiles de temperatura y en consecuencia, la cristalinidad.

La difusividad y conductividad térmicas son propiedades que están íntimamente relacionadas. Para su determinación existen básicamente dos métodos: estacionarios y no estacionarios. Los métodos estacionarios son los de mejor desempeño para la determinación de conductividades térmicas, mientras que los métodos no estacionarios son más apropiados para la determinación de difusividades térmicas.

Para obtener la difusividad térmica en estado no estacionario se han realizado diversos estudios, entre los cuales se encuentran los de Kobayashi y col. (2000); Beltrán y col. (2000), entre otros. Galarraga y Zannin (2000), empleando el método de perturbación con un modelo simple, desarrollaron una celda para determinar valores de difusividades térmicas para polímeros, sin embargo y a pesar de obtener muy buenos resultados, no consideraron el término de transmisión de calor en el eje radial ni la generación de calor por cristalización. En

consecuencia, este trabajo pretende mejorar el modelo introduciendo dichos términos, interpretar los efectos de transferencia de calor sobre el grado de cristalinidad obtenido durante la etapa de solidificación del material, todo ello utilizando las ecuaciones matemáticas que gobiernan dicho modelo, con las condiciones iniciales y de frontera apropiadas para el equipo.

De este modo, se desarrolla una metodología de cálculo que permite determinar los parámetros que hacen posible establecer una relación entre el grado de cristalización y la historia térmica del material, mediante el análisis de polímeros fundidos.

1.3 OBJETIVOS

A continuación se presentan los objetivos general y específicos planteados en este Trabajo Especial de Grado:

1.3.1 Objetivo General

Modelar y simular el proceso de transferencia de calor bidimensional y los efectos de la generación de calor por cristalización, en la determinación de difusividades térmicas en polímeros empleando métodos no estacionarios, considerando para ello un cilindro con las dimensiones correspondientes a la celda de conductividad desarrollada por Galarraga y Zannin (2000).

1.3.2 Objetivos Específicos

- a. Ampliar el modelo matemático que permite determinar difusividades térmicas, propuesto por Galarraga y Zannin (2000), introduciendo para tal efecto el término de transferencia de calor en el eje radial.
- b. Simular el modelo matemático que considera la transferencia de calor en el eje radial y establecer el comportamiento para distintos valores de difusividad térmica.
- c. Seleccionar el modelo matemático de cinética de cristalización, para procesos no isotérmicos que mejor describa los efectos asociados con el cambio de fase experimentado por el material polimérico.
- d. Introducir en el modelo matemático, el término de generación de calor por cristalización que permita realizar el posterior estudio de la cinética de cristalización.

- e. Desarrollar el modelo matemático y la metodología de cálculo apropiada para determinar difusividades térmicas, considerando la transferencia de calor bidimensional y la generación de calor por cristalización que permitan discriminarlas con los valores establecidos en la literatura para dicha propiedad.

- f. Simular el modelo matemático de transferencia de calor bidimensional que considera la generación de calor por cristalización y analizar los resultados obtenidos para los valores de difusividad térmica, comparándolos con los reportados en la literatura.

2. MARCO TEÓRICO

A continuación se hace referencia a los conceptos básicos de transferencia de calor y polímeros necesarios para comprender y desarrollar satisfactoriamente el trabajo de investigación planteado, entre los que se profundizará en aspectos como: la transferencia de calor por conducción multidireccional en estado no estacionario, difusividad térmica, cristalinidad y el proceso cristalización en polímeros.

2.1 TRANSFERENCIA DE CALOR

El mecanismo de conducción es considerado como la transferencia de energía de las partículas más energéticas a las menos energéticas, debido a las interacciones generadas entre las mismas, lo cual es asociado a los procesos de actividad atómica y molecular. De manera más sencilla, el calor por conducción es energía en tránsito debido a un gradiente de temperatura en un medio estacionario que puede ser un sólido o un fluido.

La importancia de las propiedades asociadas a los fenómenos de la conducción hace posible la cuantificación de éste mecanismo, a través de ecuaciones o modelos apropiados para realizar el cálculo de la cantidad de energía involucrada en el proceso, así como la descripción analítica del mismo.

El fenómeno de transferencia de calor asociado a la conducción fue estudiado por el físico-matemático Joseph Fourier, quien realizó contribuciones de gran importancia en esta materia (Incropera, F. 1998). La ecuación que describe la conducción, denominada Ley de Fourier es la siguiente:

$$Q = -kA \frac{\partial T}{\partial X}$$

Donde:

Q Velocidad de Transferencia de Calor por conducción, [W]

La Ley de Fourier introduce la constante de proporcionalidad k , que establece la relación entre la energía transferida por conducción y el flujo de calor por unidad de área normal al gradiente de temperatura.

2.1.1 Conducción Multidireccional en Estado Estacionario

En la transferencia de calor para sistemas en régimen estacionario, los gradientes de temperatura y el área pueden expresarse en función de una única coordenada espacial. Se pretende ahora analizar el flujo de calor multidireccional. En este caso la distribución de la temperatura debe satisfacer la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 T = 0 \quad \text{Ec. 4}$$

Este sistema es aplicable a cualquier sistema ortogonal de coordenadas. Si el operador Laplaciano, ∇^2 , se escribe en la forma apropiada, se logra hacer la transformación al sistema de coordenadas deseado (Welty, J. 1993). En coordenadas cilíndricas es:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right] \quad \text{Ec.5}$$

Donde:

T Temperatura, [K]
 r Coordenada radial, [cm]
 θ Coordenada angular, [radianes]
 x Coordenada axial, [cm]

t Tiempo, [s]

α Difusividad Térmica, [m²/s]

La solución de ésta ecuación puede obtenerse mediante técnicas analíticas, numéricas o gráficas. La situación física existente determinará las condiciones iniciales, de frontera o ambas, que deberán satisfacer la solución final.

El objetivo de los análisis de transferencia de calor suele determinar el flujo de calor o bien la temperatura resultante de un flujo de calor. La solución de las Ecuaciones 4 y 5 proporciona la temperatura en un cuerpo multidireccional, como función del sistema en las coordenadas deseadas. De este modo, si se conoce la distribución de temperaturas en el material, puede fácilmente determinarse la dirección del flujo de calor.

2.1.2 Conducción en Estado No Estacionario

Los procesos transitorios de conducción consisten en que las condiciones de temperatura a la cual está sometido un material dependen, tanto del tiempo como de la posición. Dado que la transferencia de energía está relacionada con el gradiente de temperatura, estos procesos incluyen un flujo de energía en estado no permanente.

En el proceso transitorio de calentamiento o enfriamiento que tiene lugar en el tiempo intermedio antes de alcanzarse el equilibrio, debe modificarse el análisis para tener en cuenta la variación con el tiempo de la energía interna del cuerpo y las condiciones de contorno, las cuales deben ajustarse para que encajen con la situación física que se pone de manifiesto en el problema de transferencia de calor no estacionario. Si se encuentra la solución a la ecuación diferencial que satisfaga

las condiciones iniciales y de frontera, se establecerá la variación de la distribución de temperaturas con respecto al tiempo y podrá evaluarse el flujo de energía en un tiempo específico (Welty, J. 1993).

En la mayoría de los procesos de transferencia de calor donde los materiales son sometidos a calentamiento, enfriamiento o ambas, es importante conocer las propiedades fisicoquímicas que están presentes en cada uno de éstos materiales y de ésta manera, realizar el análisis térmico correspondiente. La difusividad térmica es una propiedad de los materiales que caracteriza los procesos de transferencia de calor de estado transitorio.

2.1.3 Difusividad Térmica

Durante la conducción del calor en estado estacionario, una de las propiedades de la sustancia que determina la distribución de temperatura es su conductividad térmica. Cuando la temperatura cambia con el tiempo, la capacidad de almacenamiento térmico (el producto de la densidad por el calor específico) de una sustancia, además de su conductividad térmica, influyen la variación de temperaturas. En este caso, se define la difusividad térmica que es una propiedad muy importante debido a que mide la capacidad de un material para conducir energía térmica, en relación con su capacidad para almacenar energía térmica (Incropera, F. 1999).

Esta propiedad tiene unidades de m^2/s y viene expresada por la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{k}{\rho * C_p} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

ρ Densidad del material, $[\text{Kg} / \text{m}^3]$

C_p Calor específico del material, $[W \cdot s / Kg \cdot K]$

Materiales a los cuales les corresponda un alto valor numérico de difusividad térmica, responderán rápidamente a cambios impuestos sobre el sistema, es decir, conducirán energía de forma rápida, así como también tardarán menos en alcanzar una nueva condición de equilibrio.

2.2 POLÍMEROS

Los polímeros son grandes moléculas constituidas por pequeñas unidades químicas simples, conocidas como monómeros, las cuales pueden presentar una repetición lineal, ser cadenas ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La mayoría de las sustancias orgánicas encontradas en la materia viviente como proteínas, cauchos y resinas son polímeros. De igual manera, muchos materiales sintéticos como plásticos, fibras y vidrios, entre otros, son compuestos poliméricos con características y aplicaciones variadas.

Estos materiales gozan de propiedades y cualidades muy diversas, entre ellas: la resistencia a impactos, esfuerzos, corrosión y agentes químicos, bajas densidades, impermeabilidad al oxígeno y a la humedad; además, proporcionan productos reciclables, con buena apariencia y económicos, lo que les confiere gran importancia en los procesos de manufactura de diversos productos industriales y domésticos.

Los polímeros pueden clasificarse en varios grupos según su estructura, constitución de la unidad monomérica, tacticidad, propiedades físicas, mecanismos de síntesis y grado de cristalización, detallándose ésta última en la sección de cristalinidad, correspondiente a este Trabajo Especial de Grado.

Un aspecto de interés en el análisis y estudio de los polímeros es el referido a las características térmicas, debido a la estrecha relación entre éstas y las propiedades físicas, estructura y composición de dichos materiales. Entre las propiedades térmicas más empleadas en el estudio de los polímeros se destacan: la conductividad y difusividad térmica, calor específico, punto de fusión y la temperatura de cristalización.

2.2.1 Plásticos Comerciales

Los plásticos son materiales poliméricos que pueden deformarse hasta conseguir la forma deseada por medio de extrusión, moldeo o hilado. Se caracterizan por una alta relación resistencia-densidad, excelentes propiedades para el aislamiento térmico y eléctrico y buena resistencia a los ácidos, álcalis y disolventes.

Entre los plásticos más empleados comercialmente, se pueden mencionar el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), politetrafluoroetileno (teflón o PTFE), polimetacrilato de metilo (plexiglás o PMMA) y las poliamidas (PA). En particular, se detallarán las características y usos más comunes de la familia del polietileno y polipropileno, debido a que son los materiales a emplear en los ensayos experimentales correspondientes a ésta investigación.

2.2.2 Polietileno (PE)

Es obtenido por reacción vía radical libre del etileno y es el polímero de mayor importancia comercial, lo cual se atribuye a sus aceptables propiedades mecánicas, facilidad de procesamiento a través de diversas técnicas, bajo costo, materia prima económica y alto nivel de producción. En la actualidad existen

varias clases de polietilenos, los más conocidos son el de alta densidad, el de baja densidad y el lineal de baja densidad (Ureta, 1989).

El Polietileno de Alta Densidad es un polietileno lineal típico, altamente cristalino (más del 90%) y contiene menos de una cadena lateral por cada 200 átomos de carbono de la cadena principal, debido a esto las ramificaciones pueden acomodarse bien en la red cristalina. Su punto de fusión está alrededor de los 135°C y su densidad entre 0.95 y 0.97gr/cm³. Los polietilenos lineales son más rígidos que el material ramificado, tienen mayor dureza y resistencia a la tracción.

2.2.3 Polipropileno (PP)

Puede fabricarse en forma isotáctica, sindiotáctica o atáctica. La cristalinidad de polipropileno isotáctico le hace ser la única forma con propiedades de interés comercial. El polipropileno isotáctico es un polímero esencialmente lineal, altamente cristalino con un punto de fusión de 165°C. Es el más ligero de los plásticos comerciales, con una densidad de 0.905gr/cm³. Su alta cristalinidad le proporciona una elevada resistencia a la tracción, rigidez y dureza (Billmeyer, F. 1978). Las propiedades termofísicas de los polímeros a emplear en este trabajo de investigación se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades Termofísicas de los Polímeros a utilizar

Propiedades Termofísicas	Polietileno	Polipropileno
Cristalinidad* [%] Teórica	90	-
Densidad* [g / cm ³]	0.95 - 0.97	0.905
Temperatura de fusión* [°C]	135	165
Calor de fusión** [Cal / mol]	960	2600
Calor de fusión por gramo cristalino** [Cal / g]	68.5	62.0

Fuente: *Billmeyer, J.(1978); **Mandelker, Leo (1964)

2.3 CRISTALINIDAD

La cristalinidad es una propiedad estructural de los polímeros que depende de la configuración molecular del mismo y está asociada al ordenamiento de las cadenas. Existen polímeros cuyas cadenas no están ordenadas en ningún tipo de arreglo, conocidos como amorfos; por lo general son materiales transparentes, rígidos y frágiles a temperatura ambiente, como el poliestireno (PS). Otros, poseen regiones cristalinas ordenadas que son responsables de algunas de sus propiedades mecánicas. Hay polímeros que sólo cristalizan parcialmente y por ésta razón comúnmente se denominan semicristalinos, por lo general son materiales opacos.

El grado de cristalinidad de los polímeros depende de las condiciones de cristalización, es decir, si el polímero cristaliza desde el fundido habrá más imperfecciones debido a la viscosidad del medio, pues se dificulta el ordenamiento.

2.3.1 Cristalización en Polímeros

La cristalización de polímeros semicristalinos es el proceso mediante el cual se solidifican muestras desde una fase desordenada, facilitando un desarrollo espontáneo de regiones cristalinas (ordenadas) dentro del compuesto. Por encima de la temperatura de transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad, es decir, no permanecen en una misma posición por largos períodos de tiempo, es por ello que al alcanzar la temperatura de cristalización, las cadenas poliméricas han ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada; este arreglo es comúnmente conocido como **cristales**.

Durante el proceso de enfriamiento, inmediatamente después de dejar atrás la temperatura de fusión, comienza la nucleación, primer estado de la cristalización, en diferentes puntos de la muestra. Luego de este primer período, la cristalización continúa con el crecimiento de las esferulitas, las cuales toman forma esférica en este momento, teniendo como centro el núcleo formado en el primer estado de cristalización. Existe un momento en donde las esferulitas en crecimiento comienzan a golpearse unas con otras, este estado se reconoce en la curva de velocidad de crecimiento vs temperatura, ya que corresponde a la máxima velocidad de crecimiento, es decir al máximo de la curva, tal como se muestra en la Figura 3.

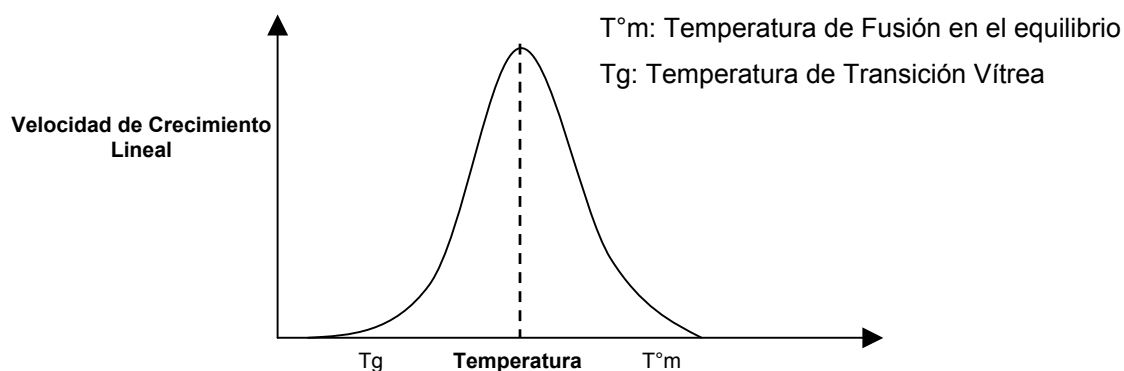


Figura 3: Curva de Velocidad de Crecimiento vs Temperatura

El período comprendido entre la nucleación y el comienzo del golpeteo entre esferulitas vecinas se conoce como cristalización primaria. Luego de la **cristalización primaria** comienza un proceso de crecimiento. Este segundo proceso lento se conoce como **cristalización secundaria**. La cristalización se completa cuando las esferulitas llenan todo el espacio disponible (Blundell, D. y Osborn, B. 1986); (Cebe, P. y Hong, S. 1986); (Hillier, H. 1965); (Ozawa, T. 1971).

2.3.2 Tipos de Cristales Formados

Las cadenas poliméricas por lo general se alinean estando completamente extendidas, sin embargo no siempre pueden extenderse en línea recta. La mayoría de los polímeros se extienden sólo una corta distancia para luego plegarse sobre sí mismos formando apilamientos. Entre las estructuras morfológicas más usuales de los polímeros se tienen las lamellas y las esferulitas, las cuales se describen en esta sección.

Las **lamellas** son partes cristalinas que se encuentran ordenadas en forma tridimensional. En ocasiones, una parte de la cadena polimérica está incluida en este cristal y otra no, tal como se muestra en la Figura 4. Cuando esto ocurre se tiene una lamella no tan ordenada, esto es, el arreglo presenta cadenas salientes de la estructura alineada.

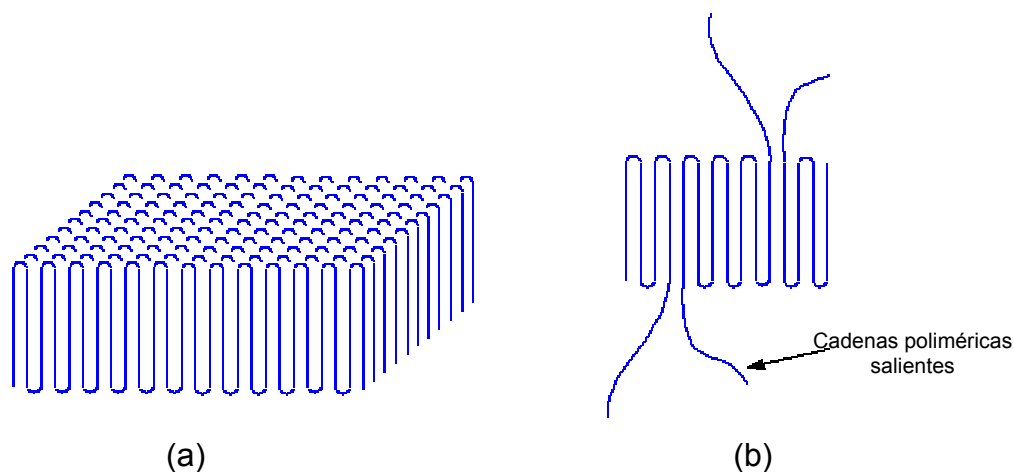


Figura 4: Lamellas

Las **esferulitas** son estructuras morfológicas que se agrupan a partir de un punto de nucleación y crecen en forma radial en tres (3) dimensiones, por lo que se asemejan a una esfera. En una porción de polímero cristalino existen varios millones de esferulitas, como se muestra en la Figura 5.

Ningún polímero es completamente cristalino, pues en su estructura se pueden apreciar cadenas poliméricas que no están en la alineación característica de los cristales, formando regiones que no poseen ningún ordenamiento, lo cual se conoce como estado amorfo. Por lo tanto, un polímero cristalino tiene en realidad dos (2) componentes: la porción cristalina que está en la lamella y la porción amorfa, fuera de la lamella. Existen cadenas agrupadas, las cuales están dispuestas en porciones cristalinas y amorfas, así mismo se sabe de la existencia de cadenas poliméricas que pueden formar parte tanto de una lamella como de

una región amorfa, algunas incluso comienzan en una lamella, atraviesan la región amorfa y finalmente se unen a otra lamella, dichas cadenas reciben el nombre de *moléculas vínculo*.

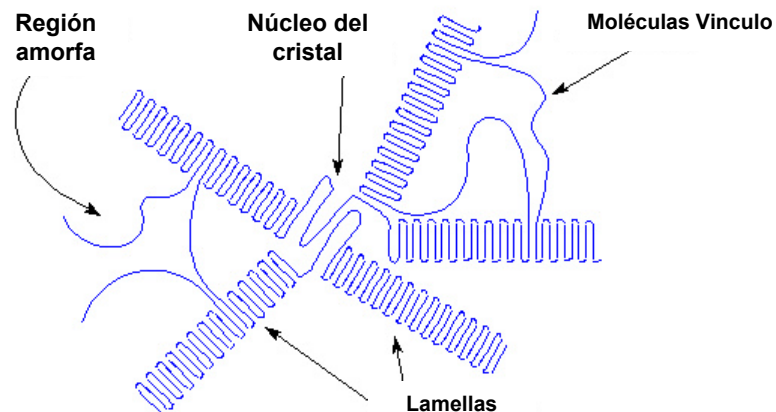


Figura 5: Esferulita

2.3.3 Cristalización y Transferencia de Calor

Los procesos de transformación de los plásticos se basan en fundir el material para darle la forma deseada, seguido de un proceso de enfriamiento para obtener el producto acabado, por lo tanto las propiedades finales del producto dependerán altamente de la energía asociada al proceso de solidificación, de la historia térmica impartida durante el procesamiento, de las dimensiones de la muestra y de la temperatura del ambiente.

Una de las maneras de modelar la transferencia de calor es utilizar un caso simplificado de la conducción de calor en una sola dirección, incluyendo el calor generado por la cristalización. La ecuación diferencial que describe este caso, incorporando la generación de calor debido a la cristalización, se muestra a continuación (DePorter, J. y col. 1993):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\rho_c \cdot \Delta H_c}{\rho \cdot C_p} \right) \frac{dX}{dt} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

x: Posición en la dirección perpendicular a la placa, [m]

X: Grado de cristalización, [adimensional]

ρ_c : Densidad del polímero 100% cristalino, [Kg/m³]

ΔH_c : Calor de cristalización, [J/Kg]

Dada la geometría de la celda de conductividad, resulta interesante realizar el modelaje de la transferencia de calor por conducción bidimensional, ya que de ésta manera se lograría analizar los efectos relacionados con la transferencia de calor en el eje radial, permitiendo la optimización del modelo matemático propuesto por Galarraga y Zannin (2000), para la determinación de difusividades térmicas, quedando la ecuación siguiente:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \left[\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

r: Posición en la dirección radial, [m]

Adicionalmente, la introducción del término de generación de calor por cristalización en el modelo matemático propuesto anteriormente, ampliaría las posibilidades de uso de la celda, permitiendo el estudio de la cinética de cristalización, a la vez que haría posible establecer una relación entre el grado de

cristalización y la historia térmica del material, mediante el análisis del polímero fundido. Bajo éstas premisas el modelo se presenta como sigue:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \left[\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + \left(\frac{\rho_c \cdot \Delta H_c}{\rho \cdot C_p} \right) \cdot \frac{dX}{dt} \quad \text{Ec. 9}$$

El término de generación es calculado a partir del cambio de cristalinidad en el transcurso del proceso, por lo que en la sección que sigue se presentan los modelos cinéticos asociados a la cristalización en procesos no isotérmicos que mejor representan el fenómeno.

2.3.4 Cinética de Cristalización para Procesos No Isotérmicos

La simulación del proceso de cristalización ha sido posible gracias al desarrollo de ecuaciones que permiten modelar dicho proceso, mediante el empleo de la ecuación de transferencia de calor por conducción. Investigadores como Velisaris y Seferis (1986); Malkin y col. (1984); Dietz (1981); Nakamura y col. (1973); Kamal y Chui (1983); Ozawa (1971) y otros, apoyándose en los planteamientos realizados por Avrami (1939) relacionados con el cambio de fase que experimenta el material polimérico, han estudiado modelos matemáticos que representan la cristalización en procesos isotérmicos y no isotérmicos.

2.3.4.1 Ecuación de Avrami

El desarrollo de la ecuación de Avrami, apoyado experimentalmente, se fundamentó en la hipótesis de que una nueva fase es nucleada por embriones nucleicos existentes en la fase anterior y cuyo número puede resultar alterado por

tratamiento previo. Adicionalmente, se supone que cada cristal crece hasta que golpea a otro cristal vecino, momento en el cual cesa la cristalización primaria. Particularmente, en los polímeros, el máximo en la curva reportada por el *Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)* determina el cambio a un proceso lento, cristalización secundaria, debido al golpeteo entre esferulitas.

La ecuación de Avrami usada para describir la cinética de cristalización de un polímero en un proceso isotérmico se expresa de la siguiente manera:

$$1 - \frac{X(t)}{X_{\infty}} = \exp(-kt^n) \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

$\frac{X(t)}{X_{\infty}}$	Fracción de cristalinidad desarrollada como una función del tiempo, [adimensional]
t	Tiempo desde el inicio de la cristalización, [s]
k	Constante de velocidad de transformación, [s ⁻ⁿ]
n	Exponente de Avrami, [adimensional]

El parámetro k determina la escala de tiempo de nucleación, la velocidad de crecimiento y densidad de nucleación. El parámetro n es el bien conocido exponente de Avrami, el cual puede proveer información del tipo de nucleación y cristalización que está ocurriendo (DePorter y col. 1993).

Las fallas principales de la ecuación de Avrami vienen dadas por la suposición de que el volumen no cambia durante la transformación y la inhabilidad para describir la cristalización secundaria y no isotérmica (Avrami, M. 1939); (DePorter, J. y col. 1993).

En atención a los objetivos de este trabajo, se presentarán a continuación los modelos matemáticos desarrollados para los procesos de cristalización no isotérmicos o dinámicos.

2.3.4.2 Modelo de Malkin y col.

El modelo de Malkin y col. (1984), surge debido a que la ecuación de Avrami es aplicable sólo a un simple estado de cristalización, conocido como cristalización primaria. Dado que a ésta ecuación, inicialmente no es representativa del proceso de cristalización, cuando se considera el rango completo de dicho proceso y/o se lleva a cabo la cristalización secundaria en el material, se trata de resolver el problema mediante el empleo de una ecuación macrocinética, la cual puede ser aplicada a datos isotérmicos y no isotérmicos de cristalización de polímeros.

Para procesos no isotérmicos, la ecuación de Malkin y col. (1984) se expresa como sigue:

$$\frac{X(t)}{X_{\infty}} = 1 - \frac{C_o + 1}{C_o + \exp(C_1) * \left(\frac{T_o - T}{b} \right)} \quad \text{Ec. 11}$$

$$C_o = 4^n - 4 \quad \text{Ec. 12}$$

$$C_1 = \ln(4^n - 2) * \left(\frac{k}{\ln 2} \right)^{1/n} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde los parámetros n y k son los mismos de la ecuación de Avrami.

2.3.4.3 Modelo de Kamal y Chu

Los investigadores Kamal y Chu (1983) emplearon una expresión integral empírica modificada de la ecuación de Avrami (1939), indicada a continuación:

$$\frac{X}{X_{\infty}} = 1 - \exp \left[- \int_0^t k(T) * n * t^{(n-1)} dt \right] \quad \text{Ec. 14}$$

Este modelo se basa en la suposición de que la cristalización no isotérmica puede ser tratada como una serie de pasos de cristalización isotérmica y que la cristalización secundaria es despreciable.

Una desventaja que presenta este modelo se debe al hecho de que sus pronósticos dependen de la temperatura a la cual se inicia el conteo del tiempo de cristalización (Kamal, R. y Chu, E. 1983); (Patel, R. y Spruiell, J. 1991).

2.3.4.4 Modelo de Nakamura

La ecuación planteada por Nakamura y col. (1973) es una modificación de la ecuación general de Avrami, en la cual se introduce un tiempo característico. La suposición de la condición isocinética y la independencia del grado final de cristalinidad sobre el proceso de enfriamiento conlleva a la siguiente ecuación:

$$\frac{X}{X_{\infty}} = 1 - \exp \left(- \int_0^t K(T) dt \right)^{-n} \quad \text{Ec. 15}$$

En esta ecuación $k(T)$ esta relacionada con la velocidad de cristalización isotérmica a través de la siguiente relación:

$$K(T) = [k(T)]^{1/n} \quad \text{Ec. 16}$$

2.3.4.5 Modelo de Dietz

La simulación de la cristalinidad de los polímeros que presentan cristalización secundaria fue estudiada por Dietz (1981), quien creó un modelo para procesos no isotérmicos, representado por la siguiente expresión:

$$\frac{d\theta}{dt} = n * k(T) * (1-\theta) * \left(\frac{T_o - T}{b} \right)^{(n-1)} * \exp \left[\frac{-a\theta}{1-\theta} \right] \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:

$\theta = \frac{X}{X_{\infty}}$	Cristalinidad relativa, [adimensional]
T_o	Temperatura de inicio de cristalización, [K]
a	Coeficiente de amortiguación, [adimensional]
b	Velocidad de enfriamiento, [K/s]

El parámetro “a” varía entre 0 y 1. Para polímeros que no presentan cristalización secundaria el valor del coeficiente de amortiguación será cercano a cero, mientras que para aquellos polímeros que presenten una extensa cristalización secundaria el valor se acercará a uno (Kamal, R. y Chu, E. 1983); (Patel, R. y Spruiell, J. 1991).

Una vez estudiados los modelos existentes para los procesos de cristalización no isotérmicos, es necesario definir cual de ellos es el más apropiado para cumplir con los propósitos de esta investigación. Por esta razón se designa la ecuación de Kamal y Chu, ya que presenta las siguientes ventajas:

- a. Simula el proceso de cristalización primaria.
- b. La ecuación matemática del modelo cinético favorece la solución numérica del mismo, ya que presenta la menor complejidad dentro del grupo de propuestas detalladas anteriormente, por lo que proporciona beneficios en el desarrollo del programa de simulación del fenómeno de transferencia de calor bidimensional que considera el término de generación de calor por cristalización.
- c. Descarta la cristalización secundaria que a los efectos de este trabajo no es relevante, ya que los polímeros a emplear en los ensayos experimentales no presentan este tipo de cristalización, lo cual ha sido demostrado en trabajos anteriores (Albano, C. 1988).

3. FUNDAMENTOS METODOLÓGICOS

En esta sección se presentan de manera detallada los requerimientos de materiales y equipos necesarios para efectuar los ensayos experimentales asociados a este Trabajo Especial de Grado. De igual modo, se explica la metodología a seguir para lograr los objetivos planteados, el plan de experiencias y el procedimiento experimental.

3.1 METODOLOGÍA

Con la finalidad de lograr los objetivos planteados en esta investigación, se expresa la metodología seguida para la determinación de las propiedades fisicoquímicas involucradas en el proyecto.

En principio, se actualizó la información correspondiente a la conducción de calor en estado no estacionario bidimensional, con el propósito de conocer dos (2) fenómenos: la conducción de calor en dirección radial y axial, y la cristalización en material polimérico. Todo lo anterior aplicado a un sistema heterogéneo, ya que la temperatura varía respecto al tiempo y a la posición si se consideran coordenadas cilíndricas.

Para desarrollar el problema se utilizaron principios físicos como el de la conservación de la energía aplicado a sólidos que cambian con la temperatura y de transferencias conductivas para el interior del material. A continuación se describe el proceso seguido para cumplir con los objetivos de la presente investigación, desarrollado en tres (3) etapas, como son:

- ❖ **I ETAPA:** Determinación de la Solución Analítica del Modelo Matemático Bidimensional.
- ❖ **II ETAPA:** Simulación del Modelo de Transferencia de Calor Bidimensional.
- ❖ **III ETAPA:** Simulación del Modelo de Transferencia de Calor Bidimensional, considerando los Efectos de la Cinética de Cristalización.

3.1.1 I ETAPA: Determinación de la Solución Analítica del Modelo Matemático Bidimensional

Para el caso de la conducción de calor, el flujo de calor puede calcularse a partir de las ecuaciones de Fourier. Debido a que se trabajó en coordenadas cilíndricas, la transferencia de calor dependerá solamente de la dirección radial (r), axial (z) y del tiempo (t), las condiciones iniciales y de borde corresponderán a:

- a. La temperatura inicial en cualquier punto del equipo, en estado estacionario, corresponde a la temperatura de fusión del polímero.
- b. Las condiciones de borde vendrán dadas por el perfil lineal de temperatura que se lleva a cabo en la pared exterior del polímero, el cual se encuentra confinado en el interior de la celda cilíndrica, una vez que se disminuye la temperatura de la plancha inferior del equipo.

Después de tener bien definidas las condiciones iniciales y frontera para la celda de conductividad desarrollada por Galarraga y Zannin (2000), se desarrolló

un método de cálculo que permitió el uso del modelo, tomando en cuenta la pérdida de calor en dirección radial para la determinación de los parámetros asociados a las propiedades fisicoquímicas a analizar.

Inicialmente se planteó trabajar la resolución del modelo matemático bidimensional de transferencia de calor, como el producto asociado a la intersección de un cilindro infinito y una placa plana, dicho modelo a resolver se transformaba en dos (2) ecuaciones de menor complejidad, como se presenta en el esquema que se muestra en la Figura 6:

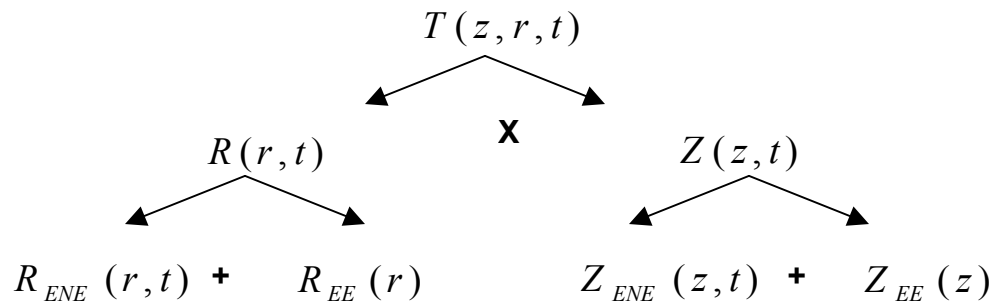


Figura 6: Esquema de resolución para el problema de transferencia de calor bidimensional

El procedimiento matemático que se siguió para resolver la ecuación que rige la transferencia de calor en el eje radial, fue similar al planteado por Galarraga y Zannin (2000) en la solución del modelo unidimensional que considera la transferencia de calor en el eje axial. Sin embargo, ésta propuesta presentó dificultad al realizar la evaluación de las condiciones de borde, asociadas a la dirección radial, lo cual influyó en la convergencia de la solución final, es decir, en el producto. Debido a que la condición de borde asociada al radio (R) es una función que depende del eje axial, la cual físicamente se corresponde al establecimiento del perfil de temperaturas a lo largo del cilindro, dicha condición no

permitía plantear el problema asociado al eje radial como una ecuación diferencial con condiciones homogéneas.

En consecuencia, se decidió realizar la solución del problema bidimensional considerando para ello un cilindro con las dimensiones correspondientes al equipo diseñado por Galarraga y Zannin (2000). Es así como se plantea una solución analítica que engloba las direcciones de transferencia de calor de interés, la cual fue desarrollada empleando los métodos de resolución de ecuaciones diferenciales parciales correspondientes al caso en estudio. Tal como se aprecia en la sección de desarrollo del modelo bidimensional.

Para tal fin se realizaron una serie de cálculos y suposiciones matemáticas tales como:

- a. Suponer simetría cilíndrica.
- b. Llevar las condiciones inicial y de frontera a condiciones homogéneas.
- c. Obtener la solución de la ecuación para cada una de las variables.
- d. Aplicar el método de separación de variables para ecuaciones diferenciales parciales.
- e. Evaluar las condiciones iniciales y de frontera que satisfacen la solución final del modelo bidimensional planteado.

3.1.2 II ETAPA: Simulación del Modelo de Transferencia de Calor Bidimensional.

Una simulación comprende la reproducción del comportamiento de un sistema en determinadas condiciones, con la finalidad de facilitar el estudio de las propiedades y características del mismo; es por ello que los métodos y elementos empleados son de gran importancia en la realización de dicha herramienta.

En este sentido, una vez obtenida la solución del modelo bidimensional que permite determinar difusividades térmicas, se procedió a efectuar la comprobación analítica del modelo de transferencia de calor en la dirección axial, presentado por Galarraga y Zannin (2000), la cual se llevó a cabo mediante la programación de dicho modelo, bajo las facilidades del software de cálculo Excel.

Posteriormente se procedió a efectuar la simulación analítica y numérica de la solución propuesta en este Trabajo Especial de Grado, la cual considera simultáneamente las direcciones axial y radial. Debido a la gran cantidad de cálculos requeridos y a modo de garantizar la confiabilidad de los resultados, se empleó el sistema de cálculo **MATLAB versión 5.3** como herramienta fundamental en el desarrollo de la simulación, ya que éste software permite la solución de complejos problemas de ingeniería, sin requerir para ello una programación engorrosa.

La simulación numérica de la solución bidimensional se desarrolló mediante la implementación del método de diferencias finitas, cuya formulación se dedujo a partir de un balance de energía efectuado en un cilindro sólido.

3.1.3 III ETAPA: Simulación del Modelo de Transferencia de Calor Bidimensional, considerando los Efectos de la Cinética de Cristalización

Para el caso de la solución de la ecuación de transferencia de calor considerando el término de cristalización, el procedimiento de cálculo fue distinto, ya que dicho término depende de la velocidad de enfriamiento y la historia térmica del polímero, en consecuencia se incrementa el grado de complejidad para obtener la solución analítica de este modelo. Es por esta razón que fue necesario implementar un método numérico que permitiese determinar la solución de la ecuación diferencial no lineal, planteada al considerar el término fuente.

Al hacer la sustitución de la expresión y de los parámetros correspondientes al proceso de cristalización, se obtuvo una ecuación que permitió de manera conveniente la aplicación del método de diferencias finitas, haciendo posible la obtención de una ecuación lineal de fácil despeje para la posterior programación. El desarrollo de simulación numérica se llevó a cabo bajo el ambiente de programación de *MATLAB versión 5.3*.

Al igual que en la segunda etapa, se tomaron los ensayos efectuados en el Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, para determinar el valor de la difusividad térmica correspondiente al material empleado. Los datos de los parámetros cinéticos, asociados al término de generación de calor por cristalización, fueron tomados del trabajo de investigación realizado por González y Navarro (1998). Se analizaron y discutieron los resultados, dándole el debido soporte a los modelos matemáticos propuestos, considerando la conducción de calor en el eje radial y el término asociado a la generación de calor por cristalización.

Finalmente se efectuaron ensayos experimentales, con el propósito de validar los datos obtenidos de la simulación del modelo bidimensional y de la generación de calor por cristalización.

3.2 DESCRIPCIÓN DE EQUIPO

El equipo a emplear para la determinación de difusividades térmicas que será objeto de modelaje en este trabajo se muestra en la Figura 7 y está conformado básicamente por:

- ❖ Celda de Conductividad Térmica
- ❖ Termopares
- ❖ Una (1) Prensa Mecánica
- ❖ Planchas de Calentamiento
- ❖ Un (1) Computador
- ❖ Una (1) Chaqueta de Fibra de Vidrio

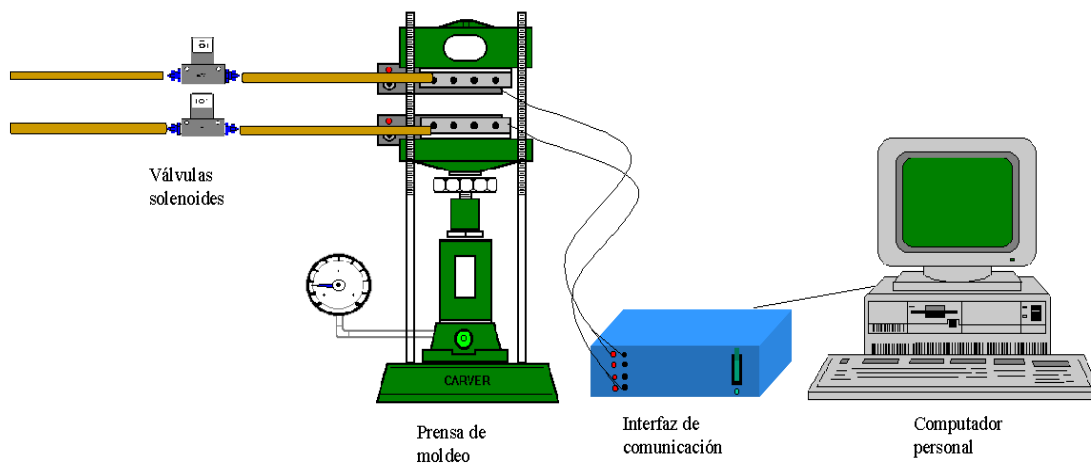


Figura 7: Diagrama del Equipo Automatizado (González y Navarro, 1998)

3.3 PROCEDIMIENTO PARA LA SIMULACIÓN

A continuación, se describen de manera general los pasos seguidos para llevar a cabo el desarrollo e implementación de la simulación:

- Bajo el ambiente *MATLAB*, en la ventana de comandos de edición, se transcribieron las sentencias correspondientes a la solución del modelo, en el caso de la simulación analítica del modelo bidimensional se manejaron términos asociados a las funciones de Bessel y en cuanto a la simulación numérica, quedaron expresados según la formulación de como diferencias finitas.
- En la simulación analítica del modelo bidimensional se utilizaron las funciones matemáticas correspondientes a las funciones de Bessel, guardadas en la librería de *MATLAB*, para crear nuevas expresiones que permitieran optimizar los pasos en la programación.
- Una vez realizadas todas las declaraciones, se procedió a guardar el archivo con el nombre en el cual se va ejecutar en la ventana principal de *MATLAB*, es decir desde el *COMMAND WINDOW*.
- Finalizada la simulación se procede a trasladar los datos obtenidos a una hoja de cálculo en *Microsoft EXCEL* para realizar las gráficas correspondientes a los desempeños de térmicos.

4. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO DE TRANSFERENCIA DE CALOR BIDIMENSIONAL

En esta sección se presenta el procedimiento seguido en el planteamiento de la solución del modelo matemático bidimensional de transferencia de calor por conducción en estado no estacionario, en el caso analítico y numérico.

4.1. DESARROLLO DE LA SOLUCIÓN ANALÍTICA DEL MODELO DE TRANSFERENCIA DE CALOR BIDIMENSIONAL

La transferencia de calor se regirá por el principio de conservación de energía aplicada a un sólido que cambia su temperatura producto del calentamiento. Para el caso de la conducción se realiza el siguiente balance de energía:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Acumulación de} & = & \text{Flujos de calor} & + & \text{Generación de} \\ \text{energía en el} & & \text{conductivos} & & \text{calor por} \\ \text{sólido} & & & & \text{cristalización} \end{array}$$
$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + \left[\frac{\rho_c \Delta H_c}{\rho C_p} \right] \frac{dX}{dt} \quad \text{Ec. 18}$$

Los efectos de disipación de calor por radiación y convección se consideran despreciables debido a que se trabaja con sólidos. En el caso de la generación de calor por cristalización, se emplearán métodos numéricos para su solución, dado que este término involucra una ecuación diferencial adicional, razón por la cual sólo se tomarán en cuenta los flujos de calor conductivos que se regirán por la Ley de Fourier.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T \quad \text{Ec. 19}$$

Escribiendo el operador laplaciano, ∇^2 , en el sistema de coordenadas cilíndricas y sustituyendo la ecuación correspondiente a la difusividad térmica, resulta una expresión independiente de la coordenada angular, tal como se observa en la Figura 8, por lo que resulta la siguiente igualdad:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right] \quad \text{Ec. 20}$$

Sujeta a:

$$\begin{aligned} \text{Eje Radial:} & \quad 0 \leq r \leq R \\ \text{Eje Axial:} & \quad 0 \leq x \leq L \\ \text{Condición Inicial:} & \quad T(x, r, 0) = T_o \end{aligned} \quad \text{Ec. 21}$$

$$\text{Condiciones de borde:} \quad T(0, r, t) = T_1 \quad \text{Ec. 22}$$

$$T(L, r, t) = T_o \quad \text{con } T_o > T_1 \quad \text{Ec. 23}$$

$$T(x, R, t) = T_1 + \left(\frac{T_o - T_1}{L} \right) * x \quad \text{Ec. 24}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t}(x, 0, t) = 0 \quad \text{Ec. 25}$$

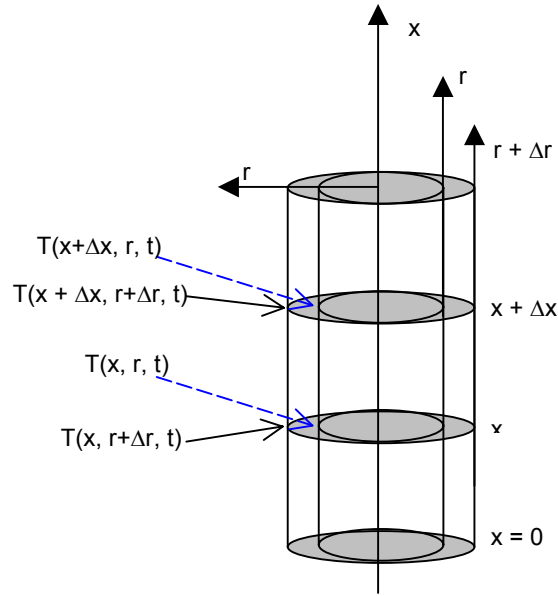


Figura 8: Transferencia de calor bidireccional

Se propone una solución de la siguiente forma:

$$T(x, r, t) = T_1 + \left(\frac{T_1 - T_o}{L} \right) x + W(x, r, t) \quad \text{Ec. 26}$$

De manera que:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial W}{\partial t} \quad \text{Ec. 27}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} \quad \text{Ec. 28}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial W}{\partial r} \quad \text{Ec. 29}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 30}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \left(\frac{T_1 - T_o}{L} \right) + \frac{\partial W}{\partial x} \quad \text{Ec. 31}$$

Luego tenemos a Ec. 20 expresado en términos de W:

$$\frac{\partial^2 W}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} + \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} \right] \quad \text{Ec. 32}$$

con las condiciones de borde dadas por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} T(x, r, t) &= T_1 + \left(\frac{T_1 - T_o}{L} \right) x + W(x, r, t) \\ T(x, r, 0) &= T_1 + \left(\frac{T_1 - T_o}{L} \right) x + W(x, r, 0) = T_o \\ W(x, r, 0) &= T_o - T_1 - \left(\frac{T_1 - T_o}{L} \right) x \\ W(x, r, 0) &= (T_o - T_1) \left(1 - \frac{x}{L} \right) \end{aligned} \quad \text{Ec. 33}$$

$$T(0, r, t) = T_1 + W(0, r, t) = T_1$$

$$W(0, r, t) = 0 \quad \text{Ec. 34}$$

$$T(L, r, t) = T_1 + \left(\frac{T_1 - T_o}{L} \right) L + W(L, r, t) = T_o$$

$$W(L, r, t) = 0 \quad \text{Ec. 35}$$

$$T(x, R, t) = T_1 + \left(\frac{T_1 - T_o}{L} \right) x + W(x, R, t) = T_1 + \left(\frac{T_1 - T_o}{L} \right) x$$

$$W(x, R, t) = 0 \quad \text{Ec. 36}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(x, 0, t) = \frac{\partial W}{\partial r}(x, 0, t) = 0 \quad \text{Ec. 37}$$

Posteriormente, se plantea el Método de Separación de Variables para Ecuaciones Diferenciales Parciales, por lo que Ec. 32 queda:

$$W(x, r, t) = X(x) * \tilde{R}(r) * \tau(t) \quad \text{Ec. 38}$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = X(x) * \tilde{R}(r) * \tau'(t) \quad \text{Ec. 39}$$

$$\frac{\partial W}{\partial x} = X'(x) * \tilde{R}(r) * \tau(t) \quad \text{Ec. 40}$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = X''(x) * \tilde{R}(r) * \tau(t) \quad \text{Ec. 41}$$

$$\frac{\partial W}{\partial r} = X(x) * \tilde{R}'(r) * \tau(t) \quad \text{Ec. 42}$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial r^2} = X(x) * \tilde{R}''(r) * \tau(t) \quad \text{Ec. 43}$$

Luego, Ec. 38 se convierte en:

$$X(x) * \tilde{R}(r) * \tau'(t) = \alpha \left[X''(x) * \tilde{R}(r) * \tau(t) + \frac{1}{r} X(x) * \tilde{R}'(r) * \tau(t) + X(x) * \tilde{R}''(r) * \tau(t) \right] \quad \text{Ec. 44}$$

$$\frac{\tau'(t)}{\tau(t)} = \alpha \left[\frac{X''(x)}{X(x)} + \frac{1}{r} \frac{\tilde{R}'(r)}{\tilde{R}(r)} + \frac{\tilde{R}''(r)}{\tilde{R}(r)} \right] \quad \text{Ec. 45}$$

$$\frac{\tau'(t)}{\tau(t)} = \alpha \left[\frac{X''(x)}{X(x)} + \frac{1}{r} \frac{\tilde{R}'(r)}{\tilde{R}(r)} + \frac{\tilde{R}''(r)}{\tilde{R}(r)} \right] = \lambda \quad \text{Ec. 46}$$

De Ec. 46 se desprenden dos (2) ecuaciones:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\tau'(t)}{\tau(t)} = \lambda \quad \text{Ec. 47}$$

$$\frac{X''(x)}{X(x)} + \frac{1}{r} \frac{\tilde{R}'(r)}{\tilde{R}(r)} + \frac{\tilde{R}''(r)}{\tilde{R}(r)} = \lambda \quad \text{Ec. 48}$$

A su vez de Ec. 48 se desprenden dos (2) ecuaciones, pues ésta depende de dos (2) variables y se debe aplicar nuevamente el método de separación de variables:

$$\frac{1}{r} \frac{\tilde{R}'(r)}{\tilde{R}(r)} + \frac{\tilde{R}''(r)}{\tilde{R}(r)} = \lambda - \frac{X''(x)}{X(x)} = -\mu^2 \quad \text{Ec. 49}$$

Luego de Ec. 49 se tienen:

$$\frac{1}{r} \frac{\tilde{R}'(r)}{\tilde{R}(r)} + \frac{\tilde{R}''(r)}{\tilde{R}(r)} = -\mu^2 \quad \text{Ec. 50}$$

$$\lambda - \frac{X''(x)}{X(x)} = -\mu^2 \quad \text{Ec. 51}$$

Trabajando con Ec. 51:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\tilde{R}'(r)}{\tilde{R}(r)} + \frac{\tilde{R}''(r)}{\tilde{R}(r)} &= -\mu^2 \\ r \frac{\tilde{R}'(r)}{\tilde{R}(r)} + r^2 \frac{\tilde{R}''(r)}{\tilde{R}(r)} &= -\mu^2 r^2 \\ r^2 \frac{(\tilde{R}''(r) + \mu^2 \tilde{R})}{\tilde{R}(r)} + r \frac{\tilde{R}'(r)}{\tilde{R}(r)} &= 0 \end{aligned}$$

$$\boxed{r^2 \tilde{R}'' + r \tilde{R}' + \mu^2 \tilde{R} = 0} \quad \text{Ec. 52}$$

La Ec. 52 corresponde a la Ecuación de Bessel en forma Paramétrica, de este modo al aplicar un cambio de variable, se procede a construir una ecuación cuya solución permita obtener \tilde{R} .

$$z = \mu r \quad \text{Ec. 53}$$

$$dz = \mu dr$$

$$\frac{dz}{dr} = \mu \quad \text{Ec. 54}$$

Luego, $\frac{d\tilde{R}}{dr} = \frac{d\tilde{R}}{dz} \frac{dz}{dr} \Rightarrow \frac{d\tilde{R}}{dr} = \frac{d\tilde{R}}{dz} \mu$

$$\frac{d^2 \tilde{R}}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{d\tilde{R}}{dz} \mu \right) = \frac{d^2 \tilde{R}}{dz^2} \mu^2 \quad \text{Ec. 55}$$

Sustituyendo Ec. 55 en Ec. 52:

$$\begin{aligned} r^2 \mu^2 \frac{d^2 \tilde{R}}{dz^2} + r \mu \frac{d\tilde{R}}{dz} + r^2 \mu^2 \tilde{R} &= 0 \\ z^2 \frac{d^2 \tilde{R}}{dz^2} + z \frac{d\tilde{R}}{dz} + z^2 \tilde{R} &= 0 \end{aligned} \quad \text{Ec. 56}$$

La ecuación Ec. 56 tiene la forma de la ecuación de Bessel de orden cero:

$$\tilde{R}(z) = C_1 J_0(z) + C_2 Y_0(z) \quad \text{Ec. 57}$$

$$\tilde{R}(r\mu) = C_1 J_0(r\mu) + C_2 Y_0(r\mu) \quad \text{Ec. 58}$$

Debido a que $Y_0(r\mu) \rightarrow \infty$ cuando $r \rightarrow 0$ queda una solución de la forma:

$$\tilde{R}(r) = C_1 J_0(r\mu) \quad \text{Ec. 59}$$

Luego al evaluar $W(x, R, t)$ se obtienen los autovalores en $r = R$.

$$W(x, R, t) = X(x) * \tilde{R}(r) * \tau(t) = 0 \Rightarrow \tilde{R}(R) = 0$$

Por lo tanto, en Ec. 59 se asume $C_1 = 1$:

$$\tilde{R}(R) = J_o(r\mu) = 0 \quad \text{Ec. 60}$$

A partir de Ec. 60, se determinan los autovalores.

$$\boxed{\tilde{R}(r) = J_o(\mu r)} \quad \text{Ec. 61}$$

Retomando la ecuación Ec. 51 y reemplazándola:

$$\begin{aligned} \lambda - \frac{X'(x)}{X(x)} &= -\mu^2 \\ \lambda X(x) - X'(x) &= -\mu^2 X(x) \\ \lambda X(x) + \mu^2 X(x) - X'(x) &= 0 \\ X(x)(\lambda + \mu^2) - \frac{d^2 X(x)}{dx^2} &= 0 \\ \frac{d^2 X(x)}{dx^2} &= X(x)(\lambda + \mu^2) \end{aligned} \quad \text{Ec. 62}$$

La solución para la ecuación Ec. 62, con condiciones de borde Ec. 34 y 35 tiene la siguiente forma:

$$X(x) = C_1 \cos \sqrt{-(\lambda + \mu^2)}x + C_2 \sin \sqrt{-(\lambda + \mu^2)}x \quad \text{Ec. 63}$$

Evaluando Ec. 63 en las condiciones de borde correspondientes a dicha solución se tiene:

$$X(0) = C_1 \cos \sqrt{-(\lambda + \mu^2)}0 + C_2 \sin \sqrt{-(\lambda + \mu^2)}0$$

$$X(0) = C_1 = 0$$

$$X(L) = C_2 \text{Sen} \sqrt{-(\lambda + \mu^2)} L = 0$$

$$X(L) = \text{Sen} \sqrt{-(\lambda + \mu^2)} L = 0$$

$$\sqrt{-(\lambda + \mu^2)} L = n\pi$$

$$-(\lambda + \mu^2) L^2 = (n\pi)^2$$

$$-(\lambda + \mu^2) = \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$$

$$\lambda = -\left(\mu^2 + \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2\right) \quad \text{Ec. 64}$$

$$X(x) = \text{Sen} \sqrt{-\left(-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 - \mu^2 + \mu^2\right)} x$$

$$X(x) = \text{Sen} \sqrt{\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2} x$$

$$X(x) = \text{Sen} \left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad \text{Ec. 65}$$

Posteriormente, una vez conocidos los autovalores, se procede a determinar la forma de la solución correspondiente a la ecuación Ec. 47:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\tau'(t)}{\tau(t)} = \lambda \quad \rightarrow \quad \frac{\tau'(t)}{\tau(t)} = \lambda \alpha$$

$$\ln(\lambda(t)) = \lambda \alpha t$$

$$\lambda(t) = \exp(\lambda \alpha t) \quad \text{Ec. 66}$$

Sustituyendo Ec. 64 en Ec. 66, se obtiene:

$$\tau(t) = \exp\left(-\left(\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 + \mu^2\right)\alpha t\right) \quad \text{Ec. 67}$$

Luego al sustituir las expresiones Ec. 61, 65 y 67 en Ec. 38 se tiene la solución correspondiente a $W(x, r, t)$:

$$W(x, r, t) = \sum_{n,m=1}^{\infty} A_{n,m} J_0(\mu r) \text{Sen}\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \exp\left(-\alpha\left(\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 + \mu^2\right)t\right) \quad \text{Ec. 68}$$

Donde el coeficiente $A_{m,n}$ viene dado por la siguiente expresión:

$$A_{m,n} = \frac{\int_0^L \int_0^R (T_o - T_1) \left(1 - \frac{x}{L}\right) J_0(\mu r) r \text{Sen}\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dr dx}{\int_0^L \int_0^R J_o^2(\mu r) r \text{Sen}^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dr dx} \quad \text{Ec. 69}$$

Luego la solución al problema de transferencia de calor bidimensional planteado inicialmente viene dada por la siguiente expresión:

$$T(x, r, t) = T_1 + \left(\frac{T_o - T_1}{L} \right) x + \sum_{n,m=1}^{\infty} A_{m,n} Jo(\mu r) Sen\left(\frac{n\pi}{L} x\right) Exp\left(-\alpha \left(\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 + \mu^2\right) t\right) \quad \text{Ec. 70}$$

4.1.1 Determinación del Coeficiente $A_{m,n}$

Para determinar los coeficientes $A_{m,n}$ correspondientes a la solución analítica del modelo bidimensional, se procede a desarrollar las integrales que constituyen dicho término, a partir de la Ec. 69.

$$A_{m,n} = \frac{\int_0^L \int_0^R (T_o - T_1) \left(1 - \frac{x}{L}\right) Jo\left(\mu_n \frac{r}{R}\right) Sen\left(\frac{m\pi}{L} x\right) r dr dx}{\int_0^L \int_0^R Jo^2\left(\mu_n \frac{r}{R}\right) Sen^2\left(\frac{m\pi}{L} x\right) r dr dx} = \frac{f(x, r)}{g(x, r)} \quad \text{Ec. 71}$$

Donde:

$$f(x, r) = \int_0^L \int_0^R (T_o - T_1) \left(1 - \frac{x}{L}\right) Jo\left(\mu_n \frac{r}{R}\right) Sen\left(\frac{m\pi}{L} x\right) r dr dx \quad \text{Ec. 72}$$

$$g(x, r) = \int_0^L \int_0^R Jo^2\left(\mu_n \frac{r}{R}\right) Sen^2\left(\frac{m\pi}{L} x\right) r dr dx \quad \text{Ec. 73}$$

Para resolver $f(x, r)$ en el eje axial y radial se realizan los siguientes cambios de variables:

Eje axial:

$$z = \frac{m\pi}{L} x \quad \text{Ec. 74}$$

$$\Rightarrow dz = \frac{m\pi}{L} dx \quad \text{Ec. 75}$$

$$x = \frac{zL}{m\pi} \quad \text{Ec. 76}$$

$$\Rightarrow dx = \frac{L}{m\pi} dz \quad \text{Ec. 77}$$

Eje radial:

$$w = \frac{\mu_n r}{R} \quad \text{Ec. 78}$$

$$\Rightarrow dw = \frac{\mu_n}{R} dr \quad \text{Ec. 79}$$

$$r = \frac{Rw}{\mu_n} \quad \text{Ec. 80}$$

$$\Rightarrow dr = \frac{R}{\mu_n} dw \quad \text{Ec. 81}$$

Evaluando los límites de integración:

$$\text{Eje Axial:} \quad x = 0 \Rightarrow z = 0 \quad y \quad x = L \Rightarrow z = m\pi$$

$$\text{Eje Radial:} \quad r = 0 \Rightarrow w = 0 \quad y \quad r = R \Rightarrow w = \mu_n$$

Sustituyendo (76) y (78) en (72), queda la siguiente expresión de trabajo:

$$f(x, r) = (T_o - T_1) \underbrace{\int_0^{\mu_n} Jo(w) \frac{R^2 w}{\mu_n^2} dw}_{f(r)} \underbrace{\int_0^{m\pi} \left(1 - \frac{z}{m\pi}\right) Sen(z) \frac{L}{m\pi} dz}_{f(z)} \quad \text{Ec. 82}$$

Luego, al trabajar la integral como el producto de las integrales asociadas a cada dirección por separado, se tiene:

En la dirección axial:

$$f(z) = \frac{L}{m\pi} \left[\text{Sen}(z) \Big|_0^{m\pi} - \frac{1}{m\pi} \int_0^{m\pi} z \text{Sen}(z) dz \right] \quad \text{Ec. 83}$$

$$f(z) = \frac{L}{m\pi} \left[(-\text{Cos}(z)) - \frac{1}{m\pi} (\text{Sen}(z) - Z\text{Cos}(z)) \right]_0^{m\pi}$$

$$f(z) = \frac{L}{m\pi} \left[\left((-\text{Cos}(m\pi)) - \frac{1}{m\pi} (\text{Sen}(m\pi) - m\pi\text{Cos}(m\pi)) \right) - \left((-\text{Cos}(0)) - \frac{1}{m\pi} (\text{Sen}(0) - 0\text{Cos}(0)) \right) \right]$$

Por propiedades de la función trigonométrica seno:

$$m = 0, 1, 2 \dots \Rightarrow \text{Sen}(m\pi) = 0 \quad \text{Ec. 84}$$

$$f(z) = \frac{L}{m\pi} \left[\left((-\text{Cos}(m\pi)) - \frac{1}{m\pi} (-m\pi\text{Cos}(m\pi)) \right) - ((-\text{Cos}(0))) \right]$$

$$f(z) = \frac{L}{m\pi} \quad \text{Ec. 85}$$

En la dirección Radial:

$$f(r) = \frac{R^2}{\mu_n^2} \int_0^{\mu_n} w J_0(w) dw \quad \text{Ec. 86}$$

$$f(r) = \frac{R^2}{\mu_n^2} [w J_1(w)]_0^{\mu_n} = \frac{R^2}{\mu_n^2} [\mu_n J_1(\mu_n)]$$

$$f(r) = \frac{R^2}{\mu_n} J_1(\mu_n) \quad \text{Ec. 87}$$

Luego al sustituir las expresiones halladas para ambas direcciones (85) y (87) en la expresión de trabajo (82), se tiene:

$$f(x, r) = (T_o - T_1) \frac{L}{m\pi} \frac{R^2}{\mu_n} J_1(\mu_n) \quad \text{Ec. 88}$$

Para obtener la solución de $g(x, r)$ se emplean los mismos cambios de variables realizados para $f(x, r)$ en ambas direcciones:

$$g(x, r) = \int_0^{\mu_n} \underbrace{J_0^2(w) \frac{R^2 w}{\mu_n^2} dw}_{g(r)} \int_0^{m\pi} \underbrace{\text{Sen}^2(z) \frac{L}{m\pi} dz}_{g(z)} \quad \text{Ec. 89}$$

En la dirección axial:

$$g(z) = \int_0^{m\pi} \frac{L}{m\pi} \text{Sen}^2(z) dz \quad \text{Ec. 90}$$

$$g(z) = \frac{L}{m\pi} \left[\frac{1}{2} (z - \text{Sen}(z) \text{Cos}(z)) \right]_0^{m\pi} = \frac{L}{m\pi} \left[\left(\frac{1}{2} (m\pi - \text{Sen}(m\pi) \text{Cos}(m\pi)) \right) - \left(\frac{1}{2} (0 - \text{Sen}(0) \text{Cos}(0)) \right) \right]$$

$$g(z) = \frac{L}{2} \quad \text{Ec. 91}$$

En la dirección Radial:

$$g(r) = \int_0^{\mu_n} J_0^2(w) \frac{R^2 w}{\mu_n^2} dw \quad \text{Ec. 92}$$

$$g(r) = \frac{R^2}{\mu_n^2} \int_0^{\mu_n} w J_0^2(w) dw = \frac{R^2}{\mu_n^2} \left[\frac{w^2}{2} \left((J_0'(w))^2 + (J_0(w))^2 \right) \right]_0^{\mu_n}$$

$$g(r) = \frac{R^2}{\mu_n^2} \left[\frac{\mu_n^2}{2} \left((J_0'(\mu_n))^2 + (J_0(\mu_n))^2 \right) \right]; \quad \text{donde } J_0(\mu_n) = 0$$

$$g(r) = \frac{R^2}{2} (J_0'(\mu_n))^2 \quad \text{Ec. 93}$$

Entre las propiedades de las funciones de Bessel, se tiene que:

$$J_0'(\mu_n) = -J_1(\mu_n) \quad \text{Ec. 94}$$

Por lo tanto, al describir la solución para $g(x,r)$ en la dirección radial se obtiene:

$$g(r) = \frac{R^2}{2} (J_1^2(\mu_n)) \quad \text{Ec. 95}$$

Luego al sustituir las expresiones halladas para ambas direcciones en (73), queda:

$$g(x, r) = \frac{L}{4} R^2 (J_1^2(\mu_n)) \quad \text{Ec. 96}$$

Finalmente, se procede a sustituir en la ecuación asociada al coeficiente $A_{m,n}$ las expresiones halladas para ambas direcciones:

$$A_{m,n} = \frac{f(x,r)}{g(x,r)} = \frac{(T_o - T_1) \frac{L}{m\pi} \frac{R^2}{\mu_n} J_1(\mu_n)}{\frac{L}{4} R^2 (J_1^2(\mu_n))}$$

$$A_{m,n} = \frac{4(T_o - T_1)}{\pi (J_1(\mu_n) \mu_n)} \quad \text{Ec. 97}$$

4.2. DESARROLLO DE LA SOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO DE TRANSFERENCIA DE CALOR BIDIMENSIONAL FORMULADA EN DIFERENCIAS FINITAS.

El estudio de la transferencia de calor es de gran importancia en el ámbito de la ingeniería, por tal razón resulta interesante desarrollar la solución numérica y la respectiva simulación de este fenómeno a través del método de diferencias finitas, empleando la ayuda de herramientas computacionales como *MATLAB* que permiten efectuar una gran cantidad de cálculos, para alcanzar un alto grado de confiabilidad en la representación de la transferencia de calor.

Una vez establecidas las variables y ecuaciones de trabajo en la sección anterior, se puede obtener para el fenómeno en estudio una formulación explícita en diferencias finitas, a partir de Ec. 21. Aplicando el criterio para resolver ecuaciones diferenciales parciales parabólicas, por medio de método numérico que consiste en reemplazar las derivadas parciales por aproximaciones de diferencia finita central, la Ec. 21 es aproximada término a término por las siguientes expresiones:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\Delta t} \quad \text{Ec. 98}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{T_{i+1,j}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i-1,j}^n}{\Delta r^2} \quad \text{Ec. 99}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{T_{i,j+1}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i,j-1}^n}{\Delta x^2} \quad \text{Ec. 100}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T_{i+1,j}^n - T_{i-1,j}^n}{\Delta r} \quad \text{Ec. 101}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{(i-1)\Delta r} \quad \text{Ec. 102}$$

Al sustituir desde la Ec. 98 a 102 en la Ec. 21, queda la siguiente expresión:

$$\frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\Delta t} = \alpha \left[\frac{T_{i+1,j}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i-1,j}^n}{\Delta r^2} + \frac{T_{i+1,j}^n - T_{i-1,j}^n}{2(i-1)\Delta r^2} + \frac{T_{i,j+1}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i,j-1}^n}{\Delta x^2} \right] \quad \text{Ec. 103}$$

Donde se tiene que:

$$\Delta r = \frac{R}{N-1} \quad \text{Ec. 104}$$

$$\Delta x = \frac{L}{M-1} \quad \text{Ec. 105}$$

Luego al despejar de la Ec. 103 $T_{i,j}$ en el tiempo **$n+1$** , se obtiene:

$$T_{i,j}^{n+1} = \frac{k\Delta t}{\rho C_p} \left[\frac{T_{i+1,j}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i-1,j}^n}{\Delta r^2} + \frac{T_{i+1,j}^n - T_{i-1,j}^n}{2(i-1)\Delta r^2} + \frac{T_{i,j+1}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i,j-1}^n}{\Delta x^2} \right] + T_{i,j}^n \quad \text{Ec. 106}$$

De esta manera, la temperatura en el **nodo i,j** en el tiempo **$n+1$** estará dada por la temperatura en el mismo nodo en el tiempo anterior y por la temperatura de los nodos vecinos también en el tiempo anterior. Además, se tiene que i variará desde 1 hasta el número de nodos con respecto al radio (N) y j desde 1 hasta el número de nodos que varían con respecto a la longitud de la barra cilíndrica (M).

Por otro lado, la condición de estabilidad dice que el término que acompaña a $T_{i,j}$ en el tiempo **n** debe ser mayor que cero, esto es:

$$1 - 2\alpha\Delta t \left(\frac{1}{\Delta r^2} + \frac{1}{\Delta x^2} \right) > 0 \quad \text{Ec. 107}$$

De donde se deduce que el intervalo de tiempo especificado debe cumplir que:

$$\Delta t < \frac{1}{2\alpha \left(\frac{1}{\Delta r^2} + \frac{1}{\Delta x^2} \right)} \quad \text{Ec. 108}$$

En el caso de los polímeros, resulta interesante llevar a cabo el estudio correspondiente a los efectos del calor generado por el proceso de cristalización del material polimérico. Por esta razón, se propone evaluar el problema de

transferencia de calor bidimensional detallado anteriormente considerando el término fuente asociado a la cristalización, quedando la ecuación Ec. 21 de la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + \left(\frac{\rho_c \Delta H_c}{\rho C_p} \right) \frac{dX}{dt}$$

Donde: X Grado de cristalización
 ρ_c Densidad del polímero 100% cristalino
 ΔH_c Calor de cristalización

El grado de cristalización corresponde al modelo de Kamal y Chu, propuesto en 1983, para la determinación de la cristalinidad de polímeros en procesos no isotérmicos como una función del tiempo, éste viene dado por la expresión:

$$\frac{X}{X_\infty} = 1 - \exp \left[- \int_0^t k(T) * n * t^{(n-1)} dt \right]$$

Donde:

$\frac{X(t)}{X_\infty}$	Fracción de cristalinidad desarrollada como una función del tiempo
t	Tiempo desde el inicio de la cristalización
k(T)	Constante de velocidad de transformación
n	Exponente de Avrami

Trabajando Ec. 16, se puede obtener el diferencial requerido por Ec. 9, por lo que se propone un cambio de variable:

$$\frac{X}{X_{\infty}}(t) = X \quad \text{Ec. 109}$$

Quedando el diferencial como se muestra en la siguiente expresión:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{d}{dt} \left(1 - \exp \left[- \int_0^t k(T) * n * t^{(n-1)} dt \right] \right) \quad \text{Ec. 110}$$

Luego, se procede a desarrollar la integral involucrada en la expresión anterior, en la cual se tiene que **K(T)** no depende del tiempo, ya que ésta se obtiene a partir de datos conocidos para procesos isotérmicos, por lo que se tienen:

$$- \int_0^t K(T) * n * t^{(n-1)} dt \quad \text{Ec. 111}$$

$$- K(T)n \int_0^t t^{(n-1)} dt = -K(T)n \left[\frac{t^n}{n} \right]_0^t$$

$$\frac{d}{dt} \left(- K(T)n \frac{t^n}{n} \right) = -K(T)(nt^{n-1}) \quad \text{Ec. 112}$$

Aplicando las propiedades de la derivada a Ec. 110 y sustituyendo en ésta la resolución de la integral y su respectiva derivada, se obtiene:

$$\frac{dX}{dt} = K(T)nt^{(n-1)} * \text{EXP} \left(- K(T)t^n \right) \quad \text{Ec. 113}$$

Luego, a partir de los datos correspondientes a los coeficientes cinéticos calculados en el apéndice A, se genera una función lineal para K(T) la cual se sustituye en la Ec. 113, produciendo la siguiente expresión para el diferencial,

donde los coeficientes a y b asociados a la constante cinética son obtenidos según el material.

$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{\text{Exp}(aT + b)nt^{n-1}}{\text{Exp}(\text{Exp}(aT + b)t^n)} \right)$$

$$\frac{dX}{dt} = \text{Exp}[(aT + b) - \text{Exp}(aT + b)t^n] * nt^{(n-1)} \quad \text{Ec. 114}$$

Finalmente, se sustituye Ec. 114 en Ec. 9 y se procede a escribir la expresión resultante en términos de diferencias finitas, generando el siguiente modelo numérico:

$$\frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\Delta t} = \alpha \left[\frac{T_{i+1,j}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i-1,j}^n}{\Delta r^2} + \frac{T_{i+1,j}^n - T_{i-1,j}^n}{2(i-1)\Delta r^2} + \frac{T_{i,j+1}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i,j-1}^n}{\Delta x^2} \right] +$$

$$\frac{\rho_c \Delta H_c}{\rho C_p} \left[\text{Exp}((aT_{i,j}^n + b) - \text{Exp}(aT_{i,j}^n)\Delta t * t(n-1)^m) * mt^{(m-1)} \right] \quad \text{Ec. 115}$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento térmico es un requerimiento de gran importancia para la determinación y análisis de las propiedades fisicoquímicas en polímeros. Por tal razón, en esta sección se presentan y se discuten los resultados correspondientes al modelaje y simulación de la ecuación de transferencia de calor por conducción que permite la determinación de la difusividad térmica, propiedad de interés en este trabajo de investigación. De igual manera, se muestra el análisis de los efectos asociados al flujo de calor en el eje radial y a la generación de calor por cristalización, siendo estos los principales aportes para la optimización del modelo unidimensional propuesto por Galarraga y Zannin (2000).

Así mismo, se discuten los resultados a partir del análisis de perfiles de temperatura con la finalidad de determinar el rango de trabajo de la simulación desarrollada.

5.1 MODELAJE Y SIMULACIÓN

Para llevar a cabo el modelaje correspondiente a la transferencia de calor, fue necesario mejorar la ecuación planteada por Galarraga y Zannin (2000), introduciendo para tal efecto el término de flujo de calor en el eje radial. Con el objetivo de establecer el tipo de funciones, métodos y herramientas de cálculo a utilizar, se realizó una evaluación previa de la ecuación matemática de trabajo, a partir de la cual se desarrolló la solución del problema planteado. Dicha evaluación permitió trazar las directrices para la metodología a emplear en el desarrollo del modelo analítico, describiendo la expresión de trabajo como una ecuación diferencial parcial (*EDP*) del tipo parabólico, cuya solución requiere el empleo del

método de separación de variables, obteniéndose finalmente un modelo analítico constituido por funciones trigonométricas, exponencial y de Bessel, como se aprecia en la ecuación 70.

De igual manera se planteó la determinación de una solución numérica para el problema de transferencia de calor bidimensional, por lo que se propuso aplicar el método numérico de aproximación de diferencias finitas para derivadas parciales de funciones multidimensionales. El método empleado consiste en una combinación de la aproximación de diferencia hacia adelante y central; el mismo puede considerarse como una variación del método explícito, debido a que cada nuevo valor se calcula inmediatamente a partir de cantidades ya conocidas; es simple de aplicar y práctico en cuanto al esfuerzo de cálculo, a pesar de presentar como limitación el valor correspondiente a la razón asociada a la condición de estabilidad que garantiza la convergencia del método.

En éste trabajo de investigación se empleó el paquete de cálculo ***MATLAB versión 5.3***, como lenguaje de programación para el desarrollo de las simulaciones de los modelos planteados, debido a las facilidades de manejo que éste ofrece al usuario y el alto grado de precisión reportado en los resultados de sus aplicaciones, además de proporcionar una ambiente de trabajo amigable e interactivo.

Al efectuar la comparación entre las soluciones analítica y numérica para el modelo bidimensional, se observa un porcentaje de desviación inferior al 1% como se muestra en la Tabla 2, lo cual permite garantizar la confiabilidad en los resultados reportados por las simulaciones y los modelos propuestos, ya que las representaciones gráficas generadas a partir de éstos cumplen con la tendencia esperada.

Tabla 2. Comparación de Resultados de la Simulación Analítica y Numérica del Modelo de Solución Propuesto.

Tiempo, t [seg]	Temperatura, T [°C]		Desviación
	Simulación analítica	Simulación numérica	
0	150,00	150,00	0,00
250	146,75	146,77	0.02
500	144,49	144,51	0.02
750	143,18	143,19	0.01
1000	142,42	142,43	0.01
1250	141,98	141,99	0.01
1500	141,72	141,72	0.00
1750	141,55	141,55	0.00
2000	141,45	141,45	0.00
2250	141,38	141,38	0.00
2500	141,33	141,34	0.01
2750	141,31	141,31	0.00
3000	141,29	141,29	0.00
Desviación promedio (%)			0.615

5.2 VARIACIÓN DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA

Una vez obtenidos los perfiles de temperatura mediante la simulación del modelo de transferencia de calor bidimensional, se desarrolló el desempeño térmico a diferentes valores de difusividad, diferentes radios y dos alturas de termopar, con la finalidad de establecer la sensibilidad del simulador, realizando un barrido hasta obtener el rango dentro del cual el equipo pudiera ser útil, en este caso el rango de aplicación se encuentra para valores de difusividad entre $1 \cdot 10^{-1}$ y $1 \cdot 10^{-5}$ cm²/seg.

En las Figuras 9, 10, 11, 12, 13, se pueden apreciar las curvas obtenidas a partir de las corridas realizadas, en éstas se observa que a medida que disminuye el valor de difusividad térmica, la estabilidad se alcanza en un tiempo mayor; para $\alpha = 0,1$ se alcanzan condiciones estacionarias en 75 segundos aproximadamente, mientras que en $\alpha = 1 \cdot 10^{-5}$ el tiempo es mayor a 14000 segundos. Se puede ver como para diferentes valores de radio, en todo el barrido que se efectúa para la difusividad, existe el mismo comportamiento antes mencionado. Esto se debe a que la difusividad térmica es una propiedad que caracteriza los procesos de transferencia de calor en estado no estacionario.

Finalmente, el programa permite simular en un amplio rango de difusividades térmicas y variar los parámetros relacionados con la altura y el radio, limitándose a las condiciones establecidas para la celda de conductividad.

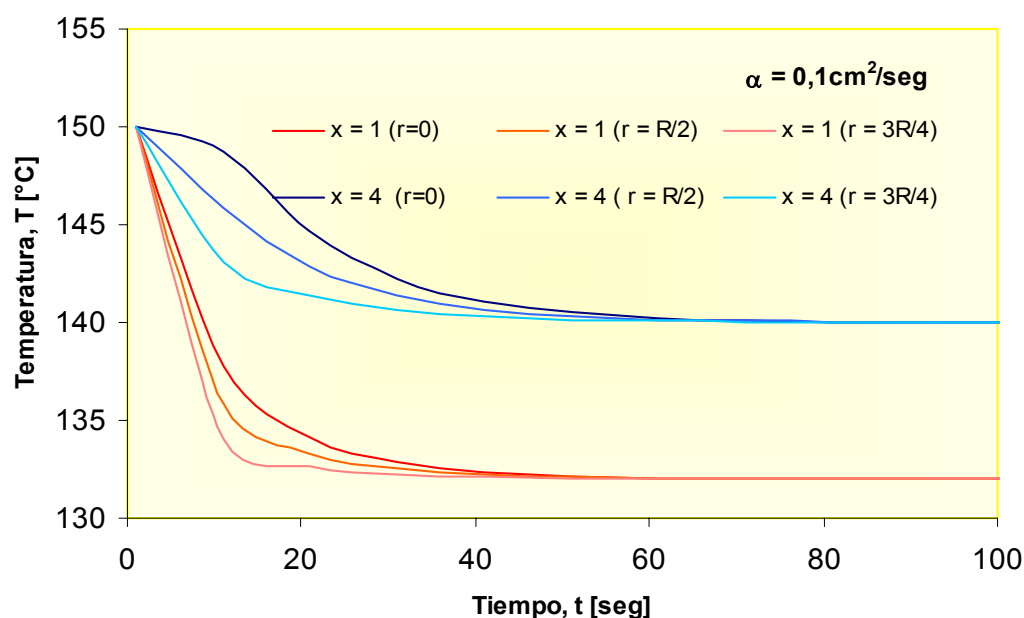


Figura 9. Desempeño térmico bidimensional, para un salto de 20°C entre 150 y 130°C , para una difusividad térmica de $0,1 \text{ cm}^2/\text{seg}$

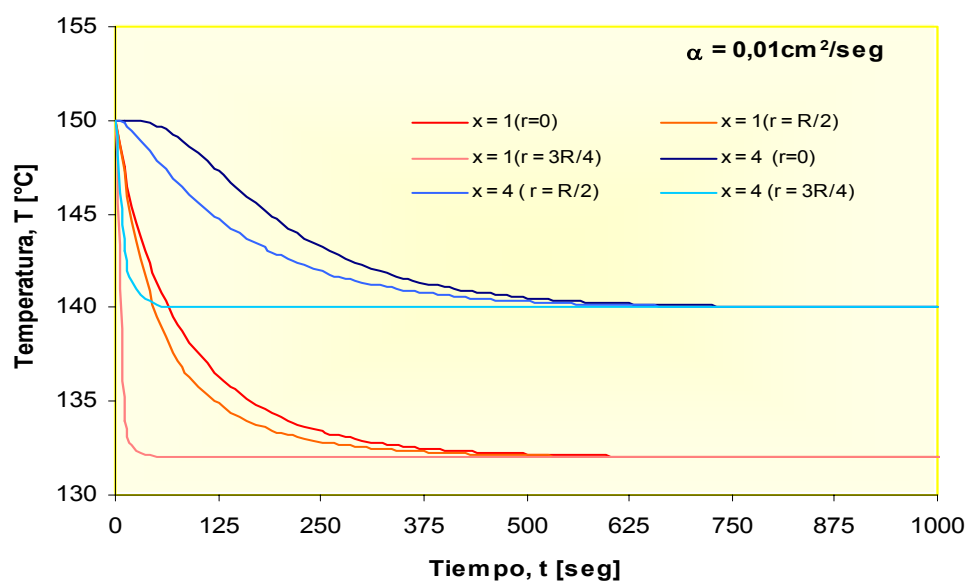


Figura 10. Desempeño térmico bidimensional, para un salto de 20°C entre 150 y 130°C, para una difusividad térmica de 0,01cm²/seg

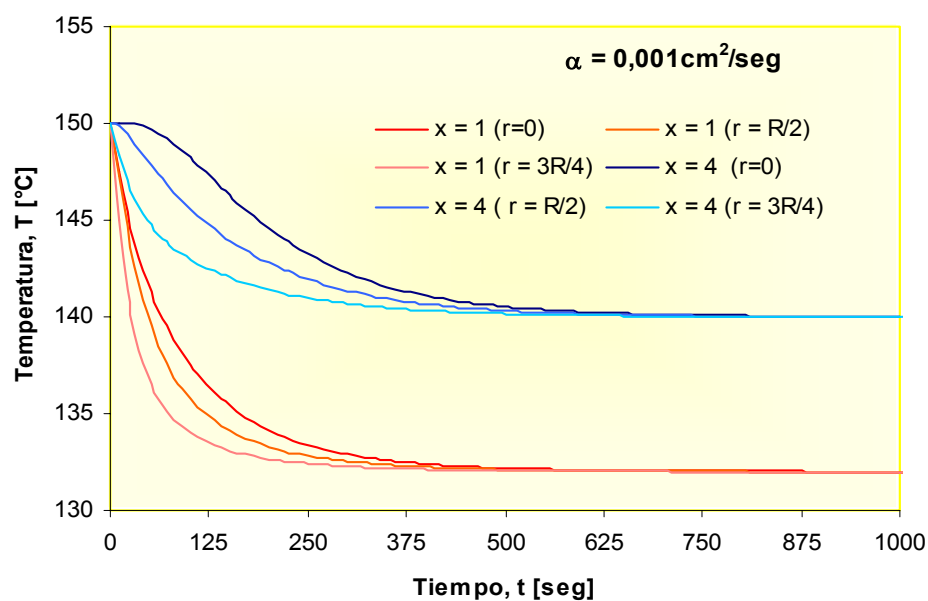


Figura 11 . Desempeño térmico bidimensional, para un salto de 20°C entre 150 y 130°C, para una difusividad térmica de 0,001cm²/seg

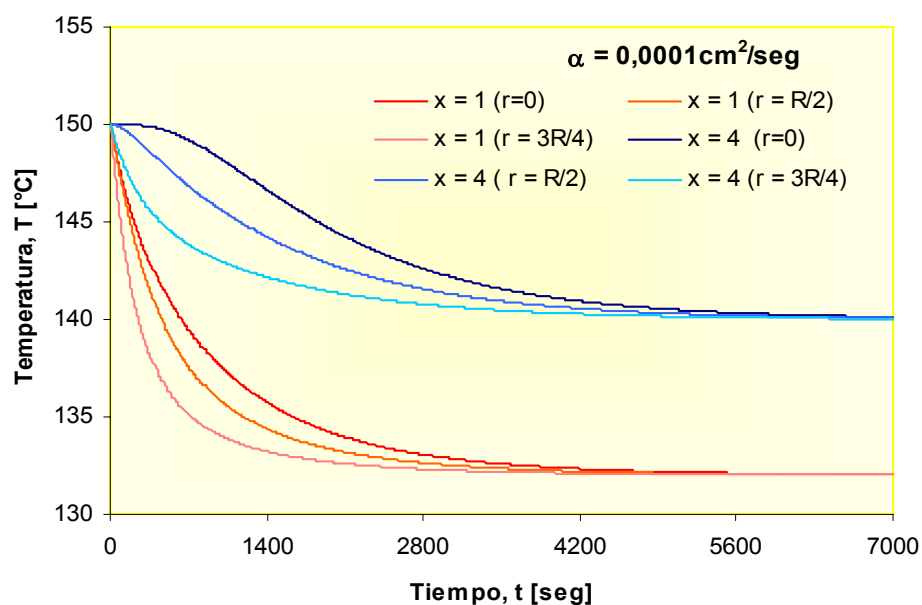


Figura 12. Desempeño térmico bidimensional, para un salto de 20°C entre 150 y 130°C, para una difusividad térmica de 0,0001cm²/seg

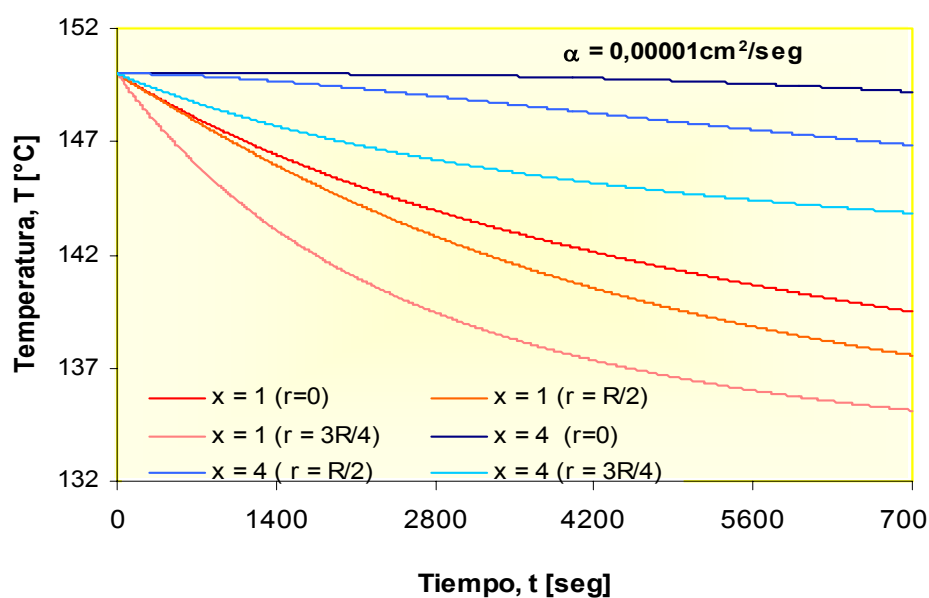


Figura 13. Desempeño térmico bidimensional, para un salto de 20°C entre 150 y 130°C, para una difusividad térmica de 0,00001cm²/seg

5.3 VARIACIÓN DE LOS EJES AXIALES Y RADIALES EN EL MODELO BIDIMENSIONAL

En las corridas desarrolladas para el polietileno y polipropileno con el valor teórico de difusividad térmica, se evaluó la variación de los ejes radial y axial obteniendo como resultado el desempeño térmico para cada material.

Con respecto al desempeño térmico para los radios como se muestran en la Figura 14, se puede apreciar que al incrementar el valor de éstos, los perfiles de temperaturas obtenidos son menores hasta coincidir con el perfil lineal que corresponde a $r = R$. Estos resultados son capaces de reproducir la solución analítica del modelo bidimensional, en otras palabras la ecuación satisface las condiciones dadas para las coordenadas axial, radial y de tiempo. Por otro lado, los perfiles reportados se corresponden físicamente ya que cuando el material polimérico se encuentra confinado en el interior de la celda cilíndrica, la temperatura en el centro del material es mayor a la temperatura de la pared de la celda de conductividad.

Para el caso en el que se incrementan los valores axiales los perfiles de temperatura son mayores como se observa en la Figura 15 para ambos materiales, estos resultados al igual que el eje radial se relacionan con la solución analítica, sin embargo, físicamente la distancia $x = 1$ cm se refiere a la termocupla más cercana a la plancha de calentamiento inferior para el equipo experimental, en esta se observa que las condiciones estacionarias se alcanzan con una disminución significativa de la temperatura con respecto al tiempo mientras que el resto de las termocuplas ubicadas a distintas posiciones axiales disminuyen progresivamente a medida que hay un desplazamiento desde la termocupla inferior a la superior. Esto se debe a que el salto se realiza en la plancha inferior, por ende la termocupla

cercana a ella va a ser la primera en dar la respuesta en la variación de la temperatura.

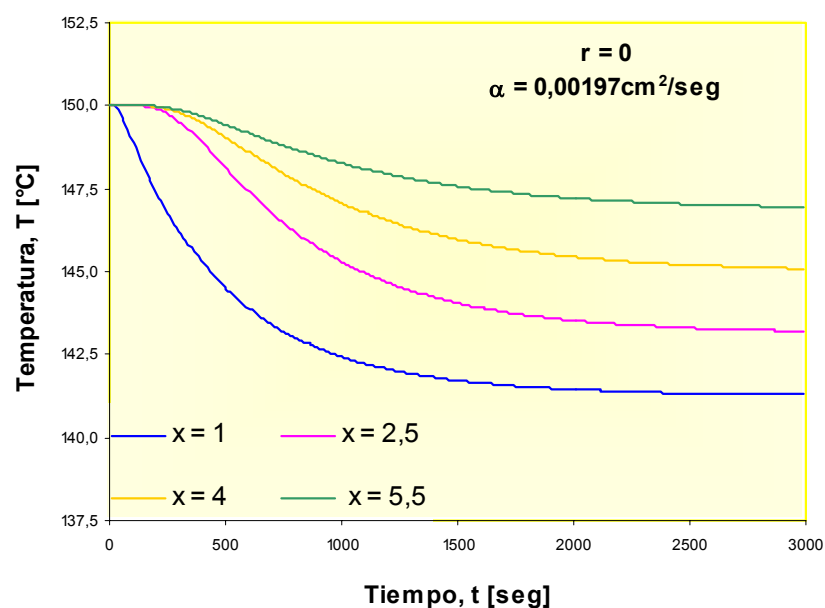


Figura 14. Perfiles de temperatura para un salto de 10°C para el PEAD, variación de alturas para radio $r = 0$ cm.

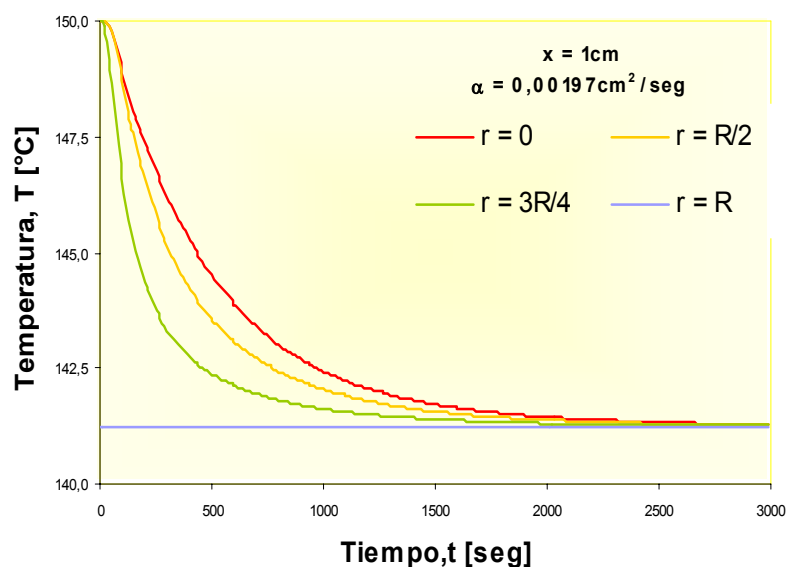


Figura 15. Perfiles de temperatura para un salto de 10°C para el PEAD, variación de radios para una altura de termopar $x = 1$ cm.

5.4 EFECTOS DE LA GENERACIÓN DE CALOR POR CRISTALIZACIÓN

El estudio del proceso de cristalización de los polímeros es de gran importancia para el análisis y diseño de las operaciones relacionadas a su manufactura para la elaboración diversos productos de consumo masivo. En este Trabajo Especial de Grado se estudiaron los efectos generados por el mecanismo de cristalización en el fenómeno de transferencia de calor por conducción, en las direcciones axial y radial. De allí que se determinaron los valores de parámetros cinéticos como la constante de velocidad de transformación $K(T)$ y el exponente de Avrami n .

La constante de velocidad de transformación es independiente del tiempo pero depende de la temperatura. (Mandelkern, 1964) Generalmente, para procesos no isotérmicos, a fin de obtener valores más reales de este tipo de parámetro cinético, se realiza un ajuste de dicha constante a partir de datos isotérmicos, los cuales se linealizan y permiten obtener los valores de $K(T)$. En esta investigación, se efectuaron ajustes a partir de los resultados obtenidos por González y Navarro (1998), los cuales por conveniencia matemática, se expresaron en funciones exponenciales de ecuaciones lineales en términos de temperatura.

En cuanto al parámetro cinético conocido como exponente de Avrami n , se realizó un promedio de los valores generados para el PEAD y PP según los datos registrados por González y Navarro (1998) en su experiencia, lo cual es aceptable ya que según DePorter et al (1993) éste no varía considerablemente con la temperatura, así mismo se tiene que los valores de los parámetros cinéticos son más confiables a medida que el comportamiento de las isothermas sea más próximo al lineal. En la Tabla 3 se muestran los valores obtenidos para ambos parámetros y los cálculos relacionados con estos se detallan en el apéndice A.

Tabla 3. Parámetros Cinéticos empleados para la Simulación del Modelo Bidimensional de Transferencia de Calor.

	Coeficiente de <i>Avrami</i> promedio, n_{prom}	Función para la Constante de Velocidad de Crecimiento, $K(T)$
Polietileno (PEAD)	2.1414	$LnK(T) = -1.12532 * T + 13441686$
Polipropileno (PP-J600)	2.2021	$LnK(T) = -0.479257 * T + 55.827331$

Una vez determinados los valores y expresiones de los parámetros cinéticos correspondientes al modelo de cristalización de Kamal y Chu (1983), se realizó la evaluación de la integral asociada al término de cristalinidad relativa. Con el propósito de establecer el aporte del término de generación de calor por cristalización, se efectuó el cálculo del mismo para el intervalo de cristalización del PEAD y PP, los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 16 y 17, donde se puede apreciar el efecto de la velocidad de transformación en dicho término, ya que a medida que la temperatura de enfriamiento decrece se percibe un incremento en la velocidad de transformación, por lo que se tiene que a mayores temperaturas de desempeño térmico tarda más tiempo en estabilizarse, es decir, en alcanzar niveles acordes con los asociados a la transferencia de calor sin los efectos de propios del proceso de cristalización.

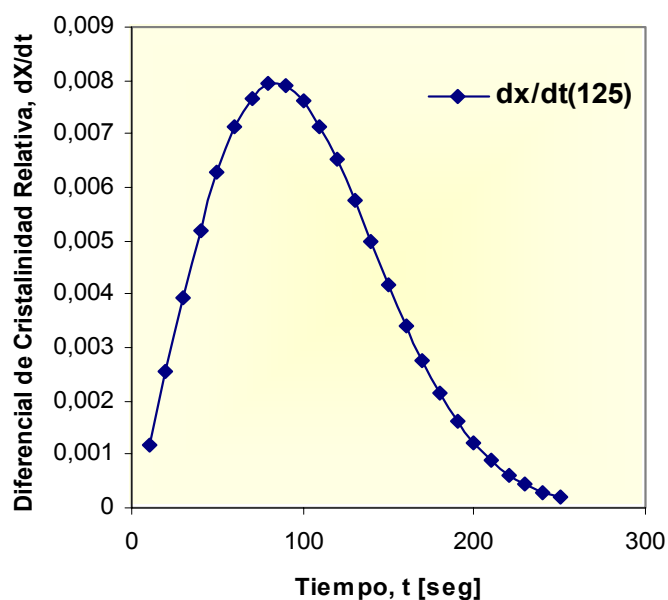


Figura 16. Efecto de la constante de transformación en el diferencial de cristalinidad relativa para el modelo de Kamal y Chu. PEAD Temperatura 125°C

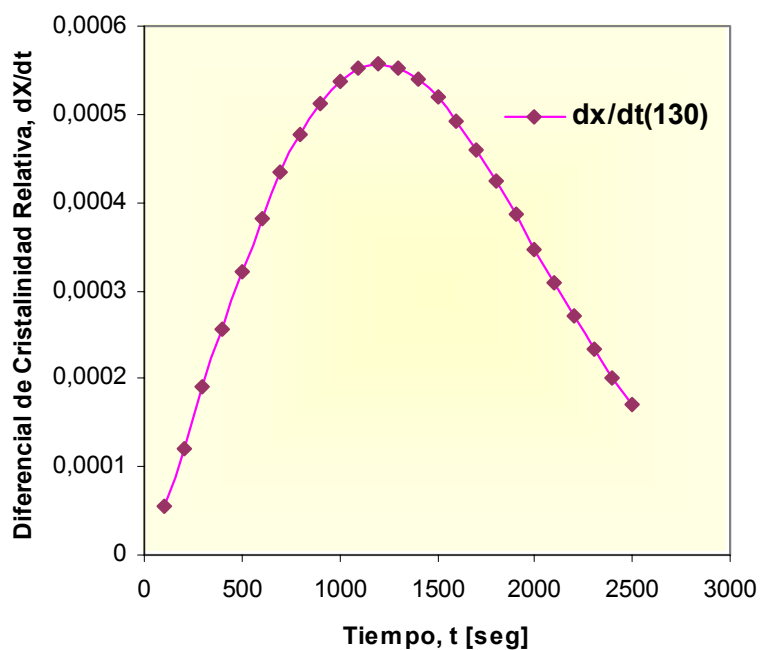


Figura 17. Efecto de la constante de transformación en el diferencial de cristalinidad relativa para el modelo de Kamal y Chu. PEAD Temperatura 130°C

Posteriormente, se llevó a cabo la formulación en diferencias finitas del modelo resultante, el cual se simuló bajo ambiente de **MATLAB**. En la Figura 18, se representa la comparación de los resultados obtenidos al ejecutar las simulaciones asociadas a la transferencia de calor bidimensional en estudio, en la misma se aprecia un incremento en los perfiles térmicos efectuados a diferentes alturas de termopar, el cual se atribuye a la generación de calor por cristalización, este crecimiento se observó en los saltos térmicos efectuados a distintos rangos de temperatura entre los cuales se consideró el rango de cristalización para el PEAD y el PP, 140-130°C y 160-170°C para el polipropileno.

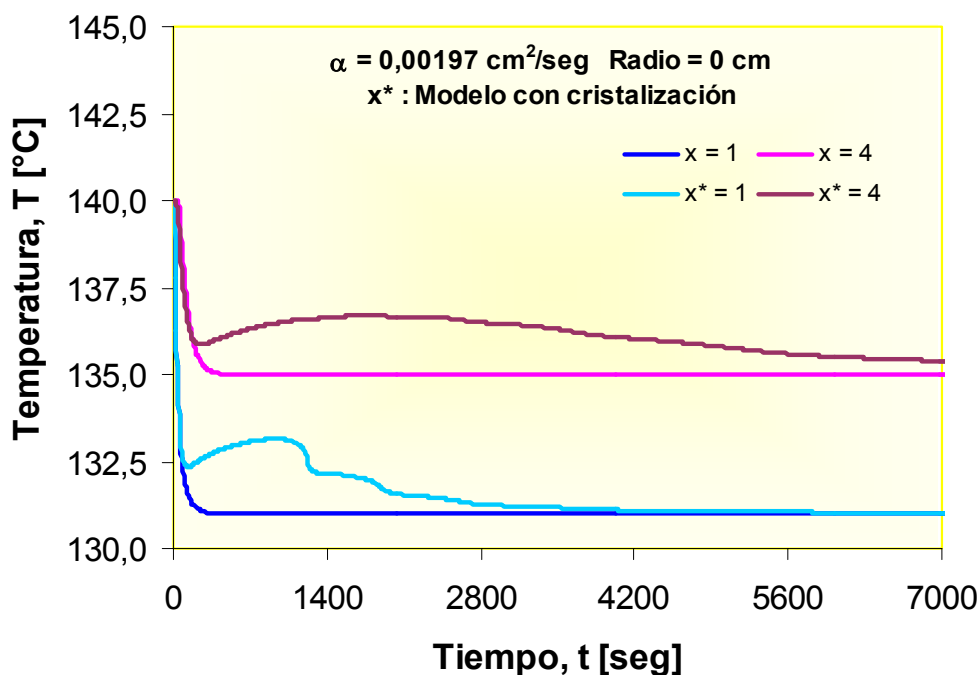


Figura 18. Efecto de la generación de calor para el PEAD, entre 140 y 130 °C, para el centro del cilindro.

Sin embargo, en las Figuras 19, 20, 21, 22 y 23 se aprecia un incremento en el desempeño térmico en el intervalo siguiente al rango de cristalización para ambos materiales, es decir, 130-120°C para el PEAD y 160–150°C para el PP, lo cual no se corresponde con el comportamiento característico de dichos materiales en este intervalo.

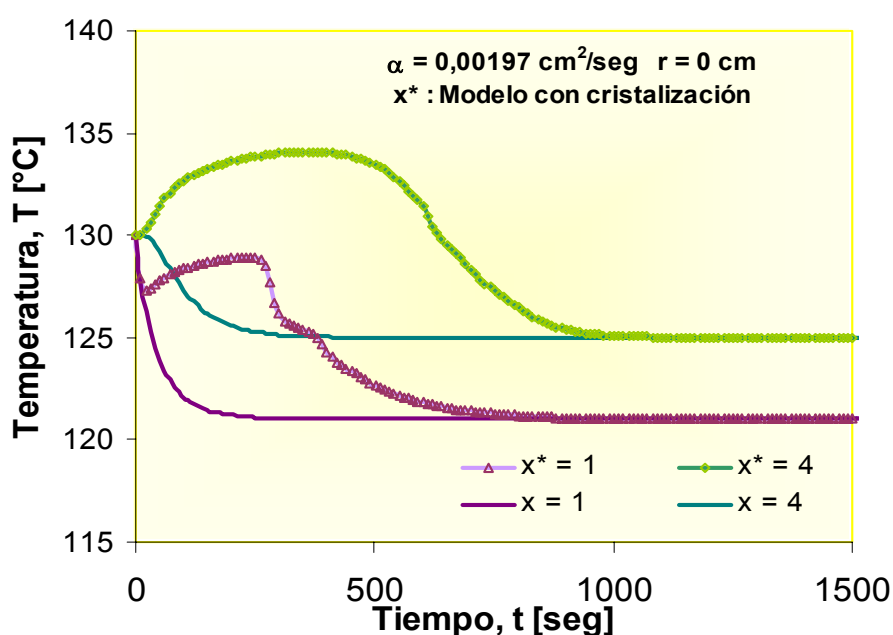


Figura 19. Efecto de la generación de calor para el PEAD, entre 130 y 120 °C, para el centro del cilindro.

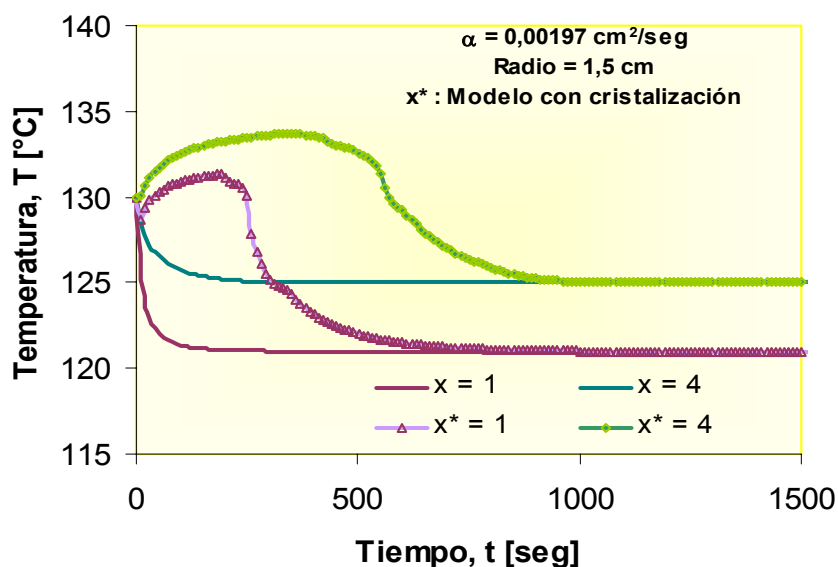


Figura 20. Efecto de la generación de calor para el PEAD, entre 130 y 120 °C, para el radio intermedio del cilindro.

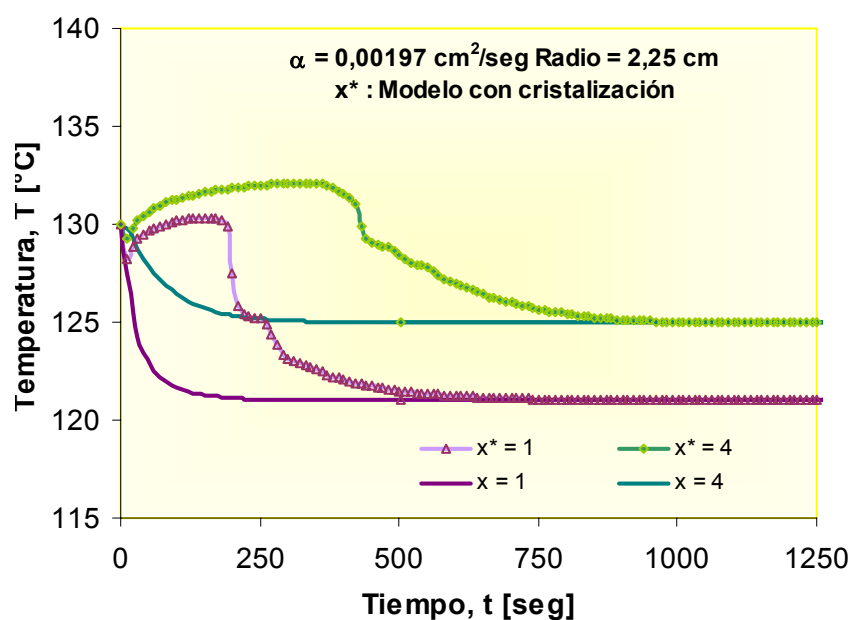


Figura 21. Efecto de la generación de calor para el PEAD, entre 130 y 120 °C, para un radio de 2,25cm del cilindro.

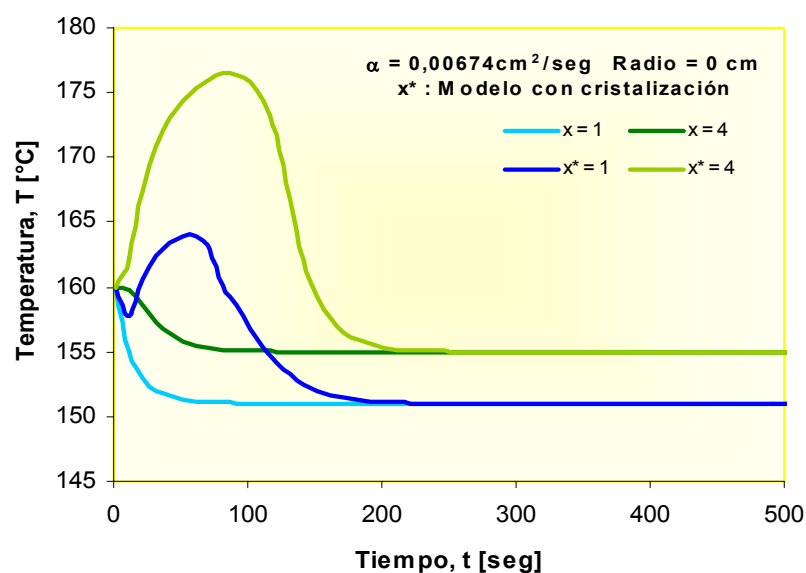


Figura 22. Efecto de la generación de calor para el PP, entre 160 y 150 °C, para el centro del cilindro.

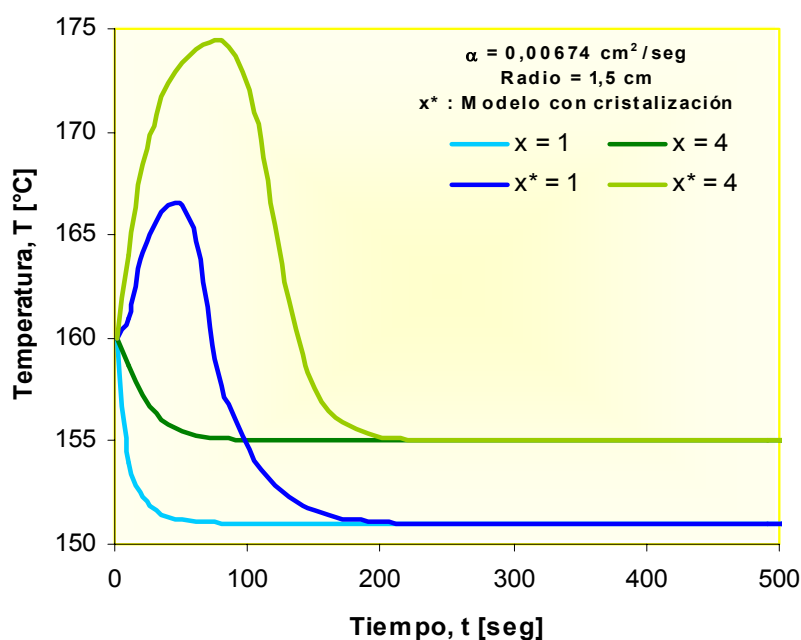


Figura 23. Efecto de la generación de calor para el PP, entre 160 y 150 °C, para el radio intermedio del cilindro.

Por otra parte, en la Figura 24 se observa como el efecto de calor por cristalización es absolutamente despreciable en el rango en el cual el material está fundido, permitiendo verificar así que el modelo de transferencia de calor bidimensional que considera los efectos de cristalización se comporta de manera satisfactoria en los rangos de temperatura previos al comienzo de dicho proceso.

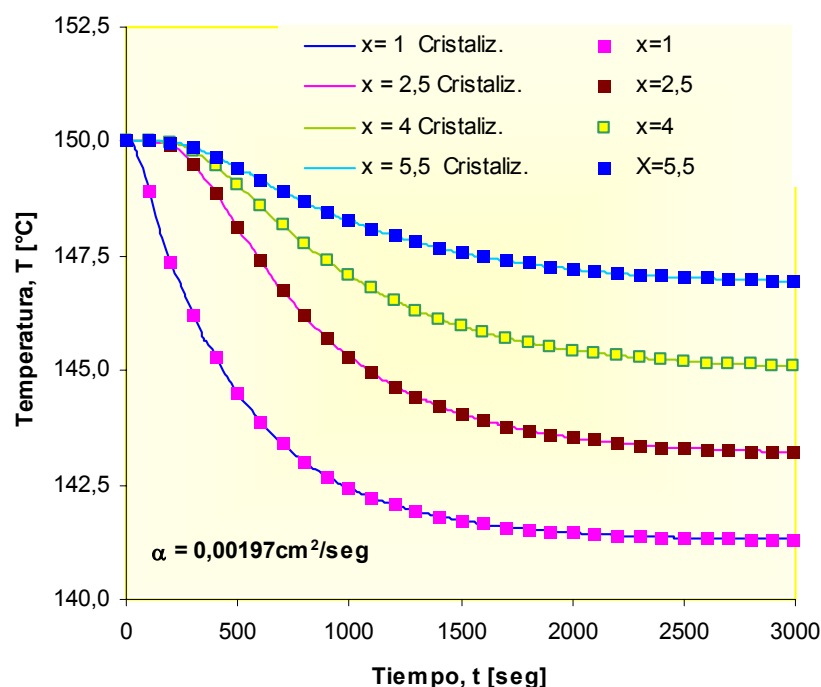


Figura 24. Efecto de la generación de calor para el PEAD, entre 150-140°C en el centro del cilindro.

En este sentido, se presume que una de las razones por las cuales el modelo de cristalización empleado en la simulación no se ajustó al comportamiento esperado, fue la manera en que se determinó la constante de transformación dinámica, esto debido a que en la actualidad no se ha definido una forma más adecuada y eficiente para generar los valores de $K(T)$ para procesos no isotérmicos, es decir, a diferentes temperaturas. Esta última afirmación tiene soporte en los estudios en este tópico realizados por González y Navarro (1998) y Sciamnna (1998).

También se estima que el modelo de Kamal y Chu presenta diferencias considerables respecto a la simulación bidimensional, debido a que dicho modelo depende significativamente de la temperatura de inicio de cristalización (Kamal y Chu, 1983) Adicionalmente, a la suposición de que la cristalización dinámica puede ser tratada como una serie de pasos de cristalización isotérmica.

Es importante destacar que el modelo de cristalización empleado en la simulación es uno de los más sencillos, lo cual no descarta la posibilidad de determinar un desempeño térmico que difiera del presentado en este trabajo de investigación al realizar el estudio pertinente con modelos más rigurosos, en cuanto a consideraciones y restricciones referentes al mecanismo de cristalización que éstos representen.

5.5 VALIDACION EXPERIMENTAL DE LOS PERFILES DE TEMPERATURAS

En relación con los resultados generados por los ensayos de laboratorio a efectuarse con el fin de validar los perfiles de temperaturas obtenidos a partir de las simulaciones realizadas, se presentaron inconvenientes con el equipo experimental que impidieron la generación de los datos requeridos, principalmente debido a fallas operacionales del equipo, entre las que se pueden mencionar: el suministro deficiente de energía eléctrica a la interfaz de control del sistema de calentamiento-enfriamiento de las planchas de calentamiento; el contacto inadecuado de las termocuplas con el dispositivo de entrada de datos de interfaz de comunicación, así como el empleo de un programa maestro, integrado por módulos de operación con sentencias que generan continuos errores de ejecución, para recolección de datos de la experiencia. Como consecuencia de todo lo anterior se decidió trabajar sólo con el modelaje y simulación.

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes obtenidas en el desarrollo del presente trabajo de investigación son:

- ❖ La transferencia de calor por conducción en el polímero se ajusta al modelo de transferencia de calor bidimensional propuesto como solución al problema planteado.
- ❖ Las simulaciones analíticas y numéricas efectuadas con el lenguaje de programación *MATLAB versión 5.3*, representan la solución propuesta como modelo de transferencia de calor en las direcciones axial y radial.
- ❖ Al comparar las simulaciones analíticas y numéricas de la solución del modelo bidimensional se obtuvo una desviación menor al 1%.
- ❖ A medida que se incrementa el desplazamiento radial, los perfiles de temperaturas generados son menores, a diferencia de lo ocurrido en la dirección axial.
- ❖ El rango de aplicación de la simulación del modelo bidimensional está entre $1 \cdot 10^{-1}$ y $1 \cdot 10^{-5}$ cm²/seg.

- ❖ A medida que se disminuyen los valores de las difusividades térmicas se obtienen mayores perfiles de temperatura para una misma altura de termopar.

- ❖ Las simulaciones de Transferencia de Calor por Conducción Bidimensional se pueden llevar a cabo analítica y numéricamente.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albano de Freitas, Carmen. ***Influencia de la Nucleación Heterogénea en la Cristalización y Propiedades Mecánicas del Propileno***. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 1988.

Beltrán, R. y Carranza, S. ***Transferencia de Calor en estado inestable en forros para freno***. Universidad de Los Andes, Santa Fé de Bogotá, Colombia, 2000.

Billmayer, F. ***Ciencia de los Polímeros***. Editorial Reverté, 2da. edición, Barcelona, España, 1978.

Billmayer, F. ***Textbook of Polymer Science***. Wiley, New York, 1984.

Blundell, D. y Osborn, B. ***Polymer***. 24, 953, (1986).

Cebe, P. y Hong, S. ***Polymer***. 27, 1183, (1986).

DePorter, J.; Bird, D. y Wilkes, G. Rev. ***Macromol. Chem. Phys.*** 33(1), 1 (1993).

Galarraga, D. y Zannin, F. ***Conductividad térmica de sustancias fundidas por métodos no estacionarios. Desarrollo de un equipo***. Trabajo de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, Agosto 2000.

González, E. y Navarro, O. ***Efecto de la Historia Térmica sobre las Propiedades Mecánicas de Polímeros Semicristalinos***. Trabajo de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 1998.

Hickson, Ian. (2000). **Lees Disc Experiment** [Documento en línea]. Disponible: <http://www.bath.ac.uk/~pv8ieh/academic/Thermal/home.html> [Consulta: 2001, Agosto 15].

Hillier, H. **Journal of Polymer Science**: Part A. 3, (1965).

Iida, Y. y Shigeta, H. **Measurement of Thermophysical Properties of Solids by Arbitrary Heating**. Bulletin of the JSME, Vol 24, N° 197, Noviembre 1981.

Incropera, F. **Fundamentos de Transferencia de Calor**. 4ª edición, México, 1998.

Kamal M. y Edgar Chu. **Isothermal and Nonisothermal Crystallization of Polyethylene**. **Polymer Engineering and Science**, January, 1983, Vol. 23, No.1

Kobayashi, Hiroaki et al. **Measurement of Thermal Diffusivity of Nonlinear Optical Polymer Thin Films Using Photoacoustic Method**. Journal of Chemical Engineering of Japan. Vol. 33, N°6. December 2000.

Mandelkern, L. **Crystallization of Polymer**. Mc Graw-Hill. New York. 1964

Mckibbin John P.; Sankhe, Shilpa; Bishop, Keisha y Hirt, Douglas. **Comparison of Techniques to Measure Additive Diffusivity in Polymer Films**. Clemson, University. ANTEC, 2000.

Ozawa, T. **Polymer**. 12 (3), 150, (1971).

Sciamanna, R. **Modelaje y simulación del comportamiento de los materiales plásticos en función de la metodología de proceso empleada**. Trabajo de ascenso a profesor titular, UCV, 1998

Ureta, E. ***Polímeros. Estructuras, propiedades y aplicaciones***. Editorial Limusa, 1989.

Welty, J. ***Fundamentos de Transferencia de Momento, Calor y Masa***. México, 1993.

APÉNDICES

APÉNDICE A: PARÁMETROS CINÉTICOS PARA LA CRISTALIZACIÓN

La cristalización es un proceso mediante el cual solidifican muestras poliméricas desde una fase desordenada. González y Navarro (1998) determinaron parámetros cinéticos que consideran la presencia de mecanismos de cristalización simple y doble, mediante la regresión de datos experimentales tomados de las curvas generadas por el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) para el polietileno de baja densidad (PEAD) y el polipropileno (PP-J600) entre otros, obteniendo resultados más confiables y que representan mejor el proceso estudiado.

El desarrollo de Kamal y Chu (1983) para representar matemáticamente el proceso de cristalización incluye el parámetro cinético " $K(T)$ ", correspondiente a la constante de velocidad de transformación que cambia en función de la temperatura, que determinan variaciones en la velocidad de crecimiento y en la densidad de nucleación. Por esta razón, se trabaja con una función de enfriamiento $K(T)$, expresada por la Ec. A-1, con la finalidad de simplificar las operaciones matemáticas.

$$\ln(K(T)) = aT + b \quad \text{Ec. A-1}$$

En el caso del exponente de Avrami " n ", a pesar de que éste varía con la temperatura, para desarrollar el estudio de interés se tomó el valor promedio de los resultados obtenidos por González y Navarro (1998), ya que según la teoría de los valores de los parámetros cinéticos éstos son más confiables en la medida que el comportamiento de las isothermas experimentales sea más próximo al lineal. (DePorter. Et al 1993), (Patel y Spuiell 1991).

En la Tabla A-1 se muestran los valores correspondientes a los parámetros cinéticos utilizados en el presente trabajo de investigación.

Tabla A-1. Parámetros cinéticos para cristalización isotérmica simple.

Polietileno de Alta Densidad (PEAD)				
Temperatura [°C]	118	119	120	121
Exponente de Avrami, n [adim]	1.7419	2.0839	2.2270	2.5129
Constante de cristalización, k [min ⁻¹]	5.0987	3.1770	0.9019	0.1743
Polipropileno (PP-J600)				
Temperatura [°C]	118	119	120	121
Exponente de Avrami, n [adim]	2.2249	2.1408	2.1735	2.2692
Constante de cristalización, k [min ⁻¹]	0.4843	0.3957	0.2378	0.1150

Fuente: *Efecto de la Historia Térmica sobre las Propiedades Mecánicas de Polímeros Semicristalinos.*

González y Navarro (1998)

Cálculos Típicos de los Parámetros Cinéticos

En esta sección se indican los cálculos efectuados para la obtención de los parámetros cinéticos, empleados en la simulación del modelo bidimensional de transferencia de calor que considera los efectos correspondientes al proceso de cristalización, los cuales obedecen a las consideraciones y suposiciones establecidas previamente en este apéndice. Los cálculos presentados corresponden al polietileno de alta densidad (PEAD).

A - 1. Cálculo del Coeficiente de Avrami promedio, [n_{prom}]

$$n_{prom} = \frac{\sum n_{(T)}}{n_{total}} \quad \text{Ec. A -2}$$

Donde:

n_{prom} : Coeficiente de Avrami promedio, [adim]

$n_{(T)}$: Coeficiente de Avrami para una temperatura T, [adim]

n_{total} : Número total de coeficientes, [adim]

$$n_{prom} = \frac{n_{(118^{\circ}C)} + n_{(119^{\circ}C)} + n_{(120^{\circ}C)} + n_{(121^{\circ}C)}}{4}$$

$$n_{prom} = \frac{1.7419 + 2.0839 + 2.2270 + 2.5129}{4}$$

$$n_{prom} = \frac{8.5657}{4}$$

$$n_{prom} = 2.1414$$

A - 2. Cálculos correspondientes a la función $K(T)$

Empleando la Ec. A-1 y los valores reportados en la Tabla A-1, se procede a determinar la pendiente de las rectas que definen la función correspondiente al comportamiento de la constante de enfriamiento, $K(T)$.

Cálculo de la pendiente a .

A partir de los valores del parámetro cinético reportados en la Tabla A-1, se obtiene:

$$a = \frac{\ln K(T_o) - \ln K(T_1)}{T_o - T_1} \quad \text{Ec. A -3}$$

Donde:

a : Pendiente de la recta, [adim]

T_i : Temperatura a la cual se determinó el parámetro $K(T)$, [$^{\circ}C$]

$$a = \frac{\ln K(118^{\circ}\text{C}) - \ln K(121^{\circ}\text{C})}{118^{\circ}\text{C} - 121^{\circ}\text{C}}$$

$$a = \frac{\ln(5.0987) - \ln(0.1743)}{118^{\circ}\text{C} - 121^{\circ}\text{C}}$$

$$a = \frac{1.682898 - (-1.746977)}{-3}$$

$$a = -1.125321$$

Determinación de la función **$K(T)$** .

Una vez conocidos la pendiente de la recta y dos puntos pertenecientes a ésta , se procede a definir la función de interés.

$$\ln K(T) = aT + (\ln k(T_o) - aT_o) \quad \text{Ec. A -4}$$

Para el punto (T, $\ln K(T)$)=(118°C, 1.6218985)

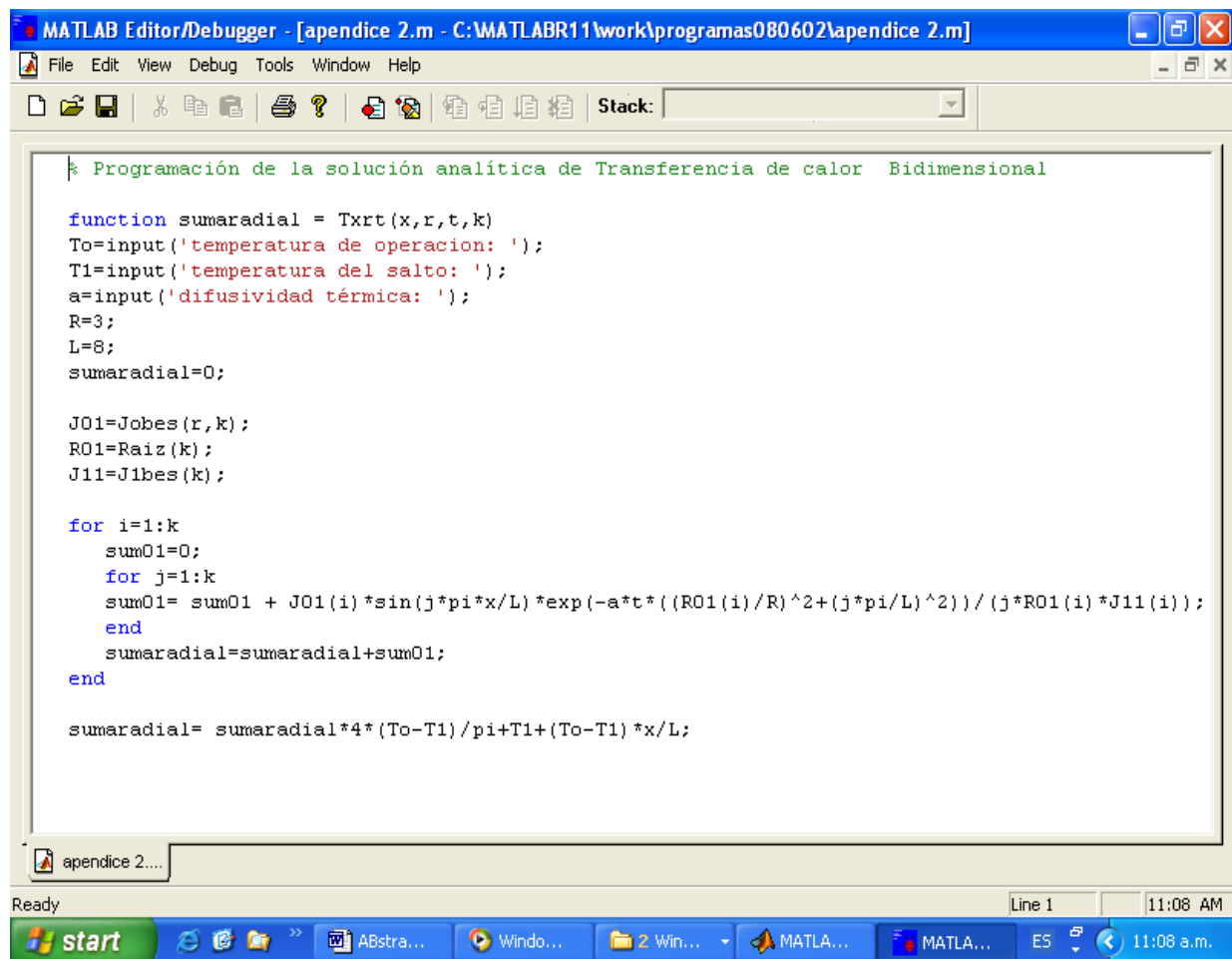
$$\ln K(T) = -1.125321 * T + (1.6218985 - (-1.125321)(118^{\circ}\text{C}))$$

$$\ln K(T) = -1.125321 * T + 134.416861$$

APÉNDICE B: PROGRAMAS EN *MATLAB* versión 5.3

A continuación se presentan cada una de las sentencias ejecutadas para las simulaciones de los Modelos de Transferencia de Calor bidimensional y de la generación de Calor por Cristalización desarrolladas analítica y numéricamente en el caso en que corresponden.

La siguiente figura representa la programación analítica del modelo bidimensional bajo el ambiente de Windows en la ventana de MATLAB.



% Programación del Modelo Bidimensional de Transferencia de Calor desarrollado
en diferencias finitas

```
N=5;
M=11;
To= input ('temperatura de operación To [°C]:');
T1= input ('temperatura del salto T1 [°C]:');
difus= input ('difusividad térmica difus [cm2/seg]:');
dt=input (' dt tiempo en seg:');
L=8;
R=3;
dx=L/(M-1);
dr=R/(N-1);
for j=1:M
    for i=1:N
        T(i,j,1)=To; % Condición inicial
    end
end
T(:,1,2)=T1; % Perturbación T1
for j=1:M
    T(N,j,2)=T1+(To-T1)*dx*(j-1)/L; % Perfil lineal de temperatura
end
for n=2:9000
    T(:,1,n+1)=T1;
    T(:,M,n+1)=To;
    T(N,:,n+1)=T(N,:,n);
    for j=2:M-1
        T(1,j,n+1)=difus*dt*((2*T(2,j,n)-2*T(1,j,n))/dr^2+(T(1,j+1,n)-2*T(1,j,n)+
T(1,j-1,n))/dx^2)+T(1,j,n);
    end
```

```

for i=2:N-1
    for j=2:M-1
        T(i,j,n+1)=difus*dt*((T(i+1,j,n)-2*T(i,j,n)+
            T(i-1,j,n))/dr^2+(T(i+1,j,n)-T(i-1,j,n))/(2*(i-1)*dr^2)+
            T(T(i,j+1,n)-2*T(i,j,n)+T(i,j-1,n))/dx^2)+T(i,j,n);
    end
end
end
end

```

% Programación del Modelo Bidimensional de Transferencia de Calor desarrollado en diferencias finitas con el término de Cristalización

```

N=5;
M=11;
To= input('Temperatura de Operación (To [°C]): ');
T1=input('Temperatura de Salto (T1 [°C]): ');
difus= input('Difusividad Térmica [cm2/seg]: ');
dt=input ('Introduzca el tiempo= ');
L=8;
R=3;
%datos cristalización
ro=0.905; % densidad del polímero (gr/cm^3)
rocriz=1.086; %densidad de cristalización del polímero (gr/cm^3)(rocriz = 20%ro + ro)
DH=62; % Calor de cristalización cal/gr
Cp=0.62604668; % Calor específico del polímero cal/gr°C
U =((rocriz*DH)/(ro*Cp));
m =2.2021; % Exponente de Avrami adimensional
a =-0.2228; % Para el PP adimensional
b =27.0999; % Para el PP adimensional

```

```

dx=L/(M-1);
dr=R/(N-1);

for j=1:M
    for i=1:N
        T(i,j,1)=To; % Condición inicial
    end
end

T(:,1,2)=T(:,1,1);

T(:,1,2)=T1; % Perturbación T1

for j=1:M
    T(N,j,2)=T1+(To-T1)*dx*(j-1)/L; % Perfil
end

for n=2:9000
    T(:,1,n+1)=T1;
    T(:,M,n+1)=To;
    T(N,:,n+1)=T(N,:,n);
    for j=2:M-1
        T(1,j,n+1)=difu*dt*((2*T(2,j,n)-2*T(1,j,n))/dr^2+(T(1,j+1,n)-2*T(1,j,n)+T(1,j-1,n))/dx^2)+T(1,j,n);
    end
    for i=2:N-1
        for j=2:M-1
            T(i,j,n+1)=(difu*dt*((T(i+1,j,n)-2*T(i,j,n)+T(i-1,j,n))/dr^2+(T(i+1,j,n)-T(i-1,j,n))/(2*(i-1)*dr^2)+(T(i,j+1,n)-2*T(i,j,n)+T(i,j-
```

```
1,n))/dx^2)+T(i,j,n))+((exp(a*T(i,j,n)+b))*m*((dt*(n-1))^(m-1)))  
*dt*U/((exp(exp(a*T(i,j,n)+b)*((dt*(n-1))^m)/60))*60);
```

```
    end  
  end  
end
```