

ASPECTOS CINÉTICOS DE LA TINTURA DE LA LANA A BAJA TEMPERATURA ¹⁾

J. Cegarra*, P. Puente**, A. Riva***, M. Pepió**** y R. Prieto*****

0.1. Resumen

Se estudian algunos parámetros cinéticos de la tintura de la lana a baja temperatura, en ausencia y presencia de Baylan NT. Las constantes de velocidad de absorción, determinadas por la ecuación de Cegarra-Puente muestran que la diferencia más notoria se produce a bajas temperaturas. Se observa una disminución de la resistencia de la fibra a la difusión del colorante por la presencia del Baylan NT. Los coeficientes de difusión del colorante en la lana no son constantes, aumentando con el tiempo de tintura.

Palabras clave: Cinética, difusión, lana, tintura, baja temperatura, velocidad de absorción

0.2. Summary: KINETIC ASPECTS OF LOW TEMPERATURE WOOL DYEING

Some kinetic parameters of low temperature wool dyeing, in the absence and in the presence of Baylan NT has been studied. The absorption rate constants, determined by Cegarra-Puente equation, reveal that the most remarkable difference occurs at low temperatures. A decrease of the fibre resistance to the dye diffusion, measured by the apparent activation energy, has been observed to be caused by the presence of Baylan NT. The diffusion coefficients of the dye in the wool are not constant and they increase with the dyeing time.

Key words: Kinetic, diffusion, wool, low temperature, absorption

rate

0.3. Résumé: ASPECTS CINÉTIQUES DE LA TEINTURE DE LA LAINE À BASSE TEMPÉRATURE

L'étude de certains paramètres cinétiques de la teinture de la laine en présence ou non de Baylan NT s'effectue à basses températures, où les constantes de vitesse d'absorption, déterminées par l'équation de Cegarra-Puente, présentent les différences les plus notables. On observe que la présence de Baylan NT provoque une diminution de la résistance de la fibre à la diffusion du colorant. Dans le cas de la laine, les coefficients de diffusion du colorant ne sont pas constants: ils augmentent en fonction du temps de teinture.

Mots clé: Cinétique, diffusion, laine, teinture, laine, basse température, vitesse d'absorption

1. INTRODUCCIÓN

La evaluación de los coeficientes de difusión aparente (D_a) de los colorantes ácidos en la lana ha sido objeto de diferentes estudios desde la década de 1930, cuando Speakman y Smith indicaron que después de un corto período al inicio de la tintura, los valores C_t/C_∞ versus $t^{1/2}$ estaban situados en una línea recta¹⁾. Medley y Andrews sugirieron que las desviaciones iniciales de la lineabilidad entre C_t/C_∞ versus $t^{1/2}$ eran debidas a una barrera que se oponía a la penetración del colorante²⁾; utilizando una de las ecuaciones de Crank y con el C.I. Anaranjado Acido 7, derivaron una expresión, en la cual una constante denominada "factor de admisión" se obtenía de la pendiente próxima al tiempo cero. El-Hariri y otros, basándose en la teoría de Medley y Andrews, encontraron que el coeficiente de difusión del C.I. Amarillo Food 3, en lana no tratada a 50 °C, era $5,9 \cdot 10^{-11}$ cm²/s y para la lana clorada de $2,4 \cdot 10^{-10}$ cm²/s³⁾.

Kinkle indicó que teóricamente, la desviación de la lineabilidad de C_t/C_m versus $t^{1/2}$ podía ser explicada si la lana contiene una mezcla de fibras con diferentes propiedades tintóreas⁴⁾.

Weigman y col. mostraron que los coeficientes de difusión del C.I. Azul Acido 122 en el ortocortex de la lana merina eran tres veces superiores que en el paracortex y que los coeficientes de difusión no eran constantes, disminuyendo con el tiempo de tintura. Este comportamiento lo atribuían, bien a la saturación de los sitios del colorante en la fibra o, a la dependencia de la difusión de la concentración del colorante en la fibra⁵⁾.

1) Este trabajo fue presentado en la "10th International Wool Textil Research Conference" de Aachen (Alemania), el 25/11-1/12/2000.

* Dr. Ing. José Cegarra Sánchez, Profesor Emérito de la Universidad Politécnica de Catalunya, Terrassa.

** Dr. Ing. Publio Puente Garrido, Profesor Titular Jubilado de la UPC.

*** Dra. Ascensión Riva Juan, Profesora Titular de Universidad del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.). Jefa del Laboratorio de Físico-Química de la Tintura del INTEXTER (U.P.C.)

**** Dra. Ing. Montserrat Pepió Viñals. Catedrática de Universidad del Departamento de Estadística e Investigación Operativa. Responsable de Estadística de la E.T.S.E.I.T. (U.P.C.).

***** Ing. Téc. Remedios Prieto Fuentes. Laboratorio de Físico-Química de Tintura y Acabados del INTEXTER (U.P.C.).

La tintura de la lana a baja temperatura, entre 80-90°C, en presencia de determinados productos auxiliares, ha recibido recientemente una singular atención, debido a las mejoras obtenidas en la calidad de la fibra y a sus positivas repercusiones en los procesos de hilatura y tejeduría. Ha sido mostrado por varios investigadores que la presencia de dichos productos produce un aumento de la velocidad de tintura y que se logran similares agotamientos que cuando la tintura se efectúa a la temperatura de 100°C, lo cual explica la posibilidad de efectuar tinturas a bajas temperaturas, con buenas solidez y en tiempos aceptables industrialmente. Brady ha indicado que no se produce un aumento de la velocidad de difusión y que la aceleración de la velocidad de absorción puede ser debida a otras causas⁶⁾. Además, Brady indica que la difusión intercelular es el camino principal para que los colorantes aniónicos para lana penetren en el interior de la fibra, en cualquiera de las condiciones de aplicación⁷⁾. Mediante estudios de microscopía, Leeder y col. han puesto de manifiesto que en la lana no modificada, los colorantes y otros productos penetran en la fibra a través del complejo de membrana celular (C.M.C.) y por la endocutícula de los bordes de las escamas. Al principio, los colorantes se difunden principalmente a lo largo de las regiones no queratinosas del C.M.C. y en el cemento intermacrofibrilar; conforme avanza el proceso de tintura, el colorante migra hacia las regiones con alto contenido de azufre, en las cuales se sitúa cuando se alcanza el equilibrio de la tintura⁸⁾.

Nuestro grupo ha efectuado varios trabajos acerca de la tintura de la lana a baja temperatura en presencia de productos auxiliares comerciales^{9,10,11)}, y con unas series de alcoholes etoxilados¹²⁾, desde un punto de vista aplicativo. Como continuación, hemos creído conveniente el profundizar en el estudio de la cinética de la tintura de la lana a baja temperatura, en presencia de Baylan NT, comparándola con la ausencia de este producto. Ello, lo efectuamos aplicando una ecuación para el cálculo de las constantes de absorción y dos tipos de ecuaciones para el cálculo de los coeficientes de difusión. Los resultados sirven, en este último caso, para comparar con los obtenidos por otros investigadores y sacar las conclusiones oportunas.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materia

Se utilizó peinado de lana australiana de 21 µ, lavado con detergente noiónico (Sandozina NIA), a 50°C durante 30 min. La materia lavada se ambientó a pH 6 en una solución de ácido clorhídrico, secándose a temperatura ambiente.

2.2. Colorante

Se empleó una forma comercial del C.I. Acid Blue 80, colorante de tipo batanable de PM 678 que contiene dos grupos sulfónicos, ya empleado en estudios anteriores.

2.3. Producto auxiliar

Se utilizó Baylan NT, producto recomendado por Bayer para la tintura de la lana a baja temperatura, compuesto por una mezcla de éteres poliglicólicos¹³⁾.

2.4. Tinturas

Se efectuaron isoterms a las temperaturas de 70, 80, 85, 90 y 95°C, en ausencia y en presencia de Baylan NT, 1% s.p.f., en las siguientes condiciones:

C.I. Acid Blue 80.....1,5% s.p.f.
 Sulfato sódico.....10% s.p.f.
 Acido acético.....pH 4,5
 Relación de baño.....1/80

Los tiempos de tintura se prolongaron en cada temperatura hasta obtener un agotamiento constante, tal como se indica en la TABLA 1.

2.5. Determinación del colorante sobre fibra.

Se efectuó por diferencia entre el colorante inicial y el residual en el baño de tintura, en cada uno de los tiempos indicados en la TABLA 1. La evaluación del colorante residual se efectuó de forma continua con un espectrofotómetro Shimadzu UV-265FW a la longitud de onda 625 nm. Previamente se había comprobado el cumplimiento de la ley de Beer para cada temperatura en ausencia y en presencia del producto auxiliar.

3. ECUACIONES UTILIZADAS

3.1. Constantes de velocidad de absorción

Se utilizó la ecuación de Cegarra-Puente, ya empleada en otros estudios y que se adaptaba bien a toda la cinética¹⁴⁾.

$$\ln\left(1 - \left(\frac{C_t}{C_\infty}\right)^2\right) = -K_a \cdot t$$

(1) C_t y C_∞ representan las cantidades de colorante absorbido en los tiempos t e ∞ , siendo K_a la constante de velocidad. Los valores de las constantes de velocidad, K_a , se obtuvieron mediante regresión lineal con el programa Statgraphics 6.

3.2. Energías de activación aparentes

Para su cálculo se empleó la ecuación de Arrhenius

$$K_t = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

- K_t- Constante de velocidad a la temperatura t.
- K₀- Constante de velocidad.
- E.- Energía aparente de activación.
- R.- Constante de los gases, 1,9896.
- T.- Temperatura absoluta, (t+273).

En nuestro caso, esta ecuación sólo se cumplía en los tramos medios de las gráficas C_t/C versus √t. Por ello, utilizamos la ecuación de Crank¹⁵⁾ para baño finito, cilindro y agotamiento elevado (A_g=96%), del tipo

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - A \cdot e^{-BK} - C \cdot e^{-FK} \quad (4)$$

3.3. Coeficientes de difusión

Se utilizaron dos ecuaciones:

La ecuación simplificada (3), ya empleada por otros autores^{1,2)}, en la determinación de los coeficientes de difusión en la lana.

$$\frac{C_t}{C_\infty} = D_a \cdot \sqrt{t} \quad (3)$$

C_t- Colorante en fibra al tiempo t.

C_∞- Colorante en fibra a tiempo infinito.

D_a- Coeficiente de difusión aparente.

4. RESULTADOS

4.1. Cinéticas

El colorante absorbido por la fibra, en mg, en cada tiempo y condiciones tintóreas se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Tempe- ratura	70 °C		80 °C		85 °C		90 °C		95 °C	
	Sin aux	Bay. NT	Sin aux.	Bay. NT	Sin aux.	Bay NT	Sin aux.	Bay. NT	Sin aux.	Bay. NT
5	0,967	2,034	2,012	3,663	1,939	3,414	2,217	3,9	3,134	4,899
10	1,405	2,624	2,799	4,745	2,733	4,605	3,122	5,195	4,492	6,394
15	1,646	3,09	3,389	5,425	3,343	5,362	3,891	6,084	5,433	7,396
20	1,813	3,525	3,858	5,889	3,817	5,974	4,555	6,739	6,448	8,074
30	2,311	4,099	4,659	6,785	4,763	7,069	5,701	7,738	7,537	8,906
40	2,598	4,612	5,325	7,388	5,542	7,778	6,576	8,471	8,373	9,260
50	2,825	5,031	5,96	7,852	6,214	8,293	7,27	8,861	8,895	9,430
60	3,187	5,45	6,475	8,269	6,748	8,663	7,918	9,126	9,209	9,522
90	3,958	6,428	7,67	8,964	8,03	9,163	8,929	9,329	9,552	9,630
120	4,835	7,727	8,532	9,243	8,677	9,612	9,397	9,579	9,642	9,661
150	5,647	8,534	9,289	9,394	9,143	9,674				
180	6,514	8,924	9,595	9,457	9,579	9,767				
270	7,793	9,329	9,790	9,627	9,609	9,767				
300	8,158	9,376	9,820	9,658	9,609	9,767				
330	8,432	9,439	9,835	9,658						
360	8,645	9,438								
390	8,843	9,485								
420	8,980	9,516								
450	9,148	9,516								

4.2. Constantes de velocidad de absorción

Las obtenidas por la aplicación de la ecuación de Cegarra-Puente, así como los valores

de los coeficientes de regresión para cada constante, se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2
 Constantes de Velocidad de Absorción, K_a en min^{-1}

Producto Auxiliar	Temperatura °C				
	70	80	85	90	95
Sin	4.765E -3	0.02145 *	0.01621	0.02148	0.03071
Coef. Correlac.	0.995	0.969	0.981	0.995	0.989
Baylan NT	8.651E -3	0.01272	0.02462	0.02542	0.02922 *
Coef. Correlac.	0.992	0.975	0.995	0.983	0.936

* Estas constantes de velocidad de absorción presentan un coeficiente de correlación inferior a 0,97.

4.3. Energías de activación aparentes

Las determinadas según la ecuación de Arrhenius, en función de las constantes de

velocidad K_t , se indican en la TABLA 3, juntamente con los coeficientes de regresión.

TABLA 3
 Energías de activación aparentes

	EAA (kcal/mol)	Coeficiente de Correlación
Sin producto auxiliar	18.638	0.999
Baylan NT	12.848	0.989

4.4. Coeficientes de difusión

Los determinados por medio de la ecuación

simplificada (3), aplicada en el tramo central, se indican en la TABLA 4.

TABLA 4
 Coeficientes de Difusión medios, $D_a \cdot 10^{-11}$ en $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
 Ecuación simplificada (3)

Producto Auxiliar	Temperatura °C				
	70	80	85	90	95
Sin	2.22	-	1.42	2.17	3.83
Baylan NT	1.02	-	4.38	7.18	12.6

Los hallados por la ecuación de Crank se muestran para dos casos extremos de temperatura

y diferentes tiempos de tintura, en la TABLA 5, en ausencia y presencia de Baylan NT.

TABLA 5

Coefficientes de difusión según ecuación de Crank (4)
 en función del tiempo de tintura, $D_a \cdot 10^{-11}$ en $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$

Producto auxiliar	Sin		Baylan NT	
Temperatura °C	70	90	70	90
Tiempo, min				
20	0.161	1.988	0.910	9.602
40	0.202	4.484	1.026	30.872
60	0.231	11.902	1.275	41.738
90	0.278	23.794	1.811	65.295
120	0.394	-	4.267	-
150	0.572	-	9.046	-
Valor medio D_a	0.306	6.064	3.302	36.876

En la Fig.1 se muestra la variación de D_a en función del tiempo de tintura, en ausencia de

producto auxiliar y con Baylan.

$D_a \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$

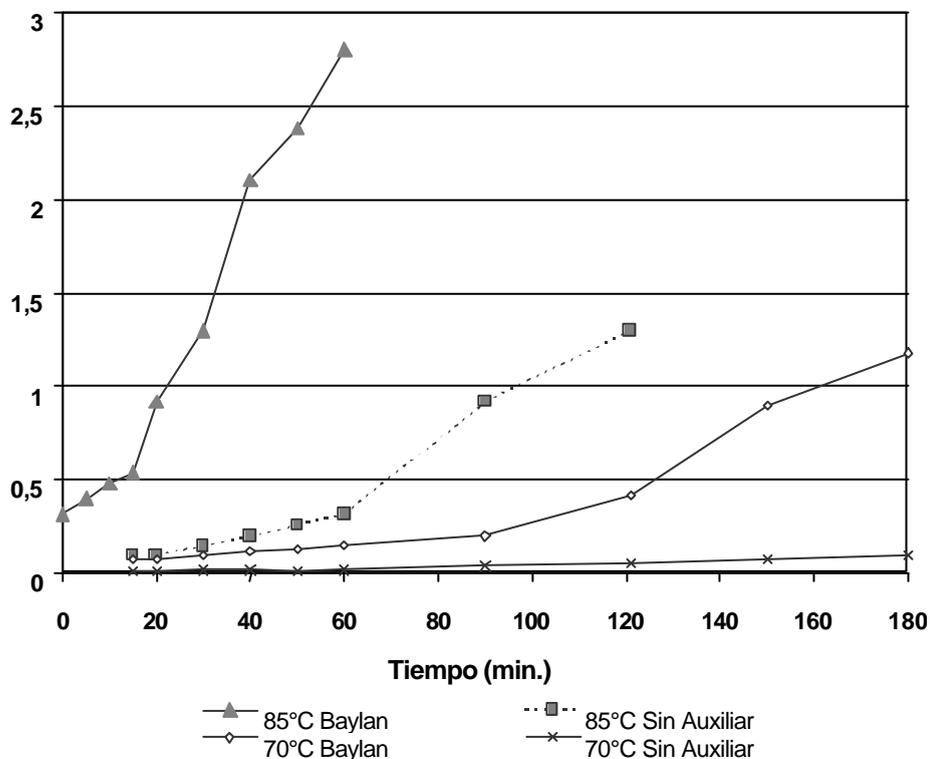


FIGURA 1: Evolución del D_a de C.I. Azul Acido 80, en función del tiempo de tintura, sin producto auxiliar y con Baylan NT a las temperaturas de 70 y 85°C.

En la Fig.2 se muestra la evolución de D_a en función de la temperatura de tintura para dos

tiempos, en ausencia y presencia de Baylan NT.

$D_a \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$

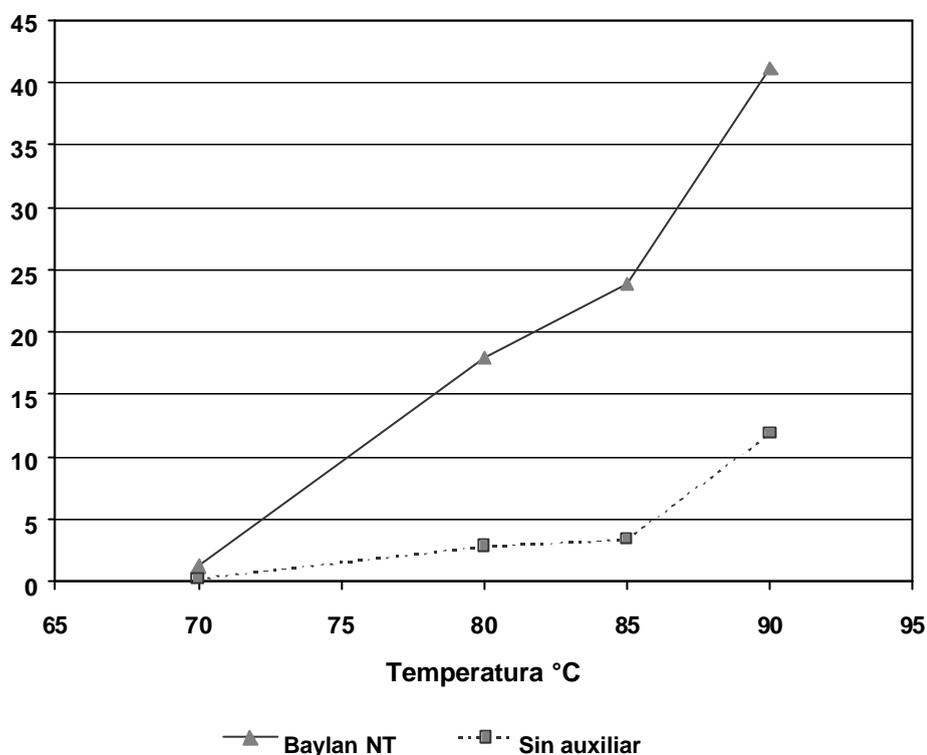


FIGURA 2: Evolución de D_a del C.I. Azul Acido 80 en la lana, a 60 minutos, en función de la temperatura de tintura

5. DISCUSIÓN

Dados los diferentes parámetros cinéticos determinados, efectuaremos el análisis de cada uno de ellos separadamente para mayor claridad expositiva.

5.2. Constantes de velocidad

Los valores de K_a indicados en la TABLA 2 sin producto auxiliar y con Baylan NT, muestran que la presencia de éste produce un aumento significativo de K_a en comparación con los obtenidos sin producto auxiliar, lo cual era de esperar si contemplamos la absorción del colorante por la fibra indicados en la TABLA 1. Asimismo, se puede apreciar que la diferencia entre K_a es mayor a baja temperatura, 70° C, que a temperatura más elevada, 90° C, anulándose para la máxima temperatura de estas experiencias, 95° C. De acuerdo con ello, puede indicarse que el aumento de la velocidad de absorción producida por Baylan NT y, tal vez, la de productos similares, se obtiene entre 80-90° C, desde una óptica de aplicación, ya que a temperaturas de 70° C la velocidad de absorción es muy baja.

5.3. Energía de activación aparente

La energía de activación (E) viene definida como la cantidad por la cual la energía de las moléculas activadas excede del promedio de la energía de las moléculas del soluto; este exceso es el que permite a las moléculas activadas vencer la resistencia del entorno, en este caso la fibra, y difundirse hacia el interior. Un menor valor numérico de E, en una cinética de tintura, significa una menor resistencia de la fibra a la difusión del colorante y una menor dependencia de ésta de la temperatura.

De acuerdo con lo indicado y los valores determinados según la ecuación de Arrhenius, TABLA 3, es patente, desde un punto de vista cinético que la presencia del Baylan NT, y tal vez, la de otros productos similares, disminuye la resistencia que opone la fibra de lana al paso del colorante. El posible mecanismo que produce este efecto, conviene discutirlo cuando hallamos efectuado el análisis de qué sucede con el coeficiente de difusión del colorante.

5.4. Coeficiente de difusión

Los coeficientes de difusión obtenidos mediante la ecuación (3) muestran un aumento al hacerlo la temperatura de tintura. Asimismo, los hallados para las tinturas en presencia de Baylan NT son del orden de cuatro veces superiores a los obtenidos en ausencia de producto auxiliar. Dado que estos valores se han determinado en el tramo recto de la gráfica C_t/C_∞ versus $t_{1/2}$ sólo pueden considerarse como valores orientativos y no nos indican nada acerca de su posible variación durante el tiempo de tintura. Por otra parte, hay que indicar que su magnitud es del orden de los determinados por El-Hariri y col.³⁾

La determinación de los coeficientes de difusión según Crank, TABLA 5 y Fig.1, nos indican que:

a).- Tanto en el caso de la tintura sin producto auxiliar como cuando se emplea Baylan NT, los D_a no son constantes, aumentando con el tiempo de tintura. Weigan y col. ya habían indicado la variación del coeficiente de difusión y su disminución con el tiempo de tintura⁵⁾. En nuestro caso, si bien podemos confirmar la no constancia de D_a con el tiempo de tintura, nuestros resultados muestran un aumento de D_a al aumentar aquél.

La variación de D_a la suponemos justificada en dos consideraciones, dado la irregularidad de los lotes de lana y la compleja morfología de la fibra:

1.- A nivel fibrilar, en un lote de lana existen fibras de diferente diámetro; hemos podido comprobar al microscopio que las fibras de menor diámetro se tiñen rápidamente, mientras que las más gruesas requieren un tiempo superior, tiñéndose antes el ortocortex¹¹⁾ Según la proporción entre ambas, ello puede influir en la variación de D_a con el tiempo de tintura.

2.- Desde un punto de vista morfológico. Medley y Andrews sugirieron la existencia de una barrera que inicialmente se oponía a la entrada del colorante²⁾. Por otra parte, ha sido indicado que al principio, los colorantes penetran en la fibra a través del C.M.C. y por los bordes de las escamas de la endocutícula. Conforme avanza el proceso, el colorante migra hacia regiones de alto contenido de azufre⁸⁾. Todo ello hace suponer que cada región morfológica presente variaciones en su permeabilidad y que D_a varíe con el tiempo de tintura.

El aumento de D_a con el tiempo de tintura, claramente reflejado en la TABLA 5 y en la Fig.1, suponemos que puede ser debido a la mayor facilidad de penetración del colorante, una vez vencida la barrera inicial que se opone a su entrada en la fibra. Además, puede apreciarse, Fig.1, que el aumento de D_a con el tiempo es más significativo conforme aumenta la temperatura, lo cual nos hace suponer una mayor plasticidad de ésta al aumentar aquélla.

b).- Los D_a aumentan cuando lo hace la temperatura, siendo mayores los obtenidos en

presencia del producto auxiliar. La diferencia entre los obtenidos en las tinturas con Baylan NT y sin producto auxiliar permanece casi constante entre los rangos de temperaturas 70-95° C, Fig.2.

El aumento de D_a por la presencia del Baylan NT puede ser debido a:

1.- Ha sido demostrado que el Baylan NT presenta afinidad por la fibra de lana¹⁶⁾, lo cual puede producir una disminución de la energía de activación de la tintura, tal como hemos visto anteriormente. Ello supone una mayor accesibilidad de la fibra a la difusión del colorante, con el consiguiente aumento del valor de D_a .

2.- Además, una posible interacción entre el Baylan NT y el colorante en la interfase fibra-solución, podría dar lugar a una capa micellar que contuviese una concentración de colorante elevada, aumentando de esta forma el gradiente de concentración del colorante y por lo tanto el valor de D_a .

3.- Por otra parte, Coderch y otros ha mostrado¹⁷⁾ que el Baylan NT produce una modificación de la estructura química de los componentes hidrófobos del C.M.C., principalmente reduciendo el contenido de ácidos grasos, lo cual podría manifestarse en una reducción de la barrera hidrofóbica del C.M.C., a través del cual penetra el colorante⁸⁾, con el consiguiente aumento de su difusibilidad.

4.- El orden de magnitud, $D_a \cdot 10^{-11}$, es muy similar al obtenido con la ecuación simplificada, si bien el valor de N^0 es superior y diferente, como era de esperar.

6. CONCLUSIONES

Del presente trabajo se pueden indicar las siguientes:

6.1. El aumento de la velocidad de absorción por la presencia del Baylan NT se produce, desde un punto de vista aplicativo, entre 80-90°C. A temperaturas superiores las velocidades de absorción tienden a igualarse.

6.2. La presencia del Baylan NT disminuye el valor de la energía aparente de activación, lo cual interpretamos como una disminución de la resistencia opuesta por la fibra de lana a la difusión del colorante, en presencia de dicho producto auxiliar.

6.3. Los coeficientes de difusión del colorante en la lana en ausencia y presencia del producto auxiliar, no son constantes, disminuyendo con el tiempo de tintura. Se sugieren algunas interpretaciones de este comportamiento.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. J B Speakman y S G Smith, J.S.D.C., **52**, 121 (1936).
2. J A Medley y M W Andrews, Text. Research J., **29**, 398 (1959).
3. D K El-Hariri, J A Coates y J D Ratee, J.S.D.C., **95**,432 (1979).

4. J H Skinkle, *Text. Research J.*, **25**, 86 (1955).
5. H D Weigmann y col., *Proc. Internat. Wool Text. Res. Conf. Tokyo*, **Vol 5**, 141 (1985).
6. P R Brady. *Rev. Proc. Colouration*, **Vol 22**, 58.(1992)
7. P R Brady, *Rev. Proc. Colouration*, **Vol 22**, 58 (1992).
8. J.D. Leeder y col., *Proc. Internat. Wool Text. Res. Conf. Christchurch*, **Vol 4**, 227 (1990).
9. J. Cegarra, A. Riva, R. Prieto, 16th IFATCC Congress, Maastricht, The Netherlands (1993).
10. A. Riva, J. Cegarra, R. Prieto, *Tintoria*, **6**, 44 (1994).
11. A. Riva, J. Cegarra, R. Prieto, *Melliandtext.*, **1/2**, 58 (1995).
12. J. Cegarra, A. Riva, R. Prieto, *Proc. Internat. Wool Tex. Res. Conf. Biella*, (1995).
13. Bayer, *Technical Information Baylan NT*.
14. J. Cegarra, P. Puente, *Textile Res. J.*, **37**, (1967).
15. T. Vickerstaff, " *The Physical Chemistry of Dyeing* ", Edit. Oliver and Boyd, London, 132 (1954).
16. A. Riva, J. Cegarra, R. Prieto, *J.S.D.C.*, **Vol. 112**, 144 (1996).
17. L. Coderch, J. Cegarra, O. López, A. de la Maza, A. Manich, J.L. Parra, *Tex. Res, J.*, **67(2)**, 131 (1997).