

TRABAJO DE DIVULGACIÓN

INTERPRETACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE COLORANTES

J. Valdeperas*, M.J. Lis**, F. Carrillo*** y J.A. Navarro****

0.1. Resumen

En este trabajo se analiza la importancia y la trascendencia de la caracterización termodinámica del equilibrio de tintura en la nueva fibra Lyocell, efectuada por los autores, como vía de optimización de los procesos tintóreos, así como para el desarrollo y aplicación de las nuevas tecnologías en la obtención de productos textiles de alto valor añadido y propiedades innovadoras.

Se revisan todas las etapas del proceso de preparación, tintura y lavado, así como las posibilidades que las nanotecnologías tienen en el acabado, para conseguir los objetivos prefijados.

Palabras clave: equilibrio de tintura, volumen interno, Lyocell, optimización de procesos y nanotecnología textil.

0.2. Summary: INTERPRETATION OF DYE ABSORPTION ISOTHERMS.

In this paper we examine the importance and relevance of the thermodynamic characterisation of dye equilibrium in the new fibre Lyocell carried out by the authors as a means of optimising dyeing processes and for the development and application of new technologies to obtain high added value textile products with innovative properties.

All the steps in the process of preparation, dyeing and washing, and the possibilities offered by nanotechnology in finishing, were studied with a view to attaining the objectives that had been set.

Key words: dye equilibrium, internal volume, Lyocell, optimisation of processes, textile nanotechnology.

0.2. Résumé: INTERPRÉTATION DES ISOTHERMES D'ABSORPTION DE COLORANTS

L'étude porte sur l'analyse de l'importance de la caractérisation thermodynamique de l'équilibre de teinture sur la nouvelle fibre Lyocell, effectuée par les auteurs, en vue d'optimiser les traitements tinctoriaux ainsi que pour développer et appliquer les nouvelles technologies dans la recherche de produits textiles à forte valeur ajoutée, dotés de propriétés innovantes.

Toutes les étapes de la procédure sont révisées : préparation, teinture et lavage, ainsi que les possibilités des nanotechnologies pour le finissage, de manière à atteindre les objectifs fixés au départ.

Mots clé: équilibre de teinture, volume interne, Lyocell, optimisation des procédures, nanotechnologie textile.

1. INTRODUCCIÓN

Con la aparición en el mercado de las nuevas fibras Lyocell, se ha puesto de manifiesto una necesidad, inexcusable, de la caracterización de propiedades y parámetros de tipo estructural y termodinámico que, en el caso del sector textil, se encontraba algo olvidado.

Uno de los parámetros estructurales que ha sido necesario determinar, ha sido el del volumen libre, V (l/kg).

En este trabajo, aprovechando la determinación de V en las fibras Lyocell, se quiere poner de manifiesto la gran importancia que, en diversas etapas del proceso textil tiene dicho parámetro, desde la preparación y el lavado, hasta el acabado.

2. VOLUMEN LIBRE EN LOS MATERIALES TEXTILES

Para el estudio del equilibrio en tratamientos y procesos isotérmicos de fibras textiles, V pretende jugar un papel de indicador de la capacidad de absorción de cualquier sustancia en una estructura polimérica. En realidad, V , no es más que un espacio disponible, debido a la reordenación, a la temperatura de ensayo, de la estructura fina de las cadenas macromoleculares constituyentes del polímero, en el que pueden

* Dr. Ing. José Valdeperas Morell, Prof. Titular de Universidad. Dpto. de Ingeniería Textil y Papelera. Jefe del Laboratorio de Tecnología Textil Química-Control de Calidad y Director del INTEXTER (U.P.C.)

** Dr. Ing. Manuel José Lis Arias. Prof. Titular de Escuela Universitaria. Dpto. de Ingeniería Química (U.P.C.)

**** Dr. Ing. Fernando Carrillo Navarrete, Profesor Asoc. de Escuela Univ. Dpto. de Ingeniería Química (U.P.C.)

**** Juan Antonio Navarro Viciano, Ing. Téc. Laboratorio de Tecnología Textil Química-Control de Calidad del INTEXTER (U.P.C.)

alojarse algunas sustancias según sea su carácter iónico y tamaño molecular.

Diversos factores son los que deben considerarse para su determinación, sobre todo en el caso de que los polímeros presenten un cierto grado de hidrofiliidad, ya que cambian la carga eléctrica interna de la fibra. Si la estructura química que va a entrar en el espacio disponible es una estructura cargada o con polaridad eléctrica, la existencia de fuerzas de atracción y/o repulsión con la fibra cargada, modificará con toda seguridad, el comportamiento esperado por tamaño o por disponibilidad de la fibra.

Además, en el medio, existen iones provenientes del electrolito fuerte que acostumbra a incorporarse al mismo para regular la entrada del colorante en la estructura fibrosa.

$$\frac{C_f}{C_i} = k \exp\left(-\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right) \quad (1)$$

Donde C_f y C_i , son las concentraciones del colorante en la fibra y en la interfase, respectivamente, μ es el potencial químico, R es la constante universal de los gases y T , la temperatura absoluta.

Independientemente del modelo matemático, puede plantearse en general, la distribución de moléculas y sustancias entre estas tres fases, ya que, son muchos los procesos textiles a los que puede aplicarse como modelo fenomenológico.

En el caso de las fibras celulósicas por ejemplo, hay varias posibilidades para establecer el comportamiento de absorción isotérmico de colorantes, todas ellas en función del volumen interno (volumen libre).

Aplicando las condiciones de equilibrio en la interfase, entre especies cargadas (electroneutralidad en la interfase), según Donan, se obtiene una de las tres ecuaciones siguientes que representan las isotermas de Nerst, Langmuir y Freundlich.

Langmuir

$$K = \frac{[Na_f]^z [D_f]}{V^z [Na_s]^z [D_s] ([D_{sat}] - [D_f])} \quad (2)$$

Nerst

$$K = \frac{[Na_i]^z [D_f]}{V^{z+1} \cdot ([Na_s]^z [D_s])} \quad (3)$$

Freundlich

$$K = \frac{[Na_i]^z [D_f]}{V^{z+1} \cdot ([Na_s]^z [D_s])^x} \quad (4)$$

donde:

- V: Volumen interno de la fibra (l/kg)
- Z: N° de cargas eléctricas del ion colorante
- Na_f : Concentración de iones sodio en la fibra (mol/l)
- Na_s : Concentración de iones sodio en la solución (mol/l)
- D_f : Concentración de colorante en la fibra (mol/kg)
- D_s : Concentración de colorante en la solución (mol/l)
- X: Coeficiente característico del sistema colorante-fibra
- D_{sat} : Concentración de saturación del colorante sobre el sustrato (mol/kg)

Con estos parámetros, una vez linealizadas las ecuaciones, puede conocerse cual de ellas define con mayor exactitud el comportamiento experimental obtenido.

3. ISOTERMAS EN FIBRAS LYOCELL Y SU MODELIZACIÓN

En algunos trabajos previos realizados en el INTEXTER, los autores han presentado los resultados obtenidos a partir de un procedimiento experimental estándar a escala de Laboratorio. Los resultados obtenidos, que pueden apreciarse en la figura siguiente, muestran que la isoterma que mejor se ajusta al comportamiento experimental es la de Freundlich.

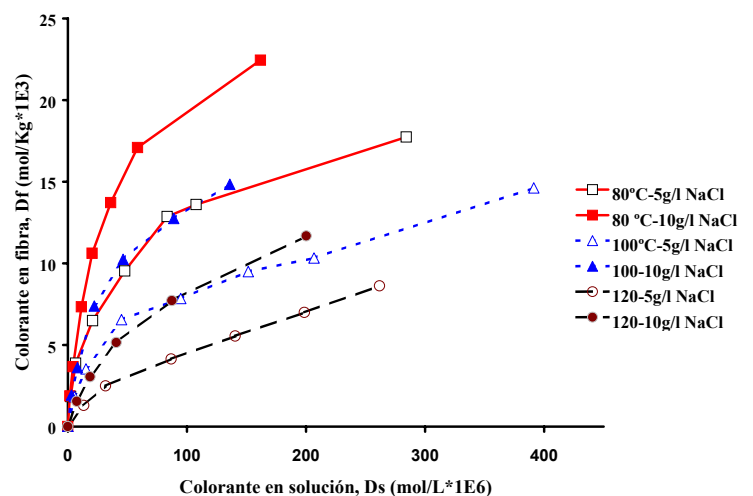


FIGURA 1: Isotermas de fibras Lyocell con C.I. Direct Blue 1

Aplicando la ecuación de Freundlich, puede obtenerse, para el volumen interno V , el valor de 0.51 l/kg para las fibras Lyocell. La comparación con algunos de los valores de volumen libre publicados anteriormente, permite aclarar algunos de los aspectos que diferencian el comportamiento de estas fibras respecto a otras de tipo celulósico:

TABLA 1

Valores de volúmenes libres en fibras celulósicas

Fibra	V (l/kg)
Algodón	0.22
Viscosa	0.45
Cuproamoniacal	0.60
Lyocell	0.51

Con el valor de K obtenido según la expresión de Freundlich, podrá calcularse la variación del potencial químico ($\Delta\mu^0$), que, combinado con las temperaturas ensayadas, permite el cálculo de las variaciones de entalpía y entropía estándar a las dos concentraciones de electrolito ensayadas (5 y 10 g/l de NaCl). Los valores de entalpía obtenidos, han sido -14969 cal/mol y -8795 cal/mol, para 5 y 10 g/l de NaCl, respectivamente y los de entropía, -27.3 cal/molK y -8.8 cal/molK.

Conocidos los parámetros que rigen el comportamiento isotérmico según el modelo de Freundlich y el parámetro estructural V , podría establecerse su modelización matemática ya que, para cualquier cambio de concentración de electrolito en este sistema de fibra colorante, los efectos correspondientes se traducirán a cambios en la K , y todo ello, llevará a cambios en la isoterma.

Los cambios que el volumen libre sufre en función de la variación de las condiciones de trabajo, pueden apreciarse en la figura siguiente:

Influencia de los parámetros tintóreos en el Volumen interno V(l/kg)

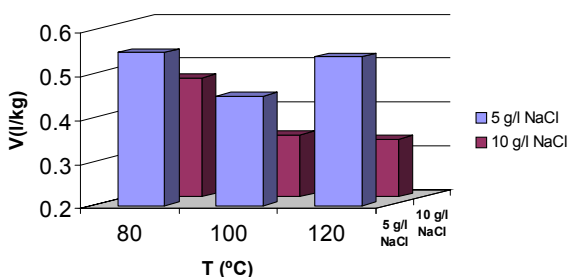


FIGURA 2: Influencia de los parámetros tintóreos en el volumen interno

Tal y como puede apreciarse en la figura 2, hay cambios en el volumen libre, no sólo con la concentración de electrolito presente, sino también con la temperatura. Ello es lógico si se piensa que el volumen libre es un volumen "provocado" por las macromoléculas que constituyen la fibra y éstas, presentan movibilidades diferentes al variar la temperatura.

La modelización del comportamiento isotérmico, tomando en consideración todos los aspectos comentados, lleva a los resultados que pueden apreciarse en la figura siguiente:

Simulación Isotermas de Tintura Lyocell - C.I. Direct Blue 1

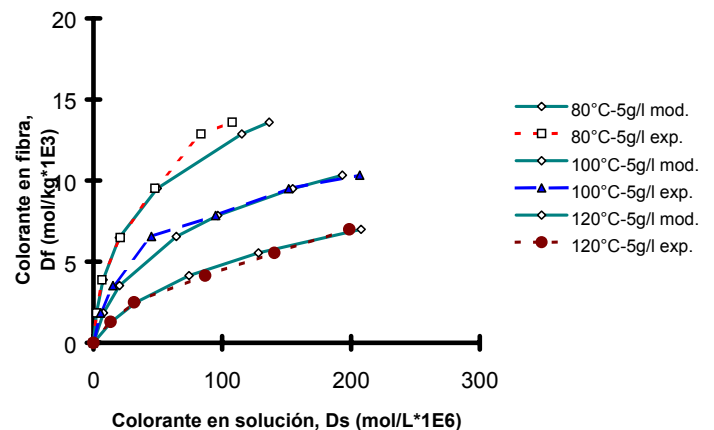


FIGURA 3: Simulación isotermas de tintura Lyocell-C.I. Direct Blue 1

Tal como puede apreciarse en la Fig. 3, la correlación entre los resultados experimentales y los simulados a partir de los datos termodinámicos obtenidos, es alta.

4. SIGNIFICACIÓN DEL VOLUMEN INTERNO EN POLÍMEROS Y FIBRAS

Los efectos detectados en las fibras textiles, deberían ser, por su naturaleza polimérica, comunes a otros polímeros. La comparación con los mismos, podría enriquecer la visión textil del sistema fibra colorante a escalas nano, lo que abriría perspectivas futuras para posibles aplicaciones.

De hecho, algunas de las resinas epoxy utilizadas en industria aeronáutica, han sido estudiadas desde el punto de vista del volumen libre. Los estudios realizados con "positron anihilaton spectroscopy", relacionan el volumen libre con el peso molecular de las cadenas poliméricas, su ordenación y el nivel de reticulación. La relación entre el volumen libre y la permeabilidad que ofrecen dichas resinas, queda demostrado mediante modelos matemáticos semiempíricos de tipo bi-paramétrico.

En la misma línea de trabajo, se encuentran los estudios realizados en la Universidad de Lund (Suecia)^{5,6} con el objeto de definir el papel que juega el volumen libre de los polímeros en su conductividad, propiedades barrera, comportamiento viscoelástico, resistencia mecánica y otras propiedades observables macroscópicamente.

En otros casos, la relación entre el volumen libre y las propiedades de los polímeros se realiza mediante la variación de la temperatura de transición vítrea (Tg). Ello no debe de extrañar, ya que la teoría de Williams-Landau-Ferry (WLF) respecto a la dependencia de la viscosidad de los polímeros fundidos, es realmente, el desarrollo de la teoría cinética basada en el volumen libre y la teoría de la velocidad de Eyring. La probabilidad de movimiento de las moléculas por unidad de tiempo, se asocia a un comportamiento tipo Arrhenius que involucra el volumen libre disponible en la energía de activación.

Por último, la permeabilidad de los gases en distintos tipos de poliésteres, se explica a partir de los valores del volumen libre por parte de algunos autores⁷, mediante una ecuación lineal del volumen libre con la composición de los polímeros, de la forma:

$$P = k_1 \exp(k_2 V_f) \quad (5)$$

Donde P, es la permeabilidad, V_f es el volumen libre y k_1 , k_2 , son constantes experimentales que dependen del tipo de polímero y de las interacciones intermoleculares que existan entre las macromoléculas del mismo.

De todo ello, se deduce que varias propiedades macroscópicas, evidentes en los polímeros, pueden explicarse a nivel microestructural a partir de las características del volumen libre.

5. INCIDENCIA DEL VOLUMEN LIBRE EN EL TRATAMIENTO DE MATERIALES TEXTILES

Si se toma en consideración los ejemplos especificados en el apartado anterior, deberíamos intentar establecer algún tipo de relación entre el volumen libre de las fibras textiles y su influencia en algunos procesos de tipo textil. Veamos algunos ejemplos:

5.1. Descrudado enzimático

Generalmente, suele realizarse un descrudado enzimático, con complejos enzimáticos tipo amilasas y/o amilopectinasas.

Los enzimas, no hidrosolubles, se encuentran *encapsulados* en sistemas constituidos por iones alcalino-térreos (activadores) y tensioactivos, que permiten su estabilidad en el medio acuoso.

Estas "Nanomáquinas", denominación que algún autor ha sugerido⁸, deben absorberse en la superficie del textil, ya que por su tamaño, no pueden llegar a penetrar hasta regiones suficientemente internas, pero si que pueden hacerlo algunos de los componentes de las formulaciones en los que se encuentran. Ello, puede modificar el volumen libre disponible lo que permitiría el atrapamiento parcial de algunas de las dextrinas producto de la hidrólisis enzimática de los almidones.

Si ello fuera así, provocaría una inhibición por producto que modificaría el rendimiento del enzima. La presencia de tensioactivos que alteran la tensión interfacial, y que modifican la tensión interfacial dinámica, junto con la agitación del baño, disminuye dicho efecto, pero, ¿se ha estudiado alguna vez el fenómeno desde este punto de vista? ¿se es consciente de que se trabaja a niveles micro y nano?

5.2. Lavado

En el caso de los tensioactivos que se utilizan en los procesos de lavado, la absorción de agua y su ubicación en el volumen libre de las fibras, así como de los iones disueltos en la misma, influyen notablemente en la carga y características de la capa interfacial.

Suele considerarse que el mecanismo que tiene lugar en la adsorción de los tensioactivos, sigue dos etapas: Adsorción monomolecular de tipo Langmuir y una posterior adsorción multicapa siguiendo un modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET)⁹.

La orientación de las monocapas en polímeros que adquieren polaridad con la absorción de agua, es debida a la atracción entre la carga exterior y el grupo polar del tensioactivo, por lo que, cambios en el volumen libre (por temperatura o por absorción de iones del baño), puede provocar cambios en la estructura de dicha monocapa. La siguiente capa, cuya ordenación viene marcada por la de la primera, interacciona con la primera por fuerzas de Van der Waals entre las cadenas no-polares del tensioactivo, por lo que también puede verse afectada por el mismo factor.

En general, las condiciones de lavado que se recomiendan, tanto a nivel de temperaturas como de las propias formulaciones de los tensioactivos utilizados en el proceso textil, no se han definido, ni tomado en consideración de acuerdo con estos factores, sino más bien por una vía notablemente empírica.

5.3. Tintura

Si el volumen libre de las fibras textiles se ha estudiado a partir de las isotermas de absorción en el equilibrio, alguna trascendencia debería de tener en el comportamiento tintóreo de las mismas.

En realidad, es en esta etapa donde el efecto del volumen libre puede resultar más

importante ya que el espacio disponible entre las cadenas macromoleculares, es precisamente el que deben de ocupar las moléculas de colorante, en forma de unidades aisladas o formando agregados.

Los autores han puesto de manifiesto en algunas publicaciones^{10,11)}, la importancia de la difusión en el proceso tintóreo, y en concreto, en las fibras de tipo celulósico. La presencia de espacio disponible, permite, no sólo el alojamiento del colorante, sino la existencia de gradientes de concentración que promueven la uniformidad y homogeneidad del proceso.

$$\ln D_1 = \ln \bar{D}_0 - \frac{E^*}{RT} - \left\{ \frac{(1-\omega_2)\hat{V}_1^* + \xi\omega_2\hat{V}_2^*}{\hat{V}_{FH}/\gamma} \right\} \quad (6)$$

En la ecuación (6), se muestra la dependencia de los coeficientes de difusión en los polímeros para volúmenes específicos de moléculas trazadoras en función de la temperatura y del volumen libre del polímero¹²⁾.

- D_1 , es el coeficiente de difusión de las especies que penetran
- \bar{D}_0 es una constante experimental
- E^* es la energía efectiva por mol que una molécula necesita para vencer las fuerzas atractivas en la superficie del polímero
- R es la constante universal de los gases
- T la temperatura absoluta
- ξ "parámetro de tamaño"
- V_1 y V_2 son los volúmenes específicos de penetrante y polímero, respectivamente
- V_{FH} es el promedio de volumen libre por unidad de masa
- γ valor promedio de solapamiento en la mezcla
- ω_2 fracción en peso de polímero

Esta dependencia puede entenderse si se considera que el proceso de tintura es producto de dos etapas consecutivas adsorción y posterior difusión. El colorante, generalmente en forma de agregados moleculares en el baño encapsulados formando micelas mixtas con los tensioactivos presentes, debe difundir en forma de molécula simple por lo que el número de moléculas que pueden llegar hasta el volumen libre, dependerá del tamaño de éste.

Los cambios de temperatura que se realizan en los procesos de tintura tienden tanto a dotar energéticamente a las especies móviles (colorante), como a aumentar la movilidad de las cadenas macromoleculares que constituyen las paredes del volumen libre. Dichos cambios, modificarán las dimensiones de los huecos disponibles, e incidirán en la probabilidad de vencer

la "barrera energética" que generan los límites del volumen libre, siguiendo una ecuación¹³⁾ del tipo:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta E_{act}}{kT}\right) \quad (7)$$

donde:

- ΔE_{act} es la barrera energética asociada al volumen libre
- k es la constante de Boltzman
- P es la probabilidad por unidad de tiempo

6. CONCLUSIONES

Nadie pone en duda la existencia de volúmenes internos, o volúmenes libres, no sólo en polímeros textiles, naturales o sintéticos, sino en los materiales poliméricos en general.

Han sido muchos los investigadores, que han determinado y cuantificado tales volúmenes en sustratos textiles y en polímeros tridimensionales, para comprender mejor las propiedades macroscópicas de tales materiales, generándose teorías e hipótesis sobre mecanismos muy diversos.

En el campo textil, en el que tanto se habla, estos últimos tiempos de "nanotecnología" y "microencapsulación", podemos afirmar que, sin considerarlo de una forma explícita, se están utilizando tales fenómenos y tecnologías, de una forma empírica, desde siempre.

De ello se desprende la imperiosa necesidad de estudiar y conocer con precisión tales fenómenos para dominarlos y conducir los procesos "conscientemente", ya que los volúmenes internos o libres de los sustratos textiles, no sólo inciden en la absorción de colorante en la tintura o estampación, sino en cualquier otra etapa de los procesos químico-textiles, en los que deban existir interacciones superficiales entre las fibras y otras sustancias, sean tensioactivos, enzimas o productos de acabado.

En el Congreso de la FLAQT, de 1998, celebrado en Montevideo, los autores ya expusieron las ventajas de conocer a fondo la fenomenología fisico-química de los procesos textiles, para conseguir que en el textil:

2+2, fuesen 4

O, en otras palabras, tener el control real de los procesos, para obtener el producto deseado, con las propiedades correctas y los costos optimizados.

No debe pues olvidarse que un completo conocimiento de las "Nanomáquinas" que se están utilizando, deberán reportar, no sólo optimización de los procesos actuales (entendiendo por optimización, la proximidad máxima al

planteamiento teórico que hoy día se tiene), sino la creación y establecimiento de nuevos procesos y consecución de propiedades no posibles aún hoy en día, por desplazamiento y mejora de los propios límites teóricos.

Bienvenida sea la "Nanotecnología", usada ya desde largo tiempo, pero desconocida todavía en el sector Químico-Textil, pues terminará de completar el ciclo de transformación de "arte y artesanato" a "ciencia y tecnología" de un sector industrial que parece estar en crisis permanente, cuando realmente genera nuevos conocimientos (1er computador mecánico, la máquina Jacquard, desarrollo de la química orgánica, con los colorantes sintéticos, microencapsulación, con tensioactivos-colorantes, etc.) y aplica en sus procesos todas aquellas novedades científicas y técnicas, mecánicas, materiales, químicas, electrónicas, etc.. que han ido apareciendo desde principios del siglo pasado.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Cegarra J., Puente P., Valdeperas J., Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles; UPB (1981).
2. Carrillo F., Lis M.J., Valdeperas J., Navarro J.A., Absorción de colorantes directos sobre fibras Lyocell. Boletín INTEXTER (UPC), 123, 31-37 (2003).
3. Carrillo F., Lis M.J., Valdeperas, J., Sorption Isotherms and behaviour of direct dyes on Lyocell Fibres. Dyes and Pigments, 53, 129-136 (2002).
4. Peters, R.J., Textile Chemistry III. Physical Chemistry of Dyeing. Elsevier Science. Oxford (1975).
5. www.polymer.ith.se/Research/Projects/prj11
6. Algers J. Maurer F.H.J., Eldrup M., Wang J.S. Free volume and mechanical properties of Palacos R. bone cement. J. Mater Sci-Mater. Med., 14, 955-960 (2003).
7. Hsinjin E., Yang, Jean Y.C. Correlations between gas permeation and free volume hole properties of medical grade polyesters. Medical Plastics and Biomaterials Magazine (1998).
8. Nubiola-Nubiola. La nanotecnología. Nueva fuente de innovación en el textil. Revista de la industria textil. 402, noviembre (2002).
9. Bun-Ichi Tamamuschi. Factors influencing the adsorption from solutions", 80-81 en Adsorption from solution. Academic Press. London (1983).
10. Valdeperas J., Lis, M.J., Navarro J.A. La difusión como control de la tintura. Mundo Textil 71, 44-47, agosto (2003).
11. Lis M.J. Comportamiento cinético de las fibras Tencel con colorantes directos
12. Tonge M., Gilbert, R. Small molecule difusión in polymeric matrices: testing free volume theory in rubbery and glassy systems. Key Centre for Polymer Colloids. University of Sydney. Australia.
13. Sperling, L.H. Introduction to Physical Polymer Science. John Wiley and sons (2001).