

TRABAJO DE DIVULGACIÓN

INCIDENCIAS ESTRUCTURALES DE LA FIBRA LYOCELL EN LA DIFUSIÓN

M.J. Lis*, J. Valldeperas**, F. Carrillo***, F. Nogués**** y J.A. Navarro*****

0.1. Resumen

La aparición en el mercado de nuevas fibras requiere, para el completo aprovechamiento de sus posibilidades comerciales, el estudio de las características que realmente presenta en cuanto a microestructura.

Como que el efecto comercial principal de las fibras textiles es su tintura, la evaluación de las mismas se encuentra relacionada con la capacidad que presentan en el mecanismo de absorción-difusión del colorante.

En el caso de las fibras Lyocell, las expectativas comerciales son múltiples¹⁾ y es por ello que el estudio de su estructura y de las propiedades relacionadas con la misma es de vital importancia si se quieren conseguir todas las opciones planteadas.

Para el estudio de las características de absorción del colorante se opta por la evaluación del comportamiento cinético con un colorante directo con gran sensibilidad a la concentración de electrolito y a las diferencias estructurales de las fibras (C.I. Azul Directo 1).

Como que el acceso del colorante al interior de la fibra es un proceso fundamentalmente difusional, se caracterizará el comportamiento mediante la medida de los Coeficientes de Difusión.

La utilización de este parámetro como indicador del rendimiento tintóreo que presenta este tipo de fibras, requiere del uso de una serie de aproximaciones matemáticas de las que se realizará también un estudio retrospectivo.

Palabras clave: Lyocell, Tencel, cinética, transporte másico, difusión, difusión de colorantes, microestructura de fibras.

0.2. Summary: STRUCTURAL INCIDENCE OF LYOCELL FIBRE ON DIFFUSION

The appearance of new fibres on the market has given rise to the study of their actual characteristics in terms of microstructure, with the aim of making full use of their commercial possibilities.

Since the main commercial effect of textile fibres is their dyeing, the evaluation of these fibres is related to their behaviour in terms of the mechanism of absorption and diffusion of colorants.

Lyocell fibres present a variety of commercial prospects and therefore the study of their structure and the properties related to that structure is of vital importance if their full potential is to be exploited.

The study of colorant absorption characteristics was made on the basis of evaluation of kinetic behaviour with a direct colorant that is highly sensitive to electrolyte concentration and to the structural differences of the fibres (C.I. Direct Blue 1).

Since access by the colorant to the inside of the fibre is basically a process of diffusion, the behaviour will be characterised through measurement of the Diffusion Coefficients.

The use of this parameter as an indicator of the dyeing performance of this type of fibre requires the use of a set of mathematical approximations, which will also be the subject of a retrospective study.

Key words: Lyocell, Tencel, kinetics, diffusion, diffusion of colorants, fibres microstructure

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

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

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

**** Francisco Nogués Morell, Dpto. Ingeniería Química (U.P.C.)

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

0.2. Résumé: INCIDENCES STRUCTURALES DE LA FIBRE LYOCELL DANS LA DIFFUSION

L'apparition sur le marché de nouvelles fibres requiert, pour exploiter toutes les possibilités commerciales, d'étudier les caractéristiques que la fibre Lyocell présente réellement en terme de microstructure.

Étant donné que le principal effet commercial des fibres textiles est leur teinture, leur évaluation sera associée à leur capacité dans le mécanisme d'absorption-diffusion du colorant.

En ce qui concerne les fibres Lyocell, les attentes commerciales sont multiples et c'est

pourquoi l'étude de leur structure et des propriétés qui leur sont associées est d'une vitale importance pour obtenir toutes les options envisagées.

Pour étudier les caractéristiques d'absorption du colorant, le comportement cinétique a été évalué avec un colorant direct d'une grande sensibilité à la concentration d'électrolyte et aux différences structurales des fibres (C.I. Bleu direct 1). L'accès du colorant à l'intérieur de la fibre étant un processus essentiellement diffusif, le comportement sera caractérisé en calculant la moyenne des coefficients de diffusion.

L'utilisation de ce paramètre comme indicateur du rendement tinctorial que présente ce type de fibres, demande d'utiliser une série d'approximations mathématiques dont une étude rétrospective sera également réalisée.

Mots clés: Lyocell, Tencel, diffusion, diffusion de colorants, microstructure de fibres

1. INTRODUCCIÓN

Las demandas del mercado textil en cuanto a uniformidad en la coloración de los sustratos e igualdades estrictas entre distintas partidas conllevan una cierta presión sobre los responsables de procesos textiles a nivel industrial.

La experiencia ha sido, y sigue siendo, un arma eficaz para las previsiones de los resultados que se podrán obtener en el tinte. Pero, tal y como ya se han observado algunos autores²⁾, los resultados, históricamente obtenidos en un determinado grupo de fibras con tipos específicos de colorantes, no garantiza el que, nuevas fibras pertenecientes por estructura química a este grupo, puedan teñirse con el mismo rendimiento y a las mismas condiciones, con el mismo tipo de colorantes que se utilizaban anteriormente.

Los conocimientos suplementarios para los tecnólogos de la tintura deben estar basados en un mejor conocimiento de los fenómenos implicados en el proceso completo, de forma que basándose en los parámetros físico-químicos obtenidos en Laboratorio, consigan solucionar los problemas que se planteen a nivel de proceso por cambios, tanto a nivel de sustrato textil como de colorantes utilizados.

Uno de los parámetros que puede indicar de forma clara la relación entre sustrato textil y colorantes utilizados son los coeficientes de difusión. Debido a la complejidad de las ecuaciones matemáticas implicadas en la explicación del fenómeno, se estudiará retrospectivamente las distintas aproximaciones matemáticas propuestas hasta el momento para su solución.

2. ETAPAS IMPLICADAS EN EL PROCESO DE TINTURA

Para cualquiera de los tres tipos de baño posibles (finito, infinito y transitorio) pueden definirse unas etapas fundamentales en la transferencia del colorante desde el baño hasta la fibra. Vickerstaff³⁾ define tres etapas, pero se escoge la clasificación debida a Etters⁴⁾ y otros autores⁵⁾ en la que dicho fenómeno se divide en cuatro etapas:

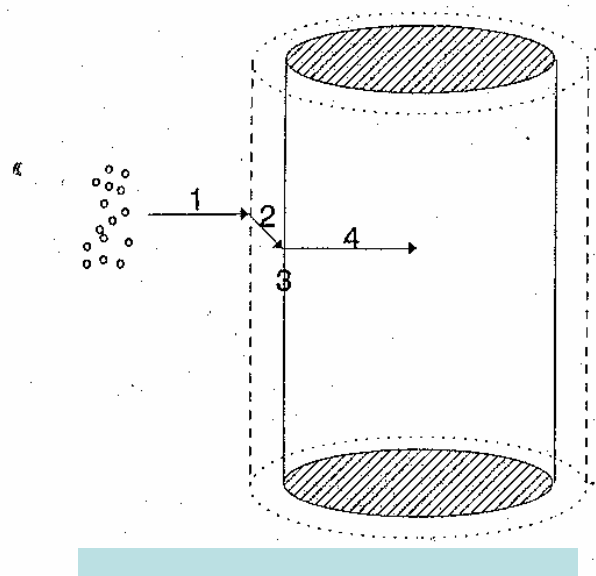


FIGURA 1: Esquema de las cuatro etapas fundamentales en el proceso de tintura⁶⁾

Etapa 1: El flujo del baño de tintura lleva al colorante disuelto desde el seno del baño hasta la región inmediatamente cercana a la superficie de la fibra. La velocidad de flujo del baño varía respecto a la que tenía en el seno del líquido cuando se encuentra suficientemente cerca de la superficie de la fibra. La región de cambio de la velocidad de circulación del baño suele denominarse capa límite hidrodinámica. El grosor de dicha capa depende en forma muy importante de la velocidad de flujo del baño.

Etapa 2: A medida que el colorante disuelto difunde a través de la capa límite hidrodinámica, para ser sorbida por la fibra, la concentración del colorante cambia respecto a la que tenía en el seno del baño y respecto a la que tendrá en la superficie de la fibra. La región en el interior de la capa límite hidrodinámica en la que ocurre este fenómeno es la denominada capa límite difusional. Esta capa, ofrece resistencia a la sorción (o desorción) de colorantes por parte de la fibra. Comportamiento dependiente del grosor de la capa límite difusional, que a su vez es dependiente de la capa límite hidrodinámica.

Etapa 3: Después de que el colorante haya atravesado esta capa límite difusional, el colorante es rápidamente sorbido por la superficie de la fibra.

Etapa 4: Difusión desde la superficie hasta el interior de la fibra.

Esta última etapa se considera como etapa controlante del proceso⁷⁾ ya que las restantes etapas suelen desarrollarse en forma suficientemente rápida como para no interferir considerablemente en dicho proceso, por lo que su estudio parece más importante desde el punto de vista físico-químico ya que la parte correspondiente a las restantes etapas ha sido ya estudiada desde el punto de vista de diseño de maquinaria textil por algunos autores⁸⁾.

La difusión más lenta se produce en el interior de la fibra ya que el colorante deberá vencer las barreras físicas constituidas por las propias cadenas macromoleculares que constituyen la estructura interna de la fibra.

Por todo ello, el fenómeno de la difusión de los colorantes se verá representado por la concentración de colorante sorbido en intervalos de tiempo concretos, lo que permitirá asumir que el seguimiento del fenómeno de difusión podrá realizarse mediante la determinación de la concentración de colorante que hay en el baño de tintura.

3. DIFUSIÓN DE COLORANTES EN EL INTERIOR DE LA FIBRA

3.1. Coeficientes de difusión

En las primeras etapas del proceso de tintura, el colorante se encuentra distribuido de manera no uniforme; hay mayor concentración en zonas cercanas a la superficie y menor hacia el centro de la misma. La existencia de este gradiente de concentración, provoca la difusión del colorante desde la zona de mayor concentración a la de menor.

Esto viene expresado por la ley de Fick:

$$\frac{ds}{dt} = -D A \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

ds/dt = velocidad de difusión del colorante a través del área A en cualquier punto de la fibra

dc/dx = gradiente de concentración del colorante (peso de colorante/unidad volumen sustrato)

D = coeficiente de difusión (numéricamente igual a la cantidad de colorante que difunde por unidad de tiempo a través de la unidad de área de fibra bajo una unidad de gradiente de concentración)

De esta forma, en un mismo sustrato, un colorante con peso molecular menor, presentará un coeficiente de difusión mayor que un colorante de peso molecular mayor. Además, cualquier colorante

dado, presentará un coeficiente de difusión menor en una fibra de estructura compacta que en una de estructura más porosa. Debido a todo ello, la mayoría de los estudios experimentales de difusión de colorantes en sustratos textiles, llevan directamente a la determinación de los coeficientes de difusión.

Primeramente para correlacionar este factor con la propia estructura de la fibra y, en segundo lugar, para calcular la velocidad de tintura, velocidad de sorción y otras propiedades cinéticas del sistema tintóreo a partir del coeficiente de difusión con las ecuaciones matemáticas adecuadas o, por lo menos, para correlacionar comportamiento tintóreo real con los coeficientes de difusión.

3.2. Ecuaciones que gobiernan la sorción de colorantes en fibras

Las relaciones permiten describir el comportamiento en casos en los que las condiciones de trabajo son muy específicas y por tanto, no suelen ser aplicables a sistemas reales en los que las condiciones de contorno son distintas a las requeridas para solucionar las ecuaciones matemáticas que definen el sistema. A pesar de ello, las ecuaciones resultantes permiten entender los procesos de tintura controlados por difusión ya que buscan aproximaciones para obtener una solución de las ecuaciones matemáticas planteadas⁹⁾.

Se considerará que las fibras se comportan como cilindros infinitos y que el baño es de tipo finito (con agotamiento).

Estas mismas consideraciones hacen que la ley de Fick descrita no sea válida en este caso ya que el gradiente de concentración dc/dx no se mantiene constante a lo largo del proceso sino que con el tiempo, la cantidad de colorante en la fibra aumenta mientras que el gradiente de concentración disminuye. Será necesario trabajar con la segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

El caso concreto que se va a tratar será pues, la resolución de la segunda ley de Fick en el caso de cilindro infinito con baño de tintura con agotamiento y con colorantes directos.

3.2.1. Relación entre difusión y microestructura

El mecanismo de difusión Fickiana de sustancias que penetran en el interior de polímeros ya fue tratado por Frish en 1965 a partir de la consideración del tamaño de la sustancia que difunde y los volúmenes libres locales en el polímero. En base a este planteamiento, los

coeficientes de difusión elevados, indican una cierta "facilidad" para la entrada de las moléculas de colorante en el interior del polímero lo que indicará que la estructura del mismo dispone de una fase amorfa que puede acoger las moléculas del colorante.

Por el contrario, un coeficiente de difusión menor muestra una "dificultad" a la entrada de moléculas en su interior que indica dos posibles estructuras internas; poca fase amorfa y/o fase amorfa con alto grado de ordenación.

En el caso de las fibras Lyocell, y a partir de los pocos datos microestructurales disponibles, se atribuyen a las particularidades de la estructura interna sus peculiares propiedades. Lenz y colaboradores¹⁰, estudiando la estructura de las fibras de Lyocell y Modal con difracción de rayos X de ángulo ancho (WAXS), las relacionan, fundamentalmente, con la igualdad existente entre los factores de orientación de la fase cristalina y el de la fase amorfa.

En el trabajo citado, Lenz y col. proponen dos zonas de distribución radial de características estructurales distintas; una exterior con cristalitas de menor tamaño y otra interior con cristalitas de mayores. Con ello, la "teoría del plátano" propuesta por algunos autores¹¹ para explicar el comportamiento experimental de este tipo de fibras, toma cuerpo y consistencia.

Es por ello que la difusión de colorante en el interior de la fibra debería seguir dos pseudoetapas para completar el recorrido desde la superficie de la fibra hasta el interior de la misma, uno en zona con mayor capacidad de absorción de colorante y otra en la que el colorante difunde con mayor dificultad y que se encontraría regulado por las disponibilidades de colorante en la primera.

3.3. Aproximación histórica y evaluación de las ecuaciones de difusión

En 1948, Wilson¹² y Crank¹³ publicaron por separado unos artículos dando soluciones al problema de expresar la sorción de colorante en las fibras en función del tiempo. Wilson aportó una expresión general del tipo series infinitas de exponenciales:

$$M = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)\exp(-q_n T)}{4 + 4\alpha + \alpha^2 q_n^2} \quad (3)$$

M representa la relación entre colorante difundido en el interior de la fibra en un tiempo t respecto la cantidad de colorante difundido en tiempo infinito (condiciones de equilibrio), T es igual a Dt/a^2 (D = coeficiente de difusión independiente de la concentración y a = radio del cilindro), α es el grado de agotamiento del baño en el equilibrio y viene representado generalmente como:

$$\alpha = \frac{(1-E)}{E} \quad (4)$$

Con E, fracción de agotamiento y q_n son las raíces de la ecuación:

$$\alpha q_n J_0(q_n) + 2 J_1(q_n) = 0 \quad (5)$$

en la que J_0 y J_1 son funciones de Bessel.

Tal y como puede esperarse, las soluciones de q_n no son sencillas y difícilmente pueden obtenerse los valores para todas las posibles situaciones a plantear, con todo, hay algunos datos que pueden utilizarse¹⁴. Además, la serie converge en forma muy lenta para valores pequeños de T por lo que la ecuación resulta prácticamente poco útil para el cálculo de valores pequeños de M.

Crank, enfoca el problema mediante la solución de las transformadas de Laplace para los casos en que T es pequeña. La solución aportada es:

$$M = \frac{4(1+\alpha)(1 - \exp[-\frac{4(1+\alpha)^2 T}{\alpha^2}])}{(4+\alpha)} * \operatorname{erfc}[\frac{2(1+\alpha)T^{0.5}}{\alpha}] \quad (6)$$

donde erfc es la función de error complementaria del argumento.

La definición de la función de error de x, sería:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x^2) dx \quad (7)$$

a pesar de que en algunos casos, puede expresarse como:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n+1}}{n!(2n+1)} \quad (8)$$

A pesar de que el sistema converge bien para valores de x pequeños, el problema de convergencia se incrementa cuando x se hace mayor que 1. En este caso puede utilizarse una serie alternativa cuando los valores de x se hacen mayores:

$$\operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{\exp(-x^2)}{\chi\sqrt{\pi}} * \left(1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{3}{4x^4} - \dots\right) \quad (9)$$

Con estas expresiones no resulta sorprendente que la aproximación a la ecuación (3) no sea demasiado práctica ya que el cálculo de la función de error no es sencillo, no obstante, pueden realizarse algunas simplificaciones.

Si el tiempo es suficientemente corto, es decir estamos en las primeras etapas del proceso de tintura, entonces, M resulta pequeño, por lo que la ecuación (3) puede asimilarse a series del tipo:

$$M = \frac{4(1+\alpha)T^{0.5}}{\alpha\sqrt{\pi}} - \frac{(1-\alpha)(4+\alpha)T}{\alpha^2} + \dots \quad (10)$$

Con la condición de que α resulte suficientemente grande.

La última ecuación obtenida por Crank se basa en aplicar transformadas de Laplace a funciones hiperbólicas de Bessel en lugar de utilizar las ecuaciones normales de Bessel.

La modificación efectuada dio lugar a:

$$M = L^{-1} \frac{2\beta^{0.5}(1+\alpha)}{\alpha p \left(\frac{2\beta^{0.5}}{\alpha} p^{0.5} F \right)} \quad (11)$$

donde:

L^{-1} es la inversa de la laplaciana

$\beta = D/a^2$

F es la relación de funciones hiperbólicas de Bessel, entendida como:

$$\frac{I_0\left(\frac{p^{0.5}}{\beta^{0.5}}\right)}{I_1\left(\frac{p^{0.5}}{\beta^{0.5}}\right)} \quad (12)$$

La variable compleja p, se asocia con la transformada de Laplace según:

$$f(p) = L[F(t)] = \int_0^\infty \exp(-pt) F(t) dt \quad (13)$$

Ahora, la clave para poder solucionar la nueva ecuación planteada por Crank, reside en la solución de la expresión de F, ya que, una vez obtenida, puede aplicársele la inversa de la transformada de Laplace.

Para ello, Crank propuso aproximar F mediante series truncadas:

$$F = 1 + \frac{\left(\frac{\beta}{p}\right)^{0.5}}{2} \quad (14)$$

que es la primera parte de las series que representan la relación entre las funciones de Bessel para valores elevados de x.

La base de la aproximación se fundamenta en las igualdades¹⁵⁾ siguientes:

Para todo x,

$$\frac{I_0(x)}{I_1(x)} = \frac{2}{x} + \frac{x}{4 + \frac{x^2}{6 + \frac{x^2}{8 + \dots}}} \quad (15)$$

Tal y como x va haciéndose mayor, la fracción continua va acercándose a la convergencia. Prácticamente presenta un límite de $x \leq 30$, y para valores mayores de 30, las series semiconvergentes:

$$\frac{I_0(x)}{I_1(x)} = 1 + \frac{1}{2x} + \frac{3}{8x^2} + \frac{3}{8x^3} + \dots \quad (16)$$

pueden utilizarse satisfactoriamente.

Carman y Haul¹⁶⁾ mejoran la expresión de Crank para tiempos cortos utilizando la expresión:

$$F = \frac{1}{\left(\frac{\beta}{p}\right)^{0.5} \left(1 - \frac{p}{2}\right)} \quad (17)$$

que, tratada como una expansión binomial, daría:

$$F = 1 + \frac{\left(\frac{\beta}{p}\right)^{0.5}}{2} + \frac{\beta}{4p} + \dots \quad (18)$$

Esta simplificación realmente disminuye la precisión de los cálculos, apareciendo una

ecuación, conocida como la ecuación de Carman-Haul:

$$M = (1 + \alpha) \left[1 - \frac{\gamma_3 \operatorname{erfc} \left(2\gamma_3 \frac{T^{0.5}}{\alpha} \right)}{\gamma_3 + \gamma_4} - \frac{\gamma_4 \operatorname{erfc} \left(2\gamma_4 \frac{T^{0.5}}{\alpha} \right)}{\gamma_3 + \gamma_4} \right] \quad (19)$$

en la que $\operatorname{erfc}(x)$ representa una función de simplificación para la forma $\exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$ y :

$$\gamma_3 = \frac{(1 + \alpha)^{0.5} + 1}{2} \quad \text{y} \quad \gamma_4 = \frac{(1 + \alpha)^{0.5} - 1}{2} \quad (20)$$

Los intentos de mejorar la precisión de los cálculos llevaron a expresiones matemáticas aún más complejas, con un aumento en el número de términos de las series correspondientes a la función de error.

De todas formas, las diferencias respecto a la ecuación de Crank, se ponen de manifiesto para valores altos de M , y en función de α .

3.4. Nuevas aproximaciones

Las nuevas aportaciones a la solución de las ecuaciones de Crank que consideraremos como la ecuación básica (ec. 1) siguen dos líneas concretas:

- Establecer simplificaciones en la ecuación básica y de ahí aportar nuevas formas de solución más sencillas desde el punto de vista matemático
- Aportar nuevas expresiones que, relacionadas fundamentalmente en la ecuación (3) (o sus modificaciones), cambien el enfoque de las formulaciones posteriores a modo de simplificación.

a) Simplificaciones a partir de la ecuación básica.

Ya fue el propio Crank el que insinuó algunas de las simplificaciones que, posteriormente se han llevado a cabo.

Urbanik¹⁷⁾ para tiempos intermedios en los que el valor de α no es demasiado pequeño, propone igualar en la ecuación básica de Crank a nuevas variables con el objeto de simplificar términos. Se trata de unos prerrequisitos de α y M muy similares a los empleados por Carman y Haul tratados en el apartado anterior. Las simplificaciones anteriormente indicadas conducen a:

$$M = \frac{1 + \alpha}{1 + \frac{\alpha}{4}} \left[1 - \exp \left(4x^2 \operatorname{erfc}(2x) \right) \right] \quad (21)$$

donde:

$$x = \left(1 + \frac{\alpha}{4} \right) \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{0.5} \quad (22)$$

$$\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$$

con erfc como función complementaria de la función de error.

Una aproximación similar a esta es la realizada por algún otro autor¹⁸⁾ en la ecuación de Wilson (3) con la igualdad de x tal como:

$$x = \frac{2}{\alpha} \left(1 + \frac{\alpha}{4} \right) \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{0.5} \quad (23)$$

para condiciones de agotamientos en equilibrio mayores del 80% (α menores de 0.25)

Kilby¹⁹⁾ propuso que la ecuación básica de Crank, podía desarrollarse en forma de series según las igualdades:

$$\exp(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots \quad (24)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \left(\frac{2}{\pi^{0.5}} \right) \left(x - \frac{x^3}{3} + \dots \right)$$

Como primera aproximación, podría tomarse sólo el primer término de la serie con lo que se obtendría la ecuación siguiente:

$$M = \frac{4(1 + \alpha)x}{\left(1 + \frac{\alpha}{4} \right) \pi^{0.5}} \quad (25)$$

en la que el valor de x sigue siendo el indicado por Urbanik y Crank (21), especificada anteriormente.

Esta aproximación debida a Kilby suele utilizarse, en forma habitual, para baños infinitos, es decir, valores de α tendiendo a infinito y $E = 0$, donde aún se simplifica más, quedando como:

$$M = 4 \left(\frac{Dt}{\pi a^2} \right)^{0.5} \quad (26)$$

Cuando en las dos ecuaciones anteriores se sustituyen valores de M , para distintos valores

de Dt/a^2 y α , se aproxima en su comportamiento al caso de las restricciones de $\alpha = \infty$ y M grandes.

Bajo condiciones de tintura práctica, donde el agotamiento en el equilibrio se encuentra entre 80 y 100%, la aproximación de Kilby resulta una buena aproximación a la ecuación básica de Crank cuando el rango de M va disminuyendo, es decir tal y como va aumentando el grado de agotamiento.

La explicación de esta similitud puede encontrarse en los cambios que puede sufrir la ecuación de Crank cuando se la simplifica por expresión en series:

$$M = \frac{(1+\alpha)}{(1+\frac{\alpha}{4})} \left(\frac{4x}{\pi^{0.5}} - 4x^2 + \frac{32x^3}{3\pi^{0.5}} - 8x^4 + \dots \right) \quad (27)$$

Esta ecuación, reduciéndola a los dos primeros términos, quedaría como:

$$M = \frac{(1+\alpha)}{(1+\frac{\alpha}{4\pi^{0.39449}})} \left[1 - \exp\left(1 - \frac{4x}{\pi^{0.10551}}\right) \right] \quad (28)$$

b) Otro de los bloques de aproximaciones matemáticas correspondería a la continuación del planteamiento iniciado por Crank respecto al cambio de funciones de Bessel hiperbólicas en lugar de utilizar las funciones de Bessel de tipo normal.

Básicamente se trata de aproximaciones de los valores de F para cualquier valor de x . Realmente, hay una serie de expresiones que cumplen con dicha finalidad.

El resultado de estos cambios es útil para obtener los resultados de la transformada de Laplace planteada (11) y la ecuación obtenida presenta complejidades parecidas a la de Carman-Haul (19).

Un ejemplo de estos cambios puede verse en la ecuación siguiente:

$$F = \frac{1}{2x} + \frac{x^2 + \frac{3B^{0.5}}{2}}{x(x^2 + B)^{0.5}}$$

donde B es una constante empírica para conseguir disminuir la desviación de la aproximación respecto al valor real que debería obtenerse. Un valor de B de 8.42 da lugar a valores de F con una desviación absoluta de ± 0.004 respecto al valor real

Sustituyendo esta aproximación de F a la ecuación básica de Crank de las transformadas de Laplace (11) y para tiempos altos, sin necesidad de calcular las raíces de q_n , la aproximación, llevaría para valores elevados de alfa a expresiones tan

complejas como las de Carman-Haul, pero que presentan la ventaja de ser aplicables para cualquier valor de α y T .

Si se esperan valores de M altos para tiempos de tintura altos, llevarían para valores altos de α a una expresión del tipo:

$$M = 1 - \left(\frac{3\alpha \exp\left(\frac{-24(1+\alpha)T}{(1+\alpha)}\right)}{(1+4\alpha)} \right) \quad (29)$$

que resultaría útil para algunos rangos de M y según dependencia de α , principalmente, valores elevados. Para pequeños valores de α , la aproximación quedaría como:

$$M = 1 - \left(\frac{3^{0.5} \alpha \exp(-12T)}{4(1+\alpha)(\pi T)^{0.5}} \right) \quad (30)$$

que resultaría algo mejor.

Rais-Militky²⁰⁾ aplican a una de las primeras aproximaciones de la ecuación básica de Crank (3), obtenida por Urbanik, una expresión matemática del término

$$1 + \exp(4x^2) \operatorname{erfc}(2x)$$

mediante una expansión de Maclaurin, se obtiene una serie infinita proveniente de la expresión:

$$\pi^{k_1} \left(1 - \exp\left(\frac{-4x}{\pi^{k_2}}\right) \right)$$

donde las constantes k_1 y k_2 se determinaban a partir de que los primeros términos de la serie de ambas expresiones contempladas como aproximaciones deben ser iguales ($k_1 = 0.39449$, $k_2 = 0.10551$) y, sustituyendo dicha expresión en la ecuación (22), obtendríamos:

$$M = \frac{1+\alpha}{1.571(1+\frac{\alpha}{4})} \left[1 - \exp\left(-3.545\left(\frac{1}{\alpha} + 0.25\right)\left(\frac{Dt}{a^2}\right)^{1/2}\right) \right] \quad (31)$$

que es una solución aproximada similar a la obtenida a partir de la de Crank en los trabajos de Sand²¹⁾.

Una de las últimas aproximaciones de las ecuaciones controlantes de la velocidad de tintura por difusión es la de Shibusawa²²⁾ que, partiendo de la ecuación básica de Wilson y de la ecuación de Crank modificada mediante transformadas de

Laplace y ya simplificada, obtiene una serie de aproximaciones de tipo polinomial.

Según el autor, en uno de sus trabajos²³⁾, resulta muy laborioso obtener los valores adecuados para la función $erfc(x)$ en el rango de $0 < x < 10$, que es el rango que se requiere para la ecuación básica de Crank, a pesar de que pueden realizarse las siguientes aproximaciones²⁴⁾:

$$\exp x^2 \operatorname{erfc} x - \frac{P_0 + P_1 x + P_2 x^2 + \dots + P_n x^n}{Q_0 + Q_1 x + Q_2 x^2 + \dots + Q_{n+1} x^{n+1}} \quad (32)$$

Las aproximaciones, incluyendo términos mayores que tercer orden en la ecuación anterior presentan suficiente exactitud en el rango de valores de x entre 0 y 10, son difíciles de utilizar ya que a partir del segundo orden, se pierde exactitud con lo que la aproximación anterior debería quedar reducida a:

$$\exp x^2 \operatorname{erfc} x - \frac{P_0 + P_1 x + P_2 x^2}{Q_0 + Q_1 x + Q_2 x^2} \quad (33)$$

De este sistema planteado, solucionando simultáneamente cinco ecuaciones, pueden obtenerse los valores de los coeficientes siguientes:

$$\begin{array}{lll} P_0 = 1 & P_1 = 0.34552099 & P_2 = 0.00281891 \\ Q_0 = 1 & Q_1 = 1.47253552 & Q_2 = 0.67941514 \end{array}$$

con lo que la ecuación (33), podría expresarse como:

$$\exp x^2 \operatorname{erfc} x - \frac{1 + 0.346 x + 0.0028 x^2}{1 + 1.473 x + 0.68 x^2} \quad (34)$$

Una vez obtenida esta aproximación, la ecuación de Wilson, quedaría como:

$$M = \left(\frac{1 + \alpha}{1 + \frac{\alpha}{4}} \right) \left(\frac{1.127 x + 0.6772 x^2}{1 + 1.473 x + 0.68 x^2} \right) \quad (35)$$

con:

$$x = 2 \left(\frac{1}{\alpha} + 0.25 \right) \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2}$$

Los resultados obtenidos por los autores con esta ecuación, se aproximan mucho a los obtenidos con la ecuación de Wilson²⁵⁾, para valores altos de E , pero hay un aumento en la desviación para valores altos de Dt/r^2 a medida que E disminuye, con lo que los resultados de esta ecuación resultan aplicables para valores altos (ej: $E > 0.959$).

Por todo ello, se modifican los coeficientes de la ecuación anterior

$$M = \left(\frac{1 + \alpha}{1 + \frac{\alpha}{4}} \right) \left(\frac{1.127 x + (0.7 - P_2) x^2}{1 + 1.473 x + 0.7 x^2} \right) \quad (36)$$

con:

$$P_2 = 0.0379 E^2 - 0.1224 E + 0.09$$

Incorporando una ecuación interna dependiente de E , ya presenta una mejor similitud para valores altos de M , cuando $E < 0.9$, aunque esta similitud queda truncada al acercarse a $E > 0.5$.

Finalmente, el autor propone una nueva modificación basada en la misma premisa que en la ecuación (36), obteniéndose:

$$M = \frac{A \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} - \left(\frac{Dt}{r^2} \right)}{1 + C \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2}} \quad (37)$$

donde A , B , C , son funciones de E ($0.30 > E > 0.80$).

$$A = 0.00346 \left(\frac{1}{1-E} \right)^2 + 2.28 \left(\frac{1}{1-E} \right) - 0.061$$

$0.30 < E < 0.55$

$$B = 0.04175 \left(\frac{1}{1-E} \right)^3 + 0.04749 \left(\frac{1}{1-E} \right)^2 - 0.4653 \left(\frac{1}{1-E} \right) + 2.1754$$

$0.55 < E < 0.8$

$$B = 0.01373 \left(\frac{1}{1-E} \right)^4 - 0.19664 \left(\frac{1}{1-E} \right)^3 + 1.14246 \left(\frac{1}{1-E} \right)^2 - 2.43045 \left(\frac{1}{1-E} \right) + 3.4164$$

$0.30 < E < 0.8$

$$C = -0.00628 \left(\frac{1}{1-E} \right)^4 - 0.0924 \left(\frac{1}{1-E} \right)^3 - 0.504 \left(\frac{1}{1-E} \right)^2 + 3.206 \left(\frac{1}{1-E} \right) - 3.209$$

Con estas ecuaciones la exactitud de acercamiento a los resultados de la ecuación de Wilson permite estudiar los casos de valores elevados de M y valores bajos de E y es

perfectamente aplicable en el rango de agotamiento entre 0.30 y 0.76.

Combinando y resolviendo las tres ecuaciones anteriores, obtiene una expresión del tipo:

$$\left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2} = \frac{b + (b^2 + 4am)^{1/2}}{4a\left(\frac{1}{\alpha} + 0.25\right)} \quad (38)$$

donde:

$$m = M \frac{1 + \alpha}{1 + \alpha}$$

$$b = 1.473 m - 1.127$$

para $E > 0.95$ $a = 0.6772 - 0.68 m$

$0.95 > E > 0.76$ $a = 0.7 - 0.7 m - P_2$

y para $0.76 > E > 0.30$ debe de utilizarse la expresión:

$$\left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2} = \frac{A - CM - (A - CM)^2 - 4BM}{2B}$$

4. EVALUACIÓN EXPERIMENTAL SOBRE TENCEL Y VISCOSA

Para poder aplicar estas aproximaciones, tanto teóricas como semi-empíricas, se han realizado tinturas de Tencel y de Viscosa en un sistema de tintura-medición en flujo continuo, de forma que el baño con el colorante, circula a través de un circuito cerrado que contempla el paso por las cubetas de medición espectrofotométrica, por lo que la concentración de dicho baño puede determinarse en cada momento. Los resultados obtenidos a las temperaturas de 30 y 50°C en ambas fibras, pueden apreciarse en la figura siguiente:

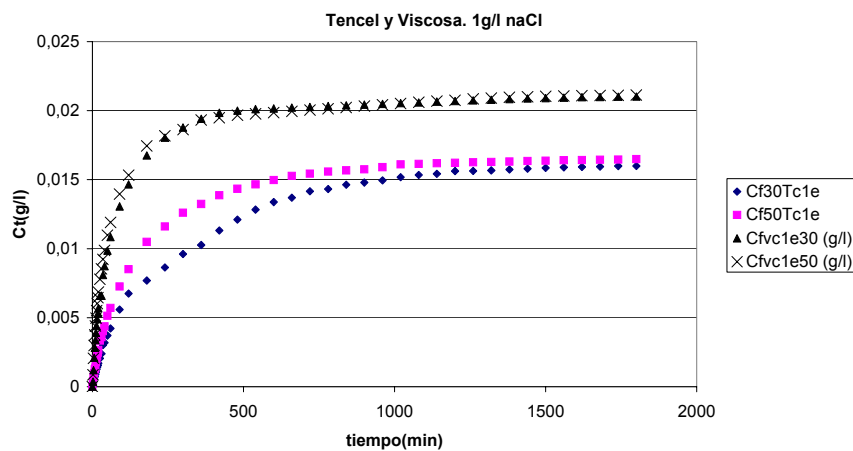


FIGURA 2: Cinéticas de absorción de Azul Directo 1 con 1 g/L de NaCl en fibra de Viscosa y Tencel. T= 50°C

Si los datos obtenidos experimentalmente se intentan adaptar a alguna de las aproximaciones

cinéticas habituales como la ecuación de Cegarra-Puente, se obtendrían figuras como las siguientes:

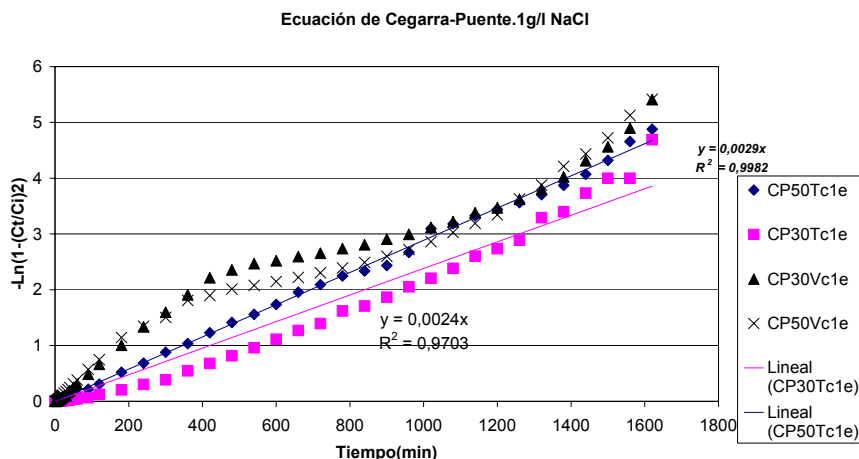


FIGURA 3: Aplicación de la Ecuación de Cegarra-Puente para las cinéticas de Viscosa y Tencel con Azul Directo 1 con 1g/L de NaCl. T= 50°C y 30°C

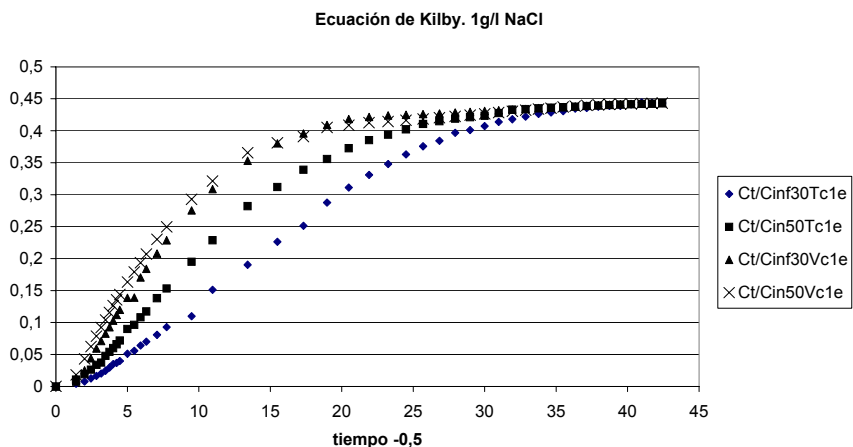


FIGURA 4: Aplicación del modelo matemático de Kilby para las cinéticas de Viscosa y Tencel con Azul Directo 1 con 1g/L de NaCl. T= 50°C y 30°C

5. CONCLUSIONES

5.1. Después de estudiar y analizar cada una de las ecuaciones que se encuentran referenciadas en la Bibliografía correspondiente, cabe destacar la gran importancia de la ecuación de Crank-Wilson para el caso de un cilindro infinito de radio r en el caso de baños finitos.

5.2. La solución de dicha ecuación, lleva a una serie de expresiones encaminadas a la solución de los errores provocados con las aproximaciones realizadas, lo que presupone unas nuevas ecuaciones de trato más adecuado con el fin de determinar los coeficientes de difusión de colorantes en fibras.

5.3. Las aproximaciones de Kilby, Carman-Haul y las primeras de Shibusawa, presentan rangos de limitación numérica en intervalos de agotamiento concretos.

5.4. Destacar la similitud entre la representación de los resultados experimentales obtenidos en Tencel y Viscosa, tanto cuando se utiliza una aproximación cinética (Cegarra-Puente) como cuando se utiliza una de las aproximaciones matemáticas (Kilby). Ello ya indica que deberían existir analogías entre ambas expresiones lo que implicaría que debe existir una relación entre las constantes cinéticas de los modelos cinéticos con los coeficientes de difusión presentes en los modelos matemáticos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Valldeperas, J. -Lis, M.J. Conferencia: ¿Qué son las fibras Lyocell?, XIV Congreso Latinoamericano de Química Textil. Caracas 7-11 Octubre de 1996.

2. Ethers, J.N.-Urbanik, A. *Textile Chemist and Colourist*, Vol. 7, N° 9. pág. 44 (1975).
3. Vickerstaff, T. *The Physical Chemistry of Dyeing*. ICI-Oliver & Boyd. London. (2nd ed.), Capítulo V. pág. 123 (1954).
4. Ethers, N. Flow rate, Affinity and Levelness in Exhaust Dyeing: An analysis based on Systems Kinetics. *Textile Chemist and Colourist*, vol. 26, N° 1, pág. 13 (1994).
5. Cegarra, J., Puente, P., Valdeperas, J. *Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles*. UPC. pág. 3 (1981).
6. Ref. 2, fig. 1, pág. 14.
7. Vickerstaff, ref. 2, pág. 123.
8. Cegarra, J. *Fundamentos de la maquinaria de Tintorería*. UPC. Capítulo IV, pág. 40-63 (1987).
9. Urbanik, A. Equations representing Diffusion controlled rate of Dyeing curves: a retrospective and further approximations. *Textile Research Journal*. pág. 33, June (1989).
10. Lenz, J.-Schurz, J.-Eichinger, *Lenziger Berichte*. 9, pág. 19 (1994).
11. Valdeperas, J., Lis, M.J.. Conferencia invitada: ¿Qué son las fibras Lyocell? XIV Congreso FLAQT. Caracas (1996).
12. Wilson, A, H. *Philosophical Magazine*, vol. 39, pág. 48 (1948).
13. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*. University Press. Oxford (1956).
14. Ribé, J. Determinación del coeficiente de difusión de colorantes directos y su relación con la concentración de los electrolitos. Tesis Doctoral. Tabla I, pág. 13 (1966).
15. Ref. 8, Apéndice A, pág. 37
16. Carman, P.C.- Haul, R.A.W. *Proceedings of the Royal Society*, vol. 222A, 1954, pag.109
17. Urbanik, A. Equation for Diffusion-controlled Dyeing from a Finite Bath simplified rate of dyeing. *JSDC*. p.444, December (1974).
18. Carrión, F.J. Estudio de la Difusión de los colorantes catiónicos en la fibra de poliéster modificado con grupos sulfónicos. Tesis Doctoral. UPC. pág. 51 y ss. Terrassa (1976).
19. Kilby, Relation of Apparent Diffusion Coefficient to the time of half-dyeing. *JSDC*, 76, p.480 Aug. (1960)
20. Rais-Militky. The approximate solution for Diffusion-controlled Dyeing from a finite bath. *JSDC*, pág. 344. October 1975.
21. Sand. *Melliand Textilberichte*, 45, pág. 1260 (1964).
22. Shibusawa, T. Approximations describing the rate of diffusion of dye into an infinite cylinder and a plane sheet from a constant surface concentration. *JSDC*, pág. 175 May 1979.
23. Shibusawa, T. Polynomial approximations describing rate of dyeing from a finite bath. *JSDC*, vol. 96, pág. 293 June 1980.
24. Hart. Computer approximations. John Wiley & Sons. London-New York pág. 136 y 140 (1968).
25. Barrett, N.A.-Cook, C.C. The calculation of Diffusion Parameters for Diffusion-controlled Dyeing from a Finite Bath. *JSDC*. pág. 335, September (1977).