

Teoría de las velocidades absolutas de la tintura

Prof. Dr. Ing. J. CEGARRA SANCHEZ
Dr. Cienc. Quím. P. PUENTE GARRIDO

Laboratorio de Tintorería de la Escuela Técnica
Superior de Ingenieros Industriales, Tarrasa

INTRODUCCION.

En trabajos anteriores (1) se realizó una comparación entre la difusión y la cinética de la tintura de la fibra poliéster con colorantes dispersos. Para ello, se supuso que la fibra podía compararse con un cilindro en el que el colorante de la superficie a concentración constante, difundía hacia el interior de la misma, según un proceso heterogéneo retardado por productos de reacción y velocidad inversa. Para tal proceso se propuso la siguiente ecuación cinética:

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{K_d}{C_t} - K_i \cdot C_t \dots \dots (I)$$

en perfecto acuerdo con la ley de difusión de Fick (2)

$$\frac{dC_t}{dt} = -D \cdot A \cdot dc/dx \dots \dots (II)$$

En ambas, C_t es la cantidad de colorante referida a un gramo de fibra que difunde a través de una superficie A en un tiempo t ; K_d es la constante de velocidad directa, K_i la constante de velocidad inversa, D coeficiente de difusión y dc/dx el gradiente de concentración.

En el presente escrito se intenta investigar la influencia de la temperatura en la tintura, y realizar el cálculo de las funciones termodinámicas de los colorantes en su estado activado dentro de la fibra. Para ello se ha aplicado la teoría de las velocidades absolutas a la difusión y a la cinética de la tintura respectivamente, comentando los resultados. En la bibliografía se encuentran algunos trabajos sobre velocidades absolutas de difusión de colorantes en las fibras (3) y (4), y a la permeabilidad de los plásticos, estudiada entre otros por Barrer y colaboradores (5). Sin embargo, a pesar de existir numerosas referencias en la literatura sobre ecuaciones cinéticas de la tintura, en ninguna de ellas se comenta nada acerca de las velocidades absolutas. Por tanto se estima que pudiera tener interés su estudio, dado que la utilidad práctica de las ecuaciones cinéticas, en muchos casos, supera a las de difusión.

De acuerdo con Patterson y Sheldon (3) tanto para un método como para otro, se ha centrado en estudio a la desorción. De esta forma es posible realizar todas las experiencias con la misma concentración inicial de colorante en la superficie de los filamentos, que como se verá a continuación es imprescindible para el desarrollo del trabajo.

PARTE TEORICA.

DIFUSION

La solución de la ecuación (II) para la difusión en medio semiinfinito a través de una superficie A de concentración constante C_{∞} , que es precisamente el caso particular de desorción de colorantes en sus primeras etapas, viene dada según Crank (6) por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_t}{AC} = 2 (D \cdot t/\pi)^{-1/2} \dots \dots \dots (III)$$

La variación del coeficiente de difusión con la temperatura viene expresada por la conocida ecuación de Arrhenius,

$$D = D_0 \cdot e^{-E/RT} \dots \dots \dots (IV)$$

en donde D_0 es el coeficiente de difusión absoluto, E energía de activación, R constante de los gases y T temperatura absoluta; y según la teoría de las velocidades absolutas de Eyring aplicada a la difusión (7):

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT} \dots \dots \dots (V)$$

siendo λ la distancia entre dos posiciones consecutivas del colorante sobre la coordenada de reacción, k la constante de Boltzmann, h constante de Planck, T, temperatura absoluta, ΔS^* entropía de activación y ΔH^* incremento de contenido calorífico entre el estado activado del colorante y su estado normal.

Como el ΔH^* es aproximadamente igual a la energía de activación de Arrhenius menos RT, se puede escribir

$$D_0 = e \lambda^2 \frac{k \cdot T}{h} e^{\Delta S^*/R} \dots \dots \dots (VI)$$

ecuación que permite el cálculo de la entropía de activación a partir del coeficiente de difusión absoluto, y de la distancia entre dos posiciones consecutivas de la molécula del colorante dentro de la fibra.

CINETICA.

Teniendo en cuenta la proporcionalidad entre C_t y $t^{1/2}$ que pone de manifiesto la ecuación (III), se puede escribir como ecuación cinética para las primeras etapas de la desorción,

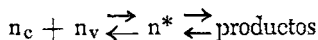
$$C_t = K \cdot t^{1/2} \dots \dots \dots (VII)$$

o bien en su forma diferencial

$$dC_t / dt = K' / C_t \dots \dots \dots (VIII)$$

que es exactamente la primera parte de la ecuación (I) ($K_d = K'$).

Como puede observarse, la ecuación anterior es de orden cero retardada por la totalidad de los productos de reacción que se absorben, y que en este caso, desorción equivale al número de huecos libres que deja el colorante cuando migra hacia el baño. Si suponemos una superficie de concentración constante al lado de otra de concentración nula, y si llamamos n_c al número total de sistemas de colorantes por cm^2 , n_v al número de sistemas vacantes por cm^2 y n^* al número de sistemas activados análogamente por cm^2 , se cumplirá para la reacción



que la constante de equilibrio entre el estado activado y el estado normal del colorante tomará la siguiente forma:

$$K^* = \frac{n^*}{n_c \cdot n_v}$$

y haciendo uso de la teoría de las velocidades absolutas (8) se tendrá que

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= n^* \frac{kT}{h} = n_c n_v \frac{kT}{h} K^* = \\ &= n_c n_v = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \dots \dots \dots \text{(IX)} \end{aligned}$$

Si se introduce en la expresión anterior la ecuación (VIII), y si se supone que $\Delta H^* = E - RT$, finalmente se encontraría que el factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius vendría dado por

$$K_0 = \varepsilon e A^2 C_t C_c C_{vt} \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \dots \dots \dots \text{(X)}$$

en donde C_c es la cantidad de colorante inicial por cm^2 , C_{vt} cantidad de vacantes por cm^2 y ε una constante de valor la unidad y dimensiones inversas a C_t . La teoría exige que para una determinada temperatura el producto que figura delante de la frecuencia universal kT/h permanezca constante. En el citado producto A y C_c son constantes, mientras que C_t y C_{vt} a medida que pasa el tiempo varían en razón inversa. La ecuación cinética (VIII), tal como se indicó anteriormente, es del mismo tipo que las heterogéneas de superficie retardadas, por productos de reacción,

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{K'}{1 + K'' C_t}$$

que en el caso particular en que los productos se absorben fuertemente ($K'' = 1$) se puede escribir:

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{K'}{1 + K'' C_t} \approx \frac{K'}{C_t}$$

siendo el valor de K' la velocidad máxima cuando $C_t = 0$, o sea la velocidad inicial. Ahora bien si la velocidad es proporcional a la superficie y la velocidad dismi-

nuye al aumentar C_t , la superficie disminuirá al mismo ritmo siendo máxima e igual a la inicial para $C_t = 0$; por tanto, si expresamos esta conclusión en los términos cinéticos que venimos utilizando, resultará que

$$\varepsilon AC_{vt} = \frac{AC^v}{C_t}$$

y el producto $\varepsilon A^2 C_t C_c C_{vt}$ será igual a $A^2 C_c C_v$ siendo C_v la cantidad total de vacantes iniciales por cm^2 . Por último, si se supone que $C_c = C_v$, puesto que

la cantidad total de vacantes puede ser ocupada por la cantidad total de colorante, la ecuación (X) se convertirá en

$$K_0 = e A^2 C_c^2 \cdot \frac{kT}{h} e^{-\Delta S^*/R} \dots \dots \dots \text{(XI)}$$

pudiéndose calcular del mismo modo que con la ecuación (VI) la entropía de activación.

PARTE EXPERIMENTAL.

Para el desarrollo del trabajo se ha elegido fibra de poliéster de 1,5-3 y 6 deniers de Rodiaceta (Francia) con una superficie específica de 2195, 1609 y 1034 cm^2/gr . respectivamente (9) y el colorante antraquinónico C. I. Rojo Disperso 15, convenientemente purificado, de fórmula $C_{12}H_9O_3N$ y peso molecular 239. Las velocidades de desorción se realizaron con fibra previamente teñida a equilibrio con un exceso de colorante a 132°C (3). Con objeto de evitar cualquier traza de colorante en la superficie de los filamentos se les sometió a un lavado reductor con hidrosulfito sódico (2 gr/l.) y sosa cáustica (1 g/l.) a 60°C. durante 20 minutos. Las desorciones se practicaron en un aparato de circulación equipado con termostato, haciendo llegar a una cubeta del Absorciómetro Spekker el baño de desorción, anotando las lecturas cada cinco minutos. El rango de temperaturas fue de 70-80-85-90-95°C; la relación de baño 1/50, y la cantidad de colorante desorbida en miligramos de colorante por gramo de fibra, se calculó a partir de las densidades ópticas leídas en el absorciómetro.

RESULTADOS.

ENERGIAS DE ACTIVACION.

A partir de las densidades ópticas y de la raíz cuadrada de los tiempos empleados en minutos, se calcularemos por medio de las gráficas de las figs. 1, 2 y 3, las constantes de velocidad correspondientes a la ecuación (VII). Seguidamente se procedió al cálculo de las energías de activación, con ayuda de la ecuación de Arrhenius expresada en su forma logarítmica,

$$\log K = \log K_0 - E/4,6 RT.$$

Los resultados aparecen en las tablas 1, 2 y 3.

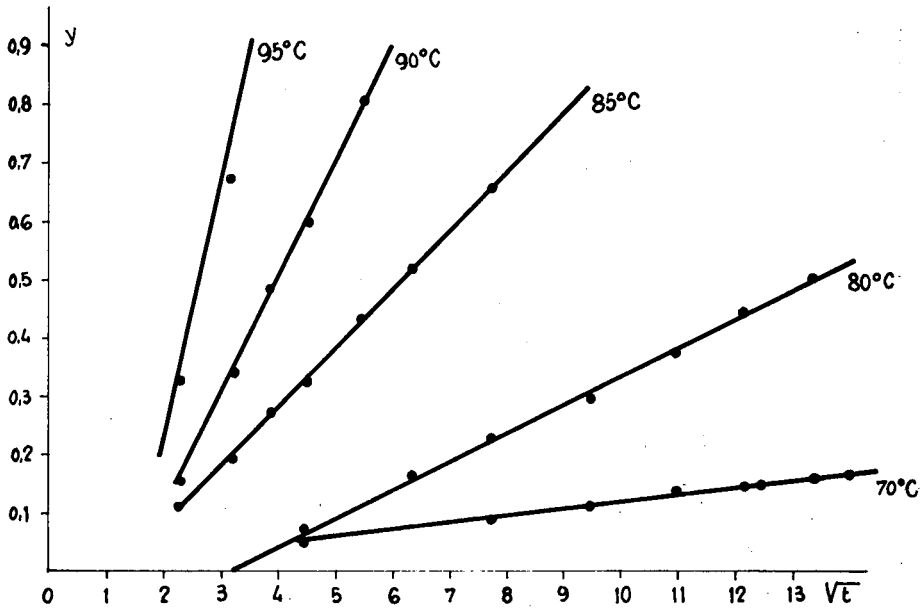


fig. 1 - fibra de 1,5 deniers

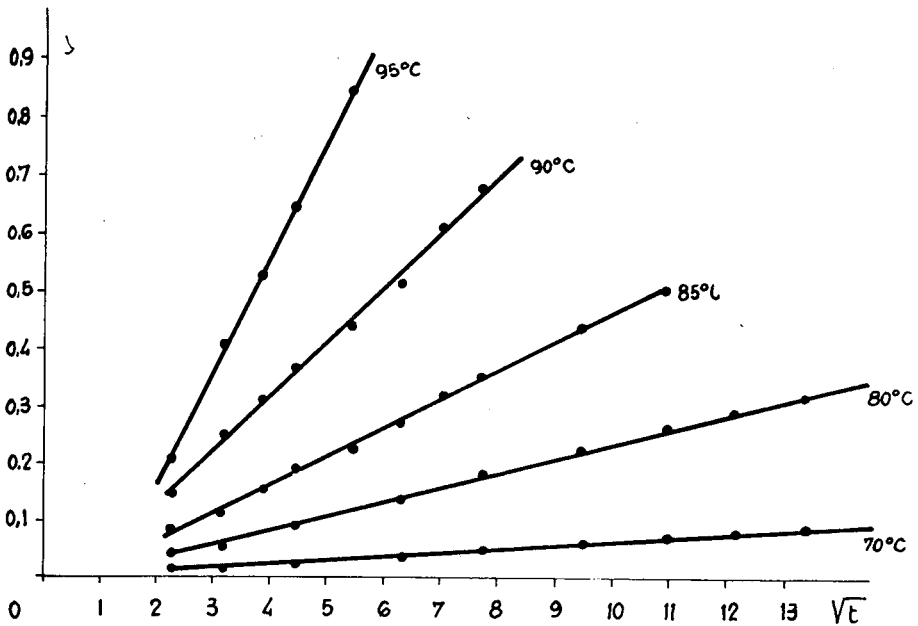


fig. 2 - fibra de 3 deniers

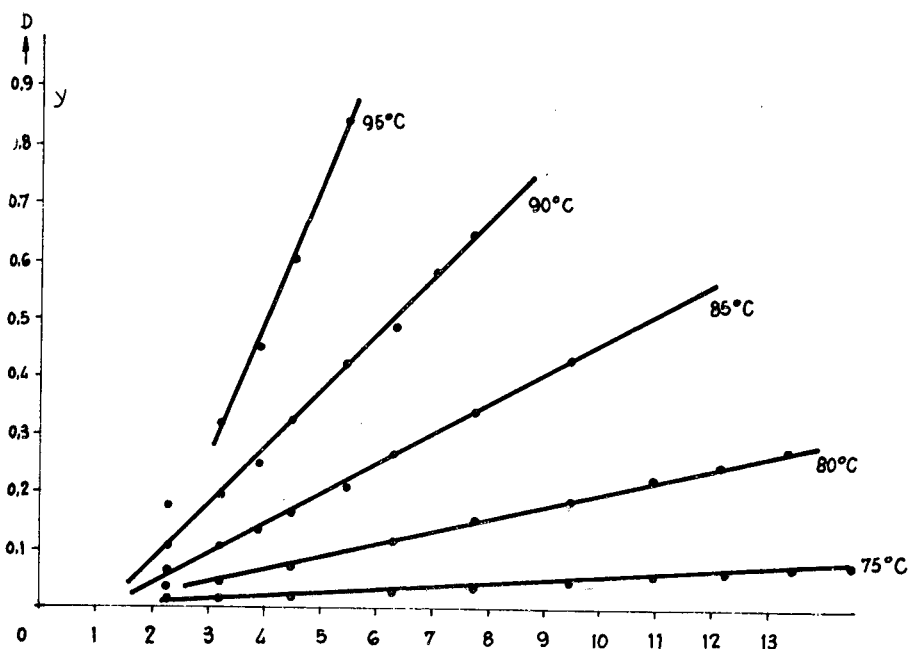


Fig. 3 - fibra de 6 deniers

TABLA 1

C. I. Rojo Disperso 15. - 1,5 deniers

$$(\log K \cdot 10^3) = 23,820 - 7805/T; \quad E = 71 \text{ Kcal/mol.}$$

°C.	$(1/T) \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$	$\log K \cdot 10^3$ observado	$\log K \cdot 10^3$ calculado
70	2,916	11,8	1,0719	1,06
80	2,833	49,4	1,6937	1,70
85	2,793	100,0	2,0000	2,02
90	2,755	205,0	2,3118	2,32
95	2,717	446,0	2,6493	2,61

TABLA 2

C. I. Rojo Disperso 15. - 3 deniers

$$(\log K \cdot 10^3) = 22,130 - 7311/T; \quad E = 67 \text{ Kcal/mol.}$$

°C.	(1/T). 10 ³	K. 10 ³	log K. 10 ³ observado	log K. 10 ³ calculado
70	2,916	6,69	0,8254	0,81
80	2,833	25,7	1,4099	1,40
85	2,793	49,5	1,6946	1,70
90	2,755	94,5	1,9754	1,99
95	2,717	202	2,3054	2,27

TABLA 3

C. I. Rojo Disperso 15. - 6 deniers

$$(\log K \cdot 10^3) = 24,73 - 8240/T; \quad E = 75 \text{ Kcal/mol.}$$

°C.	(1/T). 10 ³	K. 10 ³	log K. 10 ³ observado	log K. 10 ³ calculado
70	2,916	5,51	0,7412	0,60
80	2,833	22,4	1,3502	1,37
85	2,793	52,0	1,7160	1,71
90	2,755	98,7	1,9943	2,03
95	2,717	240	1,3802	2,34

Las ecuaciones que figuran en la parte superior de las tablas han sido deducidas por el método de los promedios y a partir de estos se han calculado los valores de $\log K \cdot 10^3$.

Como puede observarse en las columnas cuarta y quinta, la correspondencia es perfecta. Las energías medias de activación son del orden de las encontradas por Paterson (3) con el mismo colorante, también sobre poliéster.

ENTROPIAS DE ACTIVACION.

Las entropías de activación, tal como se indicó en la parte teórica, pueden calcularse a partir de la ecuación (VI), siendo necesario conocer el valor del coeficiente de difusión absoluto D_0 y la distancia entre dos posiciones consecutivas de la molécula de colorante en su camino hacia el baño. Los cálculos de D_0 se han realizado mediante las ecuaciones (III) y (VII) y con los datos que encabezan las tablas 1, 2 y 3, como sigue:

$$C_t = AC_\infty 2(D/\pi)^{1/2} t^{1/2} \quad ; \quad C_t = K t^{1/2} \quad ;$$

$$K = AC_\infty 2(D/\pi)^{1/2} \quad ; \quad D = \frac{K^2 \pi}{4 A^2 C_\infty^2} \quad \quad (XII)$$

Poniendo las constantes de velocidad absoluta en mg/seg^{1/2} referidas a un gramo de fibra, y substituyendolas en la (XII) se obtendrían los coeficientes de difusión absolutos en cm²/seg.

Si suponemos que λ vale 7.10^{-8} cm. (3), llevando este valor y los de D_0 a la ecuación (VI) obtendríamos para los incrementos de entropía los valores dados en la tabla 4.

Por otra parte, las entropías de activación también pueden evaluarse, como se propone en este trabajo, utilizando la ecuación (X), para lo cual es preciso conocer la concentración del colorante en a superficie de la fibra y expresar en unidades adecuadas las velocidades específicas absolutas K'_0 . La cantidad de colorante por cm² de fibra, puede suponerse igual al peso del número total de moléculas elementales distribuidas regularmente sobre una de las caras de un cubo de un cm. de arista y con una concentración C_∞ . En los casos en que no se conozca el peso molecular del colorante, este dato es aproximadamente igual a la catidad de colorante por cm², que contendría una lámina de fibra de concentración C_∞ y un espesor igual a la distancia entre dos posiciones consecutivas del colorante sobre la coordenada de reacción. Finalmente los factores de frecuencia K'_0 pueden obtenerse por comparación de las ecuaciones (VII) y (VIII) resultando $K'_0 = K^2_0/2$. Llevando estos datos y los ya conocidos a la ecuación (XI), podrán despejarse las entropías que figuran en la tabla 4.

DISCUSION Y CONCLUSIONES.

Como se indicó en la introducción y como se deduce de la lectura del presente trabajo, las entropías de activación pueden calcularse a partir de las dos ecuaciones de velocidades absolutas referidas respectivamente a la difusión y a la cinética como se propone en este trabajo. No es muy sencillo sacar conclusiones convincentes, aparte de las clásicas, ya que no se conocen las propiedades de los estados normal y activado de las moléculas de colorante dentro de la fibra. No obstante, atendiendo a los resultados de las entropías calculadas por ambos métodos, se observa que las correspondientes a la cinética presentan con relación a las otras una concordancia perfecta, lo que justifica plenamente la hipótesis planteada en el capítulo "Cinética" de la parte teórica.

Puede demostrarse que la ecuación (XI) no solamente se cumplirá en el caso particular de la tintura de poliéster con colorantes dispersos, sino que será válida para cualquier otro tipo de tintura o reacciones similares en que la difusión, según la ecuación (III), sea la ley determinante del proceso. En efecto, si se sustituye en la ecuación (VI) el valor de D_0 en función de K'_0 y se compara con la (XI) teniendo en cuenta que $C_c \approx C_\infty \cdot \lambda \cdot d$, resultará

TABLA 4

C. I. Rojo Disperso 15

		1,5 den.	3 den.	6 den.
C_{∞}	mg/gr.	43	41	45
d (a)	gr/cm ³	1,38	1,38	1,38
λ	cm.	7.10^{-8}	7.10^{-8}	7.10^{-8}
A	cm ² /gr.	2195	1609	1034
C_c (b)	mg/cm ²	$5,25.10^{-6}$	5.10^{-6}	$5,5.10^{-6}$
C_c (c)	mg/cm ²	$4,15.10^{-6}$	$3,95.10^{-6}$	$4,35.10^{-6}$
E	Kcal/mol.	71	67	75
K_0	mg/seg $\frac{1}{2}$	$3,4.10^{20}$	7.10^{18}	$2,77.10^{21}$
K'_0	mg ² /seg.	$5,8.10^{40}$	$2,45.10^{37}$	$3,84.10^{42}$
D_0	cm ² /seg.	$1,02.10^{31}$	$8,8.10^{27}$	$2,8.10^{33}$
ΔS^* (difusión)	Cal/mol °K	145	132	156
ΔS^* (d) (cinética)	" "	143	129	154
ΔS^* (e)	" " "	144	130	155

(a) Densidad de la fibra.

(b) $C_c = 1/2 (C_{\infty} \cdot d \cdot N/P_m)^{1/2}$ Pm/N. (N = número de Abogadro y Pm =
= Peso molecular).

(c) $C_c = C_{\infty} \cdot d \cdot \lambda$.

(d) Calculado con (b).

(e) Calculado con (c).

$$\frac{2 e \lambda^2 A^2 C_{\infty}^2}{\pi} \approx e \cdot A^2 \cdot C_c^2 \approx e A^2 C_{\infty}^2 \lambda^2 d^2$$

Por último puede añadirse que los errores cometidos en este tipo de determinaciones son poco importantes, debido a que en los cálculos de las entropías hay que operar con logaritmos. Por tanto, las aproximaciones hechas más arriba, como puede apreciarse en la tabla 4, influyen muy poco en los resultados finales.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen a Sandoz S. A. E. (España) la ayuda económica para el desarrollo de este trabajo; así mismo agradecen a Rodiaceta (Francia) y a Sandoz S. A. (Suiza) la fibra y colorante suministrados para efectuar este estudio, y al Instituto de Investigación Textil y al Patronato de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Tarrasa (España) por su autorización para publicar este trabajo.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) J. Cegarra y P. Puente. — Text. Research Journal 37, 343 (1967).
- (2) Vickerstaff. — The Physical Chemistry of Dyeing; 2.^a edic. (Oliver and Boyd, London).
- (3) D. Patterson and R. P. Sheldon. — Trans. Faraday Soc., 55, 1254 (1959).
- (4) L. Peters and G. H. Lister. — Trans. Faraday Soc. 16, 24 (1954).
- (5) R. M. Barrer, J. A. Barrie, and J. Slater. — J. Polimer Scien. 27, 177 (1958)
- (6) Crank. — Mathematics of diffusion (Oxford 1956) pág. 31.
- (7) W. Jost. — Diffusion in Solids, Liquids, Gases. (Academic Press Inc. New York) pág. 174.
- (8) Glasstone. — Química Física. (Ed. Aguilar), págs 988-994.
- (9) J. Cegarra y P. Puente. — Text. Research Journal; 36, 134 (1966).