

CAPÍTULO III

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE ABSORCIÓN DE MOLÉCULAS DE COLORANTE SOBRE FIBRAS DE LYOCELL

CAPÍTULO III. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE ABSORCIÓN DE MOLÉCULAS DE COLORANTE SOBRE FIBRAS DE LYOCELL

III.1 INTRODUCCIÓN TEÓRICA

La absorción de materias colorantes¹ depende de la presencia de grupos funcionales en la fibra capaces de interactuar con el mismo. Además, la afinidad de los colorantes por las fibras es una magnitud termodinámica que depende únicamente de la estructura química de la fibra y del colorante. Estas magnitudes no deben confundirse con la velocidad de absorción de colorante, la cual depende también de la organización supramolecular de la fibra y de la capacidad del colorante para penetrar y difundirse en el interior de la misma. Esta velocidad de absorción depende también: de la concentración de colorante, temperatura, presencia de aditivos (electrolitos) en solución, pH y estado de agregación del colorante.

La viabilidad del uso de colorantes directos para el análisis de diferencias estructurales sobre fibras de viscosa ha sido constatada², recomendando la utilización del colorante directo³ C.I. Direct Blue 1 (C.I. 24410), en presencia de electrolito (NaCl). Además, la mayoría de los estudios precedentes caracterizan las isothermas de absorción de colorante directos sobre fibras celulósicas con el colorante C.I. Direct Blue 1, por lo que existen numerosos resultados de magnitudes termodinámicas y cinéticas para las fibras celulósicas diferentes del lyocell. Por lo tanto, la utilización del colorante directo C.I. Direct Blue 1 para el análisis de las isothermas y cinéticas de absorción sobre la fibra de lyocell, puede ser útil para la valoración de las diferencias estructurales entre esta nueva fibra y las celulósicas tradicionales.

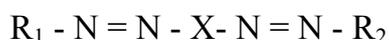
Todas las fibras celulósicas pueden quedar encuadradas en el mismo grupo, en cuanto a su conducta de absorción de colorantes se refiere, existiendo, como es natural, diferencias en su comportamiento que no alteran en modo alguno la base general frente a la absorción de colorantes del conjunto. Por lo tanto, el desarrollo teórico sobre la absorción de moléculas de colorante en las fibras de lyocell se fundamentará en las teorías generales de absorción de colorantes directos sobre fibras celulósicas.

III.1.1. Influencia de la estructura química: fibras celulósicas – colorantes directos

El soporte de la constitución química de la fibra lyocell es la celulosa. La celulosa está formada por una cadena celobiósica (apartado I.3.). En esta cadena cada grupo posicional se va repitiendo cada dos unidades. En la estructuración cristalográfica de la celulosa la distancia entre cada dos grupos aislados es de 10,3 Å, influyendo sobre la afinidad de los colorantes capaces de absorberse sobre celulosa. De la estructura química de la celulosa puede deducirse que es un compuesto hidrofílico, siendo estas características las sobresalientes para dictaminar el comportamiento de los colorantes directos sobre esta fibra.

El comportamiento de los colorantes directos con las fibras celulósicas viene determinado por la denominada substantividad del colorante por la fibra, que es la propiedad que presentan los colorantes de ser absorbidos por la celulosa y su resistencia a la desorción, cuando la fibra teñida se somete a lavados ulteriores. Cuanto más fácilmente sea absorbido un colorante directo por la celulosa y mayor resistencia tenga la fibra a eliminar parte del colorante absorbido, mediante un lavado posterior, mayor substantividad presentará el colorante por la fibra.

La estructuración de los colorantes directos es, por regla general, del tipo:



en donde R_1 y R_2 son derivados del benceno o naftaleno que contienen enlaces azóicos, mientras que X es un derivado del tipo: bendicina, difenilamina, estilbenceno, difenilurea o naftaleno, en los cuales los dos grupos azóicos están situados en las posiciones de 1:4 ó 2:6.

Como consecuencia de esta posición, todos los colorantes de este tipo poseen la característica común de que sus moléculas están extendidas en una dirección. Si la celulosa posee una cadena molecular lineal, y a su vez el colorante directo tiene orientada su molécula en una dirección, la unión entre dichas moléculas será más efectiva en este caso.

Entre las moléculas de colorante y celulosa se establece una unión por medio de puentes de hidrógeno, como consecuencia de que un átomo de hidrógeno puede actuar como un receptor de electrones, especialmente cuando está unido directamente a un átomo de nitrógeno o de oxígeno; y similarmente, el átomo de nitrógeno de los grupos azóicos y el del oxígeno en los grupos oxidrilo y éter, pueden actuar como emisores de electrones.

Otro factor a tener en cuenta, ya que influye considerablemente en la substantividad, es la presencia de grupos sulfónicos y carboxílicos en la molécula de colorante. Tales grupos confieren solubilidad al colorante, y por consiguiente aumentan la afinidad por el agua y disminuyen la substantividad por la fibra. Ello se explica porque tales grupos dan un carácter más electronegativo a la molécula y puesto que la celulosa en estado húmedo está cargada electronegativamente, existe una repulsión entre colorante y fibra que reduce la substantividad.

El colorante utilizado en el procedimiento experimental es el colorante C.I. Direct Blue 1 (C.I. 24410). Este colorante presenta en su estructura química cuatro grupos sulfónicos y por lo tanto requiere la presencia de electrolito en el baño de absorción, debido a su baja substantividad como consecuencia de su gran solubilidad. Según la clasificación S.D.C. (Society of Dyers and Colourist) este colorante pertenece al grupo “B”, por lo que si se quiere obtener una absorción elevada deben utilizarse temperaturas de trabajo en el rango de 80-100 °C.

III.1.2. Mecanismo de absorción: isothermas de equilibrio

Las teorías de absorción de colorantes directos³ sobre fibras celulósicas parten en todos los casos de las siguientes premisas⁴:

- La fibra tiene afinidad solamente por el ión colorante D^- , pero este anión arrastra a su catión Na^+ ya que una vez establecida la doble capa eléctrica no se produce variación del potencial eléctrico de la fibra.
- El resto de los iones en la interfase se comportan frente a la fibra, según sean sus respectivas cargas eléctricas.
- La fibra celulósica en la solución de colorante posee carga electronegativa, de forma que los iones de la solución son atraídos o repelidos según sea su carga y distancia a la superficie de la fibra.

En resumen, en la absorción del colorante intervienen dos factores:

- Afinidad.
- Efectos eléctricos.

En la absorción de colorantes directos sobre fibras celulósicas, en presencia de electrolito, hemos de considerar inicialmente que la fibra en estado húmedo posee carga negativa, por consiguiente, para aquellos iones que no tengan afinidad específica, se comportará rechazando los iones negativos y atrayendo los positivos, de forma que la fibra atraerá los iones sodio positivos y repelerá los iones de cloro negativos (en el caso de que el electrolito sea NaCl). La distribución de los iones de colorante en la fibra vendrá determinada por dos fuerzas: la de atracción por su afinidad específica y la de repulsión por su carga eléctrica, de análogo signo a la fibra. Es factible que las fuerzas atractivas decrezcan rápidamente y que no sean efectivas a una distancia de una o dos moléculas (colorantes con poca substantividad o gran número de grupos sulfónicos), mientras que las fuerzas eléctricas se extiendan a una mayor distancia. Si este es el caso, entonces el colorante se dispondrá en una capa unimolecular sobre la superficie de la fibra, y su concentración a una pequeña separación de la fibra será inferior a la del baño. Si las fuerzas atractivas son de mayor intensidad que las repulsivas (colorantes de gran substantividad), la distribución del colorante próximo a la superficie, se efectuará en forma tal que su concentración a una pequeña separación de la superficie será mayor que en la solución de colorante.

El efecto que en estos casos produce el catión sodio como electrolito, facilitando la absorción, es doble, ya que aumenta la concentración de los iones en la solución, reduciendo el gradiente de concentración de los iones Na^+ entre la capa superficial de la fibra y la solución exterior, y disminuye el trabajo osmótico

que debe hacerse para llevar los iones Na^+ a la fibra durante la absorción del colorante. Por otra parte, neutraliza la carga negativa de la celulosa, de forma que el ión D^- pueda aproximarse y actuar su afinidad específica antes de que la repulsión eléctrica se haga efectiva, al disminuir la distancia a la superficie de la fibra.

Cuando la fibra se introduce en el baño conteniendo la sal sódica del colorante, Na_2D , y el electrolito, NaCl por ejemplo, los iones de colorante (D^-) absorbidos son acompañados por iones sodio (Na^+) y cloruros (Cl^-), en una extensión determinada por la distribución de Donnan entre la fase interna (interfase) de volumen libre, V (L/kg), y la solución externa, y por la necesidad de mantener la fibra eléctricamente neutra (Figura III. 1).

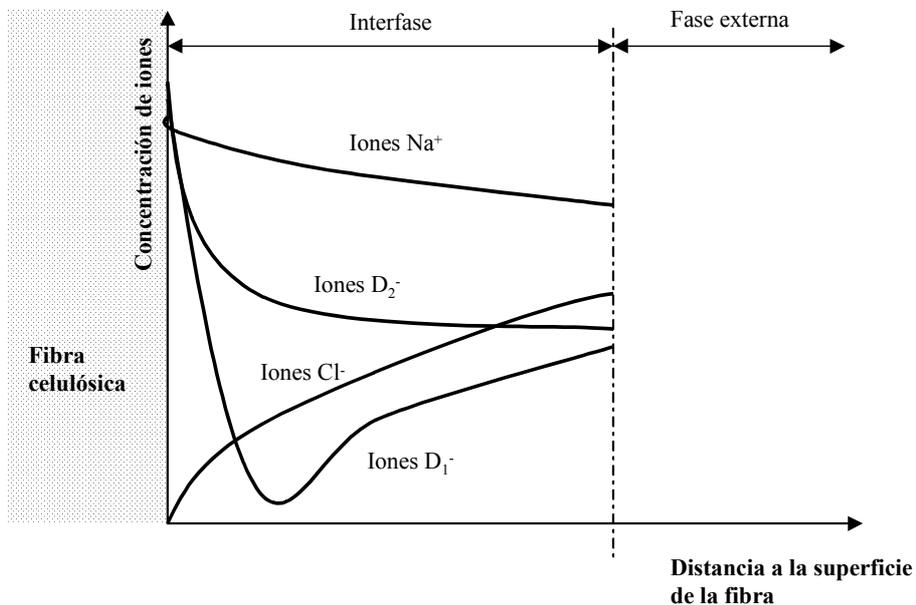


Figura III. 1. Distribución del colorante en el baño en función de la distancia a la fibra (D_1^- : colorante con elevada carga eléctrica, D_2^- : colorante con baja carga eléctrica).

Por lo tanto, para el estudio del sistema es necesario considerar tres regiones tal y como se muestra en la Figura III. 1:

- Solución externa.
- Interfase.
- Colorante absorbido.

En este tipo de absorción, los aniones de colorante se consideran disueltos en la fase interna o interfase, donde las moléculas del colorante están sujetas a dos fuerzas: una de atracción hacia la fibra (afinidad) y otra que tiende a dispersarlas uniformemente entre la fase líquida. La interfase puede considerarse un campo de actividad o volumen interno (V , L/kg) de disolución en donde el colorante se distribuye uniformemente. Este campo está limitado por un cilindro imaginario concéntrico con la fibra y de un radio tal, que cumpla la condición de que a partir de su generatriz, la concentración del colorante permanezca constante en toda la fase líquida. El volumen interno, V , definido por dicho cilindro, es considerado como una interfase cuya concentración es tal que debe estar en equilibrio con la fase externa de la solución. Este volumen de disolución es característico de cada fibra, expresándose en L/kg de fibra seca. Este parámetro puede determinarse mediante el estudio de la absorción del colorante C.I. Direct Blue 1. El valor de V obtenido⁴ para algunas fibras se ha indicado en la Tabla III. 1.

Tabla III. 1. *Valores determinados del volumen interno de fibras textiles celulósicas.*

Fibra	Agua sola	Absorción de Col. Chlorazol Sky Blue FF
Algodón	0,16	0,22
Algodón mercerizado	0,26	-
Rayón viscosa	0,46	0,45
Rayón cuproamoniaco	-	0,60

Teniendo en cuenta las consideraciones cualitativas expuestas y los aspectos termodinámicos adecuados, a continuación se realizará la descripción cuantitativa del fenómeno de absorción de colorantes directos sobre fibras celulósicas.

La concentración de colorante en la interfase (D_i), puede considerarse en equilibrio con el colorante absorbido (D_A) sobre la superficie de la fibra, según la isoterma lineal siguiente (Nernst):

$$K = \frac{[D_A]}{[D_i]V} \quad \text{[Ecuación III.1]}$$

donde:

- K: constante de equilibrio.
- V: volumen interno de la fibra, L/kg.
- $[D_A]$: concentración de colorante absorbido sobre la fibra, mol/kg.
- $[D_i]$: concentración de colorante en la interfase, mol/L.

De acuerdo con las ecuaciones deducidas según la teoría de Donnan⁵ para el equilibrio, en el que el incremento de potencial químico instantáneo es nulo, los iones de la fase interna están en equilibrio con los de la fase externa y puede escribirse:

$$[Na_i]^z[D_i] = [Na_s]^z[D_s] \quad [Ecuación III.2]$$

$$[Na_i][Cl_i] = [Na_s][Cl_s] \quad [Ecuación III.3]$$

representando los subíndices “s” e “i”, la solución externa e interfase, respectivamente, y “z” el número de cargas eléctricas del ión colorante.

De las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\left(\frac{[Na_s]}{[Na_i]}\right)^z = \frac{[D_i]}{[D_s]} = \lambda^z \quad [Ecuación III.4]$$

$$\frac{[Na_s]}{[Na_i]} = \frac{[Cl_i]}{[Cl_s]} = \lambda \quad [Ecuación III.5]$$

donde: $[D_i]$, $[Na_i]$ y $[Cl_i]$ corresponden a las concentraciones en la fase interna y λ es el coeficiente de Donnan.

Despejando el valor de $[D_i]$ de la Ecuación III.4 y sustituyéndolo en la Ecuación III.1 obtenemos:

$$K = \frac{[Na_i]^z \cdot [D_i]}{V \cdot [Na_s]^z \cdot [D_s]} \quad [Ecuación III.6]$$

donde:

$[Na_i]$: concentración de iones sodio en la interfase, mol/L.

$[Na_s]$: concentración de iones sodio en la solución, mol/L.

$[D_s]$: concentración de colorante en la solución, mol/L.

$[D_f]$: concentración de colorante en la fibra, mol/kg.

V : volumen interno de la fibra, L/kg.

z : número de cargas eléctricas del ión colorante.

Todos los autores coinciden en aceptar sin gran error que:

$$V [Na_i] \approx [Na_f] \quad [Ecuación III.7]$$

Además se puede considerar también que $[D_i] \lll [D_A]$ de forma que:

$$[D_f] \approx [D_A] \quad [Ecuación III.8]$$

Por lo tanto, con las simplificaciones anteriores, la Ecuación III.6 puede expresarse:

$$K = \frac{[Na_f]^z \cdot [D_f]}{V^{z+1} \cdot ([Na_s]^z \cdot [D_s])} \quad [Ecuación III.9]$$

siendo:

$[Na_f]$: concentración de iones sodio en la fibra, mol/kg.

$[D_f]$: concentración de colorante en la fibra, mol/kg.

Teniendo en cuenta la neutralidad eléctrica que debe existir en la interfase:

$$\Sigma \text{ cargas positivas} = \Sigma \text{ cargas negativas}$$

se ha de cumplir:

$$[Na_f] = z [D_f] + V [Cl_i] \quad [Ecuación III.10]$$

Despejando de la Ecuación III.5, el valor de $[Cl_i]$, y sustituyéndolo en la ecuación anterior, obtenemos el valor de la concentración de iones sodio absorbidos por la fibra:

$$[Na_f] = [D_f] \cdot \left\{ \frac{z}{2} + \left(\frac{z^2}{4} + \frac{[Cl_s] \cdot [Na_s] V^2}{[D_f]^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad [Ecuación III.11]$$

Según las consideraciones anteriores, la isoterma de Freundlich⁶, establecida experimentalmente por Freundlich en 1907, y utilizada comúnmente para la descripción de la absorción en el equilibrio de colorantes directos sobre fibras celulósicas puede expresarse:

$$K = \frac{[Na_f]^z \cdot [D_f]}{V^{z+1} \cdot ([Na_s]^z \cdot [D_s]^x)} \quad [Ecuación III.12]$$

donde:

z: número de cargas eléctricas del ión colorante.

[Na_f]: concentración de iones sodio en la fibra (mol/kg).

[Na_s]: concentración de iones sodio en la solución (mol/L).

[D_s]: concentración de colorante en la solución (mol/L).

[D_f]: concentración de colorante en la fibra (mol/kg).

V : volumen interno de la fibra (L/kg).

x: coeficiente característico del sistema colorante-fibra.

Para la resolución de las constantes de la isoterma de Freundlich puede recurrirse a su linealización y teniendo en cuenta la Ecuación III.16 se obtiene:

$$-\ln \frac{[Na_f]^z \cdot [D_f]}{V^{z+1}} = \frac{\Delta\mu^\circ}{R.T} - x \ln([Na_s]^z [D_s]) \quad [Ecuación III.13]$$

que representa la ecuación de una recta en la que “x” es la pendiente y el grupo $\Delta\mu^\circ/RT$ la ordenada en el origen.

La representación gráfica del término $-\ln[Na_f]^z[D_f]/V^{z+1}$ frente al grupo $-\ln[Na_s]^z[D_s]$ de la ecuación anterior, permite la evaluación del valor del coeficiente “x” y el cálculo de $(\Delta\mu^\circ/RT)$. Como valor de referencia, para la tintura de fibras celulósicas con el colorante C.I. Direct Blue 1, el valor de “x” se puede considerar igual a la unidad⁷.

Así como la isoterma de Freundlich tiene una base empírica, Langmuir obtiene otra ecuación a partir fundamentos cinéticos sobre los procesos de absorción:

$$K = \frac{[Na_i]^z \cdot [D_f]}{[Na_s]^z [D_s] ([D_{sat}] - [D_f])} \quad [Ecuación III.14]$$

donde $[D_{sat}]$ representa el valor de la concentración de colorante a saturación.

El postulado básico sobre el que se desarrolla la isoterma de Langmuir es que el colorante es absorbido por la fibra en lugares específicos, de tal modo que cuando una molécula ocupa un lugar, éste queda saturado e incapaz de una absorción ulterior.

La forma de la Ecuación III.14 no es adecuada para el estudio gráfico de la isoterma. No obstante, por simples transformaciones puede obtenerse:

$$\frac{1}{[D_f]} = \frac{1}{[D_{sat}]} + \frac{[Na_i]^z}{K [D_{sat}] [D_s] [Na_s]^z} \quad [Ecuación III.15]$$

En la Ecuación III.15, $1/[D_{sat}]$ es la ordenada en el origen y $[Na_i]^z/K [D_{sat}] [Na_s]^z$ la pendiente de la recta. Luego por el método gráfico o bien analítico, pueden calcularse la constante de equilibrio (K) y la cantidad máxima de colorante absorbido sobre la fibra ($[D_{sat}]$, saturación).

La isoterma de Langmuir se diferencia de la de Freundlich en que el valor de la concentración de colorante absorbido en la fibra tiende hacia un límite de saturación, lo cual no sucedía en aquella.

Por otra parte, el potencial químico estándar de absorción puede calcularse mediante la siguiente ecuación⁶:

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln K \quad [\text{Ecuación III.16}]$$

donde: K, representa la constante de equilibrio de las isotermas anteriores ([Ec.III.9], [Ec.III.12] y [Ec.III.14]), R, la constante de los gases y T, la temperatura.

El cálculo de la entalpía y entropía estándar de absorción puede realizarse teniendo en cuenta la función de Gibbs:

$$\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [\text{Ecuación III.17}]$$

Dividiendo por la temperatura, T, y reorganizando miembros, resulta la ecuación:

$$\frac{\Delta H^\circ}{T} = \frac{\Delta\mu^\circ}{T} + \Delta S^\circ \quad [\text{Ecuación III.18}]$$

de la que se deduce que si se mantiene constante ΔH° dentro del intervalo de temperaturas de estudio, la relación entre $\Delta\mu^\circ/T$ y $1/T$ debe ser lineal.

III.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.2.1. Materiales

Para el desarrollo de la parte experimental se utilizarán fibras de lyocell, de denominación comercial Tencel[®], con una densidad lineal media de 1,7 dtex (0,17 g/1000 m).

Debido a los tratamientos posteriores a la hilatura y para mejorar sus propiedades deslizantes, las fibras empleadas pueden contener sustancias añadidas cuya composición y cantidad suelen ser variables, las cuales pueden influir de forma incontrolada en los estudios a realizar. Por ello se procedió, como tratamiento previo, a purificar las fibras mediante un lavado en una disolución conteniendo un detergente no iónico, con objeto de no variar las características de las mismas. El lavado se realizó con 1 g/l de Sandozina NIA (Clariant), a 60 °C durante 60 minutos, con una relación de baño 1/12. Se efectuaron varios aclarados y finalmente se secaron las muestras a temperatura ambiente. Las muestras se dispusieron en una estufa durante 24 h a 40 °C y se almacenaron en un desecador hasta la pesada de la cantidad necesaria.

El estudio de las isotermas de absorción de la fibra lyocell se ha realizado con el Colorante Directo C.I. Direct Blue 1 (C.I. 24410), ya que por sus propiedades ha sido utilizado como referencia en numerosos estudios de absorción sobre fibras celulósicas. Además, también se ha constatado su viabilidad para el estudio de diferencias estructurales sobre fibras de celulosa regenerada². La estructura química de este colorante se esquematiza en la Figura III. 2.

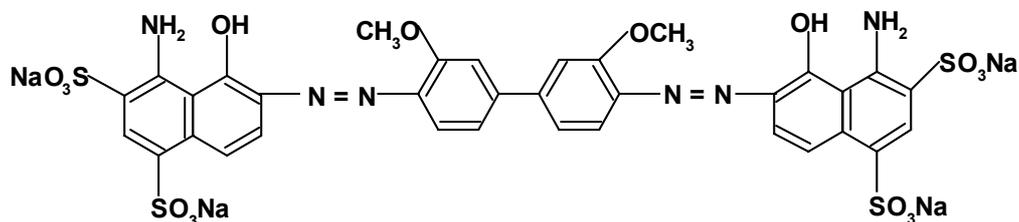


Figura III. 2. Estructura química del colorante directo C.I. Direct Blue 1 (C.I. 24410).

Para el control de la fisico-química de absorción del sistema fibra-colorante es necesario, previamente, la determinación del contenido de electrolito presente en la forma comercial del colorante. Se determinó, experimentalmente, el contenido de: sulfatos, cloruro y amonio. Los resultados demostraron la inexistencia de amonio y sulfato e indicaron la presencia de cloruro en la formulación comercial. El contenido de cloruros (Cl⁻), determinado mediante un electrodo de cloruros, es del 11% en peso. El contraión, de este anión, es el catión sodio (Na⁺), por lo que el contenido de cloruro sódico (NaCl) del colorante comercial es del 17,8 %. Además, el colorante, utilizado en su forma comercial, tiene una riqueza del 36,7 %.

Según la clasificación S.D.C. (Society of Dyers and Colourists), basada en las propiedades de igualación de los colorantes directos, el colorante C.I. Direct Blue 1 se clasifica dentro del tipo "B" (colorantes de mediana igualación o "Controlables por la sal"). Los colorantes de este tipo son aquéllos que en relación de baño w(kg)/V(L) de 1/30 y con adiciones de sal inferiores al 1% sobre peso de fibra (s.p.f.), proporcionan un agotamiento no superior al 50%. Con este colorante el agotamiento máximo se obtiene en el intervalo de temperaturas entre 80-100°C y cuando la absorción de colorante se realiza sin sal el agotamiento es mucho menor.

III.2.2. Influencia de la concentración: curvas de calibrado.

Para la evaluación cuantitativa de la concentración de colorante en el baño, es necesaria la determinación de las curvas de calibrado que nos relacionen el valor de absorbancia determinado y la concentración de colorante. El seguimiento de la concentración de colorante en el baño se realizará mediante espectrofotometría, determinando los valores de absorbancia con el espectrofotómetro, de doble haz, Shimadzu PR-1.

De acuerdo con la ley de Beer para luz monocromática, la relación entre la concentración de colorante en una disolución y el valor de la absorbancia viene determinada por la ecuación siguiente:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad [Ecuación III.19]$$

donde: “A”, representa el valor de la absorbancia, “ ϵ ”, la absortividad molar, “l”, el espesor de la cubeta y “c” la concentración de colorante.

Según la ecuación anterior, si ϵ y l permanecen constantes, la representación gráfica de “A” en función de “c” es una recta que pasa por el origen. En realidad, debido a pequeños errores experimentales puede haber ligeros desplazamientos respecto a la recta teórica y también deja de cumplirse esta ley a concentraciones elevadas debido a la agregación del colorante, $nD^z \leftrightarrow [D^z]_n$, agregación que depende tanto del colorante como del disolvente.

De esta forma, como el espesor de la cubeta (l) es un valor constante ya que depende del tipo de cubeta utilizado, la Ecuación III.19 puede escribirse:

$$A = k \cdot c$$

[Ecuación III.20]

donde: “A”, representa el valor de la absorbancia medido por el espectrofotómetro, “c”, la concentración del colorante (g/L) y “k”, el valor de la constante de absortividad.

Las determinaciones de absorbancia, “A”, se realizaron a la longitud de onda de máxima absorbancia, $\lambda_{\text{máx}}$, correspondiente a 620 nm (Figura III. 3).

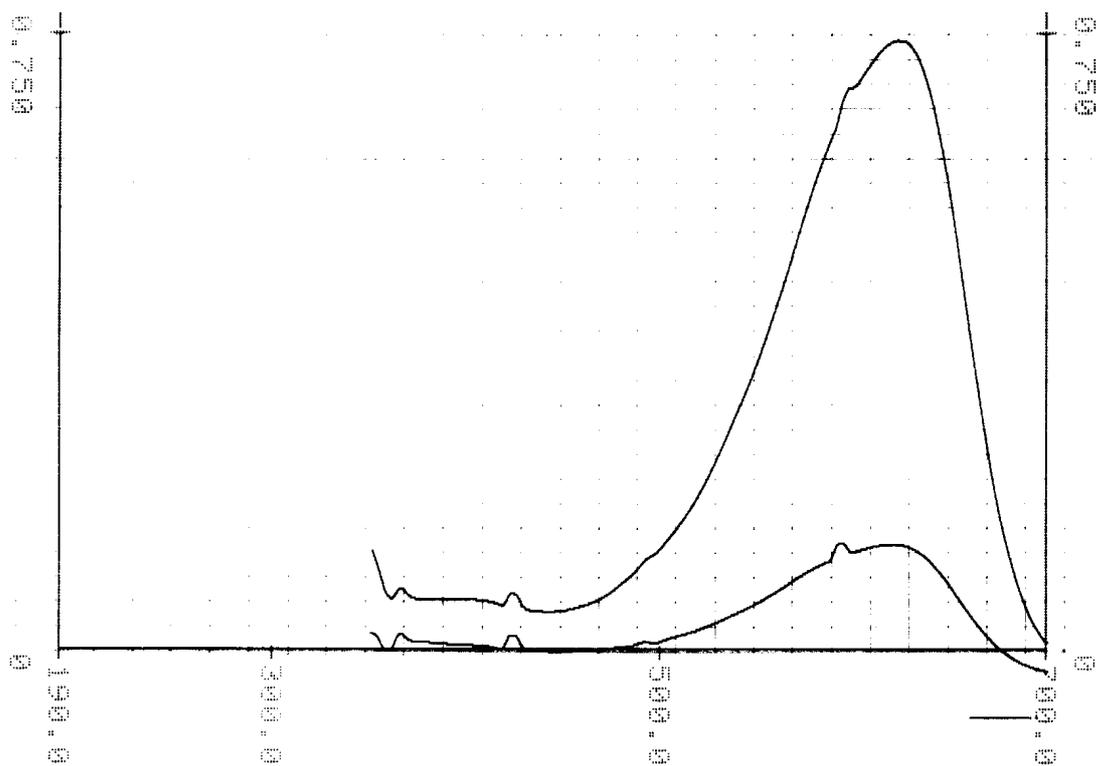


Figura III. 3. Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia del colorante C.I. Direct Blue 1. Intervalo de longitudes de onda de 190 a 700 nm.

Para la determinación de las curvas de calibrado se prepararon disoluciones de concentraciones conocidas de colorante, para cada una de las diferentes concentraciones de electrolito utilizadas. A partir de una disolución patrón inicial de colorante de 1 g/l, para una concentración de electrolito seleccionada, se realizaron por triplicado, disoluciones con concentraciones diferentes del colorante comercial (D_{sc}), cubriendo el rango 0,01g/L - 0,1 g/L. Posteriormente, se determinó el valor de la absorbancia (A) de las disoluciones preparadas, a la longitud de onda de absorbancia máxima. Con los resultados anteriores se determinó la curva de calibrado correspondiente.

Para las concentraciones de 0, 5 y 10 g/L de NaCl los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III. 2, donde D_{sc} , representa la concentración de las disoluciones realizadas de colorante comercial, expresada en g/L.

Tabla III. 2. Valores de absorbancia medios a 620 nm para las curvas de calibrado del colorante comercial C.I. Direct Blue 1 a diferentes concentraciones de electrolito.

0 g/L NaCl		5 g/L NaCl		10 g/L NaCl	
D_{sc} (g/L)	A	D_{sc} (g/L)	A	D_{sc} (g/L)	A
0,0000	0,000	0,0000	0,000	0,0000	0,000
0,0101	0,158	0,0100	0,126	0,0100	0,132
0,0202	0,294	0,0200	0,275	0,0201	0,274
0,0303	0,469	0,0301	0,424	0,0301	0,418
0,0404	0,592	0,0402	0,566	0,0402	0,560
0,0505	0,773	0,0502	0,707	0,0502	0,698
0,0606	0,902	0,0602	0,840	0,0602	0,825
0,0707	1,062	0,0703	0,976	0,0703	0,963
0,0808	1,225	0,0803	1,118	0,0803	1,097
-	-	0,0904	1,262	0,0904	1,241
0,1010	1,548	0,1004	1,398	0,1004	1,383

Con los resultados experimentales anteriores, en la Figura III. 4, se han representado las curvas de calibrado. El resultado del análisis de regresión, para cada una de las concentraciones de electrolito analizadas, se ha resumido en la Tabla III. 3. Los resultados experimentales se ajustan a la ley de Beer, en el rango de concentraciones estudiado, con una pequeña desviación correspondiente al valor de la ordenada en el origen.

Tabla III. 3. Curvas de calibrado del colorante CI Direct Blue 1 en función de la concentración de electrolito (NaCl). (A: Absorbancia; D_{sc} : Concentración de las disoluciones de colorante comercial en g/L).

[NaCl] (g/L)	Recta de calibrado	Correlación (R^2)
0	$A = 15,22 * D_{sc} - 0,0049$	0,9994
5	$A = 13,98 * D_{sc} - 0,0026$	0,9998
10	$A = 13,74 * D_{sc} + 0,0003$	0,9999

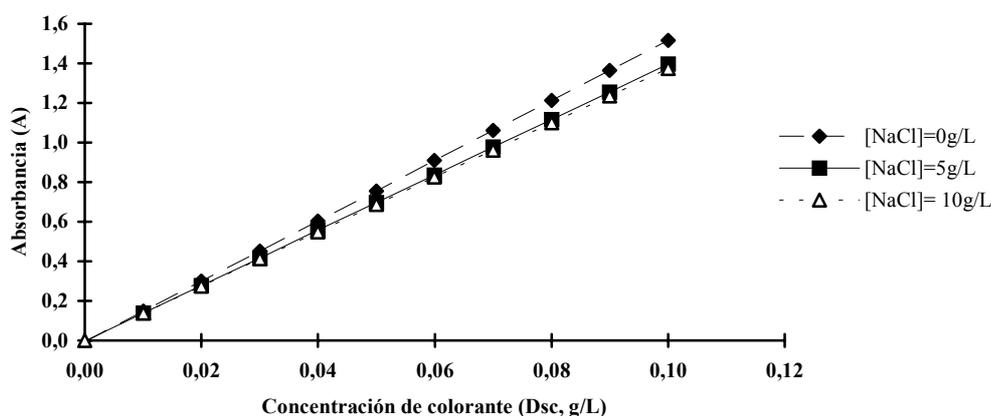


Figura III. 4. Efecto de la concentración de electrolito (NaCl) en la curva de calibrado del colorante C.I. Direct Blue 1.

III.2.3. Isotermas de absorción

Las isotermas de absorción permiten evaluar el reparto o distribución del colorante, en condiciones de equilibrio, entre la materia (D_f , mol/kg fibra) y la disolución (D_s , mol/L baño), para una concentración inicial de colorante en el baño (D_o , mol/L) y una temperatura constante.

Para la determinación de las isotermas de equilibrio de absorción, se definieron las condiciones de trabajo experimentales respecto a: peso de fibra en estado acondicionado (P_f), relación de baño (R/B), tiempo de operación (t), concentración de electrolito (NaCl), temperatura (T) y concentración inicial de colorante (D_o). Durante la realización experimental, el peso de fibra en estado acondicionado (P_f), la relación de baño (R/B) y el tiempo de operación de equilibrio (t_{eq}) se mantuvieron constantes, considerándose variables del sistema las magnitudes restantes siguientes:

- Concentración de electrolito ($[NaCl]$), en g/L: 5 y 10 g/L NaCl.
- Temperatura (T), con valores de: 80, 100 y 120 °C.
- Cantidad inicial de colorante comercial (F_o), expresada en % sobre peso de fibra (s.p.f.): 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, % s.p.f. En algunos casos, se ha considerado el valor del 8% s.p.f. para una mejor definición de la isoterma.

Por lo tanto, el procedimiento experimental consistirá en fijar unos valores a las variables del sistema ($[NaCl]$, T y F_o), manteniendo constantes los valores de los demás parámetros (P_f , R/B y t_{eq}), determinando la distribución final del colorante entre la fibra y el baño, mediante la medida espectrofotométrica de la concentración de colorante final (D_{sc} , en g/L). La pureza del colorante comercial, ξ , es del 36,7 % en peso, por lo que se puede calcular la concentración de colorante puro, D_s en mol/L, a partir del valor D_{sc} . Finalmente, a partir de D_o (concentración inicial de colorante puro, mol/L), se calcula, por diferencia, la concentración de colorante absorbido sobre la fibra (D_p en mol/kg de fibra) y el agotamiento del baño (Ag), expresado en % de colorante absorbido por la fibra.

Esquemáticamente, las variables que forman parte del procedimiento experimental se han resumido en la Tabla III. 4:

Tabla III. 4. *Asignación de las variables del procedimiento experimental.*

Parámetros constantes		Variables del proceso		Resultado	
Símbolo	Valor	Símbolo	Valor	Símbolo	Valor
P_f (g)	5	(NaCl) (g/L)	0, 5, 10	D_s (mol/L)	Experimental
R/B	1/40	T (°C)	80, 100, 120	D_f (mol/kg fibra)	$(D_o - D_s) * R/B$
t_{eq} (h)	8	F_o (% s.p.f.)	0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 8	Ag (%)	$[(D_o - D_s) / D_o] * 100$

Las experiencias se realizaron en una máquina Linitest de laboratorio, utilizando recipientes de acero inoxidable de 300 ml, solidarios a un eje porta recipientes que gira a una velocidad de 40 rpm.

Un factor importante para la determinación de las isotermas es la concreción del tiempo de equilibrio (t_{eq}). Referencias bibliográficas⁸, en las que se han determinado las isotermas de absorción de fibras celulósicas con colorantes directos, han propuesto como tiempo de equilibrio 3 horas. Para constatar la validez de estos órdenes de magnitud, se realizó una cinética de absorción a 120 °C y 10 g/l de NaCl, con una relación de baño w(kg)/v(L) de 1/40, y una concentración de colorante inicial del 1% s.p.f. Los resultados obtenidos se han representado gráficamente en la Figura III. 5.

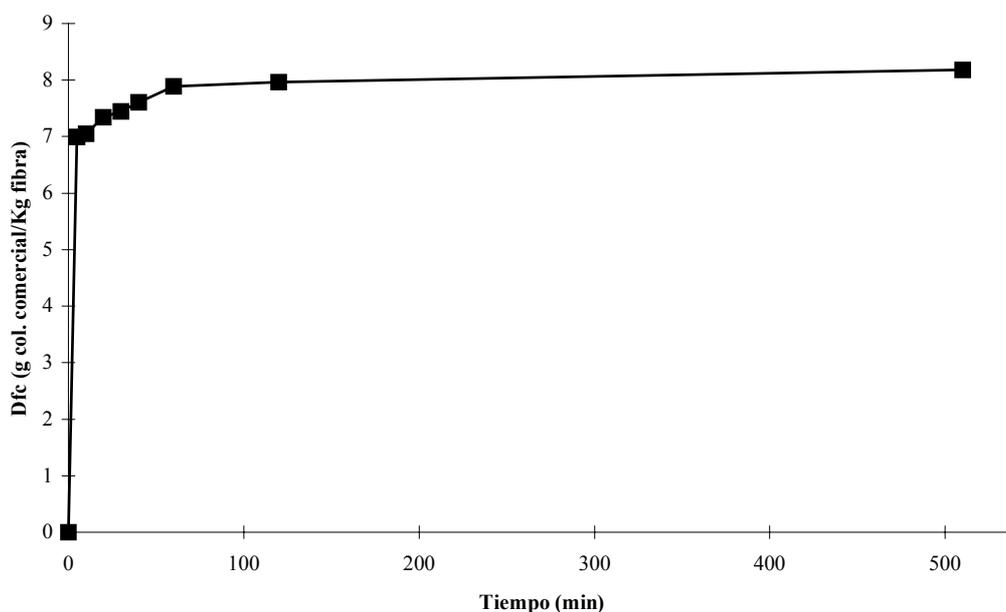


Figura III. 5. Cinética de absorción del colorante C.I. Direct Blue 1 sobre lyocell a $T= 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 10 g/L NaCl ($P_f= 5\text{g}$, $R/B= 1/40$).

En las condiciones anteriores, podemos observar que el sistema alcanza las condiciones de equilibrio en un tiempo de 3 horas. Para asegurar que en todas las condiciones de trabajo alcanza el equilibrio, se ha establecido el valor de 8 horas como tiempo de equilibrio, ya que los demás ensayos se realizan a temperaturas inferiores.

III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La evaluación de la concentración de colorante absorbido por la fibra, D_f (mol/kg fibra), y la del colorante en el baño de absorción, D_s (mol/L baño), para una concentración inicial de colorante, permite representar las isothermas de absorción en el equilibrio del colorante C.I. Direct Blue 1 sobre las fibras de lyocell, y el cálculo del agotamiento del baño, expresado en % de colorante absorbido por la fibra. En la Tabla III. 5, Tabla III. 6 y Tabla III. 7, se presentan los resultados experimentales obtenidos de las isothermas de absorción para las diferentes condiciones de trabajo.

Tabla III. 5. Resultados de la isoterma de equilibrio de absorción del colorante C.I. Direct Blue 1 sobre fibras lyocell a $T= 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

col.s.p.f. %	T=80 °C - 5 g/L NaCl			T=80 °C – 10 g/L NaCl		
	D _s *10 ⁶ mol/L	D _f *10 ³ mol/kg	Ag %	D _s *10 ⁶ mol/L	D _f *10 ³ mol/kg	Ag %
0,5	2,37	1,84	95,4	1,64	1,87	96,6
1	6,58	3,88	93,6	4,40	3,67	95,4
2	20,78	6,49	88,9	11,40	7,34	94,1
3	47,74	9,53	83,3	20,38	10,62	92,9
4	83,43	12,87	79,4	36,06	13,72	90,5
5	107,66	13,60	76,0	58,57	17,09	87,9
8	284,23	17,74	60,9	161,79	22,45	77,6

Tabla III. 6. Resultados de la isoterma de equilibrio absorción del colorante C.I. Direct Blue 1 sobre fibras lyocell a $T= 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

col.s.p.f. %	T= 100 °C – 5 g/L NaCl			T= 100 °C – 10 g/L NaCl		
	D _s *10 ⁶ mol/L	D _f *10 ³ mol/kg	Ag %	D _s *10 ⁶ mol/L	D _f *10 ³ mol/kg	Ag %
0,5	5,53	1,84	89,3	3,03	1,94	94,1
1	15,18	3,53	85,3	8,02	3,61	91,8
2	45,02	6,55	78,4	22,15	7,39	89,3
3	94,85	7,85	67,4	46,46	10,25	84,7
4	151,50	9,50	61,0	88,97	12,75	78,2
5	206,75	10,33	55,5	135,97	14,84	73,2
8	391,29	14,62	48,3	-	-	-

Tabla III. 7. Resultados de la isoterma de equilibrio de absorción del colorante C.I. Direct Blue 1 sobre fibras lyocell a $T= 120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Col.s.p.f %	T= 120 °C - 5 g/L NaCl			T= 120 °C – 10 g/L NaCl		
	$D_s \cdot 10^6$ mol/L	$D_f \cdot 10^3$ mol/kg	Ag %	$D_s \cdot 10^6$ mol/L	$D_f \cdot 10^3$ mol/kg	Ag %
0,5	13,31	1,30	71,0	7,42	1,55	83,9
1	31,61	2,49	66,1	18,62	3,05	80,4
2	86,73	4,14	54,3	40,65	5,15	76,0
3	140,53	5,55	49,7	87,35	7,72	68,9
4	198,69	6,99	46,8	-	-	-
5	261,76	8,62	45,2	200,26	11,68	59,3

En la Figura III. 6 se han representado los resultados obtenidos para las diferentes condiciones de trabajo. El aumento de la concentración electrolito incrementa la cantidad de colorante absorbido por la fibra (D_f). Esto puede explicarse ya que la adición de electrolito reduce la magnitud del potencial negativo que adquiere la fibra en disolución, disminuyendo la fuerza de repulsión sobre el anión colorante, lo que facilita su absorción. Además, reduce el trabajo osmótico requerido para la transferencia de los iones Na^+ acompañantes.

Por otra parte, el incremento de temperatura provoca una disminución de la concentración de colorante absorbido por la fibra, reduciendo la constante de reparto $K = D_f/D_s$. Como puede deducirse de la ecuación de Gibbs, al aumentar la temperatura el potencial químico negativo o afinidad ($-\Delta\mu^\circ$) disminuye, reduciéndose así la absorción de colorante en el equilibrio.

En el caso de las fibras de lyocell, es necesario doblar la concentración de electrolito al incrementar en 20 °C la temperatura del baño, si se quiere compensar la variación de temperatura y mantener una distribución de colorante en el equilibrio similar.

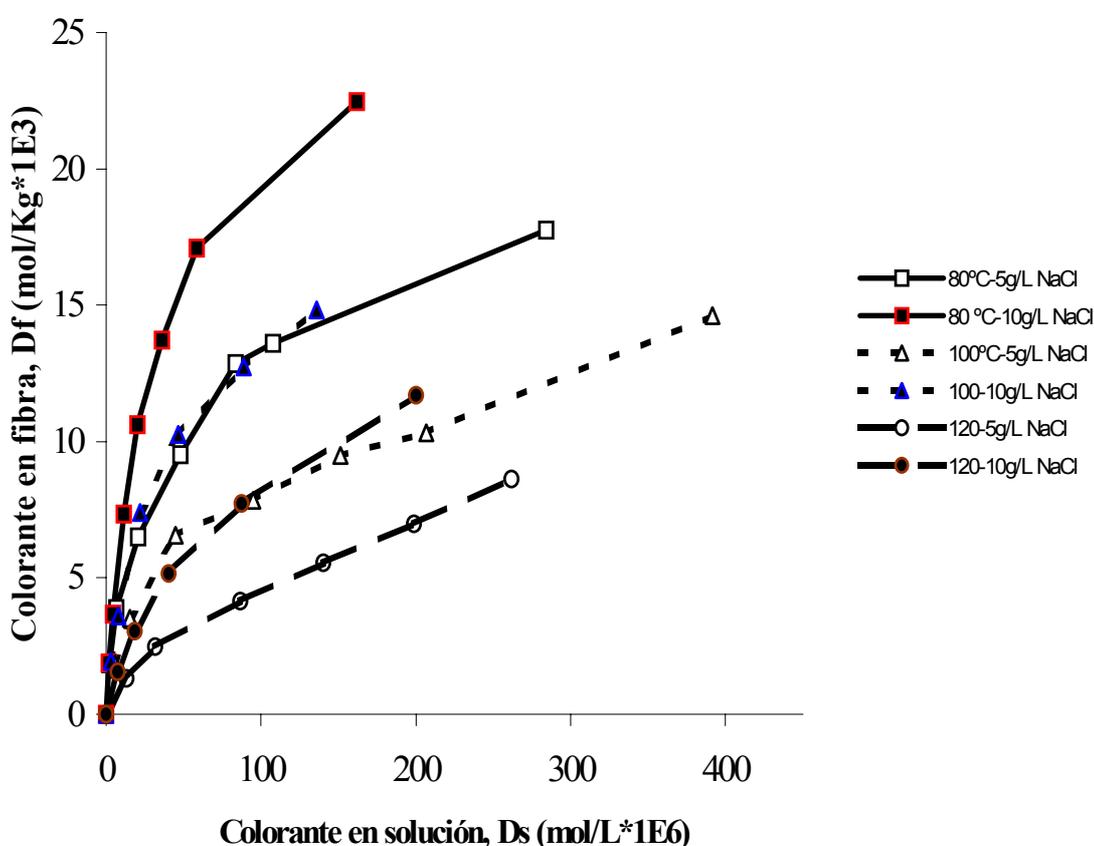


Figura III. 6. Influencia de la temperatura y la concentración de electrolito (NaCl) en las isotermas de absorción del colorante C.I. Direct Blue 1 sobre fibras de lyocell.

En la Figura III. 7, se muestra la influencia de las variables anteriores en el grado de agotamiento del baño o porcentaje de colorante absorbido por la fibra.

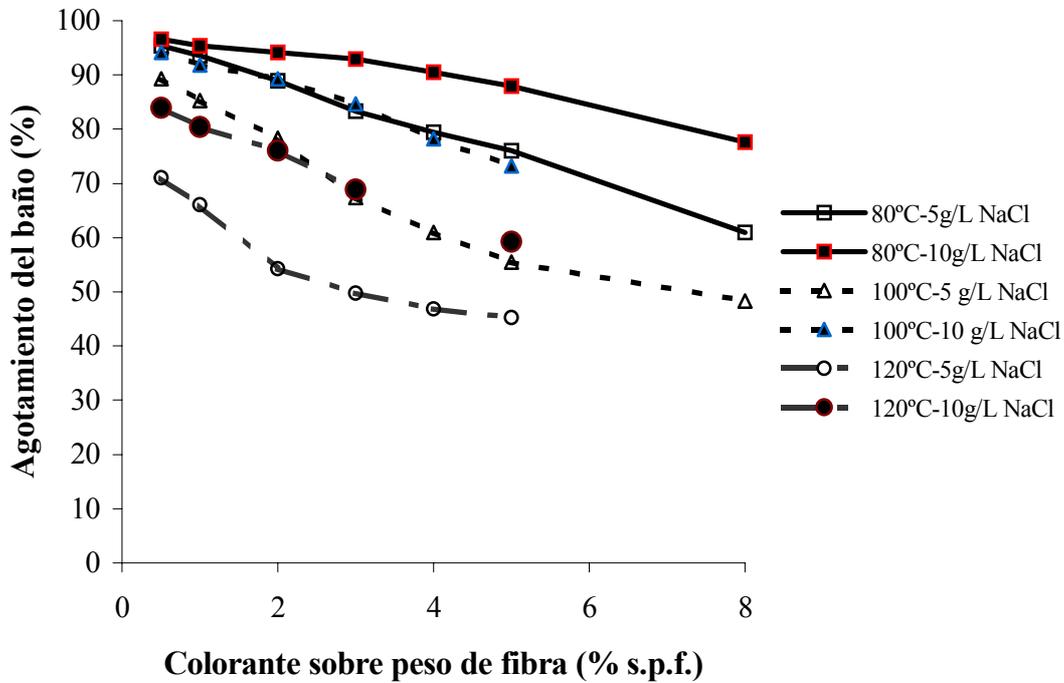


Figura III. 7. Agotamiento del baño en función de la concentración inicial de colorante, la temperatura y la concentración de electrolito.

El estudio del comportamiento de absorción se ha fundamentado en la evaluación de las isotermas de: Freundlich (Ecuación III.12) y Langmuir (Ecuación III.14). La linealización de los modelos anteriores (Ecuaciones III.13 y III.15) ha permitido evaluar la correlación de los resultados experimentales con los modelos propuestos. La Figura III. 8 y la Figura III. 9, muestran el ajuste lineal de los resultados a las isotermas de Freundlich y Langmuir¹, para las condiciones de 80 °C de temperatura y 5 g/L de electrolito. Para las demás condiciones se han obtenido tendencias similares, concluyendo que el modelo de Freundlich es el que describe mejor el proceso de absorción de colorante sobre las fibras de lyocell en el intervalo experimental de concentraciones ensayadas.

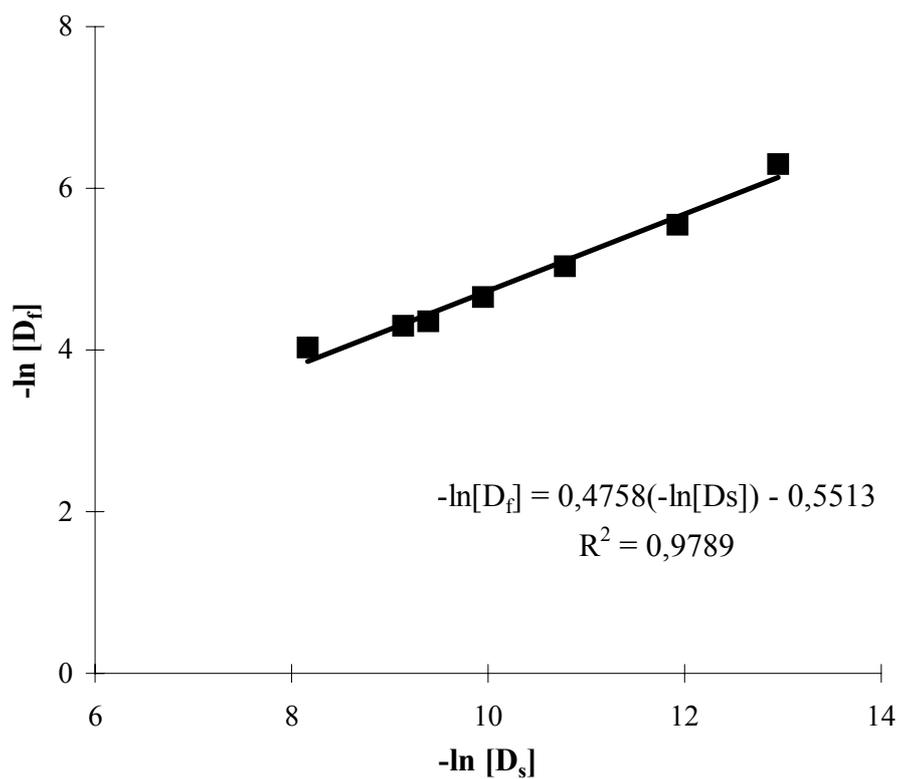


Figura III. 8. Ajuste lineal a la isoterma de Freundlich ($T=80^{\circ}\text{C} - 5\text{g/L NaCl}$).

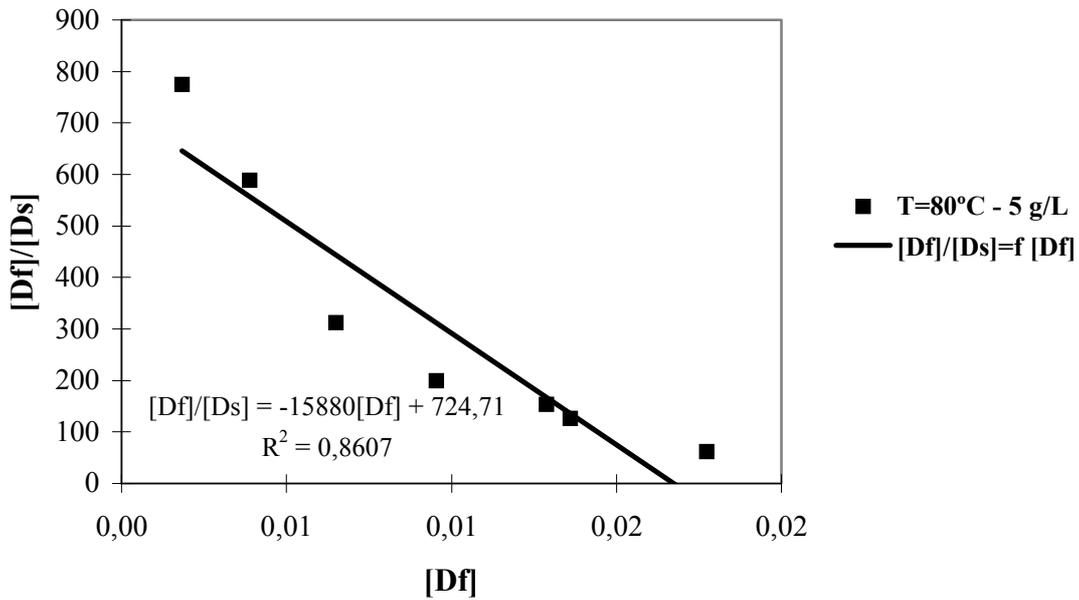


Figura III. 9. Ajuste lineal a la isoterma de Langmuir ($T=80^{\circ}\text{C} - 5\text{g/L NaCl}$).

La correlación entre los resultados experimentales obtenidos y la isoterma de Freundlich linealizada se muestra en la Figura III. 10. A partir de estas linealizaciones se han calculado los valores de $k=\Delta\mu^{\circ}/RT$ (valor de la ordenada en el origen), volumen interno (V , L/kg) y afinidad estándar ($-\Delta\mu^{\circ}$, J/mol). Para ello, es necesario evaluar inicialmente los valores de los parámetros "V" y "x" del modelo.

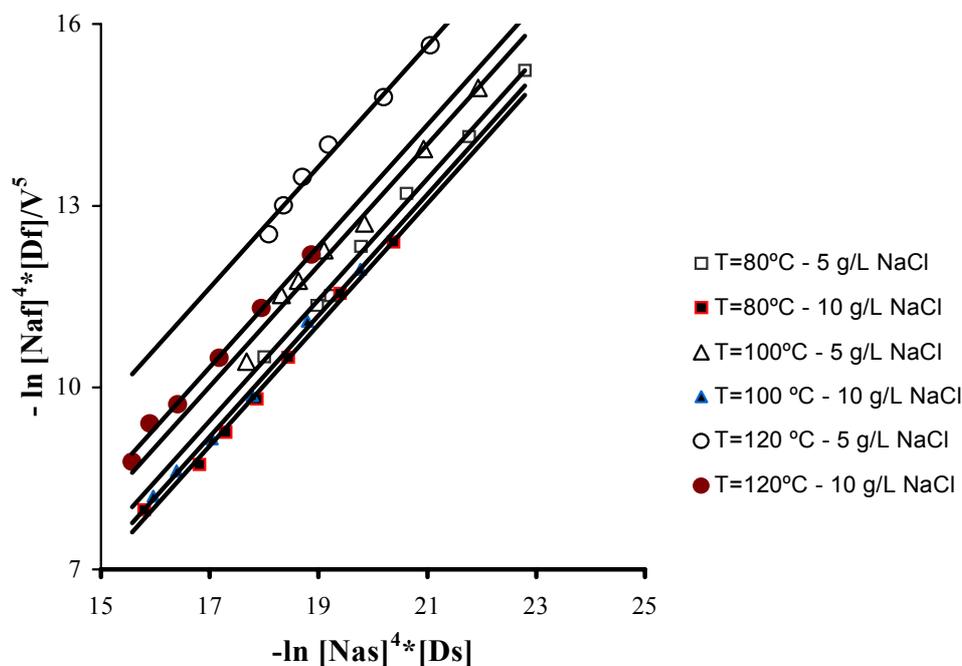


Figura III. 10. Linealización de las isothermas de Freundlich.

El valor del volumen libre, V (L/kg), es un parámetro necesario para la evaluación del modelo propuesto para la absorción de colorantes directos⁴ sobre fibras celulósicas. Iniciando el cálculo para un valor comprendido entre 0,2 y 0,8 l/kg, teniendo en cuenta que las referencias bibliográficas⁹ restringen el intervalo de valores de V aceptables para fibras celulósicas⁶, y a partir de los resultados experimentales de las isothermas, D_f y D_s , se han determinado los valores de los términos: $-\ln [Na_f]^z[D_f]/V^{z+1}$ y $-\ln [Na_s]^z[D_s]$. La representación gráfica de estos términos para los diferentes valores de “ V ”, determinará un coeficiente de correlación del ajuste, y un valor de “ x ”. Por lo tanto, se seleccionaría el valor de V , que proporciona la mayor correlación.

Desgraciadamente esta técnica de cálculo, de estimación del coeficiente de correlación del ajuste lineal para diferentes valores de V, no permite obtener resultados representativos debido a que las variaciones del coeficiente de correlación son mínimas frente a los cambios del valor de este parámetro. En la Tabla III. 8 se han tabulado las estimaciones de R^2 y “x”, para los valores experimentales obtenidos a 80 °C. Las evoluciones obtenidas son representativas de las demás temperaturas de trabajo. Como puede observarse las variaciones de R^2 obtenidas no pueden considerarse significativas.

Tabla III. 8. R^2 y estimación de “x” del ajuste lineal de la isoterma de Freundlich para diferentes valores de V (L/kg).

V (L/kg)	T= 80 °C- 5 g/L NaCl		T= 80 - 10 g/L NaCl	
	R^2	x	R^2	x
0,2	0,9954	1,57	0,9944	1,46
0,3	0,9955	1,32	0,9956	1,21
0,4	0,9958	1,16	0,9959	1,07
0,5	0,9960	1,05	0,9957	0,98
0,6	0,9963	0,96	0,9949	0,91
0,7	0,9964	0,90	0,9940	0,86
0,8	0,9964	0,85	0,9931	0,83

Por otro lado, tal y como han demostrado diversos estudios de absorción, realizados con el colorante directo C.I. Direct Blue 1 sobre fibras celulósicas^{4,10}, el valor de “x” puede considerarse característico del colorante, y en este caso igual a la unidad. Bajo este criterio, que permitirá el análisis comparativo con las fibras celulósicas tradicionales, y estableciendo el mejor ajuste lineal de los resultados experimentales obtenidos, se ha realizado el análisis del modelo, calculando los valores de V (L/kg) y de la ordenada en el origen k. Los resultados de la modelización obtenidos se muestran en la Tabla III. 9.

Tabla III. 9 . Resultados de la linealización de la isoterma de Freundlich ($"x"=1$).

Condiciones		Parámetro	Correlación	Vol. libre	Afinidad
T (°C)	NaCl(g/L)	k	R ²	V (L/kg)	- Δμ° (J/mol)
80	5	-7,55	0,9962	0,55	22125
80	10	-7,96	0,9957	0,47	23329
100	5	-6,98	0,9876	0,45	21627
100	10	-7,81	0,9969	0,34	24173
120	5	-5,36	0,9865	0,54	17477
120	10	-6,66	0,9937	0,33	21744

El valor del volumen libre obtenido puede compararse con el obtenido, en similares condiciones⁴, para las fibras de algodón, rayón viscosa y rayón cuproamoniaco: 0,22, 0,45 y 0,60 L/kg, respectivamente. Considerando los valores obtenidos a concentraciones de electrolito de 5 g/L (condiciones similares a las de los valores referenciados), puede estimarse el valor del volumen libre, V, como el valor medio de los calculados a partir del modelo. El valor obtenido corresponde a 0,51 L/kg. Los resultados confirman también que un aumento de la concentración de electrolito disminuye el valor del volumen interno, V(L/kg), puesto que hay una mayor neutralización de la carga negativa de la celulosa, modificándose las fuerzas eléctricas en la interfase, según las consideraciones de Donnan.

El valor del volumen libre determinado, V, no difiere excesivamente del propuesto en referencias bibliográficas para la fibra de viscosa tradicional, mostrando un valor ligeramente superior. En principio, este hecho parece contradictorio si tenemos en cuenta las diferencias de cristalinidad constatadas entre ambos tipos de fibras. Considerando que V ofrece una medida del grado de

accesibilidad del polímero de celulosa y que esta última característica esta relacionada con el grado de cristalinidad y el tamaño de las regiones cristalinas, sería razonable esperar un valor de V para la fibra de lyocell inferior al de la fibra viscosa.

Este comportamiento puede ser explicado si analizamos la particular estructura corteza/núcleo propuesta por diferentes estudios recientes. Zhang J. y colaboradores¹¹ concluyen que la fibra de lyocell presenta una diferente estructuración de la corteza y del núcleo. La corteza está constituida por una capa reticular muy fina de moléculas de celulosa, formando una red muy concentrada, en la que las moléculas están dispuestas de forma desordenada (estructura amorfa). Esta disposición le confiere a la corteza de la fibra muy buena elasticidad de expansión y contracción. Por otra parte, el núcleo de la fibra está compuesto principalmente por microfibrillas regulares y compactas, con una elevada orientación en la dirección del eje de la fibra. Entre estas microfibrillas se disponen regiones amorfas, consistentes en fibrillas elementales extendidas, pertenecientes a estas mismas microfibrillas. Otro estudio realizado por Brederick K. y colaboradores^{12,13}, en el que se analiza la estructura de poro de la fibra lyocell, confirma esta estructura corteza/núcleo diferencial de las fibras de lyocell. Los resultados obtenidos indican que la fibra presenta una capa superficial fina de celulosa con un grado de cristalinidad muy reducido y por lo tanto, un fuerte hinchamiento y una superficie fácilmente accesible. En este estudio se observa que el volumen de los poros en las fibras de lyocell disminuye en la dirección hacia el núcleo, mientras que para las fibras de viscosa y modal, el volumen de poro aumenta en el mismo sentido.

Como consecuencia de esta estructura reticular de fibrillas desordenadas, con un grado de cristalinidad reducido, que forma la corteza de la fibra de lyocell, junto con la estructura interna de alta cristalinidad y orientación molecular que dificulta o retrasa la difusión del colorante hacia el núcleo, es de esperar que se promueva la concentración de moléculas de colorante sobre la capa superficial de la fibra. Esta mayor concentración superficial de colorante condicionará la distribución iónica en la fase interna, obteniéndose un aumento del valor de V que expresaría un incremento aparente de la accesibilidad del sustrato, por aumento de la accesibilidad de la capa cortical superficial más accesible. A este fenómeno habría que añadir que las propiedades de las fibras de lyocell cambian poco durante los tratamientos en húmedo, ya que las cadenas más orientadas entre los cristalitos se oponen con más fuerza a la penetración de los agentes hinchantes, por lo que la presencia del medio acuoso no mejora significativamente los fenómenos de difusión, al contrario de lo que ocurre para otras fibras de celulosa. En resumen, el hecho de que el volumen de poro disminuya en sentido de la corteza hacia el núcleo provoca un efecto de embudo, debido a una elevada absorción inicial de moléculas de colorante sobre la corteza de la fibra y a la dificultad posterior de difusión hacia el núcleo interior. Además, esta concentración superficial de moléculas actuaría como una barrera física, dificultando la entrada de nuevas moléculas de colorante por colapso de los caminos de difusión hacia el interior de la fibra. Esta consideración ha sido corroborada por los estudios de K. Schäfer¹⁴, en los que se observa la absorción anular de colorante sobre las fibras de lyocell durante las etapas iniciales del proceso de absorción.

Por el contrario, para las fibras de viscosa el núcleo presenta una menor orientación que la corteza de la fibra por lo que el volumen de los poros aumenta en el mismo sentido. La fibra de viscosa está formada por una estructura reticular tupida, de fibrillas fuertemente ramificadas, con apelmazamientos marcados en determinados tramos, e inhibidora de la difusión en la zona cortical. En este caso, una vez atravesada la zona cortical se favorece la difusión hacia el núcleo debido al menor grado de cristalinidad de esta zona. Además, teniendo en cuenta que el tratamiento en húmedo de la viscosa incrementa la accesibilidad de las regiones amorfas, por hinchamiento y apertura de la estructura, la difusión de colorante a través de la fibra se producirá de forma progresiva.

En la Figura III. 11 puede apreciarse el efecto de la temperatura y concentración de electrolito sobre la afinidad estándar o potencial químico de absorción, $-\Delta\mu^\circ$.

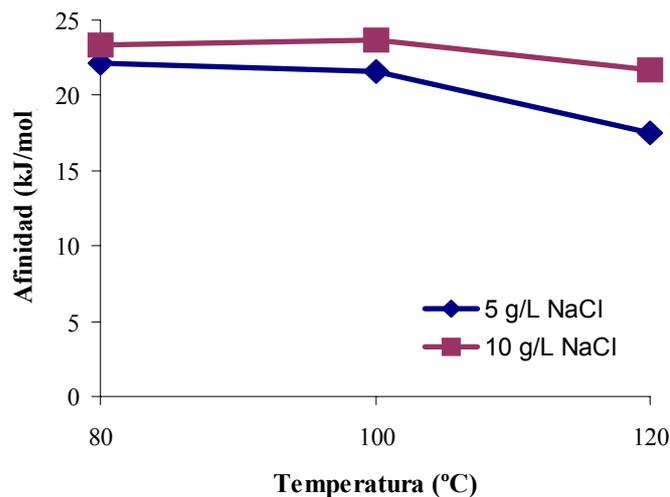


Figura III. 11. Influencia de las condiciones de absorción en la afinidad estándar.

La afinidad estándar cuantifica la tendencia del colorante a pasar de su estado estándar en solución a su estado estándar en la fibra. El incremento de la concentración de electrolito aumenta el valor de afinidad del colorante por la fibra, mientras que el aumento de la temperatura produce el efecto contrario.

Por otra parte, la ecuación de Gibbs (Ecuación III.17) puede utilizarse para el cálculo de la entalpía y entropía de absorción, a partir de los resultados obtenidos de afinidad en función de la temperatura. Los resultados de la linealización y su representación gráfica se muestran en la Tabla III. 10 y en la Figura III. 12, respectivamente.

Tabla III. 10. *Entalpía, entropía y afinidad estándar de absorción.*

[NaCl], g/L	Ajuste lineal	R ²	ΔH°(J/mol)	ΔS°(J/mol.K)
5	$-\Delta\mu^\circ/T = 62570/T - 113$	0,91	-62570	-113
10	$-\Delta\mu^\circ/T = 36764/T - 37$	0,81	-36764	-37

Para concentraciones de 5 g/L de electrolito el valor de la entalpía estándar es de -62570 J/mol. Si comparamos este resultado, con el obtenido en referencias bibliográficas⁴, en condiciones de temperatura y concentración de electrolito similares, y que tabulan el valor medio de la entalpía de absorción, ΔH°, de colorantes directos sobre fibras de viscosa y cuproamoniaca, con valores de: -83600 y -96140 J/mol, respectivamente, observamos como el sistema de estudio, lyocell - C.I. Direct Blue 1, presenta menor estabilidad de absorción, es decir, menor fuerza de unión colorante-fibra que los sistemas de fibras celulósicas tradicionales (Tabla III. 11).

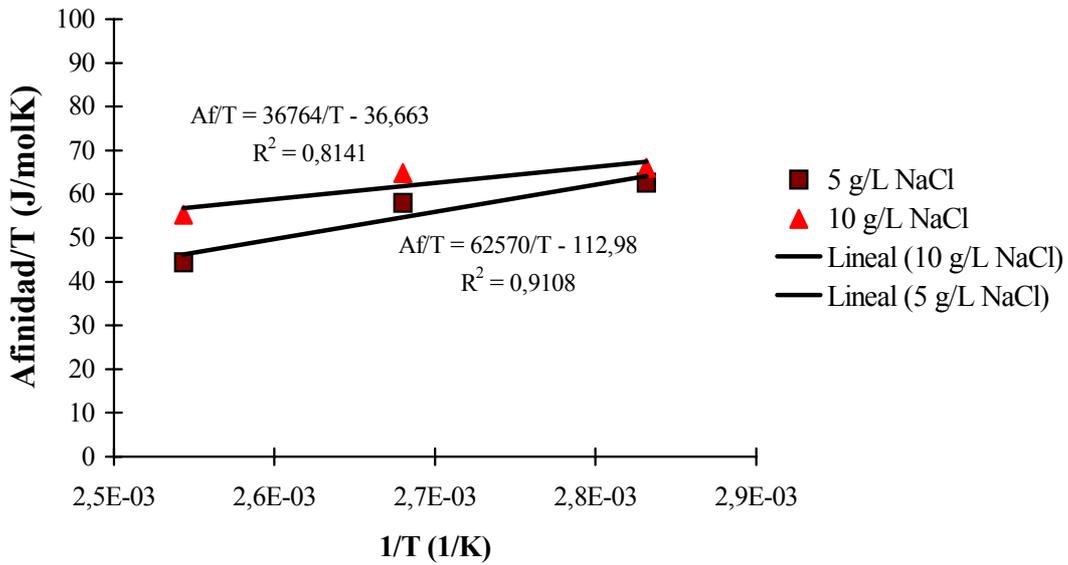


Figura III. 12 . Entalpía y entropía de absorción para la fibra de lyocell.

Tabla III. 11. Comparación de las magnitudes termodinámicas obtenidas para lyocell con las propuestas para otras fibras en bibliografía. (# Media de valores de 10 colorantes directos⁴).

	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/molK)	$-\Delta\mu^\circ$ (J/mol)
Lyocell	-62570	-113	22125
Viscosa ⁽¹⁴⁾	-83600	-	26334
Cupro ⁽¹⁴⁾	-96140	-	25080
Algodón ^(14,16)	-	-139 [#]	23943

El valor de entropía estándar obtenido, ΔS° , para el sistema lyocell - C.I. Direct Blue 1, en presencia de electrolito, es de -113 J/mol.K , sensiblemente inferior al obtenido en la absorción de colorantes directos⁴ sobre algodón.

El valor de afinidad para la fibra de lyocell es de 22125 J/mol . Este resultado es inferior al obtenido con el mismo colorante para otras fibras tradicionales de celulosa regenerada (cupro y viscosa) y algodón^{4,7}, y es consecuente con el bajo valor de entalpía calculado anteriormente. Esta menor afinidad del colorante por la fibra de lyocell indica que, desde el punto de vista termodinámico, la absorción sobre esta fibra se producirá con mayor dificultad, como consecuencia de las características estructurales. Teniendo en cuenta la estructura corteza/núcleo propuesta anteriormente para la fibra lyocell, las moléculas de colorante pueden acumularse sobre la superficie, puesto que las moléculas de celulosa se disponen desordenadamente con estructura muy compacta. Esta concentración superficial hace que las moléculas de colorante no puedan fácilmente difundirse o situarse sobre esta capa superficial. Por otra parte, en el núcleo la difusión es posible solamente en las pequeñas regiones amorfas que se distribuyen entre las microfibrillas, debido a la elevada cristalinidad y orientación de estas últimas.

III.4. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Cegarra J., Puente P., Valldeperas J.; *Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Materias Textiles*, Universidad Politécnica de Barcelona, 1981.
- ² *Development and Optimization of Diagnostic Tests for Dyeability Variations of Rayon*, Textile Chemist and Colorist, Vol. 20, 1, November, 1988.
- ³ Aspland J. R., *Direct Dyes and Their Application*, Textile Chemist and Colorist, Vol.23, 11, 1991.
- ⁴ Peters R.H, *Textiles Chemistry, III: Physical Chemistry of Dyeing*, Elsevier Science, Oxford, U.K., 1975.
- ⁵ Donnan, F.G., Chemical Reviews, Vol.1, p73, 1924.
- ⁶ T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeng*, Oliver & Boyd, London, 1937.
- ⁷ Porter J. J., *Interpretation of Sorption Isotherms for Mixtures of Direct Dyes on Cellulose*, Textile Chemist and Colorist, 25 (2), 1993.
- ⁸ A. Bairathi, *Dyeing Sorption Isotherms of Three Direct Dyes and Their Mixtures on Purified Cotton*, Textile Chemist and Colourist, 1993.
- ⁹ R.Mori, Toshio Haga, Toru Takagishi; *Relationship Between Cellulase Treatment and the Dyeability with a Direct Dye for Various Kinds of Cellulosic Fibers*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 48, 1223-1227, 1993.
- ¹⁰ Summer, H.H., *The Theory of Coloration of Textiles*, edited by A. Johnson, Society of Dyers and Colourist, p.304, 1989.

¹¹ Zhang J., Shi M., *Study of the Skin-core Structure of Lyocell Staple Fibers*, Chemical Fibers International, 49, 494-500, 1999.

¹² Bredereck K, Gruber M., *El Tratamiento con Celulasa del Algodón y las Fibras de Celulosa Regenerada. Variaciones en el Hinchamiento y la Estructura de los Poros*, Revista de la Industria Textil, 335, 40-47, 1996.

¹³ Bredereck K, Gruber M., Otterbach A., *Die Porenstruktur von Cellulosefasern und ihre Bedeutung für Fasereigenschaften und Textilverdlungsprozesse*, 17th IFVTCC Congress, June 5-7, Viena, 15-19, 1996.

¹⁴ K. Schäfer, *Experiencies in Dyeing of Fiber Blends of Lyocell and Wool*, Melliand International, (1), 48-51, 1998.