

Introducción a las características de fibras Lyocell

Tal como se ha indicado en el apartado de Objetivos de la Tesis, las fibras Lyocell presentan unas propiedades y características distintas de las demás fibras celulósicas que hay en la actualidad en el mercado.

Las diferencias observadas a escala macroscópica deben provenir de diferencias microestructurales.

En los apartados 1 y 2 se recopilará y estructurará la información disponible respecto a este nuevo tipo de fibras.

1.- DESCRIPCIÓN Y PROPIEDADES DE LAS FIBRAS LYOCELL

1.1. *Definición*

“**Lyocell**” es el nombre genérico de una nueva fibra celulósica (de acuerdo con BISFA), que se obtiene mediante un proceso de hilatura con un disolvente orgánico¹

Por “disolvente orgánico” debe entenderse una mezcla de productos químicos y agua, y por “hilatura con disolvente”, la disolución e hilatura de la fibra evitando la formación de derivados.

El nacimiento de Lyocell es el resultado de la combinación de dos factores:

- La necesidad de encontrar una alternativa al proceso de la viscosa para superar los problemas medioambientales y el excesivo coste.
- La intención de mejorar las propiedades de las nuevas fibras celulósicas (modal, polinósica)

Así, en términos generales, el proceso de obtención de Lyocell es más sencillo y favorable a la limitación de la contaminación del medio ambiente comparado con el proceso de la viscosa, aspecto especialmente importante en países que tienen estrictas limitaciones medioambientales, y es más económico, tanto por los costes de producción como por los que supone el montaje de una nueva planta.

1.2. *Historia*

Con Tencel, Courtaulds fue el primero en fabricar comercialmente la fibra celulósica hilada con disolventes².

El proceso empezó, aproximadamente, en 1988 cuando Courtaulds Research buscaba un proceso de hilatura con disolvente para la celulosa. Para favorecer el

progreso de la investigación en Tencel se formó en Courtaulds un equipo especial al frente del cual, como Director Ejecutivo, estaba Barrie March. En un principio al proyecto de investigación se le llamó "Génesis"³ y al conjunto genérico de estas fibras celulósicas se le conocía por "Tencel". En la actualidad únicamente se denomina Tencel al producto comercial propio de la casa Courtaulds y "Lyocell" es el nombre genérico de las nuevas fibras.

Los resultados de la investigación fueron muy interesantes, no sólo por las propiedades de la fibra resultante sino también porque el proceso era favorable al medio ambiente. Esto último se debe a la recuperación del disolvente de hilatura.

En 1980, en Coventry, se construyó una pequeña planta piloto en los laboratorios Courtaulds Research. A ésta le siguió una planta mayor, a escala semicomercial, en Grimsby, en la que se elaboraban el tejido acrílico y la viscosa de Courtaulds. La línea de Tencel de Grimsby producía 30 Tm a la semana⁴.

Después de desarrollar el proceso a escala industrial y al cabo de dos años de pruebas de mercado, se decidió construir una planta completa. La primera planta de Courtaulds de tamaño comercial en Alabama, EUA, se encargó en junio de 1992 y costó 90 millones de dólares. La segunda planta de fibra Tencel, ubicada en el mismo lugar, tiene un coste de construcción de 143 millones de dólares y servirá para aumentar la capacidad de fabricación anual de Tencel Courtaulds en los EUA, que pasará de 18.000 Tm a 43.000 Tm/anales⁵.

Uno de los competidores de Courtaulds es Lenzing, que fabrica el producto con el nombre comercial de Lenzing Lyocell⁶. En junio de 1995, en la feria textil de Frankfurt, Courtaulds Fibras lanzó al mercado una fibra Lyocell de alta tenacidad.

Además de las tradicionales aplicaciones como sustituto de las viscosas se están encontrando nuevas posibilidades para las fibras de Lyocell.

Filtrona, el mayor sustituto de los filtros para cigarrillo, ha introducido el filtro Filtrona-Crest 36, que está fabricado con Lyocell Courtaulds al 100%.

En los EUA, tanto 3M como Milliken están desarrollando tejidos de base para revestimientos y otros desarrollos, entre estos, se utilizan para hilos de coser, ropa de trabajo, accesorios protectores, ropa para personal sanitario y mantas para pintores.

A su vez, en Japón, se desarrollan principalmente papeles.

En 1987, una agrupación de tres compañías asiáticas Mitsubishi, de Japón, Samsung de Corea del Sur y Formosa, y Chemical Fibre Corp, de Tailandia, se dirigieron al mayor accionista de Lenzing, el Bank of Austria, con una oferta de compra del 33,4% de las acciones ⁷.

En principio, parece un movimiento extraño pero el motivo es que estas compañías han observado los últimos avances de la química de la celulosa y han visto que es posible que el rayón-viscosa quede obsoleto y esas acciones les permitirían utilizar una tecnología ya existente para producir fibras celulósicas mediante un método no contaminante.

En Alemania, el Thuringisches Institut für Kunststoff-Forschung eV (TITK) tiene una planta piloto para su "celulosa alternativa Ruddstand" (ALCERU), una fibra celulósica que se produce con un disolvente orgánico recuperable al 99%. El instituto ya tiene diez patentes en este área y aplicaciones para diez más .

De momento, la única explotación comercial de fibra lyocell es el Tencel, la fibra producida por Courtaulds y desde 1998, la de Lenzing Lyocell en Lenzing (Austria).

De todas formas, las firmas Courtaulds y Akzo Nobel están trabajando conjuntamente

para desarrollar un hilo de Lyocell (Newcell), y en los últimos años se ha entablado una querrela judicial a nivel europeo entre Lenzing y Courtaulds por el tema de patentes.

También existe un proyecto mayor de investigación en el TITK, que pretende desarrollar todos los aspectos del proceso, incluyendo la producción de films⁸.

1.3. Proceso de fabricación

Las etapas generales de la producción de Lyocell son:

- Disolución de la celulosa
- Hilatura y posterior tratamiento de las fibras
- Recuperación del disolvente y reciclado

El disolvente usado por Courtaulds en el proceso es óxido de N-metilmorfolina.

Cuando está caliente, disuelve la pulpa de madera y produce una solución muy clara y viscosa que se filtra y se hila en un baño de coagulación que contiene una solución diluida de disolvente. El baño de coagulación elimina el óxido de amina de las fibras, que se lavan y se secan; el disolvente eliminado se regenera para ser reutilizado⁹.

Prácticamente no hay problemas con las emanaciones y la fibra final tiene una estructura molecular muy distinta de la que normalmente tiene la viscosa, ya que no es estrictamente una fibra celulósica regenerada, según el concepto clásico de esta definición.

El proceso para obtener la celulosa en solución con el disolvente es un sistema puramente físico, lo que significa que no existen productos químicos secundarios que tengan que ser eliminados ni en el hilado ni en el lavado. En este punto radica una de las diferencias importantes respecto de las demás fibras de celulosa regenerada ya

que, la mayoría de éstas, involucran durante su proceso de fabricación reacciones químicas con las dificultades que ello comporta, tanto a nivel de producto final obtenido como por las características contaminantes de los efluentes.

El resultado es que el lavado es más simple y la fibra final está libre de restos de productos secundarios que podrían afectar al olor o al sabor del producto no tejido.

Este hecho significa también que existen pocas etapas en el proceso y el resultado es que las propiedades del producto acabado son mucho más consistentes entre dos partidas distintas.

La fibra se abre y se mezcla con otras fibras sintéticas con mucha facilidad. Los niveles de cohesión son controlables y la fibra resultante, idealmente, es adecuada para los equipos de cardar los materiales no tejidos.

Los parámetros finales pueden controlarse con mayor cuidado y de manera más uniforme con lo que, puede lograrse un proceso más consistente que el conseguido hasta ahora con las fibras celulósicas.

El proceso de lavado produce una fibra de blancura y pureza muy regular. El nuevo sistema de secado permite un excelente control del grado de humedad, y toda la ruta hilado-acabado está diseñada para eliminar la contaminación de la fibra con cualquier material indeseable.

La fibra resultante es, quizás, una de las fibras celulósicas más puras. Mientras la pureza de la fibra generalmente no ha sido vital para los productores de materiales no tejidos, con el Tencel de Courtaulds, la pureza de la fibra se transforma en un valor añadido para los no tejidos en un amplio espectro de aplicaciones¹⁰.

1.3.1. Control de la fibrilación

La naturaleza del proceso de hilatura produce una fibra altamente cristalina y orientada. En Tencel, las fibrillas están más paralelas que en cualquier otra fibra celulósica.

Esta característica de la fibra produce un aumento de la fibrilación en ciertos tipos de procesos en húmedo.

Se entiende por “fibrilación” la aparición de fibrillas a lo largo de la superficie de la fibra a partir de las fibras individuales hinchadas con agua.

La fibrilación es deseable en cierta medida ya que, mediante tratamiento enzimático en combinación con tratamientos mecánicos y si es preciso, soportado por un acabado suave y repelente al agua, ayuda a obtener efectos conocidos como: piel de melocotón (*peach-skin*), lavado a la piedra (*stone-wash*), micropana o, simplemente, aspecto usado (moda vagabundo) ¹¹ .

Por otro lado, la fibrilación puede suponer un inconveniente ya que en el tratamiento en forma de tejido en cuerda, aparece en forma irregular.

Los factores que afectan a la formación de un determinado grado de fibrilación durante el proceso de tintura son: pH, temperatura, relación de baño y grado de acción mecánica.

La tintura de Lyocell se puede hacer con los mismos colorantes que la viscosa pero los más empleados son los directos y los reactivos, de momento predominan éstos últimos por sus mejores solidez en húmedo.

Por regla general, las condiciones para aplicar los colorantes reactivos en tibia son: medio alcali y temperatura lo más baja posible ya que se desarrolla menos fibrilación durante el proceso tintóreo.

En efecto, se ha comprobado que ciertos colorantes reactivos (en mayor proporción los de tipo bifuncional) pueden inhibir la formación de fibrilación a causa de su reacción con el substrato de Tencel.

También se ha demostrado que los colorantes reactivos en caliente tienden a generar más fibrilación a causa de las temperaturas más elevadas y a las condiciones alcalinas.

Una relación de baño elevada reduce la fricción con las partes metálicas en la máquina de tintura y, por tanto, reduce la fibrilación.

El diseño de la máquina y las velocidades de procesado pueden influir en la uniformidad y en el grado de fibrilación durante el proceso de tintura.

La clave por el control de la fibrilación es, no sólo el adecuado ajuste de los parámetros de tintura, sino también la utilización de enzimas celulasa para eliminar controladamente las fibrillas de la superficie de la fibra en el proceso conocido como biopolido (*Biopolishing*)¹².

1.3.2. Acción enzimática

Los enzimas celulasa son proteínas derivadas de los procesos naturales de fermentación capaces de degradar la celulosa. En realidad, un enzima de celulasa es

una mezcla de diversos componentes enzimáticos.

Se ha trabajado intensamente para conseguir elucidar el sistema reactivo celulosa-celulasa. Las celulasas producidas por microorganismos, comprenden básicamente tres clases de compuestos enzimáticos, que participan de forma diferenciada en las distintas etapas de la reacción global: Endoglucanasas, celobiohidrolasas y beta-glucosidasa ¹³.

Las endoglucanasas disocian los enlaces 1,4-beta-glucosídicos de forma estadística, de la molécula de celulosa. Las celobiohidrolasas separan, mayoritariamente del extremo de la cadena celulósica y de forma sucesiva, celobiosa que se transforma en glucosa gracias a la beta-glucosidasa.

Los resultados actuales de las investigaciones respaldan los mecanismos de degradación siguientes:

- Las endoglucanasas atacan principalmente la celulosa amorfa, es decir, las zonas amorfas de la celulosa parcialmente cristalina.
- Las celobiohidrolasas, cuya acción se limita al extremo de la cadena, presentan elevada actividad frente a la celulosa amorfa, aunque también una lenta acción de degradación sobre las cristalitas de celulosa, no atacadas por las endoglucanasas; según las investigaciones de Wood y McGrae, la celulosa de algodón sólo se degrada con gran lentitud por las celobiohidrolasas mientras que las endoglucanasas presentan una actividad algo mayor.

Únicamente la acción sinérgica de endoglucanasas, celobiohidrolasas y beta-glucosidasas incrementa eficazmente los hidroliseratos. Respecto a la influencia de la estructura de los materiales celulósicos sobre la degradación enzimática, juegan un papel importante el porcentaje amorfo y la superficie interior y exterior accesible a las

moléculas de enzima.

Los enzimas tienen intervalos de actividad muy concretos, que dependen del pH y de la temperatura del medio en que se encuentran.

Hay dos clasificaciones comerciales para los enzimas de celulasa: celulasas ácidas y celulasas neutras. Las primeras, aplicadas con un pH entre 4.5 y 5.0 y a una temperatura comprendida entre los 55 y los 60° C, resultan más efectivas para Tencel empleando tiempos de tratamiento de 60 a 90 minutos.

Para parar la reacción hay que desactivar el producto aumentando la temperatura a 80° o aumentando el pH a 7 o más.

El objetivo de la actividad de los enzimas frente a la fibrilación es atacar los puntos débiles de la superficie de la fibra. Así, el grado de fibrilación generado durante el procesado afecta al resultado de la acción enzimática. Las fibrillas se debilitan por la acción del ataque degradador y la acción mecánica las elimina de la superficie.

Los enzimas de celulasa pueden variar su eficiencia y su acción sobre Tencel.

La eficacia de la eliminación de la fibrilación conlleva inevitablemente un determinado porcentaje de pérdida de peso. Se ha ajustado un intervalo de actividad de manera que la pérdida de peso más elevada se produzca alrededor del 5% ¹⁴.

El producto que ofrece la eficiencia más alta en cuanto a la eliminación de la fibrilación, ofrece también el grado más alto de resistencia a la fibrilación en la etapa de lavado y planchado.

Otro efecto del enzima es suavizar el tacto. Además, según el producto utilizado, la concentración y el tiempo de tratamiento, puede producirse alguna pérdida de resistencia a tracción y al desgarro.

A pesar de todo, Lyocell tiene por sí mismo unas propiedades de alta resistencia a la tracción casi no se ve afectado por estos factores descritos.

1.3.3. Acabado

El acabado químico y mecánico puede tener una especial influencia sobre el tacto de tejido de Tencel resultante.

Las propiedades de *easy care* se consiguen mediante un acabado convencional con resinas de bajo contenido de formaldehído, utilizando DHDMEU. Para conseguir el acabado clásico en el tejido de Tencel, normalmente se necesita una resina al 3%.

El acabado mecánico ofrece diversas posibilidades a Tencel debido a su alta resistencia a la tracción. Se pueden conseguir acabados y texturas interesantes mediante tratamientos como el de esmerilado, cepillado, sanforizado y secado en tambor giratorio.

Tencel responde de forma ideal a las máquinas de batanar y acabar celulosa (tipo AIRO), que se pueden emplear en tratamientos húmedos con enzimas e, igualmente, para tintura. El empleo de este tipo de máquinas ofrece diversas posibilidades para modificar el tacto del tejido de Tencel.

Desde el punto de vista del acabado químico caben destacar los trabajos realizados en la Universidad de Urbana Champaign por la Dra. Mastura Raheel utilizando agentes reticulantes de tipo ácidos etilentetracarboxílicos.

1.4. Variedades

La producción estándar está basada en la fibra brillante de 1,7 dtex pero continúa el desarrollo de nuevos productos para crear una familia de distintos tipos de fibras para cubrir una amplia variedad de tejidos, de diversos aspectos y destinados a distintos usos. Así, ahora Courtaulds fabrica el Tencel también en 1,5 dtex, tanto en forma de filamento continuo como de fibra cortada. La fibra normal tiene brillo pero también se conoce su versión mate.

El proceso ALCERU es distinto a los otros en cuanto al tratamiento posterior de la pulpa y a la recuperación del baño de hilatura. En él las fibras se forman con un bajo grado de estirado, lo que significaría que hay una orientación extendida en el canal de salida.

Las fibras son sometidas a una baja tensión, que mejora mucho sus características. Como con otras fibras de Lyocell la tendencia, a veces problemática, respecto de la fibrilación ahora se convierte en una ventaja, particularmente en la producción de no-tejidos para filtración o en los casos en los que se requiera máxima superficie absorbente.

En el TITK se ha realizado un considerable esfuerzo para desarrollar fibras con distintas secciones transversales así como para encontrar nuevas aplicaciones a la nueva fibra.

Un área del desarrollo ha sido la creación de una película celulósica, biodegradable, adecuada para el empaquetado de comida. Es más fuerte que las mallas de algodón y pueden ser teñidas fácilmente. Otra aplicación potencial investigada es una alternativa al polipropileno en cordeles utilizados en la agricultura, ya que Lyocell tiene características biodegradables ¹⁵.

El TITK cree que la tecnología del Lyocell está sólo en sus inicios y que tiene un inmenso potencial de futuro.

De todas maneras parece que el Lyocell no va a ser un sustituto de otras fibras sí no un proceso no contaminante para obtener un producto biodegradable.

1.5. *Propiedades*

1.5.1. *Físicas*

En forma de fibra, Tencel se caracteriza por tener un alto módulo y una excelente resistencia, especialmente en húmedo.

Las características de resistencia a la tracción de Tencel lo hacen muy adecuado para ser mezclado con otras fibras. La forma de la curva de alargamiento a la tensión es parecida a la del algodón. Este hecho significa que el Tencel puede contribuir a aumentar la resistencia de las mezclas de fibras, incluso con porcentajes bajos en la mezcla.

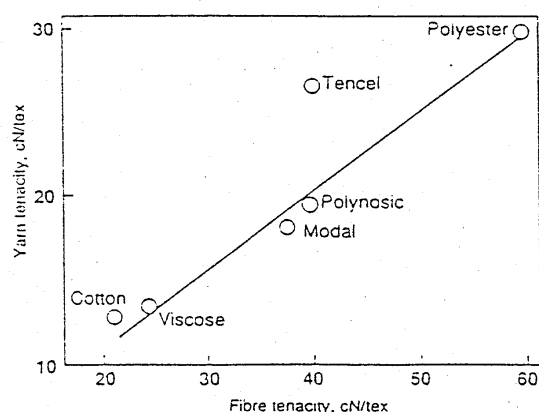


Fig 1: Correlación entre tenacidad de fibra y de hilo ¹⁶

Los hilos con un 100% de Tencel mantienen la elevada tenacidad característica de la fibra. Se consiguen unas resistencias superiores a las del hilo de algodón y de otras fibras celulósicas comerciales. Además, si se emplea en pequeñas cantidades en hilos de mezcla, éstos presentan menos imperfecciones.

Los tejidos de Lyocell presentan el confort normalmente asociado a las fibras celulósicas con la ventaja adicional de tener unas propiedades de resistencia muy buenas.

Estas excelentes propiedades físicas hacen posible la utilización de máquinas más baratas para fabricar toallas y terciopelos.

Tencel se ha utilizado para materiales no tejidos, combinado con látex, para la unión térmica. En todos estos campos se le han hallado ventajas.

En primer lugar, la fibra, debido a su uniformidad y lisura, se abre fácilmente para formar un tejido extremadamente uniforme. Por otro lado, se trata de un proceso químicamente limpio. Este hecho significa que no hay productos secundarios indeseables que se tengan que eliminar durante el lavado. De esta manera, el lavado

es más simple y la tela final está libre de rastros de productos secundarios que podrían afectar al olor o al sabor.

Cuando se utiliza en no tejidos resinados con látex se ha observado que los valores de rigidez conseguidos son mucho más bajos que los del látex. Así se obtiene telas mucho más absorbentes y con una buena resistencia en húmedo.

Al unir térmicamente Tencel con la fibra de polipropileno para hacer telas no tejidas, se aprecian diversas mejoras en la resistencia. Además, se observa que el tejido tiene una resistencia mayor en húmedo que en seco.

El tejido de las fibras por el método de hidroenredado /hidroenriado conduce a resistencias elevadas, siendo por ejemplo de propiedades mecánicas superiores a los de viscosa, con fibras celulósicas al 100%. Generalmente las resistencias elevadas de la fibra se convierten en resistencias elevadas del tejido. Así, los tejidos de Tencel son más fuertes que los de viscosa estándar.

1.5.2. Comparación con algodón, viscosa y modal

En la Tabla siguiente, pueden apreciarse comparativamente con algodón, viscosa y modal algunas de las propiedades de una de las fibras Lyocell, Tencel (Courtaulds).

Tabla 1¹⁷

Propiedades físicas comparativas

Fibra	Título (dtex)	Tenac. seco (cN/tex)	Elong. (%)	Tenac. húmedo (cN/tex)	Recup. húmedo (%)	Imbib de agua (%)
Tencel	1.7	40-42	13-15	34-38	11.5	65
Viscosa	1.7	22-26	20-25	10-15	13	90
Algodón		20-24	7-9	26-30	8	50
Modal	1.7	34-36	13-15	19-21	12.5	75

1.6. Aplicaciones

1.6.1. Lyocell no tejido unido con látex por reposo en seco

Los no tejidos de Tencel se pueden fabricar con la mitad de los niveles de látex utilizados en la viscosa y conducen a tejidos más resistentes y absorbentes.

A niveles normales de látex, se han observado mejoras en el secado y en la resistencia en húmedo. Existe la posibilidad de encontrar valores de resistencia más elevados con tejidos menos pesados.

Básicamente se utiliza para aplicaciones que requieran poco peso, por ejemplo, para

aplicaciones sanitarias en las que se necesitan resistencias elevadas, buena capacidad de humectación y estabilidad tanto térmica como dimensional .

1.6.2. No tejidos térmicamente unidos con reposo en seco

Tencel ha dado mejoras significativas de resistencia respecto de la viscosa al mezclarse con polipropileno. Las ventajas son más apreciables en estado húmedo ya que los tejidos que contienen Tencel son más resistentes que las otras fibras celulósicas.

Se intenta conseguir resistencias superiores a las actuales utilizando porcentajes más altos de celulosa en las mezclas, o disminuyendo el peso de los productos obtenidos.

Se aplican en gasas para protección sanitaria, incontinencia y compresas que tengan que ser suaves, hidrófilas y “libres de sustancias químicas”, especialmente si la biodegradabilidad se convierte en una necesidad.

1.6.3. No tejidos cohesionados en húmedo con reposo

Las resistencias del tejido de Tencel en el sentido de urdimbre están en línea con las tenacidades de las fibras.

En sentido transversal, Tencel puede llegar a superar a las fibras de poliéster más fuertes, incluso en pruebas en húmedo y a la presión más baja de cohesionado.

Tencel forma una masa más cohesionada que el poliéster. En distintas proporciones

también lo supera y ofrece algunas ventajas respecto de la viscosa estándar.

Se aplica en los tejidos destinados a usos clínicos sensibles de manera que sean resistentes, puros y totalmente de celulosa, por ejemplo, en compresas y vestidos ¹⁸

1.6.4. Tencel no tejido obtenido por reposo húmedo

Son muchas las aplicaciones en las que el poliéster es utilizado en mezcla con no tejidos celulósicos. Este hecho se debe a que en estas condiciones la rigidez del poliéster posibilita el empleo de fibras de mayor longitud.

Tencel es más rígido en estado húmedo que la viscosa pero no tanto como el poliéster. A pesar de ello presenta potencial para ser utilizado en longitudes mayores de fibra que las que hasta ahora han sido posibles con los materiales celulósicos.

1.7. Manipulación de Tencel

La fibra está bastante abierta y puede ser tratada como otras fibras sintéticas en cualquier línea de abertura moderna. No necesita limpieza, y sólo precisa un mínimo batido.

Con alimentaciones en cascada se puede necesitar alguna modificación en los conductos y en los auxiliares para acomodar el empaquetado relativamente denso de las fibras pero estas modificaciones se pueden hacer fácilmente sin modificar demasiado las instalaciones.

Su mezcla con otras fibras es fácil y las elevadas apertura y limpieza permiten hacer mezclas íntimas. Es preferible mezclar Tencel con fibras sintéticas que con fibras

naturales.

2.- ESTRUCTURA Y MICROESTRUCTURA

2.1.- Factor de orientación

La paralelización y extensión de las cadenas macromoleculares y otras unidades estructurales (cristalitos, fibrilas, etc..) a lo largo del eje axial de la fibra se conoce usualmente como orientación molecular.

Afecta a bastantes propiedades físicas de fibras naturales y sintéticas tales como; elongación, módulo, sorción de disolventes y comportamiento químico y eléctrico.

Por otra parte, la orientación afecta la cristalización del polímero, la cinética de solidificación, la dinámica de deformación, etc.. y esto, juega un papel importante durante el proceso de formación de la fibra.

La caracterización cuantitativa de la orientación viene determinada por la distribución espacial de todos los elementos estructurales, incluso el comportamiento macroscópico de un sistema con orientación uniaxial (y este suele ser el caso de importancia práctica en las fibras, sobre todo aquellas que presentan altos módulos en húmedo como las Lyocell) puede describirse con la ayuda de una característica más sencilla, denominada factor de orientación, f .

De acuerdo con la definición original, el factor de orientación es la relación entre la diferencia total de polarizabilidades eléctricas de la fibra paralela y perpendicular al eje longitudinal $\Delta\alpha$ y la diferencia ideal de polarizabilidades para un sistema completamente paralelizado y ordenado $\Delta\alpha_i$

$$f = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\alpha_i} \quad [1]$$

Hay que constatar que la suma y porcentajes de las contribuciones de los elementos estructurales individuales se lleva a cabo sin considerar cualquier tipo de interacciones entre dichos elementos, lo que implica en este caso el no tomar en cuenta las interacciones polares de los grupos constituyentes de las macromoléculas celulósicas.

La ecuación que define el factor de orientación está basada en características físicas y es puramente geométrica sin considerar cualquier característica molecular que no sea la de la geometría de las unidades estructurales.

En un sistema aislado y rígido, el factor f de las partículas uniaxiales resulta de la forma:

$$f = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \mathbf{j} \rangle \quad [2]$$

donde φ = ángulo entre el eje de simetría de un elemento estructural y el eje de la fibra y $\langle \rangle$ indica el promedio de la función de distribución de todos los elementos componentes del sistema.

La función de orientación aplicada a un conjunto de cadenas macromoleculares necesita definir vectores de principio y fin de cadena que conforman una distribución inversa de Langevin lo que complica especialmente este tipo de estudio teórico¹⁹.

2.2.- Estructura fina

Para unas fibras de este tipo, siendo uno de los objetivos de su aparición el intentar sustituir a las fibras celulósicas obtenidas por el proceso rayon-viscosa o sus variedades, resultará interesante conocer al máximo cuales son las diferencias y similitudes entre ellas. Estas últimas basan todo el proceso de fabricación en una reacción de la celulosa para formar el xantato de celulosa, mientras que las Lyocell, tal y como se ha comentado en el apartado 1.3, presenta sólo un proceso de disolución. Estas diferencias deben aportar a estas últimas una estructura fina distinta y responsable directa de las propiedades generales que se han visto y de una serie de características intrínsecas que se desarrollaran en esta segunda parte del estudio.

Se relacionaran las propiedades en distintas situaciones de las fibras de Lyocell con otras fibras de base celulósica buscando el porque de las diferencias observadas.

Los primeros estudios realizados sobre la estructura de este tipo de fibras han consistido en su caracterización mediante difracción de rayos X de amplio ángulo y microscopía electrónica de barrido en el Instituto de Físico Química de Granz²⁰.

Fundamentalmente se ha dividido en varias etapas:

- Estudio de la materia cristalina y amorfa
- Determinación del tamaño de los cristales
- Cálculo de los factores de orientación cristalino y amorfo

Para comparar las distintas propiedades, se correlacionan parámetros de tipo mecánico con variables como el factor de orientación (ver apartado 2.1).

2.2.1.- Evolución del grado de cristalinidad y el factor de orientación en acondicionado y en húmedo

En la figura siguiente, puede apreciarse la evolución del grado de cristalinidad y del factor de orientación cuando se produce el hinchamiento de Lyocell y de Modal (en principio el tipo de fibras que deberían presentar comportamientos más similares)

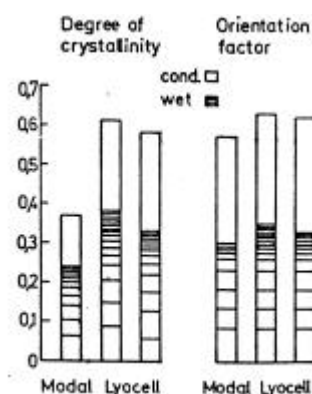


Fig 4: Cambios en grado de cristalinidad y factor de orientación con el hinchamiento²¹

Mientras que el grado de cristalinidad de Modal (0.34) es inferior al de Lyocell (0.5-0.6), el factor de orientación de ambos tipos de fibras no difiere tanto. Esto significaría que la fase amorfa, más abundante en Modal, presentaría en ambos casos una alta orientación, tanto en húmedo como en acondicionado.

Esta propiedad permitiría a Modal unas propiedades mecánicas importantes, representado por el módulo de estirado, a pesar de tener una cristalinidad inferior.

Todo ello justificaría que las diferencias entre ambas fibras sean menores cuando lo que se compara es el factor de orientación en vez del grado de cristalinidad.

2.2.2.- Resistencia a la tracción

En contraste con algodón, todas las fibras de celulosa regenerada pierden un determinado % de resistencia a tracción en estado húmedo debido al proceso fisico-químico del hinchamiento.

Con las fibras Lyocell, esta pérdida es significativamente menor que en el caso de Modal, polinósicas y otras fibras obtenidas en soluciones de carbamato, dietilacetamida y cloruro de litio respectivamente, tal como puede apreciarse en la

figura siguiente:

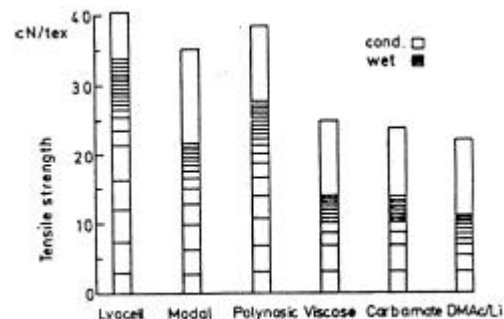


Fig 5: Tenacidad (cN/tex) en húmedo y acondicionado de distintas fibras celulósicas²²

El hinchamiento disminuye el grado de cristalinidad y el factor de orientación cristalino. Aunque ambos parámetros, entre otros, influyen en el módulo de tenacidad, no se aprecian diferencias significativas en cuanto a su disminución en estado húmedo respecto al acondicionado.

Cuando se estudia la evolución de la tensión de estirado (TS) frente al factor de orientación de varias fibras celulósicas, tanto en acondicionado como en húmedo, pueden apreciarse algunas tendencias²³ más o menos claras.

Con los resultados se ve confirmada la dependencia entre tenacidad y factor de orientación ya que las fibras tipo Viscosa, presentan el mismo comportamiento que las fibras de Lyocell, mientras que, las fibras de celulosa regenerada obtenidas mediante procesos industriales de disolución en DMAc/LiCl y carbamato, ofrecen una linealidad distinta.

La relación observada en estado acondicionado, presenta el mismo tipo de comportamiento que en húmedo ya que la dependencia de la tenacidad en húmedo respecto del factor de orientación de la fase cristalina presenta dos agrupaciones en función de la correlación de su respuesta, tanto en húmedo como en acondicionado. A

pesar de esta diferencia global, cabe destacar en el grupo constituido por Lyocell, Viscosa, Modal y polinósicas que la tendencia de línea recta, pasa a una de curvilínea.

Para complementar la información obtenida a partir de estos datos, los autores del trabajo²⁴ estudian la variación del módulo de tenacidad (TM) tanto en húmedo (a 5% de elongación) como en acondicionado(a 1% de elongación).

En contra de lo que ocurría con la tenacidad, el módulo a elongaciones fijas de todas las fibras celulósicas sigue un modelo de comportamiento parecido y es en el caso de estado húmedo donde las fibras de Lyocell presentan un comportamiento más diferenciado.

Esto significaría que, la incorporación de moléculas de agua (o de disolventes orgánicos) a la estructura de Lyocell, altera menos su microestructura por ejemplo, que las fibras Modal, que presentan un aumento de volumen por hinchamiento similar a las de Lyocell (63.3 y 62.5% respectivamente²⁵).

Estos comportamientos descritos pueden modelizarse matemáticamente obteniéndose unas expresiones que provienen de aplicar los resultados al grupo de fibras en las que se encuentra Lyocell ya que serían estas las que, comparativamente, podrían ofrecer mayor cantidad de información.

Tabla 3 : Modelos matemáticos

Ecuación	Coef. corr.	Extrapol. a $f_{cr}=1$
$TS(ac.) = 54.6 * f_{cr} + 4.2$	0.92	58.8 cN/tex
$TS(hum) = 54.6 * f_{cr}^{1.8} + 4.2 * f_{cr}^{0.8}$	0.95	58.8 cN/tex
$TM (ac.) = 26.3 * f_{cr}^{1.8}$	0.90	26.3 cN/tex($\epsilon = 1\%$)
$TM (hum) = 0.72 * e^{3.6*f_{cr}}$	0.92	264 cN/tex($\epsilon = 5\%$)

Curiosamente, las extrapolaciones a factores de orientación cristalina de 1, ofrecen resultados similares en húmedo y en acondicionado es decir, ambos comportamientos

tenderían a igualarse para valores de $f_{cr} = 1$.

Es en la disminución del factor de orientación donde la diferencia de estas fibras en estado húmedo se hace más importante.

A pesar de que Lyocell presenta una alta orientación, tiene una serie de pérdidas de tenacidad y módulo parecidas a Modal, que tiene una menor orientación. Esto corroboraría la hipótesis insinuada anteriormente respecto al % de cristalinidad y la estructura de la fase amorfa²⁶.

Según esto, puede asumirse que las diferencias observadas pueden relacionarse, realmente, con el factor de orientación de la fase amorfa. En el caso de Lyocell la alta orientación que presenta dicha fase es la responsable de las propiedades especiales de la misma.

El estudio de los porcentajes de orientación de la fase cristalina y/o amorfa requiere de la determinación de la birrefringencia medida en la fibra respecto a la que debería ser la birrefringencia máxima (la que tendría en grado de orientación máximo, tanto en el caso de fase cristalina como en el de amorfa).

Los valores de birefringencia máxima con los que trabajan los autores del único estudio de la microestructura de Lyocell²⁷, provienen, no de una determinación experimental directa sino de datos obtenidos por otros autores a partir de fibras celulósicas obtenidas a escala laboratorio. Hermans aporta el valor de 0.045 (1946), Novikova-Ivanova proponen el valor de 0.058 (1970) y Okajima el de 0.062 (1953).

Lenz, Schurz y Eichinger, escogen para los cálculos del factor de orientación el de Okajima ya que según su opinión²⁸ se trata del valor más probable y, sobre todo, porque se trata del valor mayor de los experimentalmente obtenidos lo que llevaría a factores de orientación más desfavorables.

En el caso de los polímeros simétricos flexibles, la birrefringencia máxima de la fase

amorfa suele ser distinta de la correspondiente a la fase cristalina debido a los plegamientos de cadenas, interacciones entre las mismas y distintos desordenes asignados a la fase amorfa.

Atendiendo a la estructura química de la celulosa, sobre todo a la rigidez de los heterociclos que la componen no parece "a priori" demasiado probable que sea claramente diferenciable el que la fase amorfa pueda o no, presentar orientación.

Asumiendo pues que las pequeñas diferencias alrededor del factor 1 no serían apreciables, se escoge el valor de birrefringencia máxima de 0.062 tanto para la fase cristalina como para la fase amorfa.

2.2.3.- Hinchamiento y estructura

Para estudiar las posibilidades que la distribución espacial de las macromoléculas consituyentes de la fase amorfa permita la incorporación de moléculas en su interior y las disponibilidades de tamaño de poro que presentan las configuraciones exteriores del polímero, suele determinarse el grado de hinchamiento de los mismos.

En el caso de las fibras Lyocell, siendo los primeros estudios a los que se someten dichas fibras, puede resultar interesante un estudio comparativo entre los distintos tipos de fibras celulósicas que hay en el mercado respecto a éstas.

Para el estudio de este fenómeno suelen utilizarse, para fibras celulósicas , no sólo el hinchamiento provocado por la incorporación de agua , sino que se realiza el estudio con disoluciones diluidas de hidróxido sódico que es un agente hinchante de este tipo de fibras.

La evolución del factor de orientación de las fibras sometidas a estudio respecto del hinchamiento que sufren en distintas disoluciones de NaOH, puede verse en la figura siguiente:

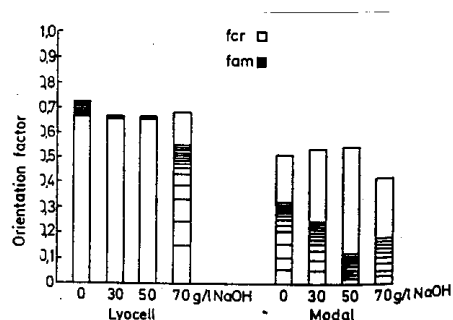


Fig. 6: Factor de orientación de Lyocell y Modal en función de la concentración de NaOH²⁹

Los resultados indican una disminución del factor de orientación de la fase amorfa con el incremento de la concentración de la solución alcalina, mientras que el factor de orientación de la fase cristalina, permanece constante. Este comportamiento, se aprecia de forma más acusada en el caso de las fibras Modal que en las Lyocell.

Estos valores experimentales obtenidos corroborarían las hipótesis establecidas anteriormente, ya que la gran orientación de las zonas amorfas a pesar de estar sometidas a un efecto hinchante intenso (NaOH 50 mg/L), los cambios producidos son realmente poco importantes, ya que el alto grado de tensionamiento de las zonas amorfas no permitiría grados de hinchamiento mayores, ni distorsiones excesivas en cuanto a la orientación de las cadenas macromoleculares alrededor del eje longitudinal de la fibra.

Si estas hipótesis resultan ciertas, la influencia de la temperatura en el grado de hinchamiento debería afectar también en poca medida a la ordenación de las cadenas poliméricas en la fase amorfa. Efectivamente, en trabajos de investigación realizados por Brederick y colaboradores en el Institut für Textil- und Fasernchemie en la Universidad de Stuttgart, lo corroboran^{30 31}

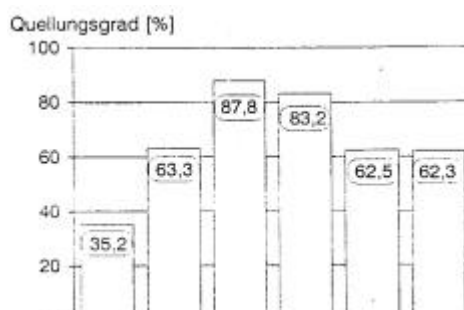


Fig. 7: Grado de hinchamiento de distintas fibras celulósicas en agua a 25°C:

1)Algodón 2)Lenzing Modal (1.7dtex) 3)Lenzing Viscose (1.7dtex)

4)Lenzing Viscolan (2.8dtex) 5) Tencel (1.7dtex) 6)Tencel (1.7dtex) a 80 °C³²

En la figura anterior puede apreciarse el comportamiento de Tencel (nombre registrado por Courtoulds para la fibra Lyocell fabricada mediante su proceso industrial) de 1.7 dtex en cuanto al hinchamiento, medido en muestras de 1.2 gr de fibra colocadas en columnas 4x250 mm de HPLC y, utilizando el mismo gradiente de flujo de la fase móvil del propio instrumento como impulsor de la sustancia trazadora en el interior de la fibra, presentando un comportamiento "especial".

Los valores de grado de hinchamiento de Tencel a 25 y a 80 °C ,respectivamente, son muy parecidos : 62,5 % y 62.3%. Obviando los posibles errores inherentes al propio proceso instrumental, podría afirmarse que son idénticos.

¿Cómo puede explicarse dicho comportamiento?

Si se recuperan las hipótesis establecidas anteriormente para la explicación de los resultados de evolución del factor de orientación de la fase amorfa durante el hinchamiento y las indicadas para los parámetros físicos de las fibras en húmedo, puede entenderse este comportamiento.

Vuelve a ser la gran orientación de las macromoléculas de la fase amorfa las responsables de que no se permita la entrada de mayor cantidad de moléculas de agua a pesar de que el aumento de temperatura debería provocar una movilidad mayor de dichas cadenas y por lo tanto , deberían admitir mayor cantidad de las mismas en el interior de los receptáculos de la fase amorfa. Los efectos de movilidad térmica se encuentran pues, inhibidos por efectos de tensionado.

Bredereck y colaboradores, realizan un estudio sobre la influencia de la estructura exterior de dichas fibras (representada por V_p en cm^3/g) frente a sustancias químicas

de diámetros distintos que quieren incorporarse a la fibra en estado hinchado.

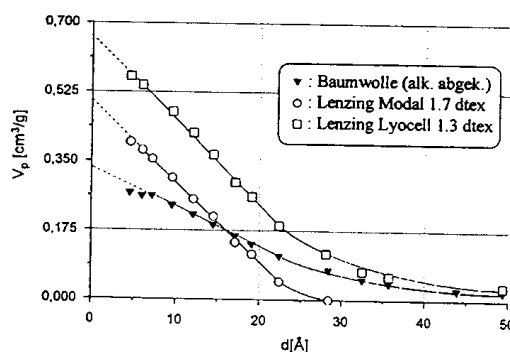


Fig 8: Relación entre V_p (volumen de poro) de fibras celulósicas hinchadas con agua en función de los diámetros de las sustancias químicas trazadoras.³³

En la figura puede apreciarse el comportamiento de algodón, Lenzing Modal (1.7dtex) y Lenzing Lyocell (1.3dtex). Las fibras de Lyocell, presentan dos zonas de respuesta distintas. En el tramo correspondiente a valores de diámetro pequeños, se comporta en forma similar a Modal, mientras que para el rango de tamaños mayores de 30Å , se aproxima al comportamiento observado por el algodón.

Estos resultados, resultan "a priori" extraños, ya que cabría esperar que el comportamiento de las fibras de Lyocell se asimilara mayoritariamente a las fibras de celulosa regenerada de sección transversal regular, antes que al algodón que es una fibra natural de sección transversal irregular y con superficie multicapa.

La explicación a todo ello podría relacionarse con los valores distintos que cada una de dichas fibras presentan al nivel de volumen de poro (V_p). El comportamiento de Modal y Lyocell presenta un cierto paralelismo y es Modal la que parece ofrecer limitaciones en cuanto al diámetro accesible de las moléculas trazadoras. Modal presenta un $V_p = 0.482 \text{ cm}^3/\text{g}$ mientras que Lyocell presenta unos tamaños de $0.530 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que permitiría que éstas dispusieran de unos diámetros de acceso mayores.

Además del volumen accesible debe influir la superficie de poro disponible (O_{sp}) ya

que ésta sería, en principio, la barrera que debería limitar el tamaño de las moléculas que pueden acceder al interior de la fibra. En el caso de Modal el valor de $O_{sp} = 408 \text{ m}^2/\text{g}$ y en Lyocell de $411 \text{ m}^2/\text{g}$.

Contrastando con estos valores, algodón presenta $V_p = 0.528 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $O_{sp} = 328 \text{ m}^2/\text{g}$. Con esto ya podría afirmarse que el factor determinante de la capacidad de absorción de moléculas orgánicas trazadoras por parte de las fibras celulósicas es realmente V_p .

¿ Es posible que una fibra de celulosa regenerada vía NMO presente propiedades estructurales similares a una fibra natural como el algodón?

Si el único comportamiento en el que se pareciesen fuese el descrito en este apartado podría considerarse que es sólo el factor de hinchamiento (y por tanto el de microestructura de la fibra y fundamentalmente, el de orientación) en el que presentan algunas similitudes.

Para poder realizar afirmaciones respecto de la superficie de dichas fibras sería necesario aportar más datos al estudio.

Un tratamiento superficial suficientemente selectivo debería aportar información acerca de la evolución del V_p de cada una de estas fibras. Un tratamiento puramente químico, podría ser función del diámetro de las sustancias empleadas, generando una distribución no homogénea del tratamiento lo que podría falsear los resultados experimentales que pudieran obtenerse de las fibras así tratadas. En cambio, los enzimas tipo celulasa, podrían solucionar el problema. Los tamaños moleculares de este tipo de enzimas, $35\text{-}75\text{Å}$ y $20 \times 110\text{Å}$ hasta $40 \times 250\text{Å}$, no permitirían su "entrada" en los poros de la fibra y si permitirían un tratamiento suficientemente específico a escala superficial.

Un estudio de este tipo es el que han realizado Brederick y colaboradores³⁴. Los autores estudian las modificaciones superficiales de distintos tipos de fibras

celulósicas debido a la hidrólisis enzimática. La intensidad del tratamiento enzimático viene representado por el % de pérdida de peso de las fibras y, con la metodología descrita anteriormente estudian el comportamiento ante el hinchamiento.

Tabla 4

Características superficiales de fibras sometidas a tratamiento enzimático

	Vp(cm ³ /g)	Dp (Å)	Osp (m ² /g)
Filamento de viscosa			
Muestra original	0.635	29	438
25% pérdida de peso	0.690	31.5	438
Modal			
Muestra original	0.490	24	408
33% pérdida de peso	0.515	25.5	404
Fibras NMO			
Tencel	0.425	24.5	347
4% pérdida de peso	0.385	24	321
22% pérdida de peso	0.395	24.5	322
Algodón			
Muestra original	0.310	35	177
5% pérdida de peso	0.270	33	164
20% pérdida de peso	0.290	35	166

La evolución de Vp (parámetro que ya se ha mostrado como el responsable de la limitación en cuanto al diámetro de las moléculas trazadoras) en función del % de pérdida de peso debido a la reacción de hidrólisis enzimática puede apreciarse en la figura siguiente:

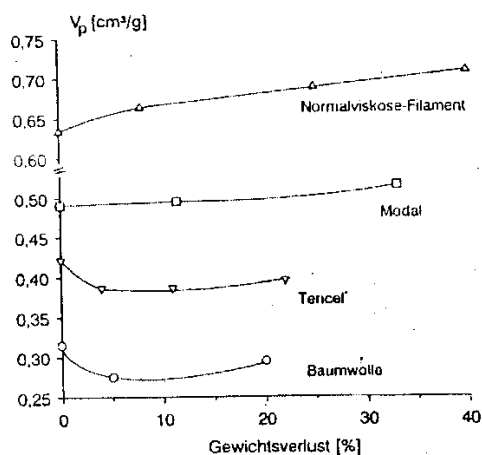


Fig. 9: Evolución de V_p (volumen de poro) con las pérdidas de peso por acción enzimática³⁵

En esta gráfica puede apreciarse que el comportamiento descrito por las fibras de Tencel es más similar al del algodón que al de la viscosa. Pero ¿se comportan igual todas las fibras tipo Lyocell o sólo lo hace la que fabrica Courtoulds?. En otro trabajo presentado en el Congreso Internacional de Químicos y Coloristas Textiles celebrado en Viena 3-5 Junio de 1996, Bredereck y colaboradores, aportan nuevos datos respecto al mismo comportamiento pero de la fibra Lenzing Lyocell. Dicho comportamiento puede apreciarse en la figura siguiente:

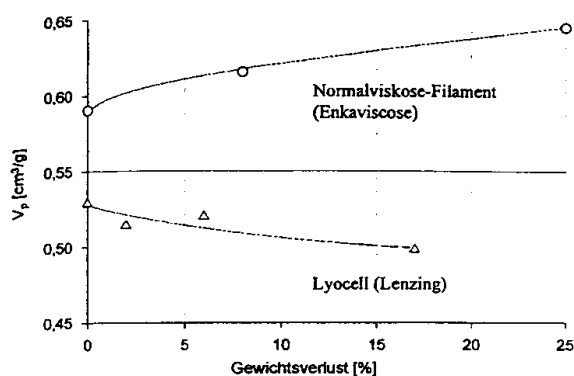


Fig.10 : Evolución del V_p (volumen de poro) respecto a la pérdida de peso por acción enzimática

Tal y como puede apreciarse el comportamiento que presenta Lenzing Lyocell respecto a Tencel y de éstas respecto a algodón, es similar. Además, de las gráficas obtenidas, puede extraerse la idea de que Tencel y Lenzing Lyocell se comportan ante las mismas condiciones de tratamiento enzimático de forma distinta.

Estas diferencias de comportamiento se pueden comprobar cuando se analiza la evolución del volumen de poro accesible V_i (cm^3/g) frente a la evolución del diámetro de las moléculas de ensayo en Lyocell K y Tencel.

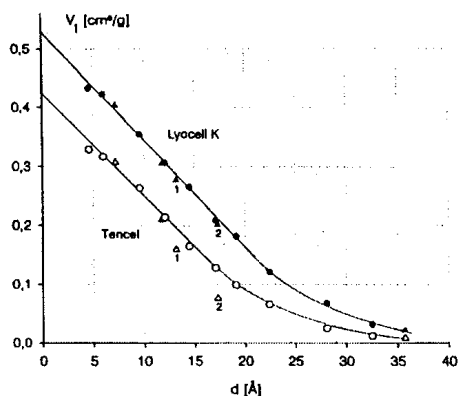


Fig. 11: Evolución V_i v.s. diametro de moléculas³⁶

Es a diámetros pequeños donde las diferencias entre Tencel y Lyocell K se hacen más patentes, mientras que, a tamaños mayores de diámetro el comportamiento de ambas fibras se acerca.

Para comprender mejor que puede significar este comportamiento resultará útil examinar detenidamente dos gráficas que describen la tendencia en el comportamiento de viscosa y algodón tanto en la evolución de V_i como fibra de partida y después de un tratamiento enzimático para corroborar, o no, las similitudes y/o diferencias de las fibras Lyocell con algodón o con Viscosa respecto a la accesibilidad que presentan frente a diámetros distintos de sustancias trazadoras.

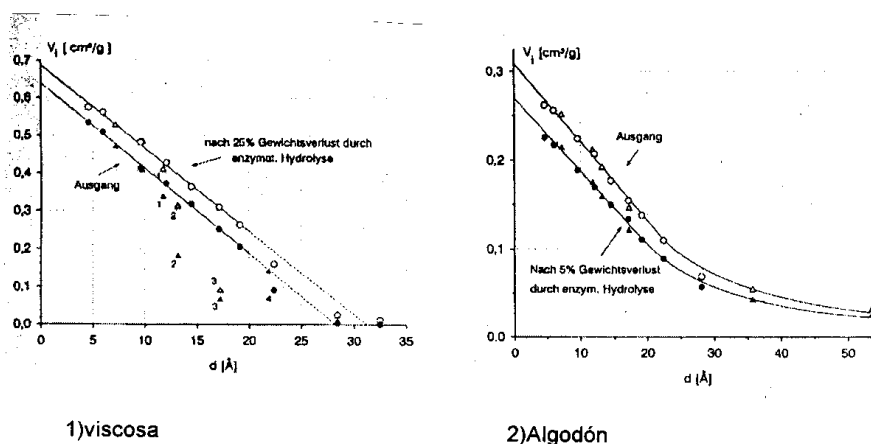


Fig. 12: Evolución de V_i frente a diametro de moléculas con y sin tratamiento enzimático³⁷

Estos efectos, combinados con la variación de los parámetros superficiales con el tratamiento enzimático, indicarían que los poros de Tencel (que disminuyen de volumen manteniendo el diámetro constante y la superficie disminuyendo) presentarían una forma de tipo cónico mientras que los de Modal (aumenta V_p con el tratamiento enzimático y Osp casi constante) presentarían una tendencia inversa. El comportamiento del algodón, tal y como puede apreciarse en la Tabla 3, presenta una mezcla de ambos efectos.

2.2.4.-Accesibilidad de los colorantes

Uno de los indicadores de la accesibilidad de colorantes en las fibras Lyocell, podría ser la sustantividad de los colorantes directos por la misma.

Los únicos datos disponibles al respecto estudian comparativamente la sustantividad del C.I. Direct Blue 1 y del C.I. Direct Blue 71.

Los autores del estudio³⁸ asumen como hipótesis de partida el comportamiento de una isoterma de Freundlich para estudiar el fenómeno y estudian la evolución de la constante de la ecuación frente a Osp (superficie de poro) lo que permite establecer unas comparaciones interesantes en cuanto a las diferencias entre algodón (BW) y las fibras de celulosa regenerada ya que, cada una de ellas presenta linealidades distintas.

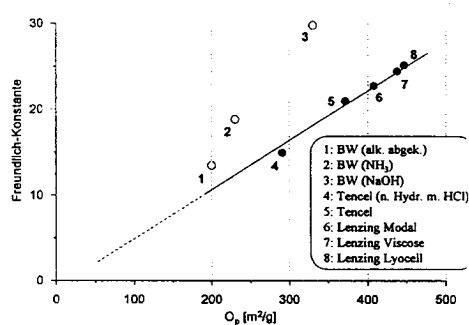


Fig. 13: Sustantividad de CI Direct Blue 71 (90°C y 0.1 mol NaCl) frente a Osp

Tal y como se muestra en la figura anterior, la sustantividad que presenta Tencel es algo inferior al de las Lenzing Modal, Viscosa y Lyocell.

Ahondando en el estudio de la sustantividad de las fibras Lyocell frente a colorantes directos, cabe destacar los trabajos realizados por Marini-Brauneis³⁹ con C.I.Direct Blue 85 y con C.I.Direct Red 8.

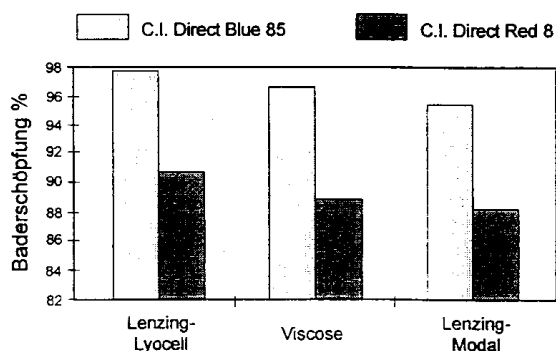


Fig 14: % de Agotamiento de distintas fibras celulósicas

En ambos casos puede apreciarse que la sustantividad de los colorantes estudiados por la fibra Lenzing-Lyocell es mayor que la que presenta la Viscosa o Lenzing-Modal.

Estas diferencias de comportamiento no hacen más que abonar las hipótesis y los comportamientos tanto en hinchado como frente a distintas sustancias orgánicas respecto a la importancia de Vp y Osp que ofrecen este tipo de fibras de celulosa regenerada, tanto entre ellas, como respecto al resto de fibras, incluso naturales.

2.3.- Últimas aportaciones respecto a la estructura de las fibras Lyocell

Las propuestas desarrolladas a partir de los datos obtenidos en WAX por Schurz y colaboradores del Instituto de Fisico-Química de Granz⁴⁰ en las que se propone una

estructura compuesta núcleo-corteza, se ha visto ampliada con los trabajos de Zhang Jianchin, Shei Meiwu, Zhu Hua y Lai Khan del Instituto de Investigación de Logística General y del Instituto de Investigación Textil del Nordeste, de China ⁴¹, en el que, mediante una serie de tratamientos de tipo alcali, microscopía de barrido electrónico (SEM) y difracción de ángulo ancho (WAX), proponen una estructura de mayor complejidad.

2.3.1.- Tratamientos realizados

2.3.1.1.- Experimento 1

Cuando la fibra de Lyocell se sumerge en una solución de NaOH del 11 % y se agita fuertemente, se produce un hinchamiento de la misma. En dicho proceso, el diámetro de la fibra aumenta un 250%.

Posteriormente, se la somete a una serie de tensiones mecánicas ligeras con el objeto de provocar una degradación controlada de la fibra hinchada. Las fibras provenientes de dicha degradación, se examinan mediante SEM. Un examen detallado de los datos obtenidos indica la existencia de una membrana exterior que permanece después de varios aclarados con agua desionizada. La membrana es tan delgada que aparece *transparente* a SEM.

Las fotos de la fibra, muestran que las moléculas de celulosa en esta membrana se encuentran en fase amorfa. Los laterales muestran cadenas macromoleculares sin orientación y no hay regiones cristalinas suficientemente grandes en las que los electrones puedan difractarse.

Cuando los haces de electrones atraviesan la membrana no encuentran construcciones de tipo cristalino donde refractarse y, por ello, las cadenas aparecen *transparentes*. Esta membrana puede denominarse “corteza más externa”.

Hay otra membrana cercana a esta más externa. La siguiente membrana es frágil y se encuentra expuesta cuando, mediante tratamiento mecánico algo más intenso se consigue extraer la capa más exterior. También resulta dañada por el tratamiento mecánico ya que se aprecian zonas de rotura en la superficie de la misma.

A partir del examen detallado de esta segunda capa mediante SEM se deduce que presenta un cierto grado de ordenación respecto a la primera, en dirección axial.

Esta segunda capa es algo más gruesa que la primera y ya no resulta tan transparente a los haces de electrones. Se la denomina “corteza inferior” ya que sigue perteneciendo a la capa de corteza.

Durante el experimento, una fibra de Lyocell en estado inicial se bombardeó con haces de electrones de 30 kV. La fibra se hinchó de forma notable y la corteza se rompió. La forma de la fractura era irregular pero presentaba un cierto grado de orientación en la dirección axial. Esto muestra también que la capa de corteza está constituida por fase amorfa.

Aunque las moléculas de la corteza se encuentran estructuradas de forma irregular, su orientación en la dirección axial es mayor que en estado original.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas (realizadas sobre 30 fibras de Lyocell), el espesor de la capa de corteza es de 0,057-0,177 μm . El valor promedio obtenido es de 0,073 μm .

2.3.1.2.- Experimento 2

Se aplican esfuerzos mecánicos mejor distribuidos y más intensos (aunque suficientemente moderados) en fibra hinchada y saturada de solución de NaOH 11%.

La corteza de la fibra explota transversalmente y la fibra se rompe. La parte más interior se expone en sección transversal. Para poderse observar mejor, se tiñó con colorante Rojo Congo.

Mediante microscopía óptica de la fibra teñida, se muestra que existe un núcleo constituido por pequeñas fibrillas más delgadas. Estas fibrillas se encuentran alineadas a lo largo del eje axial de la fibra y de forma muy paralela.

De acuerdo con las medidas realizadas hay, en promedio, más de 100 fibrillas de este tipo en el interior del núcleo de la fibra.

Tal y como ya se sabe, la fibra de Lyocell está constituida por macromoléculas de celulosa, por lo que puede suponerse que las estructuras que conforman las zonas interiores de la fibra deberán ser macrofibrillas de celulosa.

Simultáneamente, el experimento muestra que la mayor parte de las macrofibrillas se encuentran envueltas en finas capas.

Además, se muestra en las distintas fotografías que, según las dimensiones, hay dos grupos de macrofibrillas. Unas con un diámetro promedio de $0,96 \mu\text{m}$ ($0,5\text{-}2 \mu\text{m}$) y las otras, con un valor promedio de $0,25 \mu\text{m}$ ($0,17\text{-}0,27 \mu\text{m}$).

2.2.1.3.- Experimento 3

Las fibras de Lyocell se hinchan en dirección radial cuando se sumergen en agua, o en soluciones de NaOH, pero las relaciones de hinchamiento, son distintas.

De acuerdo con los resultados experimentales, hay un valor máximo de relación de hinchamiento, que es la obtenida cuando la concentración de NaOH se encuentra entre 10 y 11%.

Cuando la fibra Lyocell se hincha en dirección radial, se contrae en dirección axial un 15% y la contracción de la capa exterior (corteza) es mayor que la del núcleo.

La fibra sometida a este tratamiento con disolución del 11% de NaOH, se enjuaga con agua desionizada y se seca, procesándose posteriormente de nuevo con solución

alcalina. El proceso se repite tres veces en esta etapa experimental.

Las fotografías obtenidas por microscopía óptica permiten determinar las características dimensionales de la fibra Lyocell.

TABLA 4

Variaciones dimensionales de la fibra Lyocell con disolución 11% de NaOH, enjuagues, secado y repetición

Dimensiones de la fibra	Diámetro (mm)	Long. del núcleo (mm)	Long. de corteza (mm)
Estado de la fibra	9,6	87,30	87,28
Absolutamente seca Condiciones atmosf.	10,8	87,36	87,30
Procesada con NaOH 11% 1ª vez	34,8	72,96	68,16
Lavada con agua desionizada	16,8	74,88	70,85
Secado	12,00	75,84	72,96
Procesada con NaOH 11% 2ª vez	27,00	73,92	69,12
Lavada con agua desionizada	16,80	75,80	71,81
Secado	10,20	74,50	71,50
Procesada con NaOH 11% 3ª vez	25,80	73,45	68,64
Lavada con agua desionizada	15,60	74,88	70,56
Secado	9,60	72,96	70,85

Tal y como puede apreciarse a partir de los datos de la Tabla anterior, el diámetro de la fibra se incrementa en un 262,5 %; el área de la sección transversal lo hace en 12,14 veces la inicial; la longitud de la fibra disminuye un 16,43% y la longitud de la corteza externa lo hace en un 21,91%.

Cuando se enjuaga con agua desionizada, después de haber seguido un tratamiento alcali, el diámetro de la fibra decrece en un 51,73%, la longitud de la fibra se incrementa un 3,95%.

Después de repetidas operaciones de introducir la fibra en solución de NaOH, lavar con agua desionizada y secar, la relación de hinchamiento referida al diámetro, disminuye.

Después de que este ciclo se haya repetido tres veces y se seca, el diámetro de la fibra recupera casi su valor inicial, pero la longitud de la misma, no se llega a recuperar.

2.3.1.4.- Experimento 4

Algunas de las fibras, previamente tratadas con solución alcali, se han sometido a un tratamiento mecánico en estado hinchado. La capa externa de la fibra explota y las macrofibrillas se encuentran expuestas al exterior.

Se separan algunas y se las somete a una tinción con Rojo Congo (temperatura 40°C).

Después de lavar con agua desionizada para eliminar el colorante superficial, se prepararon muestras para fotografías en cámara acoplada a un microscopio. Dichas fotografías muestran una coloración más intensa en la zona donde la corteza ha explotado que en las zonas de menor degradación.

Con las fibras de Lyocell no degradadas se realizaron microtomías a 45° de ángulo de corte respecto al eje de la fibra. A continuación, se sometieron al proceso de tinción con Rojo Congo, previamente descrito.

Las fotografías de la sección transversal en microscopio, muestran una coloración más intensa en sección, mientras que la parte menos degradada, muestra un tono más ligero.

Estas diferencias de coloración demuestran un comportamiento distinto entre corteza y núcleo lo que indica la presencia de estructuras supramoleculares distintas en ambas zonas.

2.3.1.5.- Experimento 5

Se ha bombardeado una macrofibrilla con un haz de electrones de 30 kV en SEM, durante 20 minutos y se ha evaluado su efecto.

De hecho, a partir de las fotografías, tanto de SEM como de microscopio electrónico, no se ha encontrado estructura alguna que presente dimensiones entre las de una molécula de celulosa y de una macrofibrilla, provenientes del tratamiento de degradación a la que se las ha sometido.

Se han obtenido, también, fotografías de difracción de rayos X de pequeño ángulo (SAX, 40kV de voltaje de tubo, 150 mA de intensidad de corriente de tubo, rayos K, Cu; longitud de onda de 0,1542 nm, distancia entre muestra y negativo 32 cm, tiempo 72 horas). No se encuentran señales de largo período en dichas fotografías. Ello indica que no hay elementos cristalinos cuyas dimensiones se encuentren entre 1,9 nm y 24,6 nm.

El grado de cristalinidad de la fibra Lyocell es de 53% y su índice de refracción óptica es 0,98⁴².

Las macrofibrillas son los componentes principales de constitución de la fibra Lyocell. El análisis de los datos obtenidos a partir de los resultados experimentales que las macrofibrillas de Lyocell constituyen un cristal casi completamente cristalizado.

Deben existir grietas y agujeros en su interior pero no se han llegado a constituir en fibras elementales definidas, microfibrillas o construcciones que incorporen microfibrillas.

De hecho, las microfibrillas de las fibras Lyocell pertenecerían a la categoría de microfibrillas con flecos. La superficie es suave. Esto no puede indicar que sea un cristal completo, pero muestra que los pelos constituyentes de los flecos se extruyen a partir de las microfibrillas. No se trata de fibrillas, ni microfibrillas, ni fibrillas elementales ya que sus dimensiones son menores que el límite de tamaño que puede apreciarse a partir de las fotografías obtenidas por SEM (4,5 nm), cuando el poder de ampliación es de 22400.

Las fibrillas elementales de celulosa cuyo diámetro es, usualmente, entre 3 y 7 nm, serían visibles en este caso⁴³.

Simultáneamente, las fotografías de SAX han demostrado también que no hay elementos cristalinos en la fibra Lyocell que tengan dimensiones entre 1,9 y 24,6 nm, de forma que estos cabellos deben separar moléculas de celulosa.

2.3.2.- Conclusiones a partir de los experimentos

2.3.2.1.-Estructura corteza-núcleo de la fibra Lyocell

La fibra cortada de Lyocell presenta una estructura constituida de una corteza de tipo compuesto y de un núcleo formado, principalmente, por microfibrillas altamente paralelas entre sí.

El modelo estructural propuesto, sería:

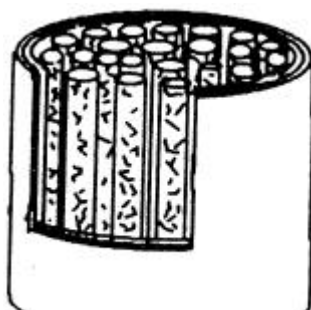


Fig.15 : Diagrama de la estructura corteza-núcleo de la fibra Lyocell

De acuerdo con las determinaciones efectuadas, el valor promedio del diámetro de la fibra en estado completamente seco es 9,6 μ m. El valor del grosor de la corteza es 0,073 μ m.

2.3.2.2.-Características de la corteza de las fibras Lyocell

La corteza se subdivide en dos sub-capas; la exterior, relativamente más delgada y la interior.

Las moléculas de celulosa en la capa más externa presentan poca orientación, mientras que la capa más interior presenta un cierto nivel de orientación. La orientación global es pequeña y se encuentra dirigida en el eje de la fibra, mayoritariamente.

La corteza presenta una única estructura amorfa. La mayoría de las moléculas de celulosa no se entrelazan de forma importante sino que presentan algunas conexiones tipo puente de hidrógeno.

Hay pocas conexiones de este tipo y las moléculas se encuentran desordenadas en la corteza. La estructura es bastante compacta y presenta un buen comportamiento a la expansión y contracción, con una gran flexibilidad.

2.3.2.3.-Características del núcleo

El núcleo consiste, básicamente, en dos partes:

Una constituida por macrofibrillas de estructura firme y regular, alineadas a lo largo del eje de la fibra con alta orientación. Hay cerca de 100 macrofibrillas, en promedio, en una sección transversal de 1,67 dtex.

La otra parte es una región amorfa entre las macrofibrillas consistente en moléculas (quizás algunas pocas fibrillas elementales) que se extienden desde los flecos de la macrofibrilla.

La estructura de la macrofibrilla es completa y densa. Es un cristal casi completamente cristalizado.

2.3.3.- Macrofibrillas de fibra Lyocell y apariencia fibrilada

Las regiones amorfas constituidas por moléculas y algunas fibrillas elementales que provienen de las macrofibrillas, se encuentran ubicadas entre las macrofibrillas.

Dos extremos de bastantes moléculas o fibrillas elementales de la región amorfa, entran en regiones cristalinas diferentes de macrofibrillas y las conectan entre si.

Quizá algunas macrofibrillas se ramifican, pero son pocas. Puede afirmarse, a partir de los datos experimentales que, la unión provocada de esta forma es débil, por varios motivos:

- El grado de cristalinidad es 53%, alto
- Los componentes principales de la fibra , son macrofibrillas casi completamente cristalizadas y no hay unidades constitutivas de nivel inferior
- La fibra se hincha en dirección radial de forma importante en medio alcali y dicho hinchamiento se produce sólo en la zona amorfa

Quizá haya algunas grietas y agujeros en la zona amorfa, que podrían debilitar la

conexión entre microfibrillas. La capa de corteza que presenta una buena elasticidad puede llegar a empaquetar racimos de microfibrillas, con lo que la estructura puede resultar más estable.

Esta función de la capa externa puede resultar importante cuando la fibra se encuentra en estado hinchado ya que las regiones amorfas de la fibra pueden degradarse y, en consecuencia, la distancia entre las microfibrillas, se incrementa lo que debilitaría las conexiones entre microfibrillas.

Cuando se trata fibra cortada de Lyocell con soluciones de NaOH, las moléculas de agua y los iones sodio no pueden penetrar en las microfibrillas ya que la estructura es firme y regular, pero si pueden hacerlo en las zonas amorfas.

Algunos grupos hidroxilo de la celulosa, -OH, pueden pasar a -ONa que, combinados con agua, pueden llevar a formar puentes de hidrógeno. Después, varias moléculas pueden seguir entrando en la zona amorfa hasta llenar toda la región.

Todo ello llevaría a que la zona amorfa, globalmente se hinche, dando lugar a una distancia entre microfibrillas, mayor en dirección radial.

Este proceso hace que las fibrillas elementales (o cadenas de celulosa) que conectan las microfibrillas entre si, se tensen. Como que la distribución de dichas cadenas no es uniforme, las tensiones a las que se encuentran sometidas las microfibrillas, tampoco será uniforme.

Esta desigual distribución de tensiones hace que la microfibrilla se curve y la longitud de la fibra disminuya.

La situación final lleva a que algunas de las microfibrillas terminan en ondulaciones tipo zig-zag, mientras que otras, permanecerán alineadas y orientadas.

Cuando el NaOH se ha lavado, se vuelven a recuperar los grupos -OH y el número de moléculas de agua asociadas disminuye.

La distancia entre microfibrillas también disminuye, por lo que la longitud de la fibra se

recupera parcialmente y las fuerzas de tensión lateral de cada microfibrilla se reduce también.

Cuando la fibra recupera el estado seco, las moléculas de agua de asociación en la zona amorfa, mayoritariamente se pierden.

La distancia entre microfibrillas disminuye aún más por este efecto y la fibra recupera el estado original aunque no recupera toda la longitud inicial.

Los resultados experimentales de la tinción con Rojo Congo pueden explicarse en base al modelo propuesto.

La capa más externa es la más delgada pero el carácter desordenado de las moléculas que la constituyen permite un apilado más concentrado de las mismas, ya que las interacciones químicas de reticulación son mucho menores que en la zona cristalina.

El desorden y apilamiento concentrado de las moléculas de esta zona hace que las moléculas de colorante no puedan pasar ni permanecer en ella fácilmente.

Dos tercios de los grupos hidroxilo de las moléculas de celulosa no combinadas intercatenariamente con otras moléculas, se encuentran autosaturadas⁴⁴.

Todo ello, combinado con el hecho de que hay menos moléculas de celulosa en la piel más externa que en el núcleo (por lo tanto los grupos hidroxilo de esa zona que pueden combinarse con el colorante son menos que los del núcleo), lleva a que la corteza externa se tiña de un color más ligero .

La situación resulta distinta en el núcleo. Aunque las moléculas de colorante no pueden penetrar en las microfibrillas fácilmente, pueden llegar a la fase amorfa y combinarse con las moléculas de celulosa de las que hay mayor cantidad que en la capa más externa, o quedarse en grietas y agujeros. Por ello, el núcleo puede colorearse de

forma más intensa.

2.4.- Consecuencias Tintóreas

Como resumen de lo comentado en este capítulo, parece desprenderse que las fibras Lyocell, presentan una estructura física, un tanto dispar con las demás fibras celulósicas, con la presencia de una corteza en forma bicapa, cuyos poros, en número y forma no facilitan la entrada del colorante, cuando la fibra se encuentra en estado hinchado.

Por otra parte, el núcleo de la fibra, con un nivel cristalino sensiblemente superior a las fibras celulósicas tradicionales, tampoco es un receptor “fácil” de las moléculas de colorante en el proceso de tintura, cuya difusión deberá seguir caminos tortuosos entre los huecos y zonas más amorfas existentes entre las microfibrillas componentes.

En consecuencia el análisis de la difusión debería plantearse, cuantitativamente, desde diversos puntos de vista, a efectos de discernir el posible modelo que mejor explique el comportamiento, un tanto anómalo de la tintura de este nuevo tipo de fibras celulósicas.

3.-CINÉTICA DE TINTURA Y DIFUSIÓN

3.1.- Introducción

Usualmente, para el estudio de los coeficientes de difusión se evalúa la evolución de la concentración de colorante que va absorbiendo la fibra, por lo que de hecho lo que se está examinando, no es más que el comportamiento cinético del sistema colorante-fibra.

Si ello es así, significaría que debe de existir una relación entre los coeficientes cinéticos y los factores difusionales, tal y como se ha planteado en los Objetivos de la Tesis.

3.2.- Ecuación parabólica

De las ecuaciones cinéticas de tintura que se conocen, la más sencilla es la deducida de la ecuación reducida de la difusión que dice que la cantidad de colorante por unidad de peso de fibra absorbido en un tiempo t es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

$$C_t = k\sqrt{t} \quad [3]$$

Que derivando respecto del tiempo, quedaría como:

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{k}{C_t} \quad [4]$$

Comparando esta ecuación cinética con las de las cinéticas de los procesos heterogéneos, es similar a una ecuación de orden cero retardada por los productos de reacción.

3.3.- Ecuación de primer orden

En cinética tintórea, también se ha utilizado con frecuencia la ecuación de primer orden de las reacciones homogéneas.

$$\frac{dC_t}{dt} = k(C_\infty - C_t) \quad [5]$$

Esta ecuación presupone que la velocidad de tintura es directamente proporcional a la cantidad de fibra no teñida representada por el término encerrado entre paréntesis, siendo C_∞ la cantidad de colorante absorbida por la fibra en el equilibrio.

La ecuación anterior en su forma integrada quedaría como:

$$\ln\left(1 - \frac{C_t}{C_\infty}\right) = -kt \quad [6]$$

3.4.- Ecuación propuesta por Vickerstaff

Vickerstaff, para sus estudios de cinética tintórea propuso una ecuación de tipo hiperbólico⁴⁵.

$$\frac{1}{C_\infty - C_t} - \frac{1}{C_\infty} = kt \quad [7]$$

El intento de establecer dicha relación, ha llevado a considerar la modelización global de la tintura mediante una serie de ecuaciones cinéticas empíricas, entre las que cabe destacar, principalmente, las de Cegarra-Puente y Urbanik.

Para el caso de baños infinitos, Cegarra y Puente⁴⁶, proponen la siguiente ecuación:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \left[1 - \exp\left(-2K_3 t / C_\infty^2\right) \right]^{1/2} \quad [8]$$

Donde C_t es la cantidad de colorante en la fibra en un tiempo t ; C_∞ es la cantidad de colorante en la fibra en el equilibrio y K_3 es una constante empírica relacionada con el coeficiente de difusión y el radio de la fibra.

Urbanik⁴⁷, por su parte, propone una generalización de la ecuación de Cegarra-Puente para conseguir una mejor adaptación a todos los tramos de la curva cinética, del tipo:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left[1 - \exp(-kt^a) \right]^b \quad [9]$$

para tiempos largos, mientras que para tiempos cortos se reduce a la siguiente:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = (kt^a)^b \quad [10]$$

Donde M_t y M_∞ , representan la concentración de colorante en la fibra a tiempo t y en el equilibrio, respectivamente. Los parámetros k , a y b son constantes de tipo empírico.

3.5.- Ecuación de Cegarra-Puente-Valdeperas

Modificación de la ecuación de Cegarra-Puente⁴⁸, en su forma:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [1 - \exp(-k * t)]^{1/2} \quad [11]$$

Esta ecuación fue deducida para baño de concentración constante, aunque puede resolverse para los casos con agotamiento. Si se supone que, en casos con agotamiento, la velocidad directa respecto a la que tendría en baño con concentración constante disminuye con el tiempo, puede añadirse un factor exponencial que refleje dicha disminución.

La ecuación de Cegarra-Puente-Valldeperas⁴⁹, presenta la forma:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [1 - \exp(-k * t)^a]^{1/2} \quad [12]$$

Donde, el exponente a , depende del agotamiento.

3.6.- Modelo de Chrastil

Tal y como ya se ha comentado, la cinética de tintura se encuentra directamente relacionada con el fenómeno de la difusión. Las velocidades de difusión de formas geométricas sencillas, pueden obtenerse a partir de unas condiciones iniciales y unas condiciones frontera, a partir de la segunda ley de Fick.

Chrastil obtiene a partir de experimentos realizados con colorantes distintos sobre algodón, especialmente en condiciones de baño finito, que las velocidades de tintura pueden expresarse mediante series binomiales de tipo exponencial.

Tomando expresiones cinéticas obtenidas en la evaluación de reacciones enzimáticas de tipo heterogéneo⁵⁰ y en las aproximaciones de etapas cinéticas consecutivas,⁵¹ en

las que contempla como etapa determinante del sistema la difusión de especies químicas, el modelo asume que, para la absorción limitada por difusión de las materias textiles, puede escribirse la ecuación:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [1 - \exp(-kA_0t)]^n \quad [13]$$

Donde :

C_t = Concentración de colorante en la fibra en un tiempo t (g/L)

C_∞ = Concentración de colorante en la fibra en el equilibrio (g/L)

k = Constante de velocidad específica (L/g min)

A_0 = Concentración del absorbente (g/L)

t = Tiempo (min)

n = Constante estructural de resistencia a la difusión

La constante n , caracteriza la difusión heterogénea según la estructura del absorbente.

Cuando la resistencia debida a la difusión es pequeña, $n= 1$ y la cinética entonces se comporta como cinética de primer orden. En sistemas fuertemente limitados por difusión, n es pequeña.

Cambios de tipo estructural en el absorbente, como aplicación de aprestos finales, se traduciría en un cambio en el factor estructural.^{52 53}

La constante n es independiente de la concentración del colorante, de la concentración de absorbente, de la concentración de colorante en la fibra en el equilibrio y de la temperatura.

La constante de velocidad específica depende de los coeficientes de difusión y de la capacidad de adsorción de la materia que actúa como absorbente pero es independiente de la concentración del mismo.

Para condiciones de concentración inicial de colorante bajas, k depende de la misma en las etapas iniciales de tintura pero a concentraciones más elevadas, k prácticamente se mantiene independiente de las mismas.

La concentración de colorante en la fibra en el equilibrio, depende de las interacciones entre el colorante que difunde, el medio en que difunde y del adsorbente. Además, depende de la concentración del mismo.

A partir de la ley de acción de masas, en un baño finito, puede establecerse que:

$$k_1(d_0 - C_\infty)(\beta A_0 - C_\infty) \Leftrightarrow k_2 C_\infty \quad [14]$$

Donde: β = Capacidad de absorción máxima del adsorbente y $k_1/k_2 = K_a$

$$\mathbf{b} = \frac{\sum C_\infty (d_0 - C_\infty) \sum C_\infty A_0 (d_0 - C_\infty) - \sum C_\infty \sum C_\infty A_0 (d_0 - C_\infty)}{\sum A_0 (d_0 - C_\infty) \sum C_\infty A_0 (d_0 - C_\infty) - \sum C_\infty \sum A_0^2 (d_0 - C_\infty)^2} \quad [15]$$

La capacidad de absorción máxima de colorante de cada fibra, puede calcularse a partir de las curvas experimentales.

Una vez calculada β , puede calcularse K_a , a partir de la expresión:

$$K_a = \frac{\mathbf{b} \sum A_0 (d_0 - C_\infty) - \sum C_\infty (d_0 - C_\infty)}{\sum C_\infty} \quad [16]$$

A partir de los cambios en n y en β , pueden deducirse interacciones estructurales de difusión entre el colorante y la fibra.

Mediante los valores de K_a y β , puede deducirse el agotamiento del baño finito con distintas concentraciones iniciales de colorante o de adsorbente.

3.6.1.- Cálculo de los coeficientes de difusión aparentes a partir de la ecuación de Chrastil

La Ec.[13] puede escribirse como:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [1 - \exp(-k't)]^p \quad [17]$$

Donde :

$$k' = kA_0 \quad [18]$$

Para tiempos cortos, la ecuación anterior (ec. [26]), tiende a :

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [(-k't)]^p \quad [19]$$

ya que $1 - \exp(-x) \cong x$, para valores pequeños de x.

Según Crank ⁵⁴

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 2 \left[\frac{2}{\mathbf{P}^{1/2}} \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} \right] \quad [20]$$

De donde:

$$D = \frac{\mathbf{P}^2}{16t} \left(\frac{C_t}{C_\infty} \right)^2 \quad [21]$$

Igualando las ecuaciones [19] y [20], cuando t = 1 seg, se obtiene que:

$$D = \frac{\mathbf{P}^2 (k')^{2n}}{16} \quad 55$$

[22]

Con lo que puede calcularse:

$$\frac{D}{r^2} = \frac{\mathbf{p}(k')^{2n}}{16} \quad [23]$$

4.- APROXIMACIONES MATEMÁTICAS AL FENÓMENO DE LA DIFUSIÓN DE COLORANTES EN FIBRAS

4.1.- Introducción

Las demandas del mercado textil en cuanto a uniformidad en la coloración de los sustratos e igualdades estrictas entre distintas partidas conlleva una cierta presión sobre los responsables de procesos textiles ⁵⁵ a nivel industrial. Por ello, y siguiendo lo especificado en Objetivos de la Tesis, se procederá a revisar el segundo enfoque del sistema tintóreo, el de los modelos matemáticos que aproximan las soluciones a la Segunda Ley de Fick.

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 autores, ⁵⁶ 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.

4.2.- 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. Vickerstaff ⁵⁷ define tres etapas, pero se escoge la clasificación debida a Eppers ⁵⁸ y otros autores ⁵⁹ en la que dicho fenómeno se divide en cuatro etapas:

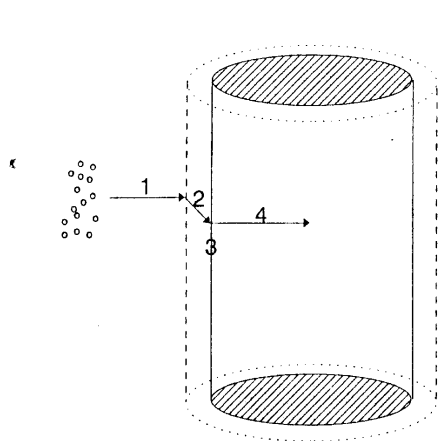


Fig. 16: Esquema de las cuatro etapas fundamentales en el proceso de tintura⁶⁰

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 como: 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 y su comportamiento depende 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 proceso⁶¹ 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 fisico-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 autores⁶².

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.

4.3.- Difusión de colorantes en el interior de la fibra

4.3.1.- 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:

$$\frac{d s}{d t} = - D A \frac{d c}{d x} \quad [24]$$

donde:

ds/dt = velocidad de difusión del colorante a través del area 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.

Tal determinación, tiene como objetivo correlacionar este factor con la propia estructura de la fibra y, en segundo lugar, 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.

4.3.2.- Ecuaciones que gobiernan la sorción de colorantes en fibras

Las relaciones matemáticas propuestas permiten describir el comportamiento en casos muy concretos en los que las condiciones de trabajo son muy específicas y por tanto, no suelen ser aplicables a sistemas reales que no cumplen la mayoría de los pre-requisitos que deben fijarse para conseguir solucionar las ecuaciones matemáticas del sistema.

A pesar de ello, las ecuaciones resultantes permiten entender los procesos de tintura controlados por difusión ya que generalmente se buscan aproximaciones debido a la complejidad y rigurosidad de las ecuaciones matemáticas planteadas.⁶³

Como que la mayoría de las fibras se tiñen mediante procesos controlados por difusión y dichas fibras acostumbran a presentar geometrías aproximadamente cilíndricas, una de las simplificaciones necesarias a imponer a las soluciones utilizadas es el considerar las fibras como cilindros infinitos.

Además de ésta, habrá que imponer también una restricción correspondiente al tipo de evolución que seguirá la concentración de colorante en el baño. De los casos comentados en el apartado anterior, se escoge el de baño finito ya que, el que la concentración del baño vaya disminuyendo a lo largo del tiempo es el comportamiento más parecido a los procesos de tintura reales.

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.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [24]$$

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.

En 1948 , Wilson⁶⁴ y Crank⁶⁵ 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:

$$M = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \mathbf{a}(1 + \mathbf{a}) \exp(-q_n T)}{4 + 4\mathbf{a} + \mathbf{a}^2 q_n^2} \quad [25]$$

donde:

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 = Dt/a² donde **D** es el coeficiente de difusión independiente de la concentración y **a** es el radio del cilindro

α es el grado de agotamiento del baño en el equilibrio y viene representado generalmente como:

$$\mathbf{a} = \frac{(1 - E)}{E} \quad [26]$$

donde **E** es la fracción de agotamiento y *q_n* son las raíces de la ecuación:

$$a q_n J_0(q_n) + 2 J_1(q_n) = 0 \quad [27]$$

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 conseguirse los valores para todas las posibles situaciones a plantear, con todo y ello, hay algunos datos que pueden utilizarse⁶⁶. 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:

$$M = \frac{4(1+a)(1 - \exp[-\frac{4(1+a)^2 T}{a^2}])}{(4+a)} * \operatorname{erfc}[\frac{2(1+a)T^{0.5}}{a}] \quad [28]$$

donde *erfc* es la función de error complementaria del argumento.

4.3.3.-Evaluación de las ecuaciones

Al igual que ocurría con la ecuación propuesta por Wilson, en la ecuación de Crank, aparece el término de error que dificulta el encontrar soluciones a la ecuación.

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

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x^2) dx \quad [29]$$

que en algunos casos, puede expresarse en forma simplificada como:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{p}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n+1}}{n!(2n+1)} \quad [30]$$

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, por lo que puede utilizarse una serie alternativa cuando los valores de x se hacen mayores:

$$\operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{\exp(-x^2)}{c\sqrt{p}} * \left(1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{3}{4x^4} - \dots \right) \quad [31]$$

Con estas expresiones no resulta sorprendente que la aproximación a la ecuación [25] no sea demasiado práctica ya que resulta tedioso el cálculo de la función de error, si bien, 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 [25] puede asimilarse a series del tipo:

$$M = \frac{4(1+a)T^{0.5}}{a\sqrt{p}} - \frac{(1-a)(4+a)T}{a^2} + \dots \quad [32]$$

con la condición de que \bar{a} resulte suficientemente grande.

El primer término de la serie presenta un rango de aplicación en intervalos de tiempo realmente pequeños.

En el caso de que α sea pequeña (agotamientos altos) la ecuación 2 ofrece una buena estimación de M, incluso en valores cercanos a 0.9 , lo que puede apreciarse en la tabla de las paginas siguientes:

Tabla 5⁶⁷

Valores de Mt/M_∞ en función de los valores de $(Dt/r^2)^{1/2}$ para valores altos de E utilizando distintas ecuaciones y aproximaciones

1-E	$(Dt/r^2)^{1/2}$	Wilson	Carman-Haul	Crank
0.005	0.10410	0.99000	0.99004	0.99012
	0.059906	0.98000	0.98002	0.98006
	0.042067	0.97000	0.97001	0.97004
	0.032398	0.96000	0.96001	0.96003
	0.026326	0.95000	0.95001	0.95002
	0.013470	-	0.90000	0.90000
	0.0065467	-	0.80000	0.80000
	0.0040716	-	0.70000	0.70000
	0.0027550	-	0.60000	0.60000
	0.0019169	-	0.50000	0.50000
	0.0013255	-	0.40000	0.40000
	0.00087976	-	0.30000	0.30000
	0.00052788	-	0.20000	0.20000
	0.00024062	-	0.10000	0.10000
0.00011532	-	0.05000	0.05000	
0.02	0.24236	0.99000	0.99053	0.99126
	0.16848	0.98000	0.98030	0.98078
	0.12977	0.97000	0.97021	0.97056
	0.10563	0.96000	0.96016	0.96043
	0.089049	0.95000	0.95012	0.95034
	0.049534	0.90000	0.90006	0.90016
	0.033802	0.85000	0.85002	0.85008
	0.025226	0.80000	0.80002	0.80006
	0.015940	-	0.70000	0.70002
	0.010871	-	0.60000	0.60001
	0.0075988	-	0.50000	0.50000
	0.0052706	-	0.40000	0.40000
	0.0035056	-	0.30000	0.30000
	0.0021069	-	0.20000	0.20000
0.00096152	-	0.10000	0.10000	
0.00046105	-	0.05000	0.05000	

Tabla 6⁶⁸

Valores de Mt/M_∞ en función de los valores de $(Dt/r^2)^{1/2}$ para valores medios de E utilizando distintas ecuaciones y aproximaciones

1-E	$(Dt/r^2)^{1/2}$	Wilson	Carman-Haul	Crank
0.64	0.72518	0.99000	1.10102	1.18589
	0.65979	0.98000	1.06907	1.13722
	0.61834	0.97000	1.04478	1.10332
	0.58716	0.96000	1.02426	1.07606
	0.56179	0.95000	1.00604	1.05269
	0.47451	0.90000	0.93186	0.96292
	0.41542	0.85000	0.87017	0.89257
	0.36851	0.80000	0.81353	0.83014
	0.32862	0.75000	0.75939	0.77180
	0.29347	0.70000	0.70663	0.71591
	0.26185	0.65000	0.65470	0.66159
	0.23299	0.60000	0.60330	0.60837
	0.20641	0.55000	0.55231	0.55597
	0.18174	0.50000	0.50159	0.50418
	0.15870	0.45000	0.45107	0.45287
	0.13709	0.40000	0.40070	0.40190
	0.11673	0.35000	0.35044	0.35120
	0.097494	0.30000	0.30025	0.30071
	0.079247	0.25000	0.25014	0.25039
	0.061899	0.20000	0.20007	0.20019
	0.045366	0.15000	0.15002	0.15007
	0.029576	0.10000	0.09999	0.10000
	0.014476	-	0.05000	0.05000
0.0028476	-	0.01000	0.01000	

Tabla 7⁶⁹

Valores de Mt/M_∞ en función de los valores de $(Dt/r^2)^{1/2}$ para valores bajos de E utilizando distintas ecuaciones y aproximaciones

1-E	$(Dt/r^2)^{1/2}$	Wilson	Carman-Haul	Crank
1	0.85590	0.99000	1.19898	1.38167
	0.78275	0.98000	1.15378	1.29630
	0.73661	0.97000	1.11976	1.24005
	0.70203	0.96000	1.09147	1.19660
	0.67399	0.95000	1.06678	1.16053
	0.57828	0.90000	0.97065	1.03148
	0.51414	0.85000	0.89597	0.93952
	0.46337	0.80000	0.83103	0.86337
	0.41998	0.75000	0.77144	0.79582
	0.38124	0.70000	0.71505	0.73350
	0.34568	0.65000	0.66065	0.67454
	0.31246	0.60000	0.60755	0.61790
	0.28105	0.55000	0.55530	0.56290
	0.25111	0.50000	0.50368	0.50914
	0.22241	0.45000	0.45249	0.45631
	0.19477	0.40000	0.40164	0.40422
	0.16805	0.35000	0.35103	0.35270
	0.14215	0.30000	0.30062	0.30163
	0.11698	0.25000	0.25036	0.25091
	0.092483	0.20000	0.20018	0.20045
	0.068579	0.15000	0.15008	0.15018
	0.045226	0.10000	0.10003	0.10005
	0.022378	0.05000	0.05001	0.05001
	0.0044398	-	0.01000	0.01000
	0.0022177	-	0.00500	0.00500
0.0004432	-	0.00100	0.00100	

La ecuación [32] fue obtenida por Crank modificando las transformadas de Laplace a funciones hiperbólicas de Bessel en lugar de utilizar las ecuaciones normales de Bessel. La modificación efectuada dio lugar a:

$$M = L^{-1} \frac{2 \mathbf{b}^{0.5} (1 + \mathbf{a})}{\mathbf{a} p \left(\frac{2 \mathbf{b}^{0.5}}{\mathbf{a}} p^{0.5} F \right)} \quad [33]$$

donde:

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

$$\beta = D/a^2$$

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

$$\frac{I_0\left(\frac{p}{b^{0.5}}\right)}{I_1\left(\frac{p}{b^{0.5}}\right)} \quad [34]$$

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

$$f(p) = L[F(t)] = \int_0^{\infty} \exp(-pt) F(t) dt \quad [35]$$

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 aplicarse la inversa de la transformada de Laplace.

Para ello, Crank propuso aproximar F mediante series truncadas:

$$F = 1 + \frac{\left(\frac{b}{p}\right)^{0.5}}{2} \quad [36]$$

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 igualdades⁷⁰ siguientes:

Para todo x ,

$$\frac{I_0(x)}{I_1(x)} = \frac{2}{x} + \frac{x}{4 + \frac{x^2}{6 + \frac{x^2}{8 + \dots}}} \quad [37]$$

A medida que x va haciéndose mayor, la fracción continua, va acercándose a la convergencia. Prácticamente presenta un límite de ≈ 30 , y para valores mayores de 30, las series semiconvergentes:

$$\frac{I_0(x)}{I_1(x)} = 1 + \frac{1}{2x} + \frac{3}{8x^2} + \frac{3}{8x^3} + \dots \quad [38]$$

pueden utilizarse satisfactoriamente.

Carman y Haul⁷¹ mejoran la expresión de Crank para tiempos cortos utilizando la expresión:

$$F = \frac{1}{\left(\frac{b}{p}\right)^{0.5} \left(1 - \frac{p}{2}\right)} \quad [39]$$

que, tratada como una expansión binomial, daría:

$$F = 1 + \frac{\left(\frac{b}{p}\right)^{0.5}}{2} + \frac{b}{4p} + \dots \quad [40]$$

Esta simplificación realmente disminuye la precisión de los cálculos, apareciendo una ecuación, conocida como la ecuación de Carman-Haul:

$$M = (1 + \mathbf{a}) \left[1 - \frac{\mathbf{g}_3 \operatorname{eerfc}\left(2\mathbf{g}_3 \frac{T^{0.5}}{\mathbf{a}}\right)}{\mathbf{g}_3 + \mathbf{g}_4} - \frac{\mathbf{g}_4 \operatorname{eerfc}\left(2\mathbf{g}_4 \frac{T^{0.5}}{\mathbf{a}}\right)}{\mathbf{g}_3 + \mathbf{g}_4} \right] \quad [41]$$

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

$$\mathbf{g}_3 = \frac{(1 + \mathbf{a})^{0.5} + 1}{2} \quad \text{y} \quad \mathbf{g}_4 = \frac{(1 + \mathbf{a})^{0.5} - 1}{2} \quad [42]$$

Los intentos de mejorar la precisión de los cálculos llevaron a expresiones matemáticas aún más complejas, básicamente atribuible al aumento en el número de términos de las serie correspondiente a la función de error.

De todas formas, atendiendo a los resultados de las tablas anteriores, las diferencias respecto a la ecuación de Crank, se ponen de manifiesto para valores altos de M, y en función de \bar{a} (en la tabla relacionado como 1-E).

Aún pueden obtenerse, mediante algunos cambios en la ecuación de Carman-Haul, nuevas expresiones, como:

$$M = (1 + \mathbf{a}) \left[1 + \frac{\exp\left(\frac{T}{4}\right)}{f_1 - f_2} \left(f_2 \operatorname{eerfc}\left(f_2 \frac{T^{0.5}}{\mathbf{a}}\right) - f_1 \operatorname{eerfc}\left(f_1 \frac{T^{0.5}}{\mathbf{a}}\right) \right) \right] \quad [43]$$

donde:

$$\begin{aligned} f_1 &= 1 + \left(1 + \mathbf{a} - \frac{\mathbf{a}^2}{4} \right)^{0.5} \\ f_2 &= 1 - \left(1 + \mathbf{a} - \frac{\mathbf{a}^2}{4} \right)^{0.5} \end{aligned} \quad [44]$$

Ecuación aplicable para valores de $\hat{a} \leq 4.828$ (agotamientos de baño mayores de 17%) aunque de interés limitado ya que la ecuación básica de Carman -Haul es ya suficientemente útil para valores pequeños de \hat{a} tal y como puede verse en la Tabla 5.

A pesar de la utilidad que puedan presentar dichas ecuaciones, se han seguido realizando distintas aproximaciones para intentar establecer ecuaciones aplicables en todo el rango de valores de M desde 0 hasta 1, cuando alfa no resulte excesivamente pequeña.

4.3.4.- Nuevas aproximaciones

Las nuevas aportaciones a la solución de las ecuaciones de Wilson, que consideraremos como la ecuación básica (ec. [25]) siguen dos líneas concretas:

a) Establecer simplificaciones en la ecuación básica y de ahí aportar nuevas formas de solución más sencillas desde el punto de vista matemático

b) Aportar nuevas expresiones que, relacionadas fundamentalmente con la ecuación [38] (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.

Urbanik,⁷² para tiempos intermedios en los que el valor de α no es demasiado pequeño, propone introducir, en la ecuación básica de Crank, nuevas variables con el objeto de simplificar términos. Se trata de unos prerequisites de α y M muy similares a los empleados por Carman y Haul tratados en el apartado anterior. Las simplificaciones anteriormente indicadas conducen a :

$$M = \frac{1 + \mathbf{a}}{1 + \frac{\mathbf{a}}{4}} [1 - \exp(4 x^2 \operatorname{erfc}(2x))] \quad [45]$$

donde:

$$x = \left(1 + \frac{\mathbf{a}}{4}\right) \left(\frac{Dt}{a^2} \mathbf{a}^2\right)^{0.5} \quad [46]$$

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

Con erfc como función complementaria de la función de error.

Una aproximación similar a esta es la realizada por algún otro autor⁷³ en la ecuación de Wilson con la igualdad de x tal como:

$$x = \frac{2}{\mathbf{a}} \left(1 + \frac{\mathbf{a}}{4}\right) \left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{0.5} \quad [47]$$

Para condiciones de agotamientos en equilibrio mayores del 80% (α menores de 0.25), Kilby⁷⁴ propuso que la ecuación básica de Crank, podía desarrollarse en forma de series según las igualdades:

$$\begin{aligned} \exp(x) &= 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots \\ \operatorname{erfc}(x) &= 1 - \left(\frac{2}{\mathbf{p}^{0.5}}\right) \left(x - \frac{x^3}{3} + \dots\right) \end{aligned} \quad [48]$$

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

$$M = \frac{4(1 + \mathbf{a})x}{\left(1 + \frac{\mathbf{a}}{4}\right)\mathbf{p}^{0.5}} \quad [49]$$

en la que el valor de x sigue siendo el indicado por Urbanik y Crank.

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

$$M = 4 \left(\frac{Dt}{\mathbf{p} a^2}\right)^{0.5} \quad [50]$$

Cuando en las dos ecuaciones anteriores se sustituyen valores de M , para distintos valores de Dt/a^2 y \mathbf{a} , se aproxima en su comportamiento al caso de las restricciones de $\mathbf{a} = \infty$ y M grandes.

Bajo condiciones de tintura práctica, donde el agotamiento en el equilibrio se encuentra entre 80 y 100%, la propuesta 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:

$$M = \frac{(1+a)}{(1+\frac{a}{4})} \left(\frac{4x}{p^{0.5}} - 4x^2 + \frac{32x^3}{3p^{0.5}} - 8x^4 + \dots \right) \quad [51]$$

Esta ecuación, puede reducirse a los dos primeros términos, quedando como:

$$M = \frac{(1+a)}{(1+\frac{a}{4p^{0.39449}})} \left[1 - \exp \left(1 - \frac{4x}{p^{0.10551}} \right) \right] \quad [52]$$

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, tal y como veremos, 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 y la ecuación obtenida presenta complejidades parecidas a la de Carman-Haul .

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

$$F = \frac{1}{2x} + \frac{x^2 + \frac{3B^{0.5}}{2}}{x(x^2 + B)^{0.5}} \quad [53]$$

Donde B es una constante empírica para tratar de 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 en la ecuación básica de Crank de las transformadas de Laplace 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 elevados, llevarían para valores altos de \hat{a} a una expresión del tipo:

$$M = 1 - \left(\frac{3a \exp\left(\frac{-24(1+a)T}{(1+a)}\right)}{(1+4a)} \right) \quad [54]$$

que resultaría útil para algunos rangos de M y de \hat{a} , principalmente, valores elevados.

Para pequeños valores de \hat{a} , la aproximación quedaría como:

$$M = 1 - \left(\frac{3^{0.5} a \exp(-12T)}{4(1+a)(\rho T)^{0.5}} \right) \quad [55]$$

Rais-Militky⁷⁵ aplican a una de las primeras aproximaciones de la ecuación básica de Crank, obtenida por Urbanik, una modificación matemática del término

$$1 + \exp(4x^2) \operatorname{erfc}(2x) \quad [56]$$

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

$$p^{k_1} \left(1 - \exp\left(\frac{-4x}{p^{k_2}}\right) \right) \quad [57]$$

Donde las constantes k_1 y k_2 se determinaban a partir del hecho que los primeros términos de la serie de ambas expresiones deben ser iguales ($k_1 = 0.39449$, $k_2 = 0.10551$) y, sustituyendo dicha expresión en la ecuación [66], se obtendría:

$$M = \frac{1+a}{1.571(1+\frac{a}{4})} \left[1 - \exp\left(-3.545\left(\frac{1}{a} + 0.25\right)\left(\frac{Dt}{a^2}\right)^{1/2}\right) \right] \quad [58]$$

que es una solución aproximada similar a la obtenida a partir de la de Crank en los trabajos de Sand⁷⁶.

Una de las últimas aproximaciones a las ecuaciones controlantes de la velocidad de tintura por difusión es la de Shibusawa⁷⁷ 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.

Hay que destacar la similitud de enfoque con el que aplica realmente Kilby, comentado anteriormente.

Según el autor, en uno de sus trabajos⁷⁸, 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 aproximaciones⁷⁹:

$$\exp x^2 \operatorname{erfc} x \equiv \frac{P_0 + P_1 x + P_2 x^2 + \dots + P_n x^n}{Q_0 + Q_1 x + Q_2 x^2 + \dots + Q_{n+1} x^{n+1}} \quad [59]$$

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

$$\exp x^2 \operatorname{erfc} x \equiv \frac{P_0 + P_1 x + P_2 x^2}{Q_0 + Q_1 x + Q_2 x^2} \quad [60]$$

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 [60], podría expresarse como:

$$\exp x^2 \operatorname{erfc} x \equiv \frac{1 + 0.346 x + 0.0028 x^2}{1 + 1.473 x + 0.68 x^2} \quad [61]$$

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

$$M = \left(\frac{1 + \mathbf{a}}{1 + \frac{\mathbf{a}}{4}} \right) \left(\frac{1.127 x + 0.6772 x^2}{1 + 1.473 x + 0.68 x^2} \right) \quad [62]$$

con :

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

Los resultados obtenidos por los autores con esta ecuación, se aproximan mucho a los obtenidos con la ecuación de Wilson,⁸⁰ para valores altos de E, pero hay un aumento en la desviación para valores elevados de Dt/r^2 al ir disminuyendo el valor de E, con lo que los resultados de esta ecuación resultan sólo aplicables para valores de $E > 0.959$.

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

$$M = \left(\frac{1 + \mathbf{a}}{1 + \frac{\mathbf{a}}{4}} \right) \left(\frac{1.127 x + (0.7 - P_2) x^2}{1 + 1.473 x + 0.7 x^2} \right) \quad [63]$$

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:

$$M = \frac{A\left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2} - \left(\frac{Dt}{r^2}\right)}{1 + C\left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2}} \quad [64]$$

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 ya permiten 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, se obtiene una expresión del tipo:

$$\left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2} = \frac{b + (b^2 + 4am)^{1/2}}{4a \left(\frac{1}{a} + 0.25\right)} \quad [65]$$

donde:

$$m = M \frac{1 + \frac{a}{4}}{1 + a}$$

$$b = 1.473m - 1.127$$

para $E > 0.95$	$a = 0.6772 - 0.68m$
$0.95 > E > 0.76$	$a = 0.7 - 0.7m - P_2$

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

$$\left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2} = \frac{A - CM - (A - CM)^2 - 4BM}{2B} \quad [66]$$

4.4.- Discusión

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.

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 para el fin de determinar los coeficientes de difusión de colorantes en fibras.

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

La única de las aproximaciones que permite rangos completos de agotamiento, fundamentalmente en los valores de agotamiento similares a los del proceso tintóreo real, es la aproximación polinómica de Shibusawa, comprobada por él mismo en uno de sus trabajos⁸¹ con colorantes ácidos sobre fibras de Nylon, si bien su nivel de complejidad conduce a un uso restringido de la misma.

5.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1..Lenz, J.-Churz,J.. Properties and structure of Lyocell and viscose-types fibres in the swollen state. *Lenzinger Berichte* 9/94 .pag. 19
- 2..PLK. *Textile Horizons*. April 1988. pag.12
- 3..Ref. anterior, pag.13
- 4..Woodings, C.Benefits of new Tencel cellulosic. *Textile Month*. February 1989. pag.51
- 5..Robinson, J. Nueva fibra celulósica permite obtener una amplia gama de efectos superficiales. *ITB Tintorería/Acabado/Estampado* 2/94. pag.6
- 6..Schurz, J. Was ist neu and den neuen fasern der gattung Lyocell?. *Lenzinger Berichte* 9/94. pag.37
- 7..Anon. *High Performance Textiles*. May 1995. pag.2
- 8..Anon. *Chemical Fibers International*. 45(1), 1995, pag. 27-30
- 9..Davis,S.Neue Lösemittel-Cellulosefaser Tencel. *Chemifasern/Textilindustrie* 39/91. April 1989. pag.347
- 10..Woodings, C. Benefits of new Tencel cellulosic. *Textile Month* February 1989. pag.52
- 11..Mieck,K.P.-Nicolai, M.-Nechvatal,A.-Burger, H. Contribution to the judgement of fibrillability of cellulosic fibers. *Chemical Fibers International*, 45 (1), 1995, pag. 44-46
- 12..Petersen,G.L.-Screws, G.A. Jr-Cedroni, D.M. BioPolishing von Cellulosestextilien. *Melliand Textilberichte*, 12/1993, pag.1278

13..Petterson,G.L. The mecanism of enzymatic hydrolisis of cellulose by Trichoderma Viridae . Symposium on enzymatic hydrolisis of cellulose. Aulanko (Finland). 1975. pag. 255

14..Bredereck, K.-Otterbach, A. Die Behandlung von Baumwolle und Celluloseregeneratfasern mit Cellulase-Veränderungen von Quellverhalten und Porenstruktur. *Melliand Textilberichte*. 9/1995.pag.687

15..New developments in Lyocell. *High Performance Textiles*. August 1995. pag 2-3

16..Taylor, J.M.- Mears, P. ;Synthetic fibres in the Dyehouse-the manufacturer's role. *JSDC*.vol107.February 1991. pag.65

17..Ref.ant. pag.66

18..Woodings,C. Benefits on new Tencel cellulosic. *Textile Month*. February 1989. pag. 51 y 52

19.Ziabicki, A._Fundamentals of Fiber Formation. Wiley Interscience. 1976. pag.92

20.Schurz. Was ist neu an den neuen Fasern der Gattung Lyocell?. *Lenzinger Berichte* 9/94 pag.38

21.Lenz, J. Properties and structure of Lyocell and viscose types fibres in the swollen state. *Lenzinger Berichte* 9/94 pag. 19

22.Lenz,J-Schurz,J.-Eichinger, D. Properties and structure of Lyocell and Viscose-type fibres in the swollen state. *Lenzinger Berichte* 9/94 pag.19 Fig. 1

23.Ref 22. pag. 20 Fig.3 y Fig. 4

24.ref. 22 pag.20

25. Bredereck, K.-Otterbach, A. Neue Methode zur Bestimmung der Quellung von Cellulosefasern. *Melliand Textilberichte*, 1-2 /1996 pag. 63

26. Sreenivasan, S.-Krishna-Iyer, K.R.-Chidambareswaran, P.K. X-Ray orientation of equatorial planes in swollen state and stretched cellulosic fibres. *Textile Research Journal*. May 1988, pag. 300. (Tabla 2)

27.ref. 23, pag.20

28.ref. 23, pag.21

29.ref 23, pag.21

30. Bredereck, K.-Gruber, M.- Otterbach, A. Die Porenstruktur von Cellulosefasern und ihre Bedeutung für Fasereigenschaften und Textilveredlungprozesse. 17th IFVTCC Congress. June 5-7.1996

31. Bredereck, K.-Otterbach, A. Neue Methode zur Bestimmung der Quellung von Cellulosefasern. *Melliand Textilberichte* 1-2/1996, pag. 63

32.ref. 31, pag. 63, Fig. 1

33.Ref. 30 pag. 16 (Proceedings del Congreso) Fig. 2

34. Bredereck, K.-Gruber, M. Die Behandlung von Baumwolle und Cellulose-regeneratfasern mit Cellulase-Veränderungen von Quellverhalten und Porenstruktur. *Melliand Textilberichte* 9/1995, pags. 684 y 686

35.ref. 34. pag. 687, figura 2

36.ref. 34. pag.688, figura 4

37.ref. 34, pag. 688, figuras 3 y 5

38.ref. 22, pag.18

39.Marini, I.- Brauneis, F. Lenzing-Lyocell, Welche sind die Wichtigten Unterschiede zu den anderen cellulosischen Fasern?. 17 th IFVTCC Congress, June 5-7, 1996, Wien, pag.20, Figuras 12 y 13

40 Schurz. Was ist neu an den neuen Fasern der Gattung Lyocell? *Lenzinger Berichte* 9/94, pag. 38

41 Zhang, J.-Shi, M.-Zhu, H.-Lai, K. The skin-core structure of lyocell staple fibers. *Chemical Fibers International*. Vol. 49, December 1999, pags. 494-500

42 Zahng, Jianchun. A Study of Structure, Performance and Application of Lyocell Fiber. PhD Thesis. Chengdu, Sichuan University. China . 1999

43 Happey, F. Applied Fiber Science. Academic Press. London. 1979. 3. pags. 283-289

44 Ref. anterior

45 Vickerstaff, T. The Physical Chemistry of Dyeing. Oliver andd Boyd. London. 1954. pag. 148

46 Cegarra,J.-Puente, P. Considerations on the Kinetics of the Dyeing Process of Polyester Fibres with Dispersed Dyes. *Textile Research Journal*. 37. (1967), pag. 343-350

47 Urbanik, A. A Generalized Form of the Cegarra-Puente Equation- Relationships of Empirical Dyeing Rate Equations to Diffusion Parameters. *Textilveredlung*. 13 (1978), Nr. 7 pag. 278-279

48 Cegarra-Puente-Valdeperas. Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de las materias textiles. Cátedra de Tintorería. UPB. 1981. Pag.128

- 49 Valdeperas Morell, J. Influencia del punto de transición de segundo orden y la cantidad de grupos ácidos en la cinética de tintura de las fibras acrílicas con colorantes catiónicos. Tesis Doctoral. 1973. Pag. 199
- 50 Chrastil, J. Enzymic product formation curves with the normal or diffusion limited reaction mechanism and in the presence of substrate receptors. *Int. J. Biochem.* Vol. 20, N° 7, 1988, pag. 685
- 51 Chrastil, j. Determination of the first order consecutive reaction rate constants from final product. *Comput. Chem.* Vol 12, n° 4, 1988, pag. 289
- 52 Chrastil, J.-Reinhardt,R.M.-Blanchard,E.J. Influence of mercerization and crosslinking of cotton fabrics on dyeing kinetics of direct dyes from finite baths. *Textile Research Journal.* August 1990, pp. 441-446
- 53 Chrastil, J. Adsorption of direct Dyes on Cotton: Kinetics of Dyeing from finite baths. *Textile Research Journal.* July 1990, pp. 413-416
- 54 Crank. Mathematics of diffusion. Oxford University Press. London 1957. Pag. 71
56. Ethers, J.N.-Urbanik, A. *Textile Chemist and Colourist*, Vol. 7, N°9 September 1975, pag. 44
57. Vickerstaff, T. The Physical Chemistry of Dyeing. ICI-Oliver & Boyd. London. (2nd ed.), 1954, Capítulo V. pag. 123
58. Ethers, N. Flow rate, Affinity and Levelness in Exhaust Dyeing: An analysis based on Systems Kinetics. *Textile Chemist and Colourist*, January 1994/vol. 26, N° 1, pag. 13
59. Cegarra, J.-Puente, P.-Valdeperas, J. Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles. UPC. 1981, pag. 3
60. ref. 2, fig. 1, pag. 14

61. Vickerstaff, ref. 2, pag. 123
62. Cegarra, J. Fundamentos de la maquinaria de Tintorería. UPC. 1987. Capítulo IV, pag. 40-63
63. Urbanik, A. Equations representing Diffusion controlled rate of Dyeing curves: a retrospective and further approximations. *Textile Research Journal*. June 1989, pag. 33
64. Wilson, A, H. *Philosophical Magazine*, vol. 39, 1948, pag. 48
65. Crank, J. The Mathematics of Diffusion. University Press. Oxford, 1956
66. Ribé, J. Determinación del coeficiente de difusión de colorantes directos y su relación con la concentración de los electrolitos. Tesis Doctoral. 1966. Tabla I, pag. 13
67. Ethers, J.N.-Urbanik, A. An automated Computation of Diffusion Equation Solutions. *Textile Research Journal*. October 1983. pag. 599. Tabla 1
68. Ethers, J.N.-Urbanik, A. An automated Computation of Diffusion Equation Solutions. *Textile Research Journal*. October 1983. pag. 600. Tabla IV
69. Ethers, J.N.-Urbanik, A. An automated Computation of Diffusion Equation Solutions. *Textile Research Journal*. October 1983. pag. 600. Tabla IV
70. Ref. 8, Apendice A, pag. 37
71. Carman, P.C.- Haul, R.A.W. Proceedings of the Royal Society, vol. 222A, 1954, pag.109
72. Urbanik, A. Equation for Diffusion-controlled Dyeing from a Finite Bath simplified rate of dyeing. *JSDC*. December 1974. p.444
73. Carrión, F.J. Estudio de la Difusión de los colorantes catiónicos en la fibra de poliéster modificado con grupos sulfónicos. Tesis Doctoral. UPC. Terrassa 1976. pag. 51 y ss.
74. Kilby, Relation of Apparent Diffusion Coefficient to the time of half-dyeing. *JSDC*, 76. Aug. 1960, p.480

75. Rais-Militky . The approximate solution for Diffusion-controlled Dyeing from a finite bath. *JSDC*. October 1975, pag. 344

76. Sand. *Melliand Textilberichte*, 45 (1964), pag. 1260

77. Shibusawa, T. Approximations describing the rate of diffusion of dye into an infinite cylinder and a plane sheet from a constant surface concentration. *JSDC*, May 1979, pag. 175

78. Shibusawa, T. Polynomial approximations describing rate of dyeing from a finite bath. *JSDC*, vol. 96, June 1980, pag. 293

79. Hart. Computer approximations. John Wiley & Sons. London-New York. 1968. pag. 136 y 140

80. Barrett, N.A.-Cook, C.C. The calculation of Diffusion Parameters for Diffusion-controlled Dyeing from a Finite Bath. *JSDC*. September 1977, pag. 335

81. Shibusawa, T. en ref. 78, pag. 296