

8.4.3.- Modelo de Chrastil

Considerando todos los tiempos de la cinética de tintura, puede aplicarse regresión no lineal con Data Fit 6.1, al modelo de Chrastil:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [1 - \exp(-k t)]^n$$

TABLA 31

Resultados para todos los tiempos de la cinética de tintura. Fibra Tencel

TENCEL	K	n	R ²
0,5-30	0,001564	0,5770	0,9985
0,5-40	0,001691	0,5743	0,9993
0,5-50	0,001774	0,5582	0,9987
0,5-60	0,001824	0,5472	0,9989
0,5-70	0,001880	0,4983	0,9980
0,5-80	0,001980	0,5020	0,9980
1,0-30	0,002872	0,8442	0,9985
1,0-40	0,002832	0,7088	0,9981
1,0-50	0,002926	0,6683	0,9985
1,0-60	0,002606	0,5540	0,9983
1,0-70	0,002843	0,5191	0,9943
1,0-80	0,002925	0,5084	0,9929
1,5-30	0,002171	0,7110	0,9983
1,5-40	0,003321	0,6698	0,9998
1,5-50	0,003460	0,6592	0,9987
1,5-60	0,004238	0,6362	0,9972
1,5-70	0,004717	0,6554	0,9988
1,5-80	0,004970	0,6248	0,9964

TABLA 32

Resultados para todos los tiempos de la cinética de tintura. Fibra de Viscosa

VISCOSA	K	n	R²
0,5-30	0,002142	0,6937	0,9998
0,5-40	0,002035	0,5028	0,9983
0,5-50	0,002108	0,4719	0,9974
0,5-60	0,002473	0,4732	0,9971
0,5-70	0,002938	0,4777	0,9970
0,5-80	0,003884	0,4807	0,9982
1,0-30	0,006810	0,6448	0,9969
1,0-40	0,007329	0,6303	0,9944
1,0-50	0,007066	0,5566	0,9927
1,0-60	0,006958	0,5037	0,9886
1,0-70	0,010371	0,5477	0,9896
1,0-80	0,013532	0,5464	0,9927
1,5-30	0,009190	0,7415	0,9980
1,5-40	0,008795	0,6325	0,9974
1,5-50	0,008846	0,6592	0,9987
1,5-60	0,008988	0,5513	0,9942
1,5-70	0,011324	0,5709	0,9953
1,5-80	0,013446	0,5457	0,9964

TABLA 33

Resultados hasta Ct/Cinf=0,8 . Fibra de Tencel

TENCEL	K	n	R ²
0,5-30	0,001518	0,5689	0,9985
0,5-40	0,001697	0,5750	0,9988
0,5-50	0,001736	0,5528	0,9979
0,5-60	0,001945	0,5537	0,9981
0,5-70	0,001887	0,5000	0,9967
0,5-80	0,001800	0,4956	0,9956
1,0-30	0,002637	0,8020	0,9988
1,0-40	0,002778	0,7007	0,9963
1,0-50	0,003060	0,6827	0,9976
1,0-60	0,002863	0,5877	0,9968
1,0-70	0,003377	0,5597	0,9907
1,0-80	0,003746	0,5672	0,9927
1,5-30	0,002393	0,7499	0,9993
1,5-40	0,003426	0,6863	0,9996
1,5-50	0,003850	0,6988	0,9993
1,5-60	0,005001	0,6919	0,9975
1,5-70	0,005567	0,6984	0,9990
1,5-80	0,005896	0,6957	0,9971

TABLA 34

Resultados hasta $Ct/C_{inf}=0,8$. Fibra de Viscosa

VISCOSA	K	n	R²
0,5-30	0,002120	0,6872	0,9998
0,5-40	0,002126	0,5119	0,9986
0,5-50	0,002283	0,4874	0,9944
0,5-60	0,002715	0,4912	0,9934
0,5-70	0,003251	0,4978	0,9921
0,5-80	0,004080	0,4905	0,9965
1,0-30	0,007723	0,6842	0,9936
1,0-40	0,008933	0,7016	0,9936
1,0-50	0,008886	0,6258	0,9917
1,0-60	0,009141	0,5783	0,9884
1,0-70	0,012573	0,6098	0,9958
1,0-80	0,015845	0,5993	0,9957
1,5-30	0,009867	0,7733	0,9957
1,5-40	0,009596	0,6638	0,9947
1,5-50	0,009785	0,6988	0,9993
1,5-60	0,010702	0,6049	0,9861
1,5-70	0,012517	0,6039	0,9884
1,5-80	0,015280	0,5876	0,9966

TABLA 35

Resultados hasta Ct/Cinf=0,5 . Fibra de Tencel

TENCEL	K	n	R²
0,5-30	0,001756	0,6004	0,9945
0,5-40	0,001882	0,5977	0,9963
0,5-50	0,002198	0,6019	0,9941
0,5-60	0,002393	0,5982	0,9958
0,5-70	0,002429	0,5500	0,9941
0,5-80	0,002676	0,5393	0,9934
1,0-30	0,002490	0,7793	0,9981
1,0-40	0,003540	0,7799	0,9954
1,0-50	0,004164	0,7782	0,9980
1,0-60	0,004560	0,6927	0,9923
1,0-70	0,005629	0,6978	0,9941
1,0-80	0,005645	0,6726	0,9932
1,5-30	0,002691	0,79146	0,9993
1,5-40	0,003522	0,68788	0,9990
1,5-50	0,004304	0,73217	0,9995
1,5-60	0,006053	0,75812	0,9986
1,5-70	0,006106	0,73024	0,9998
1,5-80	0,007336	0,77420	0,9997

TABLA 36

Resultados hasta $Ct/C_{inf}=0,5$. Fibra de Viscosa

VISCOSA	K	n	R²
0,5-30	0,002134	0,6916	0,9995
0,5-40	0,002877	0,5725	0,9906
0,5-50	0,003146	0,5484	0,9876
0,5-60	0,004250	0,5840	0,9936
0,5-70	0,004909	0,5877	0,9941
0,5-80	0,005236	0,5432	0,9974
1,0-30	0,009632	0,7706	0,9927
1,0-40	0,011436	0,8000	0,9954
1,0-50	0,011888	0,7837	0,9948
1,0-60	0,012426	0,6800	0,9959
1,0-70	0,014395	0,6580	0,9966
1,0-80	0,017307	0,6313	0,9978
1,5-30	0,012118	0,8676	0,9962
1,5-40	0,011928	0,7454	0,9949
1,5-50	0,014304	0,7321	0,9995
1,5-60	0,015746	0,7409	0,9886
1,5-70	0,018374	0,7434	0,9895
1,5-80	0,018787	0,6567	0,9992

Como sucede con todos los modelos de tipo biparamétrico, la dependencia entre los valores de los dos parámetros que se están estimando es muy importante y, las modificaciones debidas a uno, influyen de forma muy importante en el valor final del otro. Por ello, y basado en la descripción del modelo propuesto por

Chrastil en las páginas anteriores, como el factor estructural n es independiente de la temperatura, se ha procedido a calcular el valor promedio obtenido por regresión no lineal y recalculamos los valores de la constante de velocidad aparente, también por estimación no lineal pero considerando el valor promedio como una constante, con lo que la dependencia de tipo biparamétrica desaparece.

TABLA 37

Coeficiente estructural promedio

% agotamiento	n promedio
máximo	
Tencel 0,5	0,5429
Tencel 1,0	0,6339
Tencel 1,5	0,6594
Viscosa 0,5	0,5167
Viscosa 1,0	0,5716
Viscosa 1,5	0,6169
80	
Tencel 0,5	0,5410
Tencel 1,0	0,6500
Tencel 1,5	0,7035
Viscosa 0,5	0,5277
Viscosa 1,0	0,6332
Viscosa 1,5	0,6554
50	
Tencel 0,5	0,5813
Tencel 1,0	0,7350
Tencel 1,5	0,7457
Viscosa 0,5	0,5880
Viscosa 1,0	0,7206
Viscosa 1,5	0,7477

8.4.3.1.-Resultados calculados a partir de los factores estructurales promedio

A partir de los factores estructurales, pueden recalcularse por regresión no lineal los nuevos valores de la constante de velocidad aparente para cada una de las cinéticas a las condiciones estudiadas. Los resultados obtenidos se pueden apreciar en las tablas siguientes.

TABLA 38

Resultados para todos los tiempos . Fibra de Tencel

TENCEL	K	n	R ²
0,5-30	0,001453	0,5429	0,9988
0,5-40	0,001580		0,9987
0,5-50	0,001715		0,9986
0,5-60	0,001874		0,9988
0,5-70	0,002046		0,9960
0,5-80	0,002200		0,9930
1,0-30	0,002162	0,6339	0,9891
1,0-40	0,002509		0,9964
1,0-50	0,002754		0,9981
1,0-60	0,003084		0,9954
1,0-70	0,003745		0,9875
1,0-80	0,004018		0,9850
1,5-30	0,002003	0,6594	0,9975
1,5-40	0,003261		0,9998
1,5-50	0,003462		0,9987
1,5-60	0,004447		0,9971
1,5-70	0,004958		0,9988
1,5-80	0,005148		0,9961

TABLA 39

Resultados para todos los tiempos . Fibra de Viscosa

VISCOSA	K	N	R ²
0,5-30	0,001522	0,5167	0,9962
0,5-40	0,002109		0,9981
0,5-50	0,002387		0,9957
0,5-60	0,002798		0,9955
0,5-70	0,003292		0,9959
0,5-80	0,004335		0,9972
1,0-30	0,005701	0,5716	0,9995
1,0-40	0,006309		0,9935
1,0-50	0,007394		0,9921
1,0-60	0,008587		0,9873
1,0-70	0,011080		0,9895
1,0-80	0,014448		0,9926
1,5-30	0,007103	0,6169	0,9954
1,5-40	0,008480		0,9973
1,5-50	0,009631		0,9947
1,5-60	0,010672		0,9931
1,5-70	0,012680		0,9948
1,5-80	0,015987		0,9951

TABLA 40

Resultados hasta $Ct/C_{inf}=0,8$. Fibra de Tencel

TENCEL	K	n	R²
0,5-30	0,001415	0,5410	0,9979
0,5-40	0,001551		0,9967
0,5-50	0,001736		0,9977
0,5-60	0,001878		0,9979
0,5-70	0,002114		0,9944
0,5-80	0,002350		0,9845
1,0-30	0,002014	0,6500	0,9883
1,0-40	0,002505		0,9947
1,0-50	0,003497		0,9976
1,0-60	0,004142		0,9917
1,0-70	0,004232		0,9832
1,0-80	0,004619		0,9860
1,5-30	0,002393	0,7035	0,9994
1,5-40	0,003597		0,9993
1,5-50	0,003921		0,9993
1,5-60	0,005006		0,9974
1,5-70	0,005628		0,9992
1,5-80	0,005994		0,9972

TABLA 41

Resultados hasta $Ct/C_{inf}=0,8$. Fibra de Viscosa

VISCOSA	K	n	R ²
0,5-30	0,001431	0,5277	0,9805
0,5-40	0,002231		0,9959
0,5-50	0,002604		0,9919
0,5-60	0,003063		0,9913
0,5-70	0,003595		0,9907
0,5-80	0,004629		0,9942
1,0-30	0,006774	0,6332	0,9910
1,0-40	0,007661		0,9901
1,0-50	0,009044		0,9917
1,0-60	0,010478		0,9857
1,0-70	0,013261		0,9950
1,0-80	0,017079		0,9947
1,5-30	0,007784	0,6554	0,9875
1,5-40	0,009420		0,9947
1,5-50	0,010866		0,9922
1,5-60	0,012034		0,9837
1,5-70	0,014045		0,9861
1,5-80	0,017729		0,9922

TABLA 42

Resultados hasta Ct/Cinf=0,5 . Fibra de Tencel

TENCEL	K	n	R²
0,5-30	0,001635	0,5813	0,9939
0,5-40	0,001772		0,9959
0,5-50	0,002031		0,9934
0,5-60	0,002247		0,9953
0,5-70	0,002736		0,9922
0,5-80	0,003335		0,9872
1,0-30	0,002243	0,7350	0,9966
1,0-40	0,003184		0,9938
1,0-50	0,003691		0,9968
1,0-60	0,005723		0,9982
1,0-70	0,006191		0,9927
1,0-80	0,006541		0,9891
1,5-30	0,002397	0,7457	0,9975
1,5-40	0,004119		0,9954
1,5-50	0,004451		0,9994
1,5-60	0,005876		0,9985
1,5-70	0,006338		0,9996
1,5-80	0,006848		0,9991

TABLA 43
Resultados hasta $Ct/C_{inf}=0,5$. Fibra de Viscosa

VISCOSA	K	n	R²
0,5-30	0,001518	0,5879	0,9860
0,5-40	0,003055		0,9901
0,5-50	0,003655		0,9846
0,5-60	0,004312		0,9937
0,5-70	0,004913		0,9944
0,5-80	0,006186		0,9939
1,0-30	0,008605	0,7206	0,9908
1,0-40	0,009576		0,9907
1,0-50	0,011673		0,9947
1,0-60	0,013761		0,9942
1,0-70	0,016803		0,9925
1,0-80	0,021515		0,9891
1,5-30	0,00948	0,7478	0,9874
1,5-40	0,01198		0,9950
1,5-50	0,01398		0,9938
1,5-60	0,01596		0,9885
1,5-70	0,01854		0,9891
1,5-80	0,02307		0,9912

Con los resultados obtenidos, pueden calcularse las energías de activación a partir de la representación gráfica de $\ln(k)$, frente a $1/T$ y aplicando regresión lineal por mínimos cuadrados. Los resultados obtenidos han sido:

TABLA 44

Cálculo de energías de activación a partir de constantes cinéticas con factores estructurales promedio

	E_a (kcal/mol)	A_0	R^2
Todos los tiempos			
Tencel 05	1,7766	0,0278	0,9982
Tencel 1	2,6682	0,1831	0,9864
Tencel 15	3,8158	1,3394	0,9079
Viscosa 05	4,0707	1,3928	0,9792
Viscosa 1	3,8929	3,4473	0,9545
Viscosa 15	3,2343	1,5317	0,9763
Ct/Cinf= 0,8			
Tencel 05	2,1376	0,0492	0,9940
Tencel 1	3,6172	0,8944	0,9283
Tencel 15	3,7747	1,4358	0,9454
Viscosa 05	4,5374	3,0228	0,9696
Viscosa 1	3,8564	3,9243	0,9683
Viscosa 15	3,2690	1,7987	0,9816
Ct/Cinf =0,5			
Tencel 05	2,9819	0,2221	0,9599
Tencel 1	4,7486	6,5338	0,9485
Tencel 15	4,1802	3,0056	0,9037
Viscosa 05	5,2706	12,368	0,9072
Viscosa 1	3,8719	5,1238	0,9777
Viscosa 15	3,5610	3,6349	0,9911

8.4.3.2.- Cálculo de los valores de los Coeficientes de Difusión a partir del modelo de Chrastil

A partir de la ec. [23], sustituyendo los valores obtenidos en los cálculos anteriores, puede obtenerse la siguiente tabla:

TABLA 45
Resultados para todos los tiempos

TENCEL	D/r^2	VISCOSA	D/r^2
0,5-30	$2,7715 \cdot 10^{-7}$	0,5-30	$6,2509 \cdot 10^{-7}$
0,5-40	$3,2247 \cdot 10^{-7}$	0,5-40	$4,0902 \cdot 10^{-7}$
0,5-50	$3,4497 \cdot 10^{-7}$	0,5-50	$4,1202 \cdot 10^{-7}$
0,5-60	$3,5787 \cdot 10^{-7}$	0,5-60	$5,6841 \cdot 10^{-7}$
0,5-70	$3,4616 \cdot 10^{-7}$	0,5-70	$8,0963 \cdot 10^{-7}$
0,5-80	$3,8642 \cdot 10^{-7}$	0,5-80	$1,4238 \cdot 10^{-6}$
1,0-30	$1,3676 \cdot 10^{-6}$	1,0-30	$5,8715 \cdot 10^{-6}$
1,0-40	$1,1163 \cdot 10^{-6}$	1,0-40	$6,6483 \cdot 10^{-6}$
1,0-50	$1,1235 \cdot 10^{-6}$	1,0-50	$5,4573 \cdot 10^{-6}$
1,0-60	$7,3927 \cdot 10^{-7}$	1,0-60	$4,7882 \cdot 10^{-6}$
1,0-70	$8,2397 \cdot 10^{-7}$	1,0-70	$1,1567 \cdot 10^{-5}$
1,0-80	$8,5417 \cdot 10^{-7}$	1,0-80	$1,9645 \cdot 10^{-5}$
1,5-30	$6,5837 \cdot 10^{-7}$	1,5-30	$1,2296 \cdot 10^{-5}$
1,5-40	$1,4508 \cdot 10^{-6}$	1,5-40	$9,6084 \cdot 10^{-6}$
1,5-50	$1,5495 \cdot 10^{-6}$	1,5-50	$1,0128 \cdot 10^{-5}$
1,5-60	$2,2440 \cdot 10^{-6}$	1,5-60	$8,7455 \cdot 10^{-6}$
1,5-70	$2,8635 \cdot 10^{-6}$	1,5-70	$1,4375 \cdot 10^{-5}$
1,5-80	$3,0309 \cdot 10^{-6}$	1,5-80	$1,9372 \cdot 10^{-5}$

TABLA 46

Resultados hasta $Ct/C_{inf}=0,8$.

TENCEL	D/r^2	VISCOSA	D/r^2
0,5-30	$2,5762 \cdot 10^{-7}$	0,5-30	$6,0644 \cdot 10^{-7}$
0,5-40	$3,2252 \cdot 10^{-7}$	0,5-40	$4,5468 \cdot 10^{-7}$
0,5-50	$3,2711 \cdot 10^{-7}$	0,5-50	$4,9919 \cdot 10^{-7}$
0,5-60	$4,1150 \cdot 10^{-7}$	0,5-60	$7,1105 \cdot 10^{-7}$
0,5-70	$3,4965 \cdot 10^{-7}$	0,5-70	$1,0331 \cdot 10^{-6}$
0,5-80	$3,1547 \cdot 10^{-7}$	0,5-80	$1,6034 \cdot 10^{-6}$
1,0-30	$1,0952 \cdot 10^{-6}$	1,0-30	$8,0128 \cdot 10^{-6}$
1,0-40	$1,0620 \cdot 10^{-6}$	1,0-40	$1,0994 \cdot 10^{-6}$
1,0-50	$1,2553 \cdot 10^{-6}$	1,0-50	$9,7024 \cdot 10^{-6}$
1,0-60	$9,5496 \cdot 10^{-7}$	1,0-60	$9,4879 \cdot 10^{-6}$
1,0-70	$1,2533 \cdot 10^{-6}$	1,0-70	$1,8930 \cdot 10^{-5}$
1,0-80	$1,5630 \cdot 10^{-6}$	1,0-80	$2,9543 \cdot 10^{-5}$
1,5-30	$5,1935 \cdot 10^{-7}$	1,5-30	$6,1108 \cdot 10^{-6}$
1,5-40	$1,3773 \cdot 10^{-6}$	1,5-40	$8,7027 \cdot 10^{-6}$
1,5-50	$1,5517 \cdot 10^{-6}$	1,5-50	$1,1234 \cdot 10^{-5}$
1,5-60	$2,5606 \cdot 10^{-6}$	1,5-60	$1,3795 \cdot 10^{-5}$
1,5-70	$3,1826 \cdot 10^{-6}$	1,5-70	$1,9475 \cdot 10^{-5}$
1,5-80	$3,4315 \cdot 10^{-6}$	1,5-80	$3,0960 \cdot 10^{-5}$

TABLA 47
Resultados hasta Ct/Cinf=0,5

TENCEL	D/r²	VISCOSA	D/r²
0,5-30	3,6351*10 ⁻⁷	0,5-30	6,1870*10 ⁻⁷
0,5-40	4,1567*10 ⁻⁷	0,5-40	9,3105*10 ⁻⁷
0,5-50	5,7097*10 ⁻⁷	0,5-50	1,0659*10 ⁻⁶
0,5-60	6,7267*10 ⁻⁷	0,5-60	2,0721*10 ⁻⁶
0,5-70	6,3723*10 ⁻⁷	0,5-70	2,7811*10 ⁻⁶
0,5-80	7,5829*10 ⁻⁷	0,5-80	2,9245*10 ⁻⁶
1,0-30	9,4925*10 ⁻⁷	1,0-30	1,4038*10 ⁻⁵
1,0-40	1,9198*10 ⁻⁶	1,0-40	2,0545*10 ⁻⁵
1,0-50	2,6497*10 ⁻⁶	1,0-50	2,1749*10 ⁻⁵
1,0-60	2,8292*10 ⁻⁶	1,0-60	2,0616*10 ⁻⁵
1,0-70	4,3427*10 ⁻⁶	1,0-70	2,6772*10 ⁻⁵
1,0-80	4,2088*10 ⁻⁶	1,0-80	3,7129*10 ⁻⁵
1,5-30	1,1257*10 ⁻⁶	1,5-30	2,5016*10 ⁻⁵
1,5-40	1,6761*10 ⁻⁶	1,5-40	2,0824*10 ⁻⁵
1,5-50	2,6636*10 ⁻⁶	1,5-50	2,9415*10 ⁻⁵
1,5-60	5,4556*10 ⁻⁶	1,5-60	3,6073*10 ⁻⁵
1,5-70	5,3466*10 ⁻⁶	1,5-70	4,9284*10 ⁻⁵
1,5-80	8,1809*10 ⁻⁶	1,5-80	4,5513*10 ⁻⁵

Cuando se utilizan los coeficientes promedio calculados anteriormente y se recalcula la constante de velocidad aparente, se obtienen los siguientes resultados:

TABLA 48

Resultados para todos los tiempos

TENCEL	D/r²	VISCOSA	D/r²
0,5-30	2,2507*10 ⁻⁷	0,5-30	2,3510*10 ⁻⁷
0,5-40	2,6591*10 ⁻⁷	0,5-40	4,5128*10 ⁻⁷
0,5-50	3,1339*10 ⁻⁷	0,5-50	5,7821*10 ⁻⁷
0,5-60	3,7420*10 ⁻⁷	0,5-60	7,9460*10 ⁻⁷
0,5-70	4,4603*10 ⁻⁷	0,5-70	1,0996*10 ⁻⁶
0,5-80	5,1577*10 ⁻⁷	0,5-80	1,9067*10 ⁻⁶
1,0-30	5,8164*10 ⁻⁷	1,0-30	3,6478*10 ⁻⁶
1,0-40	7,8356*10 ⁻⁷	1,0-40	4,4682*10 ⁻⁶
1,0-50	9,4434*10 ⁻⁷	1,0-50	6,1357*10 ⁻⁶
1,0-60	1,1839*10 ⁻⁶	1,0-60	8,2765*10 ⁻⁶
1,0-70	1,7457*10 ⁻⁶	1,0-70	1,3775*10 ⁻⁵
1,0-80	2,0094*10 ⁻⁶	1,0-80	2,3429*10 ⁻⁵
1,5-30	5,1935*10 ⁻⁷	1,5-30	6,1108*10 ⁻⁶
1,5-40	1,3773*10 ⁻⁶	1,5-40	8,7027*10 ⁻⁶
1,5-50	1,5517*10 ⁻⁶	1,5-50	1,1234*10 ⁻⁵
1,5-60	2,5606*10 ⁻⁶	1,5-60	1,3794*10 ⁻⁵
1,5-70	3,1826*10 ⁻⁶	1,5-70	1,9475*10 ⁻⁵
1,5-80	3,4315*10 ⁻⁶	1,5-80	3,0960*10 ⁻⁵

TABLA 49
Resultados hasta Ct/Cinf=0,8

TENCEL	D/r²	VISCOSA	D/r²
0,5-30	2,1276*10 ⁻⁷	0,5-30	2,1209*10 ⁻⁷
0,5-40	2,5571*10 ⁻⁷	0,5-40	5,1568*10 ⁻⁷
0,5-50	3,2025*10 ⁻⁷	0,5-50	7,0238*10 ⁻⁷
0,5-60	3,7493*10 ⁻⁷	0,5-60	9,7249*10 ⁻⁷
0,5-70	4,7469*10 ⁻⁷	0,5-70	1,3389*10 ⁻⁶
0,5-80	5,8595*10 ⁻⁷	0,5-80	2,2207*10 ⁻⁶
1,0-30	5,1780*10 ⁻⁷	1,0-30	5,7055*10 ⁻⁶
1,0-40	8,0087*10 ⁻⁷	1,0-40	7,2972*10 ⁻⁶
1,0-50	1,5610*10 ⁻⁶	1,0-50	1,0169*10 ⁻⁵
1,0-60	2,1896*10 ⁻⁶	1,0-60	1,3648*10 ⁻⁵
1,0-70	2,2862*10 ⁻⁶	1,0-70	2,1862*10 ⁻⁵
1,0-80	2,7387*10 ⁻⁶	1,0-80	3,6267*10 ⁻⁵
1,5-30	7,9125*10 ⁻⁷	1,5-30	7,7971*10 ⁻⁶
1,5-40	1,7878*10 ⁻⁶	1,5-40	1,1416*10 ⁻⁵
1,5-50	2,1244*10 ⁻⁶	1,5-50	1,5195*10 ⁻⁵
1,5-60	3,4625*10 ⁻⁶	1,5-60	1,8637*10 ⁻⁵
1,5-70	4,3757*10 ⁻⁶	1,5-70	2,5386*10 ⁻⁵
1,5-80	4,9646*10 ⁻⁶	1,5-80	4,0451*10 ⁻⁵

TABLA 50

Resultados hasta $Ct/C_{inf}=0,5$

TENCEL	D/r^2	VISCOSA	D/r^2
0,5-30	$3,0512 \cdot 10^{-7}$	0,5-30	$2,6598 \cdot 10^{-7}$
0,5-40	$3,5861 \cdot 10^{-7}$	0,5-40	$1,0775 \cdot 10^{-6}$
0,5-50	$4,7096 \cdot 10^{-7}$	0,5-50	$1,5437 \cdot 10^{-6}$
0,5-60	$5,7614 \cdot 10^{-7}$	0,5-60	$2,1467 \cdot 10^{-6}$
0,5-70	$8,5417 \cdot 10^{-7}$	0,5-70	$2,7860 \cdot 10^{-6}$
0,5-80	$1,2692 \cdot 10^{-6}$	0,5-80	$4,4114 \cdot 10^{-6}$
1,0-30	$7,2633 \cdot 10^{-7}$	1,0-30	$1,0477 \cdot 10^{-5}$
1,0-40	$1,4628 \cdot 10^{-6}$	1,0-40	$1,2976 \cdot 10^{-5}$
1,0-50	$1,9667 \cdot 10^{-6}$	1,0-50	$1,9279 \cdot 10^{-5}$
1,0-60	$4,7267 \cdot 10^{-6}$	1,0-60	$2,6796 \cdot 10^{-5}$
1,0-70	$5,5317 \cdot 10^{-6}$	1,0-70	$3,9951 \cdot 10^{-5}$
1,0-80	$6,1756 \cdot 10^{-6}$	1,0-80	$6,5495 \cdot 10^{-5}$
1,5-30	$8,4136 \cdot 10^{-7}$	1,5-30	$1,3208 \cdot 10^{-5}$
1,5-40	$2,4845 \cdot 10^{-6}$	1,5-40	$2,1102 \cdot 10^{-5}$
1,5-50	$2,9013 \cdot 10^{-6}$	1,5-50	$2,8694 \cdot 10^{-5}$
1,5-60	$5,0549 \cdot 10^{-6}$	1,5-60	$3,7405 \cdot 10^{-5}$
1,5-70	$5,8820 \cdot 10^{-6}$	1,5-70	$5,0465 \cdot 10^{-5}$
1,5-80	$6,8655 \cdot 10^{-6}$	1,5-80	$7,8177 \cdot 10^{-5}$

Asumiendo que los Coeficientes de Difusión siguen la teoría de Arrhenius¹, a partir de la representación gráfica de la ecuación linealizada mediante

logaritmos neperianos, puede obtenerse la Energía de Activación aparente de la Difusión.

Para que pueda realizarse este procedimiento, se requiere que los puntos de $\ln(D/r^2)$ respecto $1/T$, deben presentar una linealidad mínima. Examinando cada uno de los casos expuestos en las tablas anteriores, sólo se cumple para los valores correspondientes a factores estructurales calculados para $C_t/C_{inf} = 0,5$. Ello no supone incoherencia alguna respecto a las premisas del modelo de Chrastil, sino todo lo contrario. La aproximación que éste propone de suponer tiempo inicial 1 segundo y, de ahí obtener la expresión de D/r^2 implica que sólo los tiempos iniciales podrán adaptarse al modelo propuesto.

La dependencia entre los dos valores (k' y n) del modelo biparamétrico lleva a que sólo los valores calculados directamente, y no los de factor estructural promedio, sean aplicables a este último planteamiento.

Los resultados obtenidos han sido:

TABLA 51

Energías de activación aparentes de D/r^2

	E_{ad} (kcal/mol)	A_0	R^2
Tencel 0,5	3,1280	$0,0689 \cdot 10^{-3}$	0,9162
Tencel 1,0	6,1029	$86,233 \cdot 10^{-3}$	0,9577
Tencel 1,5	8,3762	$31,030 \cdot 10^{-3}$	0,9067
Viscosa 0,5	7,1082	$4,1274 \cdot 10^{-3}$	0,8541
Viscosa 1,0	3,3767	$1,8358 \cdot 10^{-3}$	0,9659
Viscosa 1,5	3,4836	$7,0950 \cdot 10^{-3}$	0,8246

8.4.3.3.- Discusión de resultados

Tal y como se ha descrito en el apartado de modelos semi-empíricos, el modelo de Chrastil es, al igual que el de Cegarra-Puente-Valdeperas, un modelo de tipo biparamétrico.

En este caso, las constantes que hay que estimar mediante regresión no lineal son “k” constante cinética y “n” como coeficiente de resistencia a la difusión.

Como en cualquier modelo biparamétrico, la sensibilidad del cálculo entre los dos parámetros a la hora de su estimación es muy elevada. Por ello, los cálculos se han dividido en dos grupos: las estimaciones directas de los dos parámetros por regresión no lineal y los cálculos del parámetro D/r^2 del coeficiente de difusión a partir de la estimación monoparamétrica, con los coeficientes de resistencia a la difusión promedios.

8.4.3.4.- Estimación simultánea de los dos parámetros

Los valores obtenidos mediante regresión no lineal presentan como en la mayoría de los modelos biparamétricos, un buen grado de ajuste, que viene representado en todos los casos por coeficientes de regresión (R^2) mayores que 0.98.

En el caso de todos los tiempos, salvo algún punto concreto, los valores del factor de resistencia a la difusión presentan ordenes de magnitud coherentes entre si por grupos de concentración de electrolito.

8.4.3.5.- Estimación de las constantes cinéticas aparentes a partir de los factores de resistencia a la difusión promedio

Cuando en el modelo de Chrastil se le fija como factor estructural el valor promedio obtenido para cada una de las concentraciones de electrolito estudiadas, el valor de las constantes cinéticas presenta una evolución clara muy similar a la que se había comentado en otros modelos de tipo semiempírico.

Para cualquiera de los sistemas experimentales estudiados, tanto en temperatura como en concentración de electrolito, el valor de las constantes cinéticas obtenidas para Tencel son siempre menores que las obtenidas en Viscosa. Asimismo, los rangos de los valores de la constante cinética son menores en Tencel.

En todos los tiempos, para 0.5 g/L los valores obtenidos sobre Tencel en función de la temperatura, van desde 0.001453 hasta 0.00220, mientras que en Viscosa, los valores van desde 0.001522, que está en el mismo orden de magnitud que Tencel pero el extremo superior, hasta 0.004335, mucho mayor que en Tencel.

Cuando se aumenta la concentración de electrolito, las diferencias en las constantes cinéticas ya abarcan todos los rangos, incluido el inferior.

Para 1 g/L de NaCl, en Tencel se obtienen desde 0.002162 hasta 0.004018 y para 1.5 g/L de NaCl, desde 0.002003 hasta 0.005148.

Ello demuestra que los efectos de concentración de electrolito en Tencel son en realidad poco importantes ya que a las concentraciones de electrolito altas, se obtienen valores de "k" de órdenes de magnitud similares.

En cambio, en Viscosa los cambios son mayores. En 1 g/L el rango obtenido está entre 0.005701 – 0.014448 y para 1.5 g/L, se han obtenido de 0.007103 – 0.015987. El comportamiento es similar pero los valores son mayores.

Cuando se examinan los valores obtenidos para un agotamiento del 80%, puede observarse que prácticamente no hay cambios en los valores de la constante cinética en ambos casos, respecto a los obtenidos para todos los tiempos.

En cambio, si se examinan los valores de “k” para las primeras etapas hasta alcanzar la mitad del agotamiento total, puede apreciarse que las diferencias entre ambas fibras son aún mayores.

En el caso de Tencel, se produce un aumento en el valor de las constantes obtenidas fundamentalmente a partir de 60°C para 0.5 g/L de electrolito, y en el caso de 1 g/L y 1.5 g/L de electrolito, el aumento se hace patente ya a partir de 40°C.

Ello significaría que en las primeras etapas de la tintura, Tencel es muy sensible a la temperatura cuando es la única fuerza motriz que ayuda al colorante a entrar en la estructura interna de la fibra.

Cuando la concentración de electrolito es suficiente, el efecto de la temperatura es más ostensible ya que ambos factores están actuando conjuntamente.

Si se piensa que a cualquiera de las concentraciones de electrolito ensayadas, el efecto de movilidad de las cadenas por aumento de temperatura es el mismo, entonces de estos resultados comparativos debería pensarse que los efectos electrostáticos superficiales debidos al electrolito y al aumento de afinidad del colorante, son los que actuarán fundamentalmente en estas primeras etapas de forma similar a lo que ocurre en Viscosa pero con efectos menores.

Si los efectos electrostáticos de Tencel y Viscosa se consideran de la misma intensidad, sólo las diferencias en la movilidad térmica así como las características microestructurales, justificarían las diferencias observadas en el comportamiento de ambas fibras.

8.4.3.6.-Comparación de los factores estructurales con el valor promedio del coeficiente de resistencia a la difusión

En todos los casos estudiados, el factor de resistencia a la difusión aumenta con la concentración del electrolito, lo que implicaría según Chrastil una disminución de la resistencia a la difusión.

Si se compara entre las dos fibras estudiadas, puede apreciarse que en los valores para todos los tiempos, el aumento es prácticamente el mismo en ambas fibras.

En el 80% de agotamiento, la variación del factor heterogéneo, presenta valores similares aunque los valores de Tencel son algo mayores tanto a 1 g/L como a 1.5 g/L lo que indicaría que el efecto del electrolito presupone cambios más importantes en Tencel que en Viscosa.

En las primeras etapas, los valores de "n" son muy similares para cualquiera de las concentraciones de electrolito utilizadas en el estudio, pero el aumento producido en este factor respecto a 0.8, sería mayor en Viscosa que en Tencel, lo que indicaría que es en las primeras etapas donde Viscosa presenta menor dificultad para que el colorante pueda difundir en el interior de la fibra.

Si a todo ello se añaden los valores de las constantes cinéticas, puede afirmarse que si a la facilidad de entrada desde el punto de vista estructural, se la añade que la velocidad de absorción resulta más rápida, implicaría que Viscosa

absorbería de forma más fácil y más rápida ya en las primeras etapas, mientras que la absorción en Tencel requiere de agotamientos mayores, donde aún se pone de manifiesto que existe una facilidad estructural a niveles de agotamiento mayores.

Todo ello, debería poderse corroborar con el cálculo de las energías de activación.

Lo primero que puede observarse en cuanto a las energías de activación aparentes es la tendencia que se ha detectado en los demás modelos semiempíricos que en Tencel con el aumento de la concentración de electrolito aumenta, mientras que en el caso de Viscosa, disminuyen.

En el caso de todos los tiempos, cuando la concentración de electrolito es de 0,5 g/L de NaCl, la energía necesaria para vencer la barrera externa es de 1,7766 kcal/mol en Tencel mientras que en Viscosa es mayor, 4,0707 kcal/mol.

El aumento de la concentración de electrolito provoca en Tencel necesidades energéticas mayores, alcanzando valores de 2,668 kcal/mol y 3,815 kcal/mol para 1 g/L y 1,5 g/L, respectivamente, mientras que Viscosa disminuye ligeramente hasta 3,8929 y 3,2343 kcal/mol.

Otra forma de interpretar estos resultados, es desde el punto de vista de la sensibilidad que la difusión tiene a los cambios de temperatura. Así, en Tencel, para las concentraciones bajas de electrolito, es menos sensible a los cambios de temperatura, lo cual podría significar que su estructura está más “congelada” y hasta que no se superan los efectos eléctricos superficiales, que facilitan la entrada del colorante, éste ve limitada su difusión incluso al aumentar la temperatura.

Al aumentar la concentración de electrolito a 1 y 1,5 g/L la incidencia de la temperatura en la apertura de la fibra Tencel es superior, ya que las E_a crecen sensiblemente, lo cual corrobora la hipótesis de que cuando se han superado los efectos eléctricos superficiales, la difusión se facilita por la mayor acción “plastificante” del colorante que ya ha difundido, que la de la propia agua.

En la fibra de Viscosa, la acción hinchante del agua, se manifiesta desde el primer momento, a concentraciones de electrolito de 0,5 g/L con una mayor sensibilidad de la difusión a los incrementos de temperatura y, cuando los efectos eléctricos han sido ya neutralizados a 1 y 1,5 g/L, la E_a , permanece prácticamente constante e inferior a la de 0,5 g/L de NaCl, lo que indica que la resistencia de la fibra a la difusión ya no varía, siendo este efecto el único que actúa sobre la difusión del colorante.

Esto lleva a corroborar la existencia de efectos diferentes ante el electrolito en ambos casos.

Mientras Viscosa requiere aproximadamente los mismos niveles de energía en las tres etapas del proceso, Tencel presenta variaciones, ya que es en las primeras etapas donde requiere una mayor energía. (2.9819 – 4.7486 kcal/mol)

La tendencia indicaría que lo que resulta difícil en el caso de Tencel sería vencer la resistencia en las primeras etapas y que, una vez absorbida cierta cantidad de colorante, éste permitiera más fácilmente el acceso de resto del mismo.

Los valores de D/r^2 obtenidos, marcan una tendencia que puede separarse para cada uno de los intervalos de tiempo considerado, y que deben agruparse en dos bloques: Valores obtenidos a partir de los coeficientes de resistencia a la difusión y constante cinética de la regresión no lineal y valores obtenidos a partir de los coeficientes de resistencia promedio y de las constantes cinéticas calculadas a partir de los mismos.

Todos los tiempos

En las concentraciones bajas de electrolito, 0.5 g/L, los valores de D/r^2 para Tencel, se encuentran en órdenes de magnitud desde $2.78 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ que correspondería a 30°C hasta $3.86 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ a 80°C. La variación es muy pequeña, por lo que prácticamente puede confirmarse que a pesar del aumento de temperatura de 50°C, el parámetro D/r^2 es poco sensible a dicho incremento.

Podría atribuirse al hecho de que, con una concentración de electrolito tan baja, la fuerza motriz que direcciona al colorante desde el baño a la fibra es realmente pequeña. Entonces, el parámetro D/r^2 al que se pueden atribuir funciones de coeficiente de transferencia de masa debe tener valores pequeños.

Al no penetrar una cantidad importante de colorante en la fibra, los efectos de temperatura que podrían modificar la capacidad microestructural de la fibra, resultan poco significativos, aunque de hecho, existen en pequeña proporción.

Pero, al comparar con los resultados de D/r^2 que se obtienen a las mismas condiciones experimentales pero con la fibra de Viscosa, pueden apreciarse diferencias.

En el caso de Viscosa, los rangos de valores obtenidos van desde $6.25 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ que corresponde a 30°C, hasta el valor de $1.42 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ a 80°C.

Cuando se aumenta hasta 1 g/L la concentración de electrolito en el sistema, los valores de D/r^2 en Tencel, siguen presentando un rango de valores prácticamente iguales con el aumento de temperatura que oscila entre 7.4×10^{-7} y $1.36 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, mientras que en el caso de Viscosa, la evolución es apreciable con el aumento de temperatura pasando de $5.87 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ a 30°C, hasta $1.96 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ a 80°C.

Parece que el ligero aumento de la concentración de electrolito no es suficiente para que el colorante pueda penetrar en la estructura de Tencel y sí sigue siendo suficiente para Viscosa.

La evolución de D/r^2 en Tencel cambia cuando se aumenta la concentración de electrolito hasta 1.5 g/L de NaCl.

Para estas concentraciones, la evolución del parámetro es sensiblemente mayor, empezando en valores de $6.58 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ a 30°C, hasta $3.03 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ a 80°C, por lo que el efecto conjunto permite aumentar D/r^2 de forma más importante.

En cambio, cuando se evalúan los resultados en Viscosa, los valores obtenidos presentan un comportamiento más similar a los de las concentraciones bajas y media de Tencel, permanecen prácticamente constantes con valores alrededor de $1.0 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ a las temperaturas de 30,40,50 y 60°C, mientras que se observa un ligero aumento a 70 y 80°C, llegando en este caso hasta el valor máximo de $1.93 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$.

El comportamiento observado cuando se evalúan los valores para el 80% de agotamiento, es prácticamente el mismo que para todos los tiempos, mientras que en Tencel, los valores de D/r^2 a las concentraciones de 0.5 y 1 g/L de NaCl, se mantienen prácticamente constantes, es en las concentraciones de 1.5g/L de NaCl, donde se aprecia una evolución más sensible del parámetro estudiado con el aumento de temperatura.

En Viscosa, en las concentraciones baja y media ensayadas, presenta una evolución de D/r^2 con la temperatura, aumentando el primero, cuando esta aumenta.

En cambio, cuando la concentración de NaCl es de 1.5 g/L los valores correspondientes a 30,40,50 y 60°C, son muy similares a 70°C y, sobre todo a 80°C, los valores aumentan aunque los órdenes de magnitud obtenidos son similares a los obtenidos a la misma temperatura pero con nivel de concentración de electrolito menor.

Para evaluar si el comportamiento observado en las últimas etapas sigue cumpliéndose en las primeras, hay que estudiar cual es la tendencia que presentan los valores de D/r^2 en la región del 50% de agotamiento.

La evolución que puede observarse en dichos valores indica una situación algo distinta a los otros intervalos de agotamiento estudiados.

Tencel presenta, ya en las concentraciones bajas de electrolito, una tendencia ligeramente creciente aumentando desde $3.6 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ a 30°C, hasta $7.58 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$.

La misma tendencia la presentan los valores para la concentración de 1.0 g/L de NaCl, pasando desde $9.49 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ hasta $4.208 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$.

Cuando se analizan los valores de 1.5 g/L de NaCl, se aprecia un aumento similar al observado en las dos concentraciones discutidas anteriormente, pero los valores finales obtenidos, llegan a alcanzar valores de $8.5 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ para 80°C.

En la fibra de Viscosa, el comportamiento sigue siendo el mismo que se había observado para agotamientos mayores de 0.8 y todos los tiempos.

8.4.3.7.- Energía de activación de difusión a $C_t/C_\infty=0.5$:

Como la aproximación realizada en la ecuación de Chrastil para el cálculo de los Coeficientes de Difusión ha sido asumiendo tiempos cortos, se calculará la

energía de activación aparente de Difusión a partir de los resultados de los valores de D/r^2 , obtenidos para este intervalo de agotamiento.

La evolución que presentan las energías de activación aparente de difusión son similares a las descritas para las energías de activación cinéticas.

En la fibra Tencel, con el aumento de electrolito, aumenta la energía de activación, es decir, la energía necesaria para que las moléculas de colorante difundan al interior de la fibra, en otras palabras, la sensibilidad de la difusión del colorante con el aumento de temperatura.

Por el contrario, para la fibra Viscosa, la energía de activación disminuye con el aumento de electrolito. El aumento de electrolito, facilitará la entrada del colorante en la fibra, siendo el sistema menos sensible a los cambios o incrementos de temperatura.

Referencias Bibliográficas

1 Cegarra,J.-Puente,P.-Valdeperas,J. *Fundamentos Científicos y aplicados de la tintura de materias textiles*. Cátedra de tintorería. UPB. 1981, pags. 110-111