8.4.4.- Modelo de Urbanik.

8.4.4.1.- Introducción

Hay diversas ecuaciones de tipo empírico que intentan aproximarse a las velocidades de agotamiento que se suelen dar en la realidad y que explican la tintura de poliéster con colorante dispersos.¹⁻²

Algunas de estas ecuaciones son un intento de simular la ecuación clásica de Crank³, o la de Wilson⁴ para la tintura controlada por difusión en un cilindro infinito, pero las relaciones son más cualitativas que cuantitativas y la significación de las constantes empleadas en las mismas, no está muy claro.

8.4.4.2.- Desarrollo matemático

Continuando con los estudios realizados por Cegarra-Puente, con la ampliación de su ecuación con el exponente de agotamiento propuesto por Valldeperas, Urbanik⁵ en 1978 propuso una generalización de la ecuación cinética, del tipo:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [1 - \exp(-kt^a)]^b \quad [80]$$

Que, para tiempos cortos, queda simplificada como:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = (kt^a)^b \quad [81]$$

Si esta ecuación simplificada describe la evolución del parámetro C_t/C_{inf} , para tiempos cortos, entonces podrá igualarse a la ecuación propuesta por Crank, también para tiempos cortos, de manera que:

$$\frac{4(1 + \mathbf{a})\left(\frac{Dt}{a^2}\right)^{1/2}}{\mathbf{ap}^{1/2}} = (kt^a)^b \quad [82]$$

De donde, agrupando los términos de t , queda la igualdad:

$$\frac{4(1 + \mathbf{a})\left(\frac{D}{a^2}\right)^{1/2}}{\mathbf{ap}^{1/2}} = (k)^b \quad [83]$$

A partir de dicha igualdad, podrán calcularse los valores de D/r^2 .

Resulta interesante observar que la ecuación propuesta por Urbanik, presenta una similitud respecto a la ecuación de Chrastil anteriormente descrita, pero aparece el exponente “a” que las diferencia, no sólo matemáticamente sino conceptualmente.

Los problemas observados en los modelos de tipo biparamétrico cuando se quieren obtener los valores de los parámetros cinéticos y estructurales, se harán más importantes en un modelo de tipo triparamétrico como el que propone Urbanik.

En las Tablas siguientes, se especifica en cursiva aquellos valores de $a \cdot b$ que se aproximan al valor 0,5 . Esta condición es necesaria para poder obtener la ecuación [83].

8.4.4.3.- Resultados obtenidos**TABLA 52**

Viscosa. Todos los tiempos de tintura considerados

Viscosa 0,5							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,15770	0,69373	1,85024	0,9998	0,80313	0,11870	5,594E-07
40	1,03007	0,50287	1,97590	0,9982	0,51799	0,12369	7,231E-06
50	0,96013	0,47195	2,19623	0,9973	0,45313	0,14409	1,652E-05
60	0,94768	0,47324	2,60991	0,9970	0,44848	0,15767	2,347E-05
70	0,95737	0,47770	3,06880	0,9969	0,45733	0,18044	3,538E-05
80	0,96599	0,48068	3,88443	0,9982	0,46433	0,22559	7,225E-05

Viscosa 1,0							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,12865	0,64487	6,03372	0,9968	0,72783	0,05690	9,746E-07
40	1,12409	0,63036	6,52001	0,9942	0,70858	0,05171	1,019E-06
50	1,09279	0,55567	6,46650	0,9920	0,60723	0,04962	1,965E-06
60	1,07278	0,50371	6,48566	0,9882	0,54037	0,05310	3,836E-06
70	1,18881	0,54771	8,96103	0,9893	0,65113	0,06658	5,659E-06
80	1,19154	0,54645	13,5691	0,9927	0,65111	0,11786	3,102E-05

Viscosa 1,5							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,22655	0,74154	7,49250	0,9980	0,90953	0,03313	1,621E-07
40	1,04857	0,63256	8,38820	0,9973	0,66328	0,02673	3,492E-07
50	1,04340	0,58631	8,48550	0,9986	0,61176	0,03270	8,343E-07
60	1,05511	0,55131	8,51875	0,9939	0,58170	0,03125	1,065E-06
70	1,15937	0,57092	9,76752	0,9951	0,66192	0,03570	1,360E-06
80	1,10913	0,54574	12,1231	0,9962	0,60529	0,04063	2,842E-06

TABLA 53

Tencel. Todos los tiempos de tintura considerados

Tencel 0,5							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,1864	0,57707	1,3180	0,9985	0,68463	0,23942	8,199E-06
40	1,2337	0,57434	1,3761	0,9993	0,70856	0,24239	9,199E-06
50	1,2635	0,55827	1,4033	0,9987	0,70537	0,24254	1,163E-05
60	1,3049	0,54730	1,4501	0,9993	0,71417	0,24405	1,414E-05
70	1,3091	0,49338	1,3820	0,9984	0,64588	0,32090	5,319E-05
80	1,3158	0,45291	1,3164	0,9979	0,59593	0,36935	1,234E-04

Tencel 1,0							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,1940	0,84442	2,4052	0,9985	1,00823	0,08441	6,213E-08
40	1,1263	0,7088	2,5141	0,9980	0,79832	0,08637	3,568E-07
50	1,0735	0,66835	2,7273	0,9985	0,71747	0,08242	5,837E-07
60	1,0622	0,55406	2,4548	0,9983	0,58852	0,10571	3,437E-06
70	1,1901	0,51915	2,3887	0,9941	0,61784	0,13386	8,572E-06
80	1,0193	0,50847	2,8540	0,9926	0,51828	0,16704	1,928E-05

Tencel 1,5							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,1878	0,71102	1,8281	0,9983	0,84454	0,00965	2,383E-09
40	1,1623	0,66986	2,8574	0,9998	0,77857	0,00928	6,736E-09
50	1,1364	0,65921	3,0172	0,9986	0,74912	0,00835	6,627E-09
60	1,2867	0,63627	3,2941	0,9972	0,81868	0,01464	3,008E-08
70	1,0765	0,65539	4,5673	0,9988	0,70552	0,02218	8,641E-08
80	1,2514	0,62480	3,8121	0,9963	0,78187	0,03987	3,204E-07

TABLA 54

Tencil. Valores hasta el 80% de agotamiento

Tencil 0,5							
T (°C)	A	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,1691	0,5689	1,2990	0,9984	0,66513	0,2394	8,984E-06
40	1,2359	0,5750	1,3732	0,9988	0,71064	0,2423	9,097E-06
50	1,2500	0,5528	1,3891	0,9978	0,69107	0,2425	1,235E-05
60	1,3496	0,5537	1,3974	0,9980	0,74736	0,2440	1,247E-05
70	1,3685	0,5000	1,3681	0,9965	0,68430	0,3209	4,825E-05
80	1,3419	0,4596	1,3418	0,9954	0,61679	0,3693	1,149E-04

Tencil 1,0							
T (°C)	A	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,5404	0,8020	1,7116	0,9988	1,2355	0,08441	5,999E-08
40	1,4397	0,7007	1,9296	0,9961	1,0088	0,08637	2,712E-07
50	1,2010	0,6827	2,5486	0,9975	0,8200	0,08242	4,488E-07
60	1,0962	0,5776	2,6110	0,9966	0,6332	0,10571	2,781E-06
70	1,1043	0,5597	3,0586	0,9903	0,6181	0,13386	6,928E-06
80	1,0490	0,5672	3,5710	0,9923	0,5951	0,16704	1,248E-05

Tencil 1,5							
T (°C)	A	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,3493	0,7499	1,7737	0,9993	1,0119	0,00965	1,393E-09
40	1,3398	0,6880	2,5575	0,9996	0,9217	0,00928	4,677E-09
50	1,2504	0,6988	3,1069	0,9993	0,8738	0,00835	4,357E-09
60	1,2439	0,6919	4,0247	0,9973	0,8608	0,01464	2,099E-08
70	1,1454	0,6984	4,8606	0,9991	0,8000	0,02218	5,925E-08
80	1,3900	0,6957	4,2417	0,9971	0,9670	0,03987	1,686E-07

TABLA 55

Viscosa. Valores hasta el 80% de agotamiento

Viscosa 0,5							
T (°C)	A	B	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,0721	0,6872	1,9607	0,9998	0,7367	0,11870	6,577E-07
40	1,0530	0,5119	2,1196	0,9961	0,5391	0,12369	6,935E-06
50	0,9992	0,4874	2,2856	0,9941	0,4870	0,14409	1,421E-05
60	0,9930	0,4912	2,7342	0,9931	0,4878	0,15767	1,982E-05
70	1,0070	0,4978	3,2860	0,9917	0,5012	0,18044	3,001E-05
80	0,9901	0,4905	4,1210	0,9963	0,4857	0,22559	6,860E-05

Viscosa 1,0							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,2017	0,6894	6,4264	0,9942	0,82853	0,05690	6,743E-07
40	1,2399	0,7016	7,2046	0,9931	0,86996	0,05171	5,724E-07
50	1,1911	0,6258	7,4605	0,9912	0,74544	0,04962	1,158E-06
60	1,1821	0,5783	7,7320	0,9877	0,68369	0,05310	2,216E-06
70	1,3097	0,6098	9,6000	0,9950	0,79870	0,06658	3,427E-06
80	1,2818	0,5992	12,3615	0,9954	0,76817	0,11786	1,761E-05

Viscosa 1,5							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,3383	0,7733	7,3732	0,9954	1,03498	0,03313	1,158E-07
40	1,2858	0,6638	7,4629	0,9944	0,85361	0,02673	4,715E-06
50	1,2418	0,6421	8,4911	0,9993	0,79738	0,03270	4,904E-07
60	1,1934	0,6049	8,9669	0,9852	0,72203	0,03125	6,796E-07
70	1,2174	0,6039	10,2814	0,9876	0,73530	0,03570	1,065E-06
80	1,1833	0,5876	12,9148	0,9963	0,69540	0,04063	2,115E-06

TABLA 56

Tencel. Valores hasta el 50% de agotamiento

Tencel 0,5							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,2568	0,6004	1,3969	0,9942	0,75463	0,23942	6,449E-06
40	1,3014	0,5977	1,4460	0,9961	0,77791	0,24239	7,170E-06
50	1,4067	0,6019	1,5631	0,9937	0,84680	0,24254	7,462E-06
60	1,5471	0,5982	1,5741	0,9958	0,92555	0,24405	8,015E-06
70	1,5587	0,5506	1,5854	0,9937	0,85828	0,32090	2,911E-05
80	1,6359	0,5273	1,6352	0,9929	0,86269	0,36935	5,781E-05

Tencel 1,0							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,4972	0,7793	1,6635	0,9980	1,16684	0,08441	7,666E-08
40	1,1954	0,7799	2,9618	0,9951	0,93233	0,08637	1,966E-07
50	1,2456	0,7782	3,3047	0,9983	0,96944	0,08242	2,149E-07
60	1,3235	0,7581	4,5738	0,9918	1,00343	0,10571	7,603E-07
70	1,4541	0,6978	3,8714	0,9937	1,01477	0,13386	1,945E-06
80	1,3250	0,6726	4,1996	0,9927	0,89132	0,16704	4,735E-06

Tencel 1,5							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,4121	0,7914	1,9059	0,9992	1,11762	0,00965	9,235E-10
40	1,8585	0,6878	1,8953	0,9989	1,27848	0,00928	3,101E-09
50	1,2482	0,7321	3,4484	0,9995	0,91392	0,00835	3,455E-09
60	1,3235	0,7581	4,5738	0,9985	1,00345	0,01464	1,228E-08
70	1,1996	0,7302	5,0900	0,9998	0,87600	0,02218	4,518E-08
80	1,5506	0,7742	4,7310	0,9997	1,20049	0,03987	8,476E-08

TABLA 57

Viscosa. Valores hasta el 50% de agotamiento

Viscosa 0,5							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,5742	0,6916	1,3559	0,9995	1,08876	0,11870	3,737E-07
40	1,2250	0,5725	2,0638	0,9899	0,70137	0,12369	3,192E-06
50	1,1728	0,5484	2,6828	0,9867	0,64327	0,14409	8,062E-06
60	1,2424	0,5840	3,4210	0,9932	0,72564	0,15767	8,618E-06
70	1,2365	0,5877	3,9669	0,994	0,72736	0,18044	1,339E-05
80	1,2159	0,5432	4,6686	0,9974	0,66062	0,22559	4,403E-05

Viscosa 1,0							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,3418	0,7706	7,1779	0,9922	1,03407	0,05690	3,523E-07
40	1,4029	0,8008	8,1516	0,9950	1,12349	0,05171	2,622E-07
50	1,4142	0,7283	8,4061	0,9943	1,03011	0,04962	5,048E-07
60	1,3014	0,6793	9,5485	0,9956	0,88415	0,05310	1,105E-06
70	1,4013	0,6580	10,2723	0,9962	0,92217	0,06658	2,393E-06
80	1,3396	0,6313	12,9190	0,9976	0,84573	0,11786	1,405E-05

Viscosa 1,5							
T (°C)	a	b	K*10³	R²	a*b	Alfa	D/r²
30	1,4085	0,8676	8,6031	0,9960	1,22207	0,03313	6,000E-08
40	1,2210	0,7454	9,7684	0,9945	0,91026	0,02673	1,488E-07
50	1,3235	0,7307	10,1808	0,9995	0,96714	0,03270	2,745E-07
60	1,4476	0,7409	10,8771	0,9875	1,07268	0,03125	2,510E-07
70	1,4750	0,7434	12,4565	0,9879	1,09670	0,03570	3,952E-07
80	1,3120	0,6567	14,3120	0,9991	0,86167	0,04063	1,327E-06

8.4.4.4.- Discusión de resultados

Todos los tiempos:

Cuando la concentración de electrolito es baja, 0.5 g/L de NaCl, el parámetro “a” se encuentra alrededor de 1.2, mientras que el valor del parámetro “b” es aproximadamente 0.5.

Puede apreciarse que el producto se encuentra en valores que van desde 0.5959, hasta 0.71417 por lo que se alejan de la condición propuesta por el autor de que cumplan 0.5, para poder calcular a partir de estos valores los D/r^2 por similitud con la ecuación de Crank.

A medida que la concentración de electrolito va aumentando, hasta 1 y 1.5 g/L de NaCl, respectivamente, los valores de “a” y “b”, que de hecho son los responsables de que el tipo de colorante y fibra permita adaptar los resultados experimentales a la ecuación presente, van aumentando.

Un aumento de concentración en la fibra Tencel, da lugar a una disminución del valor de “a”, mientras que el valor de “b”, va aumentando, y el valor del producto de ambos, va aumentando ligeramente lo que ya cabía esperar a partir de los valores cercanos a 1 que van disminuyendo para “a”, pero con “b” aumentando.

Los valores de la constante cinética, presentan pocas variaciones en las concentraciones menores y algo más acusadas en las concentraciones algo mayores.

El comportamiento observado en la fibra de Viscosa es realmente muy similar, tanto en valores de “a” y “b” pero el producto de ambos, presenta en todas las temperaturas valores inferiores que los obtenidos en Tencel.

En cambio, las variaciones observadas en los valores de las constantes cinéticas son algo distintas ya que, a las temperaturas de 70 y 80°C para cualquiera de las concentraciones de electrolito ensayadas, los valores crecen de forma importante, aspecto que no se ha detectado en la fibra de Tencel.

$Ct / C\% = 0.8$

Los valores de “a” y “b”, en el caso de Tencel, son muy similares para cualquiera de las condiciones de temperatura y concentración de electrolito ensayadas.

Lo mismo sucede cuando se comparan los valores correspondientes a Viscosa para las mismas condiciones de trabajo.

Sigue manteniéndose la “insensibilidad” del valor de la constante cinética que se había detectado para todos los tiempos en Tencel y la variación importante detectada en Viscosa para las condiciones de 70 y 80°C.

También se manifiesta la evolución descrita anteriormente para los valores del producto “a*b” aunque ya no existe una diferenciación tan clara para cada una de las fibras ensayadas. No se aprecia un comportamiento determinado que permita establecer una diferenciación clara de ambos sustratos.

$Ct / C\% = 0.5$

Atendiendo a los resultados obtenidos en los primeros tiempos de tintura con el Modelo de Urbanik, los valores de los coeficientes “a” y “b”, o bien su producto, no permiten diferenciar el comportamiento de las dos fibras estudiadas a las condiciones de trabajo ensayadas.

En cambio, los valores de las constantes cinéticas del modelo con los coeficientes “a” y “b” casi idénticos, si que presentan diferencias importantes.

En Tencel, a la concentración de 0.5 g/l de NaCl, los valores de “k”, se encuentran todos alrededor de 1.4×10^{-3} y 1.6×10^{-3} , mientras que para la fibra de Viscosa en las mismas condiciones, presentan valores que partiendo de 1.36×10^{-3} a 30°C, llegan hasta 4.7×10^{-3} a la temperatura de 80°C.

Cuando el medio presenta una concentración reducida de electrolito, la reacción de las dos fibras ante los cambios de temperatura es distinta. Tencel casi no modifica su comportamiento mientras que en el caso de Viscosa, multiplica por 4 el valor de la constante cinética en el intervalo de temperatura estudiado, lo que indicaría que es más sensible al efecto de la temperatura que Tencel, confirmándose, una vez más, lo comentado anteriormente.

Según este resultado, al aumentar la concentración de electrolito en el medio, deberían poderse observar cambios en el comportamiento anterior.

De hecho, a la concentración de 1 g/L de NaCl, la evolución de los valores de la constante cinética en Tencel, presenta cambios, pasando de 1.66×10^{-3} hasta 4.2×10^{-3} (que es casi la misma evolución observada en Viscosa para la concentración de 0.5 g/L de electrolito)

Para la fibra de Viscosa a las mismas condiciones de trabajo, los valores de “k”, van desde 7.2×10^{-3} hasta 1.3×10^{-2} por lo que la sensibilidad a la temperatura de Viscosa, tal y como se ha comentado anteriormente, se vuelve a poner de manifiesto.

El mismo comportamiento puede observarse para la concentración de electrolito de 1.5 g/L, ya que mientras que en el caso de Tencel, los valores obtenidos van desde 1.9×10^{-3} hasta 4.7×10^{-2} , (algo mayor que Viscosa a la concentración inmediatamente inferior), en la fibra de Viscosa, para esta concentración de electrolito, los valores obtenidos van desde 8.67×10^{-3} hasta 1.43×10^{-2} , por lo que siguen siendo mayores que en Tencel, a pesar de que los valores de los coeficientes “a” y “b” siguen siendo parecidos.

8.4.4.5.- Coeficientes de difusión a partir del Modelo de Urbanik

Como en la mayoría de los casos estudiados, a pesar de las hipótesis restrictivas en cuanto a las condiciones de igualdad entre el modelo semiempírico propuesto por Urbanik y el modelo matemático propuesto por Crank, la aplicación de las conclusiones obtenidas de la igualdad de $(k)^b$ con expresiones de D/r^2 deberían ser tan posibles a tiempos largos como a tiempos cortos atendiendo al hecho de que lo que se intenta con el uso de esta ecuación es el explicar el comportamiento tintóreo para todos los tiempos.

Todos los tiempos

La evolución del valor de D/r^2 , aumenta con el aumento de temperatura, a cualquiera de las concentraciones de electrolito ensayadas.

Si se comparan entre sí, puede apreciarse que para 0.5 g/L los valores oscilan entre 8.1995×10^{-6} hasta $1.2345 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, mientras que para la concentración de 1.0 g/L de NaCl, los valores de partida son inferiores partiendo de 6.2135×10^{-8} hasta $1.9286 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$.

Si se compara este comportamiento de Tencel con el que presentan los valores de D/r^2 en la fibra de Viscosa, puede afirmarse que, para cualquiera de las condiciones ensayadas son mayores que los observados en Tencel.

$C_t / C_{\infty} = 0.8$

Hasta el 80% de agotamiento del sistema, los D/r^2 correspondientes a Tencel, cuando la concentración de electrolito es de 0.5 g/L, son prácticamente idénticos a los obtenidos en todos los tiempos, al igual que ocurre con Viscosa, por lo que todo lo comentado en el apartado anterior, es también aplicable a este caso.

Ct / C_∞ = 0.5

Que los D/r^2 correspondientes a 80% y todos los tiempos sean muy similares es un factor ya previsible, atendiendo a los resultados a nivel de "k" cinéticas y de los valores de D/r^2 obtenidos a partir del modelo de Chrastil, pero cuando se evalúan los valores de D/r^2 a los primeros tiempos, son prácticamente idénticos a los obtenidos en los dos casos anteriores, salvo en algún caso en el que la diferencia observada debe atribuirse a la variabilidad aportada por los dos coeficientes de la ecuación.

Referencias Bibliográficas

- 1 Ethers, J.N.-Urbanik, A. Science, Art and the Modern Dyer. *Text. Chem. Color.* 7 (1975) p. 157-162
- 2 Urbanik, A. Further equations for Approximating the rate of Dyeing Curve in Diffusion-controlled Processes. *JSDC* 92 (1976), p.344-345
- 3 Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, Oxford (1956), p. 71
- 4 Wilson A.V. Diffusion Problem in which the Amount of Diffusing Substance is Finite. *Phil. Mag.* 39 (1948) p.48-58
- 5 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