
Tintura por Integración.(Δ)

J. Cegarra (*)

0.1 Resumen

En esta comunicación se pretende exponer la situación actual de la tintura por integración. Se define este tipo de tintura, así como los antecedentes existentes. Se indican los estudios fundamentales efectuados para conocer las leyes que gobiernan la absorción del colorante en los métodos por integración discontinua y continua y en los sistemas iónicos lana-colorantes ácidos y acrílicas-colorantes catiónicos. De otra parte, se exponen tres sistemas de aplicación industrial de tintura por integración de colorante y/o álcali en colorantes reactivos sobre fibras celulósicas, recientemente desarrollados.

0.2 Summary

The present situation of integration dyeing is examined and described in this paper. Information is given about the main research carried out to know the laws governing the dye absorption in the continuous and discontinuous integration methods in the in [wool-ionic dyes] ionic systems and acrylic fibres cationic systems. Three recently developed systems for industrial application of integration dyeing of dye and/or alkali in reactive dyes on cellulosic fibres are also described.

0.3 Résumé

On prétend exposer la situation actuelle de la teinture par intégration. On donne une définition de ce type de teinture ainsi que ses antécédents. On réfère les études fondamentaux que l'on a effectué pour connaître les lois gouvernats l'absorption de colorant suivant les méthodes par intégration continue et discontinue sur les systemes ioniques laine-colorants acides et acryliques-colorants cationics. D'autre part, on expose trois systemes d'application industrielle de tinture par intégration de colorant et alcali avec colorant réactif sur de ibres cellulosiques, qui on été récenmnet developpées.

(Δ) Conferencia pronunciada en Buenos Aires en el Simposium de Químicos Textiles Latino-Americanos.

(*) Dr. Ing. José Cegarra Sánchez. Director del Instituto. Catedrático de "Tintorería" de la E.T.S.I.I. de Terrassa.

1. INTRODUCCIÓN

Denominamos tintura por integración a un método que consiste en efectuar una adición gradual del colorante o los productos auxiliares o ambos a la vez, durante parte del proceso de tintura y que suele emplearse cuando el sistema tintóreo presenta gran afinidad y puede dar lugar a absorciones rápidas e irregulares de colorante que produzca desigualdades iniciales fuertes, de muy difícil solución sobre todo cuando la migración es prácticamente nula. Se pueden citar como ejemplos, la adición del colorante por partes en la tintura en jigger, la tintura de la seda natural con colorantes ácidos, la variación del pH en la tintura de la lana a través de sales amónicas, la adición gradual del cloruro sódico en la tintura con colorantes directos de mala igualación, etc. Este sistema de tintura fué utilizado por Drijvers¹⁾ para la tintura de coronas de rayón y bobinas de algodón por el método de semipigmentación. Más recientemente, Bayer en la patente de R.F.A.29.14.111 de prioridad 7/4/1979 y en la patente europea 80.101.555.3 de fecha de prioridad 25/3/80²⁾ indica un procedimiento para la tintura de colorantes reactivos sobre celulosa en el cual se efectúa una adición continua del colorante sólo o colorantes y álcali conjuntamente, durante un tiempo comprendido entre 1/2 y 3 horas. Basado en estas patentes, la firma Thies presentó en la ITMA de 1983 en Milán un autoclave de tintura equipado con una bomba de pistón para la integración y dosificación del colorante; comercialmente este sistema se denomina LEVATEMERING. También para colorantes reactivos, las firmas Hoeschst y ADCON aplican el sistema conocido como Remazol con dosificación ADC. Otras firmas están promocionando sus propios sistemas³⁾.

Asimismo, SUMITOMO CHEMICAL KK en su patente japonesa indica un sistema para la tintura del poliéster en el cual el colorante es suministrado a una dosificación calculada cuando la solución tintórea alcanza los 105° C, indicando que procediendo de esta forma se reduce el tiempo de tintura considerablemente⁴⁾.

Por otra parte, en algunas máquinas de tintura por agotamiento se tiende a la utilización de bajas relaciones de baño, como consecuencia de las economías de agua, energía y productos químicos. Sin embargo, en estos sistemas aparecen ciertas limitaciones en la igualación de la tintura consecuencia de las mayores concentraciones de colorante que se producen al disminuir el volumen de solución, con lo que se alcanzan o sobrepasan los límites de solubilidad de los colorantes y se producen absorciones irregulares por el efecto de filtro de los empaquetados. Para obviar dicho inconveniente parece interesante y recomendable efectuar la adición del colorante y productos químicos en forma gradual por el método de integración, ya que por una parte disminuye la concentración de colorante presente en el baño y por otra, en los casos que la adición de los productos auxiliares y químicos se efectúan en función de la concentración del colorante se podría reducir el costo de la tintura al ser necesarias inferiores cantidades de los mismos.

En la mayoría de los casos, los sistemas de tintura por integración se han desarrollado de forma empírica a través de diferentes aproximaciones técnicas con las cuales se tantean los sistemas de aplicación más idóneos. Esta ha sido la solución adoptada por varias firmas de colorantes.

Se comprende, por otra parte, que la cinética de absorción del colorante por la fibra en la tintura por integración tiene que ser diferente a la que se produce en los sistemas convencionales, cuando todo el colorante y los demás productos se adicionan de una vez al principio de la tintura. Es previsible, que en un sistema de tintura por integración, la cinética de absorción venga influenciada por la forma como se adicionen el colorante y los productos auxiliares, además de las otras variables que intervienen en el proceso de tintura.

El estudio científico de estos sistemas de integración sólo ha sido abordado hasta el presente, en una extensión limitada, por el equipo dirigido por el Prof. J. Cegarra, quienes a través de una serie de comunicaciones^{5) 6) 7)} han puesto de manifiesto las peculiaridades de este sistema, en el caso de la tintura de la lana con colorantes batanables y en el de la tintura de las fibras acrílicas con colorantes catiónicos.

El objeto de esta conferencia es el de mostrar la situación actual de los estudios científicos que se han desarrollado, así como el de algunas aplicaciones industriales del sistema de tintura por integración.

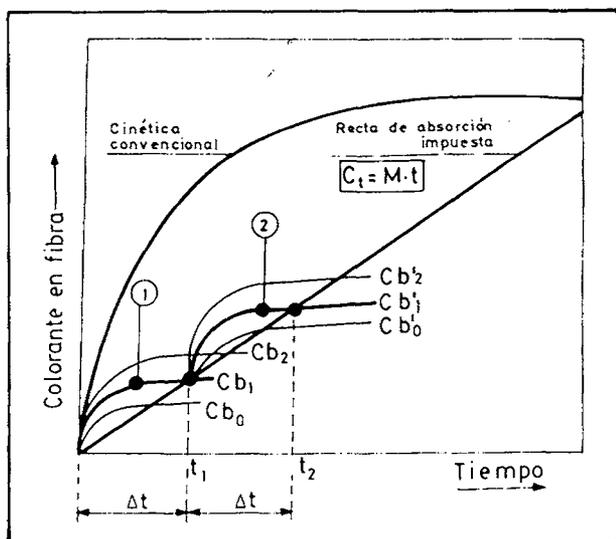


Fig. 1 Representación de una cinética en régimen isotérmico para una tintura convencional y una tintura por integración.

2. ESTUDIOS FUNDAMENTALES (5), (6), (7)

Estos trabajos han tenido por objeto el conocer cómo se efectúa la absorción del colorante cuando éste se adiciona a intervalos de tiempo o en forma continua durante todo el proceso de tintura. Así mismo, se han analizado la influencia de la temperatura, el intervalo del tiempo de la adición, la concentración de colorante, para fijar las leyes que deben regular la adición del colorante para que se obtenga una absorción lineal del colorante, en un régimen de tintura isotérmico. Mediante el análisis y combinación de estos parámetros, se pueden deducir cómo deben efectuarse las tinturas por integración, cuando se conoce la concentración del colorante que se desea disponer sobre la fibra

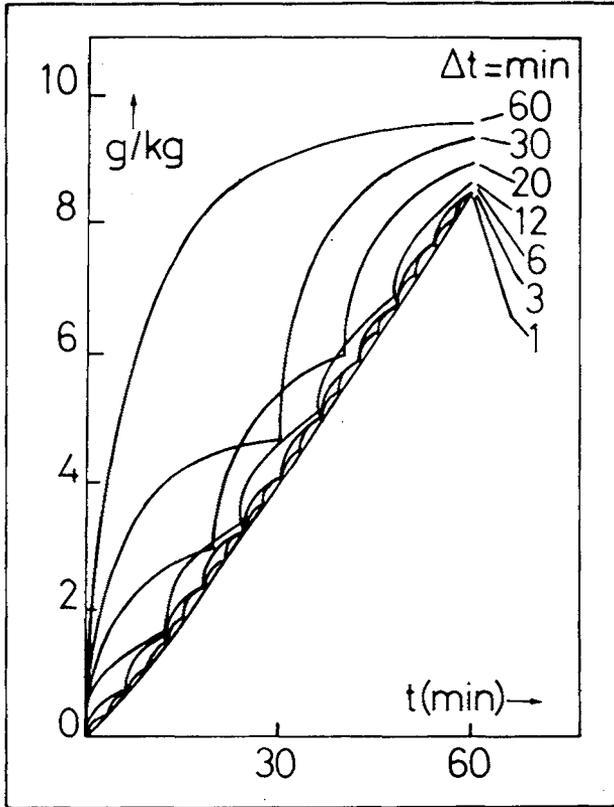


Fig. 2 Cinéticas de tintura sobre lanas del C.I. Acid Orange 144, al 1% s.p.f. pH = 5 y 85°C para $t = 60, 30, 20, 6, 3$ y 1 min.

2.1.-Forma de las cinéticas de absorción.

En el caso de la adición del colorante a intervalos de tiempo Δt , la Fig. 1 muestra la diferencia existente entre las cinéticas parciales del sistema de tintura por integración y la cinética seguida por un sistema en el cual se adiciona todo el

colorante al principio.

Imponiendo la condición de absorción lineal y para una concentración inicial C_{b1} se observa que transcurrido un tiempo t_1 deberá realizarse una nueva adición C_{b1} para que al cabo de otro Δt la nueva cinética corte a la recta. Si lo que se fija a priori es el valor de Δt , se comprende que solo existe una única concentración en cada caso, designada en la figura con el subíndice 1 que cumpla la condición impuesta. Continuando con este proceso se conseguiría, que la cantidad de colorante absorbido sobre la fibra, C_t , esté relacionada con el tiempo t , a través de la ley proporcional

$$C_t = M \cdot t \quad [1]$$

siendo M la velocidad media de absorción de colorante en cada Δt . Realmente, en el ejemplo expuesto, esta ley se cumpliría solamente en los puntos de corte, esto es $t_1, t_2 \dots t_n$, aunque es obvio que cuanto menores sean los Δt , más próximo será el comportamiento a la ley expuesta.

Otro aspecto a tener en cuenta y que diferencia las curvas C_b de las C'_b es que mientras las primeras se desarrollan igual que las isostemas convencionales, por iniciarse el proceso sobre fibra blanca, las segundas, se efectúan sobre una fibra que ya ha absorbido una cantidad de colorante, igual a $M \cdot \Delta t$, siguiendo la isoterma. Es de esperar que esta cantidad de colorante en fibra influya sobre la constante de velocidad y el agotamiento de cada tramo.

Estas consideraciones nos llevaron a la necesidad de conocer las leyes que relacionan la constante de velocidad K y el agotamiento A , con la cantidad inicial de colorante en solución C_b y en fibra preteñida X .

Una vez determinadas experimentalmente estas leyes, junto con una ley de absorción impuesta (lineal) y fijado el tiempo de cada añadida, se puede determinar la cantidad de colorante que hay que adicionar en cada momento para seguir los tramos de isoterma destacados en esta figura.

La cantidad de colorante a adicionar $S(t)$ en cada intervalo de tiempo Δt , es:

$$S(t) = C_b - \text{colorante residual en baño, de la añadida anterior}$$

$$S(t) = \frac{M \cdot \Delta t}{A_2 \sqrt{1 - e^{-(K_2 \Delta t)}}} - \left[\frac{M \cdot \Delta t}{A_1 \sqrt{1 - e^{-(K_1 \Delta t)}}} \cdot \Delta t \right] \quad [2]$$

Para la resolución de la ecuación (2) en cada adición, se necesita determinar los valores de las constantes de velocidad "K" de las isotermas parciales, así como los agotamientos "A" que se producen al final de cada intervalo de adición, para diferentes concentraciones iniciales de colorante en solución "C" y de pretintura en la fibra "X" bajo condiciones de temperatura, pH, relación de

baño, etc., constantes.

De acuerdo con lo indicado anteriormente, los parámetros de las cinéticas parciales se calculan con los resultados experimentales obtenidos sobre la fibra blanca inicialmente, a la cual se le va adicionando colorante a intervalos de tiempo constantes.

De otra parte, cuando el intervalo de tiempo Δt se hace más pequeño, los puntos iniciales de las cinéticas parciales tienden a situarse sobre la recta y a confundirse con ella, tal como muestra la Fig. 2.

En el caso de que la adición del colorante se efectúe de forma continua y con agotamientos superiores al 80%, la absorción del colorante sigue la misma ley de la adición, como se muestra en la Fig. 3. Este comportamiento es importante puesto que si se conoce la relación existente entre absorción del colorante e igualación, podemos fácilmente regular la primera de forma que logremos la mejor igualación.

2.2 Influencia de la temperatura.

En las cinéticas con integración del colorante a intervalos de tiempo Δt , se ha podido apreciar, tanto en el caso de los colorantes catiónicos sobre fibras acrílicas como en el de los colorantes al ácido sobre lana, que las constantes parciales de velocidad K , aumentan al hacerlo la temperatura siguiendo la ley de Arrhenius y para cada temperatura disminuyen a medida que se aumenta el número de añadidas. La Tabla 1 muestra uno de los resultados experimentales.

Tabla 1.
INFLUENCIA DE LAS AÑADIDAS Y LA TEMPERATURA SOBRE EL VALOR DE K Y EL AGOTAMIENTO TOTAL (A_T)
PARA EL C.I. ANARINADO ACIDO 144 CON 10g. DE COLORANTE POR Kg. DE FIBRA

Añadidas	t final	80 °C			85 °C			92 °C		
		K	A_T	x(g/Kg)	K	A_T	x(g/Kg)	K	A_T	x(g/Kg)
1	12	0'06380	0'745	0	0'08626	0'812	0	0'1253	0'885	0
2	24	0'04212	0'770	1'490	0'05957	0'833	1'625	0'09825	0'908	1'770
3	36	0'03129	0'786	3'081	0'04636	0'847	3'333	0'08193	0'919	3'631
4	48	0'02573	0'803	4'714	0'03802	0'857	5'081	0'07129	0'926	5'515
5	60	0'02105	0'812	6'427	0'03205	0'864	6'855	0'06321	0'930	7'407

Las cinéticas con adición continua del colorante también dependen de la temperatura, del mismo modo que las cinéticas convencionales. Cuanto mayor es la temperatura más rápida es la cinética y en consecuencia mayores son los agotamientos, tal como puede observarse en la Fig. 4 correspondiente a la tintura de fibra acrílica con el C.I. Basic Brown 13.

Estas cinéticas tienen una particularidad digna de mención; cuando los agotamientos son bajos, la separación de las cinéticas es muy acusada debido a

que el proceso está gobernado por la difusión del colorante, que en el caso de fibras acrílicas es extremadamente sensible a los cambios de temperatura. Por el contrario, las cinéticas con agotamientos elevados están muy próximas entre sí y apenas dependen de la temperatura. Este fenómeno se puede explicar por el hecho de que a temperaturas elevadas la cinética de absorción es más rápida que la de adición del colorante a la solución tintórea. Si la adición de colorante fuese extremadamente lenta y la temperatura muy elevada, el sistema estaría muy próximo al equilibrio tintóreo, termodinámicamente hablando, pudiéndose invertir el efecto de la temperatura, esto es, a medida que aumenta la temperatura podría disminuir el agotamiento, como ocurre en los sistemas en equilibrio.

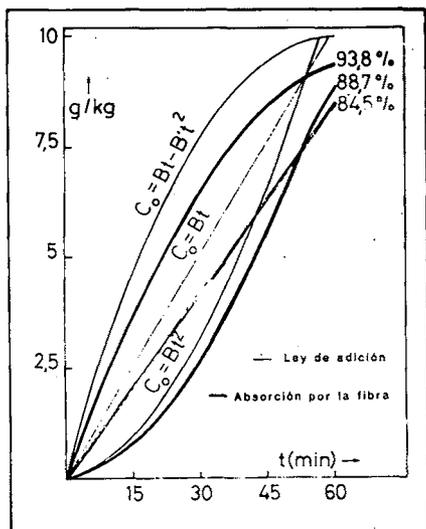


Fig. 3 Absorción del colorante en función de la ley de adición.
a.- Lineal $C_0 = B \cdot t$
b.- Parábola tipo $C_0 = B \cdot t^2$
c.- Parábola tipo $C_0 = B \cdot t - B' \cdot t^2$

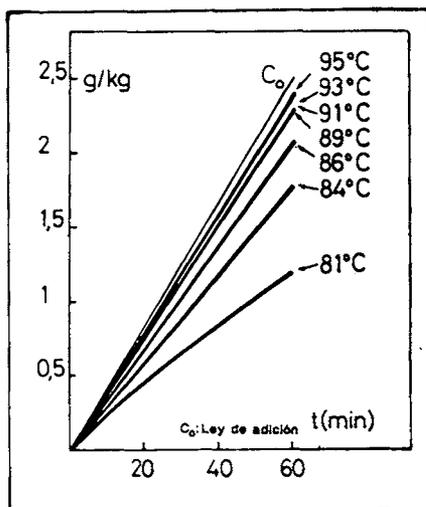


Fig. 4 Variación de C_a en función de la temperatura para el C.I. Basic Brown 13 (2,5 g/Kg).

En el caso de la tincura por integración continua sobre fibra de lana con colorantes ácidos superbatanables, dentro del campo experimental estudiado, los agotamientos son relativamente bajos y siguen la ley de Arrhenius como puede observarse en la Fig. 5.

Es de destacar que en este caso también se llega a una situación ($C_0 = 6g$. colorante/Kg. de fibra) en que la absorción es prácticamente independiente de la temperatura, es decir, el proceso está gobernado exclusivamente por la velocidad de adición del colorante.

2.3 Influencia de la concentración del colorante.

En las cinéticas obtenidas por integración a intervalos de tiempo Δt , los estudios efectuados han mostrado que las constantes de velocidad "K" dependen

den de las concentraciones de colorantes sobre fibra y en la solución, en el momento de efectuar la adición del colorante, así como del tiempo que la fibra está en contacto con la solución de tinte. En ensayos a tres intensidades de tinte con adición constante de colorante cada 12 minutos y con un total de cinco adiciones, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Fig. 6.

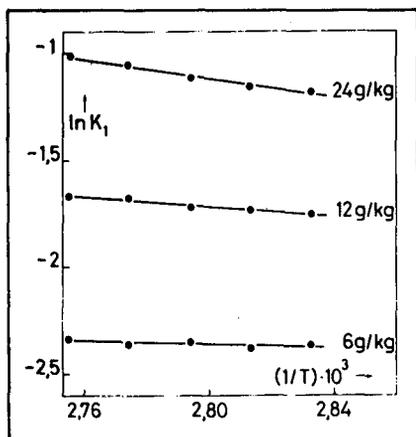


Fig. 5 Influencia de la temperatura en las constantes de velocidad del C.I. Acid Red 111, sobre lana, a distintas concentraciones.

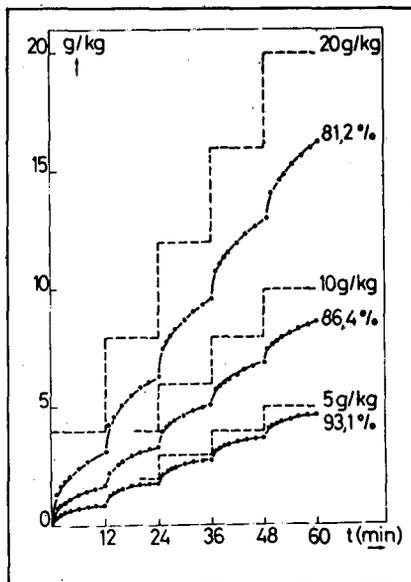


Fig. 6 Cinéticas del C.I. Acid Orange 144 a 85°C con $\Delta t = 12$ minutos a las intensidades totales del 0,5, 1 y 2% de colorante s.p.f.

Mediante estos resultados y por aplicación de la ecuación cinética adecuada, se calculan los valores de las constantes "K". Las constantes de velocidad dependen de la cantidad de colorante sobre fibra "X" y de la intensidad total de tinte, decreciendo los valores de "K" a medida que aumentan los valores de "X" y la intensidad total de tinte.

A partir de estos valores se ha deducido una expresión matemática que relaciona las dos variables con las constantes de velocidad y que en el caso de dos colorantes representativos de los sistemas estudiados presentan la siguiente notación:

C.I. Basic Brown 13

$$\ln K = -0,8161 - 0,2835 x - 0,2477 \ln C_b \quad [3]$$

C.I. Acid Orange 144

$$\ln K = -2,9235 - 0,09325 x + 0,7190 \quad [4]$$

En la tintura por integración continua, el estudio de la influencia de la concentración del colorante conduce a análogos resultados a los indicados anteriormente. Este estudio está englobado en el modelo multivariable que exponemos a continuación.

Tabla II

T (°C)	CANTIDAD AÑADIDA	CANTIDAD ABSORBIDA (G/KG)		AGOT. TEOR. = 90%
		TEORICA	EXPERIMENTAL	AGOT. EXPERIMENTAL
89	3.71	3.31	3.33	90
91	4.52	4.10	4.20	93
93	6.80	6.20	6.34	92.2
95	10.00	9.00	9.16	91.6

Valores teóricos y experimentales del C.I. Basic Brown 13 a diferentes temperaturas.

2.4 Aplicaciones tecnológicas.

El conocimiento de las leyes que regulan la absorción del colorante en función de las variables estudiadas, permite efectuar unos planteamientos de cálculo que con la ayuda de microordenadores nos indiquen las condiciones de tintura de un sistema por integración para obtener, en este caso, una absorción de colorante proporcional al tiempo, operando a temperatura constante.

En el caso de temperatura a intervalos de tiempo determinados, la combinación de las ecuaciones [1] [2] con las [3] [4] y el empleo del cálculo iterativo permite, fijado el intervalo de tiempo Δt y el % de agotamiento constante deseado, el cálculo de la cantidad de colorante a añadir a cada intervalo y conocer la cantidad de colorante absorbido por la fibra, para una absorción lineal a temperatura constante; los resultados entre los valores calculados y los obtenidos experimentalmente pueden apreciarse en la Tabla 2 para el C.I. Basic Brown 13 para diferentes temperaturas. La coincidencia entre ambos valores puede considerarse muy aceptable.

En el caso de integración continua, el modelo lineal multivariable que conjuga la acción de temperatura y la cantidad total de colorante añadido en 60 min. sobre el agotamiento, y que mejor se ajusta al fenómeno experimental, entre los estudiados, es del tipo:

$$\ln(1-Ag) = B_1 + B_2 \ln C + \frac{1}{T} + B_4 \frac{1}{T^2} + B_5 \frac{\ln C}{T} \quad [5]$$

donde Ag y C son respectivamente el agotamiento y la cantidad total del

colorante añadido al cabo de 60 minutos de tintura, y T la temperatura absoluta.

En este modelo, los términos B_3/T y B_4/T^2 hacen las funciones de una ley de tipo Arrhenius, mientras que $B_2 \cdot \ln C$ y $B_5 \cdot \ln C/T$ contemplan la influencia de la concentración y la interacción de ésta con la temperatura.

El conocimiento de los parámetros de la ec. [5] B_1 , B_2 , B_3 , B_4 y B_5 , nos permite expresar C para cada colorante, según la expresión:

$$C = \text{EXP} \left| \frac{\ln(1 - A_g) - B_1 - B_3/T - B_4/T^2}{B_2 + B_5/T} \right| \quad [6]$$

A partir de la ec. [6] y fijado un valor de A_g , para cada temperatura, puede calcularse el correspondiente valor de C. El significado de este cálculo puede apreciarse en las Figs. 7 y 8. En ellas, para cada valor de la cantidad de colorante añadida en forma continua durante 60 minutos, según sea la temperatura de trabajo elegida, se puede determinar el % de dicho colorante que absorbe la fibra de forma totalmente controlada, es decir, con absorción lineal.

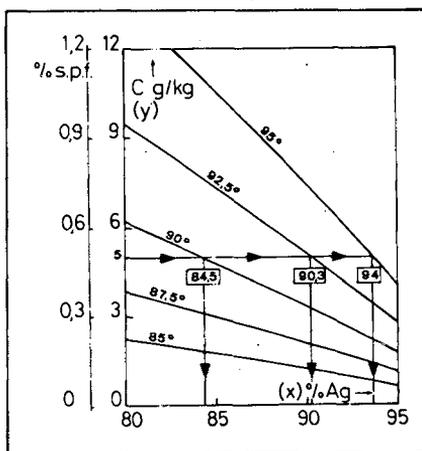


Fig. 7 Determinación de la temperatura, en tintura isoterma, para controlar el (x)% de agotamiento en una tintura de (y) g/Kg. C.I. Basic Brown 13 sobre Leacril 16.

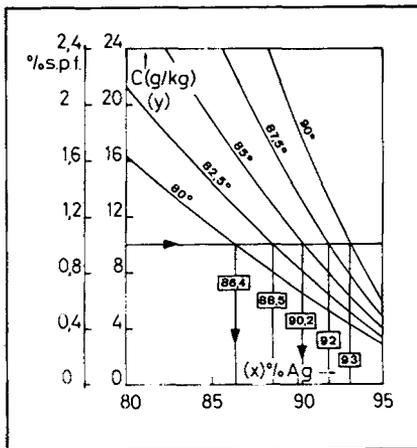


Fig. 8 Determinación de la temperatura, en tintura isoterma, para controlar el (x)% de agotamiento en una tintura de (y)g/Kg. C.I. Acid Red 111 sobre lana.

Los estudios continúan con otros sistemas tintóreos y con una planta piloto, completamente automatizada.

3. DESARROLLOS INDUSTRIALES

Los desarrollos industriales de la tintura por integración se han efectuado principalmente en la tintura de los colorantes reactivos y directos y preferentemente en la línea de la dosificación de álcalis y electrolitos. Dado que en estos sistemas de tintura es necesario un dispositivo dosificador, las firmas

productoras de colorantes han trabajado conjuntamente con constructoras de maquinaria, presentando diversas realizaciones. Ante la imposibilidad de poder describir los diferentes sistemas existentes en el mercado europeo, hemos seleccionado aquéllos que parecen tener más implantación actualmente, a título de ejemplo de realizaciones concretas que ya son una realidad innovadora en los procesos de tintura por agotamiento.

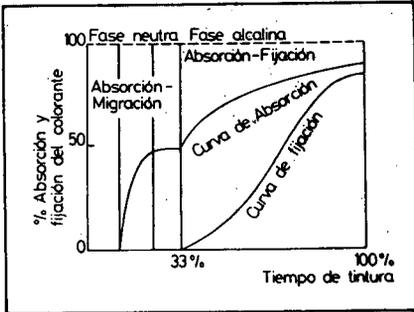


Fig. 9 Fases del proceso de tintura con colorantes reactivos.

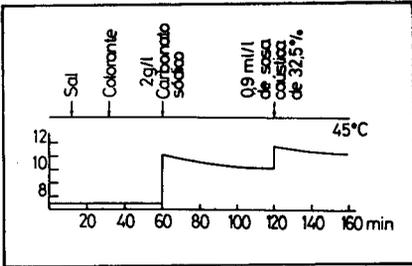


Fig. 11 Variación del pH en el método standard por adición manual de carbonato sódico y sosa cáustica.

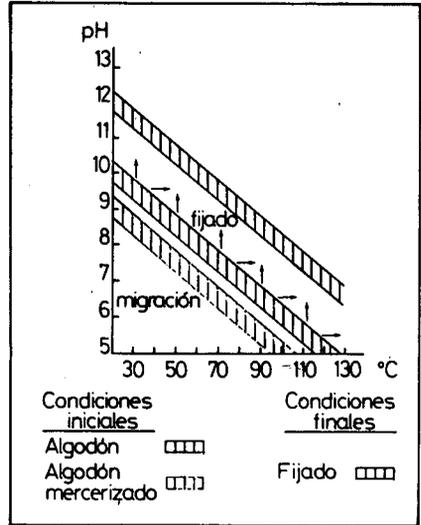


Fig. 10 Condiciones ideales de partida y final para la fijación de los colorantes Levafix E/AE en la tintura del algodón y algodón mercerizado.

3.1 Sistema LEVAMETERING.

La patente europea de Bayer 80.1.1.55 (25/3/80) se refiere a un nuevo método de tintura para mejorar la igualación de los colorantes reactivos sobre celulosa, en el cual la adición continua de colorante sólo y/o álcali se efectúa en un tiempo comprendido entre 30-180 minutos¹⁾. Esta patente ha sido la base del método de tintura Levametering empleado en la aplicación de los colorantes Levafix E/EA.

En el proceso de tintura por agotamiento de las fibras celulósidas con colorantes reactivos, existen dos fases, neutra y alcalina. En la primera se produce la absorción del colorante en presencia de electrolito neutro (cloruro de sodio) y una cierta migración del colorante si la temperatura de tintura es algo elevada; en la segunda, desarrollada en medio alcalino, la absorción aumenta hasta alcanzar el equilibrio industrial de la tintura y se efectúa la fijación del colorante, tal como se muestra en la Fig. 11.

Del análisis de numerosas tinturas industriales en autoclave, torniquete y

jet se ha constatado que la uniformidad de una tintura depende⁶⁾:

A.- De una distribución homogénea del cloruro de sodio y el colorante antes de iniciarse la reacción. Por ello, es conveniente una cierta migración del colorante en la fase neutra antes de la adición del álcali.

B.- La pendiente de la curva de fijación juega un papel muy importante. Esta es más pronunciada cuanto más colorante haya agotado la fibra durante la fase neutra. Los valores ideales al final de esta fase se encuentran entre el 40-60% del agotamiento.

C.- Se considera que una velocidad adecuada de fijación por cada ciclo de tintura debe ser del 2-3% sobre algodón mercerizado, del 4% sobre algodón y del 6-8% sobre PES-CO, referidos los % al total del colorante fijado sobre la materia. Para máquinas de 1-0,3 ciclos/minuto el tiempo de fijación sobre algodón debe estar comprendido entre 25-85 minutos; dado que la reacción se retarda el final del proceso hay que contar con un suplemento de 15-30 minutos.

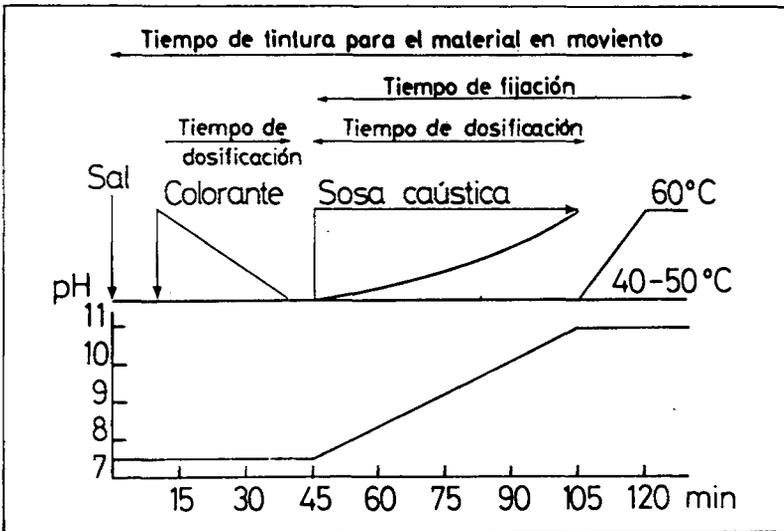


Fig. 12 Variación del pH en el sistema LEVAMETERING.

Para un control automático del sistema se requiere el control de la velocidad de absorción y de fijación del colorante. El primero se puede lograr actuando sobre la forma de adicionar el colorante, la sal o la regulación de la temperatura; el control de la fijación, para una concentración de cloruro de sodio determinada, depende del pH y la temperatura.

El sistema LEVAMETERING, en la fase neutra, y con un determinado perfil

tiempo - temperatura, adiciona todo el cloruro de sodio al inicio de la tintura y controla automáticamente la adición del colorante, la cual se efectúa de forma lineal en un intervalo de 15 - 30 minutos.

Tal como hemos indicado, el control de la fijación depende del pH - temperatura. Para los colorantes Levafix E/AE el valor del pH está comprendido en 5 y 13 y la temperatura entre 20 y 130°C; la Fig. 10 muestra las relaciones existentes entre estos parámetros⁹.

Para conseguir una buena uniformidad de tintura es necesario que la variación del pH se produzca de una forma gradual durante el tiempo de fijación, ya que de lo contrario las variaciones bruscas, tales como las que ocurren con una adición de álcali manual, suelen elevar la probabilidad de obtener tinturas irregulares. La dosificación automática del álcali en el sistema LEVAMETERING permite obtener la variación gradual del pH controlando la adición de la sosa cáustica. Las Figs. 11 y 12 muestran la variación del pH en los dos casos indicados.

Dado lo exacto de la dosificación, se puede emplear sólo sosa cáustica y el consumo del álcali se reduce a la mitad. La cantidad de álcali a dosificar es función de la intensidad de la tintura, concentración de sal, substrato y relación de baño, para una temperatura constante (50°C); dichas cantidades han sido tabuladas por Bayer y mediante ellas se regula la bomba dosificadora. El control de dosificación se efectúa sobre la cantidad de sosa cáustica ya que es más fácil que hacerlo sobre el pH. La Fig. 12 muestra una buena concordancia entre la cantidad de sosa cáustica dosificada y el % de fijación del colorante.

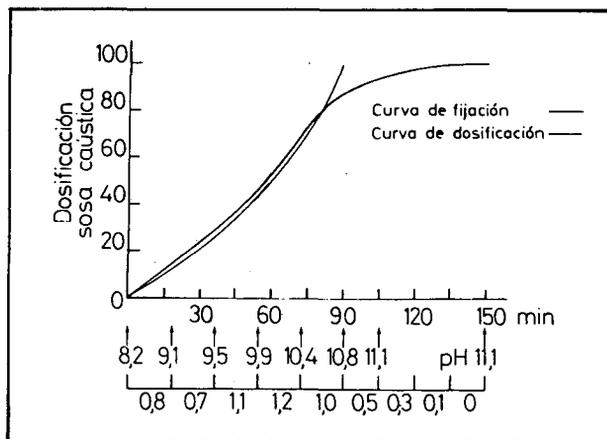


Fig. 13 Curvas de dosificación y fijación con el sistema LEVAMETERING.

La dosificación programada del colorante y el álcali se efectúa mediante un aparato dosificador desarrollado por la firma Thies; está compuesto por un

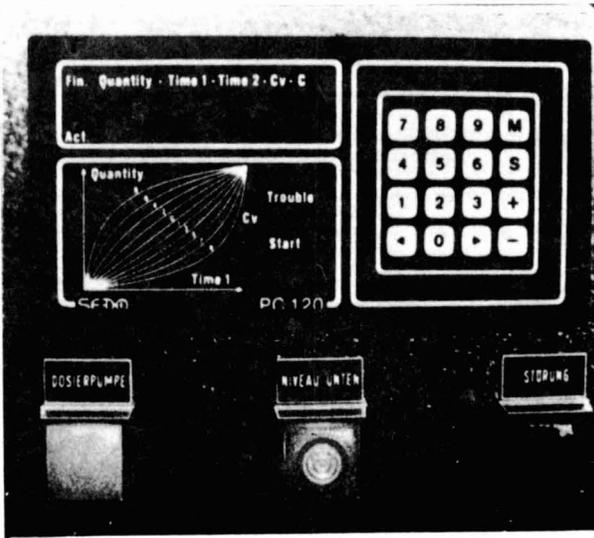


Fig. 14 Teclado de mando del aparato dosificador de la firma Thies.

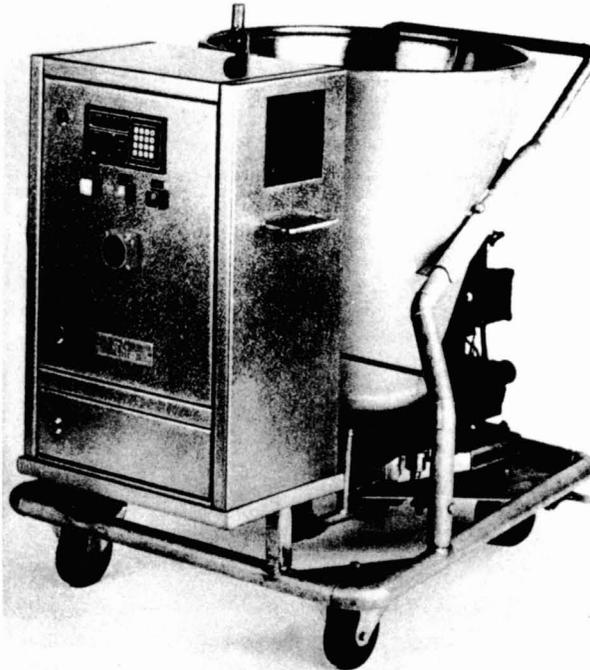


Fig. 15 Aparato dosificador transportable de la firma Thies.

mando programable con bomba dosificadora acoplada; el programa de dosificación permite elegir 10 programas de dosificación, permitiendo dosificaciones regresivas, lineales y progresivas a través de un teclado, Fig. 14.

La Fig. 15 muestra el aparato dosificador transportable de la firma Thies; consta del sistema de mando, bomba y recipiente de preparación.

El sistema dosificador puede emplearse también para la dosificación de los colorantes dispersos, peróxido de hidrógeno en el blanqueo, productos auxiliares, ácidos, sales, etc.

3.2 Sistema Remazol Automet.

Este sistema de la firma Hoechts para la tintura de colorantes Remazol está fundamentado en la dosificación del álcali, sosa cáustica, mediante una bomba dosificadora desarrollada por la firma Adcon AB de Böras.

La escasa substantividad de los colorantes Remazol permite la adición total de la sal y el colorante al comienzo de la tintura; después de un período de 10 min. de homogenización se inicia la dosificación de la sosa cáustica, produciéndose la fijación gradual del colorante de acuerdo con la ley establecida en la dosificación. Dado que la absorción es más rápida que la fijación existe una cantidad de colorante no fijado que favorece la igualación, Fig. 16.

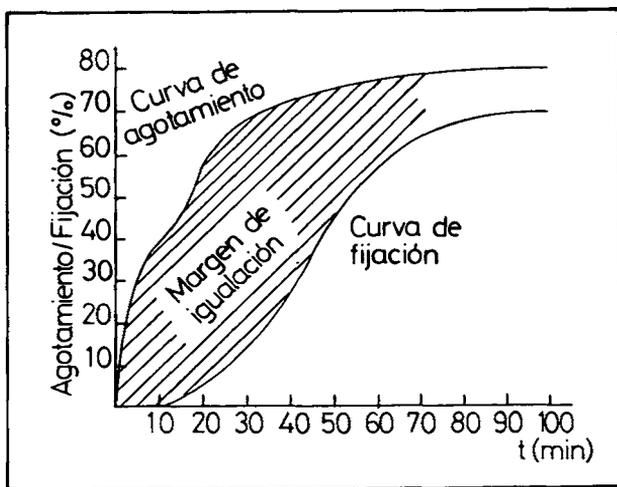


Fig. 16 Curva de agotamiento-fijación del Rojo Brillante Remazol BB al 2% sobre tricot de algodón. Dosificación ADC, 50% de progresión (10).

Aunque el dispositivo dosificador permite la adición continua constante, con intervalo y progresiva, esta última es la empleada en el caso de los colorantes Remazol. La programación automatizada permite una dosificación lenta del

álcali al principio que luego aumenta según una ley exponencial, a fin de obtener una curva de fijación del colorante lo más lineal posible para conseguir una buena igualación de la tintura. El programa permite integrar 50, 100 o 200 litros de baño en 30, 60 o 90 minutos, eligiendo un incremento o progresión de la integración en el tiempo entre el 0% y el 100% en incrementos del 10%. Según ADCON AB a la "progresión" 0% corresponde una integración a volumen constante de álcali de acuerdo con la función lineal

$$\% \text{ vol. integrado} = \frac{A}{B} \cdot C$$

La integración progresiva viene regulada por una ley exponencial del tipo

$$\% \text{ vol integrado} = \frac{A}{\exp. \left(\ln \frac{A}{B} \cdot (B-C) \right)}$$

A = Volumen total a dosificar, generalmente expresado en % de la cantidad total a dosificar (50, 100, o 200 litros de solución) y cuyo valor acostumbra ser 100.

B = Tiempo total del programa elegido, expresado en minutos (30, 60 o 90 minutos).

C = Tiempo de integración de la solución, expresado en minutos.

Los valores del % volumen integrado / tiempo de integración para los tres tiempos totales elegidos, se muestran en la fig. 17 (10).

En la mayoría de los casos se trabaja con una progresión del 50 % y sólo se utiliza sosa cáustica. La temperatura de tintura es 40° C y sólo en el caso de algunos colorantes del tipo de ftalocianina se llega a los 60-80°C. Como tiempo de programa se toma 60 min. y el tiempo de circulación posterior oscila entre 15-30 min. La Fig. 18 muestra un esquema típico de aplicación.

El valor de la progresión adoptado para tiempo total de integración 30, 60, 90 min., es muy importante para conseguir una buena igualación; así, si la progresión es demasiado lenta o rápida se obtienen valores superiores del denominado " gradiente de fijación revelante " (r. g.) que cuando se elige el valor de progresión adecuado. El "r.g." es la tangente $\alpha = \frac{\% \text{ de fijación}}{\Delta \text{ tiempo}}$ en la zona donde la curva de fijación / tiempo presenta una pendiente uniforme. Fig. 19.

La experiencia industrial muestra que en la mayoría de los casos, valores

del 50% de progresión dan tinturas igualadas¹⁰).

El aparato dosificador ADC 100 consta de una bomba de aire comprimido de diseño especial, acoplada a la unidad de aire comprimido montada en el armario de conexiones. La parte de aire comprimido va unida con una barra de biela a la bomba dosificadora. Una microcomputadora controla el sistema de mando una vez elegido el programa deseado.

El sistema dosificador puede ser transportable de forma muy similar a lo indicado en la Fig. 15 en el modelo de la firma Thies.

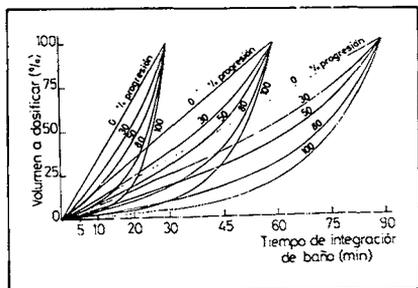


Fig. 17 Sistema dosificador ADC (Adcon-Thien), según la progresión escogida y el tiempo.

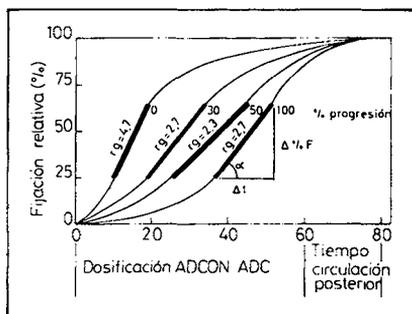


Fig. 19 Valores "r.g." en función del tiempo y la progresión.

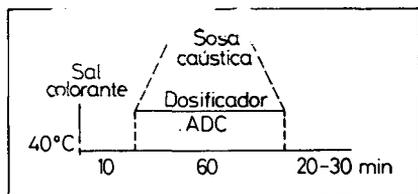


Fig. 18 Esquema de tinción Remazol con dosificador ADC.

3.3 Sistema Supromatic.

El sistema Supromatic de Sandoz sigue una línea de desarrollo muy similar al indicado anteriormente para Hoeschst. Actualmente, su aplicación está centrada en los colorantes Drimaren K, controlando su fijación por la sola dosificación del álcali, ya que las buenas propiedades migratorias de estos colorantes en la fase de sal de la tincura, no hacen necesario el dosado de este electrolito.

El dosado del álcali se establece bajo tres criterio:

- * Cantidad óptima de álcali
- * Duración del dosado del álcali
- * Naturaleza de la curva de dosado.

La cantidad óptima de álcali, operando a 50°C, varía de acuerdo con la intensidad de colorante y según se emplee carbonato de sosa o sosa cáustica, tal como se indica en la Tabla 3.

Tabla III

COLORANTE	HASTA 1%	1 - 3%	SUPERIOR 3%
DRIMAREN K			
SULFATO SÓDICO ANHIDRO (g/l)	10 - 20	40 - 60	60 - 80
CARBONATO SÓDICO CALCINADO (% s.p.f.)	1 - 1.5	1.5 - 3	3 - 6
SOSA CAUSTICA 36°B (ML/l)			
R/B 1/20	0.5 - 0.75	0.75 - 1.0	1.0 - 1.5
1/10	0.75- 1.0	1.0 - 1.5	1.5 - 2.0

La duración del dosado depende del tipo de máquina y cuando se opera con un número de contactos $C = 2$, se puede considerar para el carbonato de sosa un tiempo de dosado de 30 min. y de 60 min. para la sosa cáustica.

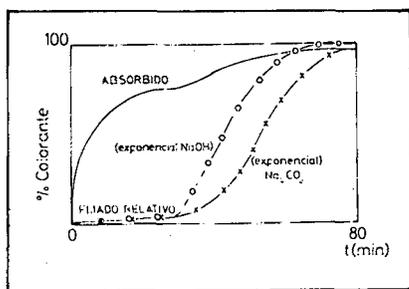


Fig. 21 Curvas de agotamiento y fijación relativa del Anaranjado Drimaren K-GL al 0.85% s.p.f. a 50°C, 20 g/l de sulfato sódico y 1% de carbonato de sosa.

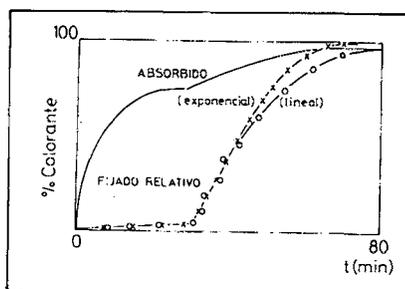


Fig. 22 Curvas de agotamiento y fijación relativa del Anaranjado Drimaren K-GL al 0.85% s.p.f., 20 g/l de sulfato sódico.

El dosado del álcali puede efectuarse de dos maneras, bien lineal o exponencial, debiéndose obtener una curva de fijación del colorante lo más próximo a la lineal a fin de conseguir una buena igualación. La curva exponencial sigue una progresión del 50%, correspondiendo a la curva de esta denominación en el aparato ADC de la firma ADCON y a la curva nº5 del

aparato de la casa Thies. El dosado de tipo lineal puede recomendarse para el carbonato de sosa pero no para la sosa cáustica. Dado que después de finalizado el dosado se necesita prolongar la tintura para acabar la fijación, la duración de esta etapa final puede variar entre 30-60 min. La Fig. 21 muestra el comportamiento del Anaranjado Drimaren K-GL para dos tipos de dosado y la Fig. 22 para dos tipos de álcali.

En la Fig. 21 puede apreciarse que la gráfica de fijación del colorante con dosado exponencial sigue casi una línea recta, excepto al final del tiempo de fijación, lo que no sucede con la adición lineal. En la Fig. 22 la linealidad del % fijación / tiempo se obtiene mejor con la sosa cáustica que con el carbonato sódico. En otros colorantes la situación es diferente.

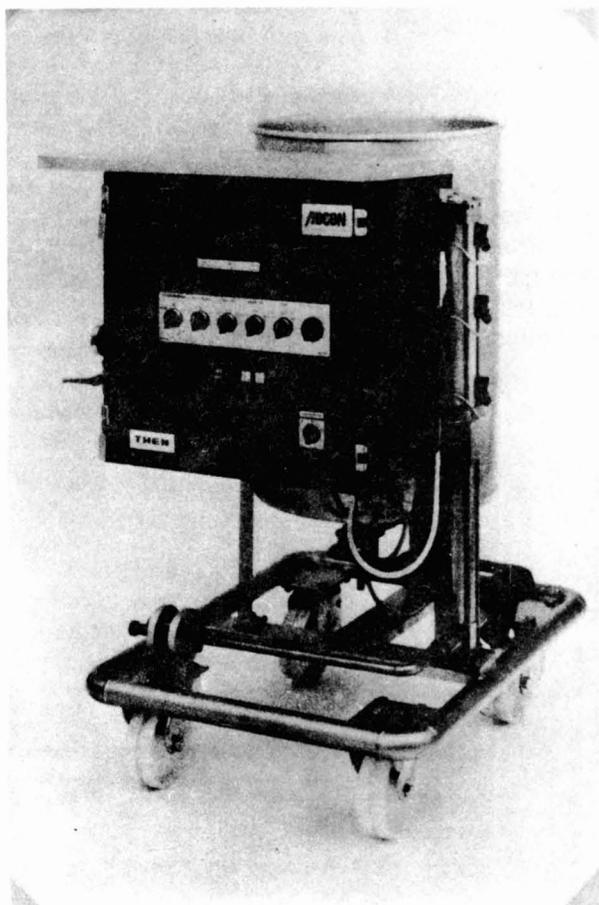


Fig. 20 Bomba de aire comprimido ADC 100 y armario de comutación.

4. CONCLUSIÓN

A través de lo que hemos indicado en esta conferencia, se puede establecer el siguiente resumen de la situación actual de la tintura por integración.

1º.- Los estudios fundamentales efectuados en sistemas de tintura de tipo iónico muestran que es posible regular la absorción del colorante bien de forma lineal o de otro tipo escogiendo adecuadamente la ley que regula la adición del colorante.

2º.- Desde un punto de vista fundamental se desconoce todavía la relación existente entre ley de absorción e igualación. Los estudios que actualmente se realizan en Terrassa están orientados en buscar dicha relación.

3º.- Actualmente ya existen sistemas de tintura por integración desarrollados para la tintura con colorantes reactivos sobre fibras celulósicas.

4º.- La tintura por integración presenta aspectos interesantes de aplicación en aquellos procesos de agotamiento en baño corto en donde existen problemas de solubilidad del colorante, en los sistemas de tintura que emplean productos químicos o auxiliares que interaccionan con el colorante y en general, en todos los casos en donde se presenten problemas de igualación de difícil solución por los métodos tradicionales.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) Drijvers, S.V.F. 1955, cuaderno 5, pág. 242.
- (2) Patente R.F.A. 29.14.11 y Patente Europea 80.101.555.3.
- (3) Donzé, J.J, L'Industrie Textile N° 1152, febrero 1985.
- (4) SUMITOMO CHEMICAL KK 16.01.82 P.J. 005275 (27.07.83).
- (5) J.Cegarra, P. Puente, J. Valldeperas, M. Pepió, B. Escribano y J. Carbonell. Boletín Intextar 86, (1984) 9.
- (6) J. Cegarra, P. Puente, J. Valldeperas, M. Pepió y J.A. Navarro, Actas del 13 Congreso de la FIACT, Londres, Septiembre (1984).
- (7) J. Cegarra, P. Puente, J. Valldeperas y M. Pepió. Simposium A.Q.C.T., Barcelona 1985, (no publicaddo).
- (8) D.Hildebrand.
- (9) D. Hildebrand, K. Giese. Tincctoriaa n° 3, marzo 1985, pág. 65.
- (10) E. Ungermann, Textil praxis Internaccional 39, 1984, pág. 493.

Texto recibido en 11986.12.16. Aceptado en 1987.10.05.