

Sistemas tintóreos isorreactivos

J. Cegarra (Dr. I. I.)

P. Puente (Dr. I. I.)

J. Valdeperas (Dr. I. I.)

RESUMEN

Se define el sistema tintóreo isorreactivo, como aquél en el cual la velocidad de absorción se mantiene constante durante todo el período cinético. Se efectúa un estudio teórico de esta condición, partiendo de la ecuación cinética de Cegarra-Puente modificada y de la ecuación de Arrhenius. Se obtienen las condiciones de temperatura-tiempo que deben seguirse en la tintura, a partir de la ecuación de Isorreactividad, para lograr la constancia de la absorción para diferentes tiempos totales de absorción. Por último, se comprueba la concordancia entre los valores teóricos y los experimentales encontrados en los sistemas tintóreos lana-colorantes ácidos, fibrana-colorantes directos y fibras acrílicas-colorantes catiónicos.

RESUME

On définit le système tinctorial iso-réactif, comme celui dans lequel la vitesse d'absorption se maintient constante durant toute la période cinétique. On effectue une étude théorique de cette condition, en partant de l'équation cinétique de Cegarra-Puente modifiée ainsi que de l'équation d'Arrhenius. On obtient les conditions de température-temps que doivent être suivies dans la teinture, à partir de l'équation d'iso-réactivité, afin de parvenir à la constance de l'absorption pour différents temps totaux d'absorption. Enfin, on vérifie la concordance entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales rencontrées dans les systèmes tinctoriaux laine/colorants acides, fibranne/colorants directs et fibres acryliques/colorants cationiques.

SUMMARY

An isoreactive dyeing system is defined as the system where the sorption rate is kept constant along the whole kinetical period. A theoretical study of this condition is carried out from the modified kinetical equation Cegarra-Puente and from Arrhenius's equation. The conditions of temperature-time to apply on dyeing are found, from the Isoreactivity equation, in order to get a constant sorption for different sorption times. Finally, the agreement between the theoretical values and those found experimentally in the dyeing systems: wool-acidic dyes, fibranne-direct dyes and acrylic fibres-cationic dyes is verified.

INTRODUCCION

Al igual que otras industrias, la industria de tintorería y acabados siente la necesidad de reducir sus costes de fabricación mediante un conocimiento más profundo de la fenomenología de sus procesos, que le permita el acortamiento de los mismos sin detrimento de la calidad. Dentro de esta línea, han aparecido recientemente en la literatura técnica una serie de publicaciones dedicadas a la «optimización de los procesos tintóreos», en las cuales se indica como sistema más adecuado para conducir una tintura el denominado de «absorción controlada», de tal forma que se consiga la adecuada igualación durante la fase de absorción, sin necesidad de gastar tiempo en la migración del colorante, como ocurre en los sistemas en donde existe desigualdad en la absorción del colorante. Asimismo, se ha indicado y estamos de acuerdo con ello, que entre las diferentes formas en que se puede conducir la absorción para que ésta se produzca en un tiempo dado, el sistema que da la mejor probabilidad de obtener una buena igualación es aquél en el cual la absorción del colorante es una función lineal del tiempo de tintura (1); a este sistema lo denominaremos isorreactivo. Carbonell y colaboradores (2) han propuesto dos métodos gráficos para obtener un programa tiempos/temperatura que origina un agotamiento casi lineal en los procesos de absorción.

En el presente trabajo se propone un método para calcular los programas tiempo/temperatura de cualquier proceso isorreactivo de tintura, fundamentado en consideraciones de tipo físico-químico, de acuerdo con las leyes cinéticas que siguen los sistemas tintóreos.

Asimismo, una vez deducidas las correspondientes tablas tiempo-temperatura, se ha comprobado su validez en los sistemas lana-colorantes ácidos fibran-colorantes directos, fibras acrílicas-colorantes catiónicos, de los cuales se incluyen unos ejemplos demostrativos de la utilidad y limitaciones del sistema propuesto.

FUNDAMENTOS TEORICOS

Para resolver el problema planteado es necesario partir de dos ecuaciones; una que describa la velocidad de absorción del colorante por la fibra en función de la cantidad de colorante absorbido y otra que describa una característica de la tintura en función de la temperatura (como puede ser la velocidad específica). En su forma general dichas ecuaciones se pueden representar de la forma siguiente:

$$\frac{d C_t}{d t} \propto K_e \cdot f(C_t) \quad K_e = K_{\text{específica}}. \quad [1]$$

$$K_e \propto f(T) \quad [2]$$

Combinando las ecuaciones [1] y [2]

$$\frac{d C_t}{d t} \propto f(C_t, T) \quad [3]$$

en donde C_t es la cantidad de colorante en la fibra y T es la temperatura.

Un proceso isorreactivo es el que posee velocidad de absorción constante. Si denominamos C_m a la cantidad de colorante absorbido por la fibra al final del proceso de absorción empleando un tiempo isorreactivo t_m y C_t a la cantidad de

colorante absorbido en el tiempo isorreactivo t_i , la condición de isorreactividad se cumple cuando:

$$\frac{d C_t}{d t} = \frac{C_m}{t_m} = \frac{C_t}{t_i} = H \quad [4]$$

La ecuación [3] puede entonces representarse

$$\frac{d C_t}{d t} = \frac{C_m}{t_m} \alpha f\left(\frac{C_m}{t_m} t_i, \gamma\right) \quad (5)$$

ésta sería la ecuación general de un proceso de tintura que cumpliera con las ecuaciones [1] y [2].

Entre las diferentes ecuaciones cinéticas isotérmicas que puedan elegirse como modelo de la ecuación [1], se ha elegido la de Cegarra-Puente modificada (3), por haberse demostrado su validez en sistemas tintóreos muy diversos (4), (5), (6). Dicha ecuación adopta la forma siguiente:

$$\ln \left[1 - \frac{C_t^2}{C_m^2} \right] = - (K \cdot t)^a \quad (6)$$

C_m representa la cantidad máxima de colorante absorbido al final del período cinético, «a» es una constante, K es la constante de velocidad y t es el tiempo de la isoterma de absorción. La forma diferencial de la ecuación [6] en la que se ha eliminado el tiempo de tintura isoterma que es distinto al tiempo de tintura isorreactiva es:

$$\frac{d C_t}{d t} = \frac{a \cdot K \cdot (C_m^2 - C_t^2)}{2 C_t} \left[- \ln \left(1 - \frac{C_t^2}{C_m^2} \right) \right]^{\frac{a-1}{a}} \quad (7)$$

Por otra parte, la ecuación de Arrhenius nos describe la dependencia entre la constante de velocidad de tintura K y la temperatura.

$$K = K_0 \cdot \exp (-E/RT) \quad [8]$$

siendo E la energía de activación, T la temperatura absoluta de tintura, R la constante de los gases, K_0 el factor preexponencial y K una constante de velocidad del sistema tintéreo que consideramos.

La sustitución de K en la ecuación [7] da la relación existente entre la velocidad de absorción, la temperatura y la cantidad de colorante absorbido por la fibra según la expresión:

$$\frac{d C_t}{d t} = \frac{a \cdot K_0 \cdot (C_m^2 - C_t^2)}{2 \cdot C_t} \left[- \ln \left(1 - \frac{C_t^2}{C_m^2} \right) \right]^{\frac{a-1}{a}} \cdot \exp (-E/RT) \quad (9)$$

Para que el sistema tintéreo evolucione con velocidad de absorción constante $\frac{d C_t}{d t} = H$ es necesario aumentar la temperatura a medida que disminuye la concentración de colorante en el baño, y así compensar la disminución de velocidad de absorción debido al agotamiento del baño de tintura.

Al introducir las condiciones de isorreactividad de la ecuación [4] en la ecuación [9], ésta se transforma en:

$$\frac{C_m}{t_m} = \frac{a \cdot K_0 \cdot (C_m^2 - \frac{C_m^2}{t_m^2} \cdot t_j^2)}{2 \frac{C_m}{t_m} t_j} \left[-\ln \left(1 - \frac{t_j^2}{t_m^2} \right) \right]^{\frac{a-1}{a}} \cdot \exp(-E/RT) \quad (10)$$

Mediante operaciones de cálculo y despejando la temperatura T, llegamos a la expresión que nos permite calcular la temperatura correspondiente a cada tiempo de tintura isorreactiva t_j .

$$T = \frac{E}{R} \cdot \left[\ln \frac{a}{2} + \ln K_0 + \ln \frac{t_m^2 - t_j^2}{t_j} + \frac{a-1}{a} \ln \left[-\ln \left(1 - \frac{t_j^2}{t_m^2} \right) \right] \right]^{-1} \quad (11)$$

Los valores de E, a y K_0 son deducidos de las isotermas de tintura y de la ecuación de Arrhenius, t_m viene fijado por el ritmo de agotamiento que deseemos impartir al sistema y será elegido de acuerdo con la experiencia previa existente, bien de forma empírica o siguiendo el sistema propuesto por Carbonell y colaboradores (2) para calcular el tiempo de tintura durante el período de absorción en función del % de agotamiento por ciclo y el número de ciclos existentes en la máquina de tintura. Mediante la introducción de los valores indicados en la ecuación [11] y haciendo uso de una máquina de calcular se hallan las temperaturas correspondientes a los tiempos t_j comprendidos entre 0 y t_{max} .

EXPERIMENTAL

Material y colorantes

A fin de tener una visión general de la aplicación del sistema isorreactivo se emplearon las siguientes:

Fibras celulósicas: Hilado de fibrana lavado con una solución de 2,5 g/l de Sandozina NIA a 70° C durante 20 minutos, aclarando con agua destilada.

Fibras proteicas: Peinado de estambre lavado en soxhlet con éter, alcohol y agua destilada, según normas.

Fibras acrílicas: Filamento cortado de Courtelle y Euroacril tratados con 1,5 g/l de Sandozina NIA a 60° C durante 20 minutos, aclarando con agua destilada.

Los colorantes fueron empleados en forma comercial, usándose los siguientes:

Fibrana - Azul Solar G	C.I. Direct Blue 71
Estambre: Anaranjado Xileno Sólido P	C.I. Acid Orange 43
Courtelle: Azul Sandocryl B-2GLE	C.I. Basic Blue 73
Euroacril: Azul Sandocryl B-2GLE	C.I. Basic Blue 73

Equipo de tintura

Las tinturas se realizaron con un equipo compuesto de recipiente tintóreo termostatzado, bomba de circulación y colorímetro acoplado al circuito de circulación, tal como ya ha sido descrito en trabajos previos (7). Las cantidades de colorante absorbidas se calcularon a partir de las correspondientes gráficas de calibración, habiéndose tenido en cuenta la variación de la densidad óptica con la temperatura.

Las tinturas de comprobación de la teoría, se han realizado en un aparato Praxitest 100 (Hanau) haciendo extracciones de baño para las mediciones colorimétricas. Las condiciones de tintura son las mismas que las utilizadas en las isotermas iniciales.

El ajuste de los valores de la temperatura para el proceso Isorreactivo se realizó manualmente, accionando los mandos de velocidad de calentamiento y del termostato incorporados al aparato.

Condiciones tintóreas

Las experiencias se efectuaron en la forma que se indica a continuación:

Fibrana	Azul Solar G Na ₂ SO ₄ crist. Relación de baño Temp. de las isotermas Temp. Isorreactivas	0,75 % s.p.f. 10 g/l 75/1 40, 50, 60, 70° C las indicadas en la discusión.
Lana	Anaranjado Xileno Sólido P CH ₃ — COONa CH ₃ — COOH 40 % hasta Relación de baño Temp. de las isotermas Temp. Isorreactivas	0,75 % s.p.f. 0,02 Molar pH = 4 75/1 40, 50, 60, 70, 80° C las indicadas en la discusión.

Las tinturas sobre Courtelle y Euroacril se realizaron en las siguientes condiciones:

Azul Sandocryl B-2GLE	1'8 % s.p.f.
CH ₃ — COONa	0,02 Molar
CH ₃ — COOH 40 % hasta	pH = 4,5
Relación de baño	90/1

y las temperaturas empleadas fueron:

Courtelle	Euroacril
Temperatura de las isotermas: 75, 78, 80, 82, 87, 90, 95° C	Temperatura de las isotermas: 70, 73, 75, 78, 80, 82, 85, 90° C

Las temperaturas isorreactivas se indican en la discusión.

El colorante absorbido sobre la fibra se calculó de las lecturas colorimétricas del baño de tintura, una vez efectuadas las correspondientes correcciones de la densidad óptica en función de la temperatura.

RESULTADOS

A partir de los resultados obtenidos de las isotermas a las temperaturas indicadas, se calcularon los exponentes «a» de la ecuación de Cegarra-Puente modificada en su forma logarítmica.

$$\ln \left[- \ln \left(1 - \frac{C_t^2}{C_m^2} \right) \right] = a \cdot \ln K + a \cdot \ln t$$

A continuación, se calculó la «a» media (a) por ser ligeramente distintas a las diferentes temperaturas, y poder aplicar un valor único y constante en el cálculo de las constantes de velocidad (K) en la ecuación:

$$K = - \frac{1}{t} \ln \left[1 - \frac{C_t^2}{C_m^2} \right]^{\frac{1}{a}}$$

Por último, aplicando la ecuación de Arrhenius se determinaron las energías de Activación y los logaritmos neperianos de los factores preexponenciales K_0 . El resumen de todos los resultados obtenidos se expresan en la Tabla I.

TABLA I

Fibra	Colorante	E (Kcal/mol)	ln K_0	a
Courtelle	Azul Sandocryl B-2GLE	92'4627	122'321	0'769236
Euroacril	Azul Sandocryl B-2GLE	78'1960	104'164	0'5263157
Lana	Anaranjado Xileno Sol P	19'9995	27'5309	1'191057
Fibrana	Azul Solar G	13'5948	16'915	1'0143633

Con los valores expuestos en la Tabla I, y haciendo uso de la ecuación de isorreactividad [11] se calcularon las temperaturas en función del tiempo de tintura isorreactiva para los diferentes sistemas estudiados definidos por la energía de activación E, por el factor preexponencial K_0 , que depende de la concentración inicial de colorante y por el tiempo máximo de absorción t_m , el cual se fijó a priori en 20, 40 y 80 min. que corresponden respectivamente, bajo el supuesto de 100 % de Agotamiento a unas velocidades de agotamiento de:

5 % Ag./min, 2'5 % Ag./min. y 1'25 % Ag./min.

En la Tabla II se indica un ejemplo del cálculo obtenido en un ordenador HP 2100 A y en la Fig. 1 se resumen las gráficas de temperatura para todos los casos estudiados.

TABLA II

Valores de Temperatura - Tiempo, para la tintura Isorreactiva de Euroacril, con un t_m de 80 min.

READY
RUN

Azul Sandocril B-2GLE EUROACRIL

A, E, KO, TM? 5263157, 78196, 104.164, 80

<i>T</i>	<i>T. ABS</i>	<i>TEMP</i>
5.00000E-02	308.44	35.4396
4.05	340.718	67.7184
8.05	346.519	73.5192
12.05	350.056	77.056
16.05	352.655	79.6547
20.05	354.744	81.7436
24.05	356.513	83.5181
28.05	358.085	85.0853
32.05	359.512	86.5115
36.05	360.843	87.8426
40.05	362.112	89.1125
44.05	363.35	90.3497
48.05	364.58	91.5803
52.05	365.832	92.8315
56.05	367.136	94.1357
60.05	368.536	95.5356
64.05	370.097	97.0972
68.05	371.938	98.9376
72.05	374.312	101.312
76.05	378.024	105.024

DISCUSION

Dado que el objeto de este estudio es el control de un sistema tintóreo a través del cálculo del ritmo de variación de la temperatura en función de un tiempo de tintura previamente establecido, para que el sistema se comporte isorreactivamente, analizamos los diferentes resultados obtenidos en los casos experimentales ensayados.

Se puede apreciar el examen de ecuación [9] y de la Fig. 1, que la temperatura inicial de la tintura queda indeterminada por las características de la ecuación, ya que la ecuación diferencial presenta un punto de indeterminación cuando el valor de $C_t = 0$. Por ello, para fijar la temperatura inicial se adopta un valor de t muy pequeño, tal como aparece en la Tabla II $t = 0,05$ min., se observa que para un mismo valor de t_m , los valores de la temperatura inicial varían considerablemente de unos sistemas a otros y que para un mismo sistema el valor de la temperatura inicial es tanto más elevado cuanto más pequeño es el tiempo de tintura t_m . Por otra parte, se hace evidente que algunos de los valores de la temperatura inicial no son usuales en un proceso industrial, Tabla III.

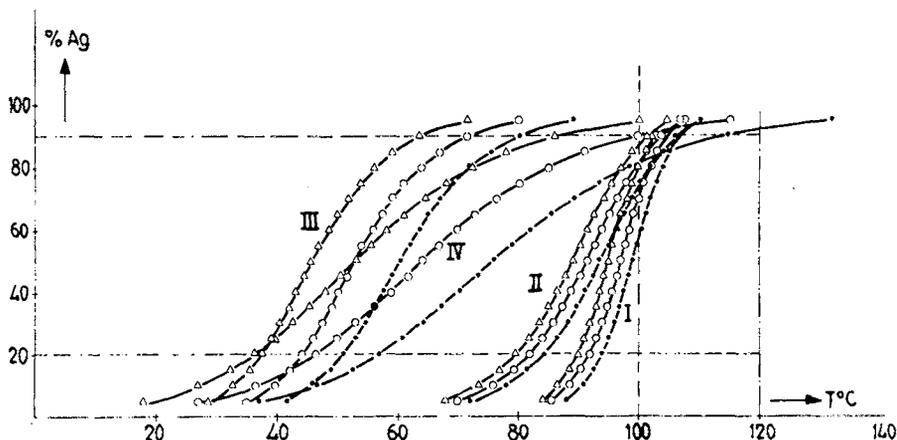


Figura 1. Curvas Isorreactivas de varios sistemas tintóreos.

- | | |
|-------------------|---------------|
| ○ $t_m = 20$ min. | I: Courtelle |
| ○ $t_m = 40$ min. | II: Euroacril |
| △ $t_m = 80$ min. | III: Lana |
| | IV: Fibrana |

TABLA III

Temperaturas iniciales para tintura isorreactiva

	$t_m = 20$ min.	$t_m = 40$ min.	$t_m = 80$ min.
Courtelle	74'587° C	70'0063° C	65'6464
Euroacril	48'1796° C	41'5251° C	35'4396
Lana	22'4933° C	12'6763° C	3'32336
Fibrana	0'224792° C	-13'9147° C	-26'68° C

En estos casos, el inicio de la tintura debe de hacerse a una temperatura determinada, manteniendo ésta constante el tiempo necesario para agotar una pequeña cantidad del colorante inicial, y a partir de esta temperatura seguir el ritmo marcado por las tablas $t_i/°C$.

Además, tal como puede observarse en la Tabla II para el ejemplo citado, los incrementos iniciales de temperatura son muy elevados y en todos los casos exceden las posibilidades de las máquinas de tintura, aún en aquéllos en que el inicio es a temperatura viable.

Por ello, se ha establecido el criterio de iniciar la tintura a la temperatura constante que corresponde al 20 % Ag. manteniéndola el tiempo necesario para agotar esta cantidad, y a partir de este punto se puede seguir el ritmo de calentamiento isorreactivo, que está dentro de los márgenes posibles en las máquinas de tintura.

Este inconveniente no representa ningún obstáculo para la práctica ya que al principio de tintura se estima según Carbonell y colaboradores (2), que el

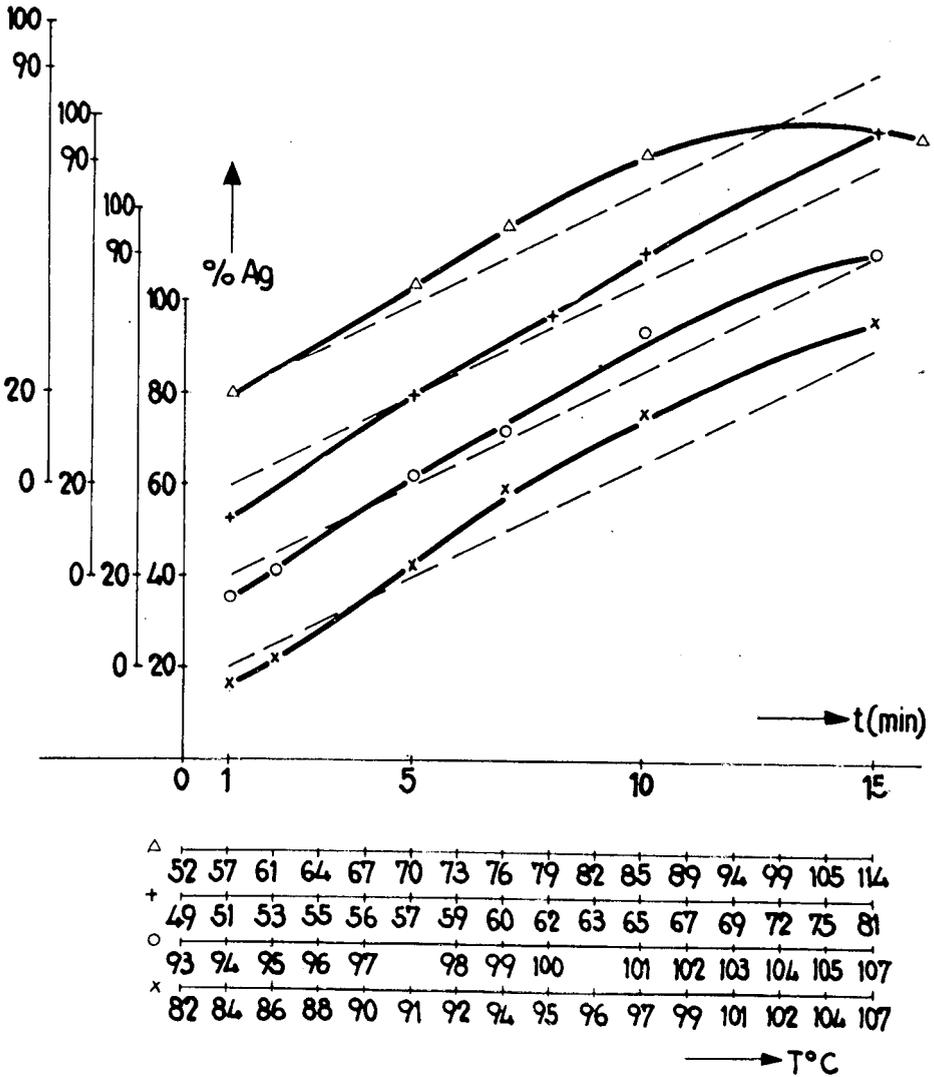


Figura 2. Valores teóricos y prácticos de agotamiento en función del tiempo de tintura isorreactiva y de la temperatura para $t_m = 20$ min.

- △ Fibrana
- + Lana
- Courtelle
- × Euroacril

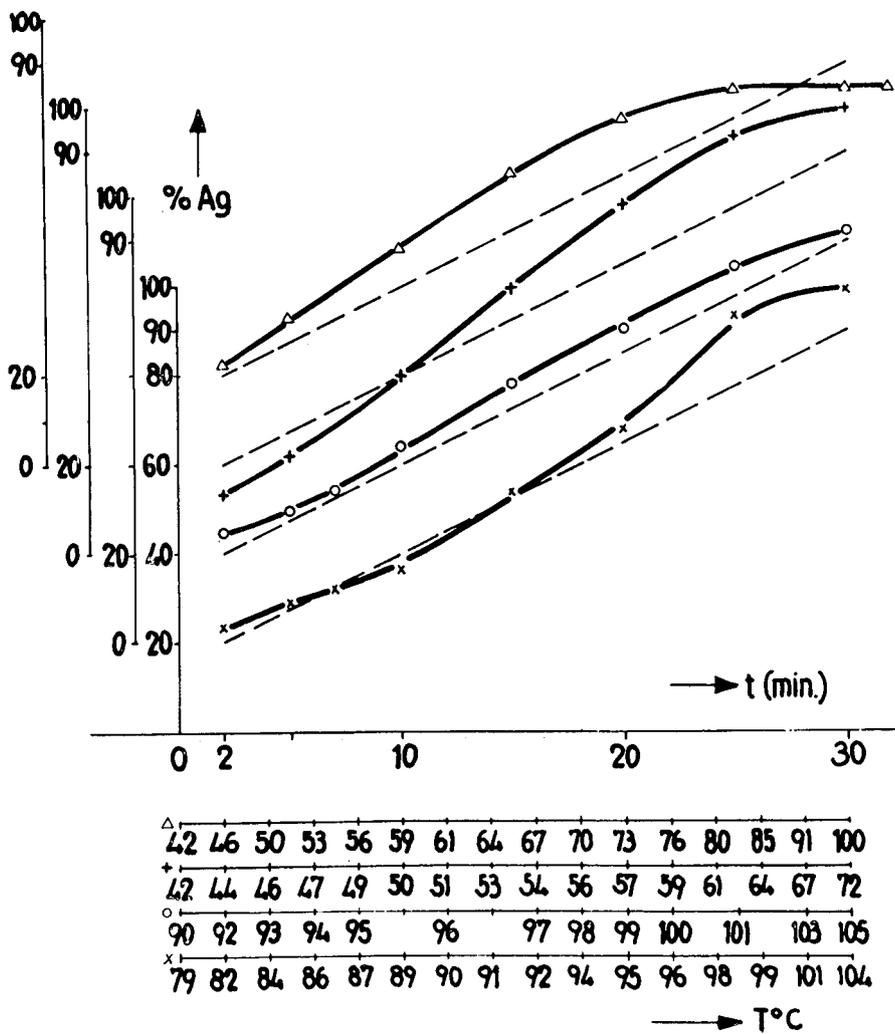


Figura 3. Valores teóricos y prácticos de agotamiento en función del tiempo de tintura isorreactiva y de la temperatura para $t_m = 40$ min.

- △ Fibrana
- + Lana
- Courtelle
- × Euroacril

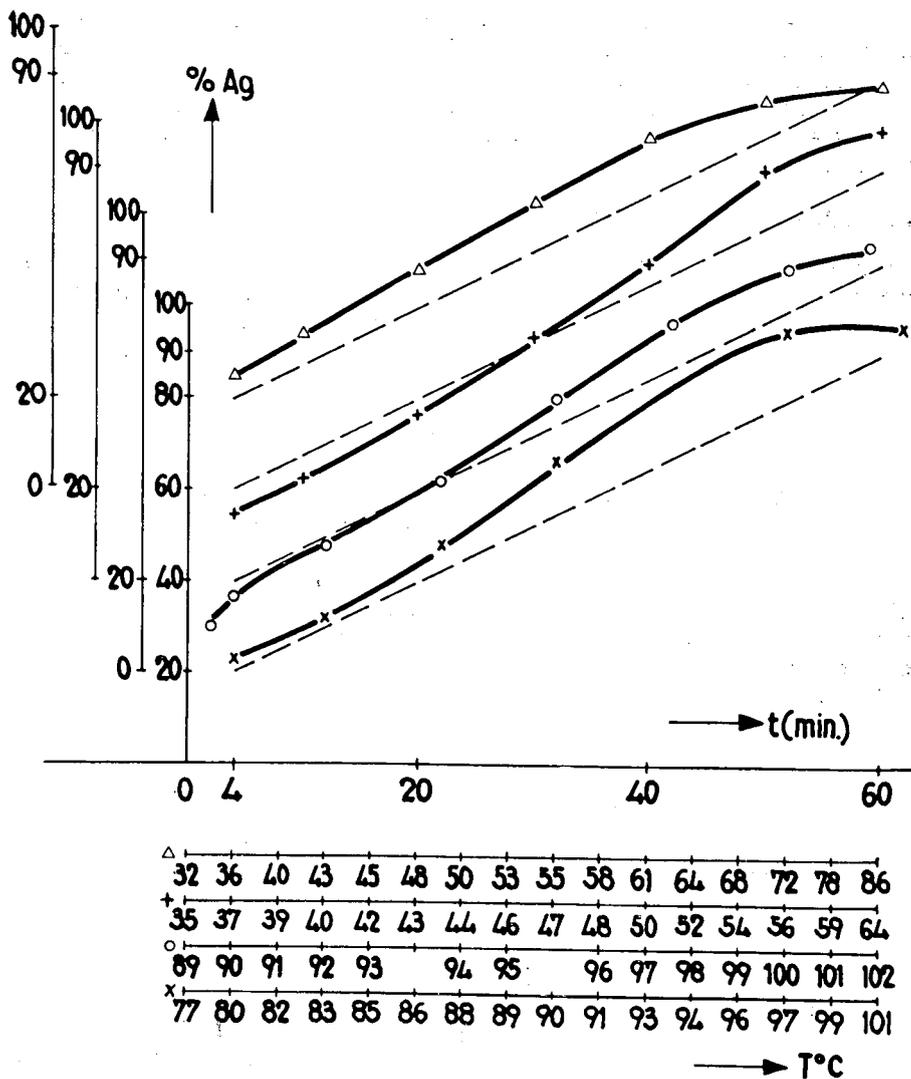


Figura 4. Valores teóricos y prácticos de agotamiento en función del tiempo de tintura isorreactiva y de la temperatura para $t_m = 80$ min.

- △ Fibrana
- + Lana
- Courtelle
- × Euroacril

citado 20 % de colorante inicial puede subir de cualquier modo sin que al final de la tintura se produzcan diferencias de color visualmente apreciables.

Por otra parte, puede verse que las temperaturas correspondientes al final de la tintura sobrepasan en algunos casos los 100° C. Puede ser que por el tipo de maquinaria existente o por la naturaleza de la fibra que se tiñe, no se pudiese sobrepasar dicha temperatura u otra inferior; en este caso, se interrumpiría el calentamiento una vez alcanzada dicha temperatura y se proseguiría la tintura en su sistema isotérmico. Ello implicaría un ciclo más largo que el previsto, sin que se afectase adversamente la igualación, ya que la tintura se realizaría a una velocidad más lenta.

COMPROBACION EXPERIMENTAL DE LA TEORIA ISORREACTIVA

Con el fin de comprobar la validez y limitaciones de la teoría expuesta, se ha procedido a la realización de una serie de tinturas en las condiciones de temperatura que indican las curvas de Isirreactividad desde el 20 % al 90 % de agotamiento. Los resultados pueden observarse en las gráficas de las *figuras 2, 3 y 4* donde se indican los valores de agotamiento en función del tiempo y de las temperaturas de isorreactividad.

En todos los casos estudiados las gráficas experimentales sufren desviaciones sistemáticas por encima de las rectas teóricas, presentando pendientes superiores a las de las citadas rectas, para converger hacia ellos en los últimos tramos de la tintura, acentuándose en la fibrana a causa de la afinidad de creciente con la temperatura.

Estos desvíos pueden atribuirse a varias causas, entre ellas cabe citar, las deficiencias en el control de la temperatura, el posible incumplimiento de las ecuaciones cinéticas, a las bajas temperaturas del principio de tintura así como de la ley de Arrhenius el variar la temperatura (3), (6), (8), (9).

A nuestro juicio, la causa principal de la desviación es el insuficiente control de la temperatura. puesto que cualquier elevación de la misma por encima de la teórica supone un exceso de absorción de colorante que ya no puede revertir nuevamente el baño cuando la temperatura regrese o quede por debajo del valor teórico. Dicho con otras palabras los errores son acumulativos e irreversibles.

En cuanto a las limitaciones del método cabe decir que cuando las temperaturas calculadas incluyan cambios en el sistema tintóreo, disminución de la afinidad, puntos de transición, etc., que impliquen el incumplimiento de las leyes cinéticas supuestas en la teoría, los valores de temperatura calculados no darán lugar a la absorción proporcional al tiempo de cuya hipótesis se parte.

En las tinturas expuestas estos fenómenos se manifiestan sensiblemente en el caso de la Fibrana donde para la tintura con $t_m = 40$ min. se establece un equilibrio, y en la de $t_m = 20$ min. se produce al final una desorción no prevista en los cálculos teóricos hechos sobre base cinética y no sobre sistemas en equilibrio como el que aparece en este caso concreto.

CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes que se desprenden de este estudio son las siguientes:

Se ha establecido una ecuación de Isorreactividad que permite, mediante un adecuado conocimiento de los parámetros cinéticos, programar el ritmo de crecimiento de la temperatura de tintura de un sistema tintóreo, una vez fijado el tiempo máximo de absorción, de forma que el agotamiento del colorante se efectúe de manera proporcional al tiempo de tintura.

Se ha comprobado la validez de los resultados obtenidos con dicha ecuación

a través de unos ensayos prácticos que reproducen con la suficiente aproximación la hipótesis planteada.

Se describen asimismo las limitaciones del método, y los desvíos más probables que pueden surgir.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a Sandoz, S. A. E. por la ayuda financiera que ha permitido realizar este estudio. Asimismo agradecen la colaboración del Licenciado D. Juan Ovejero y la Srta. M.^a Rosa Borrós en la realización del trabajo experimental y de cálculo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Carbonell, J., Merminod, J. P., y Hasler, R.: Bol. Inst. Inv. Text. y de Cop. Ind. 34 (1968) 23.
- (2) Carbonell, J., Hasler, R., Walliser, R., y Knobel, W.: Melliand Textilberitche. 54 (1973) 68.
- (3) Valdeperas, J.: Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Barcelona. 1973.
- (4) Cegarra, J. and Puente, P.: Text. Research J. 37 (1967), 343.
- (5) Cegarra, J., Puente, P.: Boll. Inst. Text. y de Cop. Ind. 60 (1974) 1.
- (6) Cegarra, J., Puente, P. y Valdeperas, J.: Text. Chemist and Col. 6 (1974), 170/23.
- (7) Cegarra, J., Puente, P., Carrión, F. J., Valdeperas, J.: Bull. Scient. I.T.F. V. 3, n.º 9 (1974) 61.
- (8) Cegarra, J., Puente, P., Valdeperas, J.: Comunicación presentada en el 1.º Congreso de la F.I.A.Q.C.T. Barcelona, mayo 1975. En prensa.
- (9) Peters, R. H.: Ingamells W. J.S.D.C. Nov. (1973) 397.

