

6.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.1.- Fibras utilizadas.

Las dos fibras ensayadas han sido: Tencel, suministrada por Courtaulds, y Viscosa estándar. Las características de los tejidos empleados pueden verse en la tabla siguiente:

TABLA 8

Características de los tejidos utilizados en el estudio

Parámetro		Viscosa	Tencel
Densidad (hilos/cm)	Urdimbre	28,6	38
	Trama	21,6	21,3
Torsión (vueltas/m)	Urdimbre	604Z	368,8Z
	Trama	682Z	269Z
Ligamiento		1e1	3e1b3.1
Peso (g/m ²)		128,2	325,3

El título de la fibra Tencel es de 1,7 dtex y la de Viscosa 1,94 dtex.

Ambas fibras han sido sometidas a un proceso de lavado con detergente no iónico, con el objeto de eliminar cualquier tipo de agente de ensimaje que pudiera tener.

El lavado se realizó con Sandozina NIA (Clariant) a una relación de baño de 1/12, a 60°C durante 60 minutos. Después del lavado, se realizaron varios aclarados y las muestras se secaron a temperatura ambiente.

6.2.- Colorante utilizado.

Por ser utilizado a que en la mayoría de los estudios físico-químicos sobre fibrascelulósicas, se ha empleado el colorante C.I. Direct Blue 1,

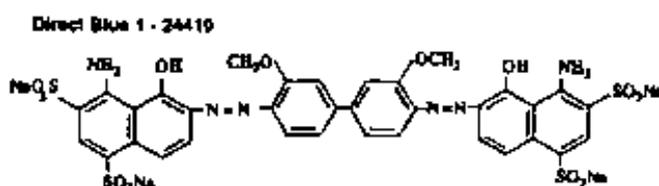


Fig. 17: Estructura química de C.I. Direct Blue 1

El colorante se presenta en su forma comercial bajo la denominación de Azul Celeste Hispamin 6B (Robama S.A) con una riqueza del 36.7%.

Para el estudio de la influencia de los electrolitos en la Cinética de Absorción de las fibras ensayadas, es necesario saber qué tipo de electrolito presenta la forma comercial del colorante, que es la que se utilizará para el estudio.

En el análisis del colorante se determinó el contenido de sulfatos, cloruro y amonio. Los resultados mostraron la inexistencia de amonio y sulfatos mientras que dieron positivo en el contenido de cloruros. El contenido del NaCl, se determinó que era del 17.8%.

Según la clasificación SDC (Society of Dyers and Colorists), basada en las propiedades de igualación de los colorantes directos, el colorante C.I. Direct Blue 1 se ubica dentro del grupo tipo B., que corresponde a los colorantes de mediana igualación o "controlables por la sal". Los colorantes de este tipo son aquellos que,

en relación de baño 1/30 y con adiciones de sal inferiores al 1% s.p.f., dan un agotamiento no superior al 50%.

Para este tipo de colorante, el agotamiento máximo se obtiene en el intervalo de temperatura de 80-100 °C y cuando la tintura se realiza sin sal, el agotamiento es mucho menor.

6.2.1.- Influencia de la concentración:

Para la evaluación de la cantidad de colorante que va quedando en el baño para cada tiempo, se ha utilizado la medida espectrofotométrica en celda (2mm espesor) con flujo continuo, que permite calcular la concentración de colorante con el que se está trabajando, a partir de la medición de la absorbancia, de acuerdo con la Ley de Beer.

El colorante presenta para cualquiera de las concentraciones de electrolito utilizadas y para todas las temperaturas a ensayar un máximo de absorbancia a 620 nm, esta es la longitud de onda a la que se han realizado todas las mediciones.

6.2.2- Curvas de calibración:

Debido a que las medidas de la concentración de colorante en la fibra se realizarán a partir de la concentración de colorante que queda en el baño, las rectas de calibración de cada una de las condiciones de las dos variables a estudiar; concentración de electrolito (0.5, 1.0 y 1.5 g/L) y temperatura (30, 40, 50, 60, 70 y 80°C), deberán realizarse para cada una de ellas.

De cada una de las concentraciones de colorante que constituirán la recta de calibración, se prepararan tres disoluciones distintas con la concentración de electrolito correspondiente. Se introducirán en el recipiente del baño y se llevaran a las condiciones experimentales de temperatura. Una vez alcanzadas las condiciones experimentales, se procederá a dejar circular la disolución por el circuito. Cuando la medida de la absorbancia se haya estabilizado, se considerará ésta como la medida correspondiente a la muestra de concentración.

Para cada par de condiciones de electrolito y temperatura, se realizarán tres medidas de absorbancia. Si la desviación estándar de las tres medidas presenta un valor inferior a 10^{-3} se considerará que corresponden a un grupo homologo. Si no es así, se repetirán de nuevo las tres muestras.

Para los cálculos conducentes a la ecuación de la recta de calibración, se utilizarán todos los pares de valores concentración-absorbancia .

Aplicando la metodología descrita y utilizando los modelos de regresión del tipo lineal ($y=A*x+B$), se ha utilizado programa Data Fit 6.1 (Oakdale Engineering), y la estimación de los coeficientes se realiza por el método de mínimos cuadrados.

Se han escogido los coeficientes obtenidos dentro del intervalo de confianza de 99% atendiendo a que, cualquier cálculo posterior que se realice en el sistema debe tener como base la utilización de una de las rectas de calibración obtenidas

Los resultados obtenidos pueden observarse en la tabla de la página siguiente:

TABLA 9

Parámetros rectas de calibración a todas las condiciones del estudio

	A	B	R²
0,5 g/L			
30°C	35,719	-0,0125	0,999
40°C	36,521	-0,0164	0,999
50°C	36,550	-0,0187	0,999
60°C	36,670	-0,0155	0,999
70°C	36,700	-0,0293	0,999
80°C	36,729	-0,0285	0,999
1,0 g/L			
30°C	36,069	-0,0308	0,999
40°C	36,550	-0,0306	0,999
50°C	36,594	-0,0362	0,999
60°C	36,695	-0,0338	0,999
70°C	36,744	-0,0303	0,999
80°C	36,783	-0,0311	0,999
1,5 g/L			
30°C	36,493	-0,0384	0,999
40°C	36,495	-0,0385	0,999
50°C	36,617	-0,0371	0,999
60°C	36,676	-0,0365	0,999
70°C	36,717	-0,0379	0,999
80°C	36,802	-0,0440	0,999

6.2.3.- Equilibrio. Pseudo-Equilibrio

Una fase muy importante del proceso cinético es la determinación de la concentración del colorante en la fibra en el equilibrio (C_{∞}). Las referencias

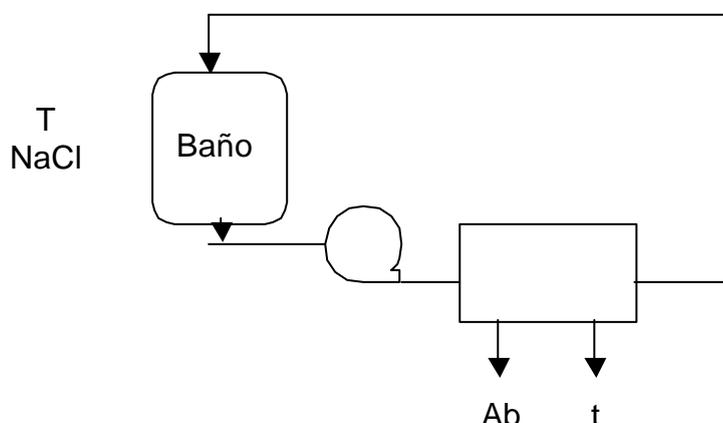
bibliográficas¹ en las que se determinan isotermas de tintura, de fibras celulósicas con colorantes directos, toman como tiempo de tintura de equilibrio 3 horas.

A pesar de ello, se han realizado las tinturas durante 50 horas atendiendo a la novedad que presupone, tanto el sistema por el que se van a medir las absorbancias (célula en continuo) como por la novedad que representa el comportamiento de la fibra Lyocell de la que no se disponen referencias bibliográficas.

En algunos trabajos de tipo similar en los que se calcularon coeficientes de difusión de láminas de Viscosa con colorantes directos con sistemas de flujo continuo, pero en baño infinito, se consideró que 2800 minutos era tiempo suficiente como para que el sistema alcanzara el equilibrio².

Si se atiende a los datos que Vickerstaff³ presenta, la sensibilidad del sistema a la concentración de electrolito puede modificar de forma importante el sistema en el equilibrio. Las diferencias observadas en Crysophenine G en Cellophane entre 0.2 g/L, 0.5 g/L, 1.0 g/L y 2.0 g/L hacen que resulte imprescindible asegurar el valor de C_{∞} en el sistema experimental previsto para cada caso en concreto.

6.3.- Sistema de circulación.



Parámetros fijos:

- Cantidad de fibra 5,00 g
- Volumen de baño R_b ; 1/50
- Velocidad de circulación: 5,61 l/h
- Equivalencia 18,66 L/kg min

6.3.1.- Elección de las variables

En un sistema del tipo colorantes directos - fibras celulósicas, las dos únicas variables que influyen significativamente sobre el sistema, son la concentración del electrolito que actuará como fuerza motriz que impulsará el colorante hacia el interior de la fibra y la temperatura, que indicará la sensibilidad de las cadenas monomoleculares ante dicho parámetro.

El conjunto de ambas variables permitirá establecer cual es el efecto comparativo entre Tencel y Viscosa. Las concentraciones de electrolito escogidas han sido: 0.5 g/L, 1.0 g/L y 1.5 g/L, a las que la cinética permitirá diferenciar etapas concretas. A concentraciones mayores, de 2.0 g/L, la cinética de absorción con agotamiento no permitirá establecer la etapa de tiempos iniciales y podría resultar una fuerza motriz elevada que no permita estudiar con claridad el efecto de la temperatura sobre la microestructura de las fibras ensayadas.

De hecho, el efecto a estudiar de forma más importante será la temperatura, aunque debido a la gran sensibilidad demostrada en otros trabajos experimentales por el colorante a utilizar, se han variado las concentraciones de electrolito en los niveles más bajos. Se han seguido como referencia los esquemas de trabajo propuestos por Maekawa y colaboradores^{4,5} y por Muraoka y colaboradores⁶ en los que aconsejan que para el estudio de mecanismos relacionados con diferencias microestructurales con colorantes directos se requieren de circulaciones bajas y concentraciones de electrolito bajas, también.

Además, en uno de los trabajos de McGregor, Peters y Petropoulos de 1962, referenciado por Rattee-Breuer⁷, estos autores utilizan para el estudio de los coeficientes de difusión de colorantes directos sobre celofán, concentraciones de electrolito de 0,5 y 1,0 g/L.

Para que todos los valores de absorbancia se encuentren en un rango de aplicación de la Ley de Lambert-Beer, la concentración inicial de colorante que se utilizará en todo el estudio será de 0,02 g/L.

Por limitaciones inherentes al montaje experimental utilizado, se trabajará con una relación de baño de 1/50, lo que conlleva a que, en cada una de las cinéticas se trabaje con 5,000 gramos de fibra.

6.3.2.- Velocidad de circulación

Una de las variables más importantes a considerar en un procedimiento experimental en continuo, es la velocidad de circulación del baño.

Como que en el estudio se pretenden evidenciar diferencias estructurales de fibras de composición química prácticamente idéntica, la convección proveniente de la circulación del baño, no debe ser elevada. El mecanismo de transporte del colorante al interior de la fibra no debe verse influenciado por la misma de forma importante.

Por otra parte, velocidades de circulación demasiado pequeñas no permitirían asumir que el transporte convectivo es suficiente como para asegurar la uniformidad de composición del baño de tintura. Ello es importante ya que va a utilizarse la medida de la misma como base de cálculo de la cantidad de colorante que, para cada tiempo, va al interior de la fibra.

Se utiliza una bomba peristáltica DINKO Instruments de tipo D-25VT, con 8 rodillos en cabezal único. Como que en este tipo de bombas, la dependencia del flujo con el diámetro de tubo utilizado, es importante, se ha procedido a una serie de calibraciones previas para evitar distorsiones de los resultados debido a este factor. Se han realizado diez mediciones de caudal para que la velocidad de circulación

final sea aproximadamente 6 l/h. Este flujo es el aconsejado por Muraoka y colaboradores⁸.

El flujo final conseguido con la posición del 20% de la velocidad del rotor es de $5,613 \pm 0,003$ l/h. Esta circulación equivale a trabajar con 0,4 ciclos/min.

6.3.3.- Reproducibilidad de los resultados obtenidos

Para la evaluación del sistema, se han realizado varias cinéticas hasta que dos de ellas han dado finalmente la misma curva de absorción que es la que se ha utilizado para los cálculos. Este control resulta sencillo ya que el espectrofotómetro utilizado (Shimadzu UV-240) tiene un registro continuo en papel, por lo que la coincidencia de resultados experimentales en cada par de cinéticas es evidente.

En la mayor parte de los casos, no ha sido necesario más que dos cinéticas ya que, la reproducibilidad del sistema es buena. En algún caso, Viscosa 1.5 g/L, ha sido necesaria la realización de tres cinéticas debido a problemas en el funcionamiento del sistema de bombeo.

A modo de comprobación aleatoria, se repitieron tres condiciones de cada fibra para comprobar, antes de la realización de los cálculos, que el sistema experimental no se había modificado a lo largo de la realización.

6.4.- Estimación no lineal de los parámetros de cada modelo

6.4.1.- Regresión de datos experimentales

El análisis de la regresión permite establecer una correlación entre datos experimentales y una ecuación o modelo determinado, de forma que permita

relacionar el comportamiento experimental con el descrito por dicho modelo, con suficiente precisión.

Cada modelo de regresión tiene parámetros ajustables y variables, que permiten el mejor acercamiento entre modelo y datos experimentales.

El usuario puede escoger, en función de cada experimento o de cada fenómeno a evaluar, cuales deben ser las variables que deberán estudiarse para poderlas correlacionar con uno o varios modelos determinados.

El nivel de ajuste entre los datos experimentales y el modelo viene dado por la función de error y se encuentra configurada de forma que, valores pequeños de dicha función representan un buen ajuste entre unos y otros. A partir de los resultados experimentales de las variables escogidas, por iteración, pueden irse ajustando los parámetros del modelo con objeto de minimizar dicha función de error. Una vez se ha minimizado, es posible establecer hasta donde describe el modelo los datos obtenidos experimentalmente.

En la regresión de datos respecto a modelos teóricos, hay una serie de cuestiones que deben considerarse:

- ¿Qué modelo se escogerá?

Generalmente, suele conocerse el modelo que quiere comprobarse, aunque a veces, sea mejor como aproximación, el considerar una serie de modelos que el *software* habitual lleva incorporado.

- ¿Cómo se ajusta a los datos experimentales?

Debería de haber algún parámetro numérico que indique cual es la bondad del ajuste, no siempre es suficiente una simple comparación visual.

- ¿Se han tomado en consideración los errores involucrados?

Suele resultar extraño que el modelo propuesto coincida exactamente con las medidas realizadas, de forma que debería disponerse de datos numéricos de error y poder determinar si el modelo es, o no, estadísticamente válido .

- ¿Cuál es la exactitud en los parámetros optimizados?

Debería disponerse de alguna herramienta estadística que permita determinar la probabilidad de los errores en los parámetros optimizados.

Hay dos métodos utilizados y aceptados para poder realizar un análisis de regresión: Regresión Lineal y Regresión No lineal.

Por el carácter no lineal de los modelos que van a utilizarse en este estudio, se escoge como método a aplicar sobre los datos experimentales obtenidos, el de regresión no lineal.

6.4.2.- Regresión no lineal

El objetivo de la regresión no lineal es determinar los parámetros de mejor ajuste para un modelo determinado, minimizando una determinada función de error. La diferencia fundamental, respecto la regresión lineal, estriba en el proceso de minimización de la función de error, ya que en la no lineal el proceso se realiza mediante iteraciones.

El proceso de estimación empieza a partir de unos valores iniciales que cumplan con el modelo a estudiar. A dichos valores se les aplican algoritmos que mejoran el proceso de estimación iterativa.

La nueva estimación, se convierte en el punto de partida para la siguiente iteración. El proceso continúa hasta que la función de error presenta valores suficientemente bajos.

El modelo no lineal, puede expresarse como:

$$y = y(x; a)$$

La función de error a minimizar, presenta una forma como:

$$c^2(a) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - y(x_i; a)}{\sigma_i} \right]^2$$

Donde σ_i es la medida del error, o desviación estándar del punto i -ésimo.

Tal y como ocurre con cualquier regresión, se está minimizando la suma de los cuadrados de las distancias entre los puntos experimentales y la línea de regresión.

Las iteraciones no lineales, proceden según las siguientes etapas:

1.- Obtención de estimaciones iniciales para todas las variables. Cuando los modelos se construyen de nuevo, hay que hallar valores que permitan una solución inicial.

2.- Utiliza la estimación para calcular la función de error

3.- Se utiliza el algoritmo para mejorar el ajuste de las variables del modelo a los datos experimentales. El programa utilizado, Data Fit 6.1 (Oakdale Engineering) tiene incorporada en las subrutinas de cálculo el algoritmo de Levenberg-Marquardt, basado en derivadas numéricas durante el proceso.

4.- Vuelve a recalcular la función de error y se compara con la iteración anterior.

5.- Se repiten los pasos 3 y 4 , hasta que no hay cambios en la función de error, entonces, cesan las iteraciones.

6.- Se calcula la bondad del ajuste estadístico.

La regresión no lineal es un método más general que la lineal, lo que permite aumentar el número de modelos a aplicar sin tener que transformar las funciones, o los datos experimentales. Además, permite la definición de modelos propios, siempre y cuando se hayan estudiado previamente, los valores de solución de los mismos para empezar el proceso de estimación.

Para la evaluación de la exactitud del modelo propuesto con los resultados experimentales se utiliza la Suma de Residuos al cuadrado (RSS) y el error estándar del valor estimado (SEE).

6.4.3.- Parámetros para el proceso de solución

Cuando se utiliza un proceso iterativo para la estimación del valor de determinados parámetros de un modelo matemático por regresión no lineal, el programa calcula para cada punto la función de error y lo compara con la iteración anterior. Cuando la diferencia es menor que un valor dado, da por terminada la iteración. Este valor se

denomina Tolerancia de la regresión. En este caso, se ha adoptado una tolerancia de $1 \cdot 10^{-10}$.

El número de iteraciones a realizar para alcanzar la tolerancia de la regresión, ha sido de 250, ya que se ha considerado que serían suficientes. Si con estas iteraciones, no se alcanza el límite de la tolerancia, el proceso se considera como no válido.

Referencias Bibliográficas

- 1 Bairathi, A. Dyeing Sorption Isotherms of Three Direct Dyes and their mixtures on purified cotton. *Textile Chemist and Colorist*. December 1993.

- 2 Ribé, J. Determinación del coeficiente de Difusión de colorantes directos y en relación con la concentración de los electrolitos. Tesis Doctoral. Octubre 1966. Pag. 68-69

- 3 Vickerstaff. Th, The Physical-Chemistry of Dyeing. I.C.I. Oliver and Boyd, London. 2nd edition. 1954. (Tabla 24, pag. 205, y Fig. 73 pag. 211).

- 4 Maekawa, M.-Ozeki, S. Mixture diffusion of sulfonated dyes into cellulose membrane. II Effects of the addition of a dye with lower affinity on parallel diffusion of a dye with high aggregate properties. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and engineering aspects*. 142, (1998), pag. 99 –100

- 5 Maekawa, M.-Udaka, M.-Sasaki, M- Tuji, Y.-Yoshida, H.-Kataoka, T. Diffusion mechanism of Direct Dyes into a Cellulose Membrane: The structural effect of Direct Dyes on the Adsorption rate. *Journal of Applied Polymers Science*. 37, (1989), pags. 2141-2142 y 2152

- 6 Muraoka, Y-Fujiwara, H.I., Fujiwara, T.- Igarashi, Ch.-Nishizawa, K. Analytical Technique for Characterizing the initial Stage of the dyeing process. *Textile Research Journal*, 68 (2), 1998, pag. 107 y 108

- 7 Rattee, I.D.-Breuer, M.M. The Physical-Chemistry of Dye Adsorption. Academic Press. London 1974, pag. 79

- 8 Muraoka, Y-Fujiwara, H.I., Fujiwara, T.- Igarashi, Ch.-Nishizawa, K. Analytical Technique for Characterizing the initial Stage of the dyeing process. *Textile Research Journal*, 68 (2), 1998, pag. 108