

APLICACIÓN DEL ANÁLISIS TÉRMICO A LA DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO EN LANA Y FIBRAS CELULÓSICAS

A M Manich^o, M Martí^o, M Ussman¹, J Carilla^o, J Maíllo², D Cayuela³, y J Gacén³

^oInstituto de Invest. Químicas y Ambientales de Barcelona, CSIC, España

¹DCTT, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal

²Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, UPC, Terrassa, España

³INTEXTER, UPC, Terrassa, España

Resumen

Se han aplicado técnicas de análisis térmico para estudiar la porosidad interna de las fibras y se han comparado los resultados obtenidos con los valores de imbibición. Mediante termogravimetría se han realizado cinéticas de secado a 97°C que permiten determinar el contenido de agua contenida en los poros gruesos (>50nm de radio) donde la evaporación se efectúa por difusión de vapor, y finos (<50 nm) donde dominan las fuerzas de capilaridad. La aplicación de la microcalorimetría diferencial de barrido ha permitido determinar la distribución de radios de poro, además de proporcionar el volumen total de poro ocupado por el agua contenida en los capilares. Los parámetros obtenidos permiten distinguir claramente entre distintos tipos de fibra, siendo los parámetros más importantes la imbibición, el agua de humectación, la mediana del radio y el valor al que se produce el máximo incremento de volumen.

Palabras Clave: Fibras, Termoporometría, Volumen de poro, radio de poro, contenido de agua, termogravimetría, microcalorimetría diferencial de barrido.

Introducción

Una de las características más apreciadas de las fibras textiles que las hacen idóneas para la fabricación de prendas de vestir, es su capacidad de absorción de humedad: Gracias a esta característica la piel se mantiene seca a pesar de los fenómenos de exudación y transpiración, además de proteger al cuerpo de los cambios bruscos de temperatura exterior gracias al agua retenida por las fibras que actúa como acumulador de calor. Ya Nicolás de Susa (1401-1463) y Leonardo da Vinci (1452-1519) se habían hecho eco de esta característica de las fibras al verificar la relación existente entre la variación de masa de las mismas y los cambios de humedad exterior (1). Esta característica depende de los grupos funcionales de la fibra y de su porosidad, constituida por los intersticios y huecos que aparecen en la confluencia de los distintos niveles de conformación estructural. La distribución de los tamaños de poro y su interconexión, regula la velocidad de absorción y desorción de líquido, y los valores de equilibrio en la absorción de vapor, lo cual puede ser un valor adicional en su haber, en relación con la posibilidad de incorporar dentro de la fibra principios activos cuya liberación gradual sea regulada por la difusión de estos compuestos, coadyuvada por los fenómenos de absorción y desorción de humedad que se originan como consecuencia de las variaciones que existen en las condiciones del entorno.

Los tratamientos térmicos en seco y en húmedo de las fibras, habituales en las etapas de preparación, blanqueo, tintura y acabado, modifican su estructura

fina y, en particular, la morfología de los huecos e intersticios que constituyen la porosidad y sus características de absorción, retención y desorción de líquidos. Cuando se efectúa un ensayo de imbibición, el líquido puede ocupar distintas zonas: El líquido que recubre el exterior de la fibra se conocerá como líquido adherente; el líquido que llena los intersticios de las fibras y es susceptible de desplazarse hacia la superficie durante el secado, se conocerá como capilar, y el líquido que hidrata el interior de la fibra provocando un aumento de volumen de la misma, se conocerá como líquido de hinchado. El líquido adherente y el líquido capilar mojan la superficie exterior e interior del producto, mientras que el líquido de hinchado forma parte integral de la fibra "hidratada".

Los tres tipos de líquido se determinan claramente cuando se somete a una prueba de secado: Primero se evapora el líquido adherente, a una velocidad que depende de la transferencia de calor y de materia desde la superficie de la fibra. A continuación se evapora el líquido capilar, a una velocidad que viene determinada por la migración de la humedad desde los huecos interiores, y que depende de los fenómenos de capilaridad, difusión de vapor y flujo de moléculas. Por último, si la fibra se calienta a temperaturas superiores a 110°C susceptibles de provocar la deshidratación de la fibra, se elimina el agua de hinchado, si bien la eliminación de otras materias volátiles puede afectar a la precisión del cálculo del contenido de cada tipo de humedad.

Haciendo la derivada de la curva que representa la pérdida de masa de la muestra por evaporación en función del tiempo a temperatura constante, se obtendrá la variación de la velocidad de secado durante el ensayo que, si en lugar de representarla en función del tiempo se hace en función del contenido de humedad, se identifican claramente las etapas de secado correspondientes a la evaporación del líquido adherente, capilar y de hinchado. La velocidad de evaporación del primero es, prácticamente, constante; la del segundo, decreciente y, la del tercero, prácticamente nula (2). Algunos materiales presentan una fase de transición entre el primer y el segundo período de secado que se designa como de secado superficial no saturado. En el segundo período, las variaciones de la velocidad de secado dependen menos de las condiciones de transferencia de vapor y más de los fenómenos de capilaridad y fuerzas de difusión dominantes en los poros finos de radio inferior a 50µm. Según su microestructura predominarán unas u otras.

La Figura 1 presenta las etapas que sigue la velocidad de secado en función del contenido de humedad. Cuando la fibra está completamente mojada se produce la evaporación del líquido en exceso que recubre la fibra, hasta alcanzar la etapa de evaporación superficial, donde se observa una ligera disminución de velocidad de secado acorde con la disminución de superficie cubierta por líquido adherente. Un primer cambio acusado de pendiente indica el inicio de la evaporación del líquido capilar ubicado en los poros gruesos, donde la evaporación se regula por el mecanismo de difusión de vapor. Cuando el líquido capilar remite hasta poros de tamaño más pequeño donde las fuerzas de capilaridad juegan un papel preponderante, se observa un segundo cambio de pendiente, prosiguiendo la disminución de la velocidad de secado hasta su total eliminación. Si terminada esta etapa, se aumenta la temperatura de la muestra para favorecer la eliminación del líquido de hinchado, aparece un trazo horizontal sobre la gráfica que señala el contenido de agua de hidratación y de volátiles que podían formar parte de la muestra.

Los tramos lineales del segundo período de evaporación sugieren que la velocidad de secado es proporcional a la humedad libre de la muestra. Por consiguiente se admite que la pendiente es independiente del contenido de humedad cualquiera que sea la forma como se desplace en su interior (fase gaseosa o fase líquida). La pendiente de los tramos podría relacionarse con un parámetro de forma que indicaría la pérdida de carga del vapor al circular a través de los poros. Crecería con la relación entre la profundidad y la abertura del poro.

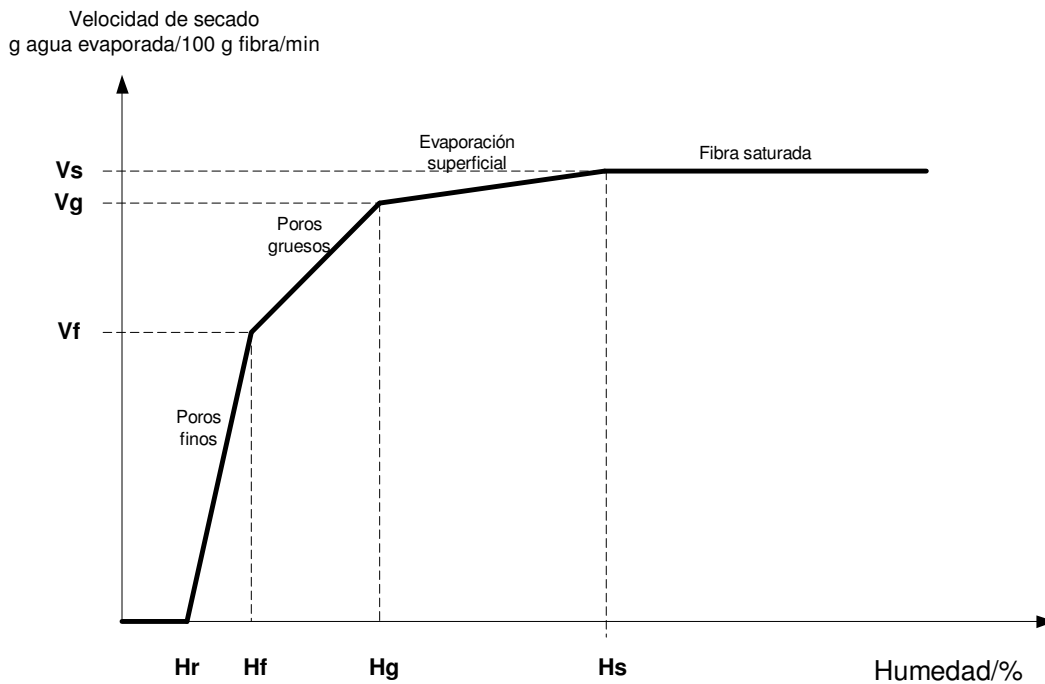


Figura 1: Cinética de secado en función del contenido de agua de una fibra.

El estudio de la morfología de la porosidad ha recabado de la contribución de técnicas distintas: a) observación directa por microscopía electrónica y difracción de rayos X aplicables a materiales mesoporosos con distribuciones de radio de poro entre 2 y 50 nm; b) métodos indirectos basados en el análisis de los fenómenos de capilaridad propios de los materiales porosos que pueden proporcionar información acerca de la abertura de los poros, y c) termoporometría basada en el análisis de las condiciones en las que se produce el cambio de fase sólido-líquido de un condensado que llena por completo su cavidad interior, contribuyendo así, al estudio de la magnitud de los huecos que se encuentran en el interior de la fibra.

Como indica Brun y sus colaboradores (3), el tamaño del poro influye decisivamente en la curvatura de la interfase sólido-líquido del líquido incluido en él: la temperatura de solidificación del líquido dependerá de las dimensiones del lugar donde se encuentre ubicado. El termograma de un líquido conocido, permitirá deducir el tamaño de poro que corresponde a cada temperatura de cambio de fase y, el volumen de poros de este tamaño, se corresponderá con la energía absorbida por el cambio de fase a esta temperatura.

Peronnet (4) describe un método para la determinación de la distribución del tamaño de poro basado en las teorías de Brun aplicadas a un micro calorímetro diferencial de barrido (microDSC). Enustun (5) señala que el método basado en

la temperatura de fusión, determina el tamaño de poro de manera fiable, mientras que Quinson (6) propone la comparación del termograma de fusión con el de solidificación, para poner de manifiesto los fenómenos de histéresis que se originan cuando el hueco donde se aloja el líquido no es esférico, pudiendo así calcular un parámetro de forma.

Esta técnica se ha aplicado a la determinación de la distribución del tamaño de poro en fibras acrílicas (7). Con otras técnicas, se ha estudiado la modificación de la distribución del tamaño de poro provocada por tratamientos enzimáticos en fibras naturales (8, 9), y los autores aplicaron esta técnica para estudiar las variaciones provocadas en la distribución del tamaño de poro en fibras de lino, cáñamo y lana sometidas a diversos tratamientos, si bien el equipo empleado, un calorímetro diferencial de barrido, proporcionó resultados con bajo nivel de precisión y rango de medida entre 2 y 150 nm de radio equivalente (10).

El objetivo de este trabajo es presentar las posibilidades del análisis térmico en el estudio del contenido de agua de las fibras y de la distribución del tamaño de poro, empleando termogravimetría y microcalorimetría diferencial de barrido, con un nivel de resolución en la distribución de tamaño de poro entre 2nm y 3 μ m de radio equivalente.

Materiales y Métodos

Se han examinado fibras celulósicas de corte algodónero: Viscosa de 10.5 μ m de diámetro, dos tipos de Lyocell de 11.5 μ m y 14.5 μ m de diámetro, Modal (procedente de madera de haya) con finuras entre 11 y 16 μ m, Polinósica de 13 μ m de diámetro y Tencel (procedente de madera de eucalipto) con finura de 12 μ m. También se ha examinado una lana Merino española tipo II de 22 μ m de finura media, suministrada por la empresa "Suc. Diego Sánchez" (Salamanca), que fue sometida a un proceso de extracción de lípidos en Soxhlet durante 4 horas en mezcla azeótropa de cloroformo/metanol 79:21 en volumen y relación de baño 1:30. El detalle de los lípidos extraídos se encuentra en otra comunicación presentada a este congreso (11).

Imbibición de agua

Para tener una idea de la microestructura de las fibras, se determinó la cantidad de agua embebida por las fibras en condiciones de vacío idénticas a las descritas en el apartado 6.2 de la norma IUP 16 para muestras secas (12), análogo al descrito en la norma ASTM D 2402 (13), de acuerdo con el método de imbibición de agua utilizado en el Intexter MO 9.1/02/01. Las determinaciones para cada fibra se efectuaron por duplicado con muestras de 1g de fibra por ensayo proporcionando los valores de recuperación de agua **R** en g de agua por g de fibra seca.

Cinética de Secado

Se sumergieron las fibras en agua mediante tubo de ensayo con ayuda de una varilla de vidrio. Se colocaron los tubos en desecador aplicando vacío inferior a 4 kPa durante 20 minutos manteniendo estas condiciones durante 24h. Nuevamente se conectó el desecador a la bomba de vacío durante 20 minutos adicionales para facilitar la expulsión del aire contenido en el interior de las fibras favoreciendo su imbibición. Se extrajeron las muestras enjuagando el agua sobrante con papel de filtro, y las muestras conteniendo agua se

introdujeron en cápsulas de aluminio en cantidades de 50 mg sellando las mismas. Al inicio del ensayo se perforaron las cápsulas y se sometieron a una cinética de secado a 97°C durante 90 min (fibras celulósicas) o 120 min (lana) y para calcular la masa seca, se efectuó una isoterma final a 115°C durante 15 min (fibras celulósicas) o 30 minutos (lana) en termobalanza TGA/SDTA 851^e de Mettler Toledo, para facilitar la eliminación del agua de hinchado. El caudal de purga fue de 35 ml/min de N₂ y los ensayos se efectuaron por duplicado. En este ensayo se obtienen los siguientes resultados (ver Figura 1):

- Humedad capilar **Hg** (% s/masa húmeda),
- Humedad capilar contenida en los poros finos **Hf** (% s/masa húmeda),
- Velocidad inicial de evaporación del agua capilar **Vg** (% s/masa seca/minuto),
- Velocidad inicial de evaporación del agua contenida en los poros finos **Vf** (% s/masa seca/min),
- Humedad residual **Hr** (% s/masa húmeda) de agua de hidratación y otros volátiles,

Los valores **Hg-Hf** y **Vg** estarán relacionados con el agua contenida en los poros de mayor tamaño (donde la evaporación se produce por difusión de vapor), y las dimensiones de su abertura al exterior, mientras que los valores **Hf** y **Vf** estarán relacionados con el volumen de huecos y abertura de los poros finos donde la evaporación está controlada por las fuerzas de capilaridad.

Termoporometría

Las muestras se preparan siguiendo procedimiento análogo al del ensayo de imbibición (10) con condiciones de centrifugación reducidas (1 minuto a 3000 rpm) para evitar la eliminación completa del agua adherente (superficial). Se prepararon por duplicado muestras de 130 mg aproximadamente, y se someten a ensayo de congelación y fusión del agua adherente y capilar utilizando un microcalorímetro DSCIII de Setaram con cápsulas de aleación "hastelloy" níquel-hierro-molibdeno de 1 mL y cápsula de referencia vacía.

El procedimiento se inició enfriando la muestra a -20°C permaneciendo a esta temperatura durante 1 hora para facilitar la congelación del agua capilar contenida en los poros de hasta de 2 nm de radio. A continuación se calentó la muestra desde -20°C a 4°C a 0.2°C/min, registrando la energía absorbida por la fusión del agua capilar a las distintas temperaturas.

De la curva DSC proporcionada por el microcalorímetro se procedió a la determinación de la línea de base, para sustraer dicha línea y calcular la energía absorbida a cada temperatura, para transformarla en volumen de agua contenida en los poros de tamaño correspondiente. Con estos datos se determina la distribución acumulada de volumen de poro [cm³/g] para radios crecientes y, con estos datos, se obtiene la distribución de tamaño de poro en cm³/g.nm que muestra el incremento de volumen de poro por gramo de fibra seca al aumentar el radio de poro en un nanómetro. Para referir los cálculos a gramo de fibra seca, finalizado el ensayo se calculó la materia seca mediante secado en estufa a 110°C durante un mínimo de 4 horas. Los resultados de este ensayo son los siguientes:

- Radio medio de poro **Rp** [nm],

- Mediana del radio **Rp50** [nm],
- Cuartilas 1ª y 3ª de la distribución de radio **Rp25** y **Rp75** [nm],
- Rango intercuartilas **RplQ** [nm],
- Valores de radio (moda) donde se dan los mayores incrementos de volumen para poros finos **RpF** (<50nm) y gruesos **RpG** (>50nm).
- Porosidad total (acumulada) de la fibra **Vp** [cm³/g] s /materia seca.

Resultados

Las imbibiciones de agua de las fibras expresada como Recuperación (Regain) de agua **R** (g/g fibra seca) según tipo de fibra se presentan en la Tabla 1. Los resultados obtenidos en el ensayo de cinética de secado en función del tipo de fibra también se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1 Resultados y valores medios de recuperación de agua **R** [g/g fibra seca], humedad capilar total **Hg**, humedad capilar contenida en poros finos **Hf**, humedad residual **Hr** [g agua/g fibra húmeda], velocidades inicial de evaporación del agua capilar **Vg** y del agua contenida en los poros finos **Vf** [g agua/100 g de fibra seca.min]

Referencia	R	Hg	Hf	Hr	Vg	Vf
Viscosa	0.7476	0.4129	0.1171	0.0189	4.82	2.97
	0.7439	0.4321	0.1150	0.0173	5.58	3.32
	<i>Medias</i>	<i>0.7457</i>	<i>0.4225</i>	<i>0.1160</i>	<i>0.0181</i>	<i>5.20</i>
Lyocell 1	0.5075	0.3228	0.1018	0.0142	3.67	2.19
	0.4943	0.3332	0.1019	0.0151	3.57	2.22
	<i>Medias</i>	<i>0.5009</i>	<i>0.3280</i>	<i>0.1019</i>	<i>0.0146</i>	<i>3.62</i>
Lyocell 2	0.4994	0.3115	0.1084	0.0150	2.36	1.54
	0.5005	0.3270	0.1009	0.0142	3.61	2.16
	<i>Medias</i>	<i>0.4999</i>	<i>0.3192</i>	<i>0.1046</i>	<i>0.0146</i>	<i>2.99</i>
Modal	0.5789	0.3413	0.1072	0.0176	4.18	2.37
	0.5570	0.3358	0.1085	0.0177	4.38	2.58
	<i>Medias</i>	<i>0.5679</i>	<i>0.3385</i>	<i>0.1078</i>	<i>0.0176</i>	<i>4.28</i>
Polinósica	0.5216	0.3338	0.1134	0.0187	2.97	1.88
	0.5090	0.3311	0.1089	0.0185	3.60	2.29
	<i>Medias</i>	<i>0.5153</i>	<i>0.3324</i>	<i>0.1111</i>	<i>0.0186</i>	<i>3.29</i>
Tencel	0.7238	0.4057	0.1102	0.0169	3.28	2.00
	0.7208	0.4101	0.1019	0.0162	4.67	2.70
	<i>Medias</i>	<i>0.7223</i>	<i>0.4079</i>	<i>0.1060</i>	<i>0.0165</i>	<i>3.98</i>
Lana Original	0.3670	0.3161	0.1051	0.0289	4.62	2.41
	0.3623	0.3237	0.1075	0.0275	3.76	2.05
	<i>Medias</i>	<i>0.3643</i>	<i>0.3199</i>	<i>0.1063</i>	<i>0.0282</i>	<i>4.19</i>
Lana Tratada	0.3921	0.3116	0.1061	0.0276	3.69	1.97
	0.3951	0.3331	0.1043	0.0278	5.09	2.69
	<i>Medias</i>	<i>0.3936</i>	<i>0.3223</i>	<i>0.1052</i>	<i>0.0277</i>	<i>4.39</i>

Los resultados obtenidos en el ensayo de termoporometría en función del tipo de fibra se presentan en la Tabla 2

Discusión

En el ensayo de cinética de secado los valores de humedad capilar, humedad contenida en los poros finos y humedad residual (de hinchado) se expresan en relación con el peso húmedo de la muestra, en cambio la imbibición de agua y el volumen de poro determinados a través de termoporometría se dan en relación con el peso seco de la muestra. La transformación de los valores de

humedad de la fibra H (referida a peso húmedo), puede referirse a peso seco calculando la recuperación R mediante la expresión $R=H/(1-H)$.

Tabla 2 Resultados y valores medios de radio de poro **Rp**, mediana **Rp50**, 1ª y 3ª cuartiles **Rp25** y **Rp75**, rango intercuartila **RpIQ**, valores donde se dan los mayores incrementos de volumen (moda) para poros finos **RpF** (<50nm) y gruesos **RpG** (>50nm) en nm, y porosidad total de la fibra **Vp** [cm³/g] s /materia seca.

Referencia	Rp	Rp50	Rp25	Rp75	RpIQ	RpF	RpG	Vp
Viscosa	16.81	26.96	11.87	83.58	71.71	6.54	108.45	0.7297
	17.41	28.31	12.31	93.05	80.74	6.68	112.16	0.6795
	<i>Medias</i>	<i>17.11</i>	<i>27.64</i>	<i>12.09</i>	<i>88.32</i>	<i>76.23</i>	<i>6.61</i>	<i>110.30</i>
Lyocell 1	12.98	19.59	8.82	88.06	79.23	5.30	108.45	0.4159
	13.25	20.51	8.99	98.65	89.66	5.11	116.14	0.4228
	<i>Medias</i>	<i>13.12</i>	<i>20.05</i>	<i>8.91</i>	<i>93.36</i>	<i>84.45</i>	<i>5.21</i>	<i>112.29</i>
Lyocell 2	13.67	20.76	9.21	104.97	95.76	5.51	120.42	0.4031
	12.70	20.39	8.74	93.05	84.31	5.01	108.45	0.4589
	<i>Medias</i>	<i>13.19</i>	<i>20.58</i>	<i>8.98</i>	<i>99.01</i>	<i>90.04</i>	<i>5.26</i>	<i>114.43</i>
Modal	14.78	22.52	10.05	101.71	91.66	6.04	116.14	0.4515
	12.84	19.81	9.03	81.51	72.47	5.57	101.71	0.4877
	<i>Medias</i>	<i>13.81</i>	<i>21.17</i>	<i>9.54</i>	<i>91.61</i>	<i>82.07</i>	<i>5.81</i>	<i>108.92</i>
Polinósica	15.58	25.36	10.36	120.42	110.06	5.75	116.14	0.4728
	14.70	22.67	9.84	116.14	106.31	5.81	125.03	0.4499
	<i>Medias</i>	<i>15.14</i>	<i>24.05</i>	<i>10.10</i>	<i>118.28</i>	<i>108.18</i>	<i>5.78</i>	<i>120.58</i>
Tencel	10.93	16.68	8.03	41.09	33.06	4.43	uni modal	0.6344
	11.49	17.34	8.38	43.22	34.84	4.75		0.6927
	<i>Medias</i>	<i>11.21</i>	<i>17.01</i>	<i>8.21</i>	<i>42.16</i>	<i>33.95</i>		<i>4.59</i>
Lana Original	9.87	16.22	6.51	104.97	98.47	3.58	114.15	0.1739
	10.70	19.05	7.29	93.05	85.76	3.39	95.77	0.1934
	<i>Medias</i>	<i>10.29</i>	<i>17.64</i>	<i>6.90</i>	<i>99.01</i>	<i>92.12</i>	<i>3.49</i>	<i>104.96</i>
Lana Tratada	12.55	25.74	8.36	130.00	121.64	3.87	108.45	0.1812
	11.53	26.54	7.74	108.45	100.71	3.64	101.71	0.2126
	<i>Medias</i>	<i>12.04</i>	<i>26.14</i>	<i>8.05</i>	<i>119.22</i>	<i>111.17</i>	<i>3.76</i>	<i>105.08</i>

Relación entre el contenido de agua capilar determinado por los tres métodos:

Existe una relación muy significativa entre la imbibición de agua R y el agua capilar determinada en el ensayo de cinética de secado Hg-Hr que puede representarse por la ecuación $Hg-Hr = 1/(3.529 - 2.759 R^{3.245})$ con un coeficiente de determinación de 99.58%. Los valores experimentales y el ajuste se presentan en la Figura 2a.

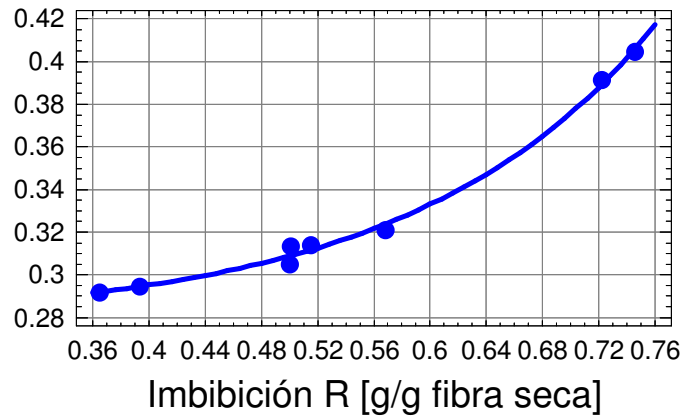
Si se relaciona la porosidad determinada por imbibición de agua R y el volumen de poro determinado en el ensayo de termoporometría Vp se obtiene la ecuación: $Vp = 0.915 + 0.733 \ln(R)$ con un coeficiente de determinación de 98.32%. Los valores experimentales y el ajuste se presentan en la Figura 2b. Como es lógico, existe también una relación muy significativa entre el volumen total de poro determinado por termoporometría Vp y el agua capilar deducida del ensayo de cinética de secado Hg-Hr que puede representarse por la ecuación $Hg-Hr = 1/(3.448 - 2.763 Vp^{2.892})$ con un coeficiente de determinación de 98.78%. Los valores experimentales y el ajuste se muestran en la Figura 2c.

Contenido de agua capilar y tamaño de los poros:

Atendiendo a los valores de los ensayos individuales, se puede afirmar que el contenido total de agua **Hg-Hr**, crece con el valor de la primera cuartila del

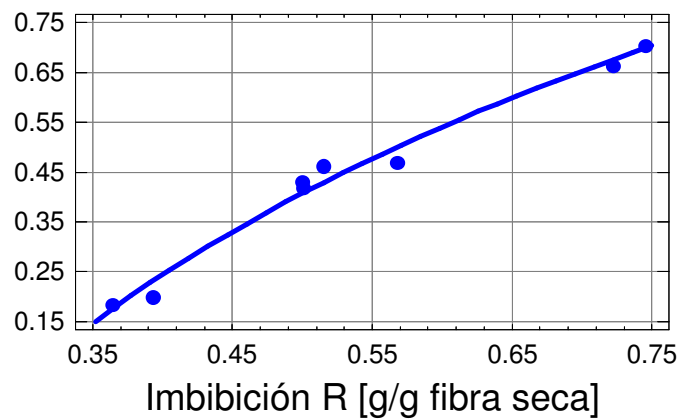
radio **Rp25** y disminuye con el valor de la tercera cuartila **Rp75** y del rango intercuartila **RpIQ** (Figura 3a).

Humedad capilar Hg-Hr [g/g fibra húmeda]



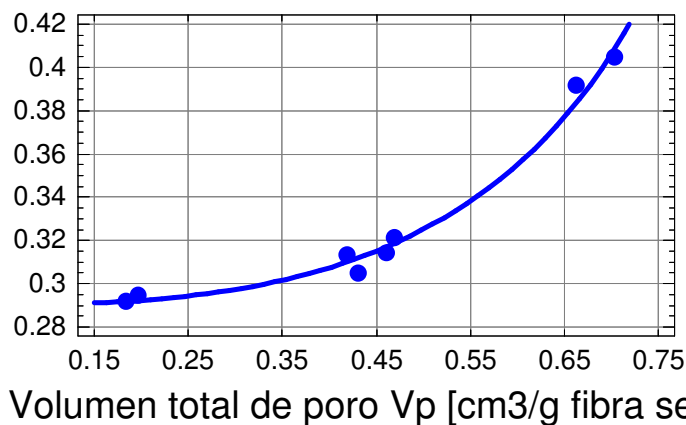
a)

Volumen total de poro [cm³/g fibra seca]



b)

Humedad capilar Hg-Hr [g/g fibra húmeda]



c)

Figura 2: a) Relación entre el contenido de agua determinado por imbibición **R** y por cinética de secado a 97°C **Hg-Hr**; b) relación entre el contenido de agua determinado por imbibición **R** y el volumen total de poro en microDSC **Vp**, y c) entre el volumen total de poro **Vp** y el contenido determinado por cinética de secado a 97°C **Hg-Hr**.

El agua contenida en los capilares gruesos **Hg-Hf** disminuye también con el valor de la tercera cuartila **Rp75** y del rango intercuartila **RpIQ** (Figura 3b), y el contenido de agua de los poros finos **Hf-Hr** aumenta con los valores de la distribución de radio situados por debajo de la mediana **RpF** (radio donde se da el máximo aumento de volumen) (Figura 3c), 1ª cuartila **Rp25** y media **Rp**, y disminuye con la tercera cuartila **Rp75** y el rango intercuartila **RpIQ**.

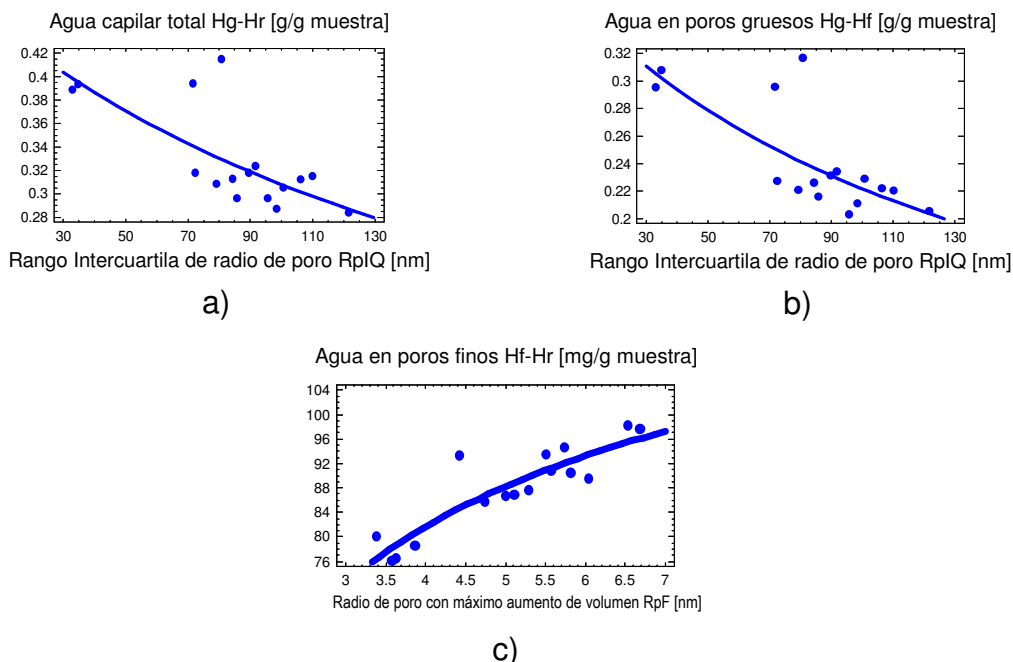


Figura 3: a) Relación entre el contenido total de agua, b) el contenido de agua en los poros gruesos y el rango intercuartila del radio, y c) entre el contenido de agua en los poros finos y el radio donde se da el máximo incremento de volumen de poro.

Diferencias entre los distintos grupos de fibras:

La aplicación del análisis discriminante permite identificar aquellos parámetros que, en mayor medida, permiten distinguir entre las distintas fibras. Para este estudio, las variables que aportan mayores diferencias entre los grupos son la imbibición **R**, la humedad residual **Hr** y los dos parámetros de radio de poro (mediana **Rp50** y valor donde se da mayor incremento de volumen **RpF**). El contenido de agua **R** por imbibición osciló entre 0.36 para la lana original, seguida por la lana tratada, el grupo de Lyocell y Polinósica, y las fibras Modal, Tencel y Viscosa con el contenido más elevado (0.75). La humedad residual **Hr** más elevada correspondió a la lana no tratada (2.8%), seguida de Polinósica, Viscosa, Modal y Tencel, y las fibras de Lyocell con el valor más bajo (1.4%). En relación con los valores de mediana del radio **Rp50**, el máximo fue para la Viscosa (27.6 nm), seguida de la lana tratada, el grupo de fibras Polinósica, Modal, Lyocell, para terminar con Lana original y Tencel con el mínimo (17 nm). En relación con el radio donde se da el mayor incremento de volumen de poro, el valor más elevado fue para la Viscosa (6.6 nm), seguida por el grupo de fibras celulósicas (Modal, Polinósica, Lyocell y Tencel), para terminar con las fibras de lana que presentaron los valores más bajos (3.5 nm).

Conclusiones

Se ha observado la existencia de relaciones muy significativas entre los distintos procedimientos de determinación de la porosidad de las fibras.

Al procedimiento clásico de determinación de la imbibición de agua se ha añadido el estudio del contenido de agua capilar determinada mediante cinética de secado y del agua congelable mediante calorimetría diferencial de barrido. Las informaciones complementarias que aportan los tres procedimientos permite distinguir la ubicación del agua absorbida en poros gruesos donde la evaporación se efectúa por difusión de vapor, y, finos, donde se regula por fuerzas de capilaridad. Además se puede determinar la distribución de tamaños de poros internos de la fibra, que puede ser de gran utilidad para el estudio de la inclusión de principios activos en las mismas otorgándoles nuevas funcionalidades.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto MAT2004-04981-C03-03 el apoyo financiero recibido para el desarrollo de la parte experimental de este trabajo, y al proyecto GRICES/CSIC 2005PT0051 su contribución en facilitar la elaboración de resultados y su presentación. También agradecen a las Sras. C. Ferrero y A. López el desarrollo de la parte experimental.

Referencias

- (1) W E Morton, J W S Hearle, "Physical Properties of Textile Fibres", The Textile Institute, Manchester, 1986
- (2) F Kneule, "Enciclopedia de la Tecnología Química. Tomo I: El Secado". Ediciones URMO, S.A., Bilbao, 1976
- (3) M Brun, A Lallemand, J F Quinson y E Eyraud, "A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: The Thermoporometry", *Termochim Acta*, 21, 59-88, 1977
- (4) C Peronnet, "Pore Size Distribution Determination", Anexo a la comunicación interna H 3010 de SETARAM, 1998
- (5) B V Enustun, H S Senturk y O Yurdakul "Capillary Freezing and Melting", *J Colloid Interface Sci*, 65, 3, 509-516, 1978
- (6) J F Quinson, J Dumas y J Serughetti, "Alkoxide Silica Gel: Porous Structure by Thermoporometry", *J of Non-Crystalline Solids*, 79, 397-404, 1986
- (7) L G Homshaw, "Calorimetric Determination of Porosity and Pore Size Distribution (PSD): Effect of Heat on Porosity, Pore Form and PSD in Water-Saturated Polyacrylonitrile Fibers", *J Colloid Interface Sci*, 84, 1, 127-139, 1981
- (8) C Buschle-Diller, C Fanter y F Loth, "Structural Changes in Hemp Fibres as a Result of Enzymatic Hydrolysis with Mixed Enzyme Systems", *Text Res J*, 69, 4, 244-251, 1999
- (9) C Li, C M Ladish y M R Ladish, "Pore Characterization of Cellulase Enzyme Treated Cotton Fabric", *Text Res J*, 71, 5, 407-414, 2001
- (10) A M Manich, M H Ussman y otros, "Determination of the Pore Size Distribution on Natural Fibres by Differential Scanning Calorimetry". Proceedings of the 2nd Int. Conf. ECOCOMP2003, Queen Mary University, London, Sept., 2003
- (11) M Martí, R Ramírez, L Coderch y J L Parra, "Dyeing Behaviour of Wool Fibres without Internal Lipids", Proceedings of the 21st IFATCC International Congress, Barcelona, 2008
- (12) Asociación Química Española de la Industria del Cuero. Norma de ensayos físicos de curtidos IUP 16 "Medición de la Temperatura de Contracción hasta 100°C", Octubre 2001
- (13) Norma ASTM D 2402-78 Standard Test Method for WATER RETENTION OF FIBRES (CENTRIFUGE METHOD) Part 33, 1980