

POTENCIAL ZETA Y ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CLORURO DE N-CETILPIRIDINA SOBRE TEJIDO DE POLIÉSTER

M. Espinosa*, R. Padilla**, A. Ontiveros*** y R. Perea****

0.1. Resumen

Se describe en el presente trabajo un análisis electrocinético y termodinámico del proceso de adsorción de cloruro de *n*-cetilpiridina (N-CP-Cl) sobre tejido de poliéster. El estudio electrocinético fue llevado a cabo por medio de movilidad electroforética en el sistema poliéster-tensioactivo. Se encontró un incremento del potencial zeta debido a las atracciones electroestáticas entre los grupos carboxilo de la fibra de poliéster, ionizados a pH=8, y el grupo piridina del tensioactivo. La cantidad de tensioactivo adsorbido sobre poliéster se incrementó al aumentar la temperatura. Por otra parte, se determinaron los valores de las componentes Lifshitz-van der Waals, γ_S^{LW} , y ácido-base (en el sentido de Lewis), γ_S^+ , y γ_S^- , de la energía libre superficial en el proceso de adsorción del tensioactivo sobre poliéster a concentraciones crecientes del tensioactivo. La fibra perdió su carácter electrón-donante y se hizo menos hidrofílica, según el criterio de van Oss y colaboradores. Todos los resultados que se obtuvieron avalan nuestra hipótesis de que existen interacciones electrostáticas entre los grupos carboxilo del poliéster y el grupo piridina del tensioactivo en el proceso de adsorción.

Palabras clave: Potencial zeta, energía libre superficial, adsorción, poliéster, cloruro de *n*-cetilpiridina

0.2. Summary: ZETA POTENTIAL AND SURFACE FREE ENERGY IN THE N-CETYLPYRIDINIUM CHLORIDE PROCESS ON POLYESTER FABRIC

The present work describes an electrokinetic and thermodynamic analysis of the adsorption process of *n*-cetylpyridinium (N-CP-Cl) on polyester fabric. The electrokinetic study was undertaken by examining electrophoretic mobility in the polyester-surfactant system. Research also shows an increase in the Zeta potential due to the electrostatic attractions between the carboxyl groups of the polyester, ionised to pH 8, and the pyridine group of the surfactant. The amount of surfactant adsorbed on polyester increased as the temperature rose. Separately, values were determined for the Lifshitz-van der Waals component, γ_S^{LW} and the acid-base components (in the Lewis sense), γ_S^+ , and γ_S^- , of the surface free energy in the adsorption process of the surfactant on polyester at growing concentrations of the surfactant. The fibre lost its quality of being an electron donor and became less hydrophilic, according to the criterion of van Oss et al. All results obtained confirmed our hypothesis that electrostatic interactions do in fact exist between the carboxyl groups of polyester and the pyridine group of the surfactant during the adsorption process.

Key words: Zeta potential, surface free energy, adsorption, polyester, *n*-cetylpyridinium chloride.

0.3. Résumé: POTENTIEL Z ET ÉNERGIE LIBRE SUPERFICIELLE DANS LE PROCESSUS D'ADSORPTION DE CHLORURE DE N-CÉTYLPYRIDINE SUR DU TISSU EN POLYESTER

Le présent travail décrit une analyse électrocinétique et thermodynamique du processus d'adsorption de chlorure de *n*-cétylepyridine (N-CP-Cl) sur du tissu en polyester. L'étude électrocinétique a été réalisée par mobilité électrophorétique sur le système polyester-tensioactif. Un incrément du potentiel z a été détecté en raison des attractions électrostatiques entre les groupes carboxyle de la fibre de polyester, ionisés à pH=8, et le groupe pyridine du tensioactif. La quantité de tensioactif adsorbé sur polyester s'est accrue par l'augmentation de la température.

* Prof. Dr. Manuel Espinosa Jiménez, Profesor Titular de Universidad, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén.

** Regina Padilla Weigand, Becaria de Investigación, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén

*** Prof. Dr. Alfonso Ontiveros Ortega, Profesor Asociado a Tiempo Completo, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén.

**** Prof. Dr. R. Perea Carpio, Catedrático de Universidad, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén.

D'autre part, les valeurs des composants Lifshitz-van der Waals, γ_S^{LW} et acide-base (dans le sens de Lewis), γ_S^+ , et γ_S^- , de l'énergie libre superficielle ont été déterminées dans le processus d'adsorption du tensioactif sur polyester à des concentrations croissantes du tensioactif. La fibre a perdu son caractère électron-donneur et est devenue moins hydrophile, selon le critère de van Oss et collaborateurs. Tous les résultats qui ont été obtenus confortent notre hypothèse qu'il existe des interactions électrostatiques entre les groupes carboxyle du polyester et le groupe pyridine du tensioactif dans le processus d'absorption.

Mots clé: Potentiel z, énergie libre superficielle, adsorption, polyester, chlorure de n-cétylpyridine.

1. INTRODUCCIÓN

Los estudios de adsorción de colorantes y tensioactivos sobre fibras textiles muestran que el potencial electrocinético y la densidad de carga de las fibras se ven influenciadas en gran medida por los tensioactivos y los colorantes¹⁻³). El análisis del comportamiento de la energía libre superficial del tejido junto con el estudio del comportamiento del potencial zeta del sistema, unido a la adsorción del colorante y tensioactivo sobre el sustrato, aporta amplia información sobre los mecanismos de adsorción y sobre los procesos de acabado del tejido⁴). La determinación de la energía libre superficial de la fase sólida es muy importante en un amplio rango de problemas sobre ciencia pura y aplicada. El concepto de energía libre superficial se emplea en gran medida para la investigación de las propiedades físico-químicas de los tejidos textiles y los resultados de tales investigaciones pueden ser correlacionados con propiedades técnicas importantes de los tejidos textiles⁵). Muchos fenómenos que ocurren en la interfase sólido-líquido, tales como grado de humectación, agregación de partículas, flotación y tintado, dependen en gran extensión de los cambios producidos en la energía libre superficial e interfacial. Sin embargo, el estudio de tales propiedades es muy difícil por los complicados cambios que se producen en la estructura y composición de la capa superficial del sólido⁶⁻⁸). Por tanto, el comportamiento de la energía libre superficial del sistema junto con estudios de potencial zeta y adsorción de colorantes y tensioactivos sobre tejidos textiles ayuda al conocimiento de los mecanismos físico-químicos que gobiernan las interacciones entre las fibras textiles y el colorante o tensioactivo.

Dada la importancia de las fibras de poliéster en la industria textil, los investigadores están muy interesados en mejorar sus condiciones de tinción. Ya que el poliéster normalmente no contiene grupos químicos reactivos, estas fibras tienen gran dificultad de tinción con colorantes ácidos⁹⁻¹¹). Así el

uso de tensioactivos como agentes que ayudan a su tintado se han utilizado en ciertos casos. En este contexto, análisis de potencial zeta y energía libre superficial, sin embargo, muy pocos trabajos se han realizado utilizando tejidos de poliéster y prácticamente ningún trabajo se ha realizado por esta vía como posterior utilización del cloruro de n-cetilpiridina como agente favorecedor del teñido de poliéster con distintos tipos de colorantes ácidos y dispersos⁵).

En el presente trabajo, describimos una investigación experimental del comportamiento electrocinético del poliéster tratado con diferentes cantidades de cloruro de n-cetilpiridina. También nuestro propósito es establecer relaciones cinéticas y determinar las componentes Lifshitz-van der Waals, γ_S^{LW} , y ácido-base (en el sentido de Lewis), γ_S^+ , y γ_S^- , de la energía libre superficial en el proceso de adsorción del tensioactivo citado sobre el tejido de poliéster. Estos estudios son completamente necesarios para conocer los mecanismos de adsorción del tensioactivo sobre el sustrato, y así poder utilizar este tensioactivo posteriormente como agente favorecedor del teñido de poliéster con colorantes ácidos y dispersos.

Para la determinación de las componentes de la energía libre superficial hemos utilizado el método de penetración de líquidos en capa fina (thin-layer wicking)⁵, que proporciona un análisis muy útil de tales propiedades en sistemas fibrosos¹²).

La idea del método fue llevada a cabo por van Oss y colaboradores¹³⁻¹⁷), y muestra que la energía libre superficial total de un sólido (o tensión superficial de un líquido), γ_i^{TOT} , es una función de γ_i^{LW} , (componente Lifshitz-van der Waals) y γ_i^+ (γ_i^-), que caracterizan el carácter electrón-aceptor (electrón-donante) de la fase i, siendo:

$$\gamma_i^{TOT} = \gamma_i^{LW} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (1)$$

Análogamente, la energía libre interfacial entre las fases S y L depende de las componentes de la energía libre superficial de las fases involucradas, es decir:

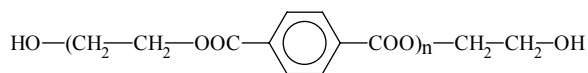
$$\gamma_{SL}^{TOT} = (\gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}}) + 2(\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}) \quad (2)$$

donde S corresponde a la fibra y L a la disolución del tensioactivo.

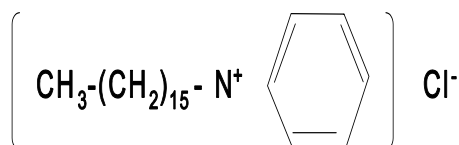
2. MATERIALES Y MÉTODOS

El tejido de poliéster utilizado fue 100% poliéster puro Dacron 54, manufacturado por Testfabrics y suministrado por el Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial de Terrassa (Barcelona). El tejido fue repetidamente lavado con agua desionizada hasta conductividad

constante. Después fue secado en una estufa a 313 K y preparado para su uso. La unidad monomérica del poliéster es:



con $n=104$. El peso molecular es ca. 20000 g/mol. El cloruro de n-cetilpiridina usado (N-CP-Cl) fue de AR grado suministrado por Merck, y fue usado sin ninguna purificación posterior. La estructura química del N-CP-Cl es:



2.1. Métodos

2.1.1. Adsorción del tensioactivo

Para los experimentos de las cinéticas de adsorción, 1 g de poliéster fue acondicionado con 250 cm³ de 10⁻⁵ M de N-CP-Cl en disolución acuosa y pH =8, a las temperaturas de 293, 303 y 313 K hasta 24 horas hasta alcanzar el equilibrio. Tales experimentos fueron realizados en frascos cónicos Pyrex tapados con tapones de vidrio. Los frascos conteniendo las muestras fueron sumergidos en un baño termoestático con agua y que tiene una sensibilidad de ±0.1 K. La cantidad de N-CP-Cl adsorbido sobre el tejido fue determinado midiendo la concentración del tensioactivo remanente en disolución después de la adsorción. La concentración fue estimada por medio de absorbancia óptica medida con un espectrofotómetro Hitachi U-2000 (Japón) puesto a la longitud de onda de 258 nm, máximo de absorbancia.

2.1.2. Movilidad electroforética y potencial zeta

Las medidas de movilidad electroforética fueron realizadas por medio de un Malvern Zetasizer 3000 HS (USA). La fórmula de Smoluchowski fue utilizada para estimar el potencial zeta, ζ , a partir de los datos de movilidad. El efecto del tensioactivo sobre el potencial zeta fue estudiado como sigue: La muestra de material textil fue tratada con disoluciones de N-CP-Cl de la concentración deseada, y la muestra tratada fue sumergida en nitrógeno líquido, y después fue triturada en un mortero de ágata. El polvo resultante fue colocado en la misma disolución de tensioactivo empleada anteriormente y puesto en su contacto durante 24 horas. El sobrenadante obtenido después de la sedimentación fue utilizado para realizar las medidas de movilidad electroforética. El efecto del pH fue analizado

posteriormente sobre la muestra limpia y tratada respectivamente con el tensioactivo.

2.1.3. Determinaciones de energía libre superficial

Como ya se ha mencionado, el método de thin-layer wicking fue utilizado: esta técnica está basada en la ecuación de Washburn (5), y fue utilizada siguiendo las recomendaciones elaboradas por van Oss¹³⁻¹⁷, y Chibowski y colaboradores¹⁸⁻²⁰. Brevemente, una tira de tejido se coloca sobre un soporte horizontal y uno de sus extremos es colocada en un recipiente conteniendo uno de los tres líquidos que se utilizan en el proceso. El tiempo, t , que tarda el líquido en penetrar una distancia, x , se mide con un cronómetro de precisión y de acuerdo con la ecuación, se obtiene una relación lineal entre x^2 y t , siendo:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G \quad (3)$$

donde R es el radio de poro de la tela, η es la viscosidad del líquido empleado y ΔG es el cambio experimentado en la energía libre asociada al proceso, y su valor depende del tipo de experimento realizado. Varios experimentos de wicking fueron llevados a cabo para determinar las incógnitas que aparecen y que deseamos conocer, R , γ_s^{LW} , γ_s^+ , y γ_s^- , ya que estos valores, γ_L^{LW} , γ_L^+ , y γ_L^- , para el líquido empleado son conocidos. Estos datos fueron obtenidos de la referencia⁵, para los líquidos empleados, n-decano, agua y formamida.

El primer experimento consiste en medir x^2 en función de t , para un líquido que moja completamente al tejido, y después utilizando tela precontactada con los vapores del mismo líquido, dentro de un recipiente herméticamente cerrado durante 12 horas, de modo que en la experiencia citada aparezca una capa duplex del líquido. En este caso ΔG_i es igual a γ_L^{TOT} , y la ecuación (3) puede emplearse para determinar R . Otra experiencia posterior se lleva a cabo con el mismo líquido (n-decano) sobre una tira de poliéster limpia (sin estar en contacto con el vapor del líquido), y de esta forma se obtiene γ_s^{LW} , siendo ahora:

$$\Delta G_{ii} = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} - \gamma_L^{TOT} \quad (4)$$

Después empleamos otras experiencias con líquidos polares, agua (L_1) y formamida (L_2). Con cada uno de estos líquidos se llevan a cabo experiencias de penetración sobre telas limpias y tratadas con los valores de los líquidos (capa duplex). Entonces se determina

$$\begin{aligned} & \Delta G_{iii}^{Li}(\text{bare}) - \Delta G_{iii}^{Li}(\text{prec.}) \\ &= 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{Li}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} + 2\sqrt{\gamma_{Li}^+ \gamma_{Li}^-} - 2\gamma_{Li}^{TOT} \quad (5) \end{aligned}$$

y se resuelven dos ecuaciones con dos incógnitas, siendo $i = 1, 2$, para obtener γ_S^+ , y γ_S^- .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Cinéticas

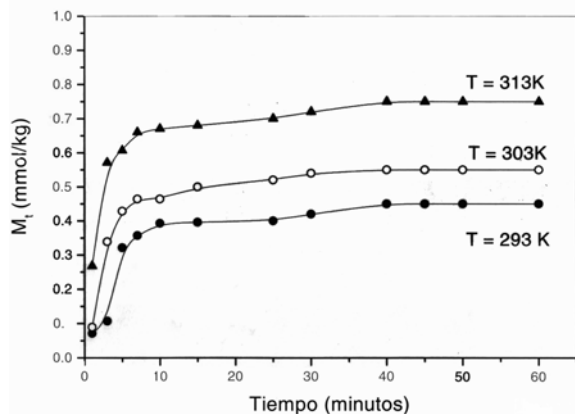


FIGURA 1: Cinéticas de adsorción en el proceso de adsorción de cloruro de n-cetilpiridina sobre poliéster a diferentes temperaturas. Concentración del tensioactivo en disolución 10^{-5} M, y pH=8

Las cinéticas de adsorción que relacionan la cantidad de tensioactivo adsorbido por el poliéster, M_t , (en mmol/kg de fibra seca) en función del tiempo de adsorción, t , se representan en la Figura 1, a distintas temperaturas, siendo la concentración inicial de tensioactivo 10^{-5} M y siendo el pH utilizado en las disoluciones de tensioactivo pH=8. El incremento de la cantidad de tensioactivo adsorbido sobre la fibra al incrementarse la temperatura de adsorción sugiere que la adsorción del tensioactivo cloruro de n-cetilpiridina (N-CP-Cl) sobre poliéster tiene lugar mediante atracción electrostática entre el catión del tensioactivo y los grupos carboxílicos del poliéster que están ionizados a pH= 8. El incremento de la adsorción al incrementarse la temperatura probablemente sea debido al incremento de la movilidad de los iones del tensioactivo y la creciente ionización de los grupos carboxílicos del poliéster y del grupo piridina del tensioactivo, al aumentar la temperatura de adsorción.

La constante cinética de la adsorción de N-CP-Cl sobre poliéster, puede estimarse por la relación (21):

$$M_t = M_{eq}(1 - e^{-kt}) \quad (21)$$

donde k es la constante cinética empírica del proceso, M_{eq} es la cantidad total de tensioactivo adsorbido sobre la fibra en el equilibrio, y M_t es la cantidad de tensioactivo adsorbido sobre el poliéster en el tiempo t . De acuerdo con la ecuación

[6] se representa $\ln [1 / (1 - M_t / M_{eq})]$ en función de t , y de la pendiente de tal ajuste lineal se obtiene la constante cinética k . Los valores obtenidos de los anteriores ajustes en la Figura 1 de la constante k , se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1

Dependencia de la constante cinética k , tiempo medio de adsorción, $t_{1/2}$, cantidad de N-CP-Cl adsorbido sobre poliéster, M_{eq} , en el equilibrio, y coeficientes de difusión, D , a diferentes temperaturas en el proceso de adsorción de N-CP-Cl sobre poliéster. Concentración inicial de tensioactivo en disolución 10^{-5} M, y pH=8.

T, K	k , min^{-1}	$t_{1/2}$, min	M_{eq} , mmol/kg	D , cm^2/s
293	0.075	9.24	0.45	1.95×10^{-10}
303	0.106	6.54	0.55	1.45×10^{-10}
313	0.122	5.68	0.75	6.92×10^{-11}

En la Tabla 1 puede observarse que la constante cinética empírica k , en el proceso de adsorción del tensioactivo, se incrementa notablemente con el incremento de temperatura del proceso, así como también se incrementa M_{eq} con la temperatura, de acuerdo con los enlaces electrostáticos generados entre el catión del tensioactivo y los grupos carboxílicos de la fibra de poliéster. El tiempo medio de adsorción, $t_{1/2}$, es el tiempo requerido para que la fibra tome la mitad de tensioactivo tomado en el equilibrio. Este tiempo es muchas veces tomado como una medida del nivel de adsorción, y viene dado por la relación (21):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (7)$$

Los valores de $t_{1/2}$ se muestran también en la Tabla 1, a diferentes temperaturas de adsorción. Los datos obtenidos de k en la Tabla 1 a diferentes temperaturas fueron ajustados a la ecuación de Arrhenius (21):

$$k = A e^{-(E/RT)} \quad (8)$$

De la pendiente del ajuste lineal entre $\ln k$ en función de $1/T$ (Eq. [8]), hemos estimado la energía de activación del proceso de adsorción de N-CP-Cl sobre poliéster, siendo esta energía de activación, $E = 18.6$ kJ/mol. Este valor indica que los enlaces involucrados en el proceso de adsorción tienen naturaleza física, de acuerdo con nuestra hipótesis de que son enlaces

electrostáticos los que gobiernan el proceso de adsorción.

Por otra parte, cuando la ecuación de Fick se resuelve para la difusión de un tensioactivo a través de una fibra cilíndrica, la cantidad adsorbida, M_t , depende de t , para cortos tiempos de adsorción y concentración constante de surfactante, de acuerdo con la ecuación (21):

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad (9)$$

donde D es el coeficiente de difusión aparente del tensioactivo a través de la fibra y a es el radio de la fibra que en nuestro caso se ha determinado por microscopía óptica, siendo su valor de 1.5×10^{-3} cm. Mediante una regresión lineal de M_t / M_{eq} en función $t^{1/2}$ en los datos de la Figura 1, para 293, 303 y 313 K, se han obtenido los valores del Coeficiente de Difusión, D , en función de la temperatura, de la pendiente del ya mencionado ajuste lineal, y los valores de D se muestran también en la Tabla 1. Como se observa en la Tabla 1, el coeficiente de difusión del proceso de adsorción del tensioactivo sobre poliéster, decrece con la temperatura, lo cual nos indica que al aumentar la temperatura del proceso la cantidad de tensioactivo adsorbido sobre poliéster se incrementa fundamentalmente sobre la superficie de la fibra, disminuyendo por lo tanto su difusión sobre el tejido al aumentar la temperatura del proceso. La energía de activación del proceso de difusión del tensioactivo sobre la fibra de poliéster, E^* , puede calcularse de la pendiente del ajuste lineal entre $\ln D$ en función de $1/T$, donde T es la temperatura del proceso de difusión, usando la Ecuación [10], ya que la difusión es un proceso activado de tipo Arrhenius (21):

$$D = D_0 e^{-(E^*/RT)} \quad (10)$$

donde D es el coeficiente de difusión del proceso a la temperatura T , y D_0 es un factor preexponencial. De la pendiente del ajuste lineal de $\ln D$ en función de $1/T$, hemos obtenido la energía de activación del proceso de difusión del tensioactivo a través del poliéster, y nos ha dado el valor de $E^* = 39.3$ kJ/mol, de acuerdo con los enlaces electrostáticos involucrados en el proceso de adsorción del tensioactivo sobre la fibra de poliéster.

3.2. Potencial Zeta en el sistema poliéster/ NCP-Cl

Los valores de potencial zeta obtenidos mediante movilidad electroforética en función del pH para partículas de poliéster, se muestran en la Figura 2. Para valores de $\text{pH} < 4$ el potencial zeta tiene tendencia de alcanzar valores positivos de este parámetro, y este comportamiento es debido,

probablemente, a la adsorción de iones H^+ , siendo el punto isoeléctrico del material, 1.8. Jacobasch y colaboradores han obtenido el valor de 2.0 para tal parámetro con fibras de poliéster (22). Cuando el pH se incrementa, la disociación de los grupos carboxílicos del poliéster hace que su superficie sea más electronegativa, lo cual se demuestra observando la Figura 2, y para $\text{pH} > 8$, el potencial zeta se incrementa hacia valores más negativos, lo que nos indica que probablemente exista adsorción directa de iones OH^- sobre la superficie del poliéster.

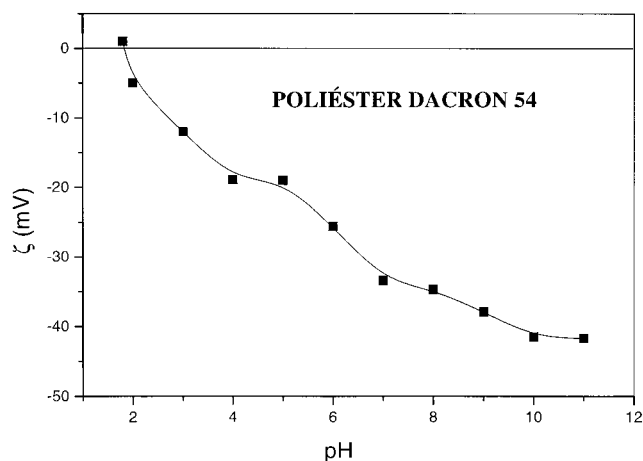


FIGURA 2: Dependencia del potencial zeta de tejido de poliéster Dacron 54 con el pH del agua desionizada utilizada en la fase líquida

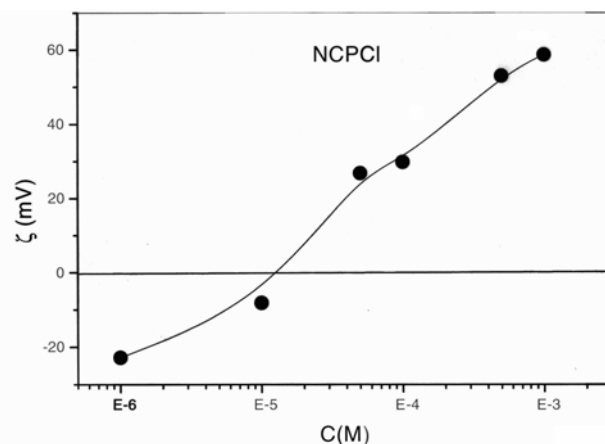


FIGURA 3: Dependencia del potencial zeta de cloruro de n-cetilpiridina con la concentración inicial del tensioactivo en disolución

La Figura 3 muestra los valores del potencial zeta de partículas de N-CP-Cl en función de la concentración creciente de tensioactivo en la fase líquida. Se puede observar en dicha figura que el potencial zeta se incrementa hacia valores más

positivos, de forma notable, al incrementarse la concentración de tensioactivo en la concentración Un cambio de signo en el potencial zeta aparece a la concentración de 1.05×10^{-5} M del tensioactivo en la fase líquida. Por encima de esta concentración, el potencial zeta se hace positivo. El fuerte incremento de ζ en el rango de concentración entre 10^{-6} M hasta 10^{-3} M de tensioactivo, puede explicarse por la naturaleza del ión positivo del grupo piridina del N-CP-Cl, que le da carácter positivo a las partículas del tensioactivo en la fase líquida.

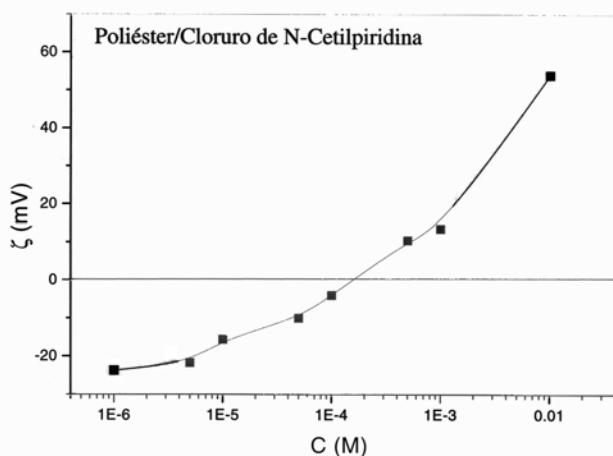


FIGURA 4: Dependencia del potencial zeta del sistema poliéster/cloruro de n-cetilpiridina con la concentración inicial del tensioactivo en la fase líquida, a pH=8.

En la Figura 4 se muestran los valores del potencial zeta del poliéster tratado con concentraciones crecientes de N-CP-Cl en disolución, en función de dicha concentración del tensioactivo. Se observa un fuerte incremento del potencial zeta en todo el rango de concentración empleado en el proceso. Un cambio de signo en el potencial zeta aparece a la concentración de 1.2×10^{-4} M del tensioactivo en disolución. El valor negativo de ζ entre 10^{-6} M hasta 10^{-4} M de NCP-Cl en disolución, puede deberse a la ionización de los grupos carboxílicos del poliéster (pH=8), en las condiciones de baja adsorción del tensioactivo. Por encima de 1.2×10^{-4} M del tensioactivo, el incremento de la adsorción de NCP-Cl sobre poliéster, produce un incremento del potencial zeta del sistema que se hace positivo, como se observa en la figura citada, debido a la presencia creciente de cationes piridina sobre la superficie de la fibra. El comportamiento de las curvas de las figuras 1, 2 y 3, avala nuestra hipótesis sobre los mecanismos de adsorción del tensioactivo sobre poliéster, interacciones electrostáticas entre los grupos

carboxilo del poliéster, ionizados a pH=8, y el grupo piridina, cargado positivamente, del N-CP-Cl.

No hay diferencias significativas entre los valores obtenidos para γ_s^{LV} en los diferentes procesos investigados. Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros investigadores (23,24) con diferentes sistemas inorgánicos (ZnS, CdS, y sílice), y otros sistemas poliméricos como etil celulosa, celulosa y nylon. Por otra parte, γ_s^+ se muestra casi constante para poliéster sin tratar o tratado con concentraciones crecientes del tensioactivo. Las pequeñas variaciones mostradas en los valores de γ_s^+ en la Tabla 2, no son suficientemente significativas para obtener conclusiones relativas a este hecho. Por otro lado, el alto valor obtenido para γ_s^- (47.5 mJ/m^2) en el caso de poliéster no tratado, es debido probablemente a la presencia de grupos carboxílicos en el tejido de poliéster. Tales grupos son donadores de electrones y este hecho produce un alto valor en esta componente de la energía libre superficial del tejido. Un valor de $\gamma_s^- = 47.5 \text{ mJ/m}^2$ sugiere que la superficie del poliéster es fuertemente donadora de electrones y por tanto de naturaleza hidrofílica, de acuerdo con van Oss y colaboradores¹⁶⁾. Este hecho está de acuerdo con van Oss¹⁶⁾, en el sentido de que valores de γ_s^- mayores que 28.3 mJ/m^2 , indica que la superficie de la fibra tiene un carácter hidrofílico. En nuestro caso, el tejido de poliéster de acuerdo con van Oss, es hidrofílica a pH=8, debido a la presencia de grupos carboxílicos sobre la superficie del tejido, y al carácter electrón donante de tales. En nuestra opinión, y de acuerdo con las Figuras 1, 2, 3 y 4 de este artículo, y dadas las estructuras moleculares del poliéster y del N-CP-Cl, la adsorción de cloruro de n-cetilpiridina sobre poliéster, ocurre por medio de atracciones electrostáticas entre el catión del tensioactivo y los grupos carboxílicos ionizados a pH=8. En este proceso, los grupos carboxílicos del tejido se van bloqueando y poco a poco el tejido pierde su carácter electrón donante, como se observa en la Tabla 2, donde al aumentar la concentración de tensioactivo utilizado en el proceso de adsorción, la componente γ_s^- , va decreciendo paulatinamente al incrementarse la concentración de tensioactivo utilizado en el proceso de adsorción, al disminuir la carga negativa de la fibra. Por lo tanto el carácter hidrofílico del poliéster, de acuerdo con van Oss, va disminuyendo al incrementarse la cantidad de tensioactivo utilizado en el proceso de adsorción. Este hecho puede observarse en la referida Tabla 2.

Por otra parte, el valor de γ_s^- , 30.8 mJ/m^2 , a 10^{-2} M de N-CP-Cl en este tratamiento del tejido de poliéster (Tabla 2) es debido probablemente a la presencia de grupos N^+ -piridina en el N-CP-Cl adsorbido sobre el tejido, lo cual es muy evidente a altas concentraciones de N-CP-Cl en disolución,

como puede observarse en la Figura 5 de este artículo. En este proceso, hay muy probablemente una notable neutralización ácido-base debido a la interacción entre el catión del tensioactivo y los grupos carboxílicos de la superficie del poliéster.

TABLA 2

Dependencia del radio efectivo de poro, R , componente Lifshitz-van der Waals γ_s^{LW} , y componentes ácido-base, γ_s^+ y γ_s^- , de la energía libre superficial para poliéster sin tratar y poliéster tratado con concentraciones crecientes de cloruro de n-cetilpiridina, a pH=8

C (M)	$R \times 10^6$ (cm)	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^+ (mJ/m ²)	γ_s^- (mJ/m ²)
0	4.2	47.2	1.1	47.5
10^{-6}	3.8	45.1	1.3	45.2
10^{-5}	3.7	48.5	1.5	42.3
10^{-4}	3.4	43.4	1.2	31.7
10^{-3}	3.1	47.6	1.7	30.8
10^{-2}	2.8	45.8	2.2	30.3

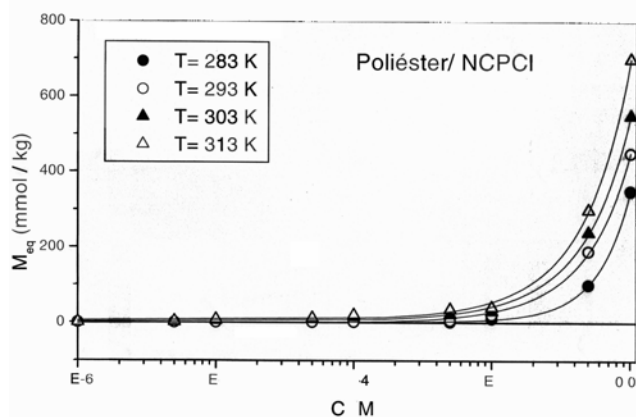


FIGURA 5: Dependencia de la cantidad total de cloruro de n-cetilpiridina adsorbido sobre poliéster, M_{eq} , con la concentración inicial del tensioactivo en disolución, a pH.

4. AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestra más profunda gratitud a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT), España, por proporcionarnos los fondos necesarios para el Proyecto de

Investigación número PB98/0303, del que este estudio es una parte.

5. BIBLIOGRAFIA

- Jacobasch, H.J., Baubock, G., and Schurz, J. *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 3 (1985).
- Espinosa-Jiménez, M., González-Caballero, F., and González-Fernández, C.F., *J. Chem.Soc. Faraday Trans. 1*, **82**, 329 (1986).
- Kale, P.D., and Lokhande H.T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 461 (1975).
- Espinosa-Jiménez, M., Giménez-Martín, E., and Ontiveros-Ortega, A., *Colloids and Surfaces A*, **136**, 159 (1998).
- Espinosa-Jiménez, M., Ontiveros-Ortega, A., and Giménez-Martín, E., *J. Colloid and Interface Sci.*, **185**, No.2, 390 (1997).
- Chibowski, E., Espinosa-Jiménez, M., Ontiveros-Ortega, A., and Giménez-Martín, E., *Langmuir*, **14**, No. 18, 5237 (1998).
- Espinosa-Jiménez, M., Giménez-Martín, E., Ontiveros-Ortega, A., *J. Colloid and Interface Sci.*, **207**, 170 (1998).
- Espinosa-Jiménez, M., Ontiveros-Ortega, A., and Giménez-Martín E., *J. Colloid and Interface Sci.*, **194**, 419 (1997).
- Espinosa-Jiménez, M., Perea-Carpio, R., Padilla-Weigand, R., and Ontiveros-Ortega, A., *J. Colloid and Interface Sci.*, **238**, 33 (2001).
- Espinosa-Jiménez, M., and Cano-Suárez, A., *Acta Polymerica*, **43**, 30 (1992).
- Espinosa-Jiménez, M., and Cano-Suárez, A., *Textile Research Journal*, **63**, No. 7, 379 (1993).
- Ontiveros-Ortega, A., Espinosa-Jiménez, M., E. Chibowski, and González-Caballero, F., *J. of Colloid and Interface Science*, **202**, 189 (1998).
- Giese, R.F., Costanzo, P.M., and van Oss, C.J., *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 611 (1991)
- van Oss, C.J., and Good, R.J., *J. Macromol. Sci. Chem. A*, **26** (8), 1183 (1989).
- Good, R.J., and van Oss, C.J., in "Modern Approaches to Wettability" (M.E. Schrader and G. Loeb, Eds.). Plenum, New York, (1992).
- van Oss, C.J., "Interfacial Forces in Aqueous Media". Marcel Dekker, New York (1994).
- van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., and Good, R.J., *Chem. Rev.*, **88**, 927 (1988).
- Chibowski, E., and Holysz, L., *Langmuir* **8**, 710 (1992).
- Holysz, L., and Chibowski, E., *Langmuir*, **9**, 330 (1993).
- Chibowski, E. and González-Caballero, F., *Langmuir*, **9**, 330 (1993).

21. Espinosa-Jiménez, M. And Cano-Suárez, A., *Textile Research Journal*, 63, nº 11, 667 (1993)
22. Rätzsch, M., Jacobasch, H.G., Freitag, K.H., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **31**, 225 (1990).
23. Durán, J.D.G., Zurita, L. Guindo, M.C., Delgado, A.V., and González-Caballero, F., *Appl. Surf. Sic*, **54**, 52 (1976).
24. Vera, P., Gallardo, V., Salcedo, J. and Delgado, A.V., *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 553 (1996).