

Contribución al estudio electrocinético de la fibra de poliéster modificado en presencia de tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario y de electrolitos neutros *

Dr. Ing. Fco. Javier Carrión Fité
Instituto de Investigación Textil y
Cooperación Industrial de Terrassa.
Universidad Politécnica
de Barcelona

RESUMEN

Los potenciales zeta de la fibra de poliéster modificado, en presencia de NaBr y NaCl, son examinados bajo la influencia de la concentración de electrolito. A partir de tales potenciales, se obtuvo el potencial de superficie y la variación de densidad de carga de superficie.

Los potenciales zeta de la fibra de poliéster modificado con grupos sulfónicos fueron obtenidos mediante el método del potencial de flujo, efectuándose su cálculo a partir de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski.

Se analizó la influencia en los potenciales zeta de la fibra teñida con colorantes catiónicos, en presencia de NaBr. Por último, se procedió al estudio del efecto en los potenciales zeta de los tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario de diferente longitud de cadena hidrofóbica.

RESUME

Les potentiels Zéta de la fibre de polyester modifié, en présence de NaBr et NaCl, sont examinés sous l'influence de la concentration en électrolyte. A partir de ces potentiels, on a obtenu le potentiel de surface ainsi que la variation de la densité de charge de surface.

Les potentiels Zéta de la fibre de polyester modifié avec des groupes sulfoniques été obtenus moyennant la méthode du potentiel d'écoulement, leur calcul ayant été effectué à partir de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski.

* Trabajo presentado en las XII Jornadas del Comité Español de la Detergencia. Barcelona. 1981.

On a analysé l'influence sur les potentiels Zéta de la fibre teinte avec des colorants cationiques, en présence de NaBr. Enfin, on a procédé à l'étude de l'action des surfactifs cationiques d'ammonium quaternaire à longueur de chaîne hydrophobe différente, sur les potentiels Zéta.

SUMMARY

Zeta potentials of polyester fibre modified in presence of NaBr and NaCl and under the influence of the electrolyte concentration were discussed. From these potentials, the surface potential and the variation of surface charge were calculated.

Zeta potentials of polyester fibre modified with sulfonic groups were obtained by using the method streaming potential. Computation was made with the Helmholtz-Smoluchwski equation.

The influence of the fibre dyed with cationic dyes on the zeta potentials was examined in presence of NaBr. Finally, the zeta potentials were studied in presence of cationic surfactants of quaternary ammonium with hydrophobic length chain.

1. INTRODUCCION

La fibra de poliéster modificado mediante la introducción en la cadena macromolecular de grupos ácidos, como son los grupos sulfónicos, hace a esta fibra apta para ser teñida con colorantes de estructura química salina, como son los colorantes catiónicos. La tintura se produce por unión electrostática entre ambos grupos, el aniónico de la fibra y el catiónico del colorante (1) (2). Dada la existencia de grupos aniónicos en la fibra, igualmente en la adsorción de tensioactivos catiónicos intervendrán fuerzas electrostáticas (3).

Esta fibra de poliéster modificado, al igual que toda fibra que se ponga en contacto con soluciones acuosas de electrolitos, forma una doble capa eléctrica en su interfase sólido líquido. Como consecuencia de ello, se puede medir un potencial electrocinético cuando se desliza una de tales fases respecto a la otra (4) (5). Este potencial tiene un importante papel en los fenómenos en los que interviene la interfase sólido-líquido. Así pues, en la interfase fibra-solución, se pueden indicar los fenómenos siguientes: tintura, adsorción de tensioactivos, aplicación de resinas o polímeros, deposición de impurezas, etc. Su cuantificación y su estudio es de gran interés para explicar y poder modificar la absorción o adhesión de sustancias por parte de la fibra.

El potencial electrocinético o potencial zeta, se verá influenciado, o bien por cambio en la superficie de la fibra, o por la distinta naturaleza de los electrolitos con los que esté en contacto. Por ello, se cree interesante por un lado analizar la citada fibra en presencia de electrolitos neutros, tales como el NaCl y NaBr, en función de la concentración. Por otro lado, la influencia de la fibra teñida con colorantes catiónicos en los potenciales zeta, en contacto con uno de los anteriores electrolitos. Por último, proceder al estudio del efecto en tales potenciales zeta de la acción de tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario de diferente longitud de cadena hidrofóbica.

2. FUNDAMENTOS TEORICOS

Un cuerpo sólido, como es una fibra textil, adquiere carga eléctrica en su superficie cuando se pone en contacto con un medio polar, tal como pueda ser una disolución acuosa de electrolito. Este fenómeno trae como consecuencia la formación de una distribución eléctrica alrededor de la fibra, que dependerá de la naturaleza de las cargas eléctricas del medio polar que se trate. Teniendo en cuenta que los iones de carga opuesta serán atraídos y los iones del mismo signo serán repelidos, una doble capa eléctrica alrededor de la superficie de la fibra llegará a formarse en el equilibrio dinámico que se establezca, bajo la influencia de las fuerzas electrostáticas y térmicas existentes en el medio acuoso. El hecho de llegar a cuantificar las indicadas fuerzas de interacción electrostática entre la superficie de la fibra cargada y los iones de los electrolitos que la rodean es el fin que se persigue en los estudios electrocinéticos (6) (7) (8).

La primera teoría surgida fue el modelo de Helmholtz en el que se consideró que la interfase sólido-líquido estaba constituida por dos capas cargadas y de signo opuesto. Como consecuencia de ello, aparecía una brusca caída de potencial al igual que ocurre en un condensador. Este modelo se alejaba de la realidad pues debe tenerse en cuenta que las fuerzas de origen térmico mantienen en movimiento los iones en la disolución (9).

Otro modelo fue el que consideró que la capa de Helmholtz se extendía desde la superficie hasta una distancia δ y estaba formada por una capa molecular uniformemente cargada y adherida a la superficie y otra capa difusa indicada por Gouy-Chapman, en la que coexistían iones de signo opuesto, predominando los de signo contrario a la superficie del sólido cuanto más pequeña fuera la distancia a éste. Este modelo mostró que el potencial decrece exponencialmente con la distancia a la superficie cargada, hasta que llega alcanzar el valor cero (10).

Stern desarrolló otro modelo tomando como base el anterior en el que separó la doble capa eléctrica por un plano que lleva su nombre, situado a una distancia δ de la superficie igual al radio del ion hidratado atraído. Esta capa llamada también de Stern está adherida a la superficie de la fibra y contiene los iones absorbidos por la misma mediante las fuerzas electrostáticas o de Van der Waals superando incluso la influencia de la agitación térmica. La otra capa es la difusa de Gouy-Chapman descrita anteriormente que se extiende hasta el interior de la solución, sin tener un espesor fijo (5).

Tal como se muestra en la figura 1, se pueden indicar los potenciales siguientes: (ψ_0) potencial en la superficie, (ψ_δ) potencial en el plano de Stern, denominado potencial de Stern, (ξ) potencial zeta, que es la diferencia de potencial entre el extremo de la capa fijada a la superficie y cualquier otro punto de la solución de electrolito. El potencial zeta tendrá el mismo signo contrario a la superficie y estará en función del potencial de superficie y del espesor de la capa fijada a la superficie. Basándose en medidas electrocinéticas, el potencial zeta se puede medir según los cuatro métodos siguientes: Electroforesis, Electroósmosis, Potencial de sedimentación y Potencial de flujo.

Para la caracterización del potencial zeta de materias fibrosas se ha empleado el método del potencial de flujo (11) (12). Su principio de medición, consiste en hacer fluir soluciones acuosas iónicas a través del medio fibroso, el cual formando una especie de tapón poroso, se sitúa entre dos electrodos.

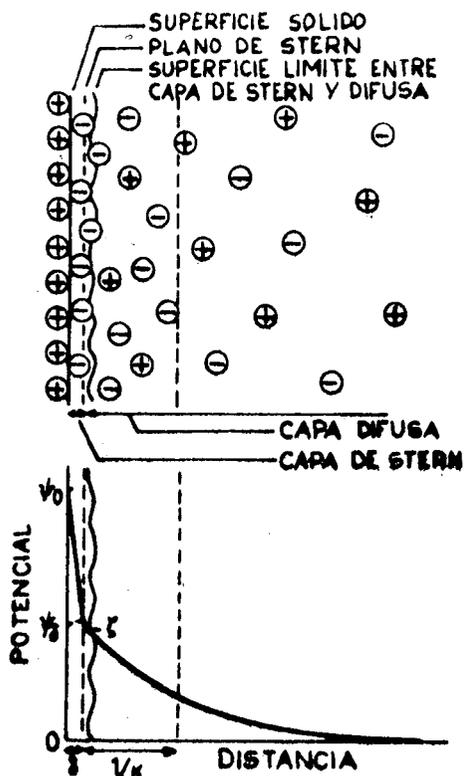


Fig. 1. Representación de la doble capa eléctrica según la teoría de Stern (5).

El movimiento del fluido en régimen laminar recorta la porción difusa de la doble capa eléctrica formada en el límite de fase de la superficie fibra-electrolito junto a la capa exterior indicada de Stern y transporta las cargas que se encuentran allí en la dirección de su movimiento al electrodo correspondiente, produciéndose un potencial. Este método se basa en la relación lineal entre el indicado potencial y la presión necesaria para conseguir el flujo del líquido a través de la materia fibrosa (12) (13). A partir de estas medidas físicas, se ha calculado el potencial zeta de las fibras empleando la ecuación de Helmholtz-Smoluchwsky siguiente (14):

$$\xi = 6,75 \cdot 10^7 \cdot \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \kappa \cdot \Delta V}{\epsilon \cdot P} \quad [1]$$

Siendo P la presión en cm. de Hg.

ΔV el potencial medido en mV.

κ Conductividad específica del electrolito en S/cm.

ϵ Constante dieléctrica de la solución.

η Viscosidad en poises.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

3.1.1. Fibra

El poliéster modificado con grupos sulfónicos que se utilizó fue el del tipo Terlenka 613 (Iberenka), con las características físicas siguientes:

Título	3,70 dtex	
Diámetro fibra	18,04 μ	
Resistencia media	10,12 g.	C.V. = 18,3 %
Alargamiento medio	7,05 %	C.V. = 36,84 %

Esta fibra se limpió mediante extracción de shoxlet durante 24 horas en una mezcla de disolventes compuesta por etanol y benceno en la proporción 2:1 (mezcla azeotrópica). Después de lo cual, se lavó convenientemente en agua bidestilada hasta que la conductividad eléctrica del agua fue constante.

3.1.2. Electrolitos

Los electrolitos utilizados fueron el NaCl y NaBr, reactivos químicamente puros de BDH con pureza Analar. Todas las soluciones se realizaron con agua bidestilada obtenida por destilación en presencia de KMnO_4 .

3.1.3. Tensioactivos catiónicos

Los tensioactivos catiónicos empleados fueron los siguientes:

Bromuro de octadecil trimetil amonio.

Bromuro de hexadecil trimetil amonio.

Bromuro de hexil trimetil amonio.

Estos productos fueron facilitados por Unilever Research con una pureza superior al 99 %, siendo el menos puro el tensioactivo de cadena más corta.

3.1.4. Muestras teñidas

Se escogieron tres colorantes catiónicos puros de igual anión y de diferente peso molecular de catión suministrados por Sandoz, S. A. de Basilea. Estos colorantes se denominaron 1, 2 y 3, siendo todos cloruros y poseyendo unos pesos moleculares respectivos de catión de 495, 395 y 354.

La estructura química de estos colorantes se caracteriza por estar formada de cloruros de amonio cuaternario con un grupo azo en el sustituyente cromóforo, con diversos sustituyentes según el peso molecular.

La fibra fue teñida en un baño constituido por lo siguiente:

X meq/Kg. de colorante catiónico..

6 g/l. de sulfato sódico calcinado.

2 g/l. de acetato sódico.

pH 4,5 mediante ácido acético.

Relación de baño 1:90.

Las tinturas fueron realizadas a la temperatura de 95° C, con la fibra en posición estática y el baño en circulación. El tiempo fue el mismo para todas las tinturas, siendo el necesario para que la fibra agotara suficientemente el baño. Las concentraciones iniciales de colorante escogidas fueron de 2,4 y 10 meq/Kg. Una vez terminadas las tinturas se midió la densidad óptica de los baños residuales en un espectrofotómetro PMQ II de la Firma Zeiss y a partir de las correspondientes gráficas de calibración, se determinó el colorante sobre fibra obteniéndose los valores que se muestran en la tabla I siguiente:

TABLA I

Concentraciones colorantes sobre fibra en meq./Kg.

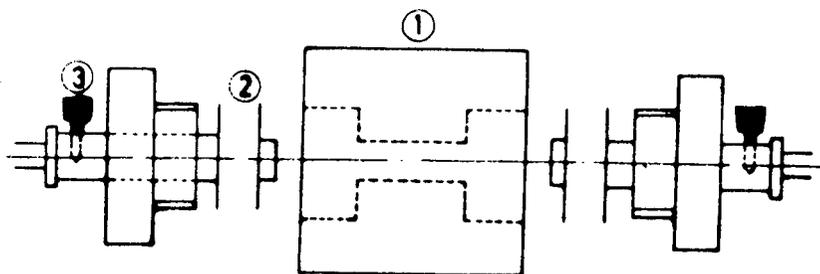
Concentración inicial colorante en baño (meq./Kg.	2	4	10
Colorante 1	1,7	3,2	5,6
» 2	1,65	3,45	6,2
» 3	1,3	2,95	5,2

En todas las muestras teñidas se eliminó el colorante superficial con acetona a 0° C.

3.2. Aparato utilizado

El esquema del aparato diseñado, es mostrado en la figura 3 y estuvo compuesto por lo siguiente:

a) Una célula de teflón que se muestra en la figura 2, que contuvo la fibra situada entre dos placas agujereadas que la sostuvieron en posición estática, permitiendo que la solución líquida pudiera fluir a través de la misma. Dos electrodos iguales de Ag-AgCl en forma de tornillo fueron empleados.



- ① Cuerpo de la célula en teflón
- ② Soportes de la fibra agujereados
- ③ Electrodos tornillo de plata (Ag/Cl Ag)

Fig. 2. Célula para las mediciones potencial zeta.

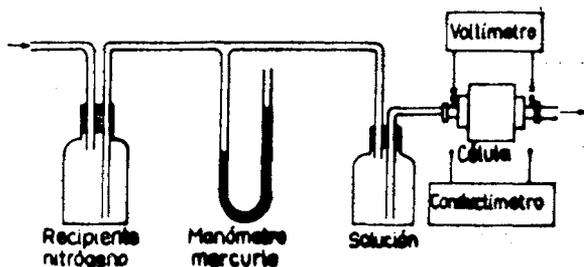


Fig. 3. Esquema del aparato diseñado para la medida del potencial zeta.

b) La disolución dispuesta para circular por la célula se colocó en un recipiente de 10 litros. Aplicando una presión estática de nitrógeno variable se obtuvieron los diferentes flujos midiéndolos mediante una altura barométrica de Hg.

c) La diferencia de potencial entre los electrodos fue medida con un voltímetro digital tipo A-210 Solartron-Schlumberger con un rango de escalas de medición de 100 mV a 1000 V y una exactitud de 0,001 mV.

d) La conductividad de la disolución fue determinada en un puente de resistencias Wayne-Kerr B 641. Este aparato, posee un rango de escalas de trabajo desde 10 macromhos a 10 nanomhos. Su sensibilidad es de 0,001 nanomhos.

3.3. Procedimiento

La medición del potencial zeta se obtuvo de la forma siguiente:

a) La muestra de fibra a introducir en la célula se ambientó convenientemente en la solución objeto del ensayo. Su peso en todos los ensayos realizados fue de 90 mg, considerado como más idóneo, ya que una excesiva compacidad o poca cantidad de fibra dificultaría las medidas.

b) Las mediciones se efectuaron a una temperatura ambiente constante de $25^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \text{C}$.

c) Las posibles burbujas de aire en la célula fueron eliminadas antes de efectuar las medidas, haciendo fluir la solución con el caudal más elevado, sin llegar a la turbulencia.

d) Todas las mediciones se efectuaron en el mismo sentido del flujo de izquierda a derecha.

e) Para cada muestra y solución objeto de ensayo se obtuvo una relación lineal entre el potencial dado en los electrodos de plata de la célula medido en milivoltios y la presión hidrostática de la solución medidas en cm. de Hg. Hay que señalar que el potencial inicial de la posible asimetría de los electrodos fue despreciada, ya que no alteró la linealidad obtenida.

f) Se efectuó la medición de la conductividad de la solución con los dos electrodos de plata de la célula, para ello se buscó la constante de la célula con una solución patrón de K Cl, obteniendo un valor de $K = 28,36$.

g) Se calculó el potencial zeta aplicando la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski indicada anteriormente en el apartado 2, considerando la viscosidad $\eta = 0,01$ poise y $\epsilon = 78,45$.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Estudio electrocinético del poliéster modificado en presencia de electrolitos neutros de catión común

El poliéster modificado se puso en presencia de los electrolitos neutros Na Br y Na Cl, midiendo su potencial zeta en la forma indicada anteriormente. Se obtuvo el efecto de la concentración de electrolito en los potenciales zeta, midiendo éstos en diversas concentraciones de electrolito. Los resultados son expuestos en la Tabla II. Se aplicó un ajuste lineal entre los indicados valores de potencial zeta y el logaritmo de la concentración de electrolito, tal como se muestra en la figura 4.

TAABLA II

Valores de potencial zeta del poliéster modificado en presencia de Na Cl y Na Br

Conc. electrolito mol/l.	Potenciales zeta (mV).	
	Na Cl	Na Br
10^{-5}	22	27,2
$2,5 \cdot 10^{-5}$		25,4
$5 \cdot 10^{-5}$	19,3	
10^{-4}	16,4	24,4
$5 \cdot 10^{-4}$	15	19,8
10^{-3}	12,5	19,4

En la Tabla II y figura 4 se observa que el potencial zeta decrece para ambos electrolitos al incrementar su concentración dentro del rango de concentraciones estudiado. Los valores del potencial zeta obtenidos comparando concentraciones equivalentes muestran que el Na Br tiene valores superiores a los obtenidos con el Na Cl.

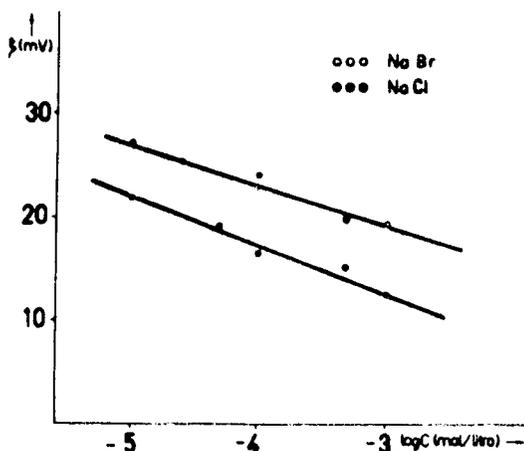


Fig. 4. Dependencia entre el potencial zeta y el log. de la concentración para el Na Cl y Na Br ($T = 25^\circ$).

Teniendo en cuenta que la fibra por su estructura química posee grupos sulfónicos dentro de la cadena macromolecular y grupos carbonilo al final de la cadena (2), presenta una carga negativa en su superficie. Esta fibra, al encontrarse en presencia de los electrolitos ensayados NaCl o bien NaBr, forma en su superficie la correspondiente doble capa eléctrica compuesta por la capa de Stern de un espesor igual al catión Na^+ hidratado, y de la capa difusa de Gouy-Chapman. La doble capa eléctrica queda caracterizada por el potencial zeta correspondiente. Al aumentar la concentración de electrolito aumenta la cantidad de cationes Na^+ sobre la fibra dado su potencial negativo, lo que provoca una compresión de la doble capa eléctrica y por consiguiente la disminución del potencial zeta, tal como se ha encontrado. Este mismo comportamiento fue encontrado por G. L. Madam y colab. (15) en el caso de la fibra de algodón en presencia de estos electrolitos, siendo los valores de los potenciales zeta hallados en nuestro caso del poliéster modificados superiores. Este comportamiento puede ser explicado por el mayor carácter hidrófobo de esta fibra, lo que supone una menor absorción del agua de hidratación que rodea al Na^+ , lo que motiva que este catión se encuentre en la capa de Stern a mayor distancia de la superficie que en el caso del algodón. Este hecho hace que el descenso del potencial de superficie sea menos brusco en el poliéster, por lo que se tendrá un potencial zeta superior al algodón en el que ocurre todo lo contrario.

Además, en los resultados de la Tabla II y Figura 4 se pueden apreciar unos valores de potenciales zeta algo superiores en el NaBr respecto al NaCl, al igual que fue hallado por G. L. Madam y colab. (15) en algodón. Esto cabe explicarlo comparando las respectivas doble capas eléctricas que forman dichos electrolitos y viendo que dado que el catión Na^+ hidratado es común, el espesor de la capa de Stern será el mismo para ambos electrolitos, por lo que en los resultados se tendrá la influencia de la adsorción del anión. De estos razonamientos se puede indicar que la adsorción en la doble capa eléctrica cabe esperar sea mayor para el Br^- que para el Cl^- . Dado el algo menor tamaño del Cl^- y algo más de densidad de carga negativa en su superficie con lo que será repelido con una fuerza algo mayor que la del Br^- . Por ello, la contribución del Br^- en la doble capa eléctrica es de esperar sea mayor aumentando algo el potencial zeta respecto al obtenido en presencia del Cl^- , tal como se aprecia en los resultados obtenidos.

La variación del potencial con la distancia según la teoría de Gouy Chapman en la doble capa eléctrica puede ser expresado por la ecuación (13):

$$\ln \tan h \frac{Z \cdot e \cdot \psi}{4 \cdot k \cdot T} = \ln \tan h \frac{Z \cdot e \cdot \psi_{\delta}}{4 \cdot k \cdot T} - \lambda \cdot t \quad [2]$$

donde ψ es el potencial a la distancia t cm desde el borde exterior de la capa de Stern, ψ_{δ} es el potencial en el plano de Stern (Fig. 1), Z es la valencia del anión y λ (cm^{-1}) es el recíproco del espesor de la doble capa eléctrica. Los resultados de λ fueron calculados según la ecuación (16):

$$\lambda = \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot Z^2 \cdot e^2 \cdot N \cdot C}{1000 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T} \right)^{1/2} \quad [3]$$

En esta ecuación e es la carga eléctrica en e.u.s., ϵ es la constante dieléctrica del agua, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta. N es el número de Avogadro y C es la concentración de los cationes sodio. Los valores del potencial zeta ξ expuestos en la Tabla II se sustituyeron en la anterior ecuación [2] y se hizo la representación entre $\ln \tan h(Z.e. \xi/4.k.T)$ versus λ , la nube de puntos obtenida se ajustó a una recta para cada electrolito, tal como se muestra en la figura 5. Para el valor de $\lambda = 0$ se obtuvo la ordenada en el origen de la citada recta, con lo que se obtuvo una aproximación del potencial ψ_δ en el plano de Stern, llamado aparente. Estos valores y las rectas de ajuste se exponen en la Tabla III.

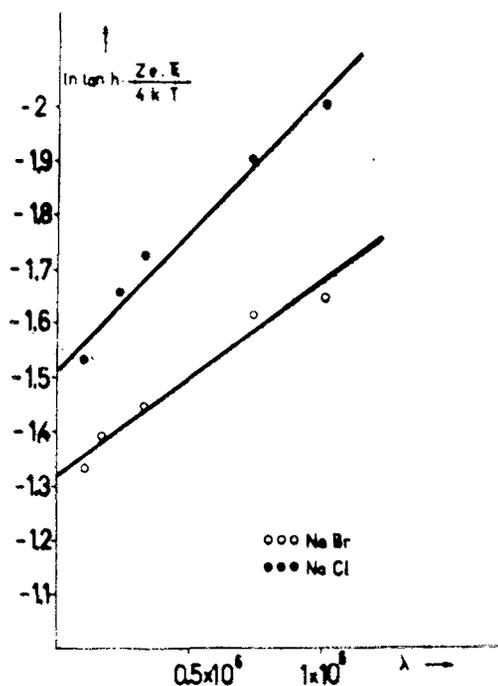


Fig. 5. Gráfica entre $\ln \tan h Z.e.\xi/4.k.T$ versus λ para al Na Cl y Na Br.

TABLA III

Rectas de ajuste y valores el potencial aparante en el plano Stern

Electrolito	Rectas de ajuste	correla. Coef.	ψ_δ (mV)
Na Cl	$y = -5,5.10^{-7} \cdot \lambda - 1,5109$	0,985	22,5
Na Br	$y = -4,53.10^{-7} \cdot \lambda - 1,32$	0,94	27,4

A partir de los valores de ψ_δ empleando la ecuación [14] siguiente se encontró la densidad de carga en la superficie para cada concentración. (13).

$$\sigma = \left(\frac{2 \cdot \epsilon \cdot N \cdot C \cdot k \cdot T}{1000 \cdot \pi} \right)^{1/2} \operatorname{sen} h \left(\frac{Z \cdot e \cdot \psi_{\delta}}{2 \cdot k \cdot T} \right) \quad [4]$$

La variación de la densidad de carga en la superficie encontrada para ambos electrolitos en función de la concentración se muestra en la Figura 6. En esta figura, se aprecia un incremento de la densidad de carga con el aumento de la concentración presentando el Na Br valores superiores al Na Cl. Este mismo comportamiento fue encontrado por G. L. Madan y colab. (13) para el algodón.

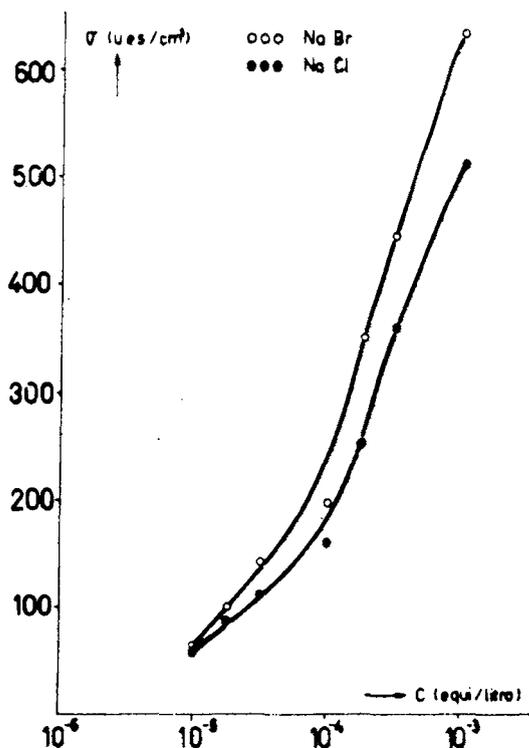


Fig. 6. Variación de la densidad de carga de superficie con la concentración para el Na Br y Na Cl.

4.2. Fibra teñida de poliéster modificado en presencia de Na Br

Con las fibras teñidas en las condiciones indicadas en el apartado 3.1.4., se determinaron los potenciales zeta, en presencia de Na Br. Tales valores se exponen en la Tabla IV.

TABLA IV

Potenciales zeta en mV. para el poliéster teñido con los colorantes 1, 2 y 3 en función de la concentración del Na Br. (T = 25° C)

Concentración colorante meq./Kg. fibra	Concentración electrolito Na Br en mol/litro				
	10^{-5}	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
Colorante 1					
1,7	18,2	16,1	14,6	12,3	14,6
3,2	19	17	13,8	14,2	13,9
5,6	17,3	17,2	11,8	11,3	10,8
Colorante 2					
1,65	26,3	24,7	22,7	17,8	18,9
3,45	24,8	19,7	19,5	18,2	19
6,2	24,2	23,2	21,2	15,8	16
Colorante 3					
1,3	26	21,1	17,2	16,5	17,8
2,95	23,4	20,6	19,2	18,4	18,7
2,5	22,4	19,4	18,9	17,4	18,1

La superficie de la fibra, dado que ha sido teñida con colorantes catiónicos y por tanto se ha efectuado la unión electrostática entre los grupos aniónicos de la fibra y el catión del colorante, tendrá un menor potencial de superficie que la fibra sin teñir. El potencial de superficie no fue posible calcularlo como anteriormente dado que no se obtuvo una linealidad aceptable de la ecuación [2], lo que hace que no se cumpla el modelo en este caso. Este modelo de Gouy-Chapman fue criticado por Overbeck con anterioridad (17).

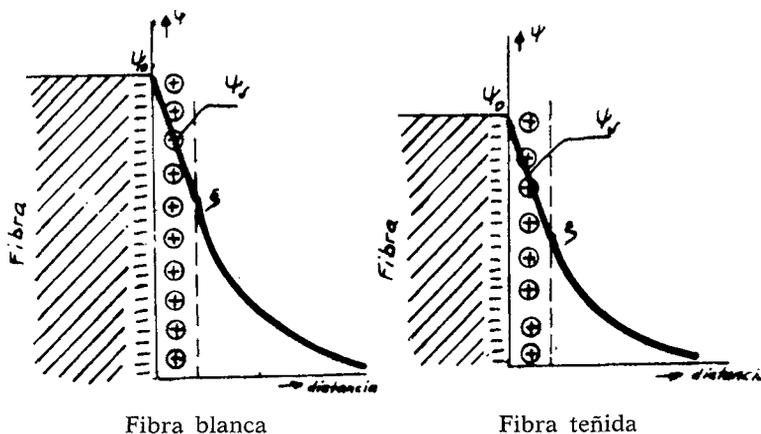


Fig. 7. Doble capa eléctrica de la fibra sin teñir y teñida de poliéster modificado.

En los resultados experimentales obtenidos, si son comparados a los del apartado 4.1., se tiene que la fibra teñida tiene un potencial zeta menor que la fibra blanca. Ello es explicable por lo indicado en el apartado anterior y por tener ambos tipos de fibra el mismo espesor en la capa de Stern formada.

Dado que se han obtenido valores similares del potencial zeta bajo la influencia de la concentración de colorante en la fibra, se corrobora el trabajo de J. Cegarra y colab. (18) en el sentido de ser una fibra que se ha teñido con una fuerte adsorción en la superficie, independiente del proceso de difusión en la fibra.

De los tres colorantes catiónicos ensayados el 1 es el de mayor peso molecular, presentando unos valores de potencial zeta más bajos a los otros colorantes. Esto, implica que el potencial de superficie también será más bajo, por que se deduce que su acción será de un mayor efecto de bloqueo de los grupos aniónicos de la superficie de la fibra.

4.3. Potencial zeta del poliéster modificado en presencia de tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario

Con las fibras teñidas y la fibra sin teñir de poliéster modificado, se procedió a la determinación del potencial zeta con una concentración constante $2 \cdot 10^{-5}$ Molar de Na Br y en presencia de los tensioactivos catiónicos siguientes: Bromuro de octadecil trimetil amonio, bromuro de hexadecil trimetil amonio y bromuro de hexil trimetil amonio.

Los valores de los potenciales zeta obtenidos se muestran en la Tabla V.

TABLA V

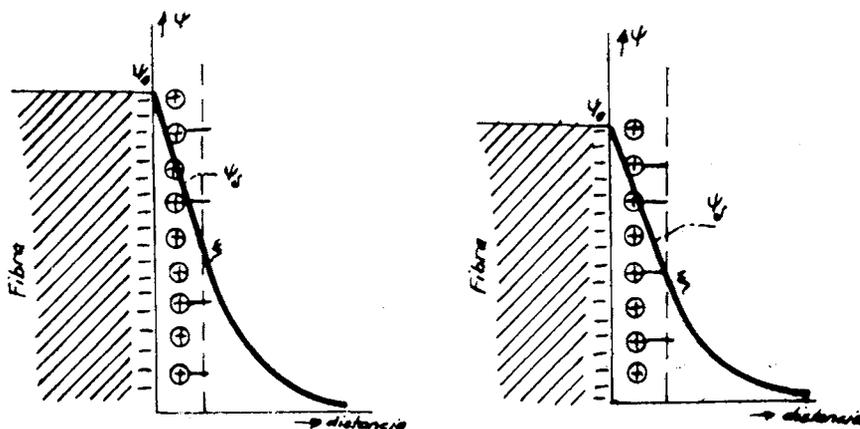
Potenciales zeta en mV. para el poliéster modificado teñido y sin teñir en presencia de $2 \cdot 10^{-5}$ M de Na Br y de tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario

	Bromuro octadecil trimetil amonio	Bromuro hexadecil trimetil amonio	Bromuro hexil trimetil amonio
	Potenciales zeta (mV)		
Fibra blanca	28,6	17,2	11,6
Colorante 1			
1,7 meq/Kg.	27,2	11,1	8,3
3,2 »	21,6	11,7	10
5,6 »	27,1	11,9	10,9
Colorante 2			
1,65 meq/Kg.	27	14,6	8,6
3,45 »	26,4	16,6	9,2
6,2 »	26,1	15,8	10,2

Colorante 3

1,3 meq/Kg.	25,2	14,5	10,5
2,95 »	23,3	15,6	10,8
5,2 »	26	13,4	8,9

Si se observan los potenciales zeta de la Tabla V, se aprecia que todas las muestras teñidas presentan en general, valores inferiores a la muestra blanca. En los aparatos anteriores se indicó que la capa de Stern en presencia de Na Br está formada por el catión Na^+ hidratado, en este caso se tendrán además los grupos polares con carga positiva del tensioactivo catiónico unidos por enlace electrostático (3) a los grupos aniónicos de la fibra, Figura 8. Si esta fibra ya posee un potencial de superficie menor respecto a la blanca, motivado por el fenómeno tintóreo, cabe explicarse entonces, los menores potenciales zeta obtenidos en la fibra teñida respecto a la no teñida en presencia del electrolito neutro y los tensioactivos catiónicos.



Fibra blanca
 (+) Na Br
 (+) —Tensio. catiónico

Fibra teñida
 (+) Na Br
 (+) —Tensio. catiónico

Fig. 8. Doble capa eléctrica del poliéster modificado, en presencia de electrolito y de tensioactivo catiónico.

No existen diferencias apreciables entre los potenciales zeta de las muestras teñidas con un mismo colorante a diferentes concentraciones. Ello es explicable igual que se ha indicado anteriormente, ya que en el mecanismo de tintura de esta fibra hay una fuerte adsorción superficial del colorante a cualquier concentración. Esto es independiente de la diferente difusión que tenga el colorante según su estructura.

En los indicados valores del potencial zeta de la Tabla V, se puede observar que son tanto menores cuanto menor es la longitud de la cadena

hidrófoba del tensioactivo catiónico. Esto cabe indicar que es debido al hecho de que el tensioactivo catiónico de cadena hidrófoba más corta tiene una densidad de carga positiva mayor, por lo que la unión electrostática con los grupos aniónicos de la fibra será más fuerte. Como consecuencia de lo indicado se tiene un mayor descenso del potencial de superficie y ello implica la obtención de un menor potencial zeta.

5. CONCLUSIONES

El presente trabajo contribuye al estudio de la doble capa eléctrica del poliéster modificado en presencia de electrolitos y de tensioactivos catiónicos. Caben citar las conclusiones siguientes:

1.^a) En presencia de Na Br, se han encontrado valores de los potenciales zeta superiores a los obtenidos con el Na Cl. Este comportamiento se ha justificado por la menor repulsión del ión Br⁻ dado que la capa de Stern es la misma para ambos electrolitos.

2.^a) En presencia de Na Br y Na Cl, presenta unos valores de los potenciales zeta superiores al algodón, dado el mayor carácter hidrófobo de su superficie que hace que no sea absorbida el agua de hidratación del catión Na⁺.

3.^a) El potencial zeta decrece para ambos electrolitos Na Br y Na Cl, al incrementar su concentración, debido a la compresión de la doble capa eléctrica.

4.^a) El Na Br presenta una densidad de carga en la superficie del poliéster modificado superior a la que presenta el Na Cl, aumentando para ambos electrolitos con la concentración.

5.^a) Se han hallado unos potenciales zeta en el electrolito neutro de la fibra teñida inferiores a los de la fibra blanca, dado el menor potencial de su superficie por la unión del colorante a los grupos aniónicos de la fibra.

6.^a) No se ha encontrado variación apreciable del potencial zeta de la fibra teñida con diferentes concentraciones de colorante, corroborando la fuerte adsorción superficial de éste, independientemente de la concentración.

7.^a) Con el colorante de mayor peso molecular se han obtenido unos potenciales zeta menores a los obtenidos con los otros colorantes, por lo que se indica provoca un mayor descenso del potencial de superficie.

8.^a) El efecto de los tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario en la doble capa eléctrica del poliéster modificado junto con un electrolito neutro, es el de unirse a los grupos aniónicos de la fibra bajando su potencial de superficie y de colocarse en la capa de Stern.

9.^a) Las fibras teñidas tienen potenciales zeta menores que las fibras blancas en presencia de tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario.

10.^a) Cuanto menor es la longitud de la cadena hidrófoba de tensioactivo catiónico, mayor es el descenso del potencial zeta en la fibra de poliéster modificado.

AGRADECIMIENTO

El autor agradece a Unilever Research en Port Sunlight (Inglaterra), todas las facilidades obtenidas en sus Laboratorios, la prestación de la célula de medición de teflón utilizada en este trabajo y los tensioactivos catiónicos empleados.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Siepman P. — *Melliand Textilber.* **5**, 577-581 (1968).
- (2) Renard C. — *Teintex* **12**, 845-856 (1971).
- (3) Suzawa T. y Yuzawa M. — *Yukagaku* **1**, **15**, 20-26 (1966).
- (4) Overbeek Th. G. y Wiersema P. H. — *Electrophoresis*, Academic Press, New York (1967).
- (5) Shaw D. J. — *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* 2nd. ed. London, Butterworths (1970).
- (6) Briggs R. — *J. Phys. Chem.* **32**, 1641-1661 (1928).
- (7) Neale S. M. y Peters R. H. — *Trans Faraday Soc.* **42**, 478 (1946).
- (8) Biefer J. y Mason S. G. — *Trans Faraday Soc.* **55**, 1239 (1959).
- (9) Helmholtz, *Wied Ann.* **7**, 337 (1897).
- (10) Erk G., Schempp W. y Schurz J. — *G-I-T Fachzeitschrift für des Laboratorium* **9**, 772-777 (1975).
- (11) Shaw D. J. — *Electrophoresis*, Academic Press (1969).
- (12) Yyer R. S. y Yayaram R. — *J.S.D.C.* **10**, 338-342 (1971).
- (13) Madam L., Shrivastava S. K., Baddi N. T. — *Kolloid-Z u Z Polymere*, **251**, 483-489 (1973).
- (14) Androsov V. F. y Liverant V. I. — *Tech Textile Industry U.S.S.R.* **3**, 98-100 (1966).
- (15) Madam G. y Shrivastava S. K. — *Colloid & Polymer Sci.* **255**, 269-275 (1977).
- (16) Verwey E. J. W. y Overbeek J. Th. G. — *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier Publishing Co. Amsterdam (1948).
- (17) Overbeek J. Th. G. — *Colloid Sci.* ed. H. R. Kruyt, Vol. **1**, 229, London (1952).
- (18) Cegarra J., Carrión J. F., Puente P. y Valldeperas J. — *XII Congreso Int. I.F.A.T.C.C.*, Budapest, VI - 1981.