

EL EFECTO DEL CLORURO DE N-CETILPIRIDINA SOBRE LA ABSORCIÓN DE UN COLORANTE REACTIVO SOBRE LEACRIL. POTENCIAL ZETA Y TERMODINÁMICA DE ABSORCIÓN

M. Espinosa-Jiménez*, A. Ontiveros-Ortega** y E. Giménez-Martín***

0.1. Resumen

Se ha efectuado una investigación de tipo experimental sobre la absorción y potencial de flujo de Remazol Blue R (RBB-R) con fibras Leacril tratadas y sin tratar con 10^{-3} M de cloruro de N-cetilpiridina (N-CP-Cl). Los modelos de haces de capilares utilizados son los de Goring y Mason, Bieffer y Mason, y Chang y Roberston. El comportamiento cualitativo del potencial zeta es similar en los tres modelos usados. El aumento observado del potencial zeta, en Leacril sin tratar, entre 10^{-6} M y 10^{-5} de RBB-R en solución se debe probablemente a las atracciones hidrofóbicas entre la fibra y la parte hidrofóbica del colorante. A concentraciones mayores a ca. 10^{-5} de colorante, las reacciones químicas entre los grupos $-NH_2$ y NH del colorante y el sulfonato y los grupos terminales de sulfato del Leacril podrían probablemente ser la causa de la disminución observada del potencial zeta en la gama de concentración mencionada.

La cantidad de RBB-R absorbida en el Leacril sin tratar se ve favorecida por el aumento de la temperatura de adsorción. Se debe ello a los enlaces químicos implícitos en el proceso de absorción.

Los valores del potencial zeta negativos, en fibra tratada, son más elevados que los valores del potencial zeta para fibras sin tratar en toda la gama de concentración ensayada en RBB-R. Este hecho viene a demostrar un aumento de la fortaleza de las interacciones entre la fibra de Leacril tratada y RBB-R.

También se presentan datos sobre la cinética y termodinámica de absorción de Remazol Brilliant Blue R, en fibras Leacril tratadas y sin tratar a diferentes temperaturas, habiéndose obtenido los valores de las constantes de velocidad de la reacción tiempo de media tintura y coeficientes de difusión del colorante en los mencionados procesos de absorción. De forma similar, se han obtenido los cambios de entalpía y entropía en relación con el

proceso de tintura del Leacril. Los resultados ponen de manifiesto la presencia de fuertes enlaces químicos entre los sistemas, tratados y no tratados, de Leacril/Remazol Brilliant Blue.

Palabras clave: Leacril, potencial zeta, cloruro de N-cetilpiridina, cinéticas.

0.2. SUMMARY. EFFECT OF N-CETYLPYRIDINIUM CHLORIDE ON THE ABSORPTION OF A REACTIVE DYE ON LEACRYL. ZETA POTENTIAL AND ABSORPTION THERMODYNAMICS

An experimental investigation on the streaming potential and sorption of Remazol Brilliant Blue R (RBB-R) on both untreated and treated Leacril fibres with 10^{-3} M of N-cetylpyridinium chloride (N-CP-Cl) has been carried out. The models of bundle of capillaries employed in the determination of zeta potential of Leacril are the models of Goring and Mason, Bieffer and Mason and Chang and Robertson. The qualitative behaviour of zeta potential is similar in the three models employed. The increasing of zeta potential observed, by untreated Leacril, between 10^{-6} M and ca. 10^{-5} M of RBB-R in solution is probably due to the hydrophobic attractions between the fibre and the hydrophobic part of the dye. At concentrations higher than ca. 10^{-5} of dye, the chemical reactions between both $-NH_2$ and the $-NH$ groups of the dye and the sulphonate and sulfate end-groups of the Leacril, respectively, could possibly cause the observed decreasing in the zeta potential, at the mentioned concentration range.

The amount of RBB-R absorbed on untreated Leacril is favoured by the increasing in adsorption temperature. This fact is due to the chemical bonds involved in the absorption process.

The values of the negative zeta potential, by treated fibre, are higher than of zeta potential by untreated fibres in all the concentration range tested of RBB-R. This fact shows an increasing in the strength of the interactions between the treated Leacril fibre and the RBB-R.

Data of the kinetics and thermodynamics of absorption of Remazol Brilliant Blue R on both untreated and treated Leacril at different temperatures are presented, obtaining both the values for the rate constant of the reaction, the half-dyeing time and the diffusion coefficients of the dye in the above processes of absorption. They have also

* Prof. Dr. M. Espinosa-Jiménez, Profesor Titular del Departamento de Física Aplicada. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Jaén.

** A. Ontiveros-Ortega, Doctor en Ciencias Físicas del Departamento de Física Aplicada. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Jaén.

*** E. Giménez-Martín, Lic. en Ciencias Físicas del Departamento de Física Aplicada. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Jaén.

been obtained the changes of enthalpy and entropy related to the process of dyeing of Leacril. Results reveal the presence of strong chemical bonds between both the untreated and treated Leacril/Remazol Brilliant Blue systems.

Key words: Leacryl, zeta potential, N-cetylpyridinium, kinetics.

0.3. **Résumé. EFFET DU CHLORURE DE N-CÉTYLPYRIDINE SUR L'ABSORPTION D'UN COLORANT RÉACTIF SUR DU LEACRIL. POTENTIEL ZÉTA ET THERMODYNAMIQUE D'ABSORPTION**

Nous avons entrepris des recherches de type expérimental sur l'absorption et le potentiel de flux de Remazol Blue R (RBB-R) avec des fibres Leacril traitées et non traitées avec 10^{-3} M de chlorure de N-cétylpyridine (N-CP-Cl). Les modèles de faisceaux capillaires utilisés sont ceux de Goring et Mason, Bieffer et Mason, et Chang et Roberston. Le comportement qualitatif du potentiel zéta est similaire dans les trois modèles utilisés. L'augmentation observé du potentiel zéta, sur du Leacril non traité, entre 10^{-6} M et 10^{-5} de RBB-R en solution, est probablement dû aux attractions hydrophobiques entre la fibre et la partie hydrophobique du colorant. À des concentrations de colorant supérieures à 10^{-5} ca, les réactions chimiques entre les groupes $-NH_2$ et NH du colorant et le sulfonate et les groupes terminaux de sulfate du Leacril pourraient probablement expliquer la diminution observée du potentiel zéta dans la gamme de concentration mentionnée.

La quantité de RBB-R absorbée dans le leacril non traité est favorisée par l'augmentation de la température d'adsorption. Cela est dû aux liaisons chimiques implicites dans le processus d'absorption.

Les valeurs négatives du potentiel zéta, pour la fibre traitée, sont supérieures aux valeurs du potentiel zéta pour des fibres non traitées dans toute la gamme de concentration testée en RBB-R. Ce fait démontre l'augmentation de la robustesse des interactions entre la fibre de Leacril traitée et RBB-R.

Nous apportons aussi des données sur la cinétique et la thermodynamique d'absorption de Ramazol Brilliant Blue R, sur des fibres Leacril traitées et non traitées, à différentes températures, puisque nous avons obtenu les valeurs des constantes de vitesse de la réaction temps de demi-teinture et des coefficients de diffusion du colorant dans les processus d'absorption cités. De même, nous avons obtenu les changements d'enthalpie et d'entropie par rapport au processus de teinture du Leacril. Les résultats mettent en évidence la présence de fortes liaisons chimiques entre les systèmes, traités et non

traités, de Leacril/Remazol Brilliant Blue.

Mots clé: Leacril, potentiel zéta, chlorure de N-cétylpyridine, cinétiques.

1. INTRODUCCIÓN

Las investigaciones sobre las propiedades electrocinéticas de las fibras textiles son de gran importancia para el conocimiento de los procesos de tintado y acabado de dichos sistemas. Estas propiedades dependen del número, posición, orientación y grado de disociación de todos los grupos activos del colorante y de la fibra empleados¹.

En la interfase entre la fibra textil cargada y la disolución que contiene un electrólito, un tensioactivo o un colorante se forma una doble capa eléctrica. El potencial electrocinético se manifiesta cuando una de las dos fases cargadas se mueve con respecto a la otra. Este potencial juega un importante papel en los procesos de tintado y más generalmente en todos los procesos de mojado del tejido textil²⁻⁴.

Las fibras de leacril son usadas preferentemente en la industria textil y este material hidrofóbico, no es fácilmente penetrado por los colorantes ácidos⁵. Por tanto, es de gran interés mejorar sus posibilidades de tinción.

En la mejora de la tinción de las fibras textiles se han empleado medios auxiliares, tensioactivos, como agentes dispersantes, retardadores y fijadores del colorante⁶. Sin embargo, son pocos los trabajos realizados hasta ahora sobre fibras de leacril tratando de investigar los mecanismos de interacción entre estas fibras hidrofóbicas y los tensioactivos y colorantes. Para este fin, el análisis del comportamiento del potencial zeta aporta información muy valiosa sobre dichas interacciones.

Prácticamente ningún trabajo ha sido realizado hasta ahora con el propósito de estudiar el comportamiento electrocinético de las fibras de leacril tratadas con cloruro de N-cetilpiridina y posteriormente tintadas con un colorante reactivo con el propósito de mejorar las condiciones de tinción de este sistema.

El objetivo del presente trabajo es investigar los mecanismos que intervienen en el tintado de las fibras de leacril con un colorante reactivo, estando éstas tratadas previamente con cloruro de N-cetilpiridina. Este análisis lo hemos realizado mediante el estudio del potencial zeta, cinéticas y termodinámica de adsorción. Todos estos estudios complementarios están en razonable acuerdo sobre el comportamiento electrocinético del sistema en las referidas condiciones.

En este trabajo se ha empleado el método de potencial de flujo para la determinación del potencial zeta del sistema, ya que esta técnica es la más útil cuando se trata de investigar las propiedades electrocinéticas de sistemas fibrosos^{8,10-11}. Para

determinar el potencial zeta se han empleado los modelos de haces de capilares que existen en la bibliografía con el propósito de obtener valores más fiables del referido parámetro. Este es un aspecto fundamental para el conocimiento de las propiedades físico-químicas de los sustratos textiles⁸⁾.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El material textil utilizado es leacril de 100% de pureza, de 1.3 decitex, suministrado por Montefibre S.A, Barcelona (España). Las fibras contienen aproximadamente 90% de acrilonitrilo y un 9% de acetato de vinilo, de acuerdo con Frushour y Knorr¹²⁾. Como agentes iniciadores de la reacción de copolimerización se emplean dióxido de azufre y persulfato potásico. Estos componentes producen aproximadamente 90 miliequivalentes/kg de grupos ácidos finales, sulfonato y sulfato en la fibra^{13,14)}. Estos grupos están ionizados en medio acuoso y confieren carga negativa a la superficie de la fibra. Las fibras de leacril no se hinchan en agua y la retención de vapor de agua en este material es del orden del 0.8%^{5,15)}. Estas fibras son de naturaleza hidrofóbica^{1,16)}.

Las muestras fibrosas fueron lavadas y hervidas con agua destilada hasta que la conductividad final del agua resultante quedara constante. Posteriormente fueron secadas en una estufa a 313 K.

El cloruro de N-cetilpiridina utilizado en los experimentos es de pureza analítica y suministrado por Merck y fue empleado sin purificación posterior. El colorante reactivo utilizado en las experiencias fue Azul Brillante de Remazol R, (RBB-R), C.I. 61200, reactivo azul 19, y es una aminoantraquinona vinilsulfonada, referida por Hagen y colaboradores²¹⁾, y está en forma de sal sódica. Dicho colorante es de calidad analítica y suministrado por Sigma Chemical Co. (U.S.A.) y se empleó sin purificación posterior. Se empleó agua bidestilada de conductividad 10⁻⁶ S cm⁻¹ para preparar las diferentes disoluciones.

Para los experimentos de potencial de flujo se emplearon tapones porosos de contenido constante de leacril (1 g) y densidades de empaquetamiento de 75.7, 86.6, 101, 121.2, 151.5 y 202 kg m⁻³. La célula y método de medida de potencial de flujo han sido descritos en un trabajo previo¹⁷⁾. El método de medida de potencial de flujo ha sido llevado a cabo mediante una célula de electrodos móviles. Esto permite modificar la densidad de empaquetamiento del diafragma poroso entre los valores referidos previamente.

Para medir los potenciales de flujo se ha empleado un electrómetro digital Keithley modelo 616. La resistencia eléctrica del diafragma poroso se determinó mediante un puente de conductividades Crison, modelo micro CM 2202 a 3300 Hz.

Para obtener valores más precisos del potencial zeta, hemos empleado en este trabajo los

modelos de haces de capilares existentes en la bibliografía. Los modelos usados son¹⁸⁻²⁰⁾

Modelo de Goring y Mason

$$(\Delta \Phi_s)_{I=0} / \Delta P = [\epsilon \zeta R / (2 \eta C)] (1 - \alpha'_\zeta C_F) \quad (1)$$

Modelo de Bieffer y Mason

$$(\Delta \Phi_s)_{I=0} / \Delta P = [\epsilon \zeta R / (\eta C)] (1 - \alpha'_\zeta C_F)^{5/2} \quad (2)$$

Modelo de Chang y Robertson

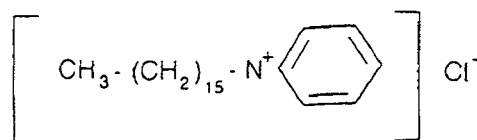
$$(\Delta \Phi_s)_{I=0} / \Delta P = [\epsilon \zeta R / (\eta C)] e^{-B C F} \quad (3)$$

donde C es la constante de la célula de potencial de flujo, evaluada mediante medidas de conductancia eléctrica llevadas a cabo con una disolución de 10⁻¹ M KCl, a la misma temperatura y densidad de empaquetamiento del Leacril en el tapón a las cuales se han realizado las medidas de los potenciales de flujo: R es la resistencia eléctrica del Leacril en el diafragma; ϵ y η son, respectivamente, la constante dieléctrica y la viscosidad del permeante. $(\Delta \Phi_s)_{I=0}$, es el potencial de flujo generado por la diferencia de presión aplicada, ΔP , ($I=0$ es la corriente de flujo igual a cero), C_F es la densidad de empaquetamiento del Leacril en el tapón, los parámetros α_ζ y α'_ζ son los volúmenes específicos electrocinéticos de cada modelo y B es la constante de Chang.

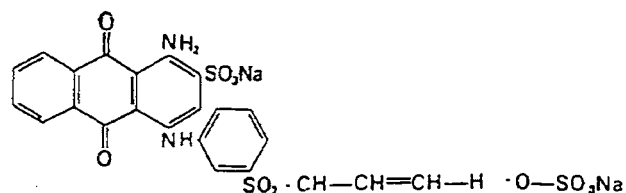
Antes de realizar las medidas electrocinéticas, las muestras de 1 g de Leacril sin tratar fueron equilibradas con disoluciones (100 ml) de concentración creciente de Azul Brillante de Remazol R a la temperatura de 293 K durante 96 horas, siendo este tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Posteriormente dichas muestras fueron utilizadas para la medida del potencial de flujo.

Por otra parte, muestras de leacril de 1 g fueron tratadas con 10⁻³ M de cloruro de N-cetilpiridina para mejorar el tintado del leacril con el colorante reactivo. Posteriormente fueron secadas en una estufa a 313 K y tintadas con RBB-R a la temperatura de 293 K durante 96 horas para la determinación del potencial de flujo del sistema en tales condiciones.

La estructura química del N-cetilpiridina usado es:



Por otra parte, la estructura química del colorante usado en nuestros experimentos, Azul Brillante de Remazol R (RBB-R) es:



El potencial zeta del Leacril no tratado y tratado con 10^{-3} M de N-cetilpiridina fue determinado, en presencia del colorante reactivo, usando los modelos citados de haces de capilares a la temperatura de 293 K con el propósito de conocer los mecanismos de interacción entre el colorante y la fibra tratada y sin tratar con el tensioactivo.

Por otra parte, se llevaron a cabo experimentos de cinética de absorción del colorante sobre las fibras no tratadas y tratadas con la citada concentración del tensioactivo, a las temperaturas de 293, 308, y 313 K. De los resultados obtenidos de las cinéticas de absorción fueron determinadas las constantes cinéticas, los tiempos medios de tintado, la energía de activación de cada proceso y el coeficiente de difusión en los citados procesos de absorción.

Todos estos datos son de gran interés para elucidar los mecanismos de interacción entre la fase sólida y el colorante. En tales procesos las muestras de 1 g de Leacril sin tratar y tratadas con la citada concentración del tensioactivo fueron condicionadas con 250 cm³ de disoluciones acuosas de RBB-R a las citadas temperaturas. Estas experiencias fueron llevadas a cabo en frascos Pyrex herméticamente cerrados y colocados en un baño termostático cuya temperatura se mantuvo a las ya citadas dentro de un error de ± 0.1 K.

En los experimentos de absorción, las muestras de 1 g de Leacril fueron acondicionadas con 10^{-3} M de N-cetilpiridina a la temperatura de 313 K durante 96 horas, tiempo de equilibrio, y finalmente fueron secadas en una estufa a 313 K. Posteriormente las muestras tratadas fueron acondicionadas con concentraciones crecientes del colorante a las temperaturas de 293, 308 y 313 K durante 96 horas también en las citadas condiciones.

La cantidad total de colorante en la fibra en el tiempo t , M_t , y en el equilibrio, M_{eq} , fueron determinadas mediante las diferencias entre la concentración del colorante en la disolución en el tiempo t y en el equilibrio (concentración final), respectivamente, y la concentración inicial del colorante en la disolución. En estas determinaciones los equilibrios de absorción fueron previamente establecidos. Los resultados fueron expresados en milimoles de colorante por kilogramo de fibra seca. Para la determinación del colorante en disolución se empleó un espectrofotómetro Hitachi, modelo U-2000, siendo 584.0 nm el máximo de absorbancia del colorante empleado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Potential Zeta

Los experimentos de potencial de flujo fueron llevados a cabo con tapones de Leacril de conformación definida. No se obtuvieron diferencias significativas entre los valores del potencial de flujo

$(\Delta\Phi_s)_{I=0}$ (I es la corriente eléctrica) para cada una de las dos direcciones de flujo en el tapón. Así el sistema puede ser considerado como isotrópico. La dependencia entre el potencial de flujo, $(\Delta\Phi_s)_{I=0}$, en función de ΔP es lineal. Esto indica que el flujo de la disolución de colorante a través del diafragma es laminar en el rango de hasta 12 cm de mercurio de diferencias de presión utilizadas.

Para obtener los potenciales zeta a partir de los modelos de haces de capilares, hemos representado los datos experimentales del potencial de flujo en la forma: $\{[(\Delta\Phi)_{I=0} / \Delta P] (C/R)\}$, $\{[(\Delta\Phi)_{I=0} / \Delta P] (C/R)\}^{0.4}$, y $\ln \{[(\Delta\Phi)_{I=0} / \Delta P] (C/R)\}$ en función de C_p , según cada modelo, por el método de ajuste lineal de mínimos cuadrados. De la ordenada en el origen de los referidos ajustes hemos determinado el potencial zeta del sistema para cada modelo. El coeficiente de correlación de los referidos ajustes fue siempre mayor de 0.98.

Los valores del potencial zeta para Leacril no tratado en función de la concentración de RBB-R en disolución se representa en la Figura 1. Los modelos de haces de capilares empleados en la determinación del potencial zeta del Leacril son los modelos de Goring y Mason, Bieffer y Mason, y Chang y Robertson, respectivamente, [ecuaciones (1) a (3)]. El comportamiento cualitativo del potencial zeta es similar para los tres modelos empleados como puede observarse en la Figura 1.

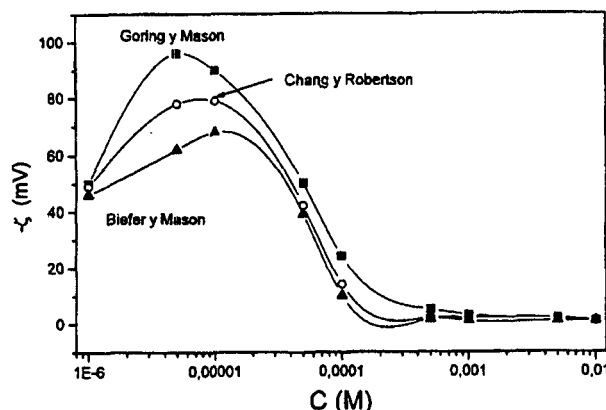


FIGURA 1: Dependencia del potencial zeta del sistema leacril no tratado / Azul Brillante de Remazol R en función de la concentración de colorante reactivo en disolución para los diferentes modelos de haces de capilares utilizados en este trabajo.

Todos los valores del potencial zeta (Figura 1) son negativos. El incremento observado en ζ en dicha figura para concentraciones de colorante comprendidas entre 10^{-6} M y 10^{-5} M de RBB-R en disolución puede atribuirse probablemente a las interacciones hidrofóbicas entre la fibra y la parte hidrofóbica del colorante. En este proceso la

carga eléctrica en la interfase aumenta debido a la presencia de grupos sulfonato en las moléculas del cromóforo del colorante absorbido sobre las fibras de Leacril. Tales grupos están ionizados y tienen carga negativa en su configuración. Este comportamiento también podría ser explicado por corrección incorrecta de la conductancia superficial en los modelos de haces de capilares usados para la determinación del potencial zeta del sistema. Sin embargo, en nuestra opinión la principal contribución al comportamiento observado del potencial zeta en el referido rango de concentración del colorante son las mencionadas interacciones hidrofóbicas entre la fibra y el colorante reactivo utilizado.

Para concentraciones de colorante mayores que aproximadamente 10^{-5} M, probablemente las reacciones químicas entre los grupos $-NH_2$ y $-NH$ del colorante y los grupos terminales sulfonato y sulfato del Leacril, respectivamente, podrían ser la causa del decrecimiento observado en el potencial zeta en el mencionado rango de concentración (Fig. 1). En estos procesos hay un bloqueo de los grupos sulfato y sulfonato terminales de la fibra de Leacril y por tanto la carga negativa de la fibra disminuye y esto determina el consiguiente decrecimiento del potencial zeta del sistema. No obstante, el decrecimiento observado también está determinado por una compresión de la doble capa a tales concentraciones de colorante en la fase líquida.

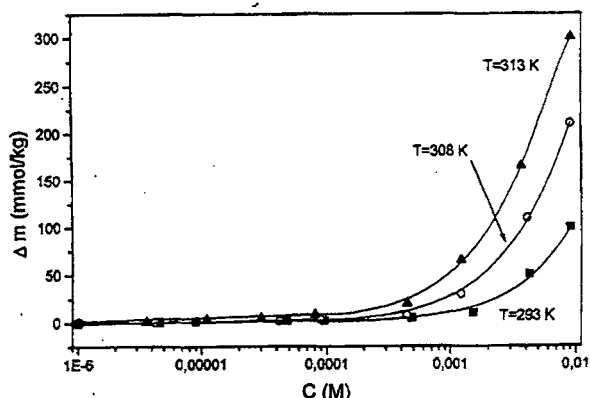


FIGURA 2: Dependencia de la cantidad de Azul Brillante de Remazol R absorbido sobre leacril no tratado, Δm , en función de la concentración de equilibrio del colorante en disolución, a diferentes temperaturas.

La Figura 2 muestra la absorción de RBB-R sobre leacril no tratado, a diferentes temperaturas. En esta figura puede observarse que la absorción es escasa para concentraciones menores que 10^{-4} M y esta absorción de colorante sobre Leacril aumenta notablemente para el mayor rango de concentración de RBB-R. También puede observarse que dicha absorción es favorecida por el incremento de temperatura del sistema. Este comportamiento nos dice que son las reacciones químicas,

probablemente, entre los grupos sulfato y sulfonato terminales del leacril y los grupos $-NH_2$ y $-NH$ del colorante la causa de la absorción creciente del colorante sobre la fibra que se incrementa con la temperatura del sistema.

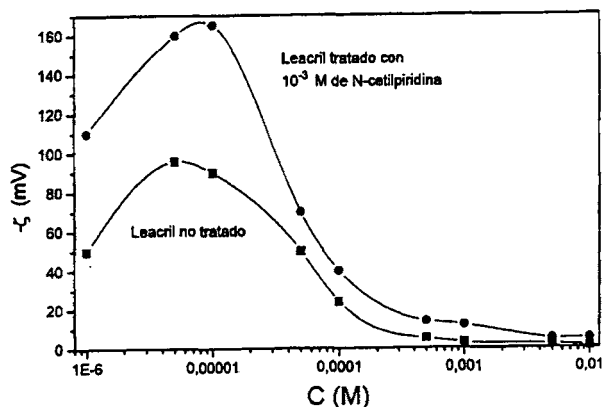


FIGURA 3: Dependencia del potencial zeta para leacril no tratado y tratado con N-cetilpiridina, en función de la concentración de colorante en disolución, utilizando el modelo de Goring y Mason.

Con el propósito de mejorar las condiciones de tintado del Leacril con RBB-R, las fibras han sido tratadas con 10^{-3} M cloruro de N-cetilpiridina (N-CP-Cl) a temperatura constante de 313 K y posteriormente tintadas con concentraciones crecientes de RBB-R a 293 K. El comportamiento del potencial zeta del sistema es mostrado en la Figura 3, en función de la concentración de RBB-R en disolución. El modelo usado para la determinación del potencial zeta en este caso ha sido solamente el modelo lineal de Goring y Mason, que da el mayor coeficiente de correlación en todo el rango de concentraciones usado. La Figura 3 muestra que todos los valores obtenidos del potencial zeta son negativos y que los valores de ζ son más altos, en todo el rango de concentración, para el Leacril tratado con N-CP-Cl que para la fibra sin tratar. Esto indica primero que el potencial zeta es un parámetro muy válido para la caracterización de los procesos que ocurren en la interfase fibra/disolución de colorante. En la Figura 3 el incremento del potencial zeta para la fibra tratada, entre 10^{-6} M hasta 5×10^{-6} M de RBB-R en disolución podría ser explicado por el incremento de las interacciones hidrofóbicas entre la parte hidrofóbica del colorante y las partes hidrofóbicas del sistema fibra/tensioactivo, previamente absorbido sobre el Leacril en su tratamiento⁹. En tales procesos la carga negativa del Leacril aumenta debido a la presencia de grupos sulfonato en las moléculas del tinte absorbido sobre la fibra tratada, y esto produce el consiguiente aumento del potencial zeta en tal rango de concentración de colorante.

Para concentraciones de colorante

comprendidas entre 10^{-5} M hasta 10^{-2} M de colorante en disolución las interacciones electrostáticas entre el grupo N^+ del anillo de la piridina del cloruro de cetilpiridina previamente absorbido por la fibra en el tratamiento y los grupos sulfonato del colorante producen el decrecimiento del potencial zeta, observado a las mayores concentraciones de colorante en la fase líquida. También las reacciones químicas entre los grupos sulfonato y sulfato terminales del leacril y los grupos $-NH_2$ and $-NH$ del RBB-R producen el decrecimiento observado en ζ . Los valores del potencial zeta para las fibras tratadas son siempre mayores que los referidos valores para fibras de leacril sin tratar debido a la mayor absorción del colorante sobre la fibra tratada debido a los referidos mecanismos de interacción entre la fibra tratada con el tensioactivo, y el colorante.

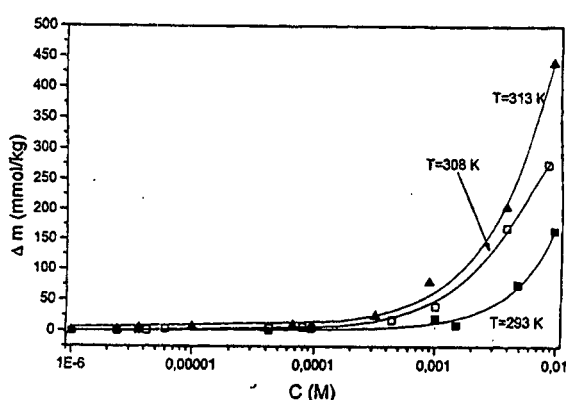


FIGURA 4: Dependencia de la cantidad de Azul Brillante de Remazol R absorbida sobre leacril tratado con 10^{-3} M de cloruro de N-cetilpiridina, Δm , en función de la concentración de equilibrio del colorante en disolución, a diferentes temperaturas.

La Figura 4 muestra la cantidad de colorante absorbido sobre la fibra tratada a diferentes temperaturas en función de la concentración de equilibrio del colorante reactivo en disolución. Todos los valores de Δm , para leacril tratado, en todos los casos son mayores que los referidos valores para leacril no tratado (compárense los valores de Δm en las Figuras 2 y 4). Esto demuestra que el tratamiento del leacril con el cloruro de N-cetilpiridina favorece la absorción del colorante reactivo sobre la fibra tratada.

3.2. Cinéticas de absorción

Las isotermas de absorción en función del tiempo, para la absorción del colorante reactivo, RBB-R, sobre Leacril no tratado, pueden observarse en la Figura 5, relacionando la cantidad total de colorante en la fibra en el tiempo t , M_t , en función del tiempo de absorción, t . La concentración inicial

del colorante en disolución es 10^{-4} M y dichas isotermas se han obtenido a diferentes temperaturas de absorción. El incremento de la cantidad de colorante reactivo absorbido sobre Leacril no tratado a temperaturas crecientes muestra que la absorción del colorante tiene lugar mediante enlaces químicos fuertes. Esto demuestra nuevamente que son las reacciones químicas entre los grupos sulfato y sulfonato terminales de la fibra, y los grupos $-NH_2$ y $-NH$ del cromóforo del colorante, probablemente, las que producen el incremento de la absorción al aumentar la temperatura. Por otra parte, la forma de las isotermas obtenidas en la Figura 5 sugiere que la reacción química es de primer orden²³.

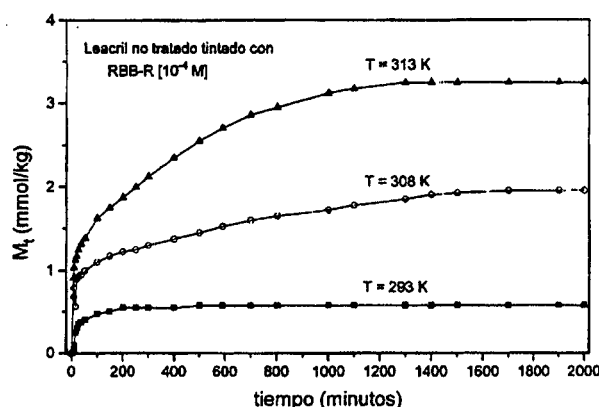


FIGURA 5: Isotermas de absorción en función del tiempo para el proceso de absorción de azul Brillante de Remazol R sobre leacril no tratado, a diferentes temperaturas.

La constante cinética del colorante, en este trabajo RBB-R, sobre Leacril puede ser obtenida mediante un ajuste de los datos experimentales a una ecuación empírica de la curva de absorción. Una de las ecuaciones más empleadas es la relación exponencial dada por ⁷:

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

donde k es la constante cinética empírica, y los otros símbolos ya se han explicado. Los datos experimentales en la forma, $\ln [1 / (1 - M_t / M_{eq})]$ en función de t , fueron ajustados a la ecuación (1) por el método lineal de mínimos cuadrados, siendo el coeficiente de correlación obtenido en todos los casos más alto que 0.98. Los valores de la constante cinética empírica fueron obtenidos de los citados ajustes.

El tiempo medio de tintado, $t_{1/2}$, es el tiempo requerido por la fibra para tomar la mitad del colorante absorbido en el equilibrio. Este tiempo es a menudo utilizado como una medida de la velocidad y nivel del tintado y es dado por ²².

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

TABLA 1

Dependencia de la constante cinética, k , tiempo medio de absorción $t_{1/2}$, cantidad de colorante RBB-R absorbido sobre leacril M_{eq} , en el equilibrio, y coeficientes de difusión, D , con la variación de la temperatura, en el proceso de absorción de Azul Brillante de Remazol R sobre Leacril no tratado. Concentración inicial de colorante 10^{-4} M.

T(K)	$k \times 10^3 (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	$M_{eq} \text{ mmol/kg}$	$D (\text{cm}^2/\text{s})$
293	10.10	68.63	0.57	7.09×10^{-12}
308	2.99	232.13	1.95	9.15×10^{-12}
313	2.19	316.51	3.25	4.40×10^{-11}

Los valores de k y $t_{1/2}$ se dan en la Tabla 1 a las diferentes temperaturas empleadas en la absorción. La constante cinética empírica, k , disminuye con la temperatura en nuestras condiciones experimentales.

Los datos obtenidos para la constante cinética empírica, k , fueron ajustados a una ecuación del tipo de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

La Figura 6 muestra la dependencia $\ln k$ en función de $1/T$, a partir de la cual se determina la energía de activación del proceso de absorción del colorante reactivo sobre la fibra no tratada, siendo $E = 58.90 \text{ kJ/mol}$. Este valor indica que los enlaces químicos fuertes son los que gobiernan el proceso de absorción del colorante sobre la fibra.

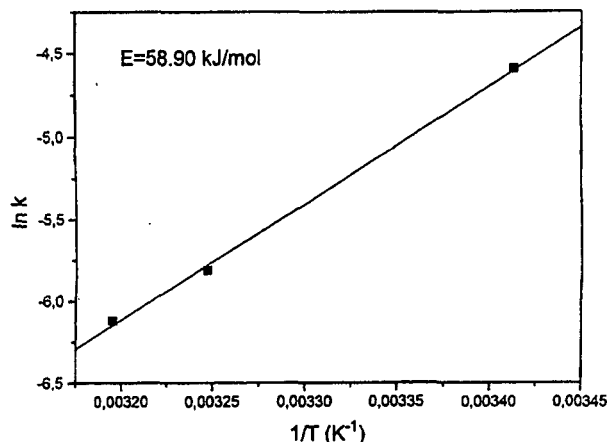


FIGURA 6: Representación de $\ln k$ en función de $1/T$ de acuerdo con la Ec. (3).

Por otro lado, cuando la ecuación de Fick se aplica a la difusión en una fibra cilíndrica, la masa adsorbida depende del tiempo t , para tiempos cortos de reacción y concentración de colorante sobre la fibra constante, de acuerdo con la ecuación^{25,26}.

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

donde D es el coeficiente aparente de difusión del colorante en la fibra y "a" es el radio de la misma que en nuestro caso es $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$. Por ajuste de los resultados experimentales de la Figura 5 en la forma M_t / M_{eq} en función de $t^{1/2}$, por medio del método lineal de mínimos cuadrados, hemos obtenido los valores del coeficiente de difusión aparente D , a las diferentes temperaturas de absorción, siendo el coeficiente de correlación de los citados ajustes de 0.98. Los valores de D obtenidos son mostrados también en la Tabla 1. Es necesario comentar que la ecuación (4) es estrictamente válida para un baño infinito o también para condiciones de trabajo que impliquen concentración superficial constante de absorbato. Ninguna de tales condiciones se cumple estrictamente en nuestras condiciones experimentales. Por tanto los valores obtenidos de D han de tomarse como órdenes de magnitud para el coeficiente de difusión aparente del RBB-R en Leacril.

Como puede observarse en la Tabla 1, el coeficiente de difusión aparente del colorante RBB-R en Leacril aumenta con el incremento de la temperatura del sistema.

La energía de activación del proceso de difusión del colorante RBB-R en Leacril, E^* , puede ser calculada de la pendiente de la relación lineal obtenida representando $\ln D$ en función de $1/T$, siendo T la temperatura del proceso, usando la ecuación (5), ya que la difusión es un proceso activado del tipo de Arrhenius^{24,26}.

$$D = D_0 e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (5)$$

donde D es el coeficiente de difusión a la temperatura T , y D_0 un factor preexponencial. Ajustando $\ln D$ en función de $1/T$, hemos obtenido la energía de activación del proceso de difusión del colorante RBB-R en fibra de Leacril, siendo $E^* = 55.71 \text{ kJ/mol}$. Nótese que este valor es similar al valor de la energía

de activación calculado previamente para el proceso de absorción del colorante RBB-R sobre Leacril, Ec. (3).

En la Figura 7, hemos representado las isotermas en función del tiempo, obtenidas para el proceso de absorción de RBB-R sobre Leacril tratado con 10^{-3} M de cloruro de N-cetilpiridina y posteriormente tintado con 10^{-4} M de RBB-R, a diferentes temperaturas de absorción. El incremento de la cantidad de tinte absorbido sobre la fibra tratada a medida que crece la temperatura (Fig. 7) sugiere que la absorción tiene lugar mediante enlaces químicos fuertes. Por otra parte, las cantidades absorbidas mostradas en esta figura son mayores, en todos los casos, que sus correspondientes valores de absorción del colorante sobre leacril no tratado (Fig. 5). Este hecho demuestra nuevamente que la absorción previa del tensioactivo cloruro de N-cetilpiridina sobre la fibra favorece la posterior absorción del colorante reactivo citado. Este comportamiento puede ser explicado por las interacciones electrostáticas entre el grupo N^+ del anillo de la piridina del tensioactivo fijado previamente y los grupos sulfonato del colorante reactivo, y admitiendo transferencia de carga con el grupo piridina²⁷. También las interacciones hidrofóbicas entre el surfactante absorbido previamente y la parte hidrofóbica del tinte reactivo favorece la absorción del colorante. Por otra parte, las mencionadas reacciones químicas entre los grupos terminales sulfonato y sulfato de la fibra y los grupos $-NH_2$ y $-NH$ del colorante producen también un incremento de la absorción del colorante reactivo sobre la fibra previamente tratada con el tensioactivo. Todos estos factores incrementan las interacciones entre la fibra

tratada y el colorante reactivo, haciendo que éste se absorba tanto más cuanto mayor es la temperatura del sistema.

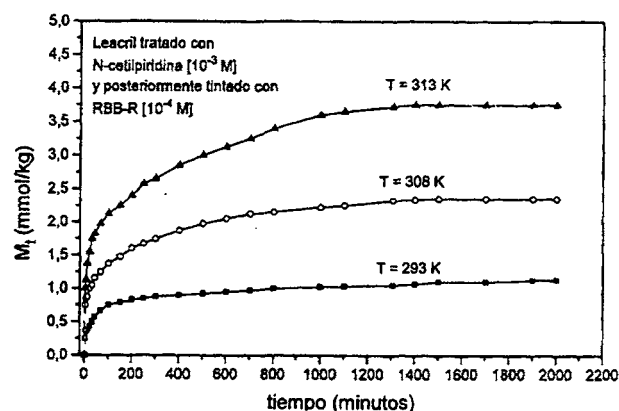


FIGURA 7: Isotermas de absorción en función del tiempo, para el proceso de absorción de Azul Brillante de Remazol R sobre leacril tratado con 10^{-3} M de cloruro de N-cetilpiridina, a diferentes temperaturas.

Siguiendo un camino análogo al explicado previamente, usando las ecuaciones desde la (1) hasta la (4), respectivamente, hemos obtenido la constante cinética empírica, k , el tiempo medio de absorción, $t_{1/2}$, la energía de activación, E , del proceso de absorción y el coeficiente de difusión D para el caso de la fibra de Leacril tratada con cloruro de N-cetilpiridina y posteriormente tintada con RBB-R, usando los datos experimentales de la Figura 7.

TABLA 2

Dependencia de la constante cinética, k , tiempo medio de absorción $t_{1/2}$, cantidad de colorante RBB-R absorbido sobre leacril tratado con 10^{-3} M de cloruro de N-cetilpiridina, M_{eq} , en el equilibrio, y coeficientes de difusión, D , con la variación de la temperatura, en el proceso de absorción de Azul Brillante de Remazol R sobre leacril tratado con el tensioactivo citado. Concentración inicial de colorante 10^{-4} M.

T(K)	$k \times 103 (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	$M_{eq} \text{ mmol/kg}$	$D (\text{cm}^2/\text{s})$
293	18.62	37.23	1.12	3.08×10^{-11}
308	2.75	252.05	2.32	4.41×10^{-11}
313	2.25	308.06	3.87	4.28×10^{-11}

En la Tabla 2 hemos mostrado todos estos valores para el referido proceso de absorción a las diferentes temperaturas investigadas. La energía de activación del referido proceso de absorción ha resultado ser $E = 84.21$ kJ/mol. Este valor indica que el proceso de absorción en este caso es más energético que la absorción del colorante citado sobre la fibra de Leacril no tratada, y que los enlaces

que gobiernan el proceso son ahora más fuertes que en el proceso anterior, donde la energía de activación resultó ser de 58.90 kJ/mol. Todo ello indica que la absorción previa del tensioactivo cloruro de N-cetilpiridina sobre Leacril favorece la posterior absorción del colorante reactivo Azul Brillante de Remazol R sobre la citada fibra textil.

3.3. Termodinámica

Nuestro principal propósito en este trabajo es mejorar la absorción de un colorante reactivo sobre leacril, tratando previamente la fibra con cloruro de N-cetilpiridina. Este hecho puede demostrarse comparando las Figuras 2 y 4. Por tanto el estudio termodinámico presenta mayor interés en el tratamiento previo de la fibra con el tensioactivo y su posterior tintado con el colorante reactivo. De aquí que el estudio termodinámico solamente lo hemos presentado en el trabajo para este caso que es el más interesante.

De las isoterma experimentales de la Figura 4 hemos obtenido el cambio de la energía libre standard ΔG_{ab}^0 (standard affinity), en el proceso de tintado de leacril con RBB-R tratando previamente la fibra con 10^{-3} M de cloruro de N-cetilpiridina. Para ello hemos empleado la ecuación siguiente:

$$(\Delta G_{ab}^0)_T = -RT \ln [(M_{eq}/V)/C] \quad (6)$$

siendo T la temperatura del proceso de absorción y donde se ha supuesto que las disoluciones se comportan idealmente, y el coeficiente de partición del tinte entre la fibra y el volumen en equilibrium es:

$$K = (M_{eq} / V) / C \quad (7)$$

donde V es el término de volumen. Calculando la energía libre del proceso de absorción con la Ecuación (6), se supone que el estado standard para el tinte en la fibra tratada, es el extrapolado a 1 mol por litro de actividad.

La Figura 8 muestra los cambios de la energía libre standard del proceso de absorción previamente mencionado en función de M_{eq} a las tres temperaturas consideradas en este trabajo, usando el valor de $1 \text{ dm}^3/\text{kg}$ como término de volumen del proceso^{9,24}.

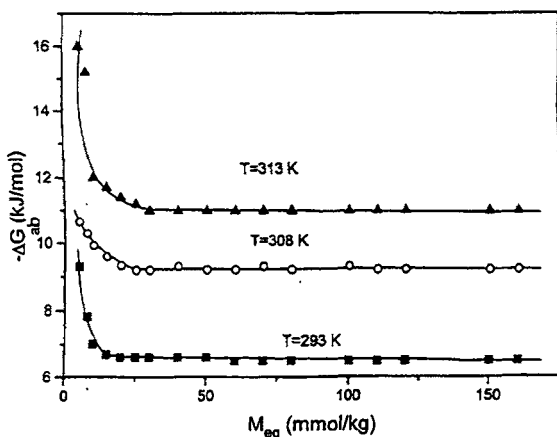


FIGURA 8: Dependencia de la energía libre standard de absorción, ΔG_{ab}^0 , en función de la cantidad absorbida de colorante reactivo, M_{eq} , sobre leacril tratado con 10^{-3} M de cloruro de N-cetilpiridina.

Los valores negativos de ΔG_{ab}^0 aumentan al aumentar la temperatura del proceso, siendo del orden de -16 kJ/mol hasta -11 kJ/mol a las más altas temperaturas investigadas. Estos resultados están de acuerdo con los enlaces químicos que gobiernan el proceso de absorción. Dos zonas pueden ser observadas en las curvas de la Figura 8. Primero un fuerte incremento de ΔG_{ab}^0 aumentan al aumentar el contenido de colorante en la fibra, seguido de una zona donde la energía libre standard es casi constante. La dependencia inicial de ΔG_{ab}^0 con M_{eq} puede ser explicada, probablemente, por la heterogeneidad energética del Leacril: a bajas densidades de recubrimiento, las moléculas se absorben sobre los sitios más energéticos; para altas concentraciones o valores mayores de M_{eq} , las moléculas de colorante podrían ocupar los sitios menos energéticos. Esto explica las tendencias de las curvas ΔG_{ab}^0 en función de M_{eq} , observadas en la Fig. 8. De hecho, la constancia de la energía libre standard para los valores más altos de M_{eq} , es típica de adsorción en multicapas donde las interacciones adsorbato-adsorbato se hacen significativas. El incremento de ΔG_{ab}^0 al incrementar la temperatura sugiere una alta afinidad de la fibra tratada con el tensioactivo, por el colorante reactivo. Todas estas observaciones avalan la existencia de enlaces químicos fuertes entre la fibra tratada y el colorante reactivo, de acuerdo con las reacciones químicas ya citadas entre los grupos reactivos de la fibra y el colorante.

Usando las isoterma experimentales de la Figura 4, el calor molar parcial de RBB-R en el proceso de absorción del tinte sobre el Leacril tratado, puede ser obtenido por medio de la ecuación tipo de Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{d \ln C}{dT}\right)_{M_{eq}} = \frac{-\Delta H_{ab}^0}{RT^2} \quad (8)$$

La forma integrada de la ecuación (8) es:

$$\Delta H_{ab}^0 = \frac{R(\ln C_2 - \ln C_1)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (9)$$

Se supone aquí que el calor de dilución es despreciable en comparación con el calor total del proceso, es decir, se supone mezcla ideal. Los resultados son presentados en la Figura 9, en la forma de ΔH_{ab}^0 en función de M_{eq} , para diferentes intervalos de temperatura. Cuando el contenido de colorante aumenta al incrementar la temperatura, el calor isostérico de absorción es positivo en el rango de M_{eq} de hasta 160 mmol/kg . Esto muestra que el proceso de absorción de RBB-R sobre leacril tratado es endotérmico. Los relativamente altos valores estimados para ΔH_{ab}^0 (hasta 70 kJ/mol) están de acuerdo con nuestras hipótesis de que la absorción está regida por enlaces químicos fuertes entre la fibra tratada y el colorante reactivo. Sin embargo, a las

menores cantidades de RBB-R sobre la fibra tratada hay un decrecimiento de ΔH_{ab}^0 en los dos rangos de temperaturas investigados. Este decrecimiento de ΔH_{ab}^0 podría ser debido a las interacciones hidrofóbicas entre el tensioactivo previamente absorbido sobre la fibra en su tratamiento y las partes hidrofóbicas del colorante reactivo. Este mecanismo físico es probablemente la causa del fuerte incremento del potencial zeta del sistema, anteriormente mencionado, en el rango de menores concentraciones de tinte en la fase líquida, como es mostrado en la Figura 3. Tales observaciones refuerzan nuestra hipótesis previa de que interacciones hidrofóbicas gobiernan la adsorción de colorante reactivo sobre la fibra previamente tratada con el tensioactivo. Sin embargo, el incremento de ΔH_{ab}^0 para el rango de temperatura mayor podría ser explicado por las interacciones químicas entre la fibra tratada y el colorante reactivo, a las mayores densidades de recubrimiento del colorante sobre la fibra tratada. Entre 100 mmol/kg hasta 160 mmol/kg de tinte absorbido (Fig. 9), ΔH_{ab}^0 experimenta un significativo decrecimiento. En tales condiciones, las interacciones laterales entre las moléculas del colorante absorbidas sobre la fibra tratada no pueden ser excluidas de los mecanismos de interacción, de modo que las moléculas del colorante reactivo se absorben en clusters estando entonces a una corta distancia entre ellas. De hecho, el efecto de elevar la temperatura es decrecer la parte aguda de las curvas en la Figura 9, porque en este caso las moléculas del colorante están entonces más separadas en su absorción sobre la fibra, y ya están menos confinadas en clusters.

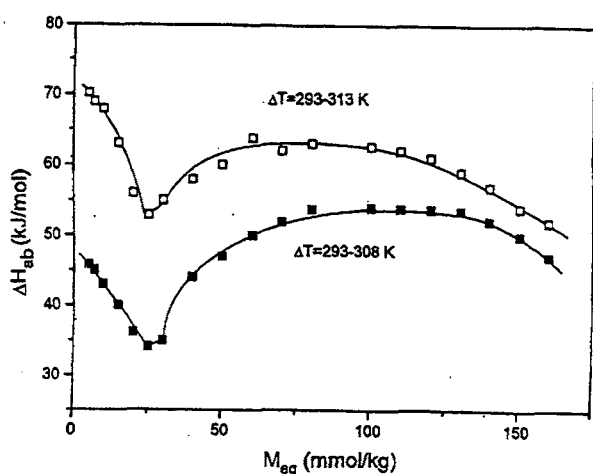


FIGURA 9: Dependencia del calor molar parcial de absorción, ΔH_{ab}^0 , en función de la cantidad absorbida de colorante reactivo, M_{eq} , sobre leacril tratado con 10^{-3} M de cloruro de N-cetilpiridina, a diferentes intervalos de temperatura.

El cambio global de entropía debido a la absorción así como en la dilución de la concentración

de volumen, puede ser evaluada por medio de la expresión:

$$\Delta S_{ab}^0 = \frac{R(T_1 \ln C_1 - T_2 \ln C_2)}{(T_2 - T_1)} \quad (10)$$

Los resultados para los diferentes valores de M_{eq} se dan en la Figura 10. El cambio de pendiente de las curvas mostradas en esta Figura cuando se alcanza la concentración absorbida de ~25 mmol/kg, puede ser indicativo de la formación de estructuras de ordenación creciente, probablemente por condensación de multicapas sobre las capas previamente absorbidas. El decrecimiento en los cambios de entropía en el rango más alto de concentración de colorante absorbido sobre las fibras tratadas podría ser atribuido a interacciones laterales entre las moléculas del tinte absorbidas sobre las fibras de Leacril pretratadas y por tanto a su más ordenada orientación sobre la superficie de la fibra.

El calor de absorción representa una estimación del número y energía de los enlaces formados entre el colorante y el Leacril tratado. El cambio de entropía asociado al proceso de absorción es también una estimación de la limitación en el movimiento de traslación, rotación y vibración de las moléculas de colorante absorbido sobre el Leacril tratado con el tensioactivo. Por lo tanto, se deduce que cuanto mayor es el número de sitios de absorción para las moléculas de colorante reactivo sobre la fibra tratada, mayor es su restricción para su libertad de movimiento. Por esta razón, ΔH_{ab}^0 y ΔS_{ab}^0 muestran una dependencia cualitativa similar con la cantidad de RBB-R absorbida sobre el leacril tratado con el tensioactivo, según puede observarse en las Figuras 9 y 10 de este trabajo.

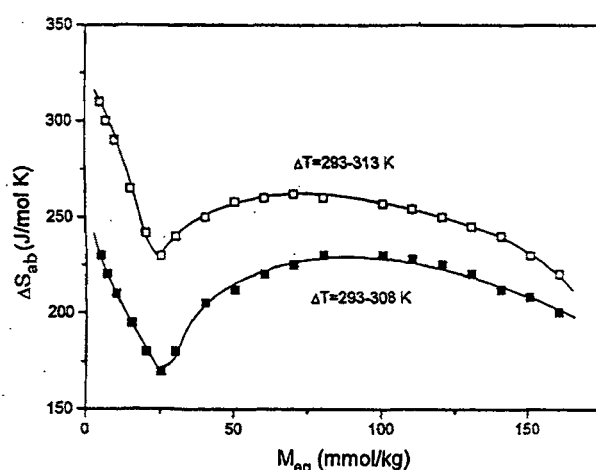


FIGURA 10: Dependencia del cambio global de entropía, ΔS_{ab}^0 , en función de la cantidad, M_{eq} , de colorante reactivo Azul Brillante de Remazol R, absorbido sobre leacril tratado con 10^{-3} M de N-cloruro de cetilpiridina a diferentes intervalos de temperatura.

4. AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestra gratitud a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT), España, por proporcionar los fondos necesarios para el Proyecto de Investigación número PB94/0462-A, del cual este estudio es una parte.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Lokhande, H.T., Androsov, V.F. and Golovanov, E.N., *Ind. J. Technol.* 8, 89 (1970).
2. Espinosa-Jiménez, M. and Cano-Suárez, A., *Textile Research J.*, 63(7), 379 (1993).
3. Pfeifer, S. and Wlochowicz, A., *Die Angew. Makromol. Chemie*, 139, 9 (1986).
4. Filonenko, V.I., Androsov, V.F. and Chursina, L.A., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tekhnol. Tekst. Prom-Sti.*, 1, 73 (1978).
5. Shukla, S.R., Hundekar, R.V., Saligram, A.N., *J. Soc. Dyers Colour.*, 107, 407 (1991).
6. Barni, E., Savarino, P., Viscardi, G., Carpignano, R. and Di Modica, G., *J. Dispers. Sci. Technol.*, 12(3-4), 257 (1991).
7. Peters, R.H., "Textile Chemistry", Vol. III, Elsevier Pub. Ltd., Oxford, England, (1975).
8. Espinosa-Jiménez, M. and Giménez-Martín, E., *Acta Polymerica*, 47, 181 (1996).
9. Espinosa-Jiménez, M., Giménez-Martín, E., Ontiveros-Ortega, A., *Textile Research J.*, submitted for publication, (1996).
10. González-Caballero, F., Espinosa-Jiménez, M. and González-Fernández, C.F., *J. Colloid Interface Sci.*, 123, No. 2, 537 (1988).
11. Jacobasch, H.J., Baubock, G. and Schurz, J., *Colloid Polym. Sci.*, 263, 3 (1985).
12. Frushour, B.G., Knorr, R.S., *Acrylic Fiber, Handbook of Fiber Science and Technology: Vol. VI. Fiber Chemistry* (Eds. M. Lewin and E.M. Pearce), Marcel Dekker, New York (1985).
13. Espinosa-Jiménez, M., Ontiveros-Ortega, A., Giménez-Martín, E., *J. Colloid Interface Sci.*, in press (1996).
14. Cegarra, J., Puente, P., y Valldeperas, J., "Tintura de fibras textiles", Universidad Politécnica de Cataluña, Tarrasa, Barcelona (España), p. 477. (1984).
15. Terlemezian, E. and Veleva, S., *Acta Polym.*, 38(10), 581 (1987).
16. Lokhande, H.T., *Colourage*, 11, 11 (1970).
17. Espinosa-Jiménez, M., González-Caballero, F. y González-Fernández, C.F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82, 329 (1986).
18. Goring, D.A.I. and Mason, S.G., *Can. J. Res., 28 Sec B*, 307 (1950).
19. Biefer, G.J. y Mason, S.G., *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1239 (1959).
20. Chang, M.Y. y Robertson, A.A., *Can. J. Chem. Eng.*, 45, 66 (1967).
21. Hagen, P., Reese, E.T. y Stamm, O.A., *Helv. Chim. Acta*, 42, 2278 (1966).
22. Mitsuishi, M., Yoshida, D., Maruyama, H. y Ishiwatari, T., *Sen-i Gakkaishi*, 39, 86 (1983).
23. Ander, P., and Sonessa, A.P., "Principles of Chemistry", p. 633. Macmillan Co., New York, (1965).
24. Alberghina, G., Longo, M. L., y Torre, M., *Adsorption Thermodynamics and Diffusion of Disperse Anthraquinone Dyes in Acetate Fibre, Dyes and Pigments*, 4, 49-58 (1983).
25. Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, U.K., (1956).
26. Espinosa-Jiménez, M. y Cano-Suárez, A., *Acta Polym.*, 43, 30 (1992).
27. Ingram, B.T. y Ottewill, R.H., *Adsorption of Cationic Surfactants at Interfaces. In "Cationic Surfactant. Physical Chemistry"* (Eds. Rubingh, D.N. and Holland, P.M.), ch. 3. Marcel Dekker, New York, (1991).

Trabajo presentado en: 1997.05.22.

Aceptado en: 1997.06.11.