

EL USO DE MICELAS MIXTAS DE TENSIOACTIVO ANIONICO/ANFOTERICO EN EL ACABADO QUIMICO DE LA LANA*

J. García Domínguez, J.L. Parra, A. de la Maza, J. Sánchez y F. Comelles

Instituto de Tecnología Química y Textil, C.S.I.C., Barcelona

RESUMEN

Inicialmente se describen algunas características físico-químicas de las soluciones micelares mixtas de tensioactivo aniónico/tensioactivo anfotérico. Se consideran distintas posibilidades de aplicación de soluciones micelares mixtas de tensioactivos en distintos procesos químicos utilizados en la Industria Textil Lanera. Su utilización en el tratamiento de lana con SO_3HNa permite disponer de un sistema para modular la reactividad química de los restos de cistina de la lana frente a dicho agente reductor. Mediante estudios de la interacción Colorante-Lana en presencia de agentes tensioactivos se pueden deducir consideraciones teóricas sobre el mecanismo de actuación de dichos sistemas micelares mixtos en las investigaciones descritas en el trabajo.

SUMMARY

Some Physico-chemical characteristics of mixed micelles Anionic/Amphoteric surfactants are described. Such mixed micelles can be used in different chemical processes applied on Wool Textiles Industry. Also the investigations carried out on the interactions Wool-Dyestuff using mixed micelles are reported on this paper.

1. INTRODUCCION

En solución acuosa, la interacción entre iones orgánicos de peso molecular elevado puede dar

lugar a la formación de "pares iones", a la aparición de "coacervatos" o a ambos fenómenos simultáneamente (1). Dichas interacciones pueden ocurrir de modo muy específico en el caso de los agentes tensioactivos. Desde un punto de vista físico-químico, la presencia simultánea de un tensioactivo anfotérico y otro aniónico, puede promover además de la formación de pares iónicos, la aparición de sistemas micelares mixtos constituidos por ambos tensioactivos (2). Las micelas formadas en soluciones binarias de tensioactivos, están constituidas por ambos agentes de superficie, en equilibrio con las especies monoméricas existentes en la fase acuosa (3-6). El comportamiento físico-químico de estos sistemas binarios a valores de concentración superiores a la c.m.c. de la mezcla dependerá no solo de dicho valor de c.m.c. sino de la distribución de los tensioactivos componentes entre los monómeros y las micelas existentes en la fase acuosa (7). El parámetro esencial que regula el proceso de adsorción es la concentración del tensioactivo en estado monomérico, tal como se deduce por estudios realizados con tensioactivos no-iónicos que contienen cadenas polioxietilenadas (8, 9). Sin embargo, el comportamiento físico-químico de sistemas mixtos formados por tensioactivos aniónicos y anfotéricos, no se conoce con tanta precisión, aunque desde un punto de vista experimental se han realizado trabajos teóricos muy encomiables (10-12). Dado que los agentes tensioactivos son utilizados ampliamente en distintas fases del procesado tecnológico textil, en este trabajo se contempla la posibilidad de utilización de sistemas micelares mixtos (aniónico/anfotérico) como una nueva estructura físico-química con entidad y propiedades diferentes a las de los tensioactivos individuales. Para ello, en primer lugar se describe el mecanismo de formación de sistemas micelares mixtos de tensioactivo aniónico/tensioactivo anfotérico, considerando sus características físico-químicas; posteriormente, analizaremos los resultados obtenidos sobre la potencial aplicabilidad de dichos sistemas mixtos en procesos de acabado químico de las fibras de lana.

* Conferencia pronunciada el 1/3/83 en el IX Simposio de la AEQCT, en Barcelona.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Lana

Se ha utilizado lana merino australiana de calidad 64'S. Previamente se sometieron las fibras a una serie de extracciones en medio solvente orgánico, se lavaron con agua y se secaron a temperatura ambiente y se homogeneizaron adecuadamente.

2.2. Tensioactivos

Lauril sulfato sódico (LSNa) (BDH) como tensioactivo aniónico y una Alquilamido betaina comercial (AABet) (Th. Goldsmidt, A.G.) como prototipo de tensioactivo anfotérico.

2.3. Bisulfito sódico

En la realización de la reacción de sulfitolisis de la lana se han empleado soluciones de NaSO_3H al 1,9% (P/v).

2.4. Colorantes

El estudio de la interacción existente entre las fibras de lana y colorantes se ha realizado con un colorante ácido (Rojo Erio R) y un colorante reactivo (Amarillo Lanazol).

2.5 Determinación de valores de tensión superficial de tensioactivos

Las medidas de tensión superficial de los tensioactivos LSNa, AABet y sus mezclas en distintas proporciones molares se han realizado a $22^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ mediante un tensiómetro automático Lauda, utilizando el método del anillo de Du Noüy (13), aplicando los factores de corrección de Harkins Jordan (14). Las distintas soluciones se prepararon con agua bidestilada según norma UNE (22) y sometida a una recirculación en un sistema Milli-Q (Millipore). Su resistividad fue de 12 Megaohms x cm y su tensión superficial de 71,8 dinas/cm.

2.6. Análisis de cisteína

El contenido en cisteína de las muestras de lana se ha analizado mediante el método de Ellman (15). Los valores analíticos indicados en este trabajo, corresponden a los valores de cisteína reales existentes en la proteína debidos únicamente al tratamiento de sulfitolisis de las fibras de lana.

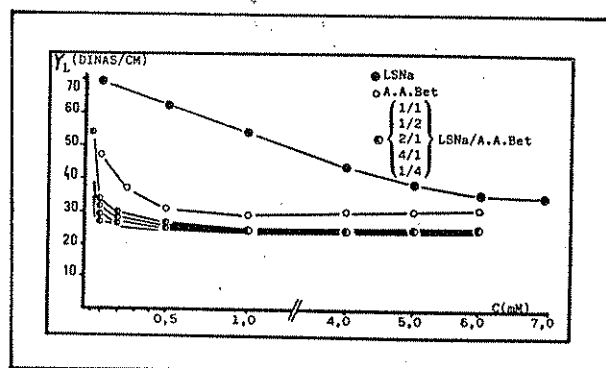


Fig. 1.— Variación de la tensión superficial de LSNa, A.A.Bet y sus mezclas en función de la concentración.

2.7. Análisis de Lauril sulfato sódico

Se ha utilizado el método de valoración en dos fases aplicable al análisis de tensioactivos aniónicos (16).

2.8. Tratamiento previo de las fibras de lana con soluciones de tensioactivos

1 g. de fibras de lana se han tratado con 100 ml de una solución 50 mM de tensioactivo (aniónico o anfotérico) ajustada a pH 3,0 mediante la adición de HCl. La temperatura de tratamiento se mantuvo constante a 50°C mediante un termostato y su duración fue de 60 min. La relación de baño fue de 1:100. Finalizado el tratamiento, las fibras de lana se filtraron en un crisol de placa y se introdujeron en la solución de bisulfito.

Los pre-tratamientos de la lana con tensioactivo anfotérico se realizaron de modo similar al descrito anteriormente.

Asimismo, se efectuaron una serie de pre-tratamientos de lana con soluciones micelares mixtas de tensioactivos aniónicos y el anfotérico que contenían unas proporciones molares relativas definidas tal como se indica en el apartado de resultados.

2.9. Sulfitolisis de las fibras de lana previamente tratadas con soluciones de Tensioactivos

Las fibras de lana pre-tratadas con los agentes tensioactivos se introdujeron en una solución de NaSO_3H y se ajustó el valor de pH a 3,25. El pH del baño se mantuvo constante durante el tratamiento mediante la adición de

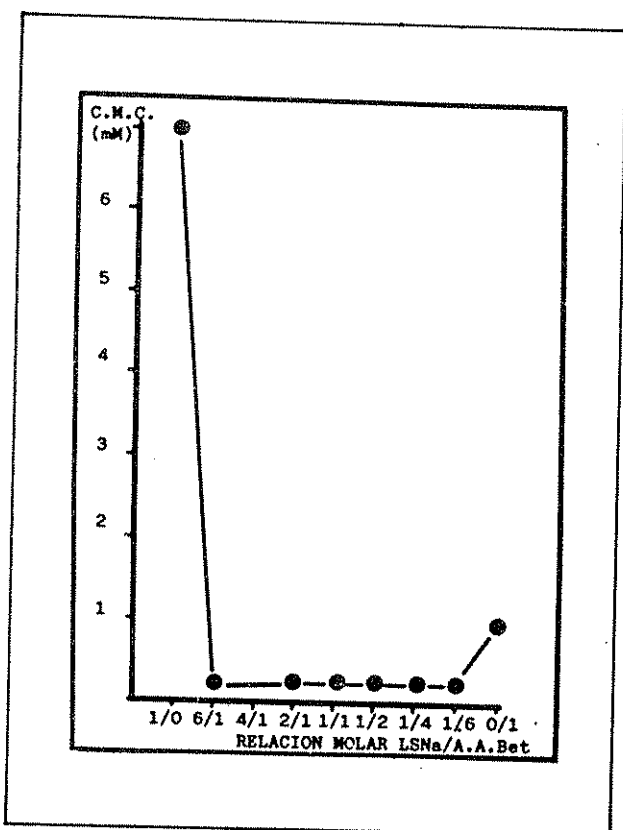


Fig. 2.- Variación de la C.M.C. de LSNa, A.A.Bet y sus mezclas en función de distintas relaciones molares.

soluciones de NaOH ó HCl por medio de un valorador automático. El baño de reacción se agitó mecánicamente de modo periódico y la temperatura se mantuvo a 25°C durante 60 minutos. Finalizado el tratamiento, las fibras se filtraron, se lavaron con agua destilada (200 ml) y se secaron al vacío.

2.10. Tratamientos de tejidos de lana con colorantes

El estudio de la influencia de agentes tensioactivos (LSNa, AABet o mezclas de ambos en proporciones definidas) en la cinética de la interacción Colorante-Lana, se ha efectuado realizando tratamientos de tejidos de lana (1 g) con soluciones de colorante ácido o reactivo. Las condiciones experimentales de tratamiento fueron de 60°C durante 60 minutos, siendo la relación de baño 1:100. A diferentes periodos de tiempo, se han realizado medidas espectrofotométricas del baño fin de conocer progresivamente el porcentaje de agotamiento del colorante sobre el tejido.

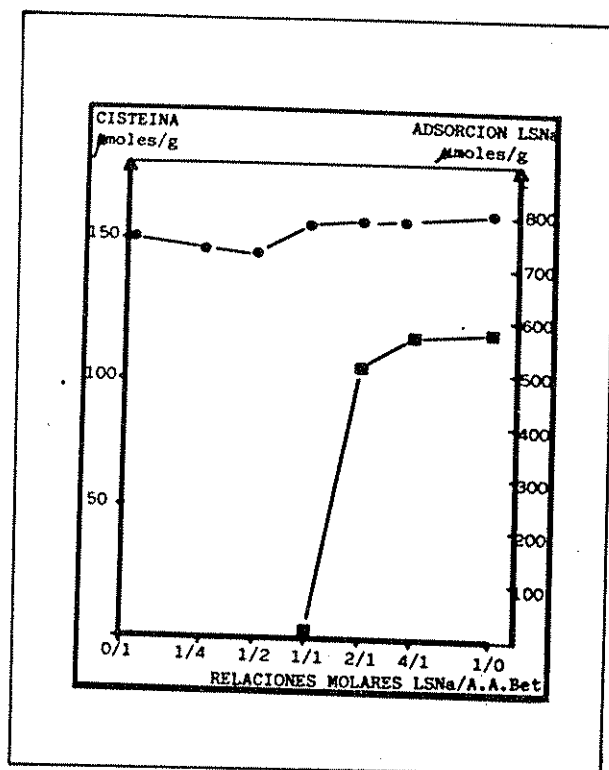


Fig. 3.- Sulfitolisis de lana (pH 3,25) en presencia de mezclas de LSNa/A.A.Bet.

3. RESULTADOS

3.1. Determinación de la tensión superficial de soluciones de LSNa, AABet y de sus soluciones micelares mixtas.

La evolución de las tensiones superficiales de LSNa, AABet y de sus mezclas a distintas relaciones molares, en función de la concentración total de tensioactivo en la disolución, se representa gráficamente en la **Figura 1**. Puede considerarse globalmente, que la presencia conjunta de LSNa y AABet en una disolución, favorece la obtención de valores de tensiones superficiales y c.m.c. inferiores a los que presentan ambos tensioactivos aisladamente, siendo este efecto más pronunciado si consideramos el caso de LSNa. Si a partir de las curvas indicadas en la figura anterior se calculan los correspondientes valores de c.m.c. para cada una de ellas y se representan gráficamente en función de las distintas relaciones molares LSNa/AABet, se obtiene la curva indicada en la **Figura 2**. Puede apreciarse como el valor de c.m.c. del LSNa (7 mM) disminuye hasta 0,5 mM en presencia de AABet, independientemente de las relaciones molares consideradas.

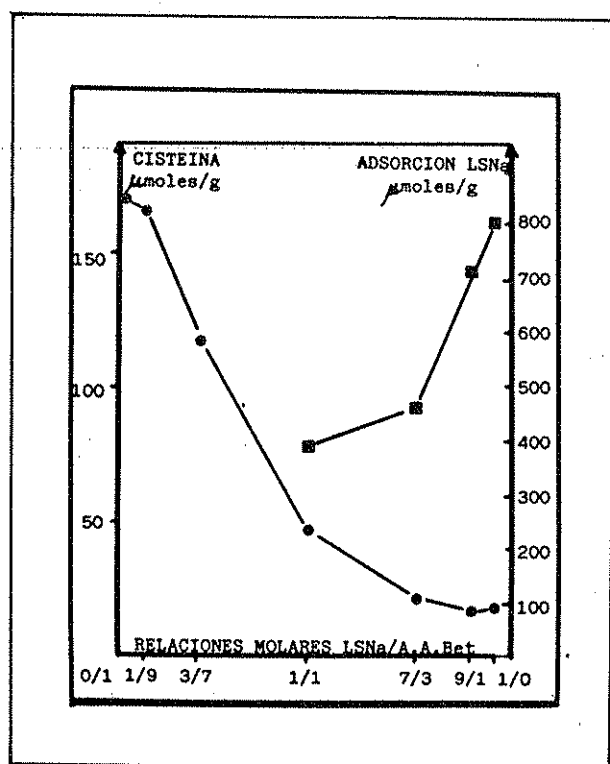


Fig. 4.—Pretratamientos de lana con LSNa, A.A.Bet o sus mezclas (pH 3,0), seguido de sulfitolisis a pH 3,25: formación de cisteína en función de relaciones molares LSNa/A.A.Bet.

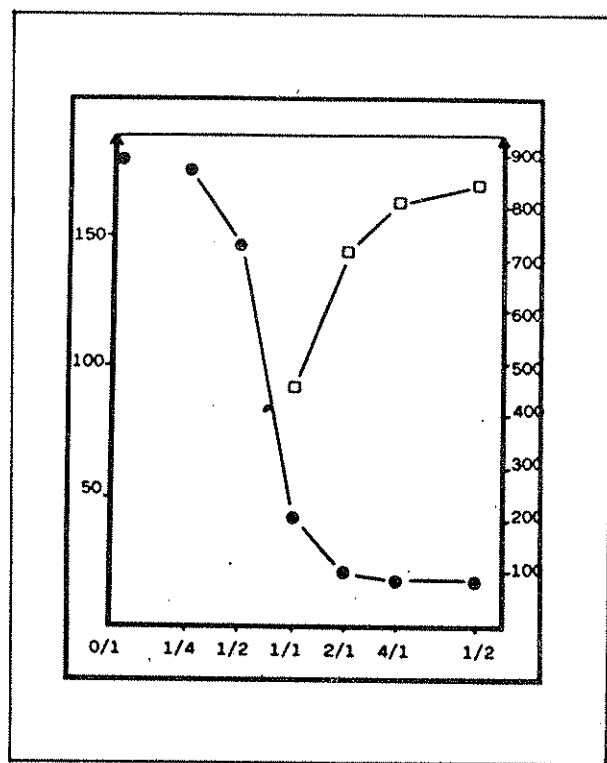


Fig. 5.—Pretratamiento de lana con LSNa, A.A.Bet o sus mezclas (pH 3,0), seguido de sulfitolisis a pH 3,25: formación de cisteína en función de relaciones molares LSNa/A.A.Bet.

3.2. Sulfitolisis de las fibras de lana en presencia de soluciones micelares mixtas LSNa/AABet

Las fibras de lana se han tratado con soluciones de bisulfito sódico a pH 3,25 y 25°C durante 60 minutos en presencia de mezclas de Laurilsulfato sódico y de Alquilamidobetaina en proporciones molares definidas. Para formar las soluciones micelares mixtas con ambos tensioactivos, se ha mantenido constante la concentración de Lauril sulfato sódico (50 mM) y se ha variado adecuadamente la concentración de Alquilamido betaina, estableciéndose las siguientes soluciones con sus correspondientes relaciones molares:

TABLA I

Relación molar LSNa/AABet	LSNa 10 ⁻³ M	AABet 10 ⁻³ M
1/0	50	0
4/1	50	12,5
2/1	50	25
1/1	50	50
1/2	50	100
0/1	0	50

En la Figura 3 se representan gráficamente los valores de cisteína de las muestras de lana tratadas con soluciones de NaSO₃H en presencia de soluciones micelares mixtas de ambos tensioactivos con distinta proporción molar. Asimismo, se indican los valores de Lauril sulfato sódico adsorbidos sobre las fibras durante los tratamientos de sulfitolisis. Con mezclas de tensioactivos con el componente anfotérico mayoritario, se aprecian una serie de anomalías analíticas para la valoración del alquilsulfato mediante el método de dos fases (16) que hacen inviable su determinación experimental; por ello, no aparecen reflejados los correspondientes resultados de adsorción del Laurilsulfato sódico sobre la lana.

3.3. Pretratamiento de las fibras de lana con soluciones micelares mixtas de tensioactivo anfotérico/tensioactivo aniónico y posterior reacción de sulfitolisis

Las fibras de lana se han sometido a la acción de Laurilsulfato sódico, Alquilamidobetaina y sus soluciones micelares mixtas manteniendo una concentración final de la solución de tensioactivos de 50 mM. Los tratamientos se efectuaron a pH 3,0 y 50°C durante 60 min, siendo las

concentraciones molares de cada tensioactivo y sus soluciones micelares mixtas las indicadas en la Tabla II.

Posteriormente, las fibras de lana se tratan con soluciones de bisulfito (1,5%) a pH 3,25 y 25°C durante 60 minutos.

En la **Figura 4** se representa gráficamente la variación del contenido en cisteína y de los valores de adsorción del alquilsulfato, en función de las mezclas de tensioactivos utilizadas. Tampoco en este caso se indican los valores de adsorción del Laurilsulfato sódico correspondiente a los pretratamientos de la lana con soluciones micelares mixtas de tensioactivos que contienen una proporción elevada de Alquil-amido betaína.

TABLA II

Relación molar LSNa/AABet	LSNa 10^{-3} M	AABet 10^{-3} M
1/0	50	0
9/1	45	5
7/3	35	15
1/1	25	25
3/7	15	35
1/9	5	45
0/1	0	50

Las composiciones de las soluciones micelares mixtas de tensioactivo indicadas en la Tabla anterior presentan como característica especial el poseer una concentración molar final definida de la solución de tensioactivos y concentraciones variables de cada uno de los tensioactivos individuales. En este sentido, se ha creído oportuno estudiar el comportamiento de sistemas micelares mixtos de tensioactivos que siempre posean una concentración fija de laurilsulfato sódico, manteniendo variable la concentración de la Alquilamidobetaina en función de la correspondiente relación molar de la mezcla de tensioactivos. Evidentemente, la concentración total de tensioactivo en el baño es variable.

Las concentraciones molares utilizadas del tensioactivo aniónico y del anfotérico en las distintas relaciones molares se indican en la Tabla siguiente:

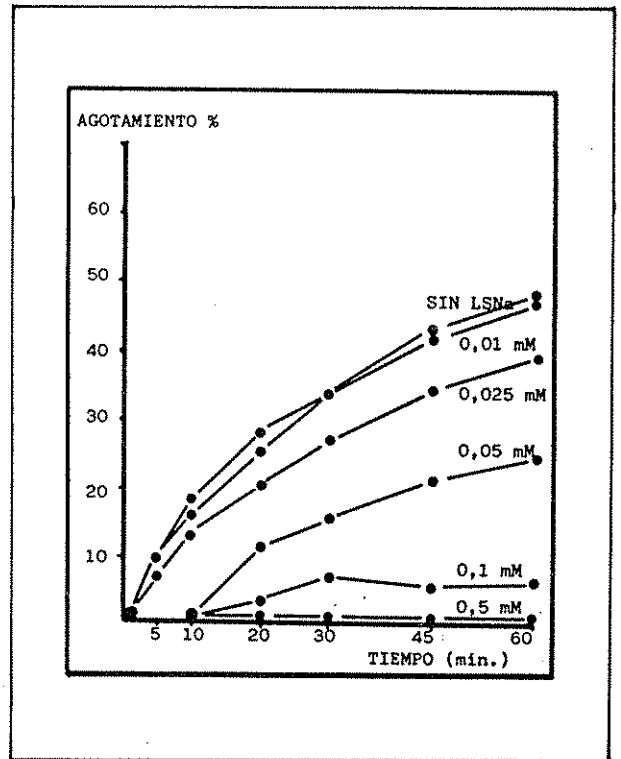


Fig. 6.— Cinética de interacción Rojo erio R-Lana: presencia de LSNa en el Baño.

TABLA III

Relación molar LSNa/AABet	LSNa 10^{-3} M	AABet 10^{-3} M
1/0	50	0,0
4/1	50	12,5
2/1	50	25,0
1/1	50	50,0
1/2	50	100,0
1/4	50	200,0
0/1	0	50,0

La variación del contenido en cisteína de las muestras de lana pretratadas con soluciones de tensioactivo y sometidas posteriormente a una reacción de sulfitolisis, se representa gráficamente en la **Figura 5** en función de la relación molar de las soluciones micelares mixtas de tensioactivos aniónico y anfotérico.

En las **gráficas 4 y 5** se representan adicionalmente los valores de adsorción de LSNa sobre lana correspondientes a las relaciones molares 1/1, 2/1, 4/1 y 1/0 de LSNa/AABet.

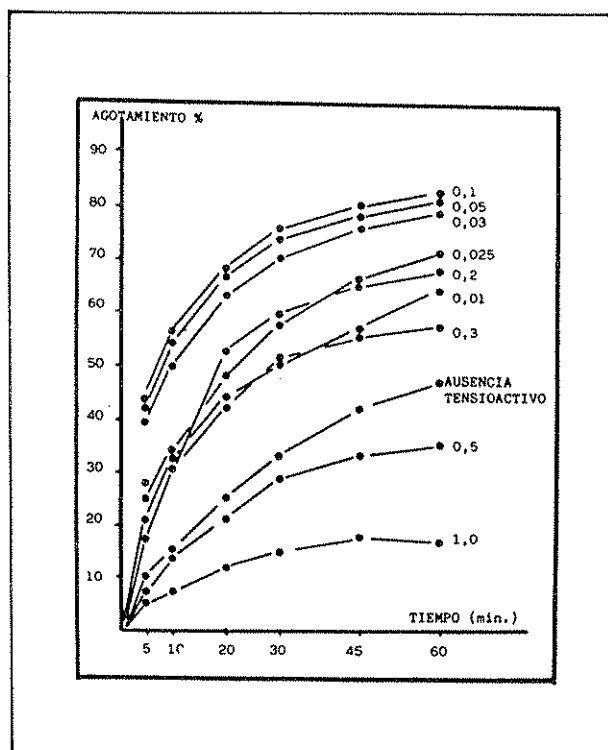


Fig. 7.— Cinética de interacción Rojo erio R-Lana en presencia de A.A.Bet.

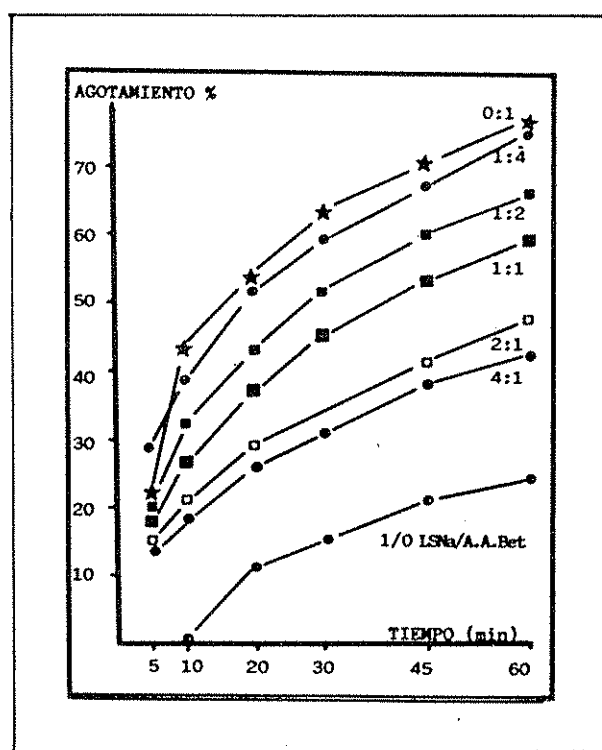


Fig. 8.— Cinética de interacción de colorante Rojo erio R-Lana en presencia de mezclas de LSNa/A.A.Bet.

3.4. Cinética de la interacción Colorante-Lana

El planteamiento experimental de esta investigación ha sido semejante al expuesto en el caso de la sulfitolisis de la lana, estudiando separadamente la influencia del LSNa, AABet y soluciones micelares mixtas de los mismos en la interacción Colorantes-Lana. Para ello, se han tratado tejidos de lana con soluciones de colorantes ácido o reactivo a 60°C durante 60 minutos, analizando en cada caso periódicamente el baño desde un punto de vista espectrofotométrico para obtener datos de absorción del colorante sobre las fibras. Evidentemente, no se puede hablar en este caso de "tintura" en su sentido convencional dadas las condiciones experimentales utilizadas; no obstante, la elección de las mismas se ha realizado con el criterio de estudiar únicamente como afectaba la presencia de micelas mixtas a la interacción y cinética que tiene lugar entre el colorante y la lana utilizando unos parámetros experimentales determinados.

En las Figuras 6, 7 y 8 se presentan gráficamente los porcentajes de agotamiento del colorante en función de la duración del tratamiento de un tejido de lana con Rojo Erio R a

60°C, en presencia de LSNa, AABet y mezclas de ambos, respectivamente.

Asimismo, en las Figuras 9, 10 y 11, se representa la variación del porcentaje de agotamiento en función de la duración del tratamiento de un tejido de lana con un colorante reactivo (Amarillo Lanazol) a 60°C, en presencia de LSNa, AABet y distintas relaciones molares de ambos respectivamente.

4. DISCUSION

4.1. Formación y características fisico-químicas de sistemas micelares mixtos

La posibilidad de formar estructuras micelares constituye la característica fundamental de las moléculas tensioactivas. Las micelas que pueden formarse con soluciones binarias de tensioactivos están compuestas por ambos tensioactivos pudiendo dar lugar a la formación de micelas mixtas. Si realmente se forman estos sistemas micelares mixtos de tensioactivos, su comportamiento como entidad estructural definida, podría inducir unas características fisico-químicas del baño muy diferentes de las que

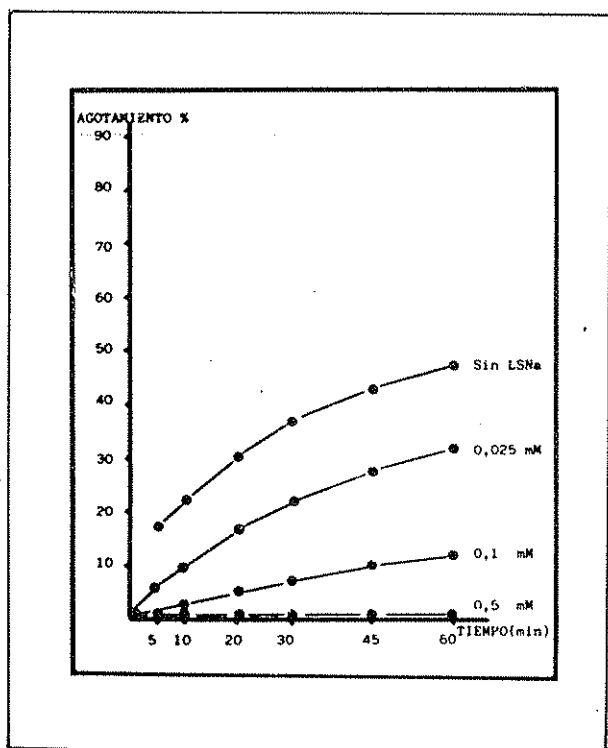


Fig. 9.— Cinética de interacción Amarillo Lanazol - lana: presencia de LSNa en el baño.

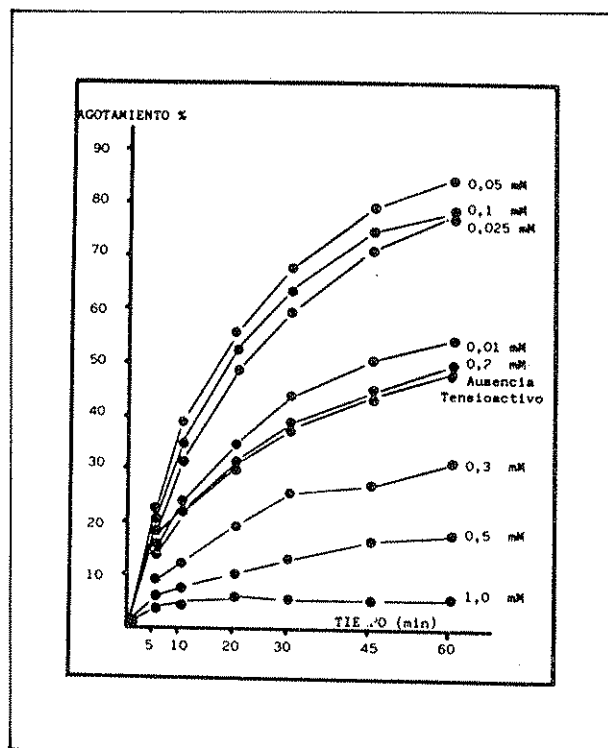


Fig. 10.— Cinética de interacción Amarillo Lanazol - lana en presencia de A.A.Bet.

tienen las micelas constituidas por tensioactivos puros. En este trabajo, se ha intentado aplicar el concepto de sistemas micelares tensioactivo-tensioactivo a investigaciones que tienen una potencial aplicabilidad en el acabado químico de la lana con el estudio de la reacción de dichas fibras con soluciones de NaSO_3H y la influencia que ejercen mezclas de tensioactivo aniónico/anfotérico en la cinética de incorporación de colorantes sobre lana.

En la **Figura 12**, se ilustra el mecanismo que posiblemente tiene lugar entre dos agentes tensioactivos aniónico y anfotérico respectivamente en el proceso de micelización. Ellos pueden formar inicialmente un par iónico en medio acuoso que disminuye la distorsión de la estructura cristalina del agua. La producción de par de iones con esta estructura del H_2O reforzada implica tanto interacciones electrostáticas como hidrofóbicas (12).

Estas unidades de pares iónicos pueden, dependiendo de la relación molar de la solución (entre otros factores), reorganizarse entre sí formando sistemas más estables que pueden definirse como una micela mixta conteniendo un cierto número de moléculas de tensioactivos

aniónico o anfotérico. Por lo tanto, estos sistemas micelares mixtos dependiendo de su relación molar relativa pueden contener una cantidad equivalente de ambos tensioactivos o estar enriquecido en uno de ellos. Existe una serie de parámetros como la concentración total o relativa de los tensioactivos, el pH, la fuerza iónica, temperatura, etc., que pueden influenciar en gran extensión el estado de agregación y la estabilidad de las micelas en solución. Si la concentración es superior a la c.m.c. de las micelas mixtas o puras, (por encima de la cual dichos tensioactivos presentan una ordenación micelar en el medio acuoso), en dicha solución acuosa pueden existir verdaderas estructuras micelares con un cierto número de agregación. Por estudios reológicos realizados sobre sistemas micelares mixtos se ha podido deducir que uno de los parámetros más influyentes en las propiedades físico-químicas del sistema es la relación molar de tensioactivo aniónico a tensioactivo anfotérico (1, 12).

Los sistemas micelares mixtos LSNa/AABet presentan un comportamiento físico-químico especial tal y como queda reflejado en la **Figura 1**. En ellas se indica la variación de la tensión superficial del LSNa, AABet y mezclas de ambos

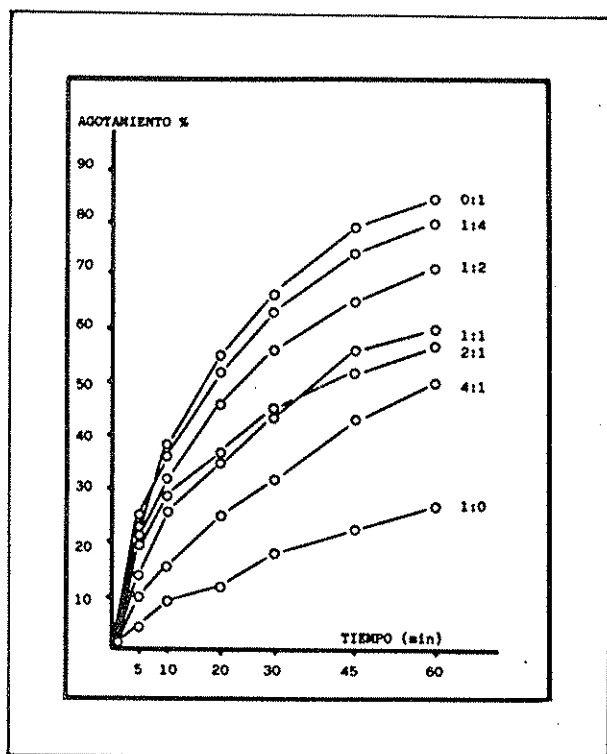


Fig. 11.—Cinética de interacción Amarillo Lanazol-lana de presencia de mezclas LSNA/A.A.Bet.

en proporciones molares variables en función de la concentración.

A medida que aumenta la concentración del tensioactivo en el medio, disminuye su tensión superficial hasta alcanzar un valor de concentración para el que la γ es constante independientemente de dicha concentración.

El LSNa presenta un descenso de γ muy gradual alcanzándose su c.m.c. para un valor de 7 mM. Por su parte, la AABet alcanza el valor de su c.m.c. a una concentración sensiblemente más baja (del orden de 1,0 mM). Cuando se efectúan idénticas determinaciones de tensión superficial con sistemas micelares mixtos de tensioactivos LSNa/AABet en proporciones molares diversas entre ambos componentes, se aprecia en todos los casos una c.m.c. inferior a las del LSNa o AABet considerados independientemente. Este hecho se aprecia con más claridad en la Figura 2 en la que se representan los valores de c.m.c. de las distintas soluciones micelares mixtas en función de las relaciones molares LSNa/AABet. Existen dos valores superiores de c.m.c. correspondientes a los tensioactivos individuales (LSNa y AABet), presentando las distintas relaciones molares de LSNa/AABet unos valores de c.m.c.

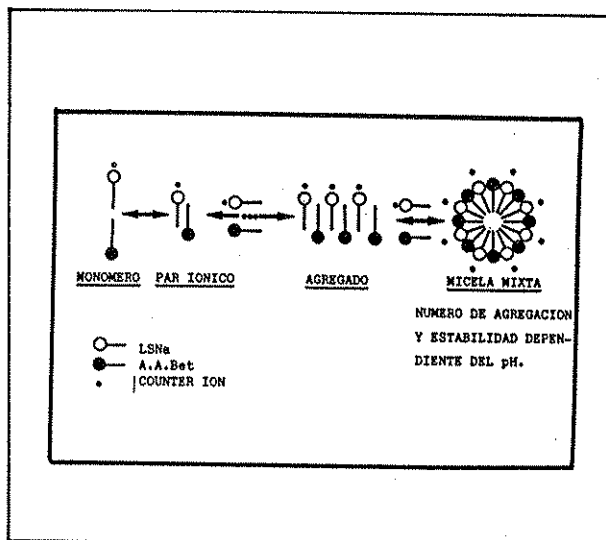


Fig. 12

inferiores aunque no se aprecian diferencias significativas entre ellas.

En la realización experimental de este trabajo se han utilizado soluciones micelares mixtas de LSNa/AABet superiores obviamente a estos valores de c.m.c. pero resulta curioso comprobar el peculiar comportamiento de estas mezclas en la formación de sistemas micelares mixtos.

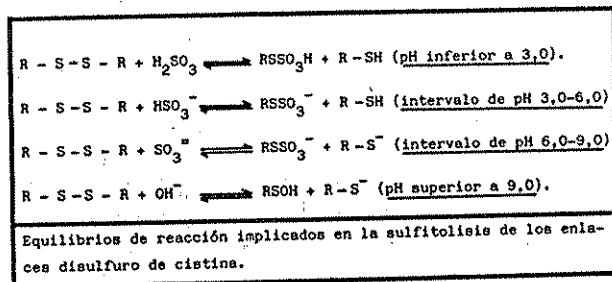
Tal como se indicó anteriormente, en este trabajo se describen los resultados obtenidos en dos procesos utilizados en el acabado químico de la lana contemplando la potencial aplicabilidad de sistemas micelares mixtos LSNa/AABet.

4.2. Investigación sobre la influencia de micelas mixtas LSNa/AABet en el tratamiento de las fibras de lana con soluciones de NaSO_3H

El estudio del comportamiento químico de las fibras de lana frente a distintos agentes reductores constituye un motivo de investigación preferentemente en el Sector Lanero por estar implicados de un modo directo en este tipo de reacciones los enlaces disulfuro de los restos de cistina, verdaderos agentes reticulantes de la estructura macromolecular de las proteínas que componen las fibras de lana. Por otra parte, los agentes tensioactivos presentan unas peculiaridades estructurales muy interesantes debidas a su balance hidrófobo/hidrófilo; sus interacciones

no solo con las proteínas queratínicas sino con las globulares presentan un interés considerable desde el punto de vista científico y tecnológico (17-20).

La reacción que tiene lugar entre los enlaces disulfuro de los restos de cistina y las soluciones de NaSO_3H promueve en esencia la formación de restos de cisteína y de ácido cisteinsulfónico. Los equilibrios de reacción implicados en la sulfitolisis de las fibras de lana a distintos valores de pH se pueden indicar del modo siguiente:



Dada la diferente disociación química del NaSO_3H en función del pH, los productos de reacción dependen de los valores de pH considerados lo cual redundará en una compleja estimación de la reactividad de los restos de cistina en función del pH.

Los agentes tensioactivos pueden modificar en mayor o menor extensión la reactividad química de las fibras de lana frente a soluciones de NaSO_3H . Ciñendo el estudio a los tensioactivos aniónicos y anfotéricos, cabe considerar que el tensioactivo esté presente directamente en la solución de tratamiento o que las fibras de lana se sometan previamente a la acción del tensioactivo, y posteriormente, se traten con soluciones de NaSO_3H . En el presente trabajo se indican una serie de resultados que están referidos a las modificaciones introducidas en la reactividad de los restos de cistina de las fibras de lana frente al NaSO_3H cuando están implicados en la reacción diversas mezclas de tensioactivo aniónico y anfotérico. Por ello, es útil indicar la influencia que presenta el LSNa o el AABet aislados en la reactividad química de la lana durante la reacción de sulfitolisis estando presentes dichos tensioactivos en el baño o habiendo pretratado las fibras con los mismos.

En la figura 13 pueden apreciarse las curvas de sulfitolisis de las fibras de lana en ausencia del tensioactivo y en presencia de LSNa o AABet, en función del pH del medio.

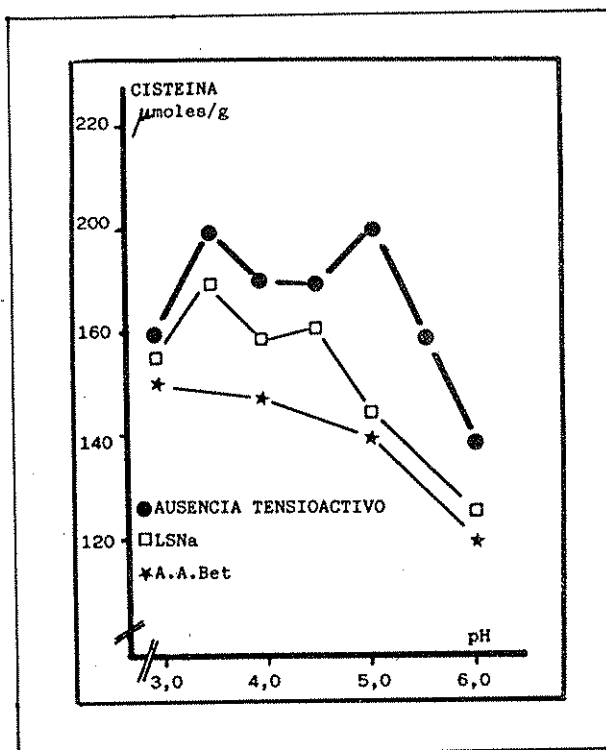


Fig. 13.- Sulfitolisis de lana a distintos valores de pH: influencia de la presencia de tensioactivos en el baño.

Puede observarse que la presencia de LSNa o AABet inhibe ligeramente la formación de cisteína. Cuando estos tratamientos de las fibras de lana con soluciones de NaSO_3H se realizan a pH 3,25 en presencia de soluciones micelares mixtas de tensioactivos LSNa/AABet a distintas relaciones molares se obtienen los resultados indicados en la Figura 3.

Puede observarse que no se aprecia una modificación significativa de la reactividad química de los restos de cistina. Este hecho contrasta con la adsorción de moléculas de LSNa sobre las fibras de lana que además de no ser muy elevada tiende a disminuir cuando se utilizan mezclas de LSNa/AABet 4/1, 2/1 y 1/1. Es posible que las moléculas del Alquil sulfato formen parte de sistemas micelares mixtos que impiden la interacción del LSNa con las fibras de lana a pH 3,25.

4.3. Interacción previa de soluciones micelares mixtas LSNa/AABet con la lana y su incidencia en la reacción de sulfitolisis

Consideramos a continuación los resultados obtenidos en la sulfitolisis de las fibras de lana cuando éstas se han tratado previamente con el

tensioactivo aniónico o el anfotérico. En la **Figura 14**, se indican las curvas de sulfitolisis correspondientes en el intervalo de pH considerado, habiendo tratado previamente las fibras de lana con LSNa o AABet a pH 3,0. El pretratamiento de la lana con LSNa promueve una disminución manifiesta de la reactividad química de los restos de cistina mientras que el pretratamiento de las fibras con AABet incrementa la intensidad del ataque reductor del NaSO_3H .

Esta disminución de la reactividad química de los restos de cistina frente al NaSO_3H promovida por el LSNa es debida a la preferente interacción y adsorción del Alquilsulfato sobre las fibras de lana en medio ácido (pH 3,0) (20). Podría modificarse esta elevada tendencia mediante la incorporación en el medio acuoso de otro agente tensioactivo (anfotérico, por ejemplo) en una proporción molar determinada en relación con la concentración de LSNa.

Si el pretratamiento de las fibras de lana se realiza a pH 3,0 con soluciones micelares mixtas de LSNa/AABet y, posteriormente, se efectúa la correspondiente reacción de sulfitolisis a pH 3,25, se obtienen los valores de cisteína indicados en las **Figuras 4 y 5**. Hay que reseñar que la concentración de LSNa es constante en un caso (**Figura 5**) y en el otro es variable (**Figura 4**) siendo, por otra parte, definida la concentración global de tensioactivo presente en el baño (ver **Tablas II y III**).

Para una concentración global de tensioactivo en el baño de 50 mMolar, la concentración de LSNa es variable en las distintas soluciones de tensioactivo ensayadas (**Tabla II**). En la **Figura 4** se aprecia como la formación de cisteína se inhibe progresivamente a medida que aumenta la concentración de LSNa en las soluciones micelares mixtas LSNa/AABet; estos resultados concuerdan con los obtenidos en un trabajo previo considerando que no influyera la presencia del tensioactivo anfotérico en la mezcla de tensioactivos (21). Los valores de adsorción de LSNa sobre la lana, presentan una tendencia semejante ya que van disminuyendo a medida que es más baja la concentración de LSNa en las mezclas de tensioactivos estudiados. Sin embargo, si estos ensayos se realizan de modo que la concentración de LSNa en los sistemas micelares sea siempre la misma a pesar de que al concentración global de tensioactivo en el baño sea variable (**Tabla III**), los resultados analíticos de cisteína que se obtienen presentan una tendencia semejante tal como se desprende de

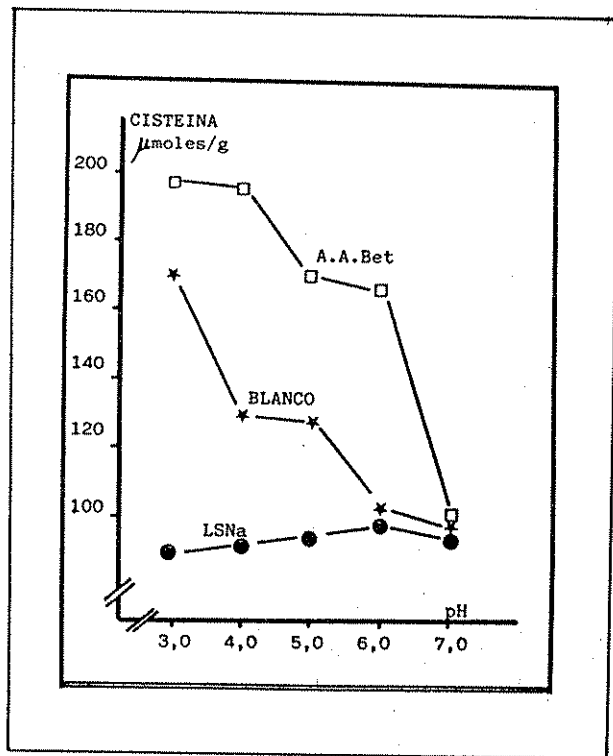


Fig. 14.—Pretratamiento de la lana con LSNa o A.A. Bet (pH 3,0), seguido de sulfitolisis a distintos valores de pH.

la observación de las **figuras 2 y 3**. Ahora bien, dado que en este último caso se mantiene constante la concentración de LSNa, es indudable que tiene lugar la formación de micelas mixtas entre ambos tensioactivos lo cual redundará en una disminución de la capacidad de adsorción del Alquilsulfato sobre las fibras de lana; por consiguiente, desaparece progresivamente la inhibición de la reactividad química de los restos de cistina frente a los iones de NaSO_3H a medida que las soluciones micelares mixtas de tensioactivos poseen como componente mayoritario a la Alquilamidobetaina.

4.4. Aplicación de sistemas micelares mixtos LSNa/AABet a la interacción y cinética Colorante-Lana

La interacción de un ion de bajo peso molecular como el NaSO_3H con micelas mixtas LSNa/AABet permite modular su reactividad química frente a los enlaces disulfuro de los restos de cistina presentes en las fibras de lana. Ahora bien, si se considera un agente de superficie como un colorante en lugar de un polímero, parece lógico suponer que en este caso la interacción no será tan dependiente de las relaciones molares LSNa/AABet. Para confir-

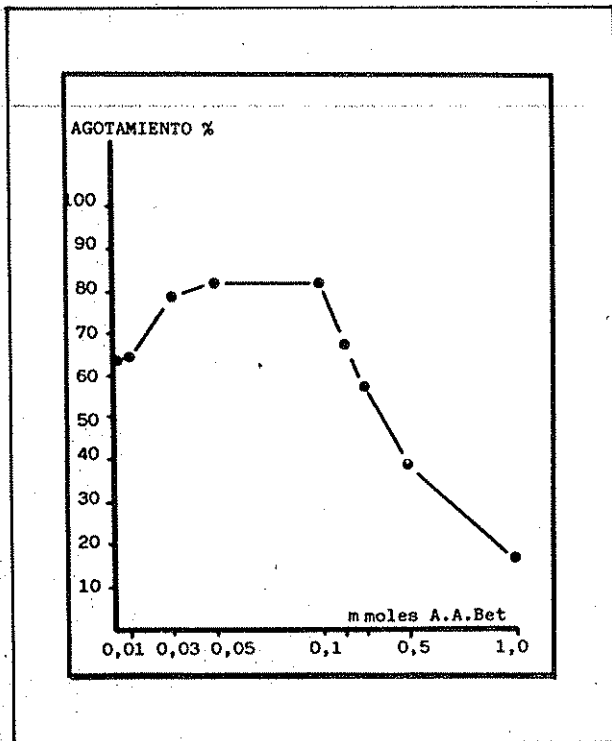


Fig. 15.— Cinética de interacción colorante Rojo erio R-Lana: Variación del porcentaje de Agotamiento final con la concentración de A.A.Bet.

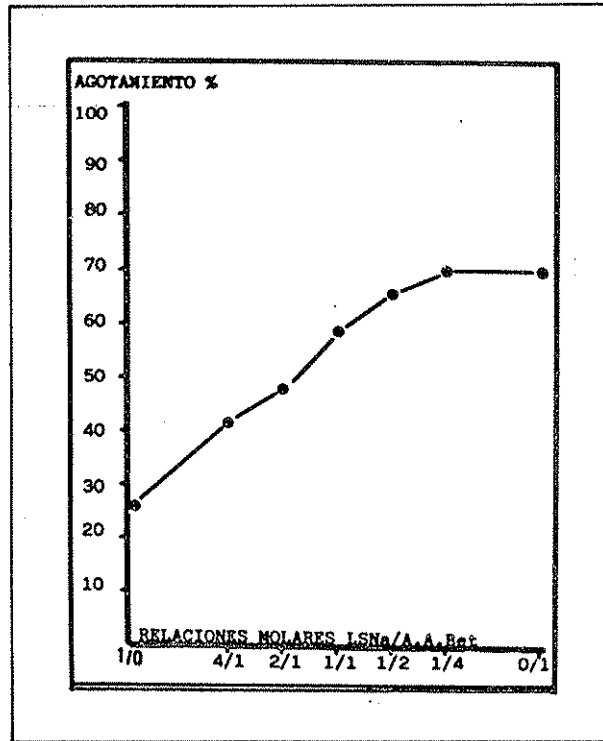


Fig. 16.— Cinética de interacción Rojo erio R-Lana en presencia de LSNa/ A.A.Bet: porcentaje de agotamiento a los 60 min frente a relaciones molares LSNa/A.A.Bet.

mar este hecho se han realizado una serie de experiencias estudiando la interacción de un colorante ácido y otro reactivo con las fibras de lana utilizando unas condiciones experimentales de 60°C durante 60 minutos.

La presencia de LSNa a una concentración elevada (0,5 mmoles en el baño) en el tratamiento de un tejido de lana con un colorante ácido (Rojo Erio R) a 60°C, compite con el colorante e inhibe su interacción con la fibra (Figura 6). Lógicamente, a medida que la concentración de LSNa disminuye, el comportamiento tintóreo de la lana es semejante al obtenido en ausencia de tensioactivo.

La influencia de AABet en la interacción de lana con el colorante ácido utilizando idénticas condiciones experimentales, se puede observar en la Figura 7 en la que se representa el porcentaje de agotamiento del baño en función de la duración de una interacción Colorante-Fibra. La presencia de una concentración elevada de AABet promueve igualmente una inhibición de la incorporación del colorante a la fibra. Sin embargo, a medida que la concentración de AABet presente en el baño disminuye, no solo aumenta el porcentaje de agotamiento hasta

valores similares a los obtenidos en ausencia de AABet, sino que incluso incrementa dicho porcentaje de agotamiento alcanzándose un máximo para una concentración de 0,1 mM de AABet en el baño. Al disminuir sucesivamente la concentración de AABet se tiende de nuevo a obtener valores de agotamiento semejantes a los conseguidos en ausencia de tensioactivo. En la Figura 15 se ilustra mejor este fenómeno considerando la variación del porcentaje de agotamiento final a los 60 min, en función de la concentración de AABet. Puede apreciarse que a valores elevados de concentración de AABet se obtiene un mínimo agotamiento; a medida que disminuye la concentración de AABet, se obtiene un plateau en el intervalo de concentración 0,03 - 0,1 y, posteriormente, tiende a decrecer de nuevo el porcentaje de agotamiento.

Cuando el estudio de la interacción entre la lana y el colorante se realiza utilizando idénticas condiciones experimentales pero en presencia de soluciones micelares mixtas de LSNaAABet, se obtienen las curvas representadas en la Figura 8.

Puede apreciarse que entre los valores extremos de porcentaje de agotamiento correspondiente a las relaciones molares 1/0 y 0/1

LSNa/AABet, aparecen los valores de agotamiento pertenecientes a las relaciones molares que siguen una tendencia gradual en relación con el componente mayoritario de la mezcla. Así, en la **Figura 16**, se representa gráficamente la variación del porcentaje de agotamiento a los 60 min en función de las relaciones molares de LSNa/AABet utilizadas. Puede apreciarse un aumento progresivo de dicho porcentaje de agotamiento a medida que se incrementa la proporción de AABet en las micelas mixtas de LSNa/AABet.

Los estudios realizados con un colorante reactivo siguiendo una metódica experimental semejante permiten deducir en líneas generales que también en este caso la tendencia del efecto que promueven las micelas mixtas LSNa/AABet es semejante, lo cual confirma el razonamiento que presuponíamos (**Figuras 9, 10 y 11**); es decir, la consideración del Colorante como un agente de superficie da lugar a un comportamiento global del sistema micelar mixto con el colorante que presenta un mecanismo de interacción diferente. Ello es debido a que es precisamente el carácter de agente de superficie "per se" del Colorante el que puede promover, la formación de un sistema micelar mixto junto con un único tensioactivo que puede ser catiónico, anfotérico o no-iónico.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en esta investigación, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- La incorporación de tensioactivos en forma de micelas mixtas presenta una físico-química particular y diferente de los tensioactivos unitarios. Un sistema micelar mixto LSNa/AABet puede servir para modular la reactividad química de los restos de cistina frente a un agente químico como el NaSO_3H de peso molecular relativamente bajo; posiblemente, estructuras químicas de este tipo permiten la disociación de la micela mixta via par iónico o monómeros y, por tanto, dichos sistemas micelares podrían influir en el proceso.
- Como era lógico suponer, si el agente que ha de interactuar con la micela mixta es un agente de superficie, como un colorante, este proceso sigue un mecanismo diferente por ser factible un intercambio reversible monómero \rightleftharpoons micela mixta; sin embargo, creemos que sería muy interesante abordar las investi-

gaciones de tintura en presencia de tensioactivos considerando la posibilidad de que éste intervenga formando micelas mixtas con un determinado tipo de tensioactivos de carga iónica opuesta o no cuya cinética y propiedades deberían estudiarse de acuerdo con parámetros teóricos para entender la verdadera estructura micelar y su comportamiento en la cinética de los procesos de tintura.

AGRADECIMIENTO

Se agradece especialmente la eficaz ayuda de M. Dolcet e I. Yuste, en la realización experimental de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) K.L. Mittal, *Solution Chemistry of Surfactants*, Vol 1, 3-44, Plenum Press, New York (1979).
- (2) R.L. Goldemberg, *J. Soc. Cosm. Chem.*, 28, 667, (1977).
- (3) J.H. Clint, *J. Chem. Soc.*, 71, 1327 (1975).
- (4) D.N. Rubingh, *Mixed Micelles Solutions*, *Solution Chemistry of Surfactants* (Ed. K.L. Mittal) Vol. 1, p. 337, Plenum Press, New York (1979).
- (5) H. Lange and K.H. Beck, *Kolloid Z & Z Polym.* 251, 424 (1973).
- (6) Y. Mori, H. Mishikido, M. Saito y R. Matuura, *J. Coll. Interf. Sci.*, 52, 356 (1975).
- (7) K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi y T. Isemura, *Colloid Surfactants*, 66, Academic Press, New York (19963).
- (8) H.E. Garret, *Trans. of St. John's Hosp. Dermatol. Soc.*, 51, 160, (1965).
- (9) A. Finkstein y M. Ardita, *Meeting Soc. of Cosm. Chem.*, New York, Diciembre (1976).
- (10) C. Montastier, *Lab. Pharm., Problems et Tch.*, 255, 598 (1976).
- (11) P. Hybasek y S. Fiker, *Goldsmidt Informiert* 1/79, 47 (1979).
- (12) J. García Domínguez, F. Balaguer, J.L. Parra y C.M. Pelejero, *Int. J. of Cosmetic Science*, 3, 57-68 (1981).
- (13) A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", Wiley-Interscience, pág. 21 (1976).
- (14) W.D. Harkins y H.F. Jordan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1751 (1930).
- (15) G.L. Ellman, *Biochem. Biophys.*, 82, 70 (1959).
- (16) V.W. Reid, G.E. Longman y E. Heinerth, *Tenside*, 4, 292 (1967).
- (17) J.L. Parra, J. García Domínguez, T. Satre y A. Asensio, *Ann. Scient. Text. Belges*, 1, 23-32 (1977).
- (18) J. García Domínguez, J.L. Parra, J. Sánchez, H.G. Gattner y D. Brandenburg, *Proc. VII Congreso Int. Tensioact.*, Moscú, 376-390 (1976).
- (19) J. García Domínguez y J.L. Parra, *ION*, XXXV, 407, 400-407, (1974).
- (20) J.L. Parra, J. García Domínguez, M.R. Infante y J.M. García Antón, *J. of the Text. Inst.*, 68, 6, 191-199 (1977).
- (21) J. García Domínguez y J.L. Parra (resultados pendientes de publicación)
- (22) Agua empleada como disolvente para los ensayos, Norma UNE, 55-521 (1974).