
Influencia de los agentes tensioactivos aniónicos y catiónicos en la tintura Hercosett 57 con colorantes α -bromo-acrilamido.

J. Ribé (1)

J. Cegarra (2)

L. Aizpurua (3)

0.- RESUMEN

En este trabajo, se estudia el comportamiento de un agente tensoactivo aniónico y otro catiónico, en la tintura de la Lana Hercosett 57, con un colorante reactivo del tipo α -bromo-acrilamido. Se ha investigado la influencia del pH, concentraciones de colorante y de agentes tensoactivos, temperatura y tiempo, en el % de colorante absorbido y reaccionado. Dada la complejidad del problema, se ha utilizado un plan central rotacional de experiencias compuesto con 5 variables. Los resultados se expresan en diagramas tridimensionales y se realiza un análisis de estos resultados a través de posibles mecanismos que intervienen en el proceso de tintura, considerando básicamente la naturaleza aniónica y catiónica de los tensioactivos empleados.

SUMMARY

This paper examines the behaviour of two surfactants: one anionic and the other cationic, in the dyeing of Hercosett 57 wool with a reactive dye of the α -bromo-acrylamide type. The influence of the pH, dye concentrations and surfactants, temperature and time, on the percentage of the absorbed and reacted dye is studied. Because of the complexity of the problem analysed, a central rotatable experiment design of 5 variables has been applied. Results are shown as three-dimension diagrams and are studied through the mechanisms likely intervening in the dyeing process; special attention is paid to the anionic and cationic nature of the surfactants used.

(1) Dr. Ing. José Ribé Pons, colaborador de este Instituto. Catedrático de Química III y Director de la E.U.I.T.I. de Terrassa.

(2) Dr. Ing. José Cegarra Sánchez. Director del Instituto, Catedrático de "Tintorería" de la E.T.S.I.I. de Terrassa.

(3) Dr. Ing. Luís Aizpurua Echeverria. Colaborador de este Instituto.

RESUME

Dans ce travail, on étudie le comportement d'un surfactif anionique et d'un surfactif cationique dans la teinture de la Laine Hercosett 57, avec un colorant réactif du type α -bromo-acrylamide. On a examiné l'influence du pH, des concentrations en colorant ainsi que des surfactifs, de la température et du temps, dans le % de colorant absorbé et réagi. Etant donné la complexité du problème, on a utilisé un plan central rotationnel d'expériences, composé par 5 variables. Les résultats sont indiqués dans des diagrammes tridimensionnels. On réalise une analyse de ces résultats à travers les possibles mécanismes intervenant dans le processus de teinture, en considérant basiquement la nature anionique et cationique des surfactifs employés.

1.1.- INTRODUCCION

Bajo la denominación de la lana Hercosett 57 se conoce una lana inencogible promocionada por el Secretariado Internacional de la Lana desde hace unos pocos años. La lana Hercosett 57 se obtiene por ligera cloración en medio ácido, seguida de un tratamiento para recubrir la fibra con una resina de poliamida y epiclorhidrina; este tratamiento imparte una buena resistencia al encogimiento al lavado en máquina automática, en las prendas confeccionadas con dicha lana.

Como consecuencia del tratamiento de cloración y del recubrimiento de resina, la lana Hercosett 57 presenta diferente comportamiento hacia los ácidos y hacia los colorantes que la lana no tratada, tal como ha sido demostrado por varios investigadores en los últimos años. De otra parte, la lana Hercosett 57 presenta ciertos problemas de igualación en su tintura; la forma como influyen las variables que intervienen en el proceso de tintura, la absorción y reacción del colorante con la fibra han sido estudiadas por los autores (1), empleando como agente tensoactivo auxiliar de la tintura un producto de carácter anfotérico.

En el presente trabajo se analiza la acción que ejercen los tensoactivos aniónicos y catiónicos sobre la absorción y la reacción de los colorantes α -bromo-acrilamido en la tintura de la lana Hercosett 57. Se estudian los posibles mecanismos que intervienen en la regulación del proceso tintóreo por la presencia de los diferentes agentes tensoactivos. Dado la complejidad que presenta el análisis completo de un problema de esta naturaleza, ha sido necesario planificar las experiencias de tal modo que se pudiesen estudiar, además de los efectos de las variables principales, los efectos de sus interacciones binarias. Para ello, se ha seleccionado un modelo de planificación factorial, ya empleado por los autores (1) y (3), que se ha mostrado muy eficiente no sólo para abarcar de forma muy completa el estudio fenomenológico, sino también para optimizar las condiciones de aplicación (4). Estos tipos de planificación son usados en Biología, Agricultura, Industria Química, etc., habiendo sido empleados por primera vez en el estudio de los procesos tintóreos por los autores de este trabajo en un estudio anterior (1).

1.2.- PLANIFICACION DE LAS EXPERIENCIAS

Con el fin de conseguir un máximo de información con el menor número de ensayos posibles, se ha seguido un modelo de plan factorial (1), de manera que a través de los resultados obtenidos pueda establecerse una superficie de respuesta que corresponde a un polinomio cuadrático, generalmente representado por la ecuación:

$$Y = B_{0..} + \sum_i B_{1i}x_i + \sum_i B_{11i}x_i^2 + \sum_{i,j} B_{1ij}x_i x_j$$

Siendo Y la respuesta buscada en cada uno de los ensayos, en nuestro caso representa la cantidad de colorante absorbido o colorante reaccionado, B_0 es el término independiente, B_i , B_{ij} y B_{ijk} son los coeficientes de cada monomio y X son las variables (pH, temperatura, etc.); los subíndices i y j especifican la variable correspondiente. En el presente trabajo el código utilizado es el siguiente:

- X_1 = tiempo
- X_2 = temperatura
- X_3 = pH
- X_4 = concentración de agente tensoactivo
- X_5 = concentración de colorante

Las experiencias deben planificarse de acuerdo con determinados criterios para que sea fácil el cálculo posterior de los coeficientes B del polinomio. Para ello, se ha seguido el "plan central rotacional compuesto" propuesto por Box y Hunter (2) (3).

Las características de estos planes permiten determinar por cálculo todos los valores dentro de la superficie de respuesta limitada por los puntos experimentales; por otra parte, un ajuste de este tipo no admite realizar extrapolaciones, y cuando éstas se efectúan, deben ser posteriormente confirmadas por la experimentación.

En el trabajo se ha aplicado el plan rotacional central compuesto con cinco variables, comprendiendo un total de 32 experiencias, correspondientes a 6 puntos centrales (nivel 0), 10 puntos en estrella y 16 con distribución factorial.

En la Tabla I se puede ver la codificación con los valores reales correspondientes.

TABLA I
Codificación y condiciones experimentales para el plan rotacional central de cada tintura

Código	Variable	Niveles				
		-2	-1	0	1	2
X_1	Tiempo minutos	5	20	35	50	65
X_2	Temperatura °C.	30	45	60	75	90
X_3	pH	4	4.5	5	5.5	6
X_4	Concentración Agentes tensoactivos (% s.p.f.)					
	Cibutex FB	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5
	Liogeno MS	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5
X_5	Concentración Colorante (s.p.f.)	0,25	0,75	1,25	1,75	2,25

2. PLAN EXPERIMENTAL

2.1.- Materiales

2.11.- Lana empleada.- Se ha utilizado hilo de lana Hercosett 57 con un título de 23.6 2/c tex, con una finura de fibra de 19 μ m.

Con el fin de evitar la presencia de materias grasas que pudiesen alterar los resultados, se realizó un lavado con éter, alcohol y agua.

2.12.- Colorante.- En todos los ensayos se utilizó el Azul Lanazol 3G de la firma Ciba-Geigy, un colorante reactivo del tipo α -bromo-acrilamido.

2.13.- Productos auxiliares.- Se han empleado los dos agentes tensoactivos que se indican a continuación.

Nombre comercial	Carácter	Fabricante
Cibatex FB	Aniónico	Ciba-Geigy
Liógeno MS	Catiónico	Sandoz

2.2.- Condiciones y técnica experimental.

2.21.- Condiciones de tintura.

Cada ensayo se realizó con 2 gr. de lana con una relación de baño 1/50 en presencia de sulfato sódico 5% s.p.f., y sulfato amónico 5% s.p.f. El pH de las soluciones se ajustó al valor correspondiente mediante pequeñas añadidas de ácido sulfúrico diluido o con solución de hidróxido sódico.

Las tinturas se realizaron en un aparato Tincontrol (Renigal) con agitación constante, termostatzado a $\pm 0'2$ °C.

Después de cada tintura las muestras se escurrieron y se lavaron con agua destilada fría hasta que no hubiese pérdida de colorante. La lana se dejaba secar al aire y se procedía a la determinación del colorante absorbido y reaccionado según la técnica indicada en 2.22 y 2.23.

La tabla II indica las condiciones de cada experiencia correspondientes a los ensayos con el Cibatex FB y Liógeno MS.

2.22.- Colorante absorbido.

La cantidad de colorante absorbido por la fibra se determinó por diferencia entre el colorante inicial y residual en el baño agotado, juntamente con las aguas de lavado.

Estos valores se determinaron a través de la medida de las densidades ópticas de las soluciones a 600 nm. (longitud de onda de máxima absorción del Azul Lanazol 3G) y con un 25% de piridina para asegurar el cumplimiento de la Ley de Beer.

2.23.- Colorante reaccionado.

La determinación del colorante reaccionado con la fibra, se realizó mediante la técnica de extracciones sucesivas; para ello, se utilizaron 80 ml de piridina al 25% por gramo de fibra, durante 10 minutos a ebullición. Fueron precisas 8 extracciones para conseguir la eliminación del colorante no fijado covalentemente a la fibra.

La cantidad de colorante fijado covalentemente fue determinado por cálculo.

3.- RESULTADOS.

Aplicando el plan factorial de experiencias a los 2 productos tensoactivos de naturaleza aniónica y catiónica, se obtuvieron por cálculo los valores de los coefi-

cientes B del polinomio de la ecuación de superficie. Estos valores se indican en la Tabla III. Con dichos coeficientes es posible obtener la ecuación de la superficie de respuesta. Como ejemplo indicamos la del Cibatex FB para colorante reaccionado:

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & 29.4454 + 5.2191 X_1 + 17.68 X_2 - 0.0108 X_3 - 0.345 X_4 \\
 & - 4.7433 X_5 - 0.7029 X_1^2 + 3.0108 X_2^2 - 0.0917 X_3^2 - 0.1892 X_4^2 \\
 & + 0.5645 X_5^2 + 2.6837 X_1 X_2 + 0.0625 X_1 X_3 - 0.0412 X_1 X_4 - \\
 & - 0.5875 X_1 X_5 + 0.0699 X_2 X_3 + 0.0787 X_2 X_4 - 1.7025 X_2 X_5 \\
 & + 0.1875 X_3 X_4 + 0.0962 X_3 X_5 + 0.1125 X_4 X_5.
 \end{aligned}$$

Mediante la ecuación para colorante absorbido y colorante reaccionado, y para cada producto tensoactivo, se calcularon los valores de la respuesta en cada condición experimental. Los resultados obtenidos, juntamente con los experimentales se indican en la Tabla IV. En dicha Tabla, aparecen % de absorción superiores al 100%, estos valores, aparentemente absurdos, son debidos al ajuste matemático de la superficie de respuesta, y si los comparamos con los datos reales, dan errores que se encuentran dentro del margen aceptable en este tipo de experiencias.

4.- DISCUSION.

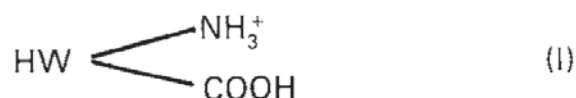
4.1.- Mecanismos.

Para poder interpretar adecuadamente los efectos que cada tensoactivo ejerce en el proceso de tintura con colorantes del tipo α -bromo-acrilamido, es preciso tener en cuenta los mecanismos de la interacción colorante-tensoactivo-solución-fibra. Es evidente, que el estado iónico del sistema deberá ser uno de los factores principales (4), tanto por las interacciones entre los grupos ionizados como por las modificaciones del potencial interfacial negativo de la lana Hercosett 57 (5); a continuación se plantean los mecanismos preferentes que pueden intervenir en el proceso tintóreo.

4.11.- Estados iónicos preferentes.

4.111.- Lana Hercosett 57.

Se determinó el punto isoeléctrico de la Lana Hercosett 57 (6), encontrando un valor muy próximo a 5, este dato coincide con los resultados obtenidos por Algie y col. (7) a través de medidas del potencial zeta. Así pues, a pH inferiores a 5 el estado iónico preferente de la Lana Hercosett 57, será la forma catiónica, que representamos por:



y a pH superiores a 5 la forma predominante será la aniónica, es decir:

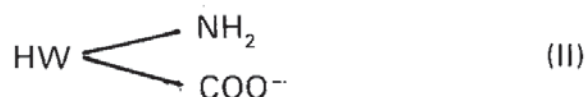


TABLA II
Plan de Experiencias

Exper. n°	Tiempo min.	Temper. °C.	pH	Concen. Color % s.p.f.	Concen. agente tensoactivo	
					Cibatex FB	Liogeno MS
1	20	45	4,5	1,75	1,5	1,5
2	50	45	4,5	0,75	1,5	1,5
3	20	75	4,5	0,75	1,5	1,5
4	50	75	4,5	1,75	1,5	1,5
5	20	45	5,5	0,75	1,5	1,5
6	50	45	5,5	1,75	1,5	1,5
7	20	75	5,5	1,75	1,5	1,5
8	50	75	5,5	0,75	1,5	1,5
9	20	45	4,5	0,75	3,5	3,5
10	50	45	4,5	1,75	3,5	3,5
11	20	75	4,5	1,75	3,5	3,5
12	50	75	4,5	0,75	3,5	3,5
13	20	45	5,5	1,75	3,5	3,5
14	50	45	5,5	0,75	3,5	3,5
15	20	75	5,5	0,75	3,5	3,5
16	50	75	5,5	0,75	3,5	3,5
17	5	60	5	1,25	2,5	2,5
18	65	60	5	1,25	2,5	2,5
19	35	30	5	1,25	2,5	2,5
20	35	90	5	1,25	2,5	2,5
21	35	60	4	1,25	2,5	2,5
22	35	60	6	1,25	2,5	2,5
23	35	60	5	1,25	0,5	0,5
24	35	60	5	1,25	4,5	4,5
25	35	60	5	0,25	2,5	2,5
26	35	60	5	2,25	2,5	2,5
27	35	60	5	1,25	2,5	2,5
28	35	60	5	1,25	2,5	2,5
29	35	60	5	1,25	2,5	2,5
30	35	60	5	1,25	2,5	2,5
31	35	60	5	1,25	2,5	2,5
32	35	60	5	1,25	2,5	2,5

TABLA III

Valores de los coeficientes del polinomio de la ecuación de superficie

Coeficientes del Polinomio.	Cibatex FB		Liógeno MS	
	Absorbido	Reaccionado	Absorbido	Reaccionado
B ₀	96'2078	29'4454	91'4979	28'8898
B ₁	3'8097	5'2191	2'9216	5'1437
B ₂	8'5920	17'68	5'0575	17'2279
B ₃	-0'3362	-0'0108	-1'4216	0'0545
B ₄	-1'2037	-0'345	-2'6708	-0'3845
B ₅	-4'9812	-4'7433	-3'9833	-4'3254
B ₁₁	-2'5415	-0'7029	-1'3942	-0'5823
B ₂₂	-3'5665	3'0108	-1'1629	3'2238
B ₃₃	0'0196	-0'0917	-0'0829	0'4013
B ₄₄	-0'2090	-0'1892	-0'0767	0'2626
B ₅₅	-0'6965	0'5645	-0'7492	0'7401
B ₁₂	-1'7518	2'6837	-1'24	3'1256
B ₁₃	0'2843	0'0625	0'4387	0'2406
B ₁₄	0'3443	-0'0412	0'4787	-0'2818
B ₁₅	1'1256	-0'5875	1'2425	-0'0356
B ₂₃	0'3256	0'0699	0'4662	0'3756
B ₂₄	1'0706	0'0787	0'1337	-0'4768
B ₂₅	5'4868	-1'7025	2'775	-1'7506
B ₃₄	-0'8631	0'1875	-1'4775	-0'1218
B ₃₅	-0'2493	0'0962	-0'5512	-0'4681
B ₄₅	-0'3868	0'1125	0'1737	-0'0581

TABLA IV

Valores experimentales y calculados correspondientes al colorante absorbido y reaccionado

Experiencias n°	CIBATEX FB				LIOGENO MS			
	Colorante Absorbido		Colorante Reaccionado		Colorante Absorbido		Colorante	Reaccionado
	Experimen.	Calculado	Experimen.	Calculado	Experimen.	Calculado	Experimen.	Calculado
1	66,8	66,8	10,5	9,8	74,1	74,4	12,7	11,7
2	96,5	96,3	21,7	21,4	95,6	95,4	20,0	19,9
3	97,9	95,6	49,0	48,3	96,8	95,5	48,8	47,7
4	98,6	100,8	51,6	50,7	96,2	97,1	54,0	53,2
5	91,4	89,0	14,5	14,3	91,9	90,8	16,0	15,8
6	77,3	79,4	13,9	13,5	81,1	82,4	14,8	14,9
7	96,4	96,3	36,7	36	92	92,2	37,2	36,3
8	99,2	99	65,3	64,9	98	97,6	66,9	66,9
9	88,1	86	14,1	13,8	86,7	85,7	17,7	16,9
10	73,6	76	13,1	12,6	82,6	83,8	16,1	15,5
11	95,5	95,7	36,4	35,6	88,5	88,7	37,1	35,6
12	99,1	99,2	64,5	64	95,2	94,8	63,8	62,4
13	58,3	58,4	9,6	9,2	63,8	64,2	10,9	10,3
14	93	93	20	20	87	86,9	20,2	20,5
15	27,6	95,4	47,8	47,4	90,4	89,2	48,6	47,9
16	98,2	100,5	51,4	50,8	88,4	89,5	51,6	51,2
17	74,1	78,4	15,1	16,2	78,4	80,1	14,1	16,3
18	98	93,6	36,2	37,1	93,5	91,8	36,8	36,8
19	64,7	64,7	5,8	6,1	77,2	76,7	7	7,3
20	99,1	99,1	75,3	76,8	96,6	97,0	74,3	76,2
21	97,1	96,9	27,7	29,1	94	94	28,3	30,4
22	95,4	95,6	28,5	29	88,4	88,3	30,5	30,6
23	97,4	97,8	28,2	29,4	96,4	96,5	29,8	30,7
24	93,3	93	27,3	28	86	85,8	27,8	29,2
25	98,7	103,4	40,8	41,2	93,7	96,5	39,9	40,5
26	88,1	83,4	20,7	22,2	83,3	80,5	21,5	23,2
27	96,1	96,2	30,6	29,4	91,6	91,5	29,1	28,9
28	96,2	96,2	29,6	29,4	91,5	91,5	29,1	28,9
29	96,2	96,2	31,2	29,4	91,4	91,5	29,1	28,9
30	96,3	96,2	30,1	29,4	91,5	91,5	29,2	28,9
31	96,1	96,2	28,1	29,4	91,3	91,5	28,8	28,9
32	96,3	96,2	28,9	29,4	91,6	91,5	30,2	28,9

4.112.- Tensoactivo.

Los agentes aniónicos tendrán este carácter debido al grupo sulfónico, por tanto será del tipo $R-SO_3^-$. En cambio los catiónicos se deberán a un amonio cuaternario de la forma TNH^+ .

Ambos agentes tensoactivos pueden formar complejos secundarios por asociación entre las cadenas de estos compuestos, que puede representarse por:



o bien



(III)

al incrementar la concentración de tensoactivo, puede dar lugar a la formación de micelas que puede indicarse por la fórmula general IV.



4.113.- Colorante.

El colorante presenta naturaleza aniónica debido a la presencia de grupos sulfónicos; se indicará simbólicamente por $D-SO_3^-$.

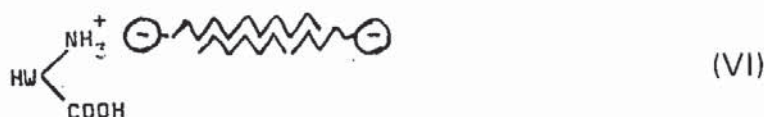
4.121.- Interacción tensoactivo-fibra.

A pH inferior a 5, la lana podrá dar asociaciones iónicas con los agentes aniónicos (8), que pueden representarse esquemáticamente por:



(V)

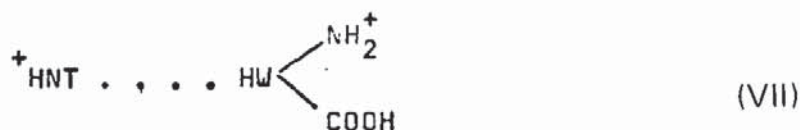
pero a su vez puede dar lugar a la asociación (9).



(VI)

En ambos casos, habrá un aumento del potencial interfacial negativo de la fibra (10), con la correspondiente disminución de la absorción del colorante.

Con los tensoactivos catiónicos, no es previsible ningún tipo de interacción de tipo iónico debido a la repulsión eléctrica, sin embargo, puede dar lugar a una asociación hidrófoba tensoactivo-lana, disminuyendo el potencial negativo de la fibra y con ello la afinidad por el colorante.



(VII)

A pH superior al punto isoeléctrico la asociación tendrá lugar preferentemente con los productos catiónicos, según el esquema siguiente:

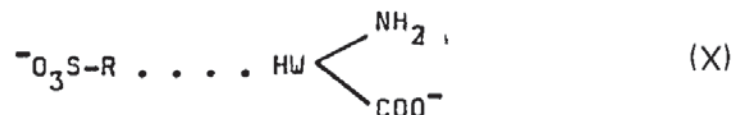


y también,



La formación de estos complejos conduce a una disminución del potencial interfacial negativo de la lana.

Los tensoactivos aniónicos sólo podrán formar asociaciones de tipo hidrofobo.



dando lugar a una disminución de la absorción del colorante debido al aumento del potencial negativo de la fibra.

Estos mecanismos, están de acuerdo con los resultados obtenidos por varios autores como Le Compte y Creely (11), así como Weatherburn y Bayley (12), los cuales encontraron que la absorción de un agente aniónico por la lana disminuía al incrementar el pH, y en cambio aumentaba para un agente catiónico.

4.122.- Interacción tensoactivo-colorante.

Los compuestos catiónicos pueden formar dos tipos de complejos según sean las concentraciones del agente tensoactivo y del colorante. Para pequeñas concentraciones y reducidas relaciones molares tensoactivo/colorante, se formarán asociaciones del tipo:



Al aumentar la concentración del agente tensoactivo, éste puede formar micelas bloqueando el colorante, que se representará por:

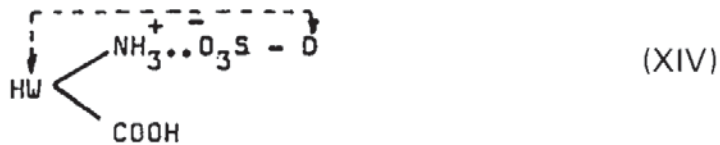


Si el tensoactivo es aniónico, al aumentar su concentración, aumentará también la fuerza iónica de la solución, con la consecuente reducción de la actividad del ión colorante y con ello una disminución de la afinidad del colorante por la fibra, disminuyendo la absorción. Por otra parte, esta disminución del carácter iónico del colorante hará más efectivas las fuerzas de afinidad de tipo secundario, con un incremento de la absorción. Según la intensidad de estos dos efectos antagónicos se producirá un aumento o disminución de la absorción del colorante por la fibra. Este mecanismo se indicará por XIII.

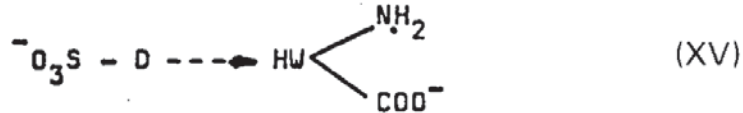
4.123.- Asociación fibra-colorante.

A pH inferior al punto isoeléctrico de la lana, el colorante, debido a su carácter aniónico, se asociará a la lana debido a uniones de tipo electrovalente y por fuerzas de afinidad específica (13).

Este complejo se representará por:



Para pH superiores al punto isoelectrico de la lana, el mecanismo de absorción del colorante viene gobernado principalmente por las fuerzas de afinidad, expresando este mecanismo en la forma siguiente:



si bien dicha absorción puede ser incrementada por la presencia de los agentes catiónicos en virtud de los mecanismos VIII y IX.

4.2.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

4.21.- Efecto de los productos catiónicos.

En el esquema I se ha resumido las interacciones del producto tensoactivo con la lana y el colorante, indicando los estados iónicos preferentes que corresponden a pH inferiores y superiores al punto isoelectrico (P.I.) de la lana Hercosett 57. Se indica con líneas debajo de cada estado iónico los posibles mecanismos que tendrán lugar, así como el efecto producido en la absorción del colorante, marcando con una, dos o tres cruces la supuesta intensidad relativa de dicho efecto, tomando como nivel de referencia la absorción del colorante en el P.I. y en ausencia de agente tensoactivo.

ESQUEMA I

pH	Estados iónicos preferentes y sus interacciones	Tipo de mecanismos indicados en	Efectos que produce en la absorción de colorante	
			Tipo efecto	Intensidad
<P.I.	$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \text{HW} \quad \text{D} - \text{SO}_3^-$	VII XI, XII XIV	Incrementa	x
	$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\ \text{COO}^- \end{array} \quad \text{HW} \quad \text{D} - \text{SO}_3^-$		Reduce	xxx
	$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \text{HW} \quad \text{D} - \text{SO}_3^-$		Incrementa	xx
>P.I.	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{COO}^- \end{array} \quad \text{HW} \quad \text{D} - \text{SO}_3^-$	VIII y IX XI, XII XV	Incrementa	xxx
	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{array} \quad \text{HW} \quad \text{D} - \text{SO}_3^-$		Reduce	xxx
	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{COO}^- \end{array} \quad \text{HW} \quad \text{D} - \text{SO}_3^-$		Reduce	xx

4.211.- Interacción tensoactivo catiónico - pH - fibra.

La figura 1 muestra las variaciones del % de colorante absorbido y reaccionado

en función del pH y de la concentración de Liógeno MS, manteniendo constantes las demás variables en el valor del punto central, es decir: tiempo 35 minutos, temperatura 65°C y concentración de colorante 1,25% s.p.f. A continuación se realiza una interpretación de los resultados obtenidos considerando los mecanismos antes indicados.

En dicha figura 1 se observa, en general que el % de absorción varía relativamente poco con el pH, debido a la extrema basicidad y reactividad de los grupos acetidino de la Resina Hercosett 57. Estas condiciones están de acuerdo con los resultados obtenidos por A. Riva (1) sobre tinturas en lana normal y Lana Hercosett 57.

La superficie calculada para la interacción pH - concentración de tensoactivo - % de absorción, indica que la absorción del colorante prácticamente no varía con la concentración de tensoactivo cuando el pH es inferior a 4,5, sin embargo se aprecia una marcada disminución a pH superior a 5 al aumentar la concentración del tensoactivo. Este comportamiento puede explicarse de la forma siguiente: al aumentar la concentración de tensoactivo catiónico debería producir una disminución del % de absorción, a cualquier pH, por formarse una asociación tensoactivo - colorante (efecto XI); sin embargo, a pH = 5 dicha disminución queda compensada debido a las interacciones fibra-colorante (efecto XIV) y tensoactivo-fibra (mecanismo VII), dando lugar, en conjunto, a una estabilización de la absorción con la concentración de tensoactivo a pH inferiores al punto isoelectrico de la lana Hercosett 57 (véase esquema I). Para pH superiores a 5, la disminución de la afinidad fibra-colorante (efecto XV) hace más efectiva la asociación tensoactivo - colorante, según el mecanismo XI, desplazando el colorante, hacia el baño con la consiguiente disminución del % de absorción al aumentar la concentración de tensoactivo catiónico.

En la misma figura 1, se observa un ligero aumento de la absorción con el pH para concentraciones de tensoactivo inferiores al 1,5 % s.p.f. y una disminución de la absorción para concentraciones de tensoactivo superiores a 2,5 % s.p.f. Según los mecanismos expuestos en los apartados anteriores y esquematizados en el cuadro I, a pequeñas concentraciones de tensoactivo el % de absorción debería disminuir con el aumento del pH; esta discrepancia entre la predicción teórica y los resultados obtenidos de la superficie de respuesta, creemos que es debido a la falta de ajuste que se puede presentar en un plan central rotacional en las zonas extremas. A concentración mayor, de tensoactivos, la disminución del % de absorción queda justificado por la disminución de la afinidad fibra - colorante al aumentar el pH, acentuada por la interacción tensoactivo catiónico - colorante (efecto XI) que tiende a desplazar el equilibrio de tintura hacia la disolución.

En la cantidad de colorante reaccionado, no influyen ni el pH ni la concentración de tensoactivo, como puede apreciarse en la fig. 1. Este comportamiento era de esperar si tenemos en cuenta que el colorante se fija covalentemente en la fibra y por lo tanto se trata de un proceso químico cuyos factores dominantes son el tiempo y la temperatura (14) y como ambos parámetros se mantienen constantes en 35 minutos y 65°C respectivamente, el % de colorante reaccionado se mantendrá sensiblemente constante.

4.212.- Interacción tensoactivo catiónico - colorante - fibra

La figura 2 indica los valores del % de colorante absorbido al variar la concentración de Liógeno MS (catiónico) y la concentración de colorante, cuando el tiempo es de 35 minutos, la temperatura de 65°C y el pH de 5. Considerando los resultados obtenidos por la superficie de respuesta y los mecanismos planteados en el apartado 4.1 tendremos:

El % de absorción del colorante disminuye al aumentar la concentración del tensoactivo, sea cual sea la concentración del colorante. Dicho comportamiento puede

justificarse a través de la asociación colorante - tensoactivo según los mecanismos indicados en XI y XII, lo cual retiene el colorante en el baño, reduciéndose el % de absorción.

Para cualquier concentración de tensoactivo, al aumentar la concentración de colorante disminuye el % de absorción del mismo. Como puede comprobarse con los datos indicados en la tabla IV, la cantidad absoluta de colorante absorbido por la fibra aumenta con la concentración de dicho colorante; por consiguiente decrecerá el potencial interfacial positivo de la interfase fibra - disolución, disminuyendo también el número de sitios específicos de la fibra donde el colorante puede ser absorbido, dando lugar a la disminución del % de absorción del colorante que se observa en el comportamiento experimental.

TABLA IV

% Absorción y colorante absorbido para el Azul Lanazol 3G con 1,5 % s.p.f. de Liógeno MS, 35 minutos de tintura, 65°C de temperatura y pH = 5.

Concentración colorante % s.p.f.	% Absorción	Colorante absorbido gr.colorante/kg fibra
0,25	99,4	2,49
0,75	97,5	7,31
1,25	94	11,75
1,75	89,1	15,59
2,25	82,7	18,61

4.213.- Interacción tensoactivo catiónico-temperatura-fibra

En la figura 3 se han representado las superficies de absorción y reacción correspondientes a la interacción temperatura-tensoactivo, a las condiciones fijas de pH = 5, tiempo 35 minutos y concentración colorante 1.25 % s.p.f., en esta gráfica vemos un aumento muy acentuado de la absorción y del colorante reaccionado con la temperatura, este comportamiento es consecuencia del conocido aumento de la afinidad de un colorante por la fibra con la temperatura. Por otra parte, aparece una disminución de la absorción al aumentar la concentración de tensoactivo debida a la asociación tensoactivo catiónico-colorante (efecto XI y XII) que tiende a desplazar el colorante hacia el baño.

4.22.- Efecto de los productos aniónicos.

Siguiendo el mismo criterio que en el apartado 4.21, se expone en el esquema II las interacciones entre los estados iónicos preferentes; el producto aniónico lo representamos por $R-SO_3^-$, ya que en muchos de estos productos la característica iónica se debe al grupo sulfónico.

ESQUEMA II

pH	Estados iónicos+ preferentes	Tipo de mecanismo	Efectos que produce en la absorción de col.	
			Tipo de ef.	Intensidad
<PI		V, VI	Reduce	xxx
		XIII	Incrementa Reduce	x x
		XIV	Incrementa	xx
>PI		X	Reduce	x
		XIII	Incrementa Reduce	x x
		XV	Reduce	xx

4.221.- Interacción tensoactivo aniónico - pH - fibra

En la figura 1 puede observarse que en la interacción tensoactivo aniónico - pH - lana Hercosett 57, la concentración del tensoactivo afecta poco a la absorción del colorante, que como ya se indicó anteriormente, está de acuerdo con otros trabajos sobre tintura en lana Hercosett 57 (3). En todos los casos, se aprecia que los % de absorción, utilizando Cibatex FB, son superiores a los valores obtenidos con Liógeno MS, en iguales condiciones de tiempo, temperatura, pH y concentraciones; se ha de señalar que desconociendo la naturaleza y concentración de materia activa de los dos tensoactivos estudiados, estas conclusiones sólo son válidas para dichos productos. En la tabla 3 se indican algunos valores a diferentes pH y concentración de tensoactivo.

Tabla 3

% Absorción correspondiente a la tintura de Lana Hercosett 57 con Azul Lanazol a 50°C, 35 minutos y 1.25 % s.p.f. de colorante.

pH	con. tensioactivo	% Absorbente	
	% r.p.f.	LIOGENO MS	CIBATEX FB
4	0,5	93,1	95,1
4,5	1,5	93,9	96,7
5	2,5	91,5	96,2
5,5	3,5	85,7	93,6
6	4,5	76,7	88,9

Este comportamiento está de acuerdo con los mecanismos previstos (véase esquemas I y II) de estos procesos, ya que el tensoactivo aniónico tiene el mismo carácter iónico que el colorante y por consiguiente su asociación es mucho menos probable que con el empleo de tensoactivos catiónicos, los cuales tienden a desplazar el equilibrio tintóreo hacia el baño; este efecto es más importante a pH elevados, ya que a pH bajos viene contrarrestado por la afinidad tensoactivo aniónico - fibra.

Según los resultados calculados e indicados en la figura 1, se deduce que el % de absorción tiende a disminuir ligeramente al aumentar el valor del pH y la concentración de tensoactivo, resultado que está de acuerdo con los mecanismos expuestos ya que de aumentar el pH disminuye la afinidad colorante - fibra (efecto XV) y al aumentar el tensoactivo produce una disminución de la absorción debido al aumento del potencial negativo interfacial de la fibra como consecuencia de las asociaciones tensoactivo - fibra (efectos V, VI y X).

Respecto al colorante, reaccionado cuyos resultados se indican también en la fig. 1, podemos asegurar que el % de reacción no viene afectado por el pH ni por la concentración de tensoactivo, resultado totalmente previsible si tenemos en cuenta que en el estudio de esta interacción se mantienen constantes el tiempo, temperatura y concentración de colorante, que como ya se indicó antes, son los parámetros que fundamentalmente influyen en la reacción de un colorante reactivo.

4.222.- Interacción tensoactivo aniónico - colorante - fibra

En la fig. 2, puede observarse que la superficie de respuesta del % de absorción de colorante en función de las concentraciones de colorante y tensoactivo, a pH = 5, temperatura 60° y tiempo de 35 minutos, tiene un comportamiento análogo al obtenido con el tensoactivo catiónico, con valores ligeramente superiores de absorción conforme corresponda al carácter igualmente aniónico del colorante y tensoactivo (este comportamiento ya fue razonado en el párrafo anterior). La diferencia esencial se encuentra para concentraciones bajas de colorante, cuyo % de absorción es casi independiente de la concentración de tensoactivo, en comparación con la marcada disminución experimentada por el tensoactivo catiónico. Dicho comportamiento está de acuerdo con los mecanismos indicados en el esquema II, en el cual vemos que la interacción colorante - tensoactivo, presentará una disminución de la afinidad del colorante por la fibra que quedará contrarrestada por el incremento de fuerzas de tipo secundario (efecto XIII).

La disminución de la absorción con el aumento de la concentración de colorante, se puede justificar aplicando el mismo criterio establecido para el tensoactivo catiónico (párrafo 4.212), es decir, debido al aumento de la cantidad absoluta de colorante absorbida con la consiguiente disminución del número de sitios específicos de la fibra donde el colorante puede ser absorbido, así como la disminución del potencial interfacial positivo del sistema fibra-baño.

En la misma fig. 2, queda de manifiesto que el % de colorante reaccionado es independiente de la naturaleza del tensoactivo así como de la concentración del tensoactivo, al estudiar su variación con la concentración de colorante, manteniéndose constante los demás parámetros. Puede aplicarse el mismo razonamiento realizado en el párrafo 4.212.

4.223.- Interacción tensoactivo aniónico - temperatura - fibra

Las superficies de absorción y reacción correspondientes a la interacción concentración de Cibatex FB-temperatura-Lana Hercosett 57, están representadas en la fig. 3, las condiciones de pH, tiempo y concentración de colorante son las del punto central. En estas gráficas se observa el comportamiento, ya previsible, del aumento de absorción del colorante con la temperatura debido al aumento de la afinidad colorante-fibra. La posibilidad de absorción del tensoactivo aniónico por la fibra (efecto V y VI), principalmente a bajas temperaturas, así como la dificultad de su asociación con el colorante, queda reflejada al comparar las superficies de absorción de los dos tensoactivos, en que aparece una subida de absorción con la temperatura mucho más acentuada en el tensoactivo aniónico que en el catiónico.

La preponderante afinidad tensoactivo aniónico-fibra a bajas temperaturas, también queda reflejada en la disminución de absorción, observada al aumentar la concentración de tensoactivo, cuando la temperatura es inferior a 60°C.

Respecto al colorante reaccionado vemos que el comportamiento es prácticamente idéntico para ambos tensoactivos, lo cual demuestra que la naturaleza del tensoactivo no interviene en el mecanismo de reacción.

4.23.- Tiempo - temperatura y tipo de tensoactivo

En la Fig. 4 puede apreciarse la evolución del colorante absorbido y reaccionado en función de la temperatura y el tiempo para cada tipo de tensoactivo, siendo las otras condiciones tintóreas, pH, concentración colorante y concentración de tensoactivos, las correspondientes al punto central del diseño experimental.

Al comparar el efecto retardante de ambos tensoactivos sobre la absorción, puede apreciarse que en estado inicial de una tintura, tiempos cortos y bajas temperaturas, aquel es más intenso en el tensoactivo aniónico Cibatex FB que en el catiónico Liógeno MS; a medida que el tiempo y la temperatura van aumentando, se incrementa más rápidamente la absorción del sistema regulado con Cibatex FB que en el caso del Liógeno MS, presentado en la zona correspondiente a temperaturas y tiempos máximos, un valor de absorción del colorante muy similar para ambos productos. Así mismo, se puede apreciar que el sistema tintóreo regulado con Cibatex FB presenta una determinada migración en la zona de temperaturas más elevadas, cosa que no es manifiesta en el Liógeno MS. Si este comportamiento puede hacerse extensivo a los sistemas de colorantes aniónicos regulados por tensoactivos aniónicos o catiónicos, es cosa que no se puede asegurar sin ampliar el campo experimental de los productos a ensayar, pero en principio consideramos importante el señalar esta diferencia de comportamiento.

En cuanto a la influencia de las variables sobre el colorante reaccionado, es sorprendente apreciar que ni el tipo de tensoactivo empleado en la regulación de la absorción, ni la diferente cantidad de colorante absorbido en ambos sistemas, ejerce una acción importante sobre el colorante reaccionado, véase la coincidencia de ambas superficies.

El colorante reaccionado es una función exponencial de la temperatura y casi lineal del tiempo de tintura, lo cual confirma los resultados hallados anteriormente por Cegarra, Riva y Aizpurua (14).

5.- CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se derivan de este estudio pueden resumirse de la forma siguiente:

- El complejo fenómeno de la influencia que ejercen los agentes tensoactivos, catiónicos y aniónicos, sobre la absorción de un colorante reactivo por la lana, puede estudiarse cuantitativamente mediante una experimentación planificada con un plan central rotacional, con gran precisión y economía de trabajo experimental.

De acuerdo con los resultados del estudio y para los productos empleados, se infiere que:

- Para temperaturas superiores a los 50°C la presencia del compuesto catiónico produce un mayor decrecimiento de la absorción del colorante por la lana que el producto aniónico. Esta acción es tanto más intensa a medida que aumenta la concentración del agente tensoactivo en la solución de tintura, y puede explicarse a través de un mecanismo de formación de complejo colorante-compuesto catiónico.
- La absorción del colorante viene influenciada por el pH de la solución, de tal forma que a medida que aumenta el pH y la concentración de agente tensoactivo se produce una disminución de la absorción del colorante, más acentuada con la presencia del compuesto catiónico.
- El aumento de la concentración del colorante tiende a producir una disminución en el % de colorante absorbido, tanto mayor cuanto más elevada es la concentración del agente tensoactivo. El compuesto catiónico se muestra más efectivo, sobre todo a las concentraciones inferiores del colorante.
- La acción de la temperatura en promover la absorción del colorante se manifiesta más intensamente en el sistema compuesto aniónico - colorante. El efecto combinado tiempo - temperatura sigue la misma pauta. El sistema compuesto catiónico - colorante es menos sensible a la variación de ambos parámetros.
- El tipo de agente tensoactivo empleado no ejerce ningún tipo de influencia significativa en el % de colorante reaccionado. Tal como ha sido demostrado en otras ocasiones, la reacción viene fundamentalmente gobernada por la temperatura y el tiempo a las temperaturas más elevadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la Wool Foundation por la ayuda prestada para esta investigación y también a las Srtas. M. Simó y P. Ferrer por su ayuda en la parte experimental.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Riva, A., Tesis doctoral. UPB (1974).
- 2) Owens y Davies. The designs and analysis of industrial experimental. ICI and Oliver Boys. London.
- 3) Cochran, W.G. y Box, G.M., Experimental Designs. J. Willey & sons, N.Y. (1.957).
- 4) Luk, W., Angew. Chem., **72**, 57 (1960)
- 5) Lindner, K., Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe. Tomo III pág. 2772-2796.
- 6) Gacén, J., Comunicación personal.

- 7) Algie, J.E., Baird, K., Foulds, R.A. y Robinson, V.N., *Textile Res. J.*, **44**, 767 (1974).
- 8) Feldtman, H.D., McPhee, J.R. y Morgan, W.V., *Text. Manufacturer*, **93**, 122 (1967).
- 9) Garcia Dominguez, J., Parra, P., De la Maza, A. y Juliá, M.R.
- 10) Flett, L. y Hoyt, L.F., *Am. Dyestuff Report.*, **31**, 121 (1942)
- 11) Le Compte, G.C. y Creely, J.W., *Am. Dyestuff Report.*, **31**, 121 (1942).
- 12) Weatherburn, A.S. y Bayley, C.H., *Textile Res. J.*, **22**, 797 (1952).
- 13) Vickestaff T. - *The Physical Chemistry of Dyeing.* (1954)
- 14) Cegarra, J., Ribé, J., Riva, A. y Aizpurua, L., *Bol. Inst. Inv. Textil Tarrasa*, **64**, 15 (1975).

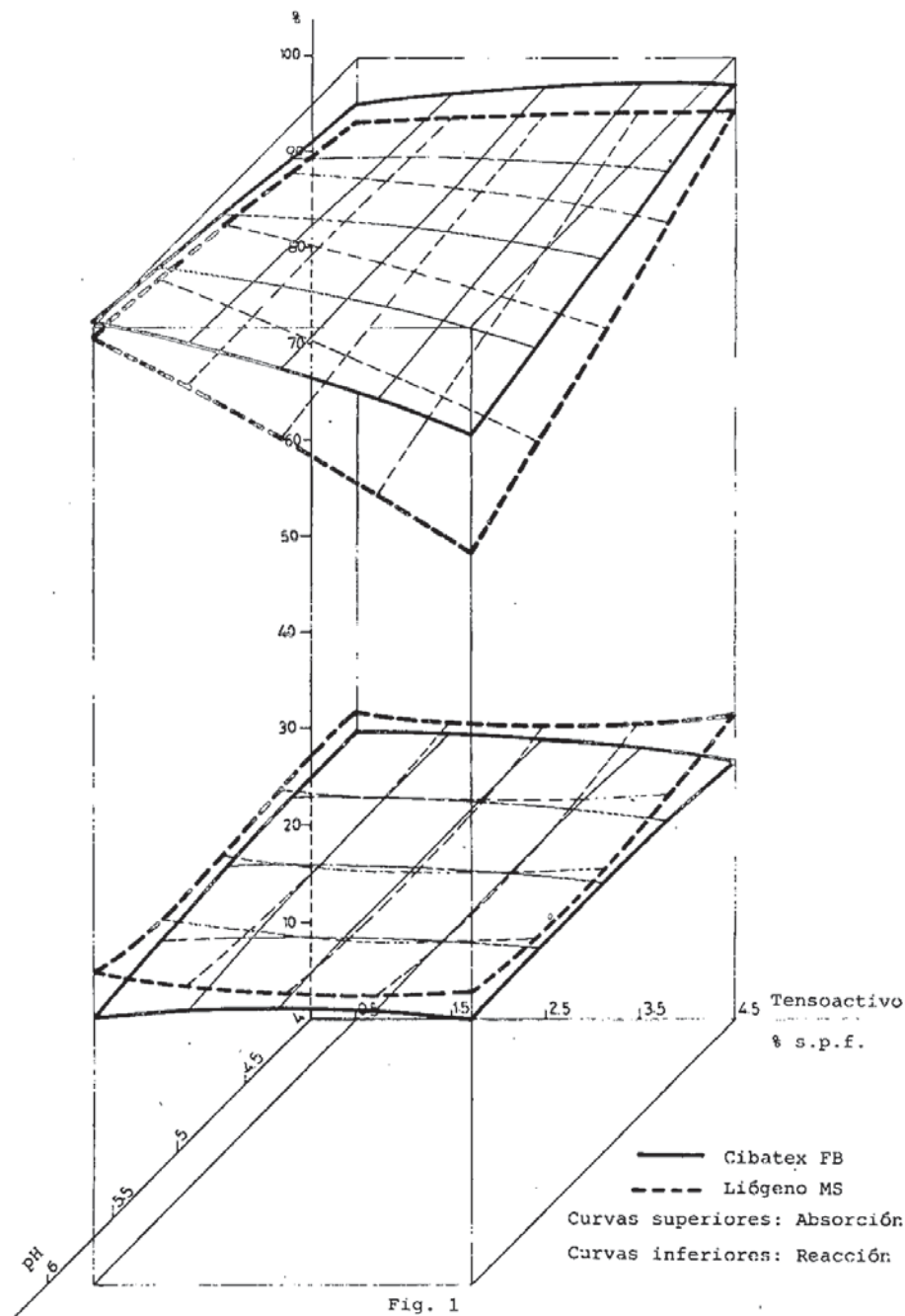


Fig. 1.- Influencia del % de agente tensoactivo y del pH en la absorción y reacción del Azul Lanazol 3G sobre lana Hercosett 57.

Curvas superiores: % Absorción del colorante
 Curvas inferiores: % Reacción del colorante
 Cibatex FB ----- Liógeno MS

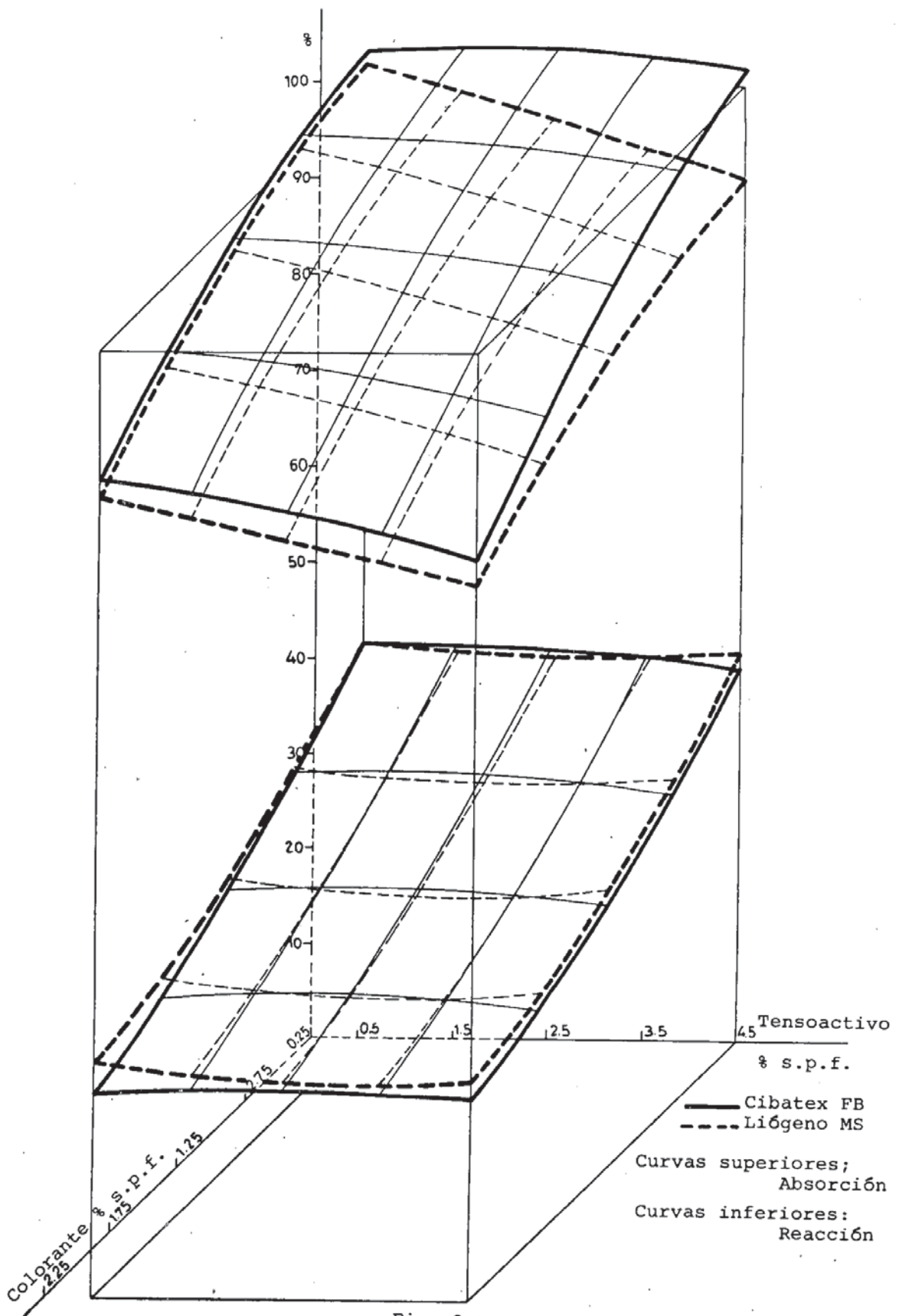


Fig. 2

Fig.2.- Influencia del % de agente tensoactivo y del % de colorante s.p.f. en la absorción y reacción del Azul Lanazol 3G sobre lana Hercosett 57.

Curvas superiores: % Absorción del colorante
 Curvas inferiores: % Reacción del colorante
 Cibatex FB ----- Liógeno MS

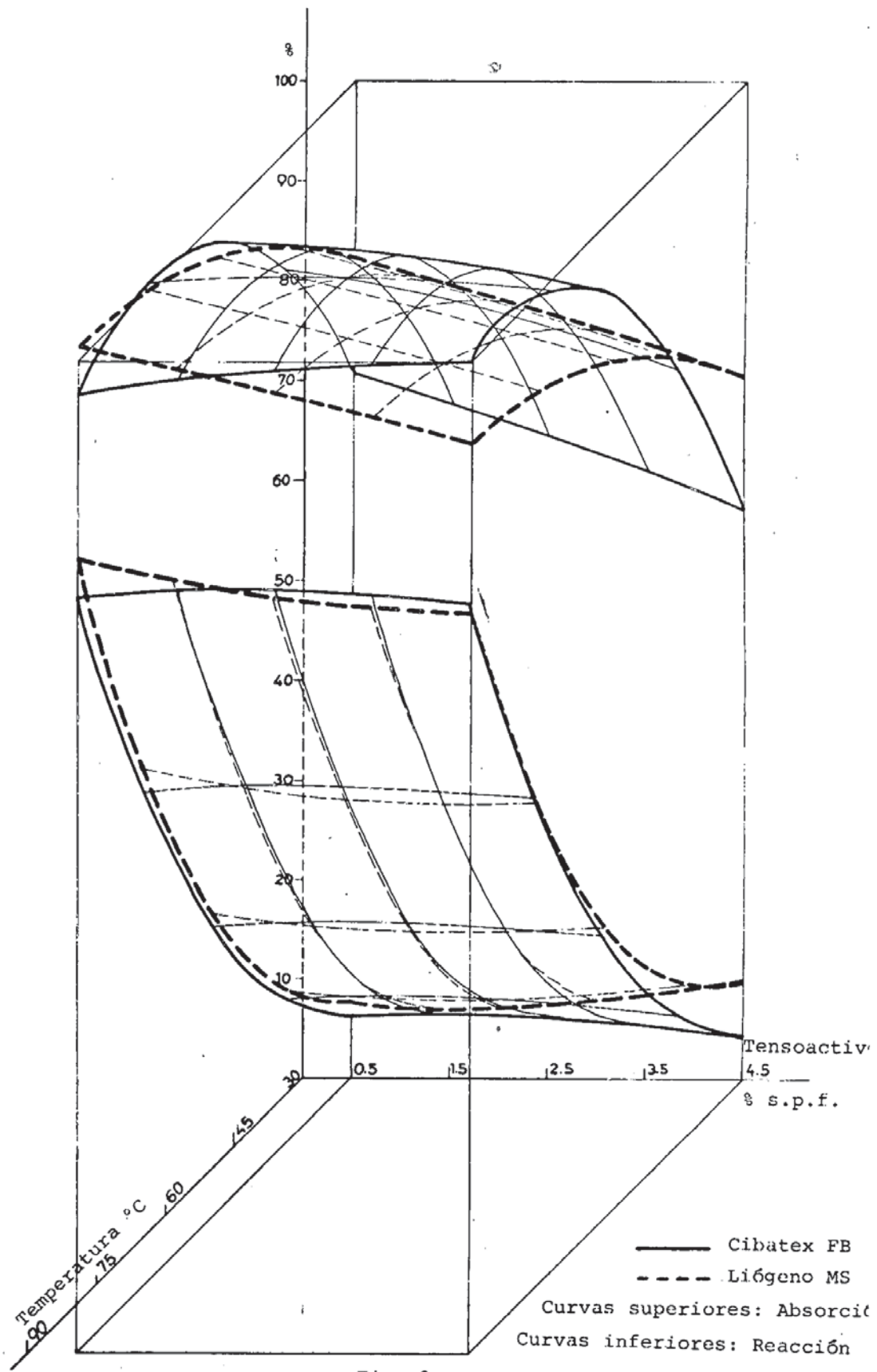


Fig. 3.- Influencia del % de agente tensoactivo y de la temperatura en la absorción y reacción del Azul Lanazol 3G sobre lana Hercosett 57.

Curvas superiores: % Absorción del colorante
 Curvas inferiores: % Reacción del colorante
 Cibatex FB - - - - - Liógeno MS

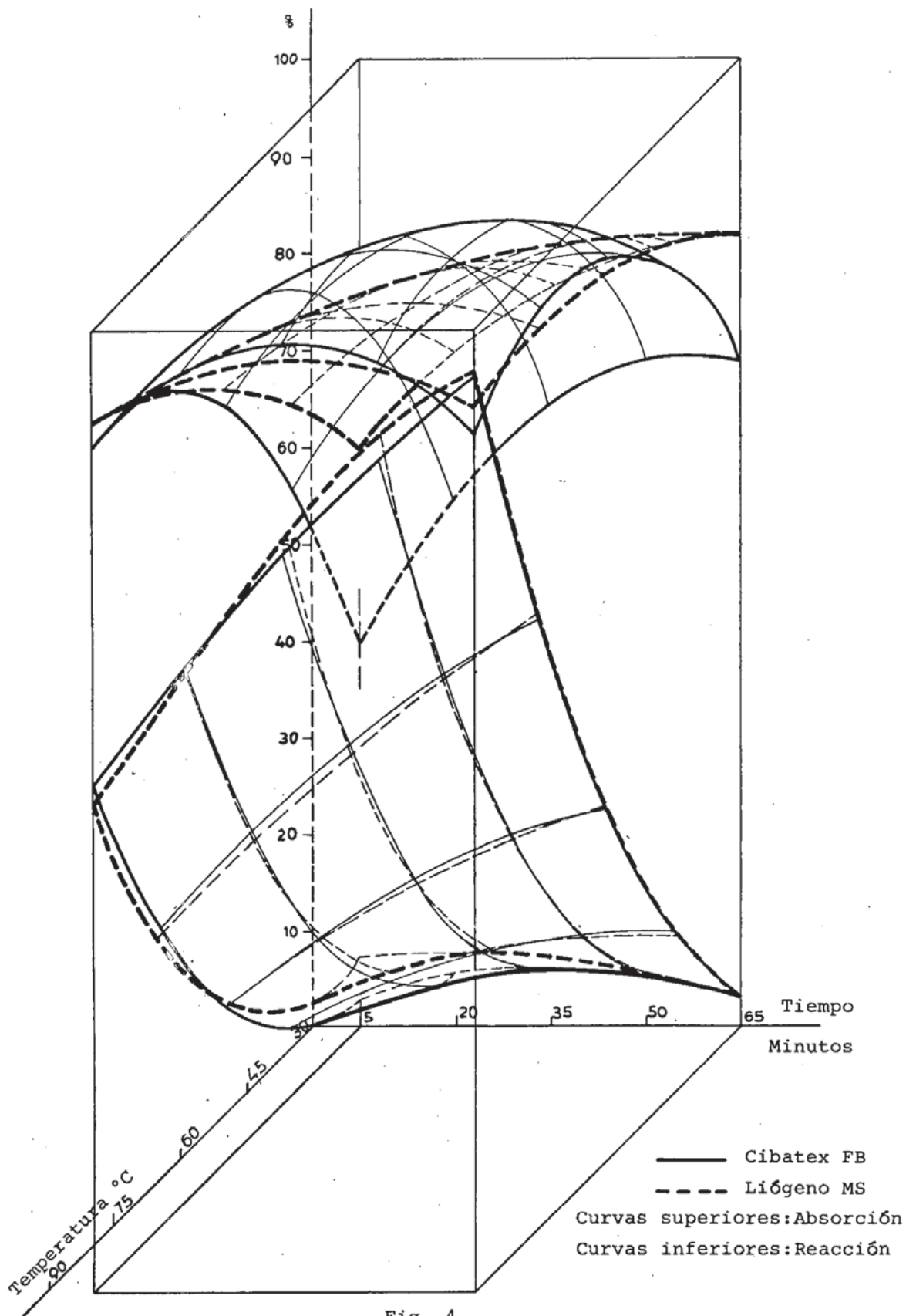


Fig. 4

Fig. 4.- Influencia del tiempo y la temperatura en la absorción y reacción del Azul Lanazol 3G sobre lana Hercosett 57.

Curvas superiores: % Absorción del colorante
 Curvas inferiores: % Reacción del colorante
 Cibatex FB - - - - - Liógeno MS