

## LIPOSOMAS UNILAMELARES DE FOSFATIDILCOLINA COMO VEHÍCULOS DE COLORANTES DE TIPO COMPLEJO METÁLICO 1:2

A. de la Maza\*, S. Serra\*\*, M. Martí\*\*\*, L. Coderch\*\*\*\*, A. M. Manich\*\*\*\*\* y J.L. Parra\*\*\*\*\*

### 0.1. Resumen

Se describe la aplicación de liposomas grandes unilamelares (LUV) de tamaño definido (400 nm) como "carriers" de colorantes de complejo metálico 1:2 sobre lana no pretratada. Se usaron liposomas preparados con fosfatidilcolina de huevo (PC) conteniendo el colorante C.I. Acid Yellow 129 (débilmente polar de complejo metálico 1:2). La concentración total lipídica de los liposomas se varió desde 0.56 hasta 6.81 % sobre peso de fibra (0.25-3.0 mmol/l) y la concentración de colorante se varió desde 0.1 hasta 1.0 % sobre peso de fibra. La estabilidad física de estos sistemas se determinó midiendo el tamaño medio de distribución de las vesículas después de su preparación y durante la tintura. Se investigaron asimismo aspectos cinéticos relacionados con la adsorción y fijación del colorante sobre lana no pretratada. Este proceso de tintura dio lugar a un agotamiento controlado del colorante sobre la lana, que fue dependiente tanto de la concentración de PC en los liposomas como de la relación en peso PC/colorante. Así, a una concentración de colorante del 1 % (sobre peso de fibra) se produjo un aumento del agotamiento del colorante a medida que aumentó la concentración de PC alcanzando un máximo para 3.97 % sobre peso de fibra. (1.75 mmol/l), que correspondió a una relación en peso PC/colorante de alrededor de 4. Cantidades adicionales de PC dieron lugar a una progresiva disminución de este parámetro. Sin embargo, el mayor porcentaje colorante unido a la fibra se alcanzó a la mayor concentración de PC. El máximo agotamiento de colorante y el máximo porcentaje de

colorante fijado a la fibra se alcanzó para la misma relación PC/colorante al variar la concentración de colorante en los liposomas para una concentración constante de PC (2.27% sobre peso de fibra).

**Palabras clave:** Tintura de lana, liposomas unilamelares grandes, fosfatidilcolina, cinética de tintura, adsorción y fijación del colorante, solidez al lavado de muestras teñidas.

### 0.2. Summary: UNILAMELLAR LIPOSOMES OF PHOSPHATIDYLCHOLINE AS CARRIERS OF A 1:2 METAL COMPLEX DYE

Studies on the use of large unilamellar liposomes (LUV) of defined size (400 nm) as carriers of a 1:2 metal complex dye to untreated wool fibres are described. We investigated liposomes made from egg phosphatidylcholine (PC) containing the C.I. Acid Yellow 129 dye (weakly polar 1:2 metal complex dye). The total lipid concentration of liposomes varied from 0.56 % to 6.81 % o.w.f. (corresponding to 0.25-3.0 mmol/l) and the dye concentration from 0.1 to 1.0 % o.w.f.. The physical stability of these systems was assessed by measuring the mean vesicle size distribution of the vesicle suspensions after preparation and during the dyeing process. Kinetic aspects involving dye adsorption and bonding on untreated wool samples by means of these liposomes were also investigated. This process led to the controlled exhaustion of dye in wool samples, which was dependent on the PC concentration and on the PC/dye weight ratio in liposomes. Thus, at a constant dye concentration (1 % o.w.f.) a progressive rise in the dyebath exhaustion took place as the PC concentration in bilayers increased reaching a maximum for 3.97 % o.w.f. (corresponding to 1.75 mmol/l), which corresponded to a PC/dye weight ratio of about 4. Additional amounts of PC in bilayers resulted in a progressive fall of this parameter. However, the total percentage of dye bonded to the fibre was reached at the highest PC concentration. A maximum in both the dyebath exhaustion and the percentage of bonded dye was also attained at the same PC/dye weight ratio when varying the dye concentration in liposomes at a constant PC concentration (2.27 % o.w.f.).

**Key words:** Wool dyeing, large unilamellar liposomes, phosphatidylcholine, dyeing, kinetics, dye adsorption and bonding, fastness of dyed samples.

\* Dr. Alfonso de la Maza, Investigador Científico del Departamento de Tensioactivos, Centro de Investigación y Desarrollo (C.I.D.), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.)

\*\* Sebastià Serra, Ing. Industrial, Tints i Blanqueig, S.A. Sabadell.

\*\*\* Meritxell Martí, Contratada en el Departamento de Tensioactivos, C.I.D., C.S.I.C.

\*\*\*\* Dra. Lluïsa Coderch, Científica Titular en el Dep. de Tensioactivos, C.I.D., C.S.I.C.

\*\*\*\*\* Dr. Albert M<sup>a</sup> Manich, Científico Titular en el Dep. de Tensioactivos, C.I.C., C.S.I.C.

\*\*\*\*\* Dr. José Luis Parra, Profesor de Investigación en el Dep. de Tensioactivos, C.I.D., C.S.I.C.

### 0.3. **Résumé:** LIPOSOMES UNILAMELLAIRES DE PHOSPHATIDYLCHOLINE UTILISÉS POUR VÉHICULER DES COLORANTS DE TYPE COMPLEXE MÉTALLIQUE 1:2 DANS LA TEINTURE DE LA LAINE. ASPECTS CINÉTIQUES DU PROCESSUS

L'étude décrit l'application de grands liposomes unilamellaires (LUV) d'une taille déterminée (400 nm) pour véhiculer des colorants de complexe métallique 1:2 sur une laine non prétraitée. Les liposomes utilisés ont été préparés avec du phosphatidylcholine d'œuf (PC) et contenaient du colorant C.I. Acid Yellow 129 (faiblement polaire de complexe métallique 1:2). La concentration totale lipidique des liposomes est allée de 0.56 à 6.81 % de poids de fibre (0.25-3.0 mmol/l) et la concentration de colorant de 0.1 à 1.0 % de poids de fibre. La stabilité physique de ces systèmes a été déterminée en mesurant la taille moyenne de distribution des vésicules après préparation et pendant la teinture. La recherche a également porté sur l'adsorption et la fixation du colorant sur la laine non prétraitée. Ce processus de teinture a donné lieu à un épuisement contrôlé du colorant sur la laine, tributaire de la concentration de PC dans les liposomes et du rapport des poids PC/colorant. Ainsi, avec une concentration de colorant de 1 % (de poids de fibre), l'épuisement du colorant a augmenté avec l'augmentation de la concentration de PC et atteint le maximum avec 3.97 % de poids de fibre (1.75 mmol/l), qui correspondait à un rapport poids PC/colorant de 4. Des quantités additionnelles de PC ont donné lieu à une diminution progressive de ce paramètre. Néanmoins, le plus grand pourcentage de colorant fixé sur la fibre a été enregistré avec la plus forte concentration de PC. L'épuisement maximum de colorant et le pourcentage maximum de colorant fixé sur la fibre ont été enregistrés pour le même rapport PC/colorant en modifiant la concentration de colorant dans les liposomes pour une concentration constante de PC (2.27 % de poids de fibre).

**Mots clés:** Teinture de la laine, grands liposomes unilamellaires, phosphatidylcholine, cinétique de la teinture, adsorption et fixation du colorant, solidité au lavage des échantillons teints.

#### **ABREVIACIONES**

CMC, cell membrane complex, PC, fosfatidilcolina  
LUV, vesículas grandes unilamelares,  
TLC-FID, cromatografía en capa fina asociada a un detector de ionización de llama  
C<sub>B</sub>, porcentaje de colorante fijado a la fibra (%)

C<sub>A</sub>, cantidad de colorante adsorbido sobre la fibra (expresado en mg colorante/g lana)

CE, cantidad total de colorante extraído con etanol y amoníaco (mg colorante/g lana) sobre peso de fibra.

#### **ABBREVIATIONS**

CMC, cell membrane complex  
PC, phosphatidylcholine  
LUV, large unilamellar vesicles  
TLC-FID, thin-layer chromatography/flame ionization detection  
C<sub>B</sub>, relative percentage of bonded dye (%)  
C<sub>A</sub>, amount of adsorbed dye (dyebath exhaustion given in mg dye/g wool)  
C<sub>E</sub>, total amount of extracted dye with pure ethanol and ammonia solution (mg dye/g wool) o.w.f., over weight of fibre.

## 1. INTRODUCCIÓN

La interacción de colorantes débilmente polares de complejo metálico 1:2 con la lana ha sido objeto de relativamente poca atención. En este tipo de colorantes el átomo metálico está coordinado con los dos ligandos del colorante y en consecuencia no es posible la coordinación de los iones metálicos del colorante con ligandos como grupos amino o carboxilo de la fibra. Además, este tipo de colorantes presenta un carácter predominantemente hidrofóbico dado que su relativamente pequeña anionicidad está esencialmente asociada a la estructura hidrofóbica del complejo metálico 1:2. En consecuencia, las interacciones hidrofóbicas entre el colorante y los dominios hidrofóbicos de la fibra, representan una importante contribución a la sustentividad de la tintura<sup>1)</sup>.

Se cree que las propiedades de tintura y de difusión de los colorantes a través de las fibras de lana están gobernadas por la estructura lipídica de los espacios intercelulares de la fibra que pueden actuar como "solventes" de productos textiles de naturaleza hidrofóbica<sup>2)</sup>. Estudios basados en la microscopía electrónica de transmisión aportan evidencias de que los colorantes difunden preferentemente a lo largo de regiones como el "Cell Membrane Complex" (CMC) (difusión intercelular) en lugar de difundir a través de las células cuticulares (difusión transcelular)<sup>3)</sup>.

A lo largo de la última década se han desarrollado un buen número de investigaciones utilizando diferentes vehículos capaces de reducir el efecto degradativo que se produce en la tintura convencional de la lana. Así, la tecnología de microencapsulación ha dado lugar a un buen número de innovaciones utilizando los principios básicos del "targeting", difusión controlada y protección de esta fibra<sup>4-6)</sup>. El uso potencial de liposomas como

"carriers" en el acabado de la lana está basado en los siguientes puntos; la similitud existente entre las estructuras de bicapa del cell membrane complex (CMC) y la de los liposomas, el importante papel jugado por el CMC en el acceso de diversos reactivos químicos al interior de las fibras y en tercer lugar la gran importancia de las interacciones hidrofóbicas en la organización estructural de la lana. En este sentido, liposomas preparados a partir de fosfatidilcolina (PC) o conteniendo lípidos presentes en el CMC tales como el colesterol, han sido usados como vehículos de soluciones acuosas de cloro en los procesos de cloración de la lana<sup>7,8)</sup>. Estas aplicaciones dieron lugar a una mejora tanto en la regularidad como en la homogeneidad de este tratamiento oxidativo, minimizando la degradación de la lana y facilitando los tratamientos subsiguientes del procesado de la lana. Además, nosotros investigamos el uso de liposomas como vehículos de colorantes comerciales del tipo "milling acid" y de colorantes dispersos en la tintura de lana no pretratada<sup>9-12)</sup>.

En el presente trabajo se pretende extender estas investigaciones determinando el efecto causado por liposomas de PC en la tintura de lana no pretratada usando el colorante débilmente polar de complejo metálico 1:2 (C.I. Acid Yellow 129) ampliamente usado en la industria de la lana. Para este fin se ha determinado la estabilidad física de liposomas unilamelares conteniendo este colorante a diferentes relaciones molares PC/colorante. Esta aplicación ha sido también examinada centrando la atención sobre aspectos cinéticos de la adsorción del colorante y de las uniones colorante-fibra. Esta información, junto con aquella obtenida para diferentes colorantes puede ayudarnos a entender los mecanismos asociados al uso de liposomas en la tintura de la lana y a confirmar la idoneidad de los liposomas como vehículos de diferentes tipos de colorantes en ésta aplicación tecnológica.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

Se utilizó género de punto de lana tipo Botany (R64/2 tex count 2/28). Las muestras de lana fueron extraídas en Soxhlet durante 2 horas con cloruro de metileno, lavadas con agua Milli-Ro (Millipore) y secadas a temperatura ambiente. Se utilizó el colorante comercial de complejo metálico 1:2 Amarillo Irgalan 2GL KWL (C.I. Acid Yellow 129) suministrado por Ciba-Geigy. Su estructura química se indica en la Figura 1.

La fosfatidilcolina (PC) utilizada se purificó a partir de lecitina de huevo (Merck, Darmstadt, Germany) según el método descrito por Singleton (13) y se analizó su pureza por cromatografía en capa fina (TLC). La fosfatidilcolina utilizada se guardó disuelta en cloroformo en atmósfera de nitrógeno y a -20°C hasta su uso. Las membranas

de policarbonato de 400 y 800 nm utilizadas para la extrusión de los liposomas fueron suministradas por Nucleopore (Pleasanton, CA).

El tensioactivo noiónico Triton X-100 (octilfenol polietoxilado con 10 unidades de óxido de etileno y una proporción de materia activa del 100%) fue suministrado por Tenneco S.A. (Barcelona, España).

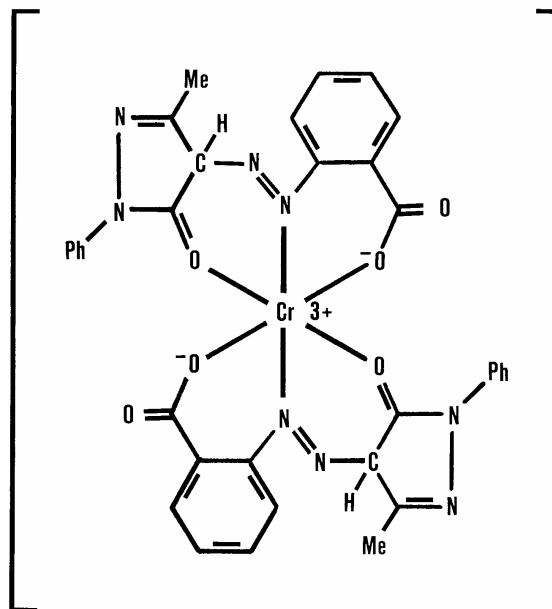


FIGURA 1: Estructura química del colorante de complejo metálico 1:2, Amarillo Irgalan 2GL KWL (C.I. Acid Yellow 129).

### 2.2. Preparación de liposomas unilamelares (LUV)

Se prepararon vesículas grandes unilamelares de tamaño definido (400 nm) por el método de evaporación en fase reversa previamente descrito<sup>9)</sup>. La concentración de PC en las bicapas estuvo comprendida entre 0.25 a 3.0 mmol/l (que corresponde a 0.56-6.81 % sobre peso de fibra) y la de colorante estuvo comprendida entre 0.1 y 1.0 % también sobre peso de fibra. Después de su preparación las suspensiones de liposomas fueron extruídas a través de membranas de policarbonato de entre 800 y 400 nm hasta obtener una distribución uniforme de tamaños de vesícula de alrededor de 400 nm<sup>14)</sup>. Las suspensiones de liposomas resultantes se mantuvieron en reposo durante 15 minutos y a continuación se aplicaron a la tintura de la lana.

### 2.3. Procedimiento de tintura

Se trataron muestras de género de punto con suspensiones de liposomas LUV recientemente preparadas a una concentración de PC comprendida entre 0.56 a 6.81 % sobre peso de

fibra (correspondiente a 0.25-3.0 mmol/l), la concentración de colorante permaneciendo constante (1.0 % sobre peso de fibra), o bien variando la concentración de colorante (desde 0.1 hasta 1.0 % sobre peso de fibra) la concentración de PC permaneciendo constante (2.27 % sobre peso de fibra), que correspondió a 1.0 mmol/l. La correspondencia completa de concentraciones de PC en porcentajes sobre peso de fibra y en mmol/l se indican en la Tabla 1. El colorante se aplicó a un pH constante de 5.5 (por adición controlada de ácido acético) y una relación de baño de 30:1. La tintura se inició a una temperatura de 50°C y se

aumentó a razón de 0.9°C/ minuto hasta 90°C. El tiempo de tintura fue de 120 minutos. Finalizada la tintura las muestras se lavaron con agua durante 10 minutos y se secaron a temperatura ambiente. La tintura se realizó en un aparato de tintura Multi-Mat (Renigal, España). Muestras de lana también se tiñeron en ausencia de liposomas usando un baño de tintura conteniendo 0.5 % de Albegal A y 5 % de sulfato sódico (sobre peso de fibra) a pH constante de 5.5 (ácido acético) y en las mismas condiciones de tintura usadas anteriormente en presencia de liposomas.

**TABLA 1**

Cantidades de colorante adsorbido (mg colorante/g lana), colorante extraído (mg colorante/g lana) y colorante fijado (%) en lana teñida usando liposomas a diferentes concentraciones de PC, la concentración de colorante permaneciendo constante (1.0 % sobre peso de fibra). También se incluyen los niveles de solidez de las muestras teñidas al lavado y a la luz de xenon

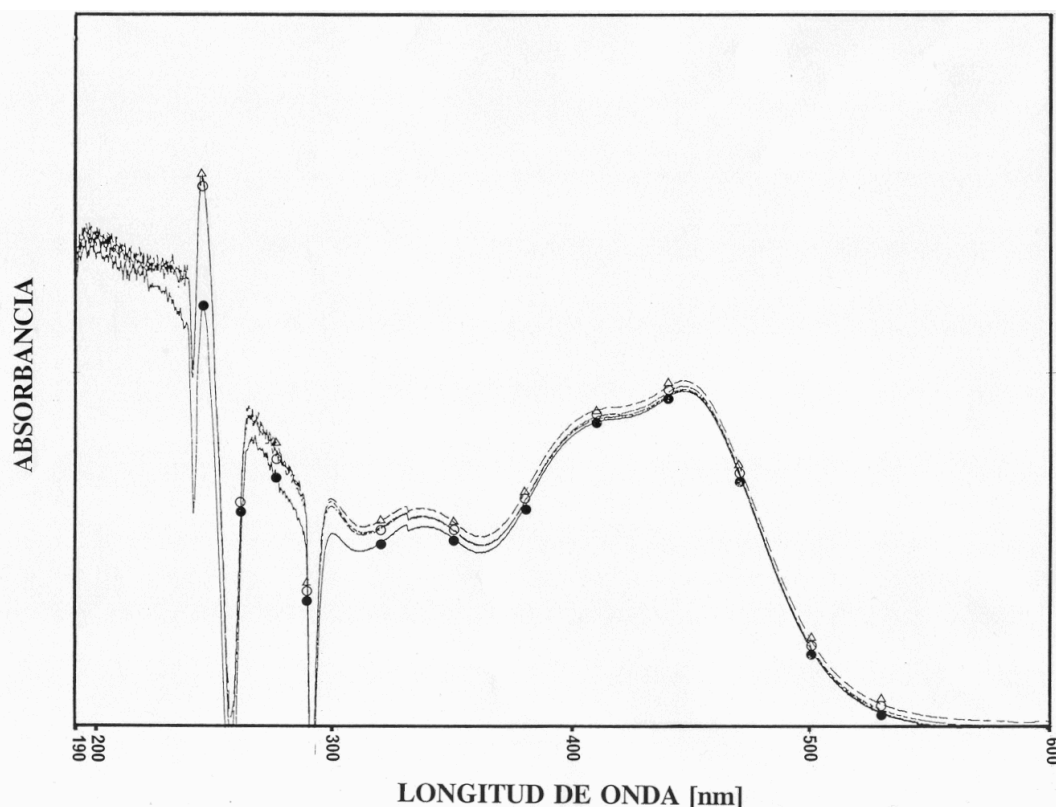
PC conc.		Colorante adsorbido (mg colorante/g lana)	Colorante extraído		Colorante unido (%)	TM 193 IWS	ISO/R 105 (V)
(% peso fibra)	mmol/l		A	B			
0	0	10.0	0.15	2.74	71.10	2-3	4-5
0.56	0.25	8.1	0.13	2.45	68.14	2-3	4-5
1.3	0.50	8.4	0.12	2.23	72.02	3	5
1.70	0.75	8.7	0.10	2.03	75.51	3-4	5
2.27	1.00	8.9	0.09	1.80	78.76	3-4	5-6
2.83	1.25	9.1	0.06	1.60	81.75	3-4	5-6
3.40	1.50	9.3	0.03	1.51	83.44	4	6
3.97	1.75	9.5	0.02	1.46	84.82	4-5	6-7
4.54	2.00	9.2	0.02	1.43	84.23	4-5	6-7
5.10	2.25	9.0	0.01	1.37	84.66	4-5	6-7
5.67	2.50	8.8	-	1.34	84.77	4-5	6-7
6.24	2.75	8.6	-	1.25	85.46	5	6-7
6.81	3.00	8.4	-	1.22	85.47	5	6-7

A mg colorante/g lana fibra extraído con etanol (9)

B mg colorante/g lana fibra extraído con amoníaco (18)

El agotamiento del baño de tintura se analizó espectrofotométricamente usando un espectrofotómetro Shimadzu UV-265FW. Alicuotas del baño de tintura conteniendo liposomas (0.5 ml) se añadieron periódicamente a cubetas de cuarzo conteniendo 2 ml de una solución acuosa del tensioactivo noiónico Triton X-100 (2% peso/volumen). La interacción entre el Triton X-100 y los liposomas dio lugar a la completa solubilización de los liposomas vía formación de

micelas mixtas<sup>15)</sup>, transformando las suspensiones de liposomas en soluciones transparentes. La Figura 2 muestra el efecto de la solubilización de los liposomas por Triton X100 en el espectro de absorción del colorante (concentración de PC comprendida entre 2.27 y 6.81 % sobre peso de fibra). Puede observarse que la  $\lambda_{max}$  del colorante usado en este estudio no cambió en presencia de cantidades crecientes de PC en las micelas mixtas.



**FIGURA 2:** Espectro de adsorción del colorante de complejo metálico 1:2, Amarillo Irgalan 2GL KWL (Acid Yellow 129) en presencia de micelas mixtas a diferentes concentraciones de PC, la concentración de colorante permaneciendo constante (1.0 % sobre peso de fibra). Concentración de PC expresada en % sobre peso de fibra. 2.27 (●), 4.54 (○), 6.81 (△).

#### 2.4. Distribución media del tamaño de las vesículas y estabilidad de los liposomas

El tamaño medio de las vesículas así como la polidispersidad de las suspensiones de liposomas se determinaron por medio de un espectrómetro correlador de fotones (Malvern Autosizer 4700c PS/MV). El estudio de la distribución media de las partículas se realizó por medición del número de partículas. Las muestras se ajustaron a un rango de concentraciones apropiado y las mediciones se realizaron a 25°C con un ángulo de detección de 90°. El estado de agregación de las vesículas fue estimado como medida de la estabilidad física de los liposomas y se realizó midiendo la variación de la distribución media del tamaño de los liposomas con el tiempo.

#### 2.5. Concentración en PC de los liposomas

La concentración en PC de los liposomas se determinó por medio del aparato analizador latroscan MK-5 TLC-FID. El acoplamiento de la cromatografía en capa fina (TLC) a un sistema automático de detección de ionización de llama

(FID) es una reciente innovación, que aumenta considerablemente la sensibilidad del TLC y ha permitido la cuantificación de distintos tipos de lípidos de diferentes orígenes<sup>16,17</sup>. Este método ha demostrado ser adecuado para cuantificar la concentración de distintos lípidos tales como la PC incluso cuando se hallan formando liposomas en soluciones acuosas.

#### 2.6. Extracción de colorante de las muestras teñidas

El colorante unido superficialmente a las fibras por medio de fuerzas no polares (interacciones hidrofóbicas, fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno) se extrajo con etanol a 25°C durante 60 min<sup>9</sup>. Sucesivas extracciones con amoníaco (0.5% a 60°C durante 15 minutos) eliminaron el colorante difundido en la fibra y no substantivamente unido por uniones de tipo iónico<sup>18</sup>. La concentración de colorante extraído se evaluó espectrofotométricamente.

Los porcentajes de colorante unido a las fibras de lana se expresan por medio de la siguiente ecuación:

$$C_B = [(C_A - C_E)/C_A] \cdot 100 \quad (1)$$

donde  $C_B$  es el porcentaje relativo del colorante unido a la fibra (%),  $C_A$  es la cantidad de colorante absorbido (agotamiento de colorante dado en mg de colorante por gr de lana) y  $C_E$  es la cantidad total de colorante extraído con etanol y amoníaco (mg colorante por gr lana).

## 2.7. Microscopía óptica

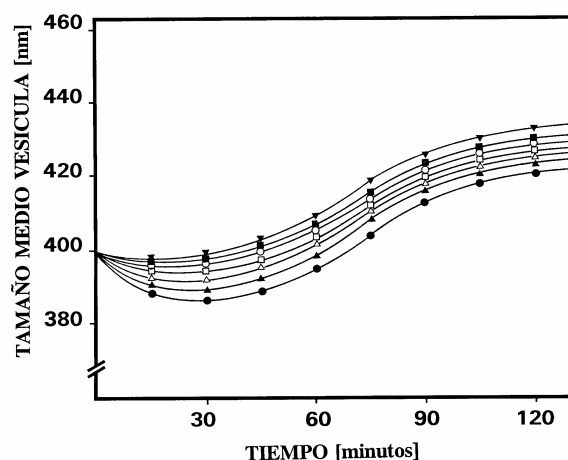
Se tomaron muestras representativas teñidas con liposomas a diferentes concentraciones lipídicas (concentración de PC comprendida entre 0.56 y 6.81 % sobre peso de fibra) o usando la tintura convencional en ausencia de liposomas. Las muestras se observaron directamente usando un microscopio óptico Reichert Polyvar (Leica, Wien, Austria). Se utilizó para la iluminación de las muestras una fuente de luz halógena de 100 W. El rango de aumentos usado para determinar la regularidad en la distribución del colorante sobre la superficie de la lana estuvo comprendida entre 200 y 1000 aumentos. A fin de determinar los cambios en la difusión de colorante en el interior de la fibra, debidos a la presencia de liposomas, fibras teñidas fueron embebidas en resina (resina Imedio, Perfecta Chemie B.V. Goes, Holland). Se realizaron secciones transversales de las mismas por medio de un microtomo (Cuenca lana microtome, Ulloa Optico Oftalmología S.A. Madrid, España). Las secciones obtenidas fueron examinadas por medio de un microscopio Reichert Polivar 2.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

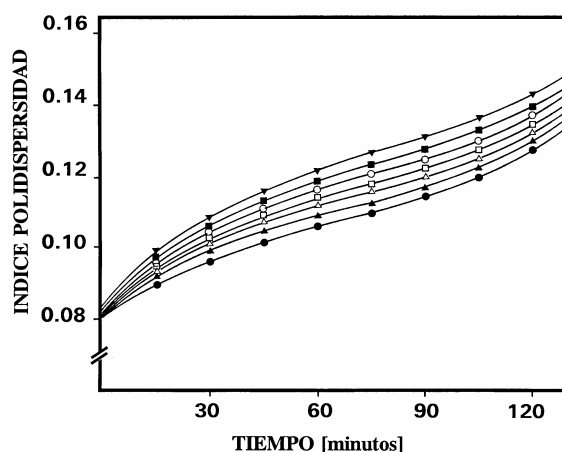
### 3.1. Estabilidad de las suspensiones de liposomas

La estabilidad de las suspensiones de liposomas durante el proceso de tintura se estudió midiendo las variaciones en la distribución de los tamaños de las vesículas así como la polidispersidad de estas suspensiones en ausencia de muestras de lana, usando un método de "quasi-elastic light scattering"<sup>19)</sup>. Los resultados obtenidos para una concentración de PC comprendida entre 0.56 A 6.81 % sobre peso de fibra (correspondiente a 0.25-3.0 mmol/l) y una concentración constante de colorante (1.0 % sobre peso de fibra) se indican en las Figuras 3-A y 3-B respectivamente. Se observó una inicial disminución en el tamaño de las vesículas (mínimo obtenido a los 30 minutos de tintura) seguido por un pequeño aumento en el tamaño de las mismas en las siguientes etapas de tintura. El índice de polidispersidad (PI) permaneció después de los tratamientos siempre inferior a 0.15, indicando que las suspensiones de liposomas presentaron una distribución de tamaño homogénea durante todo el proceso de tintura. La presencia de cantidades crecientes de PC en los liposomas aumentó ligeramente su estabilidad

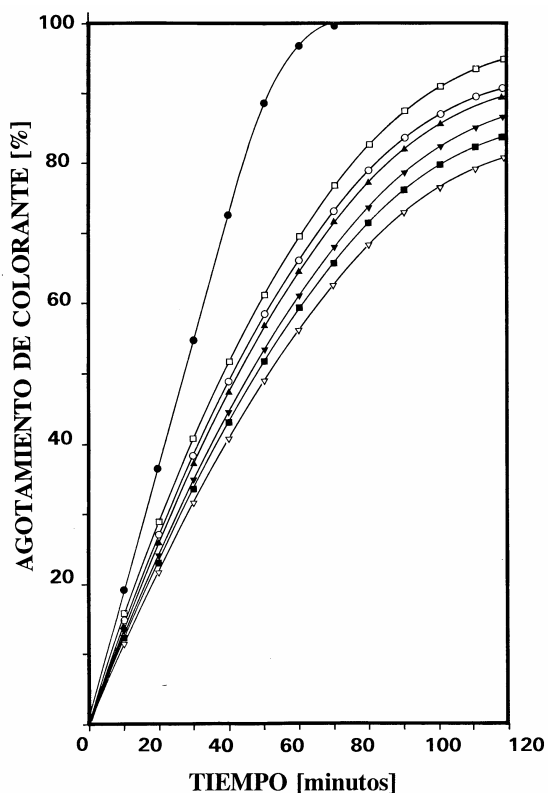
frente a la agregación, reduciendo tanto el tamaño medio de las vesículas como los índices de polidispersidad durante todo el proceso.



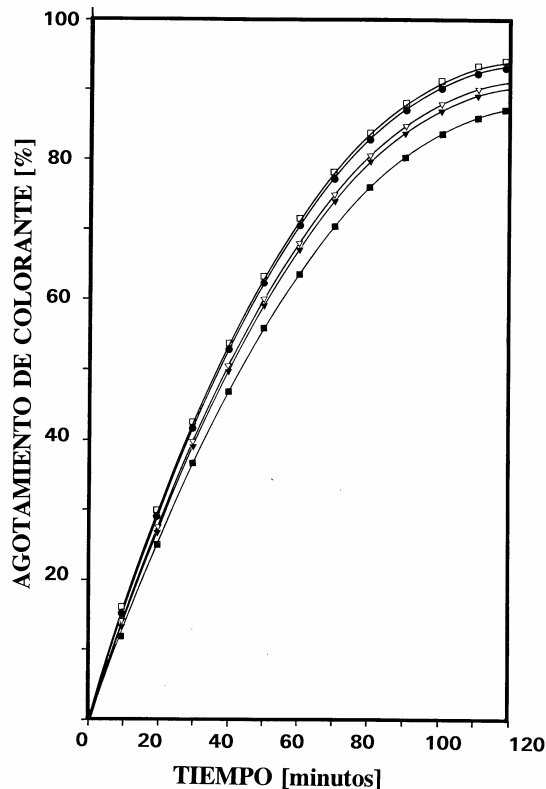
**FIGURA 3-A:** Distribución del tamaño medio de las vesículas de liposoma a diferentes concentraciones de PC, la concentración de colorante permaneciendo constante (1.0 % sobre peso de fibra). Concentración de PC expresada en % sobre peso de fibra, 0.56 ( $\nabla$ ), 1.70 ( $\blacksquare$ ), 2.83 ( $\circ$ ), 3.97 ( $\square$ ), 5.10 ( $\Delta$ ), 6.24 ( $\blacktriangle$ ), 6.81 ( $\bullet$ ).



**FIGURA 3-B:** Índices de polidispersidad de liposomas a diferentes concentraciones de PC, la concentración de colorante permaneciendo constante (1.0 % sobre peso de fibra). Concentración de PC expresada en % sobre peso de fibra, 0.56 ( $\nabla$ ), 1.70 ( $\blacksquare$ ), 2.83 ( $\circ$ ), 3.97 ( $\square$ ), 5.10 ( $\Delta$ ), 6.24 ( $\blacktriangle$ ), 6.81 ( $\bullet$ ).



**FIGURA 4A:** Cinéticas de agotamiento del colorante Acid Yellow 129 sobre lana no tratada a diferentes concentraciones de PC, la concentración de colorante permaneciendo constante (1.0 % sobre peso de fibra). Concentración de PC (% sobre peso de fibra), 0 (●), 0.56 (∇), 1.70 (▼), 2.83 (◊), 3.97 (□), 5.10 (▲), 6.81 (■).



**FIGURA 4B:** Cinéticas de agotamiento del colorante Acid Yellow 129 sobre lana tratada a diferentes concentraciones de colorante, la concentración de PC permaneciendo constante (2.27 % sobre peso de fibra). Concentración de colorante (% sobre peso de fibra), 0.10 (■), 0.30 (∇), 0.50 (□), 0.60 (●), 0.90 (▼).

### 3.2. Cinéticas de tintura

Se realizaron estudios cinéticos del agotamiento del colorante en tinturas de lana no pretratada usando sistemas colorante-liposomas a diferentes relaciones en peso PC/colorante. A este fin, se realizaron una serie de tratamientos variando la concentración de PC (desde 0.56 hasta 6.81 % sobre peso de fibra), que corresponde a 0.25-3.0 mmol/l, la concentración de colorante permaneciendo constante (1.0 % sobre peso de fibra). Los resultados obtenidos se representan en la Figura 4-A. El uso de suspensiones de liposomas en la tintura de la lana dio lugar a una inhibición en el agotamiento del colorante con respecto a aquel obtenido en la tintura en ausencia de liposomas (●). Además, el agotamiento del colorante aumentó a medida que la concentración de PC en las bicapas aumentó, alcanzándose un máximo para 3.97 % sobre peso de fibra (95 %), que corresponde a 1.75 mmol/l. Mayores

concentraciones de PC dieron lugar a una progresiva disminución en el agotamiento del colorante.

A fin de determinar la influencia de la concentración de colorante en el agotamiento del baño de tintura se realizaron una serie de tratamientos variando la concentración de colorante (desde 0.1 hasta 1.0 % sobre peso de fibra), la concentración de PC permaneciendo constante (2.27 % sobre peso de fibra), que corresponde a 1.0 mmol/l. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 4B. Puede observarse que el agotamiento de la tintura aumentó a medida que aumentó la concentración colorante en los liposomas, alcanzándose el máximo valor (aproximadamente el 94 %) para una concentración de colorante comprendida entre 0.5 y 0.6 % sobre peso de fibra. Mayores concentraciones de colorante también dieron lugar a un descenso en el agotamiento del colorante en el rango relativo de concentraciones de PC y

colorante investigadas. Es interesante hacer notar que el máximo agotamiento se alcanzó en ambos casos aproximadamente a una relación en peso PC/colorante de 4. Esto significa que fue necesario en todos los casos una concentración de PC cuatro veces superior (en peso) a la del colorante para obtener el máximo agotamiento del mismo sobre la fibra.

### 3.3. Influencia de la relación en peso PC/colorante en la unión de colorante con la lana

A fin de determinar si las bicapas lipídica como vehículos de colorantes débilmente polares de complejo metálico 1:2 producían alteraciones en las fuerzas de unión colorante-fibra se realizaron extracciones de las muestras teñidas a diferentes relaciones en peso PC/colorante. Dichas extracciones se realizaron con etanol<sup>9)</sup> y amoníaco<sup>18)</sup>. En la Tabla 1 se indican los resultados de colorante adsorbido (agotamiento de tintura expresado en mg colorante/g lana), colorante extraído con etanol y con amoníaco (mg colorante/g lana), colorante fijado (valor porcentual derivado de la ecuación 1) para la aplicación de liposomas a una concentración de PC comprendida entre 0.56 y 6.81 % sobre peso de fibra (que corresponde a 0.25-3.0 mmol/l) y a concentración constante de colorante (1.0 % sobre peso de fibra). Como se indicó anteriormente las concentraciones de PC se han expresado tanto en porcentajes sobre peso de fibra como en mmol/l a fin de facilitar la correlación de estos datos. En la Tabla 2 se indican asimismo los resultados correspondientes a la aplicación de liposomas a una concentración constante de PC (2.27 % sobre peso de fibra, que corresponde a 1.0 mmol/l), variando la concentración del colorante desde 0.1 hasta 1.0 % sobre peso de fibra.

En términos generales, las cantidades de colorante extraído de las muestras tenidas en ausencia de liposomas (primera línea de la Tabla 1, indicadas como concentración de PC 0%) fueron mayores que aquellas extraídas de muestras teñidas en presencia de estas estructuras. Además, las cantidades de colorante extraído usando soluciones de amoníaco fueron en todos los casos mayores que aquellas extraídas con etanol, que fueron muy pequeñas en todos los casos.

Las cantidades de colorante extraído estuvieron en todos los casos estrechamente

ligadas a la relación en peso PC/colorante en los liposomas. Así, a medida que aumentó la concentración de PC en las bicapas menores fueron las cantidades de colorante extraído en ambas extracciones (Tabla 1). Asimismo, a medida que aumentó la concentración de colorante en los liposomas mayores fueron las cantidades de colorante extraído en estas extracciones (Tabla 2). Es interesante resaltar que las cantidades de colorante extraído variando la concentración de PC (Tabla 1) fueron en todos los casos menores que aquellas publicadas para extracciones similares de lana teñida con "milling acid dyes" vía liposomas unilamelares y multilamelares<sup>9)</sup>. Estos resultados enfatizan el alto nivel de fijación en lana exhibido por los colorantes de complejo metálico 1:2 con respecto a los "milling acid dyes"<sup>1)</sup>.

El hecho de que las cantidades de colorante extraído con amoníaco decreció al aumentar la concentración de PC en los liposomas puede atribuirse a la creciente contribución de las interacciones no polares a la fijación del colorante a la fibra de lana. Este hecho pone de manifiesto el importante papel desempeñado por la PC en las interacciones hidrofóbicas entre el colorante y las regiones hidrofóbicas de la fibra, que como se indicó anteriormente son esenciales en la sustentividad de este tipo de colorantes.

Las Tablas 1 y 2 también muestran los porcentajes de colorante unido a la fibra (obtenidos a partir de la ecuación 1). La presencia de cantidades crecientes de PC aumentaron los porcentajes de colorante total fijado hasta alcanzar un máximo para la mayor concentración de PC (Tabla 1). Asimismo, la Tabla 2 muestra que se alcanzó un máximo en el porcentaje de colorante unido para una concentración de colorante comprendida entre 0.5 y 0.6 % sobre peso de fibra y cantidades adicionales de colorante aumentaron la cantidad de colorante extraído. Este rango de porcentajes corresponde aproximadamente a una relación en peso de PC y colorante del 4.

Comparando las Figuras 4-A y 4-B con los datos de la Tabla 2 se observa que tanto el máximo agotamiento de la tintura como el máximo porcentaje de colorante fijado se alcanzaron aproximadamente para una relación en peso de PC y de colorante del 4. Estos resultados confirman la importancia de esta relación tanto en el transporte como en la adsorción del colorante sobre la lana así como en su fijación en la fibra.



**TABLA 2**

Cantidades de colorante adsorbido (mg colorante/g lana), colorante extraído (mg colorante/g lana) y colorante fijado (%) en lana teñida usando liposomas a diferentes concentraciones de colorante, la concentración de PC permaneciendo constante (2.27 % sobre peso de fibra). También se incluyen los niveles de solidez de las muestras teñidas al lavado y a la luz de xenon.

Conc Colorante	Colorante adsorbido  (mg colorante/g lana)	Colorante extraído		Colorante unido  %	TM 193 IWS	ISO/R 105 (V)
		A	B			
0.1	0.87	0.01	0.24	71.26	2-3	4-5
0.2	1.78	0.02	0.45	73.59	3	5
0.3	2.73	0.04	0.55	78.38	3-4	5-6
0.4	3.72	0.06	0.70	79.56	3-4	5-6
0.5	4.70	0.07	0.75	82.55	4	6
0.6	5.64	0.07	0.97	81.56	3-4	5-6
0.7	6.54	0.08	1.25	79.66	3-4	5-6
0.8	7.32	0.08	1.45	79.09	3-4	5-6
0.9	8.10	0.09	1.62	78.88	3-4	5-6
1.0	8.90	0.09	1.80	78.76	3-4	5-6

A mg colorante/g lana fibra extraído con etanol (9)

B mg colorante/g lana fibra extraído con amoníaco (18)

A fin de determinar la solidez al lavado de las muestras teñidas en ausencia o en presencia de liposomas las muestras teñidas se sometieron al test del IWS TM 193 (correspondiente al test ISO 105:C06 (1978) y al test UNE 40-120-81). Las muestras que presentaron los mayores porcentajes de colorante fijado (Tablas 1 y 2) también exhibieron los mejores niveles de solidez (4 o superiores). Así, en términos generales a medida que aumentó la concentración de PC en las bicapas mejoró la solidez del color de las muestras teñidas. Además, las muestras teñidas a una relación en peso de PC y colorante de 4 (correspondiente al máximo agotamiento del colorante, su máxima difusión y su mayor fijación en la fibra) también presentaron el mejor nivel de solidez en todos los casos. Las muestras que mostraron la mejor solidez al lavado también presentaron un buen nivel de solidez a la luz de arco xenon (6 o mayor)(ISO/R 105 (V), Parte 2a, correspondiente a la norma UNE 40-187-73). Esto valores también se indican en las Tablas 1 y 2.

A fin de obtener información adicional sobre la distribución y difusión del colorante en el interior de la fibra se observaron muestras teñidas en ausencia y en presencia de liposomas a diferentes concentraciones de PC y a diferentes relaciones en peso PC/colorante utilizando microscopía óptica. Estas observaciones demostraron que el uso de liposomas aumentó la regular distribución del colorante sobre la superficie de las fibras y que la presencia de cantidades crecientes de PC en los liposomas aumentó dicha regularidad. Además, la

aplicación de liposomas a una relación en peso PC/colorante de 4 dio también lugar a los mejores resultados de regularidad.

El análisis de secciones transversales de fibras también mostró que la presencia de concentraciones crecientes de PC aumentaron ligeramente la difusión del colorante en el interior de las fibras así como su regularidad de distribución en la superficie de la misma. De forma paralela, el uso de liposomas a una relación en peso PC/colorante de 4 también dio lugar a la mejor difusión del colorante en la fibra. En consecuencia, estos resultados confirman la utilidad de esta relación específica en peso en la mejora de la difusión del colorante en el interior de la fibra.

#### 4. CONCLUSIONES

**4.1.** La mayor contribución científica de este trabajo consiste en la extensión de la aplicación de liposomas a la tintura de la lana a colorantes de tipo complejo metálico 1:2, extensamente aplicados en la industria textil, usando una concentración lipídica similar a la usada para los aditivos convencionales (sulfato amónico, sales de Glauber, albegal, etc).

**4.2.** Este método permite controlar el agotamiento del colorante sobre lana no tratada mejorando tanto la fuerza de unión del colorante con la fibra, en particular a una relación en peso PC/colorante de aproximadamente 4 como la distribución del colorante sobre la superficie de la fibra y su difusión en el interior de la misma. Desde

un punto de vista práctico diferentes industrias textiles europeas especializadas en la tecnología de lana han colaborado en un proyecto CRAFT a fin de aplicar esta innovación tecnológica a nivel industrial<sup>20)</sup>.

#### 4. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Proyecto N° PB94-0043), España y por el proyecto CRAFT BE-ST 2213 CEE.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

1. S.M. Burkinshaw, *Dyeing wool with Metal-Complex Dyes*, in "dyeing wool", edited by D.M. Lewis, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1992, chapter 7.
2. J.D. Leeder, *Lana Science Rev.*, **63** (1986)
3. J.D. Leeder, et al., *7th Int. Lana Text. Res. Conf.*, Tokyo, Vol 5, (1985) 99.
4. G., Nelson *Rev. Prog. Coloration*, **21**, (1991) 72.
5. G., Nelson, D.S. Wales y B.F. Sagar, BP 9 001 008.1 (1990)
6. E. Barni, et al. *J. Dispers. Sci. Technol.* **9** (1988) 75.
7. A. de la Maza, et al. *Textile Res. J.*, **61**, (1991) 357.
8. A. de la Maza y Parra, J.L. *Textile Res. J.*, **63** (1993) 44.
9. A. de la Maza et al., *J.S.D.C.* **108** (1992) 540.
10. A. de la Maza y J.L. Parra, *J.S.D.C.* **110** (1994) 64.
11. A. de la Maza et al., *J.S.D.C.* **111** (1995) 30.
12. A. de la Maza et. al., Use of liposomes in dyeing wool , in "Hybook of nonmedical applications of liposomes" edited by D.D. Lasic y Y. Barenholz, CRC Press, Boca Raton, Florida, Vol IV, 1996, chapter 12.
13. W.S. Singleton, et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **42** (1965) 53.
14. F. Szoka et al., *Biochim. Biophys. Acta* **601** (1980) 559.
15. D. Lichtenberg et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **737** (1983) 285.
16. R.G. Ackman *J. de Planar Chrom.*, **3** (1990) 450.
17. L. Coderch, *Textile Res. J.*, **62** (1992) 704.
18. E.R. Trotman, in "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers", Edited by Charles Griffin and Company Ltd., England, (1984), chapter 21.
19. C.S. Chong y K. Colbow, *Biochim. Biophys. Acta*, **426** (1976) 260.
20. S. Serra, et al., Technological innovations of textile dyeing using liposomes, CRAFT Project BE-ST 2213 CEE (1996).

Trabajo presentado en:1999.12.17.

Aceptado en: 1999.12.20.