

## ESTUDIO COMPARATIVO DE BLANQUEO DE LA LANA CON AGENTES REDUCTORES

J. Gacén\*, D. Cayuela\*\* y M<sup>a</sup> T. Rodríguez\*\*\*

### 0.1. Resumen

Dos lanas de blancura muy diferente han sido blanqueadas con bisulfito sódico, hidrosulfito sódico, dióxido de tiourea, hidrosulfito sódico estabilizado como ditionito (Blankit IN) e hidrosulfito sódico estabilizado como sulfoxilato-formaldehído (Blankit D). Los blanqueos se realizaron en presencia y ausencia del tensioactivo laurilsulfato sódico. De las lanas blanqueadas se determinó el grado de blanco, el contenido de cisteína, la solubilidad en álcali, la tenacidad y, en su caso, la retención de tensioactivo.

**Palabras clave:** Lana, blanqueo, reductores, hidrosulfito sódico estabilizado, hidrosulfito, dióxido de tiourea, bisulfito sódico, laurilsulfato sódico, blancura, contenido de cisteína.

### 0.2. Summary: COMPARATIVE STUDY OF WOOL BLEACHING WITH REDUCING AGENTS

Two types of wool of different shades of white were bleached with sodium bisulphite, sodium hydrosulphite, thiourea dioxide, sodium hydrosulphite stabilized as ditionite (Blankit IN) and sodium hydrosulphite stabilized as sulphoxilate formaldehyde (Blankit D). Bleaching was done with and without sodium lauryl sulphate surfactant. The bleached wool was tested for degree of whiteness, cysteine content, solubility in alkali, tenacity and, when applicable, surfactant retention.

**Key words:** Wool, bleaching, reducing agents, sodium hydrosulphite stabilized, hydrosulphite, thiourea dioxide, sodium bisulphite, sodium lauryl sulphate, whiteness, cysteine content.

### 0.3. Résumé: ETUDE COMPARATIVE DU BLANCHISSEMENT DE LA LAINE AVEC AGENTS REDUCTEURS

Deux laines de blancheur très différente ont été blanchies avec du bisulfite de sodium, hydrosulfite de sodium, dioxyde de thyourée, hydrosulfite de sodium stabilisé comme dithionite (Blankit IN) et hydrosulfite de sodium stabilisé comme sulfoxylate-formaldéhyde (Blankit D). Les blanchissements se sont effectués en présence et en absence du tensioactif laurylsulfate de sodium. A partir des laines blanchies ont été déterminés le degré de blancheur, le contenu de cystéine en alcali, la ténacité et, suivant le cas, la rétention de tensioactif.

**Mots clé:** Laine, blanchissement, reducteurs, hydrosulfite de sodium stabilisé, hydrosulfite, dioxyde de thyourée, bisulfite de sodium, laurylsulfate de sodium, blancheur, contenu de cystéine.

## 1. INTRODUCCIÓN

En trabajos anteriores se estudió sistemáticamente el blanqueo de la lana con diversos agentes reductores incorporando o no laurilsulfato sódico (SLS) al baño de blanqueo. Los agentes reductores empleados fueron bisulfito sódico<sup>1)</sup>, hidrosulfito sódico no estabilizado<sup>2)</sup>, dióxido de tiourea<sup>3)</sup>, hidrosulfito estabilizado como ditionito<sup>4)</sup> y también hidrosulfito sódico estabilizado como sulfoxilato-formaldehído<sup>5)</sup>. De los correspondientes estudios se dedujeron intervalos de condiciones operatorias que conducían a los mejores resultados, atendiendo a diversos aspectos tales como la blancura de la lana y el ataque al enlace disulfuro ocasionado por el agente reductor, así como la eventual mejora de la blancura y la protección del enlace disulfuro que se derivan de la presencia de SLS en el baño de blanqueo reductor, siendo la protección consecuencia de una inhibición de la sulfitolisis de la lana. Esta inhibición sería el resultado de una fijación salina del SLS sobre los sitios positivos de los grupos  $-NH_3^+$  cuando el pH es suficientemente ácido (sulfoxilato-formaldehído), o de una fijación no iónica cuando el pH del baño excluye este tipo de enlace o interacción. En cualquier caso se produce un aumento de la carga negativa neta de la proteína y una menor accesibilidad del anión reductor a los enlaces disulfuro de la cistina. El resultado final es que las lanas blanqueadas con agentes reductores en presencia de SLS pueden presentar contenidos de cisteína bastante inferiores

\* Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén, Catedrático de Universidad de Polímeros Textiles en la E.T.S.E.I.T., Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.), Jefe del Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER (U.P.C.).

\*\* Dra. en Ciencias Químicas, Diana Cayuela Marín. Colaboradora de Investigación de la Universidad Politécnica de Catalunya, en el Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER (U.P.C.).

\*\*\* M<sup>a</sup> Teresa Rodríguez Charles. Ingeniera Técnica, Becaria, Laboratorio de Polímeros Textiles, INTEXTER (U.P.C.).

a cuando se blanquea en ausencia de este tensioactivo.

En este trabajo se ha procedido a un estudio comparativo del blanqueo con los reductores señalados eligiendo, partiendo de los intervalos anteriormente propuestos, las condiciones operatorias consideradas como las más adecuadas para conseguir el mejor blanco posible con un ataque químico razonable. No obstante, debe hacerse constar que como sulfoxilato-formaldehído se ha utilizado el producto comercial Blankit D en lugar de Rongalita C, mucho más adecuado este para el estampado de la lana por corrosión.

De las lanas blanqueadas, tanto en presencia como en ausencia de SLS, se han determinado el contenido de cisteína, la blancura, la tenacidad en seco y también la solubilidad en álcali. En las lanas blanqueadas en presencia de SLS se ha determinado también el porcentaje de tensioactivo retenido por la fibra en la correspondiente operación de blanqueo. De este modo se han podido efectuar comparaciones directas sobre la blancura y el ataque químico de la fibra, así como sobre la influencia que ejerce la presencia de SLS en el baño cuando se procede al blanqueo de la lana con los productos mencionados. Por último, y a efectos de obtener una información más completa, los tratamientos con los diferentes agentes reductores se han aplicado a dos lanas de blancura inicial muy diferente.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materia

Se han utilizado dos peinados de lana merina australiana de las siguientes características:

-Lana A: finura 22  $\mu\text{m}$ , tenacidad 15,2 cN/tex, solubilidad alcalina 13,3%; solubilidad en úrea-bisulfito 43,4%, contenido de cisteína 0,39%, índice de Berger 16,1.

-Lana B: finura 23  $\mu\text{m}$ , tenacidad 18,0 cN/tex, solubilidad alcalina 11,2%, solubilidad en úrea-bisulfito 33,6%, contenido de cisteína 0,30 %, índice de Berger 3,0 .

### 2.2. Productos químicos

- Bisulfito sódico, reactivo análisis.
- Hidrosulfito sódico, reactivo análisis.
- Dióxido de tiourea, 100% materia activa (Lorinol R, Henkel).
- Blankit IN (hidrosulfito estabilizado, ditionito, BASF).
- Blankit D (hidrosulfito estabilizado, sulfoxilato-formaldehído, BASF).
- Laurilsulfato sódico comercial, con un 30% de materia activa (KAO Corporation).

### 2.3. Tratamientos

Las lanas A y B fueron blanqueadas en ausencia y presencia de SLS (5 g/l) en las condiciones señaladas en la Tabla 1.

**TABLA 1**  
 Condiciones de blanqueo

Reductor	Concentración (g/l)	Temperatura C	pH	Sistema tamponante
Dióxido de tiourea	1,5	70	6	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /NaOH
Blankit IN	4,0	60	7	Sin tamponante
Hidrosulfito sódico	5,0	60	5	Ac. acético/acetato sódico
Bisulfito sódico	4,5	60	5,5	Ac. acético/acetato sódico
Blankit D	5,0	60	3	Ac. acético/acetato sódico

El tiempo de blanqueo fue en todos los casos de 2 horas, la relación de baño 1/30 y todos los baños contenían Sandozina NIA (1 g/l) y, en su caso, SLS (5 g/l).

El correspondiente agente reductor y la lana fueron incorporados, después de 15 minutos de ambientación, a un baño que contenía la solución tamponante, la Sandozina NIA y el tensioactivo SLS a la temperatura señalada.

Finalizado el tiempo de blanqueo, la lana fue lavada dos veces con agua destilada, fue tratada durante 5 minutos con una disolución de 1 ml/l de peróxido de hidrógeno del 35%, y se lavó de nuevo con abundante agua destilada. Finalmente, se secó la lana a temperatura ambiente, se abrió y se uniformizó.

### 2.4. Determinación del efecto de blanqueo

La blancura de la lana fue medida haciendo uso de la ecuación propuesta por Berger<sup>6</sup>. El índice de amarillo se evaluó según la Norma ASTM correspondiente<sup>7</sup>. Aunque la discusión de los resultados se basará sólo en los valores del índice de Berger, por su mayor sensibilidad, los del índice de amarillo han sido también incluidos por ser este un parámetro frecuentemente utilizado en la caracterización de los parámetros ópticos de la lana.

El contenido de cisteína, determinado según el método de Ellman<sup>8</sup>, fue utilizado como

parámetro químico para cuantificar el ataque experimentado por la queratina. Los contenidos de cisteína señalados en las tablas correspondientes se refieren al peso de lana seca, después de deducir la cantidad de SLS retenida por la lana en los blanqueos en presencia de este tensioactivo. La cantidad de SLS retenida fue determinada por análisis gravimétrico después de pasar el laurilsulfato a sulfato bórico.

También se ha procedido a la determinación de la solubilidad alcalina<sup>9)</sup> de las lanas blanqueadas, a efectos de conocer la

sensibilidad de este ensayo a las modificaciones químicas que ocasiona el blanqueo reductor de la lana.

Finalmente, la tenacidad fue medida sobre fibra individual en un equipo Instron en las condiciones recomendadas<sup>10)</sup>.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

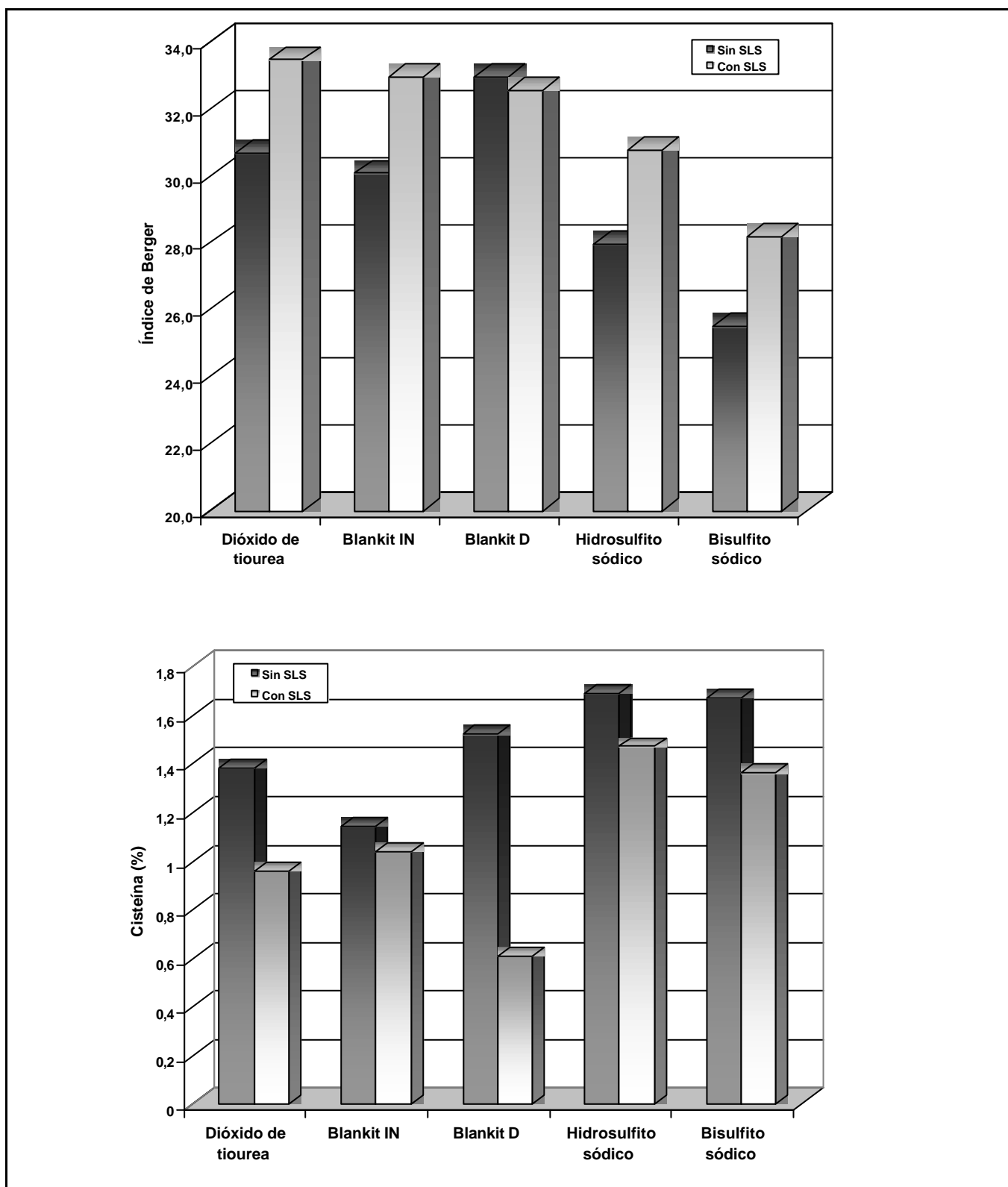
Los resultados obtenidos están contenidos en las Tablas 2 y 3 y representados gráficamente en las Fig. 1 y 2.

**TABLA 2**  
 Parámetros de la lana A blanqueada con los reductores referenciados

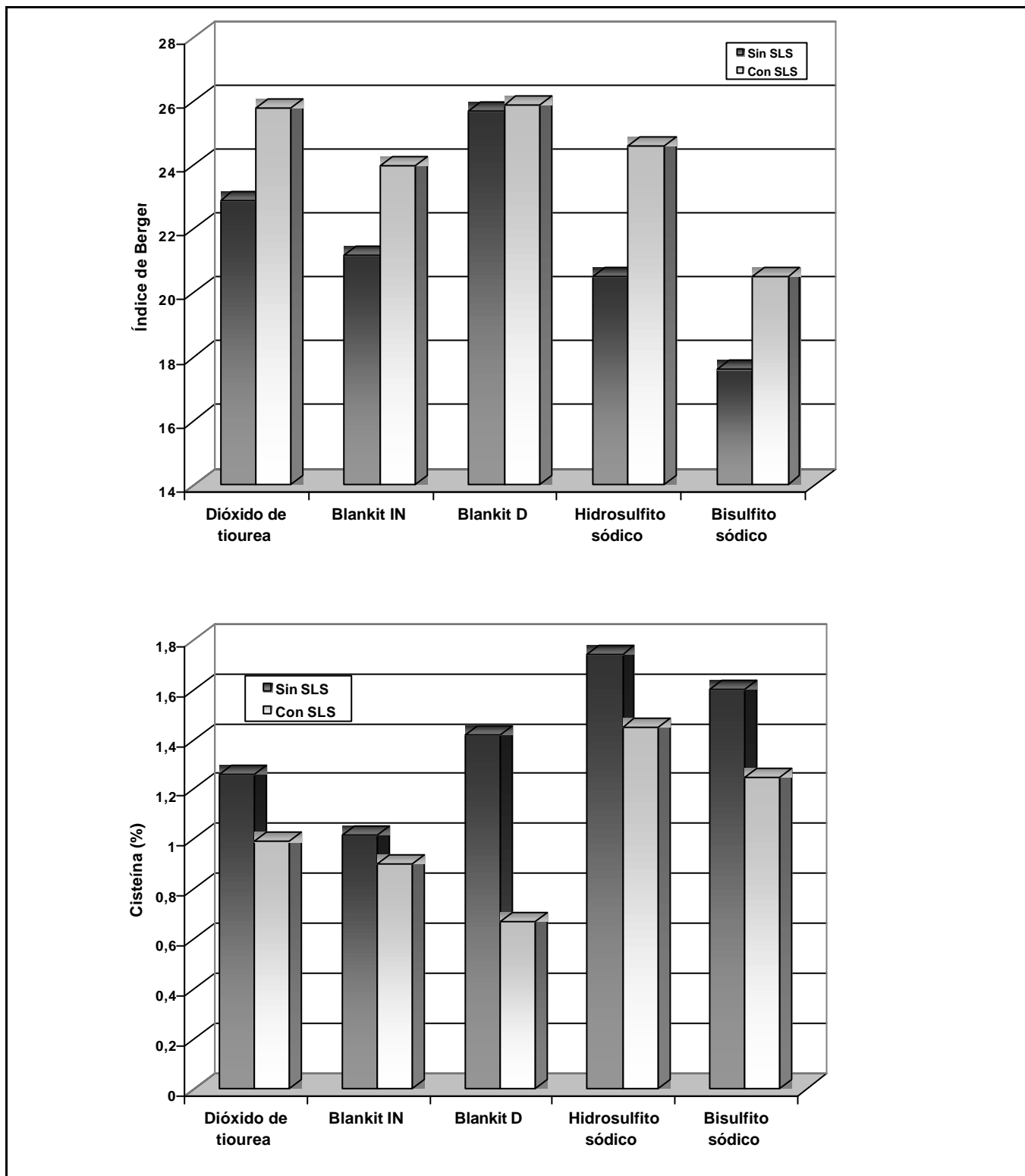
Reductor	SLS (g/l)	Indice de Berger	Indice de amarillo	Retención de SLS (%)	Cisteína (%)	Solubilidad alcalina (%)	Tenacidad (cN/tex)
Dióxido de tiourea	0	30,7	24,6	--	1,38	17,8	14,6
	5	33,5	23,1	8,2	0,96	25,5	14,2
Blankit IN	0	30,1	24,7	--	1,14	17,8	15,6
	5	33,0	23,8	5,4	1,04	22,8	15,6
Blankit D	0	33,0	23,8	--	1,52	25,2	15,7
	5	32,6	23,6	13,0	0,61	28,3	14,3
Hidrosulfito sódico	0	28,0	25,3	--	1,69	17,1	--
	5	30,8	24,1	10	1,47	23,7	12,2
Bisulfito sódico	0	25,5	27,0	--	1,67	18,4	15,4
	5	28,2	25,4	8,2	1,36	21,5	14,4
Lana A original		16,1	30,5	--	0,39	13,3	15,2

**TABLA 3**  
 Parámetros de la lana B blanqueada con los reductores referenciados

Reductor	SLS (g/l)	Indice de Berger	Indice de amarillo	Retención de SLS (%)	Cisteína (%)	Solubilidad alcalina (%)	Tenacidad (cN/tex)
Dióxido de tiourea	0	22,9	27,6	--	1,26	14,8	18,8
	5	25,8	26,1	7,3	0,99	19,0	18,8
Blankit IN	0	21,2	28,4	--	1,02	14,2	17,9
	5	24,0	27,5	4,5	0,90	16,6	17,0
Blankit D	0	25,7	26,9	--	1,42	18,8	17,8
	5	25,9	26,3	12,8	0,67	22,1	17,5
Hidrosulfito sódico	0	20,5	28,5	--	1,74	14,3	17,3
	5	24,6	27,2	9,8	1,45	19,0	17,9
Bisulfito sódico	0	17,6	30,4	--	1,60	15,4	17,8
	5	20,5	29,0	7,0	1,25	17,4	17,5
Lana B original		3,0	36,9	--	0,30	11,2	18,0



**FIGURA 1:** Índice de Berger y contenido de cisteína de la lana A para los distintos reductores en ausencia y presencia de SLS.



**FIGURA 2:** Índice de Berger y contenido de cisteína de la lana B para los distintos reductores en ausencia y presencia de SLS.

En ellas puede apreciarse que en ausencia de SLS el mejor blanco se obtiene cuando se ha blanqueado con Blankit D y que el hidrosulfito no estabilizado y el bisulfito sódico, por este orden, conducen a los blancos más bajos. El dióxido de

tiourea y el Blankit IN ocupan una posición intermedia, con resultados algo mejores en el caso del primero. Lo que se acaba de señalar es aplicable a las dos lanas utilizadas en este estudio.

En el caso de la lana A, el índice de Berger ha pasado de 16,1 a 33,0 cuando se blanquea con Blankit D y a 25,5 cuando se trata de bisulfito sódico. Así pues, la mejora del blanco oscila entre 16,9 y 9,4 unidades Berger.

Cuando se trata de la lana B, el índice de Berger ha pasado de 3,0 a 25,7 en el blanqueo con Blankit D y a 17,6 cuando se utiliza bisulfito sódico, lo cual significa mejoras entre 14,6 y 22,7 unidades Berger.

Cualquiera que sea el agente reductor empleado, la mejora de la blancura ha sido siempre mayor en la lana B, menos blanca. No obstante, la lana A continúa siendo después de blanqueada mucho más blanca que la lana B.

En cuanto a la influencia de la presencia de SLS en el baño de blanqueo sobre la blancura de la lana, sucede que en el caso del Blankit D el índice de Berger no experimenta una variación apreciable, lo cual ya fue observado en el estudio anterior realizado con Rongalita C<sup>5</sup>). En los demás casos se produce una mejora de la blancura que puede ser estimada en unas 3 unidades Berger. Estas apreciaciones son aplicables tanto a la lana A como a la lana B.

Teniendo en cuenta la muy escasa modificación del índice de Berger cuando se blanquea con Blankit D en presencia de SLS y la mejora de este parámetro que se produce en el blanqueo con dióxido de tiourea y con Blankit IN, resulta que estos dos agentes conducen cuando se blanquea en presencia de SLS a lanas tan blancas como cuando se blanquea con Blankit D. Por otra parte puede señalarse que el blanqueo en presencia de SLS con hidrosulfito sódico y con bisulfito sódico, productos más económicos que los otros utilizados en este estudio, permite mejorar la blancura de la lana igualándola o aproximándola a la que se obtiene con los demás productos en ausencia de SLS.

El contenido de cisteína de las lanas blanqueadas en ausencia de SLS presenta los mayores valores cuando se blanquea con hidrosulfito sódico no estabilizado y con bisulfito sódico (~1,7%) y el menor cuando se utiliza Blankit IN (~1,1%). El Blankit D con un contenido del orden del 1,5% y el dióxido de tiourea con valores aproximados del 1,3% ocupan una posición intermedia. Por otra parte, en las Tablas 2 y 3 puede apreciarse que el contenido de cisteína es casi siempre algo superior en el caso de la lana A, circunstancia que podría ser atribuida al contenido algo mayor de la correspondiente lana original.

En las lanas blanqueadas en presencia de SLS sucede que los menores contenidos de cisteína se presentan en las lanas blanqueadas con Blankit D, con valores del orden del 0,65%. Las lanas blanqueadas con dióxido de tiourea y con Blankit IN presentan contenidos en torno al 1,0%, y las mayores cantidades de cisteína corresponden a los blanqueos con hidrosulfito sódico no

estabilizado (~1,45%) y con bisulfito sódico (~1,30%).

De los resultados reflejados en las tablas correspondientes se deduce que el blanqueo en presencia de SLS conduce a un menor contenido de cisteína, cualquiera que sea el agente reductor empleado como agente de blanqueo. La disminución promedio experimentada puede ser considerada como muy importante cuando se blanquea con Blankit D (~55%), importante cuando se blanquea con dióxido de tiourea (~25%) o bisulfito sódico (~20%), algo inferior en el blanqueo con hidrosulfito sódico (~15%) y de sólo del orden del 10% cuando se blanquea con Blankit IN.

La disminución del contenido de cisteína de la lana en el blanqueo con Blankit D puede explicarse fácilmente, ya que el pH del baño es lo suficientemente ácido como para permitir que las moléculas de SLS se puedan fijar iónicamente sobre los sitios positivos de los grupos  $-\text{NH}_3^+$ . Esta fijación iónica conduce a un aumento de la carga negativa neta de la proteína y a una menor accesibilidad del anión reductor al enlace disulfuro de la lana<sup>11)</sup>, de lo que se deriva una importante disminución del contenido de cisteína en las lanas blanqueadas con Blankit D en presencia de SLS. La mayor fijación de este tensioactivo (13%) por parte de la lana cuando se blanquea con este producto confirma lo que se acaba de indicar.

Por otra parte, la protección del enlace disulfuro que se produce también, aunque en menor cuantía, cuando se blanquea a pH 5-7 que excluyen la fijación iónica del SLS fue explicada anteriormente<sup>1,2,3,4)</sup> en el sentido de que este tensioactivo podría ser fijado por la lana a través de interacciones no iónicas. Este es el caso del hidrosulfito sódico, del bisulfito sódico y del dióxido de tiourea cuyo blanqueo se realiza a pH 5-6 y del Blankit IN que actúa a pH 7. También puede observarse que la menor absorción de SLS y la menor protección del enlace disulfuro se presentan en el blanqueo con Blankit IN, que es el que se realiza a pH más elevado.

En cuanto a la solubilidad en álcali de las lanas blanqueadas se aprecia que el blanqueo con Blankit D en ausencia de SLS conduce a un aumento de 12 y 7,6 unidades porcentuales sobre los valores correspondientes a la solubilidad en álcali inicial de las lanas A y B, respectivamente. Cuando se trata de los demás agentes reductores se observa que el aumento de la solubilidad alcalina que ocasiona el blanqueo reductor es muy similar en todos los casos, siendo de 5,5 unidades porcentuales en el caso de la lana A y de 3,5 unidades cuando se trata de la lana B.

El aumento de la solubilidad en álcali de las lanas blanqueadas con los reductores utilizados en este estudio puede explicarse por la disminución de la reticulación que ocasiona la rotura del enlace disulfuro y también por el efecto solubilizante del grupo sulfónico del resto aminoácido de ácido

cisteinsulfónico que, además del resto de cisteína, se deriva de la rotura del enlace disulfuro.

El menor aumento de la solubilidad en álcali en las lanas B blanqueadas podría atribuirse a la menor solubilidad en álcali y en urea-bisulfito de la lana B original.

También puede destacarse que no existe ningún tipo de correlación entre el contenido de cisteína y la solubilidad en álcali. A título de ejemplo se puede señalar que tanto la lana A como la lana B blanqueadas con Blankit IN presentan la misma solubilidad en álcali que las blanqueadas con hidrosulfito sódico no estabilizado, a pesar de que los contenidos de cisteína son mucho mayores cuando se trata de este último reductor.

El blanqueo en presencia de SLS conduce a un aumento medio de la solubilidad en álcali de 5,1 unidades porcentuales en la lana A y de 3,3 unidades en la lana B. La solubilidad en álcali de las lanas blanqueadas en presencia de SLS es sólo aparentemente mayor, ya que los valores de las Tablas 2 y 3 se refieren a sustratos que contenían tensoactivo en la proporciones señaladas en las mismas tablas. A este respecto debe tenerse en cuenta que a lo largo del ensayo de solubilidad en álcali se produce no sólo una pérdida de material proteínico sino que se elimina también una parte importante del SLS retenido.

Ello ha sido confirmado en un caso concreto determinando el contenido de SLS de la lana B blanqueada con Blankit D en presencia de SLS después de proceder al ensayo de la solubilidad en álcali. De este modo se ha podido saber que el 22,1% de la solubilidad en álcali de la lana blanqueada en presencia de SLS es la suma de un 16% sobre peso original correspondiente a material proteínico y 6,1% correspondiente a SLS eliminado de la lana durante el ensayo de la solubilidad en álcali.

En cuanto a la tenacidad en seco, las Tablas 2 y 3 indican claramente que este parámetro es escasamente modificado en el blanqueo de la lana con agentes reductores. También sucede que cuando esta operación se realiza en presencia de SLS, al menos cuando se trata de la lana A, se produce cierta disminución de la tenacidad.

## 5. CONCLUSIONES

**5.1.** El blanqueo de la lana con Blankit D conduce a lanas más blancas que cuando se blanquea con otros reductores, aunque con contenidos de cisteína bastante elevados.

**5.2.** El blanqueo de la lana con dióxido de tiourea y con Blankit IN conduce a lanas algo menos blancas pero con menores contenidos de cisteína, sobre todo en el caso del Blankit IN.

**5.3.** El blanqueo con hidrosulfito no estabilizado y con bisulfito sódico proporciona las lanas menos blancas y con mayores contenidos de cisteína.

**5.4.** Considerando conjuntamente la mejora del blanco y el ataque experimentado por la fibra, parece ser que el mejor agente blanqueante es el Blankit IN y el peor el bisulfito sódico.

**5.5.** No se aprecia ninguna correlación entre el contenido de cisteína y la blancura de la lana blanqueada con los diferentes agentes reductores.

**5.6.** El blanqueo de la lana con los agentes reductores estudiados conduce a un aumento de la solubilidad alcalina que no tiene ninguna relación con el contenido de cisteína de las lanas blanqueadas.

**5.7.** La presencia de SLS en el baño de blanqueo no mejora la blancura de las lanas blanqueadas con Blankit D pero disminuye en una proporción muy importante el contenido de cisteína. En el caso de los demás agentes reductores se presentan mejoras del blanco de unas tres unidades Berger y disminuciones del contenido de cisteína que oscilan entre el 25% (dióxido de tiourea) y el 10% (Blankit IN).

**5.8.** El blanqueo de la lana en presencia de SLS permite mejorar la blancura cuando se utilizan productos más económicos pero con menor capacidad de blanqueante (hidrosulfito sódico no estabilizado, bisulfito sódico).

## 6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las Sras. Escamilla (M<sup>a</sup> del Carmen) y García (Montserrat) la ayuda prestada en la parte experimental de este estudio.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Gacén, Cegarra, Caro, Cayuela, J.S.D.C., 109 (1993), 301
2. Gacén, Cegarra, Caro, J.S.D.C., 105 (1989), 438
3. Gacén, Cegarra, Caro, J.S.D.C., 107 (1991), 138
4. Gacén, Cegarra, Cayuela, J.S.D.C., en prensa
5. Gacén, Cegarra, Caro, Bull. Sci. ITF, 15 (58) (1986), 33
6. Berger, Die Farbe 8 (1959), 157
7. ASTM Standart Method D-125
8. Ellman, Bioophys (1959), 82
9. IWTO-27-70-E
10. ASTM D3822-82.

Trabajo presentado en: 2000.02.14  
Aceptado en: 2000.05.25.