

MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA LANA BLANQUEADA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN SU TINTURA EN MEDIO FUERTEMENTE ÁCIDO

J. Gacén *, D. Cayuela ** y M.C. Vila***

0.1. Resumen

Dos lanas de diferente blancura inicial y dañado químico alcalino (diferente solubilidad en urea-bisulfito) han sido blanqueadas con peróxido de hidrógeno en condiciones medias/enérgicas, y después tratadas en un medio ácido en condiciones similares a las de la tintura en medio fuertemente ácido. De las lanas blanqueadas y blanqueadas/tratadas con ácido se han determinado parámetros químicos y ópticos. Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que la tintura en medio fuertemente ácido ocasiona un mayor aumento de la solubilidad en álcali en las lanas blanqueadas que en las no blanqueadas. También se ha apreciado que el tratamiento ácido aplicado produce una disminución de la blancura de la lana, así como un aumento del índice de amarillo.

Palabras clave: lana blanqueada, peróxido de hidrógeno, tintura, solubilidad en álcali.

0.2. Summary: CHEMICAL MODIFICATION OF WOOL BLEACHED WITH HYDROGEN PEROXIDE IN DYEING IN A STRONGLY ACIDIC MEDIUM

Two wools with different initial whitenesses and alkaline chemical damage (different solubility in urea-bisulphite) were bleached with hydrogen peroxide under medium/energetic conditions and then treated in an acidic medium under conditions similar to those of dyeing in a strongly acidic

medium. The chemical and optical parameters of the bleached and bleached/treated wools were determined. The results obtained show that dyeing in a strongly acidic medium gives rise to a greater increase in solubility in alkali in bleached wools than in unbleached wools. It was also noted that the acid treatment applied caused a decrease in the whiteness of the wool and an increase in the yellowness index.

Key words: wool bleaching, hydrogen peroxide, dyeing, alkali solubility.

0.3. Résumé: MODIFICATION CHIMIQUE DE LA LAINE BLANCHIE AVEC DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE DANS SA TEINTURE EN MILIEU FORTEMENT ACIDE

Deux laines de différente blancheur initiale et détérioration chimique alcaline (solubilité différente dans de l'urée-bisulfite) ont été blanchies avec du peroxyde d'hydrogène dans des conditions moyennes/énergiques, puis traitées en milieu acide dans des conditions similaires à celles de la teinture en milieu fortement acide. Les paramètres chimiques et optiques des laines blanchies et blanchies/traitées à l'acide ont été déterminés. Les résultats obtenus ont mis en évidence que la teinture en milieu fortement acide occasionne une plus forte augmentation de la solubilité en alcali pour les laines blanchies que pour les non blanchies. Il a également été observé que le traitement acide appliqué diminue la blancheur de la laine et augmente l'indice de jaune.

Mots clé: laine blanchie, peroxyde d'hydrogène, teinture, solubilité en alcali.

* Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén. Catedrático de Universidad jubilado.

** Dra. en Ciencias Químicas, Diana Cayuela Marín. Investigadora de la Universidad Politécnica de Cataluña. Jefa del Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER (U.P.C.).

*** M. Carme Vila. Ing. Industrial

1. PARTE EXPERIMENTAL

1.1. Materia

Se ha partido de dos peinados de lana, A y B, merina (Australia) de las características indicadas en la Tabla 1.

TABLA 1
 Parámetros de los peinados A Y B

Parámetro	Peinado A	Peinado B
Finura (µm)	21,4	21,8
Grado de blanco	3,8	17,2
Índice de amarillo	36,9	30,0
Solubilidad en álcali (%)	12,0	15,7
Solubilidad en urea-bisulfito (%)	34,0	50,4
Contenido de ácido cisteico (%)	0,2	0,2

1.2. Tratamientos

Los peinados fueron inicialmente lavados en un baño que contenía 1 g/l de Sandozina NIA (Clariant) durante 30 min a la temperatura de 35°C. La relación de baño fue de 1/40. Se lavó varias veces con agua destilada y se secó a temperatura ambiente.

1.3. Blanqueo

Los blanqueos se realizaron en las siguientes condiciones:

Baño: Peróxido de hidrógeno: 2, 2,5, 3, 3,5 y 4 vol O/l.

Estabilizador C: 4,5 g/l.

(pirofosfato sódico/oxalato aniónico, 60/40).

Sandozina NIA: 1 g/l.

pH: 9 ajustado con HCl o NaOH.

Relación de baño: 1/20.

Tiempo de blanqueo: 1,5 horas.

Temperatura de blanqueo: 65°C.

El baño de blanqueo se ambientó durante 10 minutos en un baño termostático a la temperatura de trabajo (65°C). Transcurrido este tiempo se introdujo la lana en el baño y se inició el tiempo de blanqueo. Transcurrido éste (1,5h), se lavó la lana cuatro veces con abundante agua destilada. Se secó la fibra a temperatura ambiente y, finalmente, se abrió y se uniformizó el sustrato blanqueado.

1.4. Tratamiento ácido

El baño de tratamiento contenía 15 g/l de sulfato sódico y se ajustó a pH 2 con ácido sulfúrico. La duración del tratamiento fue de 1 hora, la temperatura de 100°C y la relación de baño de 1/50.

El tratamiento se inició a temperatura ambiente y se prolongó durante 1 hora tras alcanzar 100°C el baño que contenía la lana. El erlenmeyer que contenía el baño y la muestra estaba inmerso en un baño termostático y tenía acoplado un refrigerante de reflujo. Finalizado el tiempo se lavó la lana tres veces con abundante agua destilada, dos veces con una disolución que contenía amoníaco (20%) y, finalmente, se lavó tres veces con agua destilada.

1.5. Caracterización

La blancura de los sustratos de lana fue determinada haciendo uso de la ecuación propuesta por Berger¹⁾. El índice de amarillo se midió según el método Standard ASTM²⁾. La solubilidad en álcali³⁾ se determinó para evaluar el ataque químico de los diferentes sustratos. Por su parte el contenido de ácido cisteico⁴⁾ fue medido para conocer el ataque oxidante experimentado por la lana en los tratamientos de blanqueo.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos están contenidos en las Tablas 2 y 3, y representados gráficamente en las Fig. 1-8.

TABLA 2
 Parámetros de la lana A

[H ₂ O ₂]	Trat. ácido	Índice Berger	Índice amarillo	SA (%)	Ácido Cisteico (%)
0	No	3,8	36,9	12,0	0,20
	Sí	1,2	37,9	21,1	-
2	No	24,1	27,6	29,8	2,20
	Sí	9,4	33,7	51,2	-
2,5	No	24,7	27,3	36,2	2,56
	Sí	10,4	33,2	53,0	-
3	No	24,7	26,3	40,1	2,71
	Sí	9,7	34,3	58,9	-
3,5	No	27,0	26,8	45,6	2,98
	Sí	12,6	32,3	62,6	-
4	No	29,0	25,3	51,0	3,25
	Sí	11,7	33,0	69,9	-

TABLA 3
 Parámetros de la lana B

[H ₂ O ₂]	Trat. ácido	Índice Berger	Índice amarillo	SA (%)	Ácido Cisteico (%)
0	No	17,2	30	15,7	0,20
	Si	11,1	33	23,8	-
2	No	35,7	23	34,5	1,93
	Si	18,7	30	54,7	-
2,5	No	36,9	22,4	38,8	2,12
	Si	18,6	30,2	60,3	-
3	No	37,3	22,2	44,3	2,37
	Si	18,4	30,6	65,6	-
3,5	No	39,5	21,5	51,5	2,69
	Si	19,9	29	68,0	-
4	No	40,0	20,8	56,1	2,89
	Si	18,1	29,8	72,8	-

lana B blanqueada en las condiciones más benignas (2 vol O/l) posee una blancura muy superior a la de la lana A blanqueada en las condiciones más enérgicas (4 vol O/l). Ello puede interpretarse en el sentido de que la blancura posible en un tratamiento de blanqueo está limitada por la blancura inicial de la lana no blanqueada.

Las diferencias de blancura entre las lanas A y B blanqueadas es prácticamente la misma (11-12 unidades Berger), cualquiera que sea la concentración de peróxido de hidrógeno en el baño de blanqueo. Esta diferencia es menor que la que presentan las lanas A y B no blanqueadas.

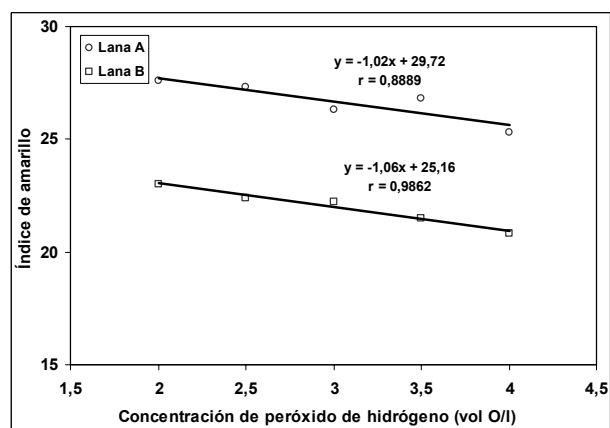


FIGURA 2: Evolución del índice de amarillo de las lanas blanqueadas en función de la concentración de peróxido de hidrógeno en el baño de blanqueo.

En cuanto al índice de amarillo (Fig. 2) sucede algo similar a lo indicado al tratar el grado de blanco, con la particularidad de que su variación es menor. Las diferencias entre los índices de amarillo de las lanas blanqueadas en baños de 2 y 4 vol O/l es de poco más de dos unidades en ambas lanas. Las diferencias se mantienen también casi constantes (~5 unidades) en todo el intervalo de las condiciones de blanqueo. Las lanas iniciales presentan una diferencia de 7 unidades en su índice de amarillo. Puede ser interesante señalar que el ojo humano es capaz de apreciar sin dificultad diferencias de blancura de 1-2 unidades Berger. Por otra parte, las diferencias de índice de amarillo entre sustratos de una lana blanqueada en diferentes condiciones suele ser del orden de la mitad de las que se presentan en el índice de blanco.

La Fig. 3 muestra la evolución de la solubilidad alcalina de las lanas A y B en función de la concentración de peróxido. En ambos casos se aprecia una correlación lineal, con pendiente similar aunque algo mayor en el caso de la lana B. El aumento de solubilidad alcalina que se produce al pasar la concentración de peróxido de hidrógeno de 2 a 4 vol O/l es de unas 20 unidades porcentuales en ambas lanas. Esta diferencia es

3. TRATAMIENTOS DE BLANQUEO

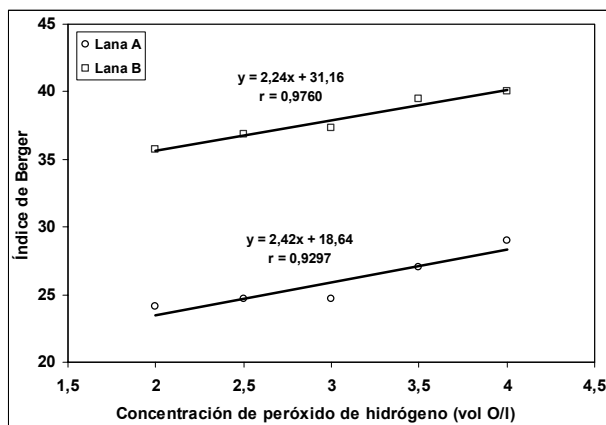


FIGURA 1: Evolución del índice de Berger de las lanas blanqueadas en función de la concentración de peróxido de hidrógeno en el baño de blanqueo

En la Fig. 1 se aprecia un aumento lineal de la blancura a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno en el baño de blanqueo. No obstante, el aumento es de poca importancia puesto que en todo el intervalo de concentraciones es de solo 5 unidades para la lana A y de 4 para la lana B.

El blanqueo en un baño de 2 vol O/l de la lana original A aumenta su blancura en 20 unidades Berger y en 18 unidades la de la lana B, inicialmente más blanca. Sucede también que la

muy importante, de modo que, al compararla con la mejora de la blancura que les corresponde, puede afirmarse que no es recomendable mejorar sólo algo la blancura a expensas de un ataque químico muy desproporcionado.

En la misma Fig. 3 puede observarse también que, para una determinada concentración de peróxido de hidrógeno, a la lana B le corresponde una solubilidad alcalina superior en unas cuatro unidades a la de la lana A. Ello se debe atribuir a que esta lana A había experimentado en su procesado anterior una daño alcalino mayor que el de la lana B, según se deduce de la menor solubilidad en urea-bisulfito de la lana A no blanqueada.

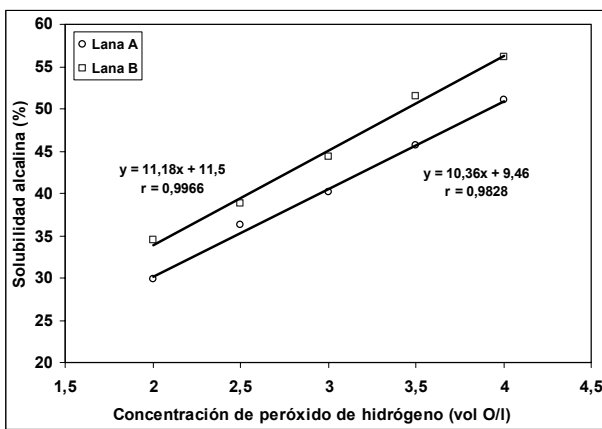


FIGURA 3: Evolución de la solubilidad alcalina de las lanas blanqueadas en función de la concentración de peróxido de hidrógeno en el baño de blanqueo

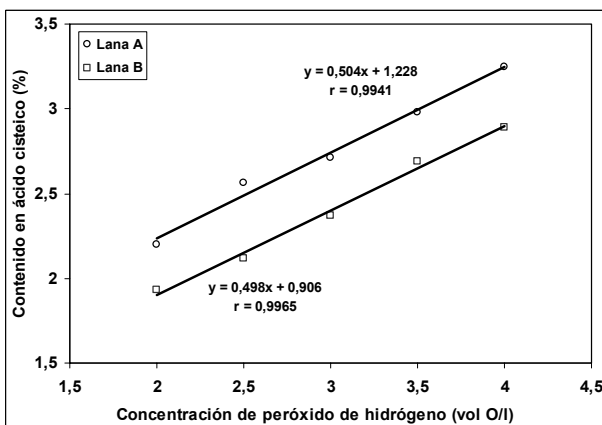


FIGURA 4: Evolución del índice del contenido de ácido cisteico en función de la concentración de peróxido de hidrógeno en el baño de blanqueo

La Fig. 4 muestra una evolución lineal del contenido de ácido cisteico en función de la concentración de peróxido en el baño de blanqueo, con excelentes coeficientes de correlación cualquiera que sea el sustrato considerado y con pendientes prácticamente iguales. Para una misma concentración de peróxido, el contenido de ácido cisteico de la lana A (menos blanca) es superior al de la lana B, siendo la diferencia del orden de 0,3 unidades porcentuales. A este respecto cabe destacar que en todo el intervalo de concentraciones de agente blanqueante, la lana B (más blanca) presenta solubilidades alcalinas mayores y contenidos de ácido cisteico menores que la lana A (menos blanca) blanqueada en las mismas condiciones.

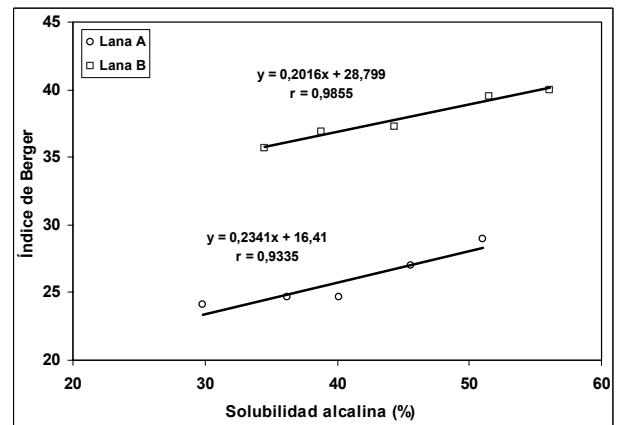


FIGURA 5: Evolución del índice de Berger en función de la solubilidad alcalina de las lanas blanqueadas

Por último, en la Fig. 5 se ha representado la evolución del índice de Berger en función de la solubilidad alcalina de las lanas blanqueadas. En ella se puede apreciar una excelente correlación lineal, así como una evolución paralela de los valores correspondientes a los dos sustratos A y B. En esta figura se pone más claramente de manifiesto lo ya indicado anteriormente en el sentido de que una pequeña mejora de la blancura de la lana sólo es posible a expensas de un ataque químico muy grande (elevada solubilidad alcalina en la lana blanqueada).

4. TRATAMIENTOS EN MEDIO FUERTEMENTE ÁCIDO

Un tratamiento ácido similar al de la tincura en medio fuertemente ácido (pH 2) aumenta considerablemente la solubilidad alcalina de las lanas blanqueadas (Tablas 2 y 3) (Fig. 6). El aumento de solubilidad en la lana A es de 8 unidades sobre el de la lana original y de una media de 19 unidades en las lanas blanqueadas (17-22). Aumentos similares se presentan cuando

se trata de la lana B, de lo que se deriva que el tratamiento ácido produce prácticamente el mismo efecto, independientemente del estado inicial de la lana y de la solubilidad en álcali de las lanas A y B blanqueadas.

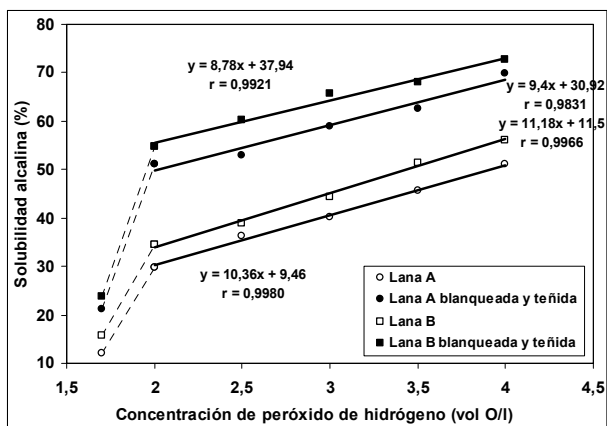


FIGURA 6: Evolución de la solubilidad en álcali de las lanas blanqueadas y blanqueadas/teñidas en función de la concentración de peróxido en el baño de blanqueo

El mayor aumento de la solubilidad en álcali que el tratamiento en ácido ocasiona en las lanas blanqueadas con respecto al que experimentan las lanas A y B no blanqueadas se debe a la mayor sensibilidad a la hidrólisis de los enlaces peptídicos inmediatamente próximos al grupo sulfónico (-SO₃H) del ácido cisteico^{5,6} presente en mucha mayor proporción en las lanas blanqueadas con peróxido de hidrógeno. Por otra parte, no parece que los diferentes contenidos de ácido cisteico de las lanas blanqueadas en baños de diferente concentración de peróxido signifiquen diferente sensibilidad a los tratamientos ácidos aplicados.

El aumento de la solubilidad en álcali que produce el tratamiento ácido en las lanas blanqueadas modifica la relación contenido de ácido cisteico/solubilidad alcalina de las lanas sólo blanqueadas, puesto que para un mismo contenido de ácido cisteico a las lanas adicionalmente tratadas con ácido les corresponde una solubilidad en álcali mayor que la de una misma lana sólo blanqueada.

En las Tablas 2 y 3 y en las Fig. 7 y 8 se puede observar que el tratamiento ácido aplicado simulando la tintura en medio fuertemente ácido ocasiona una disminución de la blancura de la lana, según se deduce del menor índice de Berger y del mayor índice de amarillo. La variación es mucho mayor en las lanas blanqueadas que en las no blanqueadas. La variación en las lanas A y B originales es de 2,6 y 6,1 unidades Berger, o de 1 y 3 unidades de índice de amarillo, respectivamente. Cuando se trata de las lanas A blanqueadas la disminución del índice de Berger es del orden de unas 15 unidades, excepto en el caso de la lana

blanqueada en las condiciones más enérgicas, en cuyo caso la disminución es de 18 unidades. En lo que a la lana B se refiere, la disminución del índice de Berger oscila entre 17 y 22 unidades, sucediendo que cuanto mayor es la intensidad del tratamiento de blanqueo mayor es la disminución de la blancura de la lana en el tratamiento ácido.

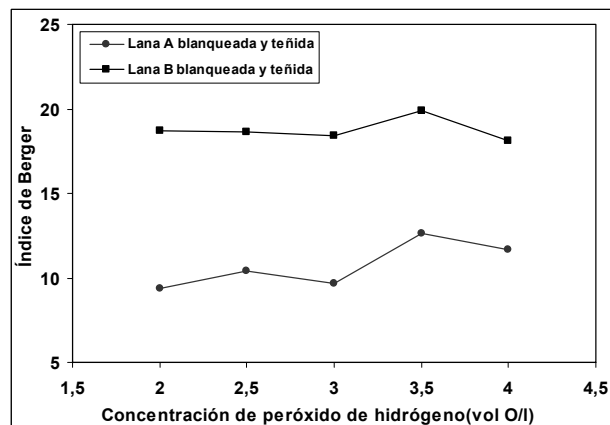


FIGURA 7: Índice de Berger de las lanas blanqueadas/teñidas en función de la concentración de peróxido en el baño de blanqueo

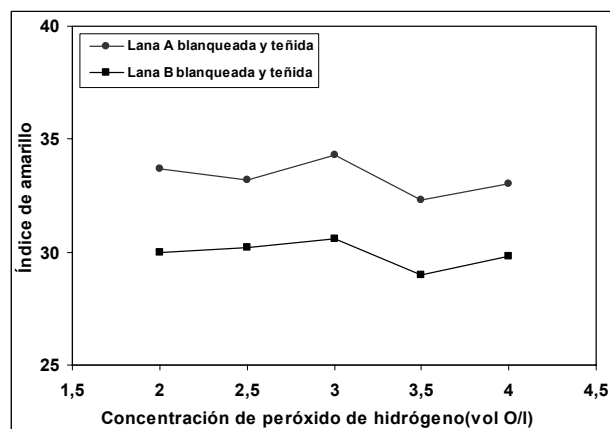


FIGURA 8: Índice de amarillo de las lanas blanqueadas/teñidas en función de la concentración de peróxido en el baño de blanqueo

5. CONCLUSIONES

En las condiciones experimentales propias de este estudio puede concluirse que:

5.1. La lana inicialmente más blanca blanqueada en las condiciones menos intensas presenta una blancura superior a la de la lana menos blanca blanqueada en las condiciones más enérgicas.

5.2. La blancura posible en un tratamiento de blanqueo está limitada por la blancura inicial de la lana no blanqueada.

5.3. Se han apreciado excelentes correlaciones lineales entre la solubilidad en álcali y el contenido de ácido cisteico de las lanas blanqueadas, por una parte, y la concentración de peróxido en el baño de blanqueo, por otra, cualquiera que sea la lana utilizada.

5.4. Para una determinada concentración de peróxido de hidrógeno en el baño de blanqueo, la lana menos blanca presenta una menor solubilidad en álcali y un mayor contenido de ácido cisteico que la lana inicialmente más blanca.

5.5. Existe una excelente correlación lineal entre la blancura de la lana blanqueada y su solubilidad en álcali.

5.6. Se ha puesto de manifiesto que una mejora sensible de la blancura sólo es posible a expensas de un muy importante aumento del daño químico de la lana.

5.7. El tratamiento ácido aplicado, simulando la tintura en medio fuertemente ácido, aumenta considerablemente la solubilidad en álcali de la lana original y mucho más la de las lanas blanqueadas.

5.8. El aumento de la solubilidad en álcali producido por el tratamiento ácido aplicado a las lanas blanqueadas no parece depender del ataque

oxidante (contenido de ácido cisteico) producido en el blanqueo previo.

5.9. El tratamiento ácido aplicado ocasiona una disminución de la blancura y un aumento del índice de amarillo de la lana.

5.10. La disminución de la blancura de las lanas blanqueadas son mayores, en el caso de la lana más blanca, cuanto más enérgicas son las condiciones de blanqueo.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la Sra Escamilla (M. Carmen) por su ayuda en el trabajo experimental.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Berger, A., *Die Farbe*, **8**, 157.
2. ASTM Standard Method D-125.
3. Method of Test for the Solubility of Wool in Álcali, IWTO-4-60 E.
4. Method of Determining the Cysteic Acid Content of Wool Hydrolizates by Paper Electrophoresis/Colorimetry, IWTO, 27-70-E.
5. Gacén, J., "Lana. Parámetros químicos", Universitat Politècnica de Catalunya, (1984).
6. Fettes, E. M, editor, "Chemical Reactions of Polymers", Interscience (1964).