

Solubilidad en urea bisulfito^(*)

por el Dr. **Pedro Miró Plans**

GENERALIDADES

Este ensayo para determinar alteraciones químicas en la lana, fue propuesto en 1955 por Lees y Elsworth (1) y se ha difundido ampliamente.

El test de solubilidad alcalina es sensible a alteraciones producidas por muchos de los tratamientos que la lana puede sufrir. El aumento de solubilidad se debe lo mismo a alteraciones producidas por hidrólisis de la cadena polipeptídica, que a rotura de uniones disulfuro, que a ambas simultáneamente. En otras palabras, el test de la solubilidad alcalina, responde, aumentando, a alteraciones que la lana pueda haber sufrido durante el clorado, blanqueo con peróxidos, carbonizado, o, tratamientos ácidos; pero es poco sensible a menos que la alteración haya sido muy importante, a alteraciones por tratamientos alcalinos, tratamientos que la lana sufre con frecuencia (carbonato sódico, amoníaco, jabón, etc.), en forma de floca, peinado, hilado o tejido. En muchos procesos de fijación, o tintura con ciertos tipos de colorantes, pueden también producirse alteraciones de tipo alcalino si la lana retiene álcali de procesos previos.

Si intentamos medir la alteración producida en una lana por medio del ensayo de solubilidad en álcali, observaremos una disminución de tal solubilidad, ya que parte de la fracción de proteína soluble en álcali ha sido eliminada durante el tratamiento, o se han formado en la lana nuevas uniones resistentes a la acción alcalina. Esta disminución es pequeña y poco indicativa de la alteración alcalina que la fibra ha sufrido.

La solubilidad en ácido completaba esta laguna respondiendo a las alteraciones alcalinas. Con todo, su sensibilidad es inferior a la del test de solubilidad en urea bisulfito.

Lees y Elsworth (1) partieron del supuesto de que la variación de solubilidad de la lana causada por un tratamiento alcalino se pondría mayormente de manifiesto empleando un reactivo con un efecto dispersante superior al del hidróxido sódico 0,1N. Tal reactivo debería conservar en lo posible, las características químicas originales de la lana, por cuyo motivo el empleo de una solución alcalina más fuerte que el hidróxido sódico 0,1N no parecería adecuada.

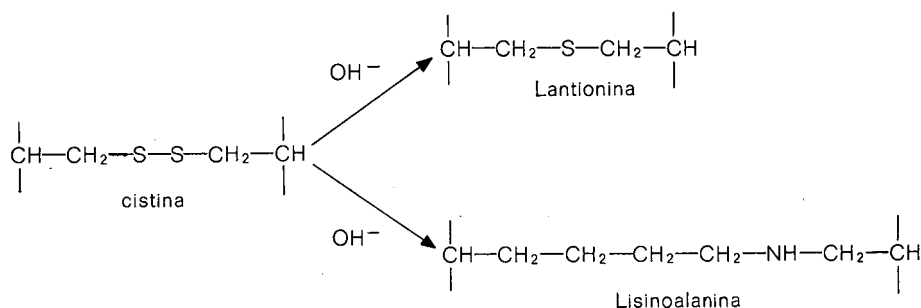
Jones y Mechan (2) habían encontrado que las proteínas de tipo queratínico pueden ser parcialmente dispersadas en soluciones que contienen urea y un agente reductor, capaz de romper los enlaces disulfuro transversales. Lees y Elsworth comprobaron que la cantidad de fibra disuelta en una disolución de urea-bisulfito disminuye cuando previamente ha sufrido un tratamiento alcalino y en una proporción que depende de la intensidad del tratamiento. Ello les llevó a elaborar el ensayo de solubilidad de la lana en urea-bisulfito, que hoy día se halla ampliamente difundido.

* Conferencia pronunciada en el Instituto de Investigación Textil de Tarrasa dentro del Cursillo de Compra-Venta Técnica de lana', celebrada el 9 de noviembre de 1972.

RELACION ENTRE LA SOLUBILIDAD DE LA LANA EN UREA-BISULFITO Y SU ESTRUCTURA QUIMICA

Este test está relacionado con el estado de reticulación de las cadenas polipeptídicas. Al aumentar esta reticulación, por formación de uniones estables, disminuye la solubilidad en urea-bisulfito. Así, los tratamientos alcalinos, que aún en condiciones muy suaves producen variaciones en la reticulación, modifican fácilmente el valor de la solubilidad de la lana en urea-bisulfito.

Los tratamientos alcalinos algo fuertes alteran la cistina, dando lugar a la formación de lantionina y lisinoalanina, y la formación de estas uniones estables al tratamiento, da lugar a la disminución de la solubilidad en urea-bisulfito.



En el caso de tratamientos alcalinos débiles el test también responde, pero en ellos ha podido comprobarse que el contenido de cistina prácticamente no ha variado. Este hecho lo han interpretado Zahn y Kessler (3) por paso de cistina intracadena a intercadena, por una reacción de intercambio tiol-disulfuro. La mayor reticulación que se origina aunque sea debida a uniones disulfuro, no estables al reactivo, por estar edificadas en zonas difícilmente alcanzables por el mismo, explicaría la menor solubilidad en urea-bisulfito. Esta interpretación ha sido criticada por Swan (4) y Speakmann (5), quienes explican la menor solubilidad en urea-bisulfito de lanas tratadas en álcali muy débil, por formación de estructuras, ligadas por puentes de hidrógeno difícilmente solubles. Recientemente Zahn (6) admite que junto a la reacción de intercambio en el puente disulfuro, tiene lugar una reacción secundaria con formación de una pequeña cantidad de lantionina y posiblemente esta pequeña proporción explicaría la baja solubilización de tales lanas.

Pensemos, en primera aproximación, que la formación de una sola unión estable, dobla el peso molecular de las cadenas a disolver y la creación de unas pocas puede dar lugar a una insolubilización. Si consideramos que según los estudios de Middlebrock (7), cada cadena polipeptídica contiene unas 30 moléculas de cistina, la conversión de una sola, es decir del 1/30 parte de la cistina total doblaría ya el peso del péptido a disolver, con sólo un cambio en el contenido en azufre disulfuro del 3,0 % al 2,9 %. O sea que formaciones muy pequeñas de lantionina, o lisinoalanina, intercadena y por tanto con poca variación en el contenido de cistina, son capaces de variar fuertemente la solubilidad de la lana en urea-bisulfito.

Sea cual sea el mecanismo exacto de actuación de soluciones alcalinas débiles sobre la lana, tenemos un test muy sensible a modificaciones causadas por dicho tratamiento, de tal forma que podemos acusar tal tratamiento, aun sin producirse lo que al menos *comercialmente* podríamos llamar alteración.

La medida de la solubilidad en urea-bisulfito de una lana nos da una idea de su estado de reticulación por uniones estables a este reactivo, como pueden ser las debidas a las lantionina y lisinoalanina, pero es inespecífica para distinguir de qué tipo de unión se trata. Toda vez que la presencia de ambas o de una de ellas solamente, la lantionina, puede ser una indicación del tipo de tratamiento sufrido por la fibra, resulta interesante su distinción. Si bien la determinación directa de ambos aminoácidos da respuesta a la cuestión, es éste un proceso más difícil que la simple determinación de la solubilidad de la fibra en un reactivo.

Mediante la medida de la solubilidad en urea-bisulfito y en ácido per fórmico (determinación de β -queratosas) (8) es posible distinguir entre muestras de lana que contienen lantionina o lantionina más lisinoalanina.

Dada la complejidad de la estructura morfológica de la lana, relacionada con una distinta distribución de diferentes tipos de proteínas, es lógico que no toda la fibra se disuelva en igual forma. Los trabajos de Mercer (9) con el microscopio electrónico mostraron una disolución preferencial del ortocortex. Es, por tanto, de esperar que fibras que no han sufrido tratamiento alguno, presenten diferente solubilidad en urea-bisulfito si su estructura morfológica es muy distinta. Así, el mohair, con estructura orto, se disolverá más que la lana merino, con estructura bilateral orto-para. Esta, a su vez, es más soluble en una disolución de urea-bisulfito que el pelo humano con estructura para (10).

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DETERMINACION

La disolución de la lana por soluciones de urea-bisulfito, se basa en la acción simultánea de un reactivo de fuerte poder de dispersión con la urea y de un agente reductor, capaz de romper uniones disulfuro.

En la elaboración del método se procuró en principio aceptar como temperatura de trabajo, la misma empleada en la solubilidad alcalina, es decir, la de 65°C.

a) pH

Se estudió el efecto del pH trabajando con disoluciones de 50 gr de urea y 3 gr de metabisulfito en 100 ml y un tiempo de acción de 1 hora a 65°C. La figura 1 (1) muestra la variación de dicha solubilidad, observándose que ésta es fuertemente dependiente del pH. A pH 7 tiene lugar la máxima solubilización. A este valor, probablemente no corresponde la máxima acción de cada uno de los reactivos, sino que en él es máxima la acción de la mezcla. La rotura de puentes disulfuro por el bisulfito, necesaria para la dispersión de la queratina, tiene su máximo valor a pH de aproximadamente 3,5 (11,12). Por otra parte, la urea se presenta en dos formas tautómeras de diferente poder dispersante:



de forma que su capacidad de dispersión variará también con el pH, presentando su máximo a diferente valor que aquel para el cual es máxima la sulfitólisis.

Aunque este máximo es un valor crítico, de manera que puede variar, apreciablemente, la solubilidad por pequeñas diferencias de pH, la experiencia demuestra que ajustando la solución a pH 7, como se halla fuertemente tamponada, el valor se mantiene hasta el fin de la determinación, aun empleando lana conteniendo ácido sulfúrico. Sin embargo, se pueden neutralizar tales muestras antes de la determinación.

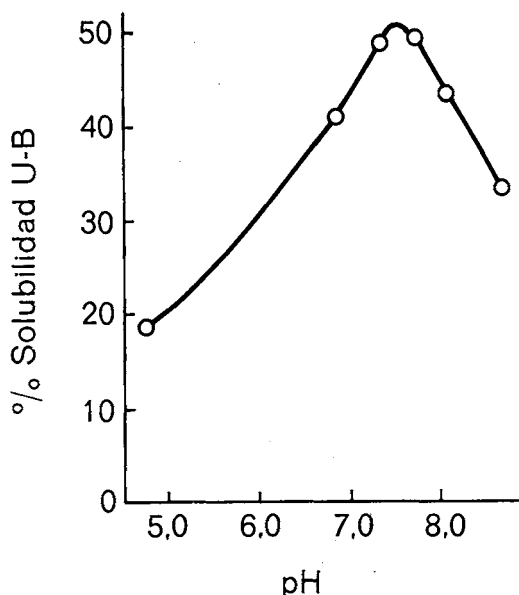


Fig. 1 Variación de la solubilidad de la lana en úrea-bisulfito en función del pH.

b) Concentración.

Se ha estudiado también el efecto de la concentración del metabisulfito sódico para este valor 7 del pH (1). La máxima disolución se obtiene para concentraciones de 2,5 a 3 %. La reducción de la solubilización para concentraciones superiores a las indicadas, podría explicarse por efecto de precipitación de la fase dispersa a causa de una concentración elevada en electrolito. En la figura 2 puede observarse la variación de la solubilidad de la lana en función de la concentración en metabisulfito.

La tabla I muestra la variación de esta solubilidad con la concentración de urea. El aumento de la solubilidad es casi lineal entre las concentraciones de 40 a 60 g por 100 ml de reactivo.

TABLA I
Efecto de la concentración de urea
 (Tiempo 1h, Temperatura 65°C, Metabisulfito 30 g/l, pH 7,0±1)

Concentración urea (g/100 ml reactivo)	Solubilidad urea-bisulfito %
40	26,2
45	38,0
50	44,0
55	49,9
60	53,6

En la práctica se ha escogido el valor de 50 g, porque es la concentración más elevada a la cual no se producen cristalizaciones a la temperatura ambiente.

c) Temperatura.

La solubilidad de la lana en una solución de urea-bisulfito aumenta con la temperatura (Tabla II) (1). Entre 60 y 70°C la variación es relativamente pequeña,

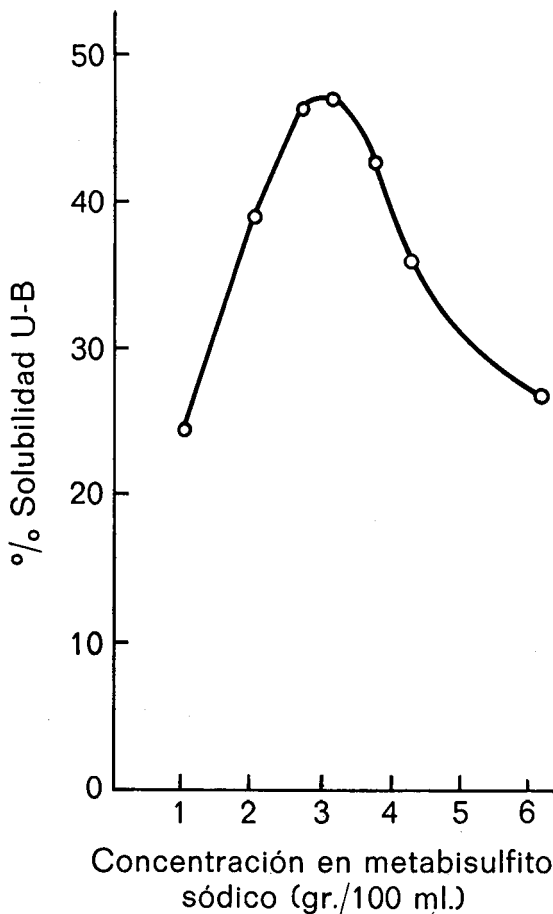


Fig. 2 Variación de la solubilidad de la lana en úrea-bisulfito en función de la concentración en bisulfito.

menor que el 1 % por grado de temperatura. Toda vez que en las determinaciones de la solubilidad en álcali y en ácido de la lana se escogió la temperatura de 65°C, se ha también fijado este valor para el caso de la solubilidad en urea-bisulfito.

TABLA II

Efecto de la temperatura

Lana tratada 1 h. con una solución de 500 g/l de urea y 30 g/l de metabisulfito a pH 7,0

<i>Temperatura</i> °C	<i>% Solubilidad</i> <i>urea-bisulfito</i>
50	25,3
60	38,7
65	44,4
70	46,2

d) Tiempo.

En cuanto al tiempo puede verse en la figura 3 (1), que después de una hora de tratamiento la cantidad de lana disuelta es prácticamente constante.

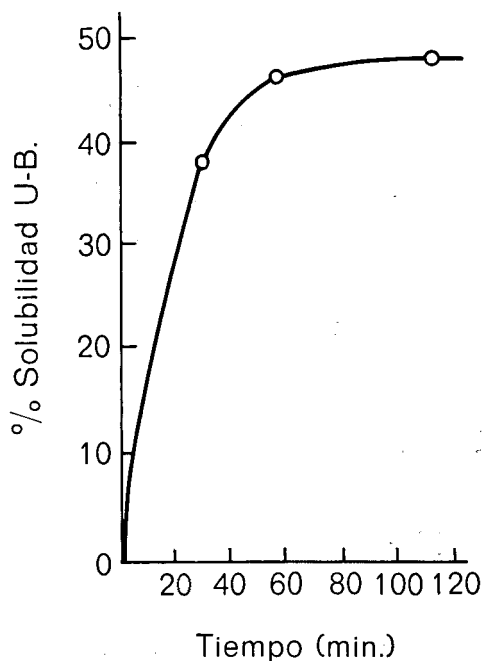


Fig. 3 Variación con el tiempo de la solubilidad de la lana en úrea-bisulfito.

EFEECTO DE LOS TRATAMIENTOS QUIMICOS SOBRE LA SOLUBILIDAD DE LA LANA EN UREA-BISULFITO

a) Acción de los álcalis.

Hemos indicado al principio, que precisamente este ensayo se propuso para poder conocer alteraciones alcalinas. En la figura 4 (1) se muestra la variación de la solubilidad de la lana en urea-bisulfito, después de haber sufrido un tratamiento de 30 minutos en una disolución de carbonato sódico de 4,7 g/l a diferentes temperaturas y una relación de baño de 1 : 50. Como puede observarse, el test es muy sensible a este tratamiento apareciendo fuertes variaciones de la solubilidad, cuando apenas se ha alterado el contenido en cistina. En este sentido son ilustrativas las tablas III y IV en las que se observa que sin haber prácticamente variado el contenido en cistina, se llega a valores muy bajos de solubilidad, en urea-bisulfito, tras tratar la lana en carbonato sódico 0,1N durante diversos tiempos, a 45°C.

Se ha buscado una relación entre el contenido en lantionina y la solubilidad en urea-bisulfito. Si bien es cierto que el aumento de contenido en lantionina disminuye la solubilidad en urea-bisulfito, no existe una relación única, toda vez que los recientes conocimientos sobre formación de lantionina y lisinoalanina han mostrado la importancia de este último aminoácido como posible enlace transversal entre cadenas peptídicas, contribuyendo a la insolubilización de la fibra (8, 13).

En la tabla V (8) puede observarse la variación de la solubilidad en urea-bisulfito de lana tratada con hidróxido sódico en relación con la cantidad de lantionina y lisinoalanina formadas.

TABLA III y IV

Na_2CO_3 , 0,1N 45°C min.	Cistina + Cisteína %	Solubilidad urea-bisulfito %
0	12,49	48,8
10	12,49	45,4
20	12,51	44,0
30	12,44	31,3
45	12,44	24,7
60	12,36	21,6
90	12,25	17,1
120	12,16	12,4
240	11,47	6,3

TABLA V

Tratamiento de lana con Hidróxido sódico 0,1N durante 30 min.
a diferentes temperaturas

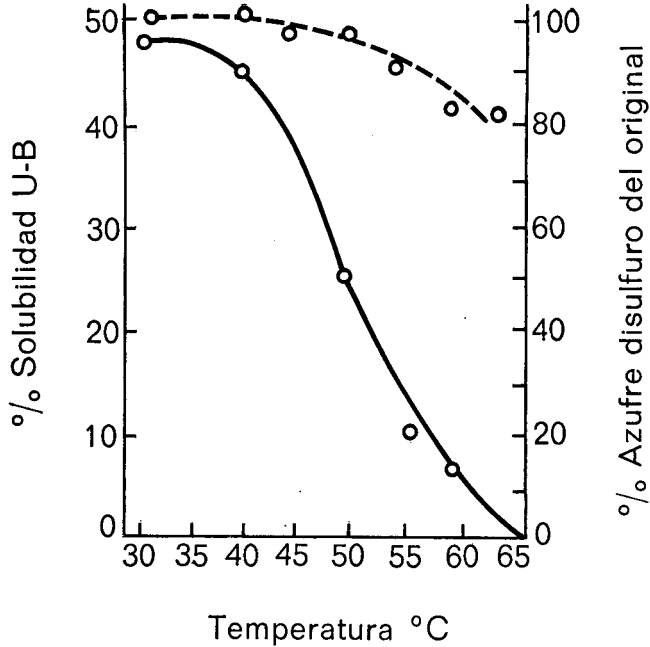
Temperatura de tratamiento °C	Solubilidad en urea-bisulfito %	Lantionina %	Lisinoalanina %
sin tratar	65,0	0,10	0,0
0	50,2	0,10	0,10
10	42,6	0,31	0,31
20	16,5	0,69	0,38
30	4,2	1,16	0,58
40	1,4	—	1,19
50	0,0	3,60	1,72
60	0,0	4,36	2,04

En la tabla VI se dan los resultados de la solubilidad en álcali y en urea-bisulfito de un mismo lote de lana lavada industrialmente según tres procedimientos diferentes, los dos primeros a pH alcalino (alrededor de 10) y el tercera pH neutro (14).

TABLA VI

Solubilidad en álcali y urea-bisulfito de un lote de lana merino lavada
según tres procedimientos distintos

Método de lavado	Solubilidad alcalina %	Solubilidad urea-bisulfito %
Jabón-carbonato	16,8	44,1
Detergente-carbonato	16,2	45,2
Detergente-neutro	17,2	51,6



4.7 gr./l. Na_2CO_3 — Solubilidad en U-B.
 30 minutos - - - - - Azufre disulfuro
 Baño 1:50

Fig. 4 Variación de la solubilidad en U-B de la lana tratada con carbonato sódico a diferente temperatura.

b) Efecto de la ebullición con disoluciones a diferentes pH.

En la figura 5 (1) puede observarse la acción de la ebullición de la lana, en una solución de 9,2 g/l de sulfato sódico, a diferentes pH, durante 3 horas, sobre su solubilidad en urea-bisulfito. De las lanas tratadas se han determinado, también, la solubilidad en álcali y el contenido en cistina, que se hallan representados en la misma figura.

Podemos observar que los tratamientos ácidos fuertes aumentan la solubilidad en urea-bisulfito al igual que la solubilidad alcalina; por encima de un pH 3,5 empieza ya a disminuir, llegando a insolubilizarse a pH de 7,5, cuando sólo un 20 ó 25 % del contenido en cistina se ha destruido, podemos observar también que a pH 3,5 la lana sufre la mínima alteración.

En la figura 6 puede observarse, el efecto del mismo tratamiento repetido durante tiempos diferentes. Las curvas se cruzan para el valor 3,5 del pH, al cual se presenta en todos los tres casos la mínima variación.

c) Blanqueo con peróxidos.

En la tabla VII (1) se dan los resultados de la solubilidad en urea-bisulfito de lana que se trató con una disolución de peróxido de hidrógeno de 2 vol., a pH 9,2 (ajustado con borato sódico), durante tiempos diferentes. Simultáneamente se dan los valores de dicha solubilidad para lana que sufrió el mismo tratamiento en un baño sin agua oxigenada. Como complemento se da el valor del contenido en cistina en forma de contenido de azufre disulfuro.

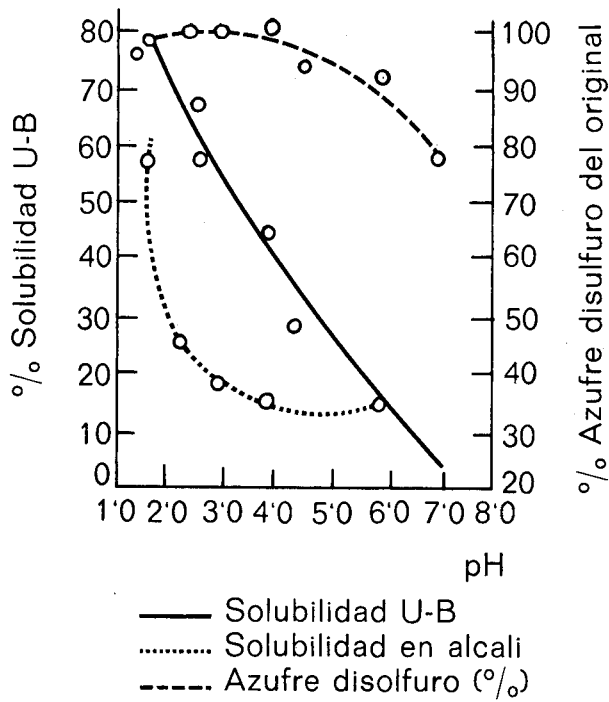


Fig. 5 Variación de la solubilidad de la lana en U-B después de un tratamiento a ebullición en baño de sulfato sódico a diferentes pH.

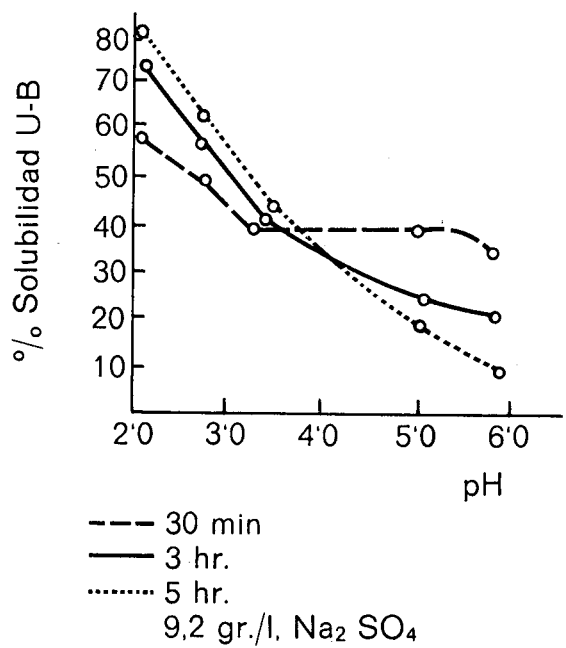


Fig. 6 Acción de la ebullición a diferentes pH sobre la solubilidad de la lana en U-B

TABLA VII

Efecto del tiempo de tratamiento con peróxido de hidrógeno
(50°C, pH, 9,2, 2 vol. H₂O₂)

Tiempo de tratamiento h	Sin H ₂ O ₂		Con H ₂ O ₂	
	Solubilidad urea bisulfito %	Azufre disulfuro %	Solubilidad urea-bisulfito %	Azufre disulfuro %
Sin tratar	44,8	3,10	—	—
1	38,6	—	48,1	2,47
3	32,5	3,00	50,7	2,28
6	20,5	2,99	36,9	2,10

En la tabla VIII (1) se dan los valores de otra serie de tratamientos llevados a cabo sobre la misma lana con agua oxigenada de 2 vol., a 50°C durante 3 horas, variando el valor del pH del baño. Igualmente se exponen aquí los resultados sobre lana tratada en iguales condiciones, en ausencia de agua oxigenada.

TABLA VIII

Efecto del pH en el tratamiento con peróxido de hidrógeno
(50°C, 3 h. 2 vol. H₂O₂)

Solución pH	Sin H ₂ O ₂		Con H ₂ O ₂	
	Solubilidad urea-bisulfito %	Azufre disulfuro %	Solubilidad urea-bisulfito %	Azufre disulfuro %
7,0	43,3	3,07	50,8	2,85
8,0	41,5	3,10	52,5	2,62
9,2	32,5	3,00	50,7	2,28
10,0	12,2	2,93	16,5	2,36

De estos resultados puede deducirse que en el blanqueo con agua oxigenada se realizan dos variaciones con efectos opuestos sobre la solubilidad en urea-bisulfito, dependiendo por tanto la variación de esta solubilidad del pH del baño usado y de la concentración de agua oxigenada.

d) Acción de reductores.

En la fig. 7 (11) puede observarse la variación de la solubilidad en urea-bisulfito de lana sometida a tratamiento con soluciones de 5 g/l de sulfito o hidrosulfito a diferentes valores de pH, comprobando cómo a medida que aumenta el pH disminuye la solubilidad, lo cual se halla en relación con la cantidad de lantionina formada, como puede observarse en la tabla IX, donde comprobamos además que la formación de lantionina no ha ido acompañada de la de lisinoalanina, lo cual está en relación con el mecanismo de ataque por el cual se ha realizado la alteración del puente disulfuro de la cistina (13, 15).

Operari: VISCARRI M-1

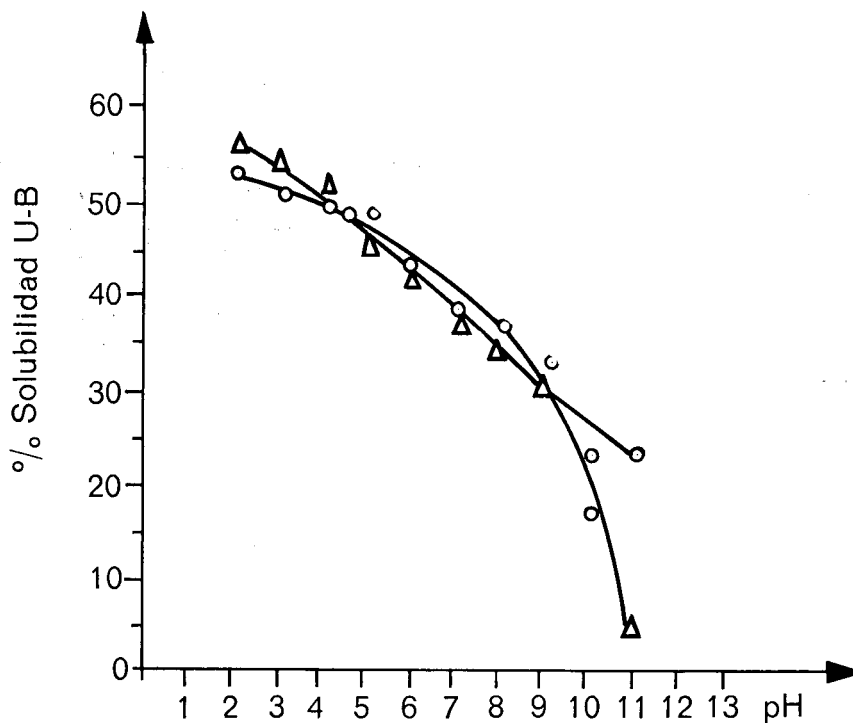


Fig. 7 Solubilidad en urea-bisulfito de lana tratada con bisulfito (O) y con hidrosulfito (Δ) para distintos valores de pH (1h. 50° C).

TABLA IX

Tratamiento de lana con sulfito sódico 0,2M a pH 8,6 durante 45 minutos a diferentes temperaturas

Temperatura de tratamiento °C	Solubilidad urea-bisulfito %	Lantionina %	Lisinoalanina %	Cisteína %
Sin tratamiento	56,0	0,19	0,15	0,10
10	59,3	0,29	0,15	0,32
20	58,4	0,31	0,15	0,49
25	52,9	0,40	0,15	0,41
30	58,6	0,51	0,15	0,62
40	54,0	0,51	0,15	0,50
60	46,0	0,69	0,15	0,48
80	11,7	1,34	0,20	0,49
90	3,4	2,55	0,20	—
100	0,0	3,76	0,20	0,36

ACCION DE LA TINTURA

Se ha estudiado la acción de los baños de tintura (16) tratando lana con baños usuales en la industria, exentos de colorante. Los tratamientos se realizaron en una máquina de tintura a presión a las temperaturas de 80 y 100°C durante 6 horas y a la de 106°C durante media hora. En la figura 8 se dan los resultados obtenidos. Se puede ver una buena correspondencia entre las curvas, ya sea empleando sulfato sódico, ya sulfato amónico. La pendiente de las mismas varía con la temperatura y en ella vemos que en la zona de pH entre 3,7 y 4,2 es donde menor alteración sufre la fibra en todos los casos. En la consideración de estas curvas ha de tenerse presente que, junto a la acción de los iones hidrógeno y a la insolubilizante de los iones hidróxilo, debe sumarse la acción del calor que luego consideraremos.

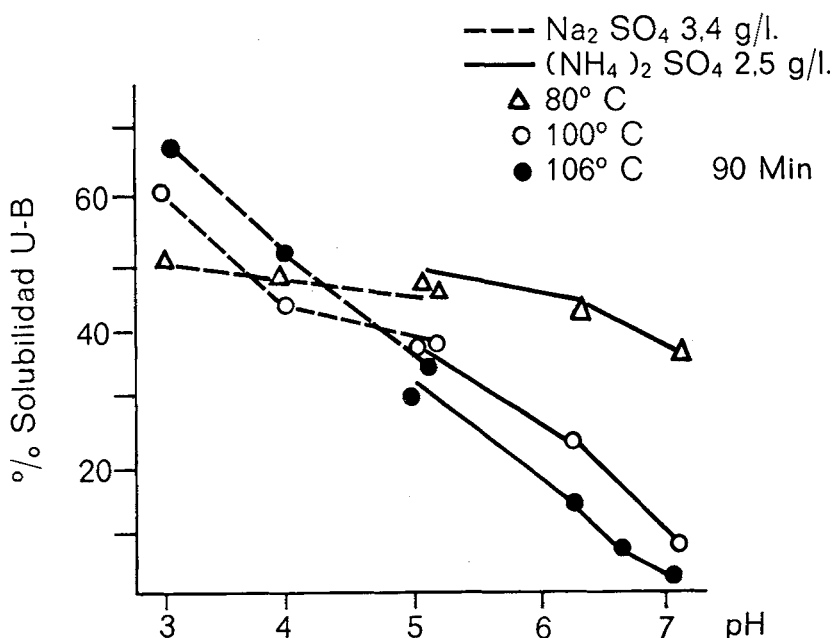


Fig. 8 Variación de la solubilidad de la lana en U-B después de tratada en soluciones salinas a diferentes pH.

En la figura 9 se puede ver la relación que existe, en cada tratamiento de tintura, entre su duración y la solubilidad en urea-bisulfito, observándose que la velocidad de ataque disminuye con el tiempo. A temperatura de 80°C hay poca alteración; aún después de 6 horas de tintura a pH entre 3,95 y 5,17 los cambios producidos son pequeños. A temperatura más elevada, de 100°C, las pendientes de las curvas se hacen más diferentes, correspondiendo igualmente la menor alteración en la lana, a los tratamientos entre pH 3,95 y 5,17. A 106°C hallamos que la diferencia entre los diversos tratamientos se hace más amplia y también, que aquéllos realizados a pH entre 3,95 y 5,17 son los que menor alteración producen.

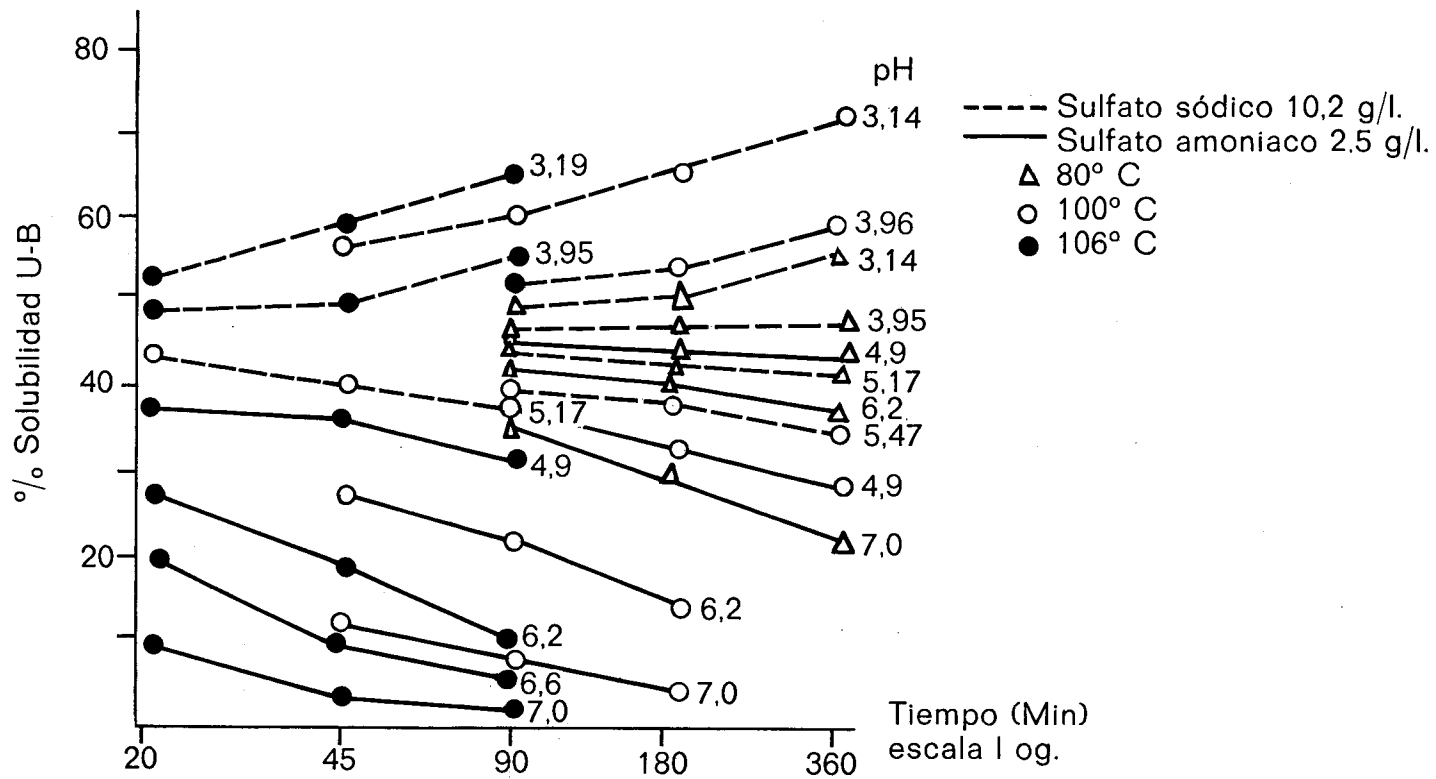


Fig. 9 Relación entre el tiempo de tiempo de tintura de la lana y su solubilidad en urea-bisulfito.

ACCION DEL CALOR, LUZ E INTEMPERIE

En la tabla X (13) puede observarse la acción prolongada del calor seco sobre la solubilidad de tres hilados de lana en urea-bisulfito. Es interesante notar que ya a 60°C la exposición prolongada a dicha temperatura puede producir fuerte variación en la solubilidad en urea-bisulfito.

TABLA X

Hilo	Tiempo de tratamiento	% Solubilidad urea-bisulfito					
		60°	70°	105°	120°	140°	160°
A	0	42,2	42,2				
	4 días	40,5	31,5				
	8 días	39,2	23,5				
	16 días	35,6	21,3				
	32 días	32,7	20,7				
	64 días	31,5	20,1				
B	128 días		19,4				
	0				45,7	45,7	45,7
C	15 min.				37,0	14,3	12,3
	0			46,8			
C	1 hora			43,8			
	3 horas			38,7			
	20 horas			21,5			

Esta misma acción del calor se manifiesta sobre la punta de las lanas ya que durante su crecimiento están sometidas a la acción del calor solar. En este caso, debe añadirse la acción de la luz, dando conjuntamente lugar a una disminución de la solubilidad en urea-bisulfito de las partes superiores de la lana. La exposición de lana a la luz ultravioleta produce igual variación.

VAPORIZADO DE HILADOS

En la operación de vaporizado de hilados para fijar su torsión fácilmente se producen alteraciones de trabajo. La determinación de la solubilidad en urea-bisulfito es uno de los ensayos que nos permite medir la alteración producida. En la figura 10, podemos constatar cómo se producen variaciones importantes en la fibra según el pH de la misma si elevamos excesivamente la temperatura. Mientras a pH 4,0 puede vaporizarse hasta 95°C durante 30 minutos sin apenas producirse modificación, a pH 9,4 no debería vaporizarse más allá de 80°C y aún a ser posible durante tiempos más cortos (17).

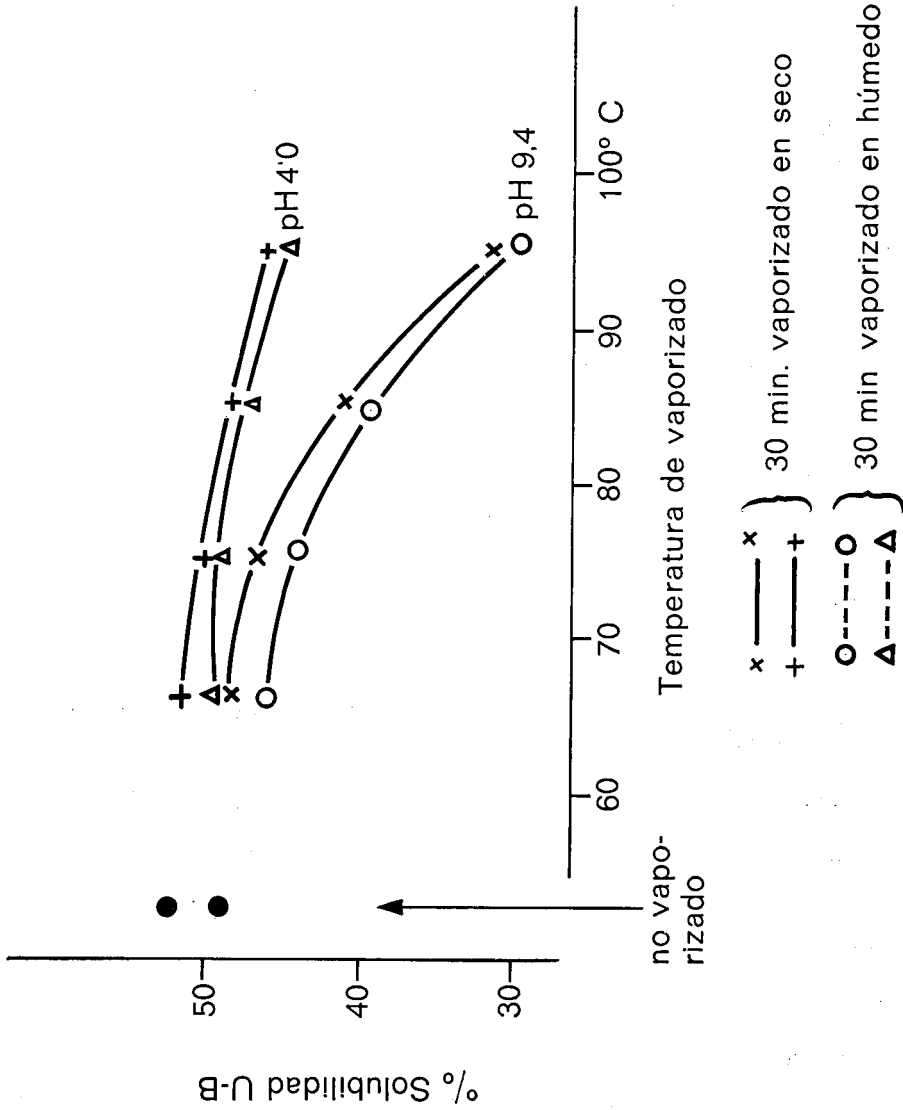


Fig. 10 Influencia de la temperatura de vaporizado sobre la solubilidad en urea-bisulfito para diferentes valores del pH del extracto acuoso (4,0 - 9,4).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Lees, K. y Elsworth, F. F.: Proc. Int. Wool Text. Res. Conf. Australia, Vol. C, 363 (1955).
- (2) Jones, C. B. y Mechan, D. K.: Arch. Biochem, **3**, 193 (1943).
- (3) Kessler, H. y Zahn, H.: Text. Res. J. **28**, 357 (1958).
- (4) Swan, J. M.: Text. Res. J. **29**, 665 (1959).
- (5) Speakman, P. T.: Nature **184**, 339 (1959).
- (6) Zahn H. Kunitz, F. W. y Hildebrand, D.: J. Text. Inst. **51**, T. 740 (1959).
- (7) Middlebrook, W. R.: Biochim. Biophys. Acta **7**, 547 (1951).
- (8) Asquith, R. S., Miró, P., García-Domínguez, J. J.: Text. Res. J. **38**, 1057 (1968).
- (9) Mercer, E. H.: Text. Res. J. **24**, 835 (1954).
- (10) Dusenburg, J. H.: J. Text. Inst. **51**, T. 756 (1960).
- (11) Valk, G.: III Congrès Int. Rech. Text. Lanière II-481, París (1965).
- (12) Miró, P. y Hueso, J. A.: Text. Res. J. **38**, 770 (1968).
- (13) Asquith, R. S. y García-Domínguez, J. J.: J. Soc. Dyers Col. **84**, 155 (1968).
- (14) Kussens, B., Ponchel, P. y Mazingue, G.: Bull. Inst. Text. France, **22**, 477 (1968).
- (15) Miró, P. y García-Domínguez, J. J.: J. Soc. Dyers Col. **84**, 310 (1968).
- (16) Lees K., Peryman, R. V. y Elsworth F. F.: J. Text. Inst. **51**, T. 717 (1960).
- (17) Henning, H. J. y Sustmann, Cl.: Melliand Textilber **47**, 530 (1966).

ANEXO I

Determinación de la solubilidad de la lana en urea-bisulfito (Norma de la Federación Lanera Internacional).

A) Campo de aplicación

El método es aplicable a todos los textiles de lana, tales como: borra, cinta, hilado, hilo o tejido, sólo de valor limitado en el caso de lana teñida al cromo.

B) Principio

La muestra de lana se introduce en una solución de composición definida que contiene urea y metabisulfito sódico, bajo condiciones específicas de tiempo, temperatura y volumen. La pérdida en peso se determina como diferencia entre los pesos secos de la muestra antes y después del tratamiento.

C) Aparatos y Reactivos

C.1. Aparatos

Baño de agua, mantenido a $66^{\circ}\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ mediante un control termostático. Para asegurar la uniformidad de temperatura el agua debe estar sometida a agitación.

Es fundamental que la temperatura de la solución de urea metabisulfito se mantenga a $65\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ en el curso del ensayo.

La experiencia ha demostrado que esta temperatura se mantiene dentro del recipiente que contiene la mencionada solución cuando el agua del baño se mantiene a $66^{\circ}\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Recipientes provistos de tapón, con una capacidad de trabajo de 100 ml; todos de la misma forma y espesor de pared.

Crisoles filtrantes, de 30 ml de capacidad, porosidad 1.

Si es posible los crisoles filtrantes deben estar provistos de tapones de vidrio esmerilado. En caso contrario los crisoles deben ponerse en pesafiltros antes de realizar las pesadas.

Kitasato, trompa de vacío, adaptador que permita fijar adecuadamente los crisoles filtrantes a la boca del Kitasato, bomba para filtración.

Estufa con circulación de aire para el secado de las muestras a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Pesa filtros.

Balanza analítica con una sensibilidad de 0,0002 g.

Desecador.

C.2. Reactivos

Solución de urea-bisulfito, preparada el mismo día de su empleo, conteniendo 50 g de urea, 3 g de metabisulfito sódico y 2 ml de hidróxido sódico 5N por 100 ml. Todos los reactivos deben ser de calidad «grado analítico». Disolver la urea en agua destilada a ebullición, añadir el metabisulfito, dejar enfriar, añadir 2 ml de la solución de hidróxido sódico y completar el volumen hasta 100 ml. Medir el pH de la solución utilizando un pH metro con electrodo de vidrio y ajustarlo a $\text{pH } 7,0 \pm 0,1$ si fuera necesario.

Solución de urea, conteniendo 25 g de urea en 100 ml.

Dicloro metano.

D) Muestras para el ensayo

Tómese una muestra representativa del total y suficiente como para disponer de lana (libre de grasa y materia vegetal) para los siguientes ensayos.

Una muestra con un peso aproximado de 1 g para determinar el peso seco.

Dos muestras con un peso aproximado de 1 g para determinar la solubilidad en urea-metabisulfito.

Dos muestras con un peso aproximado de 2 g para determinar el contenido en ácido (solamente necesarias cuando la muestra contiene ácido).

Extraer la muestra representativa en un soxhlet con diclorometano durante una hora a una velocidad mínima de seis ciclos por hora. Dejar evaporar el diclorometano y proceder entonces a separar todas las materias vegetales y demás impurezas. Si la muestra fuera hilo o tejido, desintegrarlo en porciones de hilo de aproximadamente 1 cm de largo, y dejar que se equilibre con la atmósfera del laboratorio.

E) Procedimiento del ensayo

E.1. Pesada

Pesar al mismo tiempo, con exactitud de 0,0002 g, las muestras para ensayo anteriormente detalladas. Usar una de ellas (de peso aproximado 1 g) para la determinación del peso seco, dos de ellas (de peso aproximado 1 g) para determinar la solubilidad en urea-metabisulfito y dos de ellas (de peso aproximado 2 g) para determinar el contenido en ácido si fuera necesario.

E.2. Determinación del peso seco

Secar la muestra destinada a este ensayo en un pesafiltros a $105^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$. Tapar el pesafiltros, dejarlo enfriar en un desecador y pesarlo. Repetir estas operaciones de secado hasta obtener peso constante. Puede considerarse que ha sido alcanzado peso constante cuando tras resecar durante 30 minutos, la muestra indica un cambio en peso no mayor que 0,0005 gr. Retirar la muestra y pesar el pesafiltros vacío, determinando por diferencia el peso seco de la muestra. Calcular por proporcionalidad los pesos secos de las otras muestras.

E.3. Determinación de la solubilidad en urea-metabisulfito

Verter en el recipiente de ensayo 100 ml de solución urea-metabisulfito; tapar sin apretar y colocar el recipiente en el baño de agua de tal modo que el nivel del agua exterior esté 5 cm por encima del nivel de la solución en el recipiente. Esta precaución es necesaria para asegurar el control preciso de la temperatura.

Cuando la temperatura de la solución de urea-metabisulfito alcanza $65^{\circ}\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ introducir cuidadosamente en el recipiente una muestra pesada, tapar el matraz y agitarlo sin violencia para asegurar una completa humectación de la muestra en ensayo. Agitar nuevamente transcurridos 15, 30 y 45 minutos, sin que el tiempo de agitación exceda de 5 segundos. Transcurridos 60 minutos transferir cuidadosamente el contenido del recipiente a un crisol filtrante previamente pesado y eliminando el líquido por succión. Lavar tres veces el material fibroso que quede en el crisol con solución de urea (10 ml cada vez) y a continuación seis veces con agua destilada o desionizada, dejando que el líquido permanezca en contacto con el residuo unos 15 segundos; antes de aplicar la succión para separarlo. Secar el crisol y su contenido a $105^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$, enfriar en desecador y pesar. Repetir estas operaciones hasta obtener peso constante.

E.4. Determinación del contenido en ácido

Si un extracto acuoso del material tuviera un pH por debajo de 4,0, determinar el contenido en ácido según el método dado en la correspondiente norma de la Federación Lanera Internacional.

F) Cálculo y expresión de los resultados

De acuerdo con los siguientes métodos, calcúlese la solubilidad en urea-metabisulfito como la pérdida de peso sufrida por la muestra de ensayo expresada como tanto por ciento de su peso seco:

F.1. Muestras no conteniendo ácido

$$S = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \%$$

donde W_1 es el peso seco de la muestra en ensayo.

W_2 es el peso seco del residuo.

F.2. Muestras conteniendo ácido

$$S^1 = (S-s) \frac{100}{100-s} \%$$

donde S^1 es la solubilidad en urea-metabisulfito corregida.

S es la solubilidad en urea-metabisulfito no corregida (Calculada según F.1.)

s es el porcentaje de ácido sulfúrico. (Calculado según E.4.)

Informe

Al hacer el informe indíquese los resultados individuales y su media, cada uno con tres cifras significativas.