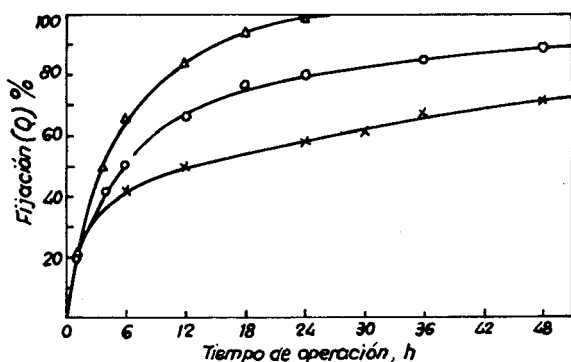


Nuevos métodos de tintura en frío para lana*

por el Dr. R. S. Asquith
 Profesor de la Universidad de Bradford

INTRODUCCION

La tintura en frío de la lana despertó siempre interés desde el punto de vista económico. Sin embargo, las técnicas de solución acuosa diluida no han proporcionado el éxito buscado y la necesidad de usar productos químicos muy costosos ha supuesto la eliminación de muchos procesos. Se han dado a conocer algunos métodos, algunos de los cuales utilizan soluciones fuertes de ácido fórmico en relaciones de baño grandes (1-2), si bien más recientemente se han estudiado (ver C.S.I.R.O.) (3) otras técnicas de impregnación utilizando urea. En los laboratorios del International Wool Secretariat en Ilkley, Lewis y Seltzer (4) mostraron que los baños de impregnación que contienen urea son sumamente eficaces para aumentar el fijado de los colorantes reactivos a la lana. La *Figura 1* muestra el efecto de



| Líquido de impregnación | Concentración Urea (g/l) |
|-------------------------|--------------------------|
| △ a | 300 |
| ○ b | 150 |
| × c | 0 |

Fig. 1 Efecto de la concentración de urea sobre la velocidad de fijación (todas las tinturas con post-tratamiento de amoníaco)

diferentes concentraciones de urea sobre la fijación del Rojo Brillante Procion M5B (I.C.I.). Podrá observarse que con una concentración de urea de 300 g/l., se logra una fijación casi del 100 % en un tiempo de 24 horas. El agente humectante tuvo que seleccionarse cuidadosamente, so pena de obtenerse tinturas moteadas; más

(*) Conferencia pronunciada en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales en mayo de 1970.

adelante, los citados autores hallaron que el Dispersol V.P. (I.C.I.) resultaba muy eficaz en tanto que Perminal K.B. (I.C.I.) daba tinturas pálidas no uniformes. Es, pues, fácil presumir que los efectos de la urea pueden explicarse con estas dos suposiciones.

1. Las soluciones de urea hinchan la lana permitiendo el fácil acceso del colorante.

2. La urea dispersa y disgrega el colorante permitiendo un acceso más fácil de las especies monomoleculares.

Teniendo presente estos dos posibles factores, este trabajo se inició como un estudio de la influencia de la urea en el proceso de tintura. Se investigaron los efectos de la urea sobre fibra y sobre colorante.

Influencia de la urea sobre la fibra

Durante algún tiempo se venía aceptando la urea como un reactivo de rotura del enlace del hidrógeno y ello llevó a la conclusión de que la urea en solución es igualmente un agente para el hinchamiento de la fibra. Se han efectuado muchos estudios acerca de los efectos de la urea sobre distintas proteínas. Schellman (5) halló que los enlaces urea/aminoácidos estaban formados por enlaces de hidrógeno semejantes a los de hidrógeno péptido. Otros autores (6-7-8) encontraron que la urea desnaturaliza muchas proteínas, haciendo con frecuencia posible la reacción de sus cadenas laterales, lo que parecería apoyar el hecho de que la urea aumente el hinchamiento de las fibras. Sin embargo, Huggius y colaboradores (10) comprobaron que las albúminas del suero tienden a gelificar y precipitar a elevadas concentraciones de urea, factor que lleva a pensar, entre otras cosas, en que tiene lugar una deshidratación y supresión del hinchamiento. En este trabajo hemos estudiado el hinchamiento de las fibras de lana midiendo su diámetro mediante un método (11) que asegura que los diámetros de las fibras que se miden lo son siempre en el mismo punto. La *Figura 2* muestra la reproducibilidad del método de una a otra fibra. El hinchamiento de las fibras de lana en soluciones de urea y agua, sólo se puede ver en la *Figura 3*, donde se observa que las altas concentraciones de urea, lejos de hinchar la lana, reduce considerablemente el hinchamiento a menos que se haya efectuado una rotura parcial de los enlaces de bisulfuro mediante la acción de un agente reductor, aunque el equilibrio del hinchamiento se obtenga en 24 horas en cualquier solución. La presencia del agente humectante Dispersol V.P. tiene escaso significado en el hinchamiento, *Figura 4*. Incluso en presencia de 300 g/l. de urea mejora el equilibrio del hinchamiento de un 3 a un 6 %. Sin embargo, en ningún caso el hinchamiento en presencia de sólo urea es tan grande como en ausencia de ella. Por tanto, podríamos acabar diciendo que, si el hinchamiento no ocurre bajo estas condiciones en baños acuosos será muy difícil que ocurra, en mayor escala, cuando se utilice una técnica de impregnación.

No obstante, se sabe que la urea en el ensayo de urea/bisulfito disuelve parcialmente la lana, si se han roto los enlaces bisulfuro. El hinchamiento en presencia de una cantidad de bisulfito (*Figura 3*) podría apoyar igualmente la posibilidad de que si la superficie externa de la lana contiene poco o ningún enlace bisulfuro, puede haber disolución del enlace de esta superficie. Hadfield y Lemm (12) habían demostrado claramente que en la tintura de lana existía un efecto de barrera el cual, debido a la naturaleza hidrofóbica de la superficie, dificultaba el fácil acceso del colorante. Lofts y Truter (13) sugieren que la epicutícula de la

REPRODUCTIBILIDAD DE MEDICIONES DEL HINCHAMIENTO

(Hinchamiento después de 24 horas)

| <i>Tratamiento</i> | <i>Fibra</i> | <i>Ensayo 1</i> | <i>Ensayo 2</i> | <i>Ensayo 3</i> |
|----------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | <i>Hinchamiento %</i> | <i>Hinchamiento %</i> | <i>Hinchamiento %</i> |
| 200 g/l. | 1 | 4,5 | 4,8 | 4,7 |
| Urea | 2 | 4,8 | 4,1 | 4,4 |
| pH 5 | 3 | 4,2 | 4,3 | 4,4 |
| | 4 | 4,6 | 4,7 | 4,3 |
| Promedio | | | 4,49 | |
| Desviación Típica | | | ± 0,3 | |
| 300 g/l. | 1 | 18,2 | 18,7 | 18,7 |
| Urea | 2 | 18,0 | 18,6 | 18,3 |
| + 10 g/l. | 3 | 18,7 | 18,8 | 18,5 |
| Metabisulfito Sódico | 4 | 18,8 | 18,4 | 18,9 |
| Promedio | | | 18,56 | |
| Desviación Típica | | | ± 0,35 | |
| Agua | 1 | 10,4 | 10,6 | 10,8 |
| pH 5 | 2 | 10,6 | 10,8 | 10,7 |
| | 3 | 10,9 | 10,9 | 10,5 |
| | 4 | 10,5 | 10,5 | 10,9 |
| Promedio | | | 10,65 | |
| Desviación Típica | | | ± 0,25 | |

Fig. 2

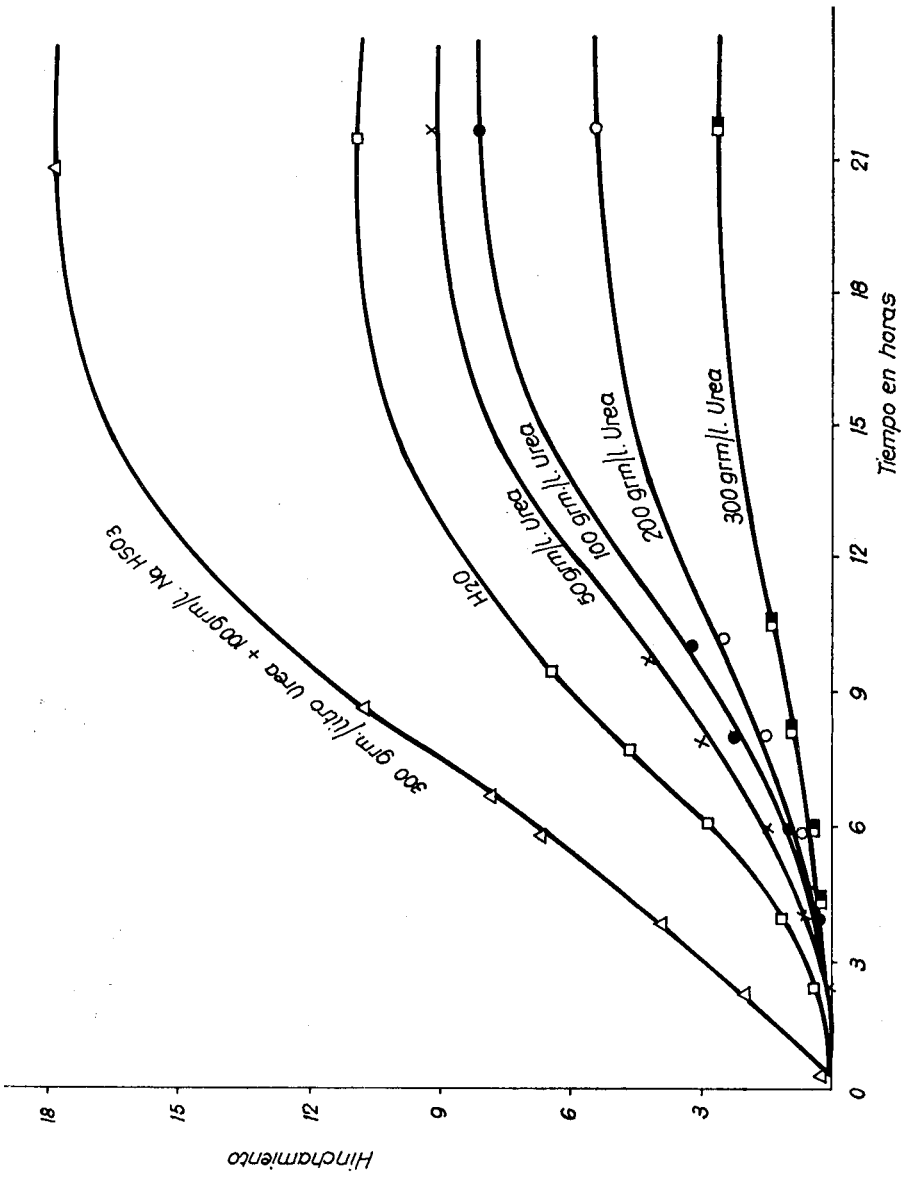


Fig. 3

lana era rica en los aminoácidos hidrofóbicos valina y alamina. Parecía probable que si la urea eliminase esta capa, la absorción del colorante aumentaría en la lana. La microscopía óptica de las fibras de lana tratadas con soluciones de urea no dio indicación alguna de que se hubiera producido daño importante a la superficie, pero sin embargo se halló que después de un tratamiento con tales soluciones fuertes de urea, las fibras fallaron en dar la conocida reacción de Allwöden (14) de burbujas de la epicutícula al ser tratadas con agua de cloro. La microscopía por difracción electrónica (*Figuras 5 y 6*) muestra que, sin duda alguna, parte de la superficie se disuelve por la acción de las soluciones de urea (*Figura 6*), como queda puesto de manifiesto por el redondeo y ligero agrietamiento de las escamas. La diálisis de las soluciones de urea, tras el tratamiento de la lana, produjo una pequeña cantidad de proteína insoluble en agua. Este material resultó semejante en su constitución de aminoácidos que la capa de queratina aislada por Wolfram (15). Sin embargo, la cantidad fue tan pequeña que no supuso mucha diferencia en los valores del análisis de la lana antes y después del tratamiento de urea, como puede verse en la *Figura 7*. La principal diferencia entre la fracción disuelta y la envolvente de queratina de Wolfram, reside en el hecho de que nuestro material no contenía cistina, si bien existía una proporción de ácido cisteico presente. También pudimos estimar la cantidad de ácido α amino adípico presente en este material. Lofts y Truter comprobaron que éste se halla presente en la capa envolvente. La urea extrae una capa fina del material en el que los enlaces cistínicos han sido ya oxidados. Si ésta fuese una barrera para la absorción del colorante, la lana así tratada tintaría más rápidamente que la fibra virgen. En realidad, no hubo diferencia perceptible entre las propiedades tintóreas de la lana antes y después del tratamiento de lavado con urea, si ésta fue eliminada antes de la tintura. Puede, pues, decirse para concluir, que la urea no mejora las propiedades de tintura de la lana por hinchamiento o por eliminación de una capa envolvente.

Efecto de las soluciones de urea en el colorante

Como norma general, la urea se añade a las soluciones de colorante para aumentar la solubilidad del colorante en el agua y en el caso de colorantes con grandes pesos moleculares, la urea disgrega las partículas del colorante como puede fácilmente verse por los espectros. La *Figura 8* muestra los cambios en los espectros de absorción del Rojo C Polar en solución, con y sin urea. Posteriormente, Giles y colaboradores (16) demostraron que, incluso los colorantes reactivos, tienden a agregarse en solución y que esta agregación limita a uno el número de grupos reactivos disponibles para reaccionar con la fibra. La urea puede, por tanto, facilitar la tintura mediante a) disgregación del colorante aumentando la facilidad de penetración de pequeñas partículas y b) aumentando la fijación de los colorantes reactivos por el aumento del número de grupos reactivos disponibles para reaccionar con la fibra.

Por tanto, resulta necesario estudiar la tintura de la lana teniendo presentes dichos factores.

Tintura de lana en baños largos

Los puntos sobresalientes observados al utilizar urea como producto auxiliar en tinturas de baños largos fueron:

1. A ebullición, la urea inhibe la velocidad de tintura de algunos colorantes.

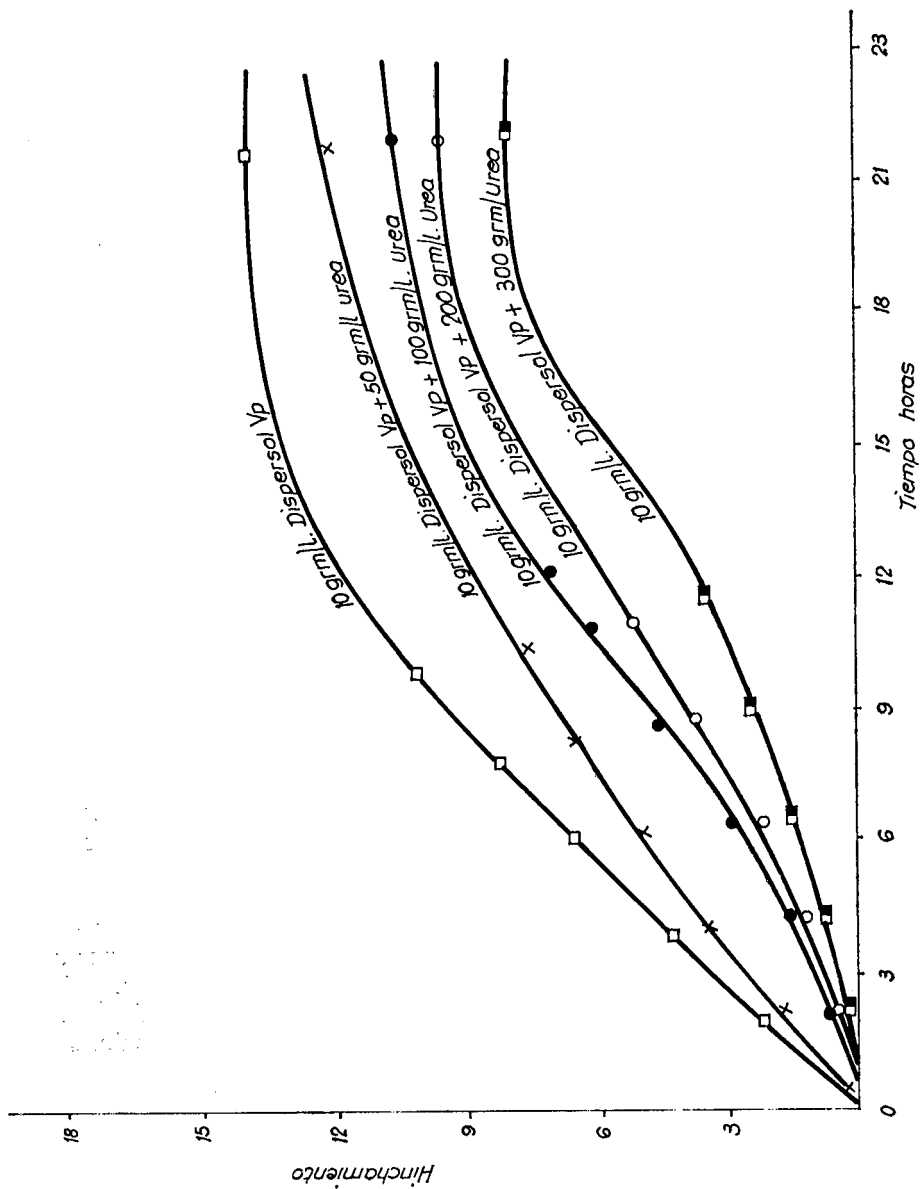


Fig. 4

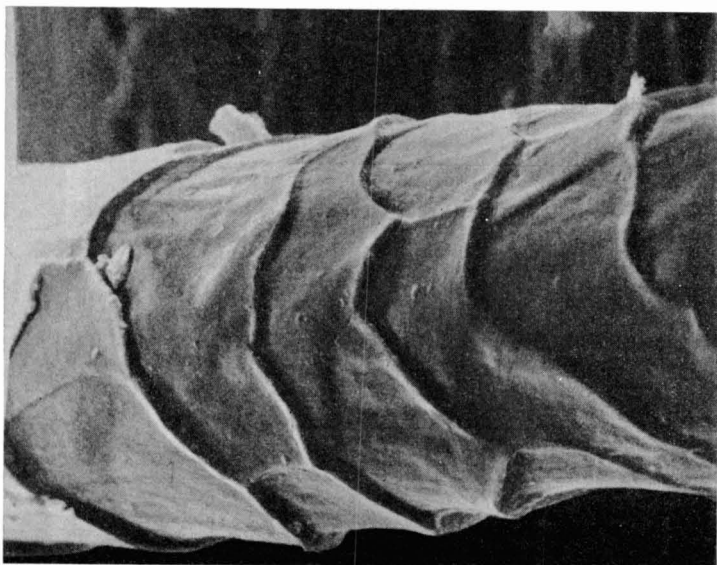


Fig. 6

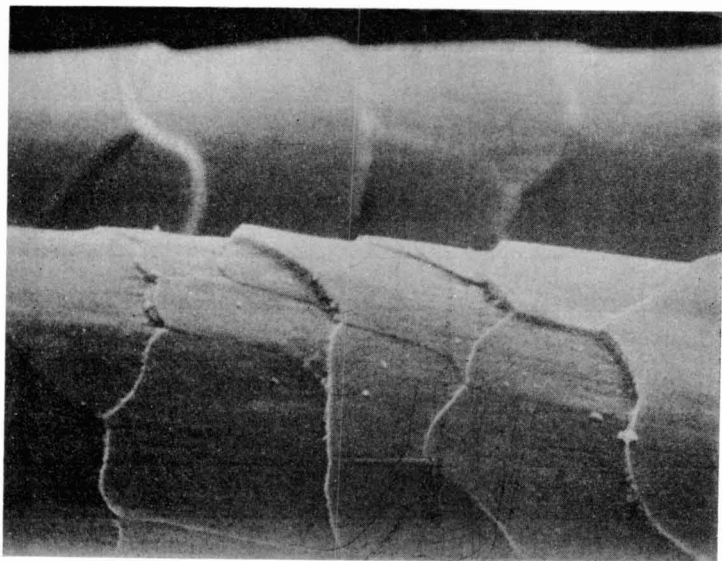


Fig. 5

| <i>Amino Acido</i> | <i>Producto M/g.</i> | <i>Lana tratada M/g.</i> | <i>Lana no tratada M/g.</i> | <i>Queratina Wolframio M/g.</i> |
|------------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| Acido astéico | 250,0 | 7,2 | 8,5 | 78,0 |
| Acido asparítico | 270,1 | 460,0 | 450,7 | 315,0 |
| Treonina | 364,6 | 485,6 | 490,2 | 368,0 |
| Serina | 1.030,7 | 738,4 | 714,3 | 1.250,0 |
| Acido glutámico | 900,8 | 769,6 | 759,8 | 991,0 |
| Prolina | 500 | 220,0 | 210,4 | 950,0 |
| Glicina | 1.100,7 | 653,6 | 660,1 | 1.105,0 |
| Alanina | 540,2 | 429,6 | 422,5 | 575,0 |
| Valina | 500,4 | 453,6 | 449,8 | 660,0 |
| Cristina | — | 828,8 | 819,9 | 450,0 |
| Iso-Leucina | 200,8 | 285,6 | 280,4 | 204,0 |
| Leucina | 420,2 | 802,4 | 810,3 | 451,0 |
| Tirosina | 90,1 | 377,6 | 370,6 | 89,0 |
| Fenilalanina | 140,2 | 390,4 | 388,6 | 147,0 |
| Amoníaco | 1.850,6 | 622,4 | 613,5 | 425,0 |
| Lisina | 254,7 | 279,2 | 281,7 | 398,0 |
| Histidina | 80,9 | 54,4 | 53,4 | 80,9 |
| Arginina | 120,3 | 422,4 | 430,2 | 120,3 |
| Acido amino adiposo | 581 | | | |
| Desconocidos | 50,8 | | | |
| 2 | 260,2 | | | |
| 3 | 106,6 | | | |

Alto debido a la Hidrólisis de urea no eliminada en la diálisis.

Fig. 7

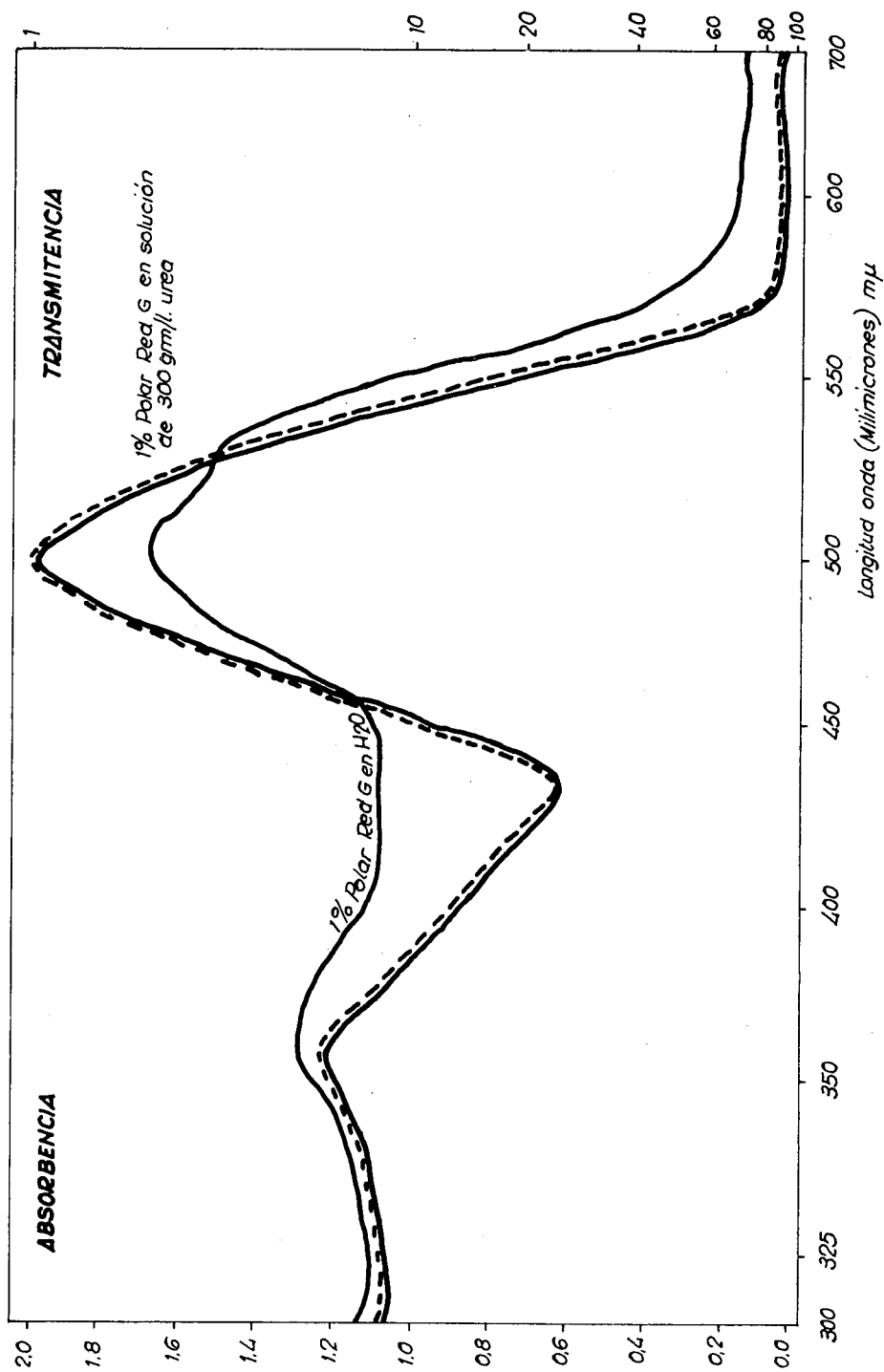
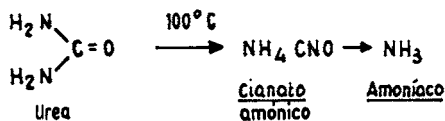


Fig. 8

2. A temperatura ambiente, la presencia de altas concentraciones de urea aumenta la velocidad de absorción de colorantes con bajo peso molecular.

3. Incluso a bajas temperaturas, la urea no mejora la velocidad de absorción de los colorantes de alto peso molecular, que se sabe se agregan en solución, por ejemplo, Rojo Polar G.

Se ha demostrado (17) que, a altas temperaturas, la urea se descompone en el baño produciendo amoníaco y, por ello, el pH cambia constante y adversamente afectando a la absorción del colorante, siendo el Azo Geranine 2GS uno de los colorantes típicos que producen dicho efecto. Parece probable que la descomposición de la urea siga el siguiente camino:



Tal descomposición podría dar como resultado la interacción de NH_4CNO intermedio con los grupos amino libres de la lana (18), lo que da una conversión parcial de lisina al homólogo superior de citrulina, la homocitrulina. El tratamiento de la lana con urea encontrándose el baño a ebullición, seguido de hidrólisis, dio como resultado la identificación por electroforesis de las bandas de citrulina y homocitrulina que, normalmente no son detectadas en la lana sin tratar. Ello indica que al tratar la lana con soluciones de urea a ebullición, se forma homocitrulina a partir de la lisina y que la arginina se convierte en citrulina según alguno de los siguientes métodos (Figura 9).

- | | | | |
|----|----------|------|--------------------|
| 1. | arginina | urea | citrulina |
| 2. | arginina | urea | ornitina citrulina |

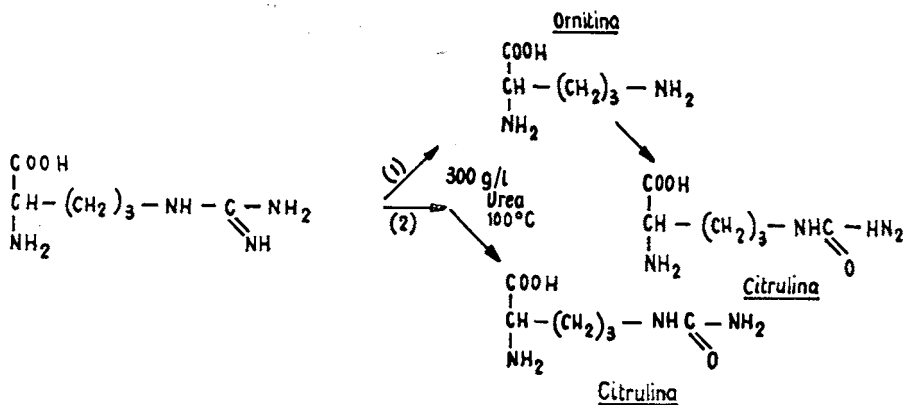
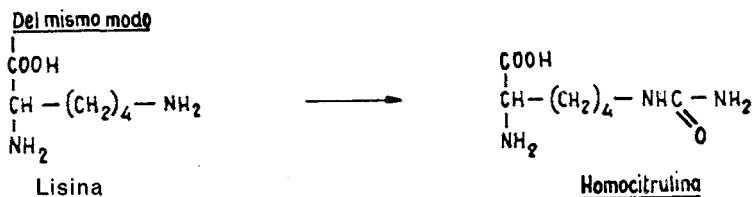


Fig. 9



El resultado evidente de estas numerosas reacciones químicas no altera mucho la basicidad de la lana, ya que algunas muestras previamente tratadas en soluciones de urea hirviendo, agotan el Azo Geranine 2GS hasta el mismo punto que la lana sin tratar, aunque las muestras tratadas tiñen más rápidamente en las fases iniciales de la tintura, debido posiblemente a la eliminación parcial de la epicutícula de la lana.

En soluciones frías, donde no tiene lugar la descomposición de la urea, tales reacciones con la fibra son mínimas (11) y la urea facilita la absorción de los colorantes de bajo peso molecular. Se han atribuido dos razones que justifican dicho fenómeno.

1. La urea facilita el hinchamiento de la fibra, por lo que la penetración de los colorantes de bajo peso molecular es más sencilla.

2. La urea actúa como agente disgregante del colorante.

A la vista de anteriores hallazgos, según los cuales elevadas concentraciones de urea en solución tienden a suprimir el hinchamiento de lana en comparación con el hinchamiento en sólo agua, el primer sistema puede parecer conjeturable, ya que un hinchamiento mejor no ocurre en el tratamiento de la lana con una solución en frío de urea.

Considerando lo expuesto, parece probable que la urea facilite la tintura por colorantes, con moléculas suficientemente pequeñas para penetrar como fibra no hinchada, cuando el colorante sea disgregado por la urea.

Cuando éste no sea el caso, la tintura será facilitada sólo si la fibra se hincha para permitir que penetre el colorante disgregado de mayor peso molecular.

Estos hechos fueron dados a conocer por Cockett, Rattee y Stevens (17), quienes pudieron tinter lana con varios colorantes de bajo peso molecular utilizando baños largos en frío y en presencia de urea. Sin embargo, hallaron que la presencia de urea no afectaba en modo alguno a la tintura de Rojo Polar G. Por tanto, parecía probable que aun cuando se disgregara el Rojo Polar G por la solución de urea, la eliminación del hinchamiento de la fibra impidiera incluso la entrada de la forma disgregada del colorante de alto peso molecular. Por tanto, se presentaban dos efectos antagónicos en la tintura: un antihinchamiento inhibidor de la tintura y una disgregación favorecedora de la misma. Por ello, pensamos que si la fibra pudiese penetrar hinchada en la solución de urea, y se mantuviese así durante la tintura en frío, se lograría una rápida tintura, incluso con colorantes de elevado peso molecular. La *Figura 10* muestra el hinchamiento retenido por la fibra tras una hora en solución de urea, cuando ha sido tratada antes de la tintura con ácido fórmico o hidróxido de sodio. Si se utiliza un colorante Azul Brillante Procion M-R, no es necesario ningún tratamiento de pre-hinchamiento para demostrar la mayor fijación del colorante que se da en presencia de urea, si bien se obtienen matices más oscuros cuando se aplica un tratamiento de pre-hinchamiento. La *Figura 11* muestra la fijación obtenida a 25 y 50°C, con y sin urea. Sin duda alguna, la disgregación es suficiente para permitir que los colorantes de bajo peso molecular penetren en la fibra a pesar de la carencia de hinchamiento y, como puede verse por las fijaciones mayores en presencia de urea, se observa la importancia de la disgregación apuntada por Giles en proporcionar más sitios activos en el colorante por fijar. De modo análogo, un simple colorante ácido Azo Geranine 2GS tiñe fácilmente la lana en presencia de urea en frío, como se muestra en la *Figura 12*. Con Rojo G Polar sin prehinchamiento, incluso en presencia de urea, las curvas de agotamiento a temperatura ambiente son bajas.

% DIAMETRO DE HINCHAMIENTO OBTENIDO

| <i>Tratamiento</i> | <i>% Hinchamiento</i> |
|--|-----------------------|
| 300 g/l. urea pH 5 | 3,9 % |
| Agua | 10,9 % |
| 5 % Hidróxido de Sodio | 31 % |
| 5 % Hidróxido de Sodio enjuagado y teñido en presencia de 300 g/l. durante 1 hora | 28 % |
| 98 % Acido Fórmico | 29 % |
| 98 % Acido Fórmico enjuagado y teñido en presencia de 300 g/l. urea durante 1 hora | 19 % |

Fig. 10

AZUL BRILLANTE PROCIÓN M-R

| <i>Tratamiento</i> | <i>% Agotamiento</i> | <i>% Fijación</i> |
|------------------------------|----------------------|-------------------|
| Tintura a 25°C sin urea | 25 % | 18 % |
| Tintura a 25°C 300 g/l. urea | 40 % | 34 % |
| Tintura a 50°C sin urea | 60 % | 38 % |
| Tintura a 50°C 300 g/l. urea | 78 % | 67 % |

Fig. 11

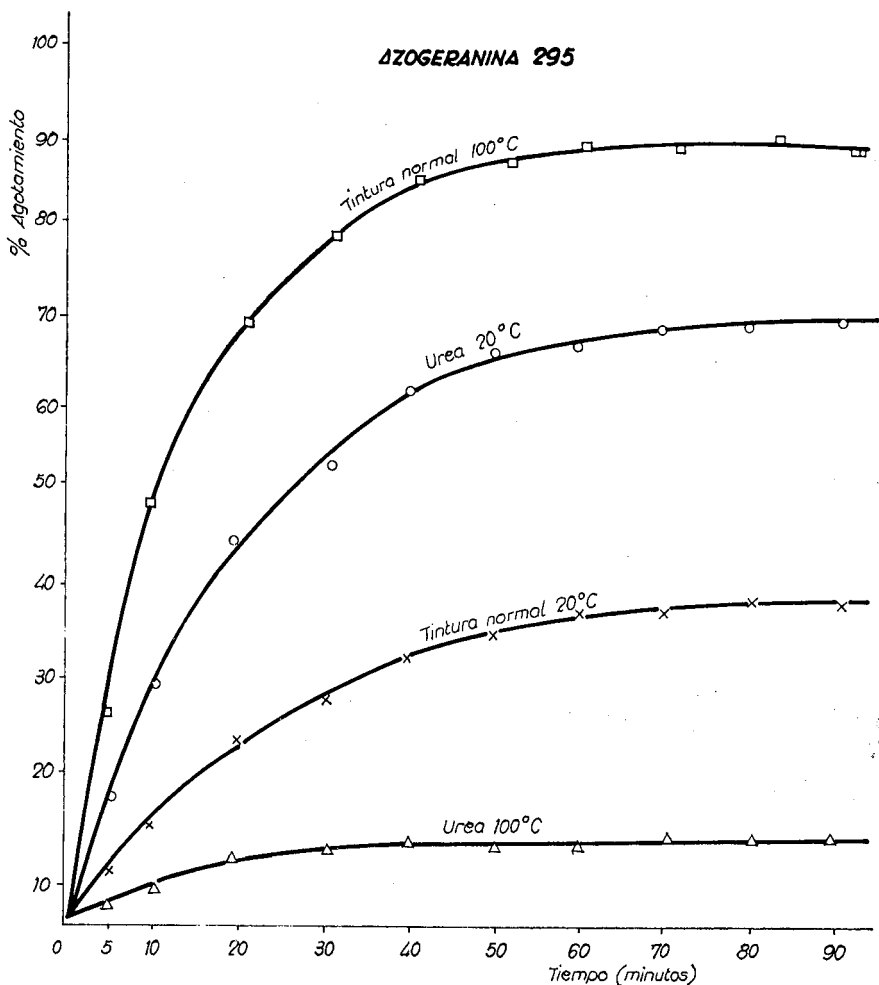


Fig. 12

Tanto con, como sin urea, las curvas son semejantes, siendo el agotamiento máximo del 50 % al cabo de 90 minutos. Por otro lado, gran parte del colorante se deposita sobre la superficie de la fibra y se elimina fácilmente mediante un simple proceso de lavado. Tras la eliminación de este colorante, puede comprobarse que la urea ha mejorado muy ligeramente la toma real de colorante (del 5 al 15 %). Si la fibra está pre-hinchada con 5 % de hidróxido sódico —que produce algún daño— o con 0,98 % de ácido fórmico, entonces nos encontramos con una situación distinta. El agotamiento del colorante es mucho mayor, *Figura 14*, pues sube del 30 al 70 %, aproximadamente, en 90 minutos. El hidróxido de sodio resulta algo más eficaz que el ácido fórmico y en aquellos casos en que tenga lugar un prehinchamiento no hay apenas colorante en la superficie eliminable por lavado. (*Figuras 14 y 15*). El pretratamiento solo, incluso cuando la urea no esté presente en el baño subsiguiente, mejora mucho la absorción del colorante agregado, como se muestra en la *Figura 15*. Aunque en este caso, los valores de agotamiento no alcanzan los mismos que en presencia de urea. La cantidad de colorante en la superficie no es, sin embargo, grande y parece que el hinchamiento por sí solo, permite

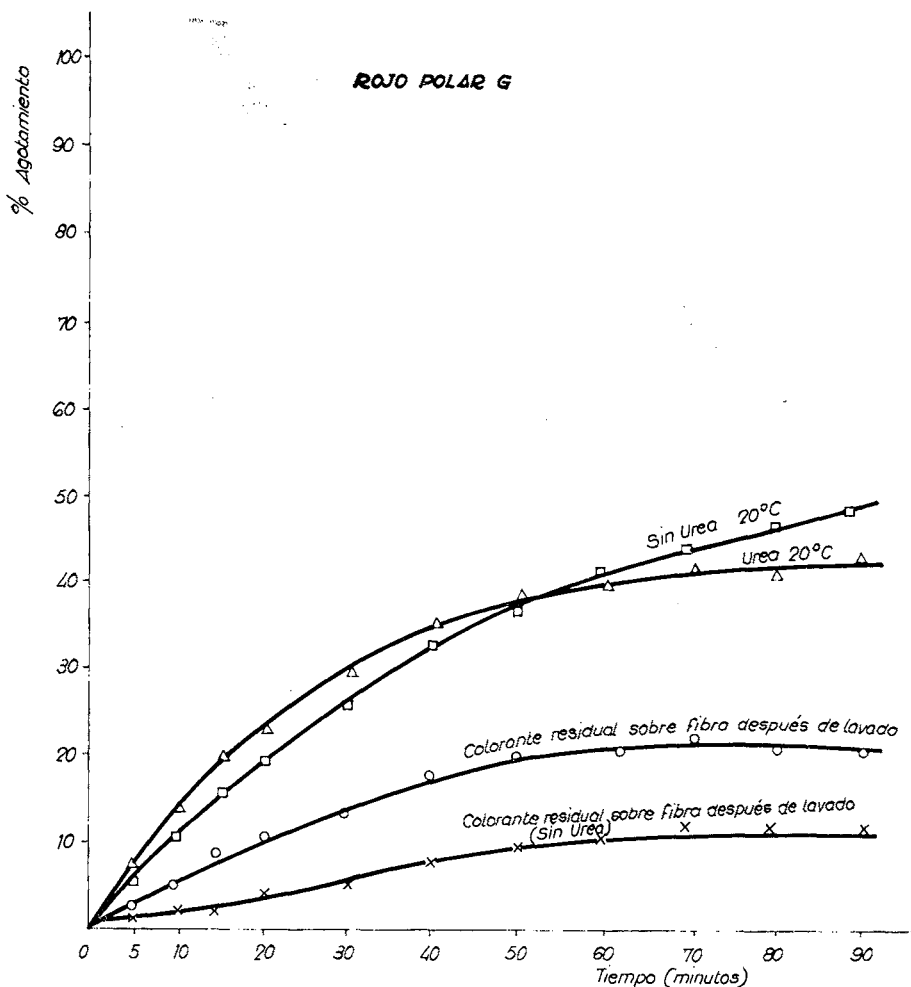


Fig. 13

que haya una penetración razonable. Al llegar aquí en este estudio de la tintura en frío podemos, por tanto, decir que la tintura puede realizarse razonablemente mejorando el hinchamiento (ácido fórmico o hidróxido de sodio) o más eficazmente aún, mejorando el hinchamiento más disgregación del colorante (urea en el baño). La tintura no se efectúa fácilmente mediante disgregación, si el agente disgregante suprime también el hinchamiento de la fibra. Es interesante hacer notar, que la tintura en frío es posible si el colorante de elevado peso molecular se introduce de forma continua, muy diluido, en el baño acuoso frío. Como experiencia, el Rojo Polar G fue disuelto en una mezcla de acetona/etanol con una relación 30 : 70. El espectro de la solución del colorante en esta mezcla indicó que éste quedó disgregado. Esta solución se introdujo con goteo en un baño débilmente ácido en el que había suspendida lana preinchada. Como resultado se obtuvo que el colorante no se hallaba nunca presente en el baño (contrariamente a estar absorbido en el tejido) en concentración suficiente para que se produjese una agregación. Puede verse en la *Figura 16* que esta técnica de disgregación es igualmente efectiva tanto en relaciones de baño grandes como en urea para mejorar la tintura.

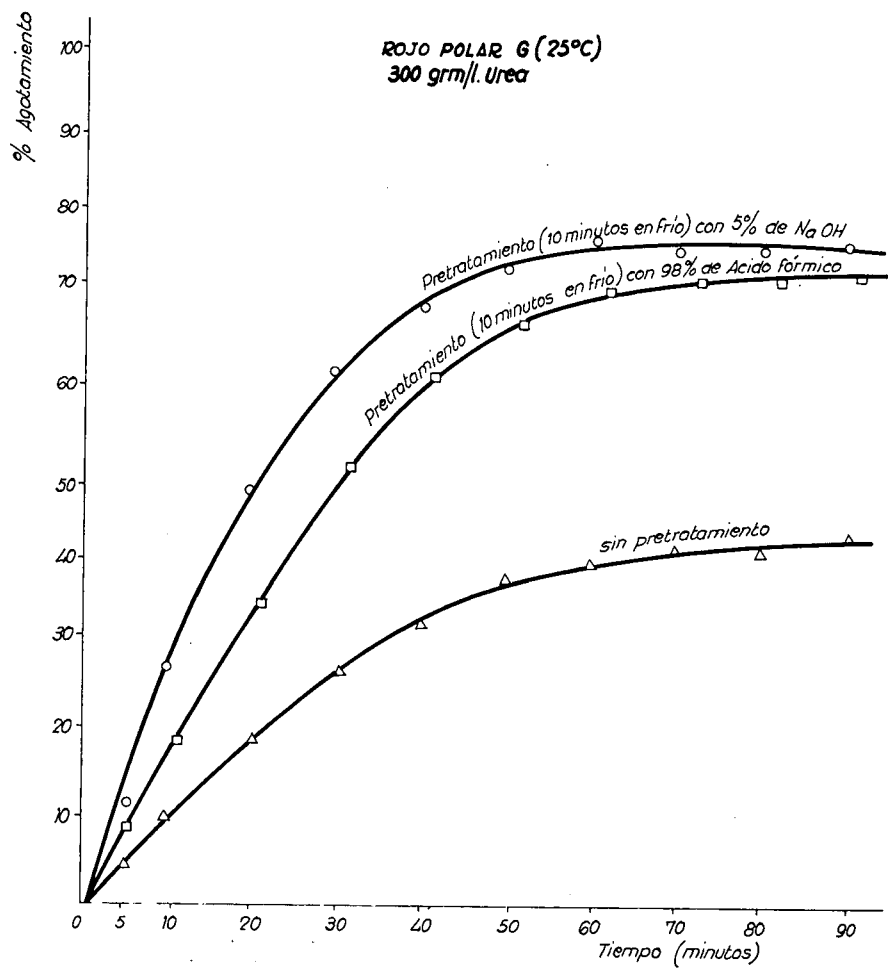


Fig. 14

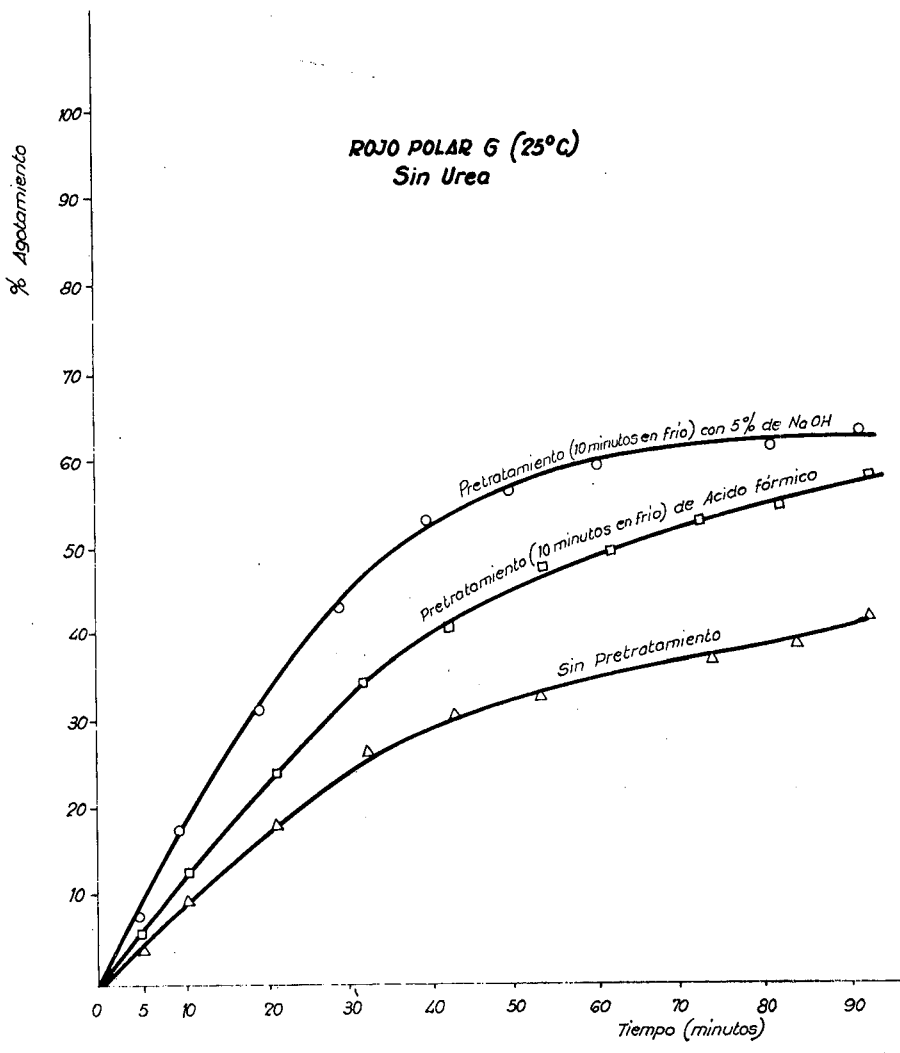


Fig. 15

de la tintura de la fibra pre-hinchada. Además, aún sin pre-hinchamiento, la disgregación es más efectiva en presencia de urea, pues en el caso anterior hay disgregación y el hinchamiento no se inhibe. Aunque una indicación directa mostraría (Figuras 13 y 16) que la urea es tan efectiva como las técnicas de alta dilución, debe tenerse presente que con urea la mitad del colorante agotado se encuentra solamente sobre la superficie, mientras que utilizando la técnica de alta dilución, no tiene lugar tintura de la superficie, por lo que el colorante sobre la fibra es el 45 % utilizando técnicas de alta dilución y el 15 % con el tratamiento de urea. Por todo ello parece que la tintura con grandes relaciones de baño en frío puede llevarse a cabo mediante pre-hinchamiento de la fibra y utilizando urea como coadyuvante de la tintura o mediante tintura en presencia de un reactivo disgregante que no suprima el hinchamiento de la lana.

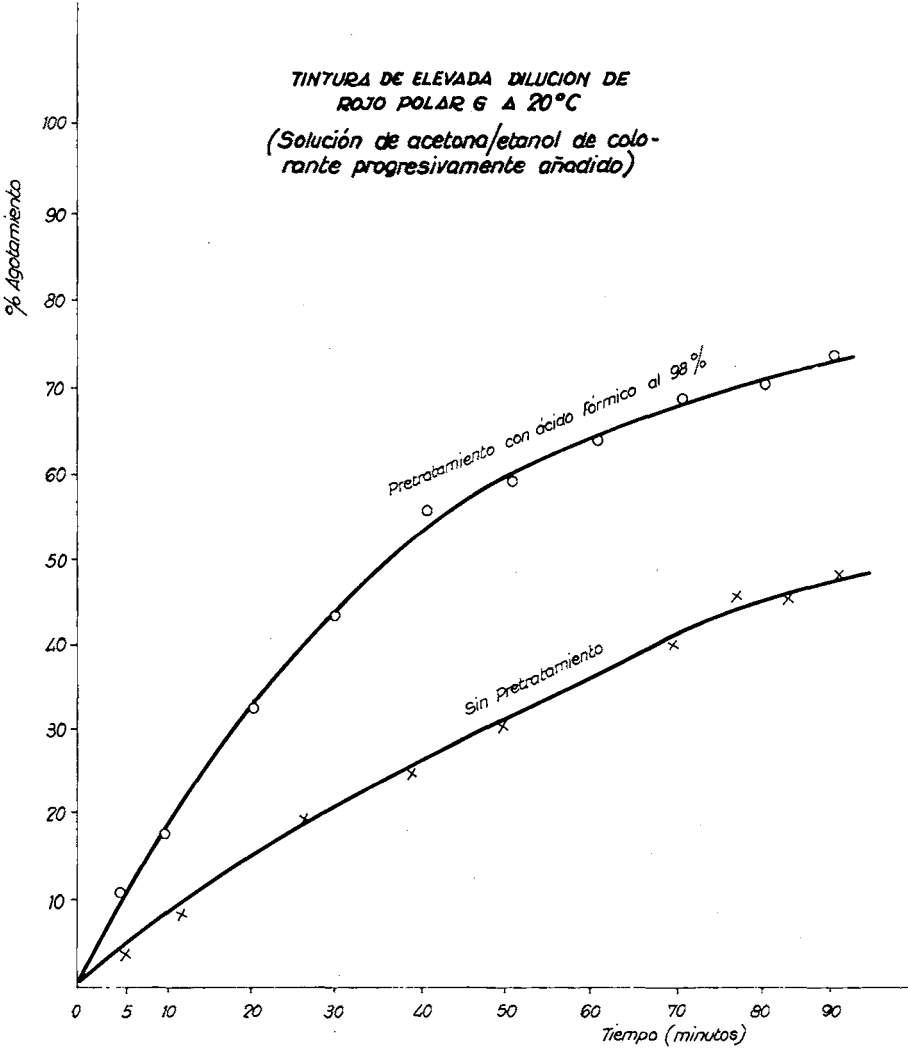


Fig. 16

Wilson (9) ha dado recientemente a conocer un método de tinción de lana a 50°C utilizando 75 % de ácido fórmico como agente de hinchamiento y líquido de baño y sugiere un método de recuperación del disolvente, preparado por él, que resulta económicamente factible.

En nuestro estudio, hemos hallado que algunos colorantes no son estables en tal solución y quizá fuese mejor considerar para futuras investigaciones un tratamiento de pre-hinchamiento seguido por tinturas en algún medio disgregante adecuado, por ejemplo: soluciones de urea (30 %) o de dimetil formamina (40 %), siendo ésta especialmente eficaz para el tipo de colorante ácido batanable. La investigación de tales métodos verdaderamente es un campo en el que merece la pena proseguir.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Harrop, J. S. D. C. 75 (1959) 106.
- (2) Milligan, *ibid.*, 77 (1961) 106.
- (3) Angliss, Brady, Delmenico y Hine, *Text. J. of Australia*, 43 (1968) 17.
- (4) Seltzer y Lewis, *J.S.D.C.* 84 (1968) 501.
- (5) Schellman, *Compt. rend. trav. lab. Carlsberg Serl. Chim.* 29 (1955) 233.
- (6) Crewther, Frasser, Lennox, y Lindley, *Advances in Protein Chemistry* 20 (1965) 191.
- (7) Harrington y Schellman, *Compt. rend. trav. Carlsberg Ser. Chim.* 30 (1965) 13.
- (8) Neurath y Davier, *J. Biol. Chem.*, 212 (1955) 527.
- (9) Visawantha, Pallanch y Leiner *J. Biol. Chem.* 212 (1955) 301.
- (10) Huggins, Tapley y Jensen, *Nature*, 167 (1951) 592.
- (11) Asquith y Booth, *Text. Res. J.*, en imprenta.
- (12) Hadfield y Lemin, *J. Text. Inst.* 51 (1960) T 1351.
- (13) Lofts y Truter, *J. Text. Inst.* 60 (1969) 46.
- (14) Allwörden, *Z. Angew. Chem.*, 29 (196) 77.
- (15) Wolfram, *Text. Res. J.*, 38 (1968) 1144.
- (16) Giles, Rahman y Smith *J. C. S.* (1961) 1209.
- (17) Cockett, Rattee y Stevens, *J. S. D. C.* 85 (1969) 461.
- (18) Fletcher. Comunicación privada.
- (19) Wilson B. W. *J. S. D. C.* 86 (1970) 122.