

CINÉTICAS DE ABSORCIÓN DE COLORANTES EN LA TINTURA DE TEJIDOS DE LANA PREVIAMENTE TRATADOS CON UNA PROTEASA¹⁾

A. Riva*, I. Algaba**, R. Prieto***

0.1. Resumen

En trabajos previos se ha comprobado que el tratamiento enzimático con proteasas produce una cierta modificación de la estructura de la fibra de lana. Dicha modificación puede repercutir en el comportamiento tintóreo de los tejidos tratados. Se ha constatado que los tejidos tratados enzimáticamente presentan cinéticas de tinte más rápidas que los tejidos no tratados. Este efecto es más o menos acusado dependiendo del tipo de colorante utilizado y de la temperatura de tinte.

En este trabajo se estudian las cinéticas de tinte de tejidos de lana tratados con diferentes concentraciones de un enzima del tipo proteasa. El estudio se ha llevado a cabo mediante la realización de isotermas de tinte con colorantes ácidos y premetalizados 2:1.

Se ha determinado el ajuste de los resultados experimentales a diferentes ecuaciones cinéticas, calculando en cada caso las constantes de velocidad y las energías de activación.

Palabras clave: Lana, tinturas, enzimas, ecuaciones cinéticas.

0.2. Summary: KINETICS OF DYE ABSORPTION IN DYEING OF WOOL FABRICS WITH PROTEASE PRE-TREATMENT

In previous works, we have seen how enzyme treatment with proteases gives rise to modification of the structure of wool fibres. This

modification can affect the behaviour of the treated fabrics during the dyeing process. It has been shown that fabrics subjected to enzyme treatment have faster dyeing kinetics than untreated fabrics. This extent to which this is true will depend on the type of dye used and the dyeing temperature.

In this work we look at the dyeing kinetics of wool fabrics treated with different concentrations of a protease enzyme. This study was carried out by means of dye isotherms using acid and premetallised dyes at a concentration of 2:1.

The experimental results fit with various kinetic equations, calculating rate constants and activation energies in each case.

Key words: Wool, dyeing, enzymes, kinetic equations.

0.3. Résumé: CINÉTIQUES D'ABSORPTION DE COLORANTS DANS LA TEINTURE DES LAINAGES PREALABLEMENT TRAITÉS AVEC UNE PROTÉASE

Des études préalables ont vérifié que le traitement enzymatique avec des protéases entraîne une certaine modification de la structure de la fibre de laine. Cette modification peut se répercuter sur le comportement tinctorial des tissus traités. On a constaté que les tissus traités enzymatiquement présentent des cinétiques de teinture plus rapides que les tissus non traités. Cet effet est plus ou moins accusé selon le colorant employé et la température de teinture.

Cette étude porte sur les cinétiques de teinture de lainages traités avec différentes concentrations d'une enzyme de type protéase. L'étude a été conduite en réalisant les isothermes de teinture avec des colorants acides et prémétallisés 2:1.

Nous avons déterminé l'ajustement des résultats expérimentaux aux différentes équations cinétiques, en calculant dans chaque cas les constantes de vitesse et les énergies d'activation.

Mots clé: Laine, teintures, enzymes, équations cinétiques.

* Dra. Ascensión Riva Juan, Profesora Titular de Universidad del Departamento de Ingeniería Textil y Papelería (U.P.C.), Jefa del Laboratorio de Físico-Química de Tintura y Acabados del INTEXTER (U.P.C.)

** Ing. Ind. Inés Algaba Joaquín. Laboratorio de Físico-Química de la Tintura y Acabados del INTEXTER (U.P.C.)

*** Ing. Téc. Remedios Prieto Fuentes, Laboratorio de Físico-Química de la Tintura y Acabados del INTEXTER (U.P.C.)

•) Este trabajo fue publicado en Coloration Technology, 118, 2002, pág. 59-63

1. INTRODUCCIÓN

En trabajos previos se estudió la aplicación de varias proteasas a tejidos de lana para obtener

efectos de acabado que proporcionaran al tejido un tacto más suave y mejor cayente, determinando los efectos del tratamiento enzimáticos sobre las principales propiedades de los tejidos¹⁻²⁾.

Está comprobado que los enzimas proteolíticos producen un cierto ataque a la fibra de lana, modificando su estructura. La intensidad del ataque enzimático depende de la actividad del enzima que, a su vez, está en función de las condiciones de aplicación. Dicho ataque afecta a la epicutícula de la fibra por lo que el tratamiento enzimático puede tener repercusiones en la reactividad de la lana y consecuentemente en su comportamiento tintóreo. Se ha comprobado que tratamientos con proteasas afectan a la capacidad de absorción de los colorantes^{4, 5)}.

En el presente trabajo se ha pretendido profundizar en el estudio del comportamiento cinético en la tintura de la lana tratada enzimáticamente. Para ello se han llevado a cabo isoterma de tintura a 85°C de tejidos de lana tratados a tres concentraciones de enzima y del mismo tipo de tejido sin tratamiento enzimático. Los colorantes utilizados son colorantes ácidos y premetalizados 2:1.

Se ha estudiado el ajuste de las cinéticas obtenidas a las siguientes ecuaciones empíricas: ecuación parabólica, ecuación de Cegarra-Puente y ecuación de Cegarra-Puente modificada⁶⁾. Se han obtenido en cada caso, las constantes de velocidad de las diferentes tinturas. A través de dichas constantes se analiza comparativamente el comportamiento cinético de la lana no tratada y la tratada enzimáticamente a diferentes concentraciones de enzima.

Finalmente, mediante la realización de isoterma de tintura a diferentes temperaturas se han determinado las constantes de velocidad a cada temperatura y las energías de activación. Todo ello para las tinturas de la lana no tratada y de la lana tratada a la concentración de enzima que, entre las estudiadas, produce el cambio cinético más significativo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materia

El tejido utilizado en los tratamientos es un tejido de lana 100%, destinado a artículos de lanería de alta calidad. Las características estructurales de este tejido son:

- Ligamento: Sarga batavia 2e1 b2,1
- Masa laminar: 228 g/m²
- Densidad: Urdimbre, 30hilos/cm
Trama, 25 pasadas/cm

Antes del tratamiento enzimático, el tejido ha sido sometido a las siguientes operaciones:

- Lavado del tejido en cuerda en una máquina del tipo desgrasadora-batán con una solución de carbonato sódico y detergente no iónico
- Aclarado y acidulado final a pH 5

- Secado en máquina rame propia para artículos de lanería.

2.2. Enzima y tratamiento enzimático

El enzima utilizado es una proteasa obtenida por fermentación de un microorganismo del tipo *Bacillus* modificado genéticamente. Según información técnica este enzima está especialmente indicado para mejorar la mano de los tejidos de lana impartiendo una mano suave y un especial caída, así como para minimizar la vellosidad de la superficie y el pilling⁷⁾.

Para el estudio del comportamiento tintóreo de la lana tratada a diferentes concentraciones de enzima, los tratamientos enzimáticos se llevaron a cabo en las siguientes condiciones:

Concentración del enzima	1, 3, 5% s.p.f.
Temperatura	55°C
Tiempo	30 minutos
pH (con carbonato sódico)	8,5
Relación de baño R/B	1/10

El tratamiento enzimático se llevó a cabo en un aparato Linitest.

Al final del tratamiento enzimático, con el objeto de desnaturalizar el enzima, el tejido se trató durante 5 minutos a la temperatura de 90 °C y pH inferior a 4 con ácido sulfúrico. Finalmente el tejido se lavó repetidamente para eliminar restos del enzima y residuos de fibras.

2.3. Colorantes y fórmula de tintura

Los colorantes utilizados son el C.I. Acid Blue 80 y el C.I. Acid Black 194, que corresponden respectivamente a las familias de colorantes ácidos y premetalizados 2:1^{8,9)}. La elección de estos colorantes se debe a que son, en sus respectivas familias, de los que marcan más las diferencias de afinidad en la tintura de lana.

La fórmula de tintura fue la siguiente:

Concentración de colorante	1% s.p.f.
Sulfato sódico	10% s.p.f.
Sulfato amónico	4% s.p.f.
pH (con ácido acético)	4,5
Relación de baño R/B	1/30

2.4. Proceso de tintura

Para el estudio del comportamiento cinético de la lana tratada enzimáticamente se decidió seguir un proceso de tintura isoterma a baja temperatura, 85°C. La elección del proceso a baja temperatura se debe a que en estudios previos habíamos comprobado que la degradación superficial de la fibra producida por el tratamiento enzimático facilita la absorción de los colorantes, lo cual hace posible alcanzar, a temperaturas más bajas de las de un proceso estándar, grados de agotamiento aceptables. Las tinturas se efectuaron sobre el tejido no tratado y sobre los tejidos tratados con concentraciones de enzima de 1, 3 y 5% spf. En estas tinturas no se utilizó auxiliar igualador.

Del tejido sin tratamiento enzimático se efectuaron, además, tinturas en presencia de un producto auxiliar convencional, recomendado en la literatura técnica, para la tintura con los colorantes utilizados en este estudio (tintura con auxiliar: Lanasan LT 1% s.p.f.).

Para el estudio de las energías de activación se realizaron isoterms a 65, 75, 85 y 95°C, sobre el tejido no tratado y tejido tratado con una concentración de enzima del 3% spf.

Las tinturas se hicieron en un aparato Linitest. La absorción de colorante a los diferentes tiempos de tintura se determinó mediante un espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu UV-265 FW.

2.5. Parámetros determinados

Para evaluar el efecto producido por el tratamiento enzimático sobre la tintura de la lana, se determinan los siguientes parámetros:

1. Cinéticas de absorción en las tinturas isoterms a 85°C

2. Constantes específicas de velocidad de tintura. Se calculan por medio del ajuste de los valores experimentales a las ecuaciones cinéticas empíricas siguientes:

a) Ecuación parabólica

$$C_t = K \cdot \sqrt{t}$$

donde: C_t es la concentración de colorante en fibra para un tiempo t
 K es la constante de velocidad de tintura
 t es el tiempo de tintura

La ecuación sólo se adapta a los resultados experimentales desde el origen de la tintura hasta aproximadamente el tiempo de media tintura y en algunos casos puede cumplirse hasta un 80% de agotamiento.

b) Ecuación Cegarra-Puente

$$\ln \left(1 - \frac{C_t^2}{C_\infty^2} \right) = -K \cdot t$$

donde: C_t es la concentración de colorante en fibra para un tiempo t
 C_∞ es la concentración de colorante al equilibrio
 K es la constante de velocidad de tintura
 t es el tiempo de tintura

Esta ecuación se adapta bastante bien a los puntos experimentales de las tinturas en baño de concentración constante.

c) Ecuación Cegarra-Puente modificada.

La ecuación anterior, aunque deducida para baño de concentración constante, puede adaptarse para baño con agotamiento introduciendo en ella

las modificaciones adecuadas. La ecuación modificada tiene la expresión siguiente:

$$\ln \left(-\ln \left(1 - \frac{C_t^2}{C_\infty^2} \right) \right) = a \cdot \ln t + a \cdot \ln k$$

donde: C_t es la concentración de colorante en fibra para tiempo t

C_∞ es la concentración de colorante al equilibrio

K es la constante de velocidad de tintura

t es el tiempo de tintura

a es la pendiente de la recta

$\ln k$ es la ordenada en el origen

3. Energías aparentes de activación. Se aplica la ecuación de Arrhenius

$$K_T = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

donde: K_T es la constante de velocidad para la temperatura T

E es la energía aparente de activación

K_0 es el factor de frecuencia

R es la constante de gases ($R = 1,9858 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T es la temperatura absoluta (en °K)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Cinéticas de absorción en las tinturas isoterms a 85°C

En las figuras 1 y 2 se presentan las cinéticas de absorción a 85°C de los dos colorantes estudiados para las diferentes concentraciones de enzima en el tratamiento enzimático. También se presenta la cinética de tintura de la lana no tratada teñida en presencia de producto auxiliar en el baño.

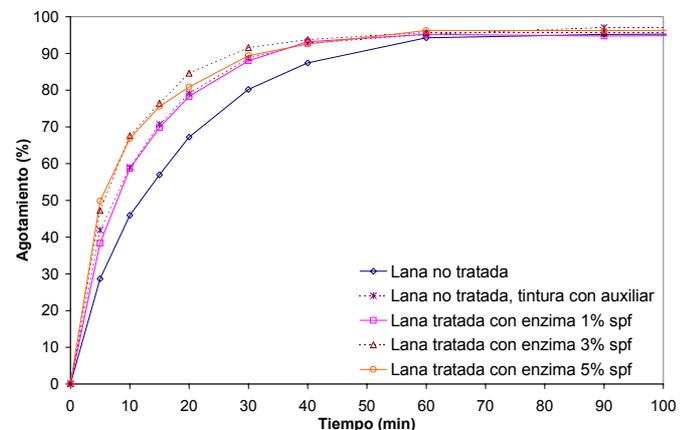


FIGURA 1: Cinética de absorción del colorante C.I. Acid Blue 80

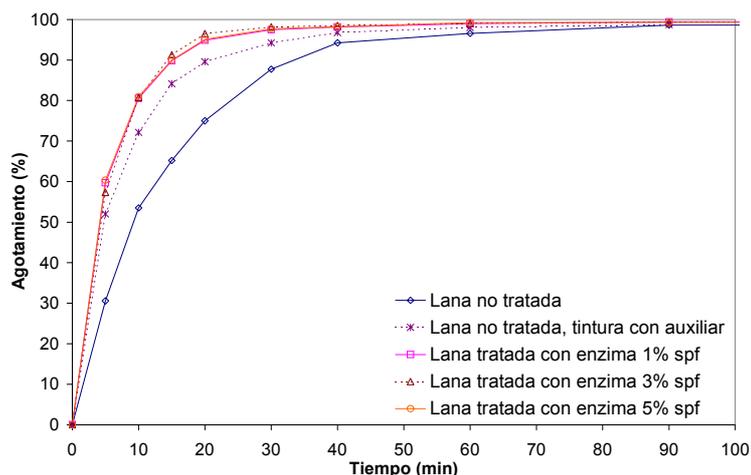


FIGURA 2: Cinética de absorción del colorante C.I. Acid Black 194

Estos resultados nos muestran que, para los dos colorantes estudiados, el pretratamiento con enzima da lugar a una mayor velocidad de tintura. Los agotamientos al final de la tintura no presentan diferencias importantes. El aumento de la absorción de colorante en las primeras etapas de la tintura, producido por el tratamiento enzimático, es de orden similar al que se produce al teñir la lana no tratada en presencia del producto auxiliar.

Para el colorante C.I. Acid Blue 80 el tejido tratado con 1% de enzima presenta una cinética similar al tejido teñido en presencia de auxiliar. Para mayores concentraciones de enzima, la cinética es algo más rápida. En el caso del colorante C.I. Acid Black 194, para todos los tejidos tratados enzimáticamente, la tintura es más rápida

que para el tejido no tratado o el no tratado teñido con auxiliares.

3.2. Constantes específicas de velocidad de tintura

En la tabla 1 se muestran los valores de las constantes de velocidad obtenidas en el ajuste de las diferentes ecuaciones cinéticas a los resultados experimentales y el índice de correlación R^2 obtenido en las rectas de regresión, para el colorante C.I. Acid Blue 80. Los valores indicados corresponden al mejor ajuste hasta un agotamiento de aproximadamente el 95% del agotamiento final. En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para el colorante C.I. Acid Black 194.

TABLA 1

Constantes específicas de velocidad para el colorante C.I. Acid Blue 80, ajuste de los valores experimentales a las ecuaciones parabólica, Cegarra-Puente y Cegarra-Puente modificada

	Ecuación parabólica		Ecuación Cegarra-Puente		Ecuación Cegarra-Puente modificada	
	K (min^{-1})	R^2	K (min^{-1})	R^2	K (min^{-1})	R^2
Lana no tratada	1,3730	0,9680	0,0406	0,9723	0,0352	0,9990
Lana no tratada, tintura con auxiliar	1,6149	0,9549	0,0570	0,9900	0,0524	0,9996
Lana tratada con enzima 1% spf	1,6360	0,9643	0,0553	0,9846	0,0501	0,9984
Lana tratada con enzima 3% spf	1,7515	0,9038	0,0650	0,9925	0,0631	0,9929
Lana tratada con enzima 5% spf	1,7321	0,8923	0,0562	0,9954	0,0580	0,9979

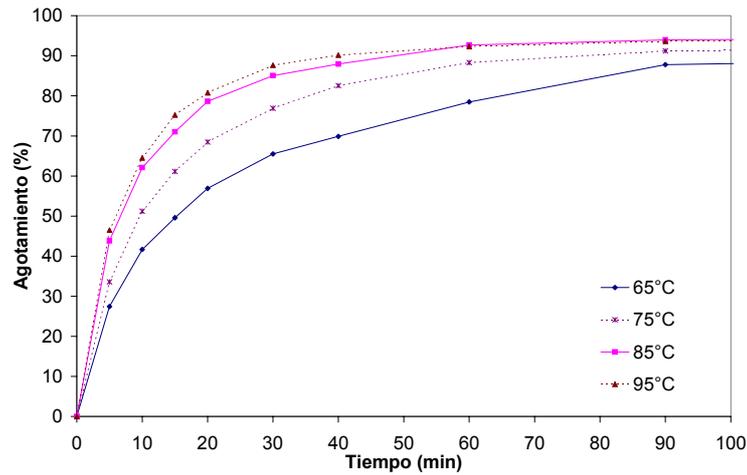


FIGURA 4: Cinética de absorción del colorante C.I. Acid Blue 80, tejido tratado con 3% spf de enzima

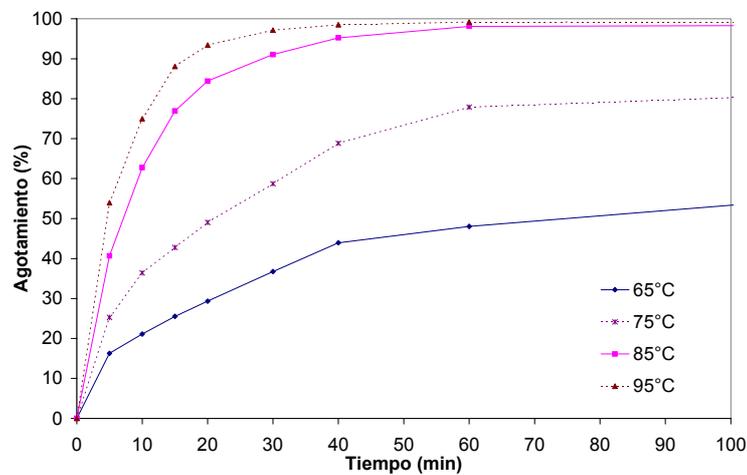


FIGURA 5: Cinética de absorción del colorante C.I. Acid Black 194, tejido no tratado

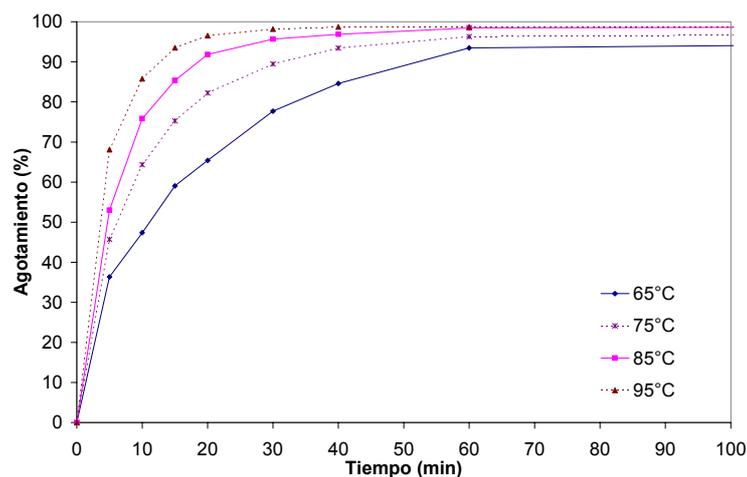


FIGURA 6: Cinética de absorción del colorante C.I. Acid Black 194, tejido tratado con 3% spf de enzima

En las figuras se puede observar que, lógicamente, un aumento de la temperatura produce cinéticas más rápidas tanto en la tintura del tejido sin tratar como en la del tejido tratado. La influencia de la temperatura es mucho más acusada en el caso del tejido no tratado, cuya tintura a 65°C presenta absorciones de colorante muy bajas. El incremento en la absorción de

colorante no es tan acusado en las tinturas realizadas sobre el tejido tratado enzimáticamente: en este tejido las tinturas efectuadas a bajas temperaturas tienen ya absorciones mucho más elevadas que el tejido sin tratar. Las diferencias de absorción de colorante entre el tejido tratado y no tratado son mayores cuanto menor es la temperatura de tintura.

Las tablas 3 y 4 muestran las constantes de velocidad para las diferentes temperaturas de

tintura, aplicando la ecuación de Cegarra-Puente modificada que es la que presenta un mejor ajuste.

TABLA 3
 Constantes de velocidad, C.I. Acid Blue 80

T (°C)	Tejido no tratado		Tejido tratado (enzima 3% spf)	
	K (min ⁻¹)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²
65	0,0077	0,9987	0,0197	0,9931
75	0,0169	0,9935	0,0300	0,9793
85	0,0316	0,9970	0,0494	0,9877
95	0,0474	0,9974	0,0601	0,9922

TABLA 4
 Constantes de velocidad, C.I. Acid Black 194

T (°C)	Tejido no tratado		Tejido tratado (enzima 3% spf)	
	K (min ⁻¹)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²
65	0,0050	0,9900	0,0326	0,9947
75	0,0160	0,9976	0,0524	0,9890
85	0,0555	0,9877	0,0819	0,9882
95	0,0879	0,9938	0,1311	0,9993

Los valores que se muestran en las tablas indican que, para todas las temperaturas, el tratamiento enzimático produce un aumento significativo de los valores de las constantes de velocidad en comparación con los obtenidos en el tejido sin tratar. Cuanto menor es la temperatura, mayor es la diferencia entre las constantes de velocidad. Estos resultados son lógicos si tenemos en cuenta que el tratamiento enzimático produce una cierta degradación en la superficie de la fibra, que facilita la difusión de colorante. El efecto es más notorio a las temperaturas más bajas de tintura, ya que a estas temperaturas la energía para la difusión del colorante es insuficiente en el caso de la lana no tratada.

De forma global podemos decir que el aumento de absorción de colorante producido por el tratamiento enzimático puede equipararse al aumento de absorción producido por un aumento de 10 o más grados de temperatura en la tintura de

la lana no tratada. Es decir, que un tratamiento enzimático, además de conferir efectos de acabado sobre los tejidos de lana, da la posibilidad de efectuar la tintura a temperaturas más bajas.

A partir de las constantes de velocidad indicadas en las tablas anteriores se han calculado las energías aparentes de activación para cada colorante, mediante la ecuación de Arrhenius. La energía aparente de activación se define como el valor de la energía que permite que las moléculas de colorante activadas venzan la resistencia de la fibra y se difundan hacia su interior. Un menor valor de E significa una menor resistencia de la fibra a la difusión del colorante y una menor dependencia de la temperatura.

Los resultados de las energías de activación y los coeficientes de correlación del ajuste se exponen en la tabla 5.

TABLA 5
 Energía aparente de activación

	C.I. Acid Blue 80		C.I. Acid Black 194	
	E (kcal/mol)	R ²	E (kcal/mol)	R ²
Tejido no tratado	15,078	0,9869	24,491	0,9747
Tejido tratado (enzima 3% spf)	9,546	0,9796	11,410	0,9993

Se puede apreciar que, para los dos colorantes estudiados, se produce una disminución significativa en la energía de activación al realizarse un tratamiento enzimático previo a la tintura. Los valores de energía de activación en la tintura de tejido tratado con 3% spf de enzima son de aproximadamente la mitad que los correspondientes a la tintura de los tejidos no tratados. Esta disminución corrobora que el tratamiento enzimático produce una disminución la resistencia que opone la fibra de lana a la difusión del colorante.

4. CONCLUSIONES

4.1. El tratamiento enzimático de tejidos de lana con una proteasa afecta a la absorción de colorante en la tintura posterior. Todos los tejidos tratados a diferentes concentraciones de enzima muestran un aumento de la absorción respecto al tejido no tratado. Se observa que, en general, la absorción de los tejidos tratados enzimáticamente iguala o supera la obtenida para un tejido no tratado en una tintura en presencia de un producto auxiliar convencional.

4.2. Las diferencias de absorción de colorante encontradas para los tejidos tratados a tres concentraciones (1, 3 y 5% spf) de enzima no son muy grandes, siendo la concentración de 3% s.p.f. de enzima la que produce mayores absorciones.

4.3. Para agotamientos del 95%, sobre el agotamiento total en el equilibrio, la ecuación que se ajusta mejor a los valores experimentales es la ecuación de Cegarra-Puente modificada. Las constantes de velocidad calculadas mediante esta ecuación indican que el tratamiento enzimático da lugar a tinturas con constantes de velocidad mayores, es decir, a cinéticas más rápidas. Las diferentes concentraciones de enzima utilizadas no conducen a diferencias importantes en la velocidad de tintura.

4.4. El tratamiento enzimático produce un aumento significativo de los valores de las constantes de velocidad, en comparación con los obtenidos en el tejido sin tratar, a todas las temperaturas de tintura estudiadas. Cuanto menor es la temperatura mayor es la diferencia entre constantes, disminuyendo dicha diferencia a medida que aumenta la temperatura de tintura.

4.5. El tratamiento enzimático de los tejidos produce una disminución significativa en la energía de activación para los dos colorantes estudiados.

4.6. Los valores de energía de activación obtenidos en la tintura de tejido tratado con 3% spf de enzima son de aproximadamente la mitad que los correspondientes a los tejidos no tratados. Esta disminución indica que el tratamiento enzimático de los tejidos hace disminuir la resistencia que opone la fibra de la lana a la absorción del colorante.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la empresa española Artexil por haber fabricado el tejido de lana utilizado en este estudio, a las empresas Novo Nordisk y Sandoz por el suministro del enzima y de los colorantes respectivamente. Nuestra gratitud a la Sra. P. Ferrer por su colaboración en el trabajo experimental.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Riva, A., Algaba I., Prieto R., Efectividad de un tratamiento enzimático en el acabado de tejidos de lana, *Revista de Química Textil*, **147**, 102-108, Abril-Junio (2000).
2. Cegarra J., Riva A., Gacén J., Naik A., Parametri chimici e fisici della lana trattata enzimaticamente con una cheratinasi, *Tintoria*, **4**, 64-69, Aprile (1992).
3. Riva A., Algaba I., Prieto R., Effects of enzymatic treatments of wool fabrics regarding dyeing absorption, colour and colour fastness, *Symposium on Biotechnology in Textile Industry*, 3-7, (Póvoa de Varzim) Portugal, Mayo (2000).
4. Riva A., Cegarra J., Prieto R., Influence of enzymatic treatments on wool dyeing, *Melliand Textilberichte*, **11**, 934-938, Nov. (1991).
5. Riva A., Alsina J.M., Prieto R., A new possible function of enzymes as auxiliary agents in wool dyeing, *J.S.D.C.*, **115**, 5-9, April (1999).
6. Cegarra J., Puente P., Valldeperas J., *Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles*, Ed. Universidad Politécnica de Cataluña (1981).
7. Novo Nordisk. Ficha técnica enzima Novolan T.
8. Sandoz. Catálogo técnico de colorantes Sandolán.
9. Sandoz. Catálogo técnico de colorantes Lanasyln.