

NUEVOS ESTABILIZADORES PARA EL BLANQUEO DE LANA CON PEROXIDO DE HIDROGENO

PARTE 1.- COMPORTAMIENTO FISICO QUIMICO DE LOS ESTABILIZADORES.

J. Cegarra*, J. Gacén**, D. Cayuela***, M^a C. Riva**** y A. Bernades*****

0.1. Resumen

En este trabajo se estudian algunas de las propiedades fisico-químicas y ecológicas del NTA y del DTPMP comparativamente con el Estabilizador C, desde el punto de vista de su uso como estabilizadores en el blanqueo de la lana con peróxido de hidrógeno. Como propiedades físico-químicas se estudian: a) las curvas de neutralización de los estabilizadores y su influencia en el pH interno de la fibra; b) la cinética de descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia y en ausencia de la fibra de lana; c) capacidad de formación de complejos con el hierro contenido en la lana a diferentes pH. Como propiedades ecológicas se determina la biodegradabilidad y el efecto eutroficante de los estabilizadores. El estudio se finaliza con unas pruebas preliminares de blanqueo de la lana. En general el orden de prioridad puede establecerse como, Estabilizador C, DTPMP y NTA, aunque debe continuarse el estudio para adoptar una clasificación definitiva.

Palabras clave: blanqueo, lana, peróxido de hidrógeno, estabilizadores de blanqueo.

0.2. Summary. NEW STABILIZER FOR WOOL BLEACHING WITH HYDROGEN PEROXIDE. 1st. PART-PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOUR OF STABILIZERS

Some physicochemical and ecological properties of NTA and DTPMP are comparatively studied with the Stabiliser C in this paper with regard

*Dr. Ing. José Cegarra Sánchez, Profesor Emérito de la Universidad Politécnica de Catalunya en su Departamento de Ingeniería Textil y Papelera y en el INTEXTER.

** Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén. Catedrático de Universidad en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (UPC). Responsable de "Polímeros Textiles" en la E.T.S.I.I.T. (UPC). Jefe del Laboratorio de "Polímeros Textiles" del INTEXTER.

***Dra. en Ciencias Químicas, Diana Cayela Marín. Colaboradora de Investigación de la Universidad Politécnica de Catalunya, en el Laboratorio de Polímeros Textiles del INTEXTER.

****Dra. en Ciencias Biológicas, M^a Carmen Riva Juan. Investigadora de la Universidad Politécnica de Catalunya. Jefa del Laboratorio de Toxicología Ambiental del INTEXTER.

***** B. Sc. Ana Bernades, Ing. Téc. Químico.

to their use as stabilisers in wool bleaching with hydrogen peroxide. The physicochemical properties examined are as follows: a) the neutralization curves of stabilisers and their influence in the internal pH of the fibre; b) the decomposition kinetics of the hydrogen peroxide in the presence and in the absence of wool fibre; c) ability to form a complex with the iron in the wool, at different pH. The ecological properties determined were the biodegradability and the eutrophic effect of the stabilisers. This study finalizes with some preliminary test of wool bleaching. The provisional priority can be established in this way: Stabiliser C, DTPMP y NTA. It will be later convenient to continue this study to fix the definitive classification.

Key words: bleaching, wool, hydrogen peroxide, stabilisers of bleaching.

0.3. Résumé. NOUVEAUX STABILISATEURS POUR LE BLANCHIMENT DE LA LAINE AVEC DU PEROXYDE D'HYDROGENE. 1ère PARTIE - COMPORTEMENT PHYSICO-CHEMIQUE DES STABILISATEURS.

Dans ce travail, on étudie quelques-unes des propriétés physico-chimiques et écologiques du NTA et du DTPMP en comparaison avec le Stabilisateur C, du point de vue de leur utilisation comme stabilisateurs dans le blanchiment de la laine avec du peroxyde d'hydrogène. Comme propriétés physico-chimiques, on étudie: a) les courbes de neutralisation des stabilisateurs et leur influence sur le pH interne de la fibre; b) la cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence ou en absence de la fibre de laine; c) la capacité de formation de complexes avec le fer contenu dans la laine à différents pH. Comme propriétés écologiques, on détermine la biodégradabilité et l'effet eutrophisant des stabilisateurs. L'étude se termine par des essais préliminaires de blanchiment de la laine. En général, l'ordre de priorité peut être établi comme, Stabilisateur C, DTPMP et NTA; néanmoins cette étude doit être poursuivie pour adopter une classification définitive.

Mots clé: blanchiment, laine, peroxyde d'hydrogène, stabilisateurs de blanchiment.

1. INTRODUCCION

El uso de fosfatos alcalinos en los procesos de lavado y blanqueo de textiles tiende actualmente a ser sustituido por otros compuestos orgánicos e inorgánicos. En lugar de los fosfatos, ha sido recomendado el uso de zeolitas, silicatos sódico-alumínico, combinados con ácidos poliacrílicos, aminocarboxílicos^{1,2,3,4)} o fosfónicos o sus sales⁵⁾, al ser eficaces para la formación de complejos con sales de metales alcalinotérreos e hierro o cobre. Su efecto en la estabilización de los baños de blanqueo con peróxido de hidrógeno no ha sido suficientemente estudiado aunque su uso es muy frecuente en las formulaciones comerciales del blanqueo de fibras celulósicas con peróxido de hidrógeno.

En vista de esto, y después de una busca de las propiedades ecológicas de los compuestos existentes en el mercado, se seleccionaron para este estudio los siguientes:

- Nitrilo triacetato sódico (NTA)
- Dietilentriaminopentametilfosfonatosódico (DTPMP)

Estos compuestos se han estudiado comparativamente con el Estabilizador C, una mezcla de pirofosfato sódico y de oxalato amónico, recomendado actualmente para el blanqueo de lana con peróxido de hidrógeno.

En la primera parte de este estudio y para cada producto, el programa de trabajo ha sido dividido en los siguientes apartados:

- Curvas de neutralización de los diferentes estabilizadores y pH interno de la lana.
- Cinéticas de descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de los diferentes estabilizadores con y sin lana.
- Formación de complejos de los estabilizadores con el hierro presente en una lana de Sudáfrica a diferentes pH.
- Propiedades ecológicas de los estabilizadores.
- Pruebas preliminares de blanqueo de lana.

2. CURVAS DE NEUTRALIZACION DE LOS DISTINTOS ESTABILIZADORES Y pH INTERNO DE LA LANA

Se han realizado las curvas de neutralización de los estabilizadores y la variación del pH interno de la lana frente al tiempo en contacto con la solución de los estabilizadores, para conocer la variación del pH de las soluciones y el pH interno de la lana, según el estabilizador usado.

2.1. Curvas de neutralización

Se prepararon disoluciones de cada uno de los productos, que contenían 4,5 g/l de estabilizador

y se evaluaron potenciométricamente con HCl 0,1 a 25°C; después de la adición de cada gota se anotó el valor del pH. En el caso del DTPMP, se añadieron previamente 2,5 g/l de NaOH para obtener su sal sódica.

Los resultados se muestran en la Fig. 1.

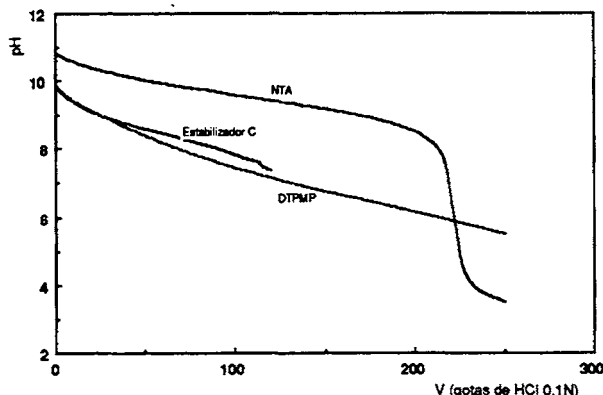


FIGURA 1. Curvas de neutralización de los estabilizadores.

Las curvas de neutralización muestran que la de los estabilizadores DTPMP y Estabilizador C, son similares, mientras que la del NTA es bastante distinta de las anteriores. La pendiente a pH 9, pH en el que se lleva a cabo el blanqueo de la lana con Estabilizador C, para los tres productos es la siguiente.

Estabilizador C	-0,015
NTA	-0,012
DTPMP	-0,025

Esto significa que el poder regulador de los tres productos es: NTA, Estabilizador C y DTPMP.

2.2. pH del extracto acuoso de la lana

Esta determinación permite conocer la variación del pH interno de la lana en función del tiempo de contacto con las soluciones de los estabilizadores y su proximidad o distancia al pH de estos.

Determinación.- Se preparó una disolución de los diferentes estabilizadores a pH 10, se ambientó a la temperatura de trabajo (45°C y 55°C) y se introdujo la lana. Se agitó cuidadosamente cada 15 minutos y, cuando se acabó el tiempo de tratamiento, se sacó la muestra de lana del baño y se lavó cuatro veces durante 5 minutos con agua destilada. Se secó la lana a temperatura ambiente y se homogenizó.

El pH del extracto acuoso de la lana y el de la solución se determinaron, de acuerdo con las normas I.W.T.O. Los resultados para 55°C se muestran en las Figuras 2- 4.

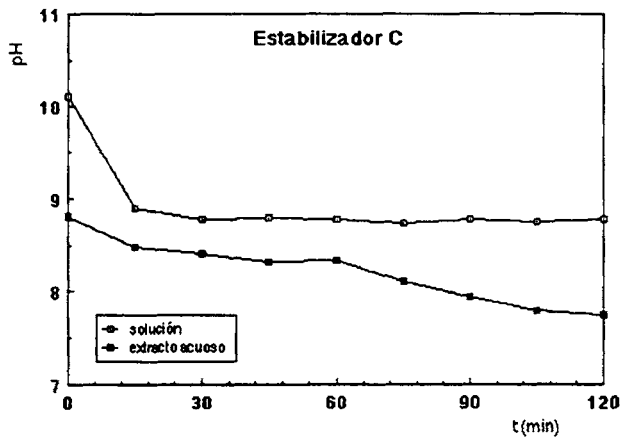


FIGURA 2. pH del extracto acuoso de la lana y de la solución de Estabilizador C.

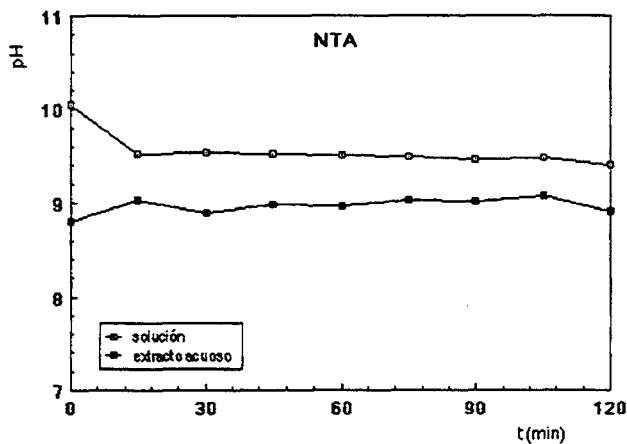


FIGURA 3. pH del extracto acuoso de la lana y de la solución de NTA.

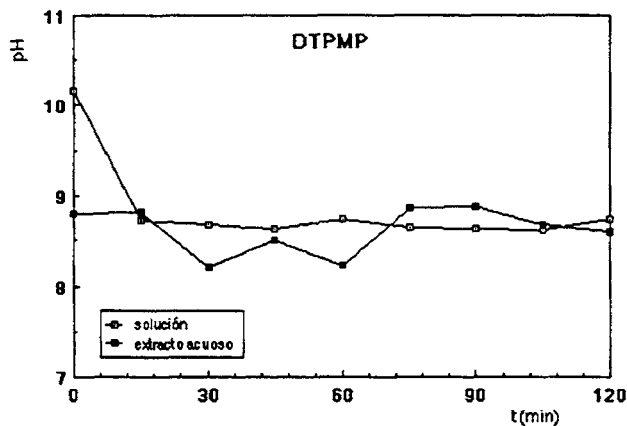


FIGURA 4. pH del extracto acuoso de la lana y de la solución de DTPMP.

En la Fig. 2 se aprecia que la solución de Estabilizador C disminuye en pH desde 10 hasta 8,8 en 15 minutos y se mantiene a este valor durante el tiempo de evaluación. El pH del extracto acuoso de la lana disminuye continuamente desde 8,7 hasta 7,7 después de 120 minutos, mostrando cierta estabilidad a partir de este tiempo.

La Fig. 3 muestra que en el caso de NTA, el pH de la solución se mantiene muy estable a 9,5 después de 15 minutos. El pH del extracto acuoso de la lana aumenta ligeramente de 8,7 a 9 a los 15 minutos, manteniéndose en este valor durante el tiempo total de la determinación.

La Fig. 4 muestra que el pH de la solución de DTPMP se estabiliza a pH 8,7 a los 15 minutos, muy parecido al Estabilizador C. El valor del pH del extracto acuoso de la lana, a pesar de algunas fluctuaciones, probablemente debidas a errores experimentales, se mantiene cerca del pH de las soluciones, lo que sugiere una acción tampón más rápida y más estable que los otros dos productos.

3. CINÉTICAS DE DESCOMPOSICIÓN DEL PEROXIDO DE HIDROGENO EN PRESENCIA DE LOS DIFERENTES ESTABILIZADORES SIN Y CON LANA

Las condiciones experimentales fueron:

Materiallana merino Australia de 21n
 Concentración de peróxido de hidrógeno.....2 Vol O/l
 Concentración de estabilizador4,5 g/l
 Relación de baño1/15
 Temperatura50°C
 Tiempo para la evaluación de la concentración de peróxido de hidrógeno y pH..... de 0 a 120 min. cada 15 y 2 min. respectivamente

Los resultados se muestran en las Figs. 5-8 de donde se deduce la siguiente información:

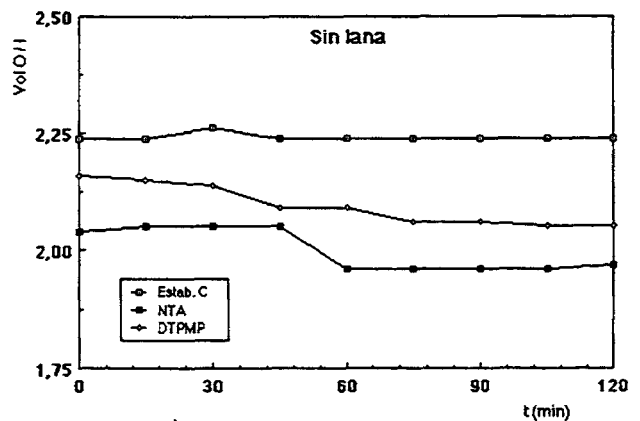


FIGURA 5. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno en ausencia de lana.

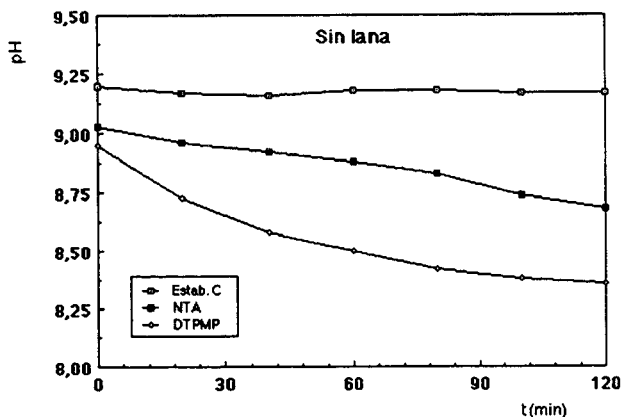


FIGURA 6. Variación del pH en ausencia de lana.

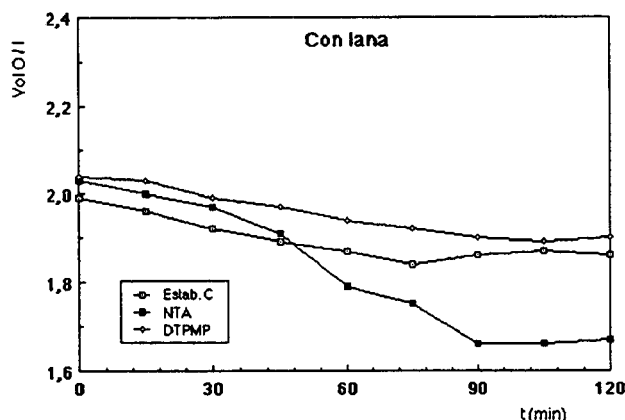


FIGURA 7. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno en presencia de lana.

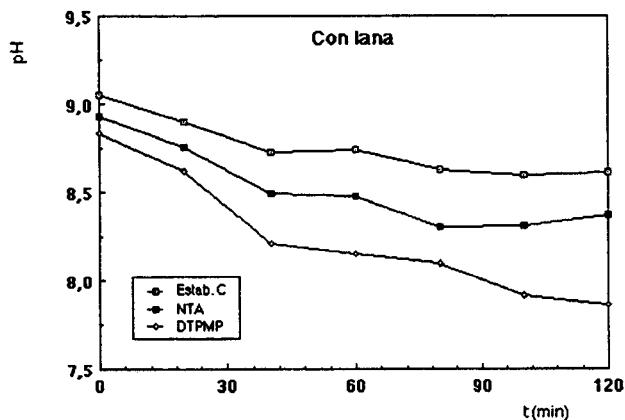


FIGURA 8. Variación del pH en presencia de lana.

Las Figs. 5 y 7 muestran la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno en ausencia y en presencia de lana. En el primer caso, el Estabilizador C estabiliza mejor que el NTA y el DTPMP, que son muy similares; en presencia de

lana, la estabilización con Estabilizador C y DTPMP es parecida mientras que el NTA estabiliza menos.

Las Figs. 6 y 8 muestran la variación del pH en ausencia y en presencia de lana. La menor variación del pH en ambos casos se obtiene con el Estabilizador C, mientras que el NTA estabiliza mejor que el DTPMP en ambos casos.

De lo anterior, parece que el orden de acción sería: Estabilizador C, DTPMP y NTA.

4. FORMACION DE COMPLEJOS CON EL HIERRO PRESENTE EN LA LANA DE SUDAFRICA A DIFERENTES pH.

Una propiedad interesante de los estabilizadores es su capacidad de formación de complejos con el hierro presente en la lana para evitar su acción catalítica durante el blanqueo con peróxido de hidrógeno. Se ha determinado esta capacidad complejante en el rango de pH empleado en el blanqueo de la lana.

Se trataron 4 gramos de lana de Sudáfrica con los tres estabilizadores a una concentración de 4,5 g/l y una relación de baño 1/15 a 50°C durante 2 horas en un rango de pH entre 8 y 10. La determinación del hierro, previa hidrólisis de la lana con ácido nítrico, se llevó a cabo por absorción atómica. Los resultados se muestran en la Fig. 9.

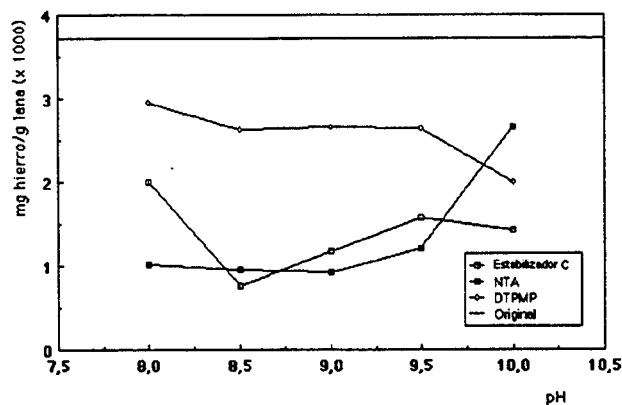


FIGURA 9. Contenido de hierro de la lana a diferentes pH.

De acuerdo con los valores que se observan en la Fig. 9, los mejores agentes secuestrantes entre pH 8 y 9,5 son el Estabilizador C y el NTA; las variaciones del poder secuestrante entre pH 8,5 y 9,5 de estos dos productos no son importantes.

5. PROPIEDADES ECOLOGICAS DE LOS ESTABILIZADORES

Se han determinado dos características: la Biodegradabilidad y el efecto eutroficante.

5.1. Biodegradabilidad

La determinación de la biodegradabilidad se ha llevado a cabo de acuerdo con el OCDE Standart No 302-B que indica el porcentaje de carbono total consumido en 28 días. Los resultados se muestran en las Figs. 10-12. Por otra parte, se han estudiado los grupos fosfato y fosfónico del Estabilizador C y el DTPMP respectivamente, de acuerdo con la técnica descrita por J. Rodier; los resultados se muestran en las Figs. 13 y 14.

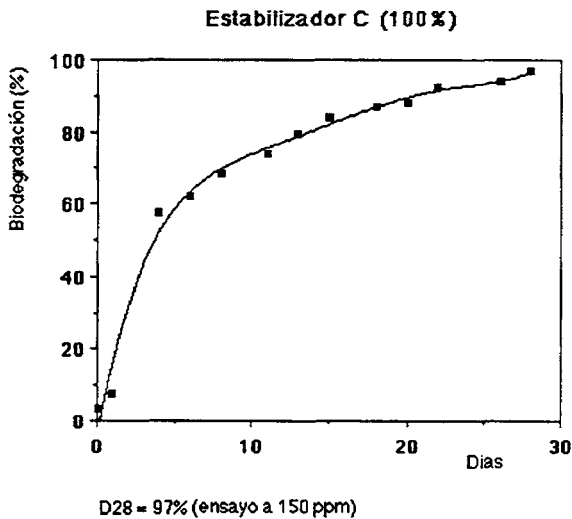


FIGURA 10. Porcentaje de Biodegradabilidad del Estabilizador C.

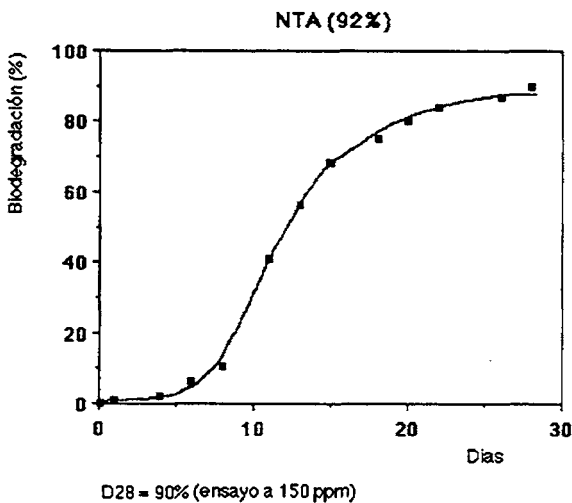


FIGURA 11. Porcentaje de Biodegradabilidad del NTA.

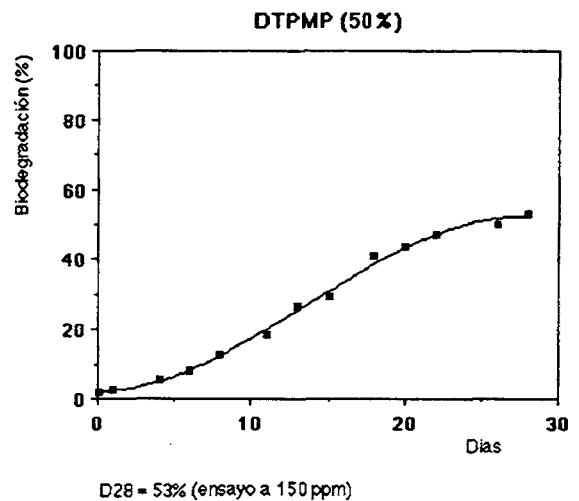


FIGURA 12. Porcentaje de Biodegradabilidad del DTPMP.

Según estos resultados, los componentes orgánicos del Estabilizador C y el del NTA tienen después de 28 días una Biodegradabilidad del 100 y del 92%, respectivamente. La Biodegradabilidad es, después de 10 días, del 72 y 65% respectivamente, lo que coloca al Estabilizador C en una posición mejor que el NTA. Los peores resultados de Biodegradabilidad se obtienen con el DTPMP: 50 y 18% después de 28 y 10 días, respectivamente.

En las Figs. 13 y 14 se han representado los valores del contenido en fosfatos y fosfonatos para el Estabilizador C y el DTPMP, respectivamente.

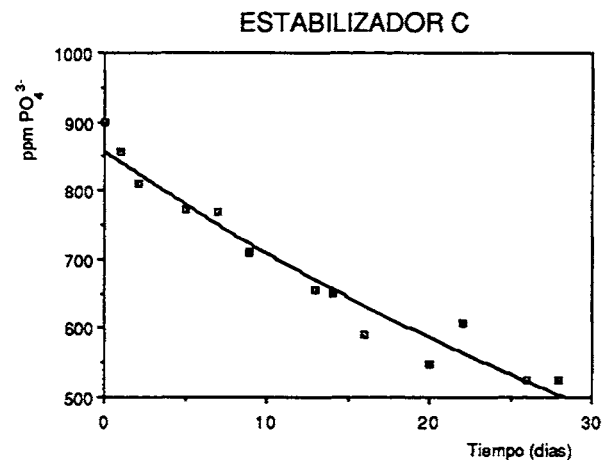


FIGURA 13. Variación del PO₄³⁻ contenido en el Estabilizador C.

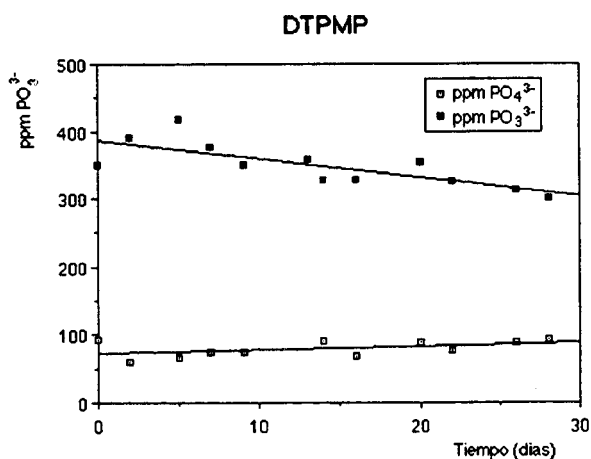


FIGURA 14. Variación del PO₄³⁻ contenido en el DTPMP.

En la Fig. 13 se observa que el PO₄³⁻ contenido en el Estabilizador C se degrada hasta 500 ppm en 28 días, aproximadamente el 60% de la cantidad inicial, mientras que el PO₃³⁻ contenido en el DTPMP se degrada menos, como se puede ver en la Fig. 14.

5.2. Eutroficación

Se han evaluado los porcentajes de inhibición del crecimiento del alga (*chlorella vulgaris*) después de su exposición a diferentes concentraciones de los citados productos. Las concentraciones inhibitorias (I.C. 50) se han establecido a las 72 h (OCDE, 1984⁶).

Los resultados se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

	IC 50% 72 h
NTA	790 ppm
Estabilizador C	670 ppm
DTPMP	664 ppm

Estos valores están de acuerdo con los indicados en la literatura (Lewis 1990)⁷ en los que para distintas especies de algas de agua dulce, los valores de IC 50% están comprendidas en un rango entre 1 y 1000 mg/l.

De acuerdo con los valores de la Tabla 1 para IC 50%-72h no hay diferencia entre los tres estabilizadores.

6. PRUEBAS PRELIMINARES DE BLANQUEO

Las pruebas preliminares de la influencia de los estabilizadores en el blanqueo de la lana se

efectuaron, bajo las siguientes condiciones:

Materia lana de Sudáfrica de 21nm
 Peróxido de hidrógeno 2 Vol O/l
 Estabilizador 4,5 g/l
 Temperatura 55°C
 Tiempo 2 h
 Relación de baño 1/15

Los parámetros evaluados en la lana blanqueada fueron:

Ópticos..... Índice de Berger e Índice de amarillo
 Químicos Solubilidad alcalina y porcentaje de ácido cistéico

Los resultados se indican en la Tabla 2.

TABLA 2

Estabilizador	Índice de Berger	Índice de amarillo	Solubilidad alcalina (%)	Acido cistéico (%)
Estabilizador C	34	23	22	1,27
NTA	29	25	20	1,04
DTPMP	31	24	25	1,15
Original	16	30	13	0,23

Aunque los mejores resultados ópticos se obtienen con el Estabilizador C seguido del DTPMP, los parámetros químicos son ligeramente mayores que en el NTA y, consecuentemente, se requieren más experimentos para confirmar estas tendencias. En un artículo próximo, se discutirán estos experimentos y sus resultados.

7. CONCLUSIONES

7.1. En la zona de pH 9, el poder de regulación del pH de la solución para los estabilizadores estudiados es: NTA, Estabilizador C y DTPMP.

7.2. El pH del extracto acuoso de la lana se mantiene cerca del pH de la solución (8,7-9) en el caso del NTA y del DTPMP y disminuye continuamente de 8,7 a 7,7 durante 120 minutos para el Estabilizador C.

7.3. Para obtener una mejor estabilización de las soluciones de peróxido de hidrógeno el orden de acción sería: Estabilizador C, DTPMP y NTA.

7.4. La mejor capacidad secuestrante sobre el hierro contenido en la lana sigue el siguiente orden: Estabilizador C, NTA y DTPMP.

7.5. La biodegradabilidad del componente orgánico del Estabilizador C es mejor que la del NTA y los peores resultados se obtienen con DTPMP. El efecto de eutroficación es muy similar para los tres estabilizadores.

8. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Sra. M. C. Escamilla y a la Srta. B. Vallés por su ayuda en los trabajos experimentales. También agradecen a la Wool Foundation por el apoyo financiero recibido.

9. BIBLIOGRAFIA

1. BUA (GdCH). NTA BUA. Stoffberich 5, VCH, October (1986).
2. Opgenorth H. J., Tenside Surfactans Detergents 24, 6, S. 366, (1987).
3. Metzner G., Nageri H.D., Tenside Detergents 19 1, S. 23, (1982).

4. Schöeberl P., Marl Hüber L., Tenside Surfactans Detergents 25, 2, S. 99, (1988).
5. Held S., Textilveredlung, 24, 11. S. 394, (1989).
6. OCDE - Alga, growth inhibition test: test guideline 201 Organization for Economical Cooperation and Development, 2 rue Andre-Pascal. 75775, Paris Cedex 16, France (1984).
7. Lewis, M.A., - Ecotoxicology and Environmental Safety, "Chronic toxicities of surfactans and Detergent builders to Algae: A Review and Risk Assessment", 20, 123-140(1990).

Trabajo recibido en: 1994.10.19.

Aceptado en: 1994.10.28.