

Acción de los secuestrantes sobre el hierro presente en la lana.

por los Dres. **J. Cegarra, J. Gacén y J. Maillo**

RESUMEN

A lo largo de este trabajo se ha determinado el contenido de hierro de algunas lanas lavadas en la industria habiéndose observado que oscila entre 10 y 80 mg Fe/kg fibra seca. Se ha observado que durante el lavado industrial la proporción de hierro de la lana aumenta del 10 al 40 %. Se ha puesto a punto un procedimiento que permite la fijación de cantidades de hierro reproducibles por parte de la lana. Al estudiar el modo de actuación de varios secuestrantes de diferente naturaleza química sobre fibras de lana que contienen hierro se ha observado que el complejo formado es soluble en la solución, permaneciendo en la fibra cierta cantidad de hierro que no puede ser eliminada, y que las variables que más influyen en el proceso de eliminación de hierro son la concentración de secuestrante y la temperatura del tratamiento. De los resultados obtenidos se deduce que la alteración química de la fibra producida por el tratamiento con agentes secuestrantes del tipo EDTA y DTPA aumenta con la proporción de hierro de la fibra.

SUMMARY

The iron content of some wools washed in Industry has been, determined, its range being between 10 and 80 mg Fe/kg of dry fibre. During the industrial washing, the percentage of iron in wool increases from 10 to 40 %. A method enabling the setting of iron amounts reproducible by wool has been finished. On studying the acting way of some sequestering agents, of different chemical nature, on wool fibres containing iron it has been noticed that the complex made up is soluble in the solution, remaining some iron in the fibre which cannot be removed from the latter; the most influential variables on the removing process of iron are the concentration of the sequestering agent and the temperature of the treatment. From the results obtained, we come to the conclusion that the chemical alteration of the fibre caused by the treatment with sequestering agents, type EDTA and DTPA, increases along with the percentage of iron in the fibre.

RESUME

Au cours de ce travail, il a été déterminé la teneur en fer de quelques laines lavées dans l'industrie et on a observé qu'elle oscille entre 10 et 80 mg Fe/kg fibre seche. On a observé que pendant le lavage industriel le taux de fer de la laine augmente de 10 a 40 %. Il a été mis a point un procédé permettant le fixage de quantité de fer reproductibles de la part de la laine. Lorsqu'on a étudié le mode opératoire de plusieurs séquestres a nature chimique differente sur des fibres de

laine contenant du fer, on a observé que le complexe formé est soluble dans la solution, une certaine quantité de fer qui ne peut pas être éliminée reste dans la fibre, et que les variables qui influent le plus sur le processus de l'élimination du fer sont la concentration de séquestre et la température du traitement. Des résultats obtenus on déduit que l'altération chimique de la fibre produite par le traitement avec séquestres du type EDTS et DTPA augmente avec le taux de fer de la fibre.

1. INTRODUCCION

La mayor parte de las fibras de lana poseen en su estructura química cierta cantidad de hierro (de 30 a 100 p.p.m.), el cual ha sido ingerido por el animal, junto con los pastos, durante su crecimiento y le es necesario para llegar a conseguir el contenido de cistina adecuado (1).

Este hierro queda unido a la fibra de tal forma que no es posible eliminarlo en los tratamientos usuales de lavado, a las que se somete la fibra de lana. Además, durante el lavado industrial de la lana, que se efectúa en leviantes normalmente de hierro y en presencia de la solución de lavado, el hierro se desprende de la máquina y pasa al baño en forma de hidróxido férrico y carbonato básico de hierro; éstos al ponerse en contacto con la fibra se depositan sobre ella difundándose hacia el interior y combinándose, posiblemente durante el lavado o el secado, con los grupos carboxilos libres existentes en la queratina (2), produciéndose un aumento de la concentración de hierro en la lana lavada.

La presencia de este hierro sobre la fibra de lana puede producir diversos efectos perjudiciales sobre la misma. Así, por ejemplo, es muy corriente en determinados tejidos de lana la aparición de ciertas manchas al ser teñidos (2). Estudiado a fondo este problema se llegó a la conclusión, de que las fibras coloreadas que producían las manchas contenían hierro, en forma férrica, dependiendo la mayor intensidad de la coloración de la cantidad de este ión.

Se sabe a su vez que las sales de los metales pesados son los catalizadores más activos del agua oxigenada, en particular las de Fe y Cu (4).

Si una fibra de lana que contiene hierro va a ser blanqueada con H_2O_2 , se producirá en el baño de blanqueo una mayor descomposición de la misma debido al efecto catalítico del hierro, dando lugar a un blanqueo desigual y a un mayor ataque de la fibra.

Estos efectos serán más pronunciados cuanto mayor sea la concentración de hierro en la fibra de lana.

Existe un gran número de productos químicos que actúan como agentes secuestrantes de iones metálicos formando complejos con dichos iones, de tal forma que estos últimos presentan propiedades diferentes, según la naturaleza del complejo formado. Es de suponer que si una fibra de lana que contiene hierro se trata con algún agente capaz de formar un complejo con este ión, este último modificará sus propiedades de tal forma que su acción se verá modificada, como ejemplos se pueden citar la acción catalítica del hierro durante el blanqueo con H_2O_2 , la formación de complejos con colorantes al cromo y la interacción en procesos de impermeabilización.

Si bien estos aspectos son conocidos de forma cualitativa a través de la bibliografía, no hemos encontrado ningún trabajo que, de una forma sistemática, analice los contenidos de hierro de las lanas industriales y de qué forma actúan los diferentes agentes secuestrantes en la formación de complejos con el hierro, si lo hacen formando compuestos insolubles con éste en el interior de la fibra o sustrayendo hierro de la fibra de lana, así como cuáles son las variables más importantes que regulan esta acción.

Este estudio constituye la base del presente trabajo como primera etapa de un estudio para conocer cuál es la acción del hierro contenido en la lana sobre las características de la fibra blanqueada y la posible influencia de los agentes secuestrantes en el desarrollo del proceso de blanqueo.

El estudio de las cantidades de hierro existentes en las lanas comerciales, así como el mecanismo de acción de los agentes secuestrantes, ha sido efectuado sobre lanas de diferentes procedencias suministradas por varios lavaderos industriales.

La influencia del hierro sobre las características de la fibra fue estudiada a partir de una lana que no había sido procesada en la industria y fue preparada en el laboratorio.

2. CONTENIDO DE HIERRO EN LAS LANAS INDUSTRIALES

El contenido de hierro de las lanas industriales fue determinado sobre las lanas que se indican en la tabla II.

2.1. Técnica experimental

Para determinar el contenido de hierro de la lana se estudiaron los diferentes métodos conocidos y se seleccionó el más idóneo para este estudio el empleo del tioglicolato amónico, ya que éste permite determinar colorimétricamente el hierro, tanto en forma ferrosa como férrica.

La curva de calibración se obtuvo siguiendo las indicaciones de la tesis doctoral de Laxer (5) y los resultados aparecen en la figura 1.

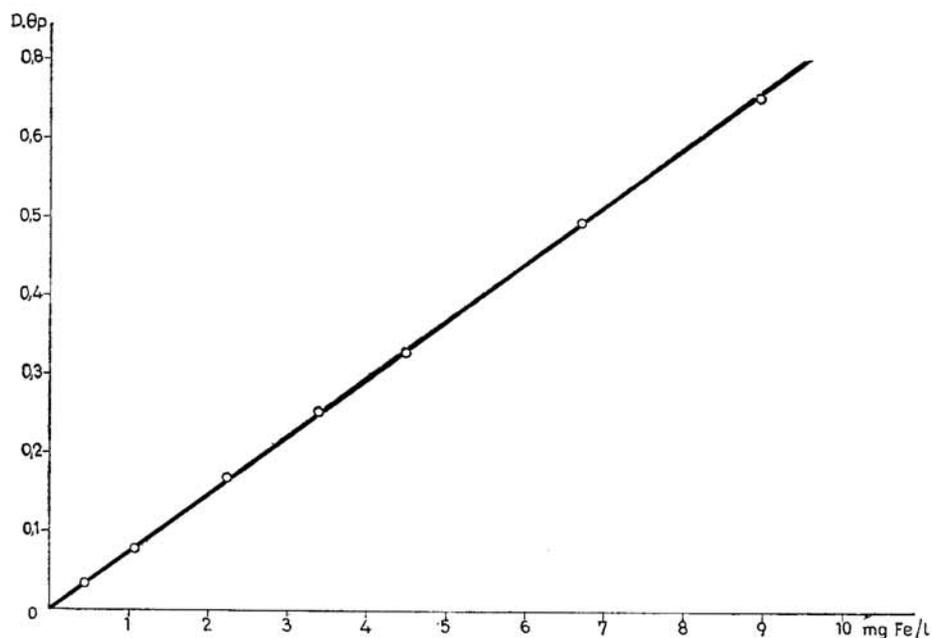


Fig.- 1 Curva de calibración del Fe con tioglicolato amónico

Se partió de lanas lavadas, totalmente exentas de pajas y restos vegetales y muy bien homogeneizadas. Para cada tipo de lana se efectuaron tres ensayos, empleando para cada uno 1 g de materia.

Las muestras se incineraron en crisoles de porcelana en un horno de mufla, Hereus tipo 12-PR/300, durante 2 horas y a una temperatura comprendida entre 750 y 850°C. Antes de utilizarlos, se procedió a la limpieza de los crisoles con mezcla sulfonítrica hirviente.

Las cenizas resultantes de la incineración se trataron con 2 ml de ClH 1N, calentando ligeramente hasta su completa disolución; una vez conseguida ésta se evaporó a sequedad en el mismo crisol.

Los residuos obtenidos se dejaron enfriar y se trataron después con 2 ml de ClH 0'1N durante 10 minutos. A continuación se calentó ligeramente y se pasó la disolución a un matraz de 10 ml. Seguidamente se lavó dos veces el crisol con agua bidestilada transfiriendo las aguas de lavado al matraz, se agregaron 2 ml del reactivo tioglicolato amónico y, finalmente, se enrasó con agua bidestilada. Paralelamente se preparó un ensayo en blanco que contenía 2 ml de ClH 0'1 N, 2 ml de tioglicolato amónico y agua bidestilada hasta completar los 10 ml.

Seguidamente se midieron las densidades ópticas de estas disoluciones en un espectrofotómetro Beckman DU.

Aplicando la técnica descrita se hizo una serie de pruebas y se efectuó un estudio estadístico para determinar, según el tanto por ciento de error admitido, el número de ensayos que se deben realizar sobre cada muestra para garantizar la fiabilidad de la técnica. Los resultados se indican en la tabla I.

TABLA I

<i>% error admitido</i>	<i>N.º ensayos</i>
5 % de la media	21
10 % de la media	6
15 % de la media	3

Teniendo en cuenta los datos de la tabla I se adoptó la decisión de trabajar con un margen de error del 15 %, por lo que fue necesario efectuar tres ensayos sobre cada muestra.

2.2. Resultados

Una vez puesta a punto la técnica de valoración y calculado el número de ensayos se determinaron las concentraciones de hierro de una serie de lanas lavadas en la industria.

Los resultados aparecen en la tabla II, en la cual están incluidos también los valores de la finura de las fibras determinada por el procedimiento Air-Flow.

A la vista de estos resultados se observa que las lanas industriales estudiadas presentan unas concentraciones de hierro que varían entre 10 y 80 mg Fe/kg fibra seca.

A continuación se calculó la cantidad de hierro que han fijado diversas lanas durante su lavado industrial en leviantanes. Se partió de una serie de lotes de lana sucia, una parte de las cuales fue lavada en la industria y otra parte se lavó en el laboratorio con éter, alcohol y agua en recipientes de vidrio, para evitar que variara su concentración de hierro original.

Los resultados están expresados en la tabla III.

TABLA II

<i>Clase de lana</i>	<i>mg Fe/kg</i>	<i>Fibra seca</i>	<i>Finura en μ</i>
Extra entrefino «España»	70'09	10'51	26'40
Merino español	60'12	9'01	21'30
Peladas Combing Cabo	57,85	8'67	21'65
Primera Fina Teruel	46'01	6'90	24'50
Sudáfrica	41'81	6'27	29'30
Argentina (5162/52)	37'26	5'58	19'15
Primera Navarra	36'77	5'51	28'75
Chile (Aozy Harbour)	29'27	4'39	26'60
Primera entrefina Aragón	29'15	4'37	26'50
Nueva Zelanda	28'74	4'31	34'50
Hungría	24'65	3'69	23'70
Primera Uruguay	21'25	3'18	22'15
Cabo 10/12 meses	18'68	2'80	19'65
Argentina (0058)	10'48	1'57	31'25
Australia	7'83	1'17	27'25

TABLA III

Conc. de Fe (mg/kg)

<i>Tipo de lana</i>	<i>Lavado laboratorio</i>	<i>Lavado industrial</i>	<i>% aumento en el lavado industrial</i>
Entrefina 236/2	41'96	54'45	29'76
Chile 195/1	23'60	32'76	38'81
Basta 223/3	29'28	37'32	27'45
Segunda tipo II merino	21'50	28'35	31'37
Chile 204/1	30'75	36'55	9'10
Merino tipo II	23'00	25'73	11'86

Tal como se observa las fibras de lana aumentan su concentración de hierro, durante su lavado industrial, en unos valores que oscilan entre 10 y 40 % de su cantidad original de hierro.

Estas variaciones dependen, principalmente, de las características de la lana sucia, del estado de la máquina empleada y de la calidad del agua usada para el lavado.

3. ACCION DE LOS AGENTES SECUESTRANTES

Para el estudio de la acción de los agentes secuestrantes se eligió en primer lugar un tipo de merino español con un alto contenido de hierro (60 mg/kg), perteneciente al lote anterior, y dos tipos de lana peinada con concentración de hierro muy diferentes entre sí, 15 y 42 mg/kg de fibra seca.

Con objeto de seleccionar para este trabajo unos agentes secuestrantes adecuados, se efectuó una clasificación de los productos más empleados en la industria textil como secuestrantes de iones metálicos, observando que según su natu-

raleza química, los más apropiados para actuar sobre el ion férrico son aquellos que están constituidos por: el ácido etilendiamino tetracético (EDTA), polifosfatos, piropolifosfatos y el ácido dietilentriamino pentacético (DTPA).

Para este estudio se escogieron los siguientes:

<i>Denominación comercial</i>	<i>Casa suministradora</i>	<i>Base química</i>
Calgon T	HOECHST	Polifosfato
Calexan	SANDOZ	Pirolifosfato
Trilon BUT	BASF	EDTA
Complexion férrico	PULCRA, S. A.	EDTA
Daberssen 503	DABEER	DTPA

Con los cinco agentes secuestrantes indicados anteriormente, se efectuaron una serie de ensayos previos para estudiar su comportamiento frente a una lana de alto contenido de hierro, valorando en cada caso el hierro de la lana antes y después del tratamiento. La disminución de la concentración de hierro después del tratamiento indica que el secuestrante actúa «liberando» hierro de la lana y formando un complejo soluble que queda en el baño residual. Si la concentración de hierro permanece constante antes y después del tratamiento, indica que el secuestrante se introduce en la fibra y forma en ella un complejo con el hierro.

Estos tratamientos se realizaron sobre tipo Merino español que contiene 60 mg Fe/kg fibra seca. Las condiciones de aplicación fueron en un caso las propias de un baño de blanqueo, en ausencia de agente blanqueante: 50°C, 6 horas, relación de baño 1/40 y ph, aproximadamente, 9. En el otro caso se eligieron unas condiciones intermedias entre las recomendadas por las casas suministradoras de estos productos: 90°C, 40 minutos, relación de baño 1/40 y pH variable, según el pH óptimo de actuación de cada secuestrante. Los resultados de estos tratamientos se indican en la tabla IV.

TABLA IV
Resultados de los tratamientos con secuestrantes

<i>Tipo de secuestrante</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Tempe- ratura</i>	<i>ph</i>		<i>mg Fe/kg</i>	
			<i>inicial</i>	<i>final</i>	<i>inicial</i>	<i>final</i>
COMPLEXION FERRICO	40	90	5'0	5'25	60'12	5'84
	360	50	9'0	8'80		10'62
TRILON BUT	40	90	7'0	7'20	60'12	11'86
	360	50	9'0	8'85		11'86
CALEXAN	40	90	7'0	7'15	60'12	17'58
	360	50	9'0	8'15		21'12
CALGON T	40	90	5'0	5'50	60'12	24'49
	360	50	9'0	8'40		11'51
DABEERSEN 503	40	90	7'0	7'50	60'12	20'65
	360	50	9'0	8'00		17'13

A continuación con uno solo de estos productos, el Dabeersen 503, se efectuó un plan factorial 2⁴ para estudiar qué variables influyen más sobre la eliminación de hierro de la lana.

Las variables estudiadas y sus niveles respectivos aparecen en la siguiente tabla V, en tanto que en la tabla VI pueden observarse los resultados del plan factorial.

TABLA V

<i>Variables</i>	<i>Niveles</i>	
A. Concentración de hierro sobre fibra	15 mg Fe/kg	42 mg Fe/kg
B. Concentración de secuestrante en el baño	0'5 g/l	2 g/l
C. Temperatura	50°C	90°C
D. Tiempo	15 min	45 min

TABLA VI

Resultados de los ensayos del plan factorial 2⁴

<i>Ensayos</i>	<i>ph final</i>	<i>Conc. de Fe (%)</i>	
		<i>fibra</i>	<i>baño</i>
(1)	7'75	91'08	8'92
d	7'70	96'30	3'70
c	7'50	71'41	28'59
cd	7'40	77'69	22'31
b	8'00	74'55	25'45
bd	8'30	89'70	10'30
bc	7'90	75'68	24'32
bcd	8'00	53'81	46'19
a	7'50	93'65	6'35
ad	8'10	94'58	5'42
ac	8'50	77'45	22'55
acd	8'50	78'22	21'78
ab	8'10	68'46	31,54
abd	7'90	66'94	33'06
abc	7'90	63'20	36'80
abcd	7'80	53'03	49'97

A través de los resultados expuestos en la tabla IV se puede apreciar que todos los contenidos finales de hierro son significativamente menores que el inicial, lo cual indica que todos los agentes secuestrantes ensayados actúan liberando hierro y formando con él un complejo soluble que pasa al baño de tratamiento, quedando siempre una parte de hierro residual en la fibra que no puede ser eliminado.

Los resultados obtenidos del plan factorial 2⁴ se han analizado según el método de Yates, y el análisis de la varianza indica que sólo son significativas

al nivel del 1 % las variables B y C que corresponden a la concentración del secuestrante y a la temperatura, respectivamente.

Por lo tanto, al ser estas dos variables las más importantes, son sobre las que hay que actuar para hacer efectuar esta acción.

De las dos variables la concentración del secuestrante puede variarse a voluntad, mientras que la temperatura puede estar condicionada cuando el secuestrante actúa con otro tipo de agente.

4. ESTUDIO SOBRE LA LANA TRATADA EN EL LABORATORIO

En este apartado se estudia la influencia del tratamiento con agentes secuestrantes sobre algunas propiedades de una misma lana en función del contenido de hierro de ésta. Para disponer de muestras adecuadas se ha procedido a introducir diferentes concentraciones de hierro en una misma lana, de modo que los diferentes sustratos fibrosos difieren únicamente en la proporción de hierro.

Se partió de una lana sucia tipo Merino australiano con un contenido de hierro original de 15 mg Fe/kg fibra seca; esta lana fue desprovista de sus puntas y raíces, lavada en el laboratorio con éter, alcohol y agua destilada y, finalmente, abierta y homogeneizada. Los parámetros de esta lana se indican en la tabla VII.

TABLA VII

<i>Parámetro</i>	<i>Técnica de medida (Ref. bibliográfica)</i>	<i>Valor</i>
Solubilidad en álcali (S.A.)	(6)	13 %
Solubilidad en urea bisulfito (SUB)	(7)	60'0 %
Contenido de cisteína	(8)	0'22 %
Contenido de cistina	(9)	12'2 %
Contenido de ácido cisteico (Ac. C!st.)	(10)	0,11 %
Contenido de triptófano	(11)	0'69 %
Diámetro de la fibra	Air-Flow	27'2 %
Grado de blanco (W)	(12)	35'5 %
Resistencia en húmedo	(13)	9'95 g/tex
Resistencia en seco	(14)	15'49 g/tex

Para preparar muestras de esta lana con diferentes contenidos de hierro se ensayaron los siguientes métodos:

- a) Con sales férricas en las condiciones de un lavado alcalino; no dio buenos resultados porque la solución era inestable.
- b) Sales ferrosas con hidrosulfito sódico como agente reductor; condujo a resultados muy irregulares porque a tiempos largos el hidrosulfito sódico va perdiendo su acción reductora.
- c) Sales ferrosas en atmósfera de nitrógeno; los resultados obtenidos eran buenos, pero los valores de hierro absorbidos por la fibra eran muy elevados.

d) Sales ferrosas con ácido oxálico como agente reductor, condujo a resultados muy buenos y reproducibles y, por lo tanto, fue el método elegido.

Se realizó una cinética de absorción de hierro por la lana a partir de una solución que contenía 5 mg Fe/l y 1 g/l de ácido oxálico a relación de baño 1/40, midiendo las cantidades de hierro absorbidas a los 10, 20, 30, 45, 60 y 90 min. de tratamiento.

En todos los casos se valoró el hierro absorbido en el baño residual, para calcular por diferencia el absorbido por la fibra; a efectos de comprobación se determinó también el contenido de las muestras tratadas. Después de este tratamiento las fibras presentan un pH muy bajo, alrededor de 4, por lo que conviene aumentar este valor, antes de proceder a su blanqueo, mediante un tratamiento con amoníaco durante el cual el pH del extracto acuoso de las fibras pasó a 7,5, tras lo cual se volvió a determinar el contenido de hierro de las muestras.

Los resultados aparecen en la figura 2.

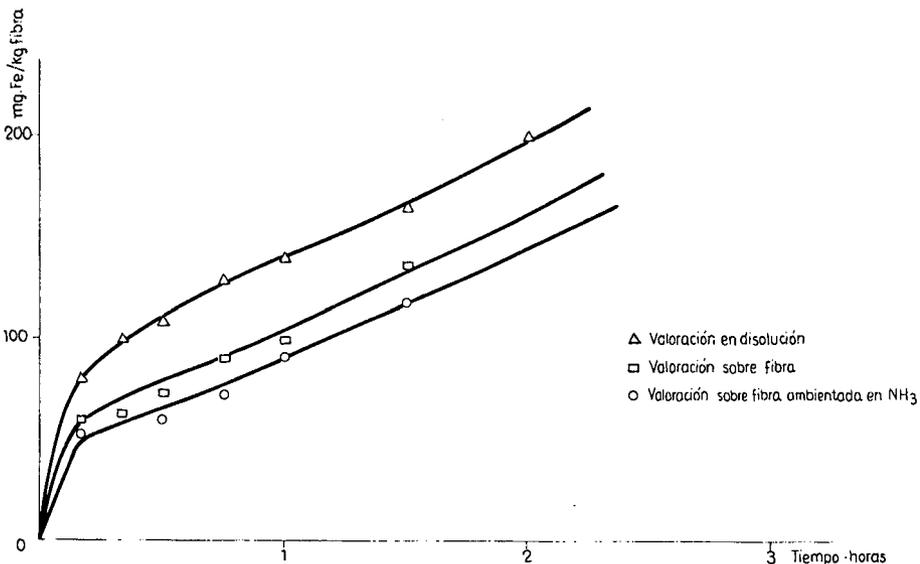


Fig.- 2 Cinética de absorción sobre lana Australiana de una solución de 5 mg Fe/l y 1 g/l de ácido oxálico

De la observación de las gráficas de esta figura se deduce que en el aclarado y en el tratamiento con NH₃ las fibras pierden parte de la cantidad de hierro fijado.

A la vista de los valores de hierro absorbidos se aprecia que estos resultados cubren perfectamente la gama de valores del contenido de hierro de las lanas comerciales más usuales.

Para estudiar la influencia del tratamiento con agentes secuestrantes sobre las propiedades de una misma lana con diferentes contenidos de hierro se procedió a tratar la lana australiana en las condiciones indicadas durante 10 y 60 min., obteniéndose muestras cuyo contenido de hierro era de 65 y 115 mg/kg de fibra seca.

En la tabla VIII se indican algunas características de estas muestras y de la lana original.

use of adequate equations the speed constants (K), the apparent activation energies (Ea), the diffusion coefficients of the proton (D) as well as the variations of free energy (ΔG^*), enthalpy (ΔH^*) and entropy (ΔS^*) of the proton in activated state have been calculated. From the obtained results it can be deduced that the values of the thermodynamic parameters that define the equilibrium state are practically the same for the three wools, the contrary occurring with the kinetic parameters of the proton in activated state.

INTRODUCCION

La aparición de la lana inencogible denominada Hercosett 57 y el hecho de observarse en este tipo de lana un comportamiento diferente al de la lana no tratada en lo que se refiere a su combinación con los ácidos y los colorantes, nos ha inducido a efectuar un estudio comparativo entre los estados en que se encuentra la lana durante el proceso industrial que conduce a la obtención de la lana Hercosett 57. Aún dentro de la rigurosidad con que han sido analizados los resultados obtenidos, hemos seguido el criterio de escoger las ecuaciones menos complejas dentro de las posibilidades ofrecidas por la literatura ya que, en nuestro caso, el objetivo perseguido es la obtención de unos valores comparativos entre las lanas no tratada, clorada y Hercosett 57 que nos permita analizar las posibles causas que originan las diferencias de comportamiento hacia los ácidos.

PARTE EXPERIMENTAL

Materia

Se hizo uso de un peinado de lana de Australia proporcionado por el Centro Técnico del Secretariado Internacional de la Lana (Ilkley). Una parte de la materia suministrada no había experimentado ningún tratamiento (lana no tratada); otra parte había sido sometida a un pretratamiento de clorado ácido (lana clorada), mientras que la tercera había experimentado el proceso completo de lana Hercosett 57 (lana Hercosett).

En la tabla I se reseñan algunos de los parámetros de las lanas utilizadas.

TABLA I

Parámetros de las lanas utilizadas

	<i>Lana no tratada</i>	<i>Lana clorada</i>	<i>Lana Hercosett</i>
Finura (μ)	21,8	21,9	22,1
Tenacidad (g/tex)	17,7	18	18
Alargamiento a la rotura (%)	50,7	46,3	51
Punto isoiónico	6,5	6	6,5
Solubilidad en álcali (%)	14,4	17,5	13,0
Solubilidad en urea-bisulfito (%)	50,2	58,8	35,3
Contenido de ácido cisteico (%)	0,26	0,62	0,66
pH extracto acuoso	7,5	4,0	4,85

Las muestras se trataron previamente en un soxhlet primero con éter y después con alcohol, siendo finalmente lavadas con agua, centrifugadas y secadas a temperatura ambiente.

Productos químicos

Ampollas Titrisol de ácido clorhídrico (MERK).
Ampollas Titrisol de hidróxido sódico (MERK).

Aparatos

Las cinéticas de absorción de ácido a pH constante, se han realizado en un conjunto de aparatos que incluye un equipo Radiometer (pHmetro, titrimetro, bureta automática y registrador gráfico), un baño termostático, un recipiente de vidrio provisto de un tapón con agujeros para introducir los electrodos, un tubo en U que contiene la muestra y una bomba peristáltica que, a través de un tubo de silicona, fuerza el paso de la solución desde el tubo en U al recipiente que contiene los electrodos.

Valoración de grupos básicosy ácidos

Las diferentes muestras de lana se trataron con ácido clorhídrico diluido (lana no tratada) o con hidróxido amónico diluido (lanas clorada y Hercosett) y se sometieron después a varios lavados de 24 horas con agua destilada hasta que se conseguía un pH constante del orden de 5.

La valoración de los grupos básicos se realizó a 22,2°C con soluciones de ácido clorhídrico de pH comprendidos entre 1,1 y 4. Para determinar la cantidad de ácido fijado por la lana se introdujeron 0,5 g de materia en tubos de boca esmerilada que contenían 50 ml de las diferentes soluciones de ácido clorhídrico exactamente valoradas y ambientadas a 22,2°C. A continuación se taparon los tubos y se dejaron en un baño termostático durante 48 horas. Pasado este tiempo, se decantaron las soluciones sobre un crisol de placa filtrante, se enfriaron y se procedió a la determinación de la cantidad de ácido residual, por potenciometría cuando el pH de la solución era inferior a 2,5, o a partir del pH para valores superiores. La valoración de los grupos ácidos se realizó de modo similar con soluciones de hidróxido sódico de pH 10,4 a 12,8 y reduciendo a 16 horas el tiempo de permanencia de la lana en las soluciones alcalinas (1). La cantidad de álcali fijada por la fibra se determinó por potenciometría para pH superiores a 10,5 y a partir del pH para valores inferiores.

Isotermas de equilibrio

Las isotermas de absorción se efectuaron con ácido clorhídrico a pH iniciales comprendidos entre 1,6 y 3,6 a las temperaturas de 22,2, 30, 40 y 50°C. El tiempo de contacto de la lana con la disolución ácida fue en todos los casos de 48 horas.

Cinéticas de absorción

Las cinéticas de absorción se realizaron a pH constante con ácido clorhídrico (pH 3,5), sobre muestras ambientadas a pH 5, a las temperaturas de 40, 50 y 60°C, aprovechándose en algún caso los datos de las cinéticas realizadas a 70°C.

TABLA X

Tratamiento con Dabeersen 503

Conc. de Fe fibra orig. mg Fe/kg fibra seca	Conc. de secuestrante g/l	pH de la solución		Conc. de Fe mg Fe/kg fibra seca		S.A. (%)		S.U.B. (%)		Acido cisteico (%)	
		inicial	final	baño resi- dual	fibra tra- tada	F. ori- ginal	F. tra- tada	F. ori- ginal	F. tra- tada	F. ori- ginal	F. tra- tada
15	4	8'85	8'40	0	15		14'2		58'7		0'15
15	8	8'70	8'35	0	15	13'2	14'3	59'5	58'6	0'11	0'14
65	4	8'85	8'20	50'30	16'30		17'4		61'4		0'46
65	8	8'70	8'40	52'50	12'20	14'2	17'3	63'6	56'8	0'19	0'44
115	4	8'85	8'00	80'20	39'20		17'6		59'6		0'43
115	8	8'70	8'28	99'60	20'10	14'3	17'3	59'9	56'8	0'22	0'41

Según se ha comprobado en trabajos posteriores (2) el hierro introducido se comporta como el de la lana original.

CONCLUSIONES

1. Se ha apreciado que el contenido de hierro sobre fibras de lana lavadas en la industria varía entre 10 y 80 mg Fe/kg fibra seca. Se ha observado que una fibra de lana durante su lavado industrial aumenta su concentración de hierro en unos valores que varían entre un 10 y un 40 % de su contenido original de dicho ión.
2. En el estudio de la forma de actuación de varios secuestrantes de diferente naturaleza química sobre fibras de lana que contienen hierro, se ha observado que el complejo formado es soluble en la solución, quedando todavía cantidades de hierro que no pueden ser eliminadas. Se ha observado que las variables que más influyen en el proceso de eliminación de hierro de la fibra son: la concentración de secuestrante empleado y la temperatura de tratamiento.
3. Al tratar con un agente secuestrante del tipo EDTA y DTPA una lana que contiene cantidades crecientes de hierro, se aprecia que para bajas concentraciones de hierro no se produce alteración química sobre la fibra, aumentando ésta al alcanzar el contenido de hierro valores más elevados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su gratitud al Ministerio de Educación y Ciencia y al Secretariado Internacional de la Lana por la ayuda recibida en el desarrollo de este trabajo. También se agradece la colaboración en la parte experimental de la señorita M. Caro y señora C. Pérez.

BIBLIOGRAFIA

- (1) King. Trans. Farod. Soc., **29**, 263 (1933).
- (2) Tesis doctoral Josefina Maillo. Trabajo no publicado.
- (3) Cegarra, J., y García, J.: Bol. Inst. Invest. Textil, n.º 1. Tarrasa (1956).
- (4) Schumb, Satterfield y Wentwoeth: Hydrogen peroxide. Capítulo 8, páginas 490-494.
- (5) Tesis doctoral de Laxer. Universidad de Leeds, Department of Textile Industries.
- (6) I.W.T.O.: Technical Committee. Venecia (mayo del 1964).
- (7) Lees, K., y Elsworth, F. F.: Prac. Internat., Wool Tex. Res. Conf., Australia, Vol. C, p. 363 (1955).
- (8) Zahn, H.; Certhesen, T., y Meichelbick, H.: Melliand Textilberichte, n.º 43, página 1179 (1962).
- (9) I.W.T.O.: Technical Communittee. Rapport n.º 16. París (1964).
- (10) Zuber, Ziegler y Zahn: I.W.T.O. Technical Committee. Rapport n.º 4. Berlín (1964).
- (11) Cegarra, J., y Gacén, J.: J. Soc. Dyers and Color, n.º 84, pp. 216-220 (abril de 1968).
- (12) Jacquemart: Teintex, núms. 2 y 3 (febrero-marzo de 1963).
- (13) Barella y Sust: Invest. Inform. Textil, n.º 4, p. 359 (1965).