

## Estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno en el proceso de aplicación de resina Hercosett sobre lana, vía soluciones micelares o microemulsiones\*

por A. de la Maza, J.L. Parra, J. Sánchez Leal y F. Comelles

Instituto de Tecnología Química y Textil. C.S.I.C. Barcelona (España)

**RESUMEN:** *Se estudia la aplicación de la resina Hercosett sobre lana mediante soluciones micelares o microemulsiones constituidas por dicha resina y un agente oxidante tal como el peróxido de hidrógeno. Se estudian sistemas micelares formados por un componente tensioactivo de Dodecil sulfato sódico, un componente co-tensioactivo, el alcohol n-pentanol, una solución acuosa al 10 % de resina Hercosett y como cuarto componente se adiciona al sistema formado concentraciones crecientes de peróxido de hidrógeno. Se establecen los diagramas ternarios correspondientes en los que se analizan las zonas de solubilidad monofásica. Se estudia la influencia de dichos sistemas micelares sobre el encogimiento de la lana al ser aplicados sobre lana virgen así como la evolución de sus propiedades físico-químicas consecuencia de la aplicación de dichos tratamientos.*

**PALABRAS CLAVE:** *Lana, encogimiento, microemulsiones, peróxido de hidrógeno.*

**SUMMARY:** *USE OF MICELLAR SYSTEMS AS VEHICLES FOR HERCOSETT AND HYDROGEN PEROXIDE FINISHING OF WOOL FABRICS. – The use of micellar or a microemulsion system in the application of Hercosett resin on wool with a nucleophilic reagent like the hydrogen peroxide have been investigated. The micellar solutions or microemulsions have been carried out using sodium dodecylsulphate n-pentanol, water Hercosett solutions and hydrogen peroxide solutions. Phase diagrams of micellar solutions have been made in order to find the corresponding areas of solubility. The anti-shrinkage properties in the application of these systems and the deteriorous effect in the physico-chemical properties of virgin wool has also been investigated.*

**KEY WORDS:** *Wool, shrinkage, microemulsions, hydrogen peroxide.*

### 1. INTRODUCCION

Dentro de los procesos tecnológicos de acabado textil de la lana, uno de los más investigados es el que se refiere a los tratamientos que promueven propiedades de inencogibilidad a dicho substrato queratinico. Uno de los procesos más utilizados en la actualidad es el proceso Cloro/Hercosett desarrollado por C.S.I.R.O. (1-4). Dado que este proceso implica un pretratamiento oxidativo de las fibras realizado con soluciones de hipoclorito a valor de pH ácido, los enlaces peptídicos existentes en la estructura proteica de la queratina son parcialmente hidrolizados durante la cloración, mientras que los enlaces disulfuro de cistina experimentan, en mayor o menor grado, un proceso de oxidación.

Estas modificaciones químicas en las fibras de lana podrían propiciar la formación en las células

\* Trabajo publicado en la revista Text. Res. J. 58, 10, 571-574 (1988) y que se republica con su autorización.

cuticulares de polipéptidos de peso molecular relativamente elevado y solubles en medio acuoso así como una variación substancial del valor de la tensión superficial de las fibras de lana (5, 6). En los últimos años, se han publicado diversos trabajos relacionados con la introducción de algunas variables experimentales en el proceso Cloro/Hercosett. En general hay una tendencia a suprimir el tratamiento de cloración de las fibras por otros tratamientos oxidativos, que generan un menor deterioro en la estructura química de la queratina por medio de un ataque menos intenso y más regular de la superficie cuticular (7, 8) o bien a suprimir dichos pretratamientos oxidativos (9).

Los sistemas de soluciones micelares o microemulsiones, presentan respecto a los sistemas dispersos convencionales, una serie de ventajas tales como su estabilidad frente a la acción mecánica o a la temperatura (10, 11) debido fundamentalmente a su peculiar constitución monofásica transparente. La utilización de dichos sistemas microemulsionados como vehículo de transporte de diversos reactivos sobre sustratos queratínicos, está siendo desarrollada activamente en la actualidad, tanto dentro del campo de la industria cosmética (12) como en el de la tecnología textil (13).

La posibilidad de reunir varios tratamientos en uno sólo es también una de las directrices maestras que preside las tendencias investigadoras actuales, a fin de aumentar la eficacia de los procedimientos tecnológicos optimizándolos tanto desde un punto de vista de rentabilidad como de tiempo.

En el presente trabajo se investiga la utilización de soluciones micelares o microemulsiones en la aplicación de la resina Herrcosett sobre lana no pretratada. Se estudia la utilización de soluciones micelares que además de la resina polimérica estén constituidas por un componente que ejerce una acción oxidante sobre el sustrato proteico, tal como el peróxido de hidrógeno, todo ello en un solo tratamiento. Se ha investigado, asimismo, el efecto degradativo promovido por la presencia del peróxido de hidrógeno sobre la lana, así como el efecto deseable de incremento del grado de blanco promovido por el peróxido de hidrógeno sobre la lana.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales reactivos

El género de punto utilizado fue lana de tipo Botany de hilo 64/2 tex (2/28 W.C) factor de cobertura 11,8.

El Herrcosett 57 utilizado como resina catiónica fue una muestra comercial suministrada por Hercules Inc. como solución acuosa del 10 % (p/v).

El tensioactivo aniónico utilizado fue el Dodecil sulfato sódico (DSNa) de una pureza del 99 %, suministrado por la firma «Schuchardt Munchen».

Tanto el alcohol n-pentanol como el peróxido de hidrógeno utilizados fueron suministrados por la firma Merk, como una calidad analítica.

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Test de encogimiento al lavado

El test de resistencia del tejido al encogimiento al lavado fue realizado en un aparato Cubex utilizando las especificaciones del Test de la Wool Foundation (14).

#### 2.2.2. Análisis del contenido en ácido cisteínico de los tejidos de lana

La determinación analítica del contenido en ácido cisteínico de las muestras de lana se realizó mediante el método normalizado por la International Wool Textile Organization (I.W.T.O.) (15).

### 2.2.3. *Análisis del contenido de cistina*

El análisis espectrofotométrico de la cistina con el reactivo de Folin-Marenzi se realizó según el método indicado por Zahn y Trauman (16) y modificado por Gerthsen (17).

### 2.2.4. *Ensayo de resistencia de los tejidos de lana a la perforación a la bola*

La realización de dicho ensayo se llevó a cabo mediante la utilización de un dinamómetro de resistencia para tejidos, de gradiente de alargamiento constante J.A.B., utilizando la metódica descrita en la norma P.N.E. 40-385.

### 2.2.5. *Determinación de los valores de reflectancia de las muestras de lana tratadas*

Dicha determinación se realizó mediante un fotómetro de remisión Elrepho (C. Zeiss) equipado con lámpara Xenon X.BO ISOW/1 y filtros FMX/C, FMY/C y FMZ/C correspondientes a los intervalos de longitud de onda en el margen 440, 550 y 650 nm respectivamente.

### 2.2.6. *Delimitación de las zonas de solubilidad monofásica de un sistema micelar y de una microemulsión*

En el presente trabajo se han investigado distintas soluciones micelares y microemulsiones formadas, en general, por los siguientes componentes:

- Tensioactivo: Dodecil sulfato sódico.
- Co-tensioactivo: n-pentanol.
- Disolución acuosa de resina Hercosett al 10 % (Hercosett 57).
- Peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 33 % p/v) (110 vol).

Se estableció un diagrama de fases ternario a 30 °C formado por el componente tensioactivo, el componente co-tensioactivo y como tercer componente una disolución acuosa al 10 % de resina Hercosett (Hercosett 57).

La mezcla de los componentes se realizó por el orden indicado y con la agitación vigorosa hasta obtener un medio homogéneo. En el diagrama de fases ternario se apreció una zona bien delimitada en la que existía una sola fase de un líquido transparente y estable. Exteriormente a esta zona del sistema micelar se apreciaron zonas del diagrama en las que coexistían dos fases separadas y otras zonas de cristal líquido.

Después de obtener el diagrama de fases con los componentes mencionados, se incorporó al diagrama un cuarto componente, el peróxido de hidrógeno, estableciéndose nuevos diagramas de fase para concentraciones crecientes de este cuarto componente con incrementos sucesivos del 3 %. Se estudiaron estos nuevos diagramas perfilando las zonas monofásicas en cada uno de ellos.

### 2.2.7. *Aplicación de la resina Hercosett sobre lana virgen, vehiculada mediante soluciones micelares y microemulsiones*

Una muestra de lana virgen de peso aproximado de 10 g se introdujo en una solución monofásica que contenía resina Hercosett de acuerdo con los diagramas de fases elaborados anteriormente. Las muestras de lana se mantuvieron en contacto con la solución micelar o la microemulsión durante un período de tiempo de 10 minutos con agitación y en baño cerrado y termostático a una temperatura de 30 °C. La relación de baño utilizada fue de 1/20 realizándose el tratamiento en un recipiente de vidrio. En el caso particular de estos tratamientos, las muestras se pasaron entre los rodillos de un foulard ajustados a una presión de 260 dinas/cm y a una velocidad de 12 revoluciones por segundo a fin de que las muestras foulardadas retuvieran, después de un ciclo de foulard, el 65 % de su peso en líquido adsorbido. Posteriormente, las muestras se secaron en una estufa de aire forzado realizándose el curado definitivo de la resina sobre la lana a 80 °C durante un período de 60 minutos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. Formación de soluciones micelares o microemulsiones y su aplicación sobre muestras de lana

Inicialmente se han formado soluciones micelares tomando como componente tensioactivo el Dodecil sulfato sódico, como co-tensioactivo el alcohol n-pentanol y como tercer componente una solución acuosa de resina Hercosett al 10 % (Hercosett 57); se ha elaborado el diagrama de fases ternario y se ha obtenido una zona de solubilidad monofásica en la que coexistían los tres componentes. Dicha zona se indica en el diagrama ternario de la figura 1.

Tratando muestras de lana virgen con composiciones incluidas en dicha zona de solubilidad monofásica y sometiendo dichas muestras al test de encogimiento al lavado, se pudo comprobar que las composiciones que impartían inencogibilidad a la lana estaban situadas en el interior de la zona cuyo perfil se señala en negro (figura 1) el cual a su vez estaba completamente circunscrito a la zona de solubilidad monofásica ya indicada (18).

Tomando como base el diagrama ternario indicado en la figura 1, se establecieron nuevos diagramas resultantes de adicionar al diagrama de base cantidades crecientes de peróxido de hidrógeno a partir de una solución madre de peróxido de hidrógeno de concentración 33 % p/v equivalente a 110 vol. El peróxido de hidrógeno se fue añadiendo a concentraciones crecientes del 3 %. En la figura 2 se indican los diagramas ternarios correspondientes a concentraciones del agente oxidante del 3 %, 6 %, 9 %, 12 %, 15 % y 18 % respectivamente. En todas ellas se indica una zona de solubilidad monofásica bien delimitada. Se observa que para todos los diagramas investigados, la zona de solubilidad monofásica decrece a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno en el sistema micelar. Para soluciones micelares con una concentración de peróxido de hidrógeno superior al 20 % desaparece completamente la zona de solubilidad monofásica.

Las zonas indicadas en negro en los diagramas ternarios estudiados corresponden a las áreas de composición relativa de los componentes en que la aplicación de las soluciones micelares o microemulsiones sobre lana virgen promueven en ésta propiedades de inencogibilidad.

Puede observarse que dichas zonas negras se ajustan en los diagramas ternarios estudiados al perfil de la zona de solubilidad monofásica tal como ocurre en la figura 1 y van disminuyendo su área hasta desaparecer para concentraciones de peróxido de hidrógeno superiores al 20 %.

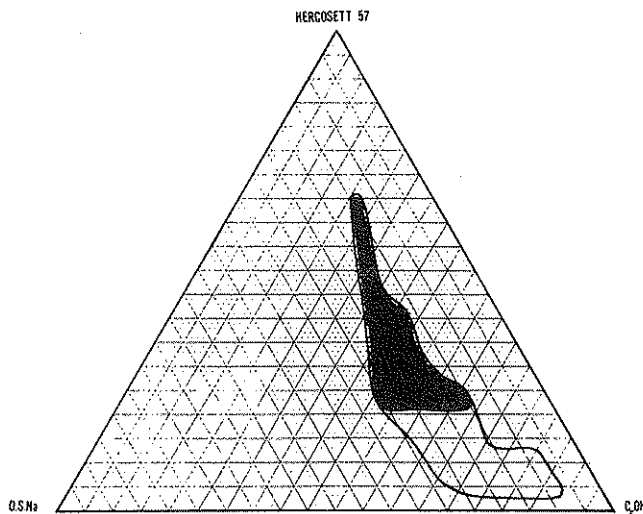


Fig. 1. - Diagrama ternario constituido por los componentes Dodecil sulfato sódico/n-pentanol/solución acuosa de resina Hercosett al 10 %.

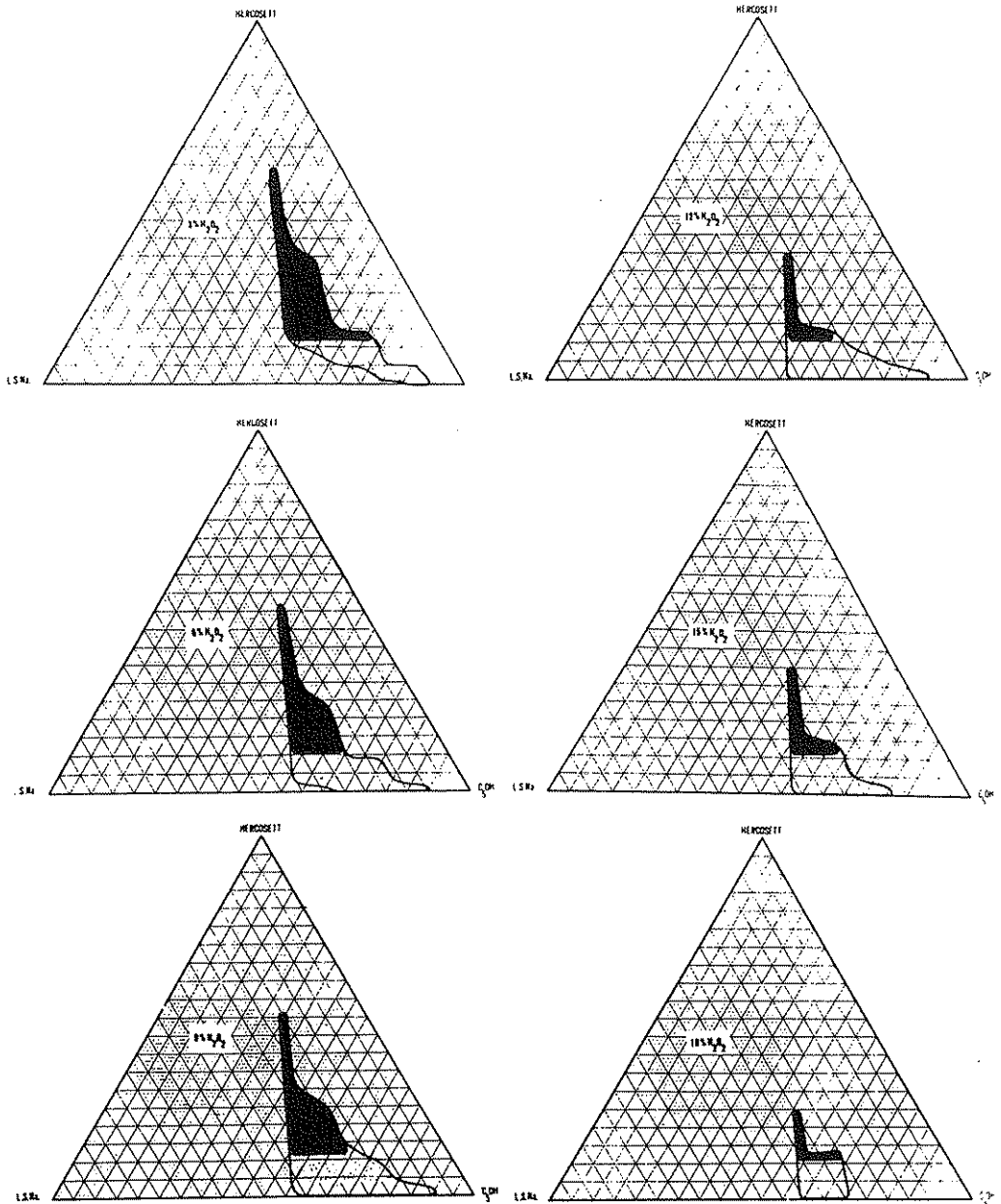


Fig. 2. - Diagramas de fase constituidos por los componentes Dodecil sulfato sódico, n-pentanol, solución acuosa de Hercosett y peróxido de hidrógeno a concentraciones crecientes.

TABLA 1

Análisis de las propiedades físico-químicas de los tejidos de lana virgen tratados con soluciones micelares investigadas en el apartado 3.1.

	Ac. cisteínico μmoles/g lana	Cistina μmoles/g lana	Resistencia mecánica (%) pérdida	Grado blanco (%)	Encogimiento (%) mínimo
0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,3	500	0	63	5,6
3 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	52,8	473	7	89	2,1
6 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	86,2	445	13	93	3,7
9 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	118,3	419	15	96	4,8
12 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	130,1	394	19	98	6,3
15 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	150,7	369	24	98	7,7
18 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	173,5	340	31	93	9,0

### 3.2. Estudio de la variación de las propiedades físico-químicas generadas sobre lana virgen, por el tratamiento con las soluciones micelares previamente investigadas

En la tabla 1 se indican los resultados de la variación de las propiedades químicas y físicas experimentadas por la lana virgen al ser tratada con las soluciones micelares investigadas en el apartado 3.1.

Dado el previsible efecto degradativo sobre la lana generado por la presencia del peróxido de hidrógeno en concentración creciente dentro de la microemulsión, se han investigado dos parámetros químicos tales como la concentración de ácido cisteínico y de cistina a fin de valorar la extensión e intensidad de la degradación oxidativa producida en la lana por la acción de la aplicación de las soluciones micelares estudiadas.

Asimismo, se ha investigado un parámetro físico, la pérdida de resistencia mecánica a la ruptura del tejido, parámetro íntimamente relacionado con el deterioro químico de la fibra. Dado que la presencia de peróxido de hidrógeno en los tratamientos de lana genera un aumento de la blancura de la misma, siendo éste un efecto muy deseable, se valora la variación del grado de blanco generado por los tratamientos realizados sobre la lana. Finalmente, se comparan estos resultados con el tanto por ciento de encogimiento obtenido en la lana por aplicación de las soluciones micelares investigadas.

El análisis conjunto de todos los resultados indicados en la tabla 1, nos permite deducir, que la presencia de la concentración del 3 % de peróxido de hidrógeno en la microemulsión promueve los efectos más favorables al ser aplicados sobre lana virgen. Dichos efectos se traducen en un porcentaje de área de encogimiento de las muestras prácticamente nulo (2,1 %) con un incremento del grado de blanco respecto al patrón (sin peróxido de hidrógeno) de más de un 25 % y una pérdida de resistencia mecánica del tejido del 7 % es decir inferior al 10 %, nivel máximo tolerable para este test. Respecto a los parámetros químicos analizados, tanto la pérdida en μmoles por gramo de lana de cistina con el incremento de ácido cisteínico para un 3 % de peróxido de hidrógeno, no supone una alteración apreciable en la estructura química de la proteína queratínica investigada.

## 4. CONCLUSIONES

La presencia de concentraciones de peróxido de hidrógeno no superiores al 5 % en las soluciones micelares formadas con resina Hercosett capaces de generar propiedades de inencogibilidad a la lana virgen, favorecen de forma sustancial los efectos tanto de inencogibilidad como de blancura promovidas por dichas soluciones micelares sobre la lana, siendo mínimos los efectos negativos oxidativos que el peróxido de hidrógeno genera sobre la lana, afectando mínimamente

a los enlaces disulfuro de la cistina y en consecuencia degradando sólo ligeramente la resistencia mecánica del tejido.

La posibilidad de simultanear en un solo proceso un tratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno y la aplicación de un polímero como la resina Hercosett, en un medio muy estable tal como son las microemulsiones simplifica notablemente la aplicación de dicha resina, lo cual se realiza actualmente por medio de un proceso tecnológico desarrollado en varias etapas con una cloración previa y posterior aplicación del polímero en solución acuosa.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- (1) G.H. Michell and Sons Pty Ltd. *Australian Text.*, 3, 16 (1984).
- (2) A.G. De Boss. *J. of the Text. Inst.*, 3, 75, 184 (1984).
- (3) P. Smith y J.H. Mills. *Machine Washable Wool. Chem. Tech.*, 3, 748 (1973).
- (4) A. Bourn, K.M. Byrne, J. Jackson, M.A. Rushforth y P. Smith. *Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf. Tokyo*, IV, 272-281 (1985).
- (5) H. Zahn, H.G. Otten y K. Ateya. *Textil Rundsch.*, 19, 204 (1964).
- (6) J.H. Bradbury y J.D. Leeder. *Aust. J. Biol. Sci.*, 25, 133 (1972).
- (7) J.J. García Domínguez, P. Erra, M.R. Juliá y M.R. Infante. *J. Disp. Sci. Technol.*, 4, 437 (1985).
- (8) M.R. Juliá y J.J. García Domínguez. *Invest. e Inf. Text. y de Tens.*, XXV, 3 (1982).
- (9) J.L. Parra, J.J. García Domínguez, A. de la Maza y J. Sánchez Leal. *J. Soc. Dyers and Col.*, 102, 227 (1986).
- (10) K.J. Lissant. *Emul. and Emuls. Tech.*, Marcel Dekker (1974).
- (11) P. Becher. *Emulsions: Theory and Practice*, Reinhold, New York (1965).
- (12) J.L. Parra, J.J. García Domínguez, F. Comelles, J. Sánchez Leal, C. Solans, C. Pelejero y F. Balaguer. *Int. Journal of Cosm. Sci.*, 7, 127-141 (1985).
- (13) C. Solans, J.L. Parra, P. Erra, N. Azemar, M. Clausse y D. Touraud. *Proc. 14.º Cong. Int. I.F.S.C.*, vol. II, 723 (1986).
- (14) Wool Foundation Test Method n.º 185.
- (15) Standards Specifications for Test Methods, I.W.T.O., Nov. 23-70 (F).
- (16) H. Zahn y K. Trauman. *Melliand. Textilber.* 35, 1069 (1954).
- (17) T. Gerthsen. *Com. Tec. F.L.I.*, Rap. n.º 12, Oslo (1962).
- (18) A. de la Maza, J.L. Parra, J. Sánchez y P. Erra. *Inv. e Inf. Text. y Tens.* (en prensa).