

Liposomas de fosfatidilcolina como auxiliares dispersantes en las tinturas con colorantes dispersos

M. Martí*, L. Coderch A. de la Maza, and J.L. Parra
Institut de Química Avançada de Catalunya, (IQAC-CSIC)
Departamento de Tecnología Química y de Tensioactivos
Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain

Resumen

Los colorantes dispersos son moléculas hidrofóbicas que, en su forma comercial son normalmente molidas en presencia de una gran cantidad de agentes dispersantes (tensioactivos sintéticos). Otros agentes dispersantes, se añaden como auxiliares durante el proceso de tinte. Los liposomas preparados con fosfatidilcolina (PC), un conocido tensioactivo biológico de origen natural y respetuoso con el medio ambiente, se han estudiado como agente dispersante en la tinte de poliéster. El comportamiento físico-químico de los colorantes dispersos se analizó mediante dos metodologías experimentales: filtración de la dispersión donde se estudió el proceso de agregación de las partículas de colorante y la determinación de la relación de turbidez para evaluar el comportamiento de la dispersión. Los resultados obtenidos demuestran la utilidad de los liposomas como auxiliares dispersantes en un proceso de tinte, evitando la agregación de las moléculas de colorante a altas temperaturas. Además, la tinte de poliéster da agotamientos similares usando liposomas o auxiliares comerciales, aproximadamente el 90%.

Palabras clave:

colorantes dispersos, liposomas, ratio de turbidez, agregación del colorante, tensioactivo.

Abstract

Disperse dyes are very hydrophobic molecules that in their commercial form are usually milled in the presence of a large amount of dispersing agents (synthetic surfactants). Other dispersing agents are added as auxiliaries during the dyeing process. The role of liposomes prepared with phosphatidylcholine (PC), a well known biological surfactant of natural origin which is environmentally friendly, was studied as a dispersing agent in polyester dyeing. The physicochemical behaviour of dye dispersion was analyzed by two experimental measurements: the aggregation process of dye particles by filtration of dispersion and the determination of the turbidity ratio.

The results obtained show the usefulness of liposomes as a dispersing auxiliary in a dyeing process, avoiding aggregation of dye molecules at high temperatures. Moreover, polyester dyeing shows similar final exhaustions, approximately 90%, at different kinetics when liposomes are used.

Keywords:

Disperse dyes, liposome, turbidity ratio, dye aggregation, surfactant.

Introducción

El papel de los productos auxiliares es muy importante en la tintura textil con colorantes dispersos debido a sus efectos sobre la estabilidad de la dispersión de los colorantes utilizados y a la influencia de éstos en el control de los oligómeros en un sistema de tintura. Durante el proceso de tintura de poliéster, un producto auxiliar puede ejercer una influencia importante en los siguientes factores: propiedades de igualación de la tintura, rendimiento de color, propiedades de dispersión del colorante, formación de oligómeros y formación de espuma en el baño de tintura. Sin embargo, es difícil de obtener, a nivel experimental, las mediciones cuantitativas de estos factores.

Los colorantes dispersos tienen muy baja solubilidad en agua, y son necesarios los agentes dispersantes para mantener una dispersión estable a altas temperaturas durante las tinturas. Este estudio considera el efecto de los liposomas como agentes dispersantes a fin de comprender mejor el papel desempeñado con los colorantes en un sistema en dispersión en condiciones de tintura industriales.

Los liposomas son estructura lipídicas compuestas por vesículas de bicapas que engloban un volumen acuoso. Estas estructuras son normalmente de fosfatidilcolina, que tiene una parte hidrófila compuesta de grupos de fosfato de colina y una parte hidrófuga compuesta por dos cadenas de hidrocarburos que varían en longitud. Además, los liposomas constituyen un excelente modelo de membranas celulares y pueden ser empleados como sistemas de liberación controlada de agentes terapéuticos. En los últimos años, estas vesículas han despertado un gran interés en la industria farmacéutica, alimentaria y cosmética. Los liposomas también se han utilizado en la industria textil en esta última década [1, 2]. Los liposomas comerciales se utilizan como auxiliares de tintura, principalmente para teñir lana. Es un proceso viable a escala industrial por razones técnicas y económicas; el uso de liposomas da resultados satisfactorios en un gran número de colorantes para lana, evitando la necesidad de otros auxiliares [3, 4]. En lo que respecta a los colorantes dispersos, de la Maza y col. [5, 6] patentaron dos procedimientos de tintura utilizando liposomas como vehículo de dispersión: uno en lana y otra en poliéster o en mezclas de poliéster/lana. En estos casos, las moléculas de colorante se dispersan encapsuladas en vesículas liposómicas. Otros investigadores también han tratado de aplicar vesículas a la tintura de poliéster; Barni y col. [7] utiliza tensioactivos aniónicos y catiónicos de doble cola, como di-dodecil-dimethylammonium bromuro (DDDAB) o de vinilo (DDDAC)

y di-hexadecylphosphate (DHP) para preparar vesículas sintéticas para su uso en la tintura de poliéster. Los colorantes dispersos fueron utilizados con series de dietilamino-azo-benceno y se obtuvieron excelentes resultados en términos de agotamiento y uniformidad de color.

Carrión y col. [8] propone un proceso alternativo de tintura de poliéster basado en la solubilización de colorante disperso en una microemulsión (O/W) con un solvente orgánico, tal como cloruro de metileno en la fase acuosa, la estabilización de la microemulsión se logró mediante la formación de liposomas de fosfoglicéridos, como la lecitina de soja. Este sistema, en la que el colorante está disuelto en la microemulsión, proporciona una buena estabilidad al sistema durante todo el proceso de tintura, sin efectos negativos sobre la microestructura de las fibras debido a la baja concentración del disolvente orgánico utilizado. Al mismo tiempo, Kim y col. también utiliza DDDAB en la tintura de fibras de poliéster a bajas temperaturas (110°C) [9].

Los liposomas de fosfatidilcolina (PC) se han aplicado también a la tintura de mezclas de poliéster/lana, demostrando el carácter transportador (de carrier) de los liposomas [10].

En todas estas investigaciones, los liposomas se prepararon a escala de laboratorio en presencia de varios colorantes dispersos, que podría constituir un problema para su uso en la industria. El presente trabajo pretende demostrar la utilidad de los liposomas comerciales textiles como agentes de dispersión. Las propiedades de dispersión se compararan con las obtenidas con un agente dispersante comercial, Emegal DP, que es un auxiliar aniónico formado por una mezcla de compuestos aromáticos sulfónicos.

Los liposomas se evaluarán como agente dispersante en condiciones de tintura industrial. En primer lugar las características de la dispersión serán evaluadas mediante diferentes metodologías como el *filtrado de la dispersión*, la evaluación de la *retención de colorante* después de la filtración del baño o la determinación de la *ratio de turbidez*, en tintura ciegas, sin textil. En segundo lugar, el papel de liposomas será analizado en una tintura de tejido de poliéster, se determinará el *porcentaje de agotamiento* durante una cinética de tintura.

La utilidad de los liposomas en el proceso de tintura se ha demostrado en dos formas diferentes: los liposomas son capaces de evitar la agregación de las moléculas de colorante disperso a

altas temperaturas y dan valores de agotamiento final (alrededor de 90%) satisfactorios.

Experimental

Materiales

Los liposomas comerciales (20% de lípidos) han sido facilitados por las Archivel Technologies (Mataró, España). El auxiliar comercial utilizado como agente dispersante Emegal DP fue proporcionado por Emequímica (Sabadell, España). Los colorantes dispersos utilizados fueron Serilenes: C.I. Naranja Disperso 76, C.I. Azul Disperso 171 y C.I. Rojo Disperso 82, (Yorkshire, Reino Unido). Triton X-100 (Octilfenol etoxilado con 10 unidades de óxido de etileno y materia activa del 100%) fue suministrado por Tenneco, SA (España).

Equipamientos

Los ciclos de tintura se llevaron a cabo en un aparato de laboratorio Redchrome (Ugolini, Italia), equipado con un microprocesador Becatron AG Datex-Micro (Müllheim, Suiza). La concentración del colorante en los baños se determinó con un espectrofotómetro Shimadzu UV-265FW.

Métodos

El estudio de las propiedades de dispersión de los liposomas se realizó mediante la adición al agua de 2mg/ml de sulfato de sodio y calcio, para simular el agua utilizada en la industria textil, que puede ser una de las causas que provoca problemas de agregación con los colorantes dispersos.

Comportamiento dispersante de los liposomas

Para realizar el estudio de dispersión, se preparó un baño con 0,4 mg/ml de colorante disperso. Para obtener la información a diferentes temperaturas se prepararon cinco tubos idénticos con el mismo baño, y se introdujeron en la máquina de tintura Redchrome. El ciclo de tintura se inició a temperatura ambiente y, a continuación, la temperatura aumentó 1°C/minuto hasta alcanzar la temperatura máxima de 130°C, manteniéndose constante durante 15 minutos. Durante la cinética de tintura se sacó uno de los tubos de baño a temperatura ambiente, a 80°C, a 90°C, a 100°C y a 130°C (después de enfriar a 80°C). De cada tubo se obtuvieron dos alícuotas con el fin de analizar el comportamiento de la dispersión de liposomas, (filtrado o no filtrado) en cada temperatura.

Valoración cualitativa de la agregación

Inmediatamente después de sacar cada tubo del aparato de tintura, los baños fueron filtrados a través un Buchner utilizando papel de filtro Whatman número 1. Cinco hojas de papel filtro se obtuvieron con cantidades diferentes de colorante

en función de sus características agregación.

Valoración cuantitativa de la agregación

Una de las alícuotas del baño filtrado se disolvió en etanol (96% v/v) para solubilizar las moléculas de colorante disperso, convirtiendo el baño en una solución transparente. Estas soluciones se analizaron a la de máxima absorción del colorante mediante el espectrofotómetro, para obtener el porcentaje de retención del colorante en el filtro por diferencia con la absorbancia del baño inicial antes de filtrar. La eventual agregación molecular se evaluó a partir de la absorbancia de las muestras filtradas baño.

Otra metodología para cuantificar el comportamiento de cada dispersión fue la ratio de turbidez. Se obtiene dividiendo la absorbancia a la de máxima absorción del colorante por la absorbancia a 850 nm obtenidos de la otra alícuota de baño antes de filtrado diluida en agua desionizada [11, 12].

Aplicación de liposomas en la tintura de poliéster

Los baños de tintura (relación de baño 1/25) se prepararon con 1% spf (sobre peso de fibras) de colorante disperso (ó 0,3% spf de cada colorante en el caso de la tricromía), a pH 4,5 con ácido acético y añadiendo el correspondiente auxiliar. Siete tubos idénticos baño se prepararon con tejidos de poliéster, la temperatura aumentó 1°C/minuto hasta alcanzar la temperatura máxima 130°C, donde se mantuvo constante durante 90 minutos. Un tubo de tintura fue retirado a 40°C, 70°C, 100°C, 130°C después de 30 minutos, a 130°C después de 60 minutos y a 130°C después de 90 minutos y dejar enfriar a 80°C. Las muestras de tejido fueron enjuagadas con agua y se secaron en una estufa a 80°C durante 20 minutos. El agotamiento del baño fue determinado por espectrofotometría utilizando un espectrofotómetro Shimadzu. Las alícuotas de baño (0,5 ml) se añadieron a cubetas de cuarzo llenas con 2 ml de solución acuosa de Tritón X-100 en el caso de los liposomas o 2 ml de agua desionizada en los demás casos. La interacción entre Tritón X-100 y el liposoma en suspensión da lugar a una solución micelar transparente [13].

Se utilizó el método ISO-105/C06: 1978 (Colour Fastness to Washing) para evaluar la solidez al lavado de los tejidos de poliéster teñidos con los diferentes agentes dispersantes. EL tejido teñido se puso en contacto con un tejido estándar multifibra sin teñir DW (ISO 105-F10), se agitó en una solución de lavado, se aclaró y se secó. El degradado de color del tejido teñido y la descarga

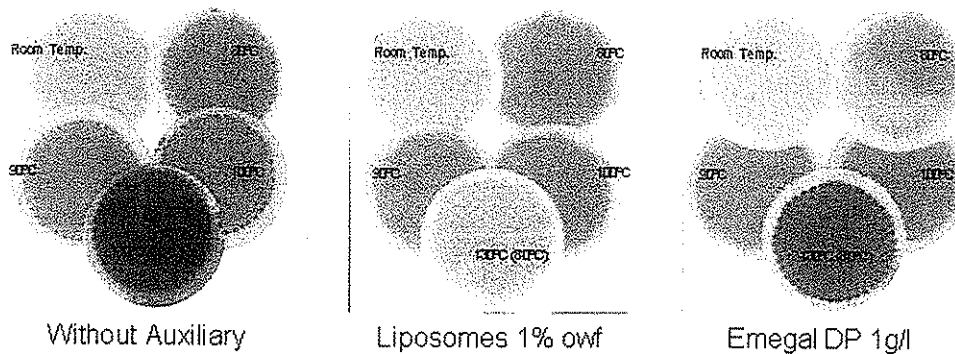


Figura 1. Efecto de diferentes auxiliares sobre la estabilidad de la dispersión a diferentes temperaturas en un baño del C.I. Naranja Disperso 76, utilizando filtro de papel en evaluación cualitativa de las muestras de baño.

de color al tejido estándar multi-fibra sin teñir se evaluó utilizando escalas estándar de grises. Este ensayo se hizo por triplicado.

Resultados y discusión

Esta investigación se centró en el diseño de una nueva estrategia para la tinción de poliéster basada en el uso de un agente tensioactivo natural y biológico como agente dispersante (PC o fosfatidilcolina). Fueron utilizados distintos colorantes dispersos comerciales recomendados por los técnicos debido a problemas detectados a escala industrial.

Los colorantes C.I. Naranja Disperso 76, C.I. Rojo Disperso 82, C.I. Azul Disperso 171 y su mezcla (tricromía) fueron escogidos para estudiar el comportamiento de los liposomas como agentes dispersantes en comparación un auxiliar convencional (Emegal DP) y sin auxiliar.

Comportamiento dispersante de los liposomas

Para evaluar las propiedades de dispersión de los liposomas, se prepararon tres baños, uno con liposomas (0,4 g/l), uno con el auxiliar convencional (Emegal DP) (1 g/l) y otro sin auxiliares. Los baños fueron los mismos que en un proceso de tinción de poliéster pero sin tejido (tinción ciega), para poder evaluar el comportamiento de agregación de las moléculas de colorante durante el ciclo de la temperatura.

En este estudio, el comportamiento dispersante de los liposomas ha sido estudiado para tres colorantes dispersos diferentes. En todos los casos, los resultados obtenidos han sido muy similares. Esta es la razón porque en el presente trabajo, sólo se presentan los resultados obtenidos con C.I. Naranja Disperso 76.

Primero se llevó a cabo la evaluación cualitativa de la agregación de moléculas de colorante durante

aumento de temperatura. La Figura 1 muestra los papeles de filtro de los diferentes baños (sin auxiliares, con liposomas y el auxiliar convencional) obtenidos a diferentes temperaturas del ciclo de tinción después de la correspondiente proceso de filtrado. Se puede observar que a medida que la temperatura aumenta, la agregación de las moléculas de colorante también aumenta siendo este efecto más marcado a 130°C. La presencia de un auxiliar como Emegal DP, y más aún en el caso de los liposomas reduce este aumento de la agregación de proceso debido a la temperatura. El efecto más notable se ha obtenido en presencia de liposomas a 130°C.

Con el fin de conocer la cantidad de colorante disperso presente en cada papel de filtro, se leyeron las absorbancias de los baños filtrados en un espectrofotómetro UV-Vis, y el porcentaje de colorante que queda retenido en el papel de filtro se calculó por diferencia respecto a la absorbancia inicial del baño. La Figura 2 muestra los resultados obtenidos para los tres baños diferentes.

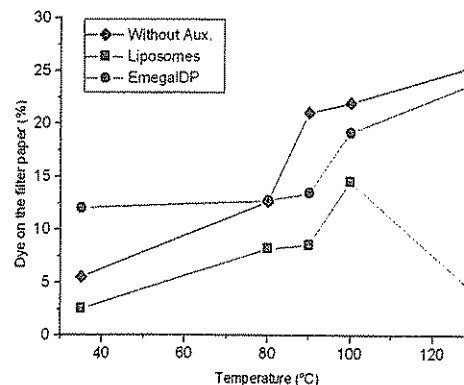


Figura 2. Evaluación de la cantidad de colorante C.I. Naranja Disperso 76 retenido en el filtro de papel a diferentes temperaturas del ciclo de tinción.

Tabla I. Colorante retenido en el filtro de papel a la temperatura final (130°C) obtenido con colorantes Serilene para evaluar las propiedades de dispersión de los dos auxiliares.

% Colorante retenido en el filtro de papel a 130°C			
	Sin auxiliar	Liposomas	Emegal DP
SERILENE			
C.I. Azul Disperso 171	32.7	14.3	30.3
C.I. Rojo Disperso 82	25.65	16.09	17.77
C.I. Naranja Disperso 76	27.4	4.2	25.9
Tricromía	19.1	15.5	18.8

La influencia de los liposomas en la agregación de moléculas de colorante se confirmó, siendo su efecto más marcado a temperaturas altas. Parece que las moléculas de colorante se dispersan más en presencia de liposomas que cuando interactúan con un auxiliar convencional porque, en este caso, el contenido de colorante disperso en los filtros de papel siempre aumenta con el incremento de temperatura.

Los resultados de colorante retenido en los filtros de papel (expresado en porcentaje) a 130 C para los demás colorantes Serilene y su tricromía se muestran en la Tabla I. De nuevo, los valores más bajos se obtienen para el ciclo de tinte (130°C) cuando el liposoma está presente en el baño.

La ratio de turbidez también se ha utilizado para evaluar las propiedades de dispersión de este colorante. Esta ratio depende de la solubilidad de los colorantes dispersos a altas temperaturas. Un colorante disuelto absorbe más luz que cuando se encuentra en dispersión. Además, el aumento de la ratio de turbidez puede deberse en parte a la solubilización de las partículas de colorante. En consecuencia, la turbidez aumenta a medida que el tamaño de las partículas disminuye [11].

La Figura 3 muestra los cambios de la ratio de la turbidez en los tres ciclos de tinte distintos en ausencia de tejido, donde las diferencias observadas se deben al auxiliar utilizado (auxiliar convencional o liposomas comerciales) con respecto a la ausencia de auxiliares.

Las ratios de turbidez son constantes en el inicio del ciclo de tinte. Al aumentar la temperatura, la ratio de turbidez disminuye, lo que podría atribuirse al hecho de que las partículas de colorante aumentan de tamaño y, por tanto, pueden llegar a precipitar. Sin embargo, la presencia de liposomas en el baño de tinte muestra un aumento de la ratio de turbidez que se mantiene constante a temperaturas superiores a 100°C. Esto podría estar relacionado con un aumento significativo de la solubilidad del colorante con la temperatura debido a los liposomas.

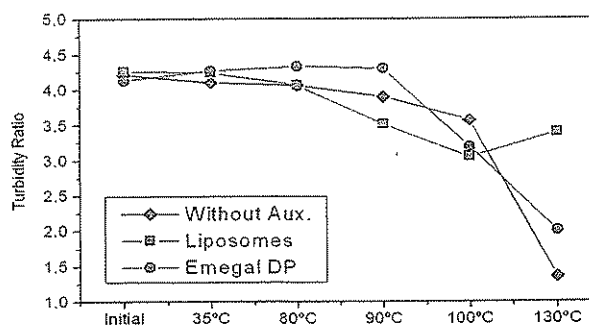


Figure 3. Ratio de turbidez de los diferentes baños con C.I. Naranja Disperso 76

Estos resultados coinciden con los obtenidos en la Figura 2, donde el baño con liposomas permite una incorporación más eficiente del colorante disperso en la dispersión en comparación con los demás auxiliares. El comportamiento a altas temperaturas de la dispersión se puede atribuir al hecho de que un agente tensioactivo biológico (PC) impide la agregación de moléculas de colorante.

Aplicación de liposomas en la tinte de poliéster

Ni que decir tiene que el comportamiento de los colorantes dispersos en un verdadero proceso de tinte difiere de las tinturas ciegas. El tejido de poliéster interactúa con las moléculas de colorante, y hay un flujo continuo desde el baño al textil durante todo el proceso. La concentración de colorante del baño y el colorante precipitado se deberían ir reduciendo durante el ciclo de tinte. Las cinéticas de tinte de los tres colorantes usados han sido seguidos mediante la evaluación por espectrofotómetro UV-Vis de las diferentes alícuotas de baño del proceso de tinte de poliéster especificado en la sección experimental, utilizando tres baños diferentes, sin auxiliar, con Emegal DP (1g/l) y con liposomas (0,4 g/l).

La Figura 4 representa la cinética obtenida con el C.I. Naranja Disperso 76. Es importante señalar el mayor agotamiento obtenido en presencia de liposomas, a partir de 100°C, alcanzando un valor de agotamiento final del 93% frente al 89% que se alcanza con el otro auxiliar. La alta eficien-

Tabla II. Solidez de color al lavado de los tres tejidos de poliéster teñidos con colorante C.I. Naranja Disperso 76.

	Sin auxiliar	Liposomas	Emegal DP
Degradado de color	5	5	5
Descarga (WO/PA/CO)	5 / 3-4 / 5	5 / 4 / 5	5 / 5 / 4-5

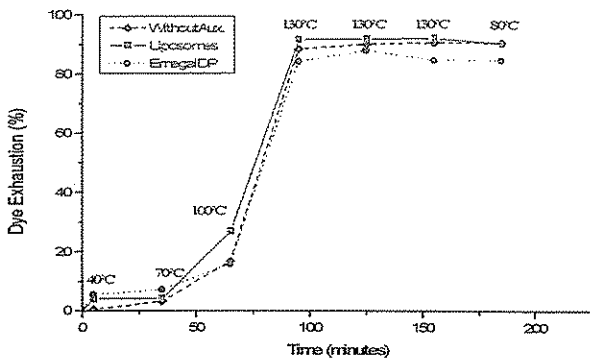


Figura 4. Cinéticas de tinción de poliéster con el colorante Serilene (C.I. Naranja Disperso 76).

cia de dispersión de liposomas puede facilitar la absorción del colorante disperso en el tejido de poliéster.

Se realizaron las solidez de color al lavado del poliéster teñido, los resultados se recogen en Tabla II. No se aprecian diferencias significativas entre los tres procesos estudiados de tinción de poliéster. Por lo tanto, los liposomas pueden ser considerados como auxiliares ecológicos que puedan competir con otros auxiliares, especialmente en la prevención del proceso de agrega-

ción de moléculas de colorante a altas temperaturas.

Conclusiones

El comportamiento de los liposomas como auxiliares dispersantes con diferentes colorantes Serilene se ha estudiado utilizando tres metodologías: detección visual de la cantidad de colorante en el filtro de papel a diferentes temperaturas, absorbancias de los baños filtrados, previamente disueltos en etanol, y determinación de la ratio de turbidez. Cuando un auxiliar convencional (Emegal DP a 1g/l) se sustituye por liposomas comerciales (1% spf), las propiedades de dispersión de los colorantes han sido similares en las primeras etapas del ciclo de tinción. Sin embargo, una mejora significativa de la estabilización de la dispersión de colorante se ha observado a 130°C, cuando se utilizan liposomas. Parece que los liposomas pueden impedir la agregación y la precipitación de las moléculas de colorante.

En un proceso de tinción verdadero con tejido de poliéster, se han obtenido agotamientos de colorante más elevados en presencia de liposomas que en comparación con otros auxiliares o en la ausencia de auxiliares, otra parte, la solidez de color al lavado ha sido similar en los tres procesos utilizados.

Los resultados obtenidos en este estudio indican que los liposomas pueden ser considerados como un auxiliar dispersante en tinturas de poliéster a altas temperaturas, dada su capacidad para estabilizar la dispersión de colorante y lograr un adecuado nivel de agotamiento del colorante con el valor añadido de su naturaleza sostenible.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Sra. I. Yuste el apoyo técnico prestado. Gracias también a EMEQUIMICA por suministrar los productos auxiliares utilizados y al Sr. S. Serra de Tintes Enrique SL por su apoyo y asesoramiento técnico.

Referencias

- Martí, M., de la Maza, A. *Textile Res. J.*, 71(8) (2001) 678.
- Montazer, M., Validi, M., Toliyat, T. *J. Lip. Res.*, 16 (2006) 81.
- Coderch, L., Manich, A.M., Martí, M., de la Maza, A., Parra, J.L., and Serra, S. *Textile Res. J.*, 69 (1999) 789.
- de la Maza, A., Coderch, L., Manich, A.M., Martí, M., Parra, J.L., and Serra, S. *Textile Res. J.*, 68 (1998) 635.
- de la Maza, A. and Parra, J.L. Spanish patent (CSIC) ES2065271, 1-07-93, P9301072.
- de la Maza, A. and Parra, J.L., Spanish patent (CSIC), 1-04-93, P9400303.
- Barni, E., Carpignano, R., Di Modica, G., Svarino, P., and Viscardi, G. *J. Disper. Sci. Technol.*, 9 (1988) 75.
- Carrion, F.J. Spanish patent (UPC) 9002605-5 dated 9-7-1990 and approved on 11-21-1991.
- Kim, I.S., Kono, K., and Tagagishi, T. *Textile Res. J.*, 67(10) (1997) 767.
- Martí, M., Coderch, L., de la Maza, A., Manich, A.M., and Parra, J.L. *Textile Res. J.*, 68(3) (1998) 550.
- Chung, Y.S. *Textile Res. J.*, 70(6) (2000) 550.
- Chung, Y.S., Son, E.J. and Lee, K.W. *Textile Res. J.*, 71(2) (2001) 174.
- Lichtenberg, B.R., Robson, J. and Dennis, E.A. *Biochim. Biophys. Acta.*, 737 (1983) 285.