

**METODOS PARA LA DETERMINACION  
DE ALTERACIONES EN LA LANA (\*)**

**Por TOMISLAV KOPSIC y GUSTAVO MALEK**

Bahía Blanca - 1961.

Trabajo realizado en el "Laboratorio de Investigaciones sobre Lanass", del Dto. de Química e Ing. Química de la Universidad Nacional del Sur. Este laboratorio fue creado por Decreto del Poder Ejecutivo de la Provincia, el 29 de agosto de 1960, fundado en la propuesta de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

Agradecemos la ayuda dispensada por el Dto. Química e Ing. Química de la Universidad Nacional del Sur.

## S U M A R I O

Teniendo como objetivo estudiar sistemáticamente los cambios químicos, tanto cualitativos como cuantitativos, que por lo común tienen lugar en las fibras de la lana, los autores han sometido los métodos existentes a un examen crítico. Los probables errores y posibles modificaciones se adaptan a condiciones locales, están bajo examen.

Los estudios se complementan con los datos obtenidos en este laboratorio y los resultados están siendo comparados con los datos a conocer por otros investigadores. Han sido presentados los pertinentes gráficos representando algunos estudios específicos. El estudio incluye la determinación de cistina en la lana atacada. La publicación también incluye comentarios de carácter general.

## S U M M A R Y

With an object in view to study systematically, both qualitative and quantitative, the chemical changes which ordinarily take place in the wool fibres, the authors have subjected the existings methods to a critical examination. The probable errors and possible modifications adapting to the local conditions, are under examination.

The studies are being supplemented with the data obtained in this laboratory and the results are being compared with those reported by other workers. The relevant graphs representing some specific studies have been presented. The study includes the determination of cystine in the attacked wool. The publication also includes comments of general character.

Aprobado el plan de trabajos, fundado en el cual se creó el Laboratorio de Lanas en la U. N. S., se iniciaron las tareas con una serie de investigaciones. De inmediato, se llegó a la conclusión que se debía estudiar como trabajo primordial, un sistema completo, cualitativo y cuantitativo, para la determinación de las alteraciones que se producen en la fibra. Prácticamente un gran porcentaje de los demás trabajos programados y seguramente muchos de los que se realizarán en el futuro, descansan sobre sistemas standards de evaluación de anomalías, puesto que nos darán los índices de los procesos estudiados en el laboratorio y en las plantas piloto o en la industria.

Estudiada la escasa bibliografía al respecto (muy reducida o nula en nuestro país, escasa en otros), y viendo que no se englobaba los diversos métodos en forma racional o integral, realizamos el presente estudio estableciendo una marcha analítica, si así podrá llamarse, que nos pueda facilitar el medio de determinar con exactitud y cuantitativamente, el tipo y magnitud del ataque en la fibra de lana.

Se han estudiado todos los métodos con base científica, extrayendo aquellos que pueden ser reproducibles con exactitud. Se los ha extrapolado a las condiciones locales y se los estudió en paralelo para observar sus alcances de aplicación, curvas de errores, porcentajes de desviación y sobre todo, establecer de comienzo, los límites de tolerancia para estas desviaciones.

## METODOS UTILIZADOS

- 1) *Métodos colorimétricos y de hinchamiento.*
- 2) *Métodos de solubilización.*
  - a) *Solubilización ácida;*

- b) Solubilización alcalina;
- c) Solubilización con fenol.
- 3) Métodos físico-químicos: Prueba de superconcentración, etc.
- 4) Métodos químicos: Determinación de cistina, etc.

Este plan no pretende ser estático sino dinámico y se irán agregando otros métodos o modificando éstos, de acuerdo a la experiencia.

1) Métodos colorimétricos y de hinchamiento.

Incluimos un resumen de estos métodos; para su estudio más extenso ver (KOPSIC, T. y MALEK, G. 1961).

Preparación de las muestras:

Para todos los tipos de estudio, se debe efectuar una eliminación completa de aceites o grasas. Cantidades residuales de aceite, por ejemplo de ensimaje en lanas ya procesadas, de grasa residual en lana lavada, etc., determinan un cierto error en las apreciaciones. Así hemos encontrado que trabajando en condiciones diferentes de eliminación de glicéridos, en algunos de los métodos se producen interferencias. Hemos determinado en los métodos cuantitativos, el porcentaje de variación de los resultados. Se consignan los resultados en la tabla I.

TABLA I

METODO	LANA DE PEINAJE mecha. Corriedale Proceso común			LANA DE LAVADERO Después secadero. Corriedale. Lavado normal jabón-soda. Levitanes				
	Contenido de aceite			Contenido de aceite (grasa natural de la lana)				
	Total	1,9 %	0,6 %	Nada	Total	0,9 %	0,4 %	Nada
Reacción PAULY BINZ . . . .	Interfer.	Ligera Interfer.	Normal	Interfer.	Ligera Interfer.	Normal		
Reacción SIEBER ..	Interfer.	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal		
Reacción de ALL WORDEN .	Normal	Normal	Normal	Normal	Lig. Int.	Normal		
Reacción de KRAIS-VIERTEL .	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal		
Solubilización ácida .	1,2 % promedio diferencia	0,6	—	0,6	0,4	—		
Solubilización alcalina	3,8 %	2,1 %	—	2,5 %	0,4 %	—		
Solubilización con fenol	0,8 %	—	—	—	0,2 %	—		

Ante la posible interferencia en un gran porcentaje de los sistemas de evaluación, determinados con exactitud, (para los cuantitativos), es evidente que se debe efectuar una completa eliminación de los aceites y grasas de las muestras a estudiar. Recomendamos la eliminación con tricloroetileno en Soxhlet durante unos 15 minutos, lavado, etc., etc. Para la comprobación de la total eliminación de los mismos, se recurre a una prueba de coloración con la siguiente solución:

— Solución alcohólica al 67 %, de un 2 % de colorante ROJO CALCÓGAS 0-5078 (C. I. 258). Se calienta suavemente, se deja enfriar, se filtra. La muestra se sumerge durante 90 minutos en esta solución, se enjuaga dos veces con alcohol y se seca. Observada al microscopio (ya que a simple vista inferimos que no podremos observar nada, puesto que el desengrase ha sido enérgico), cualquier vestigio de aceite o grasa dará una coloración rojiza. El montaje de la muestra para la observación al microscopio se hace en agua destilada. Si se la quiere observar después de un cierto tiempo, se la debe montar en jalea de glicerina.

Antes de efectuar un rápido estudio de las pruebas mencionadas, debemos dejar aclarado que estas tienen carácter cualitativo, y que si bien poseen un cierto valor, no son aplicables en un gran número de casos, ya que las muestras a estudiar, deben ser lanas crudas; necesitándose además, siempre una parte de la lana inicial, puesto que son ensayos de carácter comparativo.

a) *Reacción Pauly-Binz* (PAULY-BINZ, 1936).

Con ella se determina si hay ataque, pudiendo ser mecánico o químico. Se efectúa por medio del diazoico de Pauly-Binz. El ataque se comprueba por:

Fibras completamente atacadas	.Coloración rojo intensa
Fibras ataque fuerte	.....Coloración roja
Fibras ataque regular	.....Coloración rojiza parcial
Fibras ataque débilmente	.....Fibras coloreadas parcial- mente en sus extremos
Fibras sin ataque: intactas	.....Fibras incoloras

b) *Reacción de Sieber* (SIEBER, G., 1954).

Reacción muy útil para determinar ataque mecánico. Reacción de coloración con solución de BENZOPURPURINA 10 B,

al 1 %. Se hierve la muestra en la solución, se lava y se la observa al microscopio. Las partes atacadas se tiñen de rojo; es decir, donde la fibra presenta una solución de discontinuidad de la capa escamosa.

c) *Reacción de Allworden* (LINBERG, J., 1950).

VON HOVE (1934), HOCK, RAMSAY y HARRIS (1941), FRASER y ROGERS (1955), han explicado perfectamente esta reacción. Se somete la muestra a la acción de agua de bromo, formándose burbujas en la lana normal; *cuando hay ataque no se producen.*

d) *Reacción de Kraus-Viertel* (1933).

Evidencia los *ataques químicos*, y *diferencia entre el alcalino o ácido*. Se efectúa la reacción y se mide el tiempo de aparición de las burbujas. La escala que se utiliza es la siguiente:

Tiempo	Conclusión
Aparición de burbujas antes de 2 min.	Ataque ácido muy intenso
„ entre 2 y 6 minutos .....	Ataque ácido medio
„ entre 6 y 9 minutos .....	Ataque ácido leve
„ entre 9 y 14 minutos .....	LANA NORMAL
„ entre 15 y 30 minutos .....	Ataque alcalino débil
„ después de 30 minutos ...	Ataque alcalino fuerte

Hemos realizado una serie de determinaciones de ataques sobre lana normal, desengrasada, para mostrar por medio de las fotografías presentes, la marcha de la reacción KRAIS-VIERTEL.

Se incluyen dos fotografías; distintos tamaños.

SERIE A. — Tomada al minuto de iniciada la reacción. No se nota todavía ninguna transformación. Nótese el típico aspecto de la fibra.

SERIE B. — Tomado a los 5 minutos. Empieza a notarse la desaparición de las escamas en la zona central y la aparición de unas ligeras protuberancias en la superficie de la fibra.

SERIE C. — Tomado a los ocho minutos. Se va acentuando la formación de las burbujas.

SERIE D. — Tomado a los 11 minutos. Crecen aún más las protuberancias y las estrías longitudinales se acentúan.

SERIE E. — Tomado a los 13 minutos. Progreso el ataque.

Fotografía obtenida con película "Ilford" 200 ASA. microscopio Zeiss.

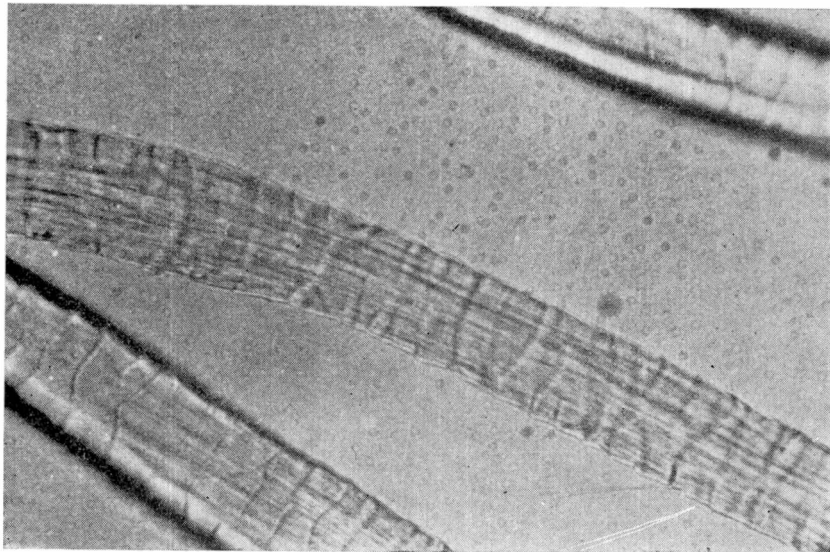
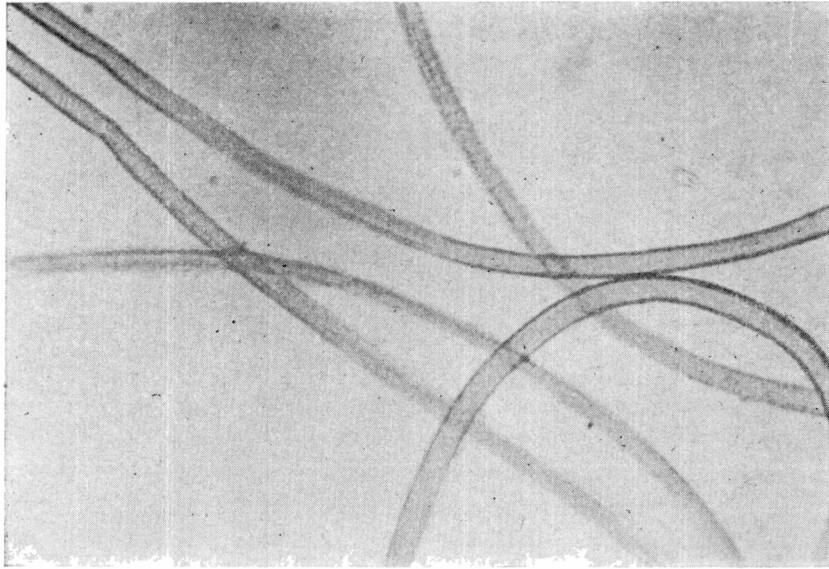
Tamaño pequeño ocular 6 X, objetivo 10.

Tamaño grande, ocular 6 X, objetivo 45.

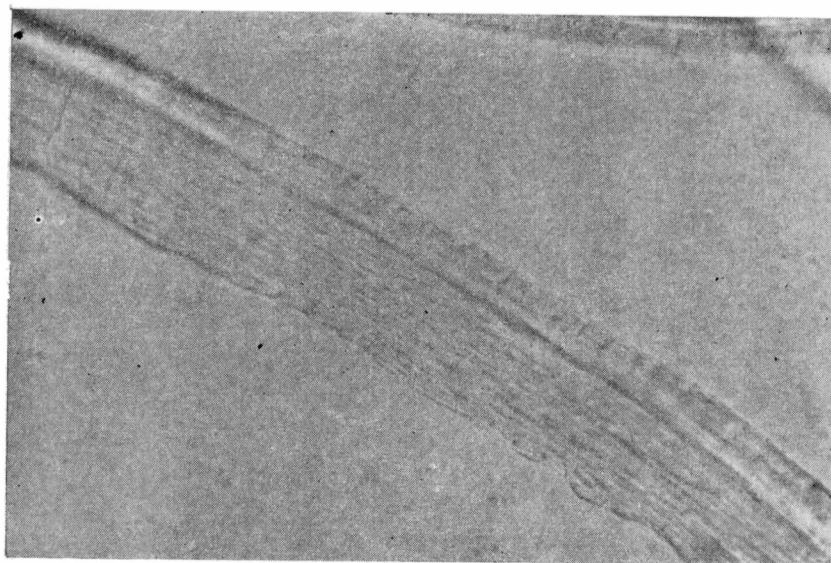
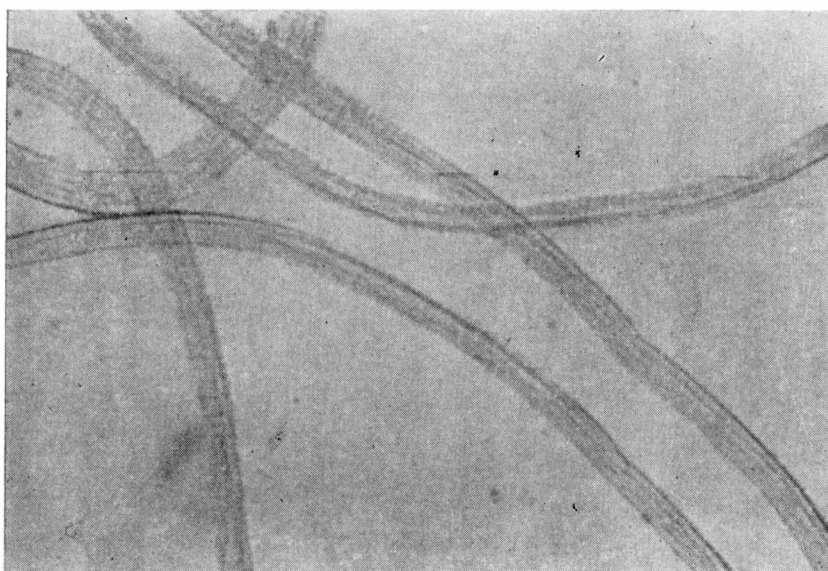
Tiempo de exposición: tamaño pequeño ½ segundo.

Tiempo de exposición: tamaño grande 1 segundo.

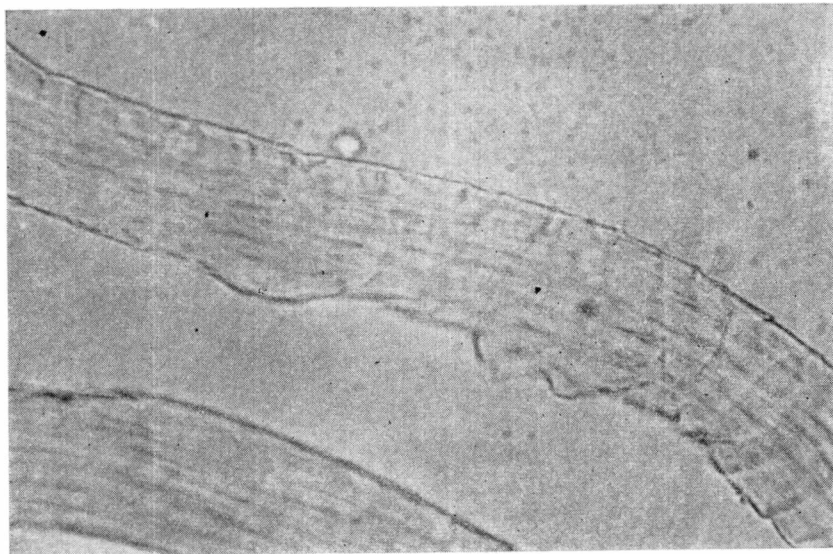
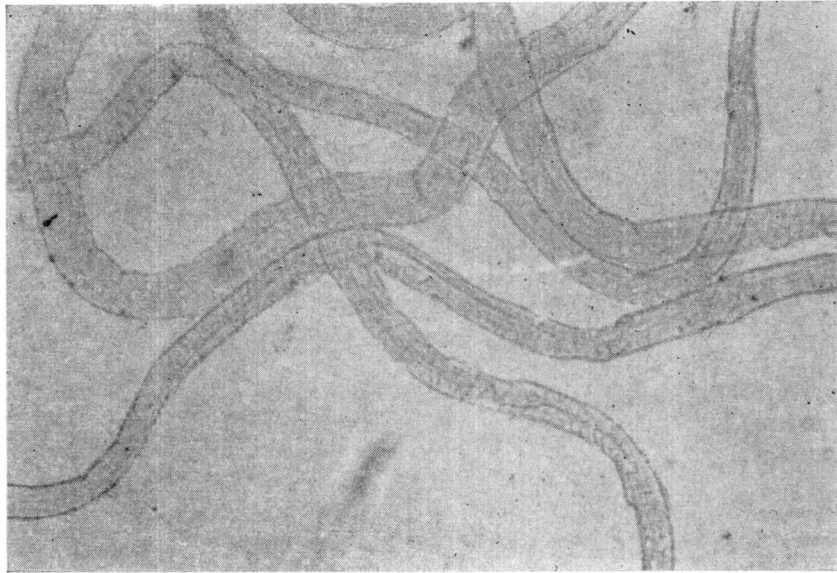
SERIE "A"



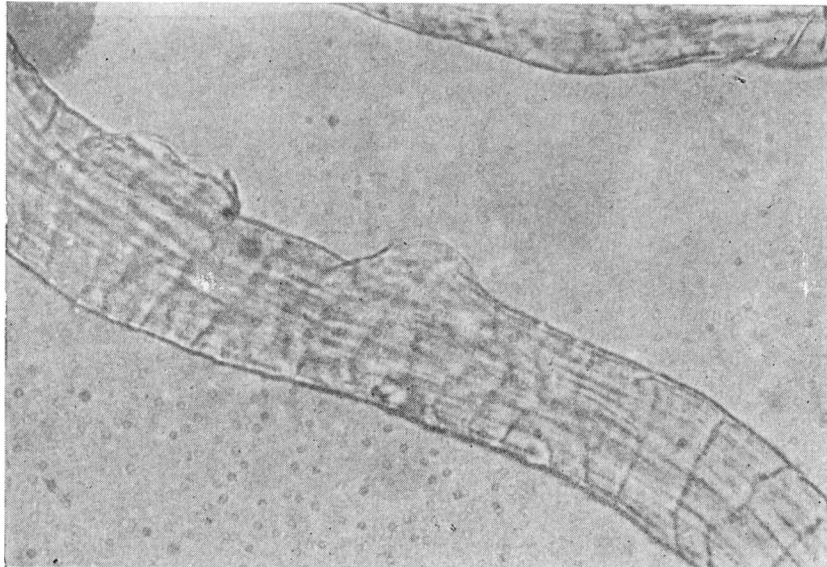
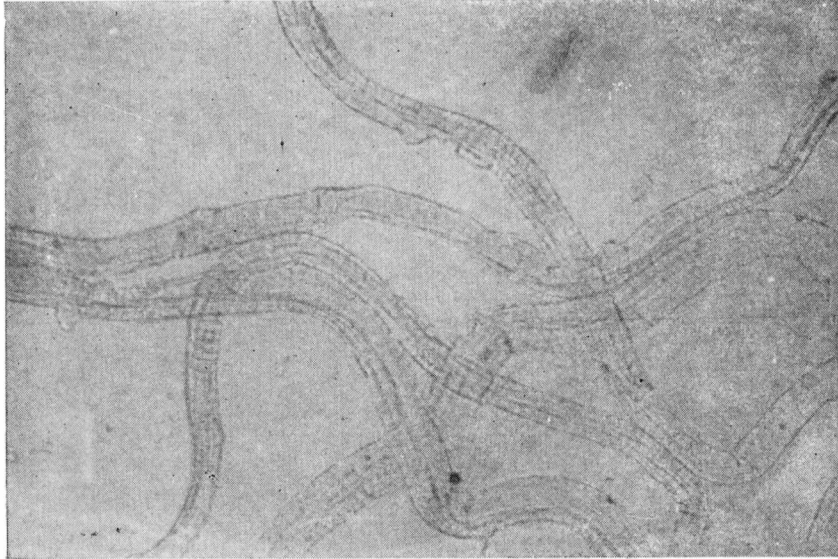
SERIE "B"



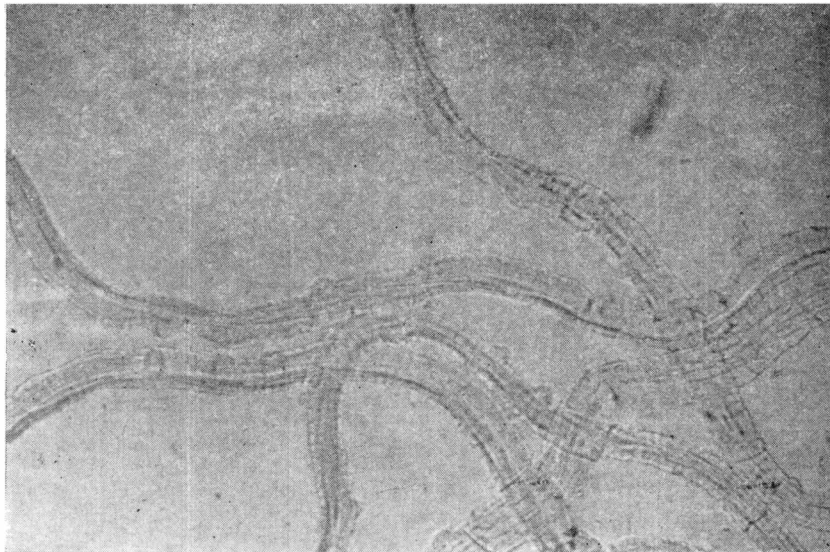
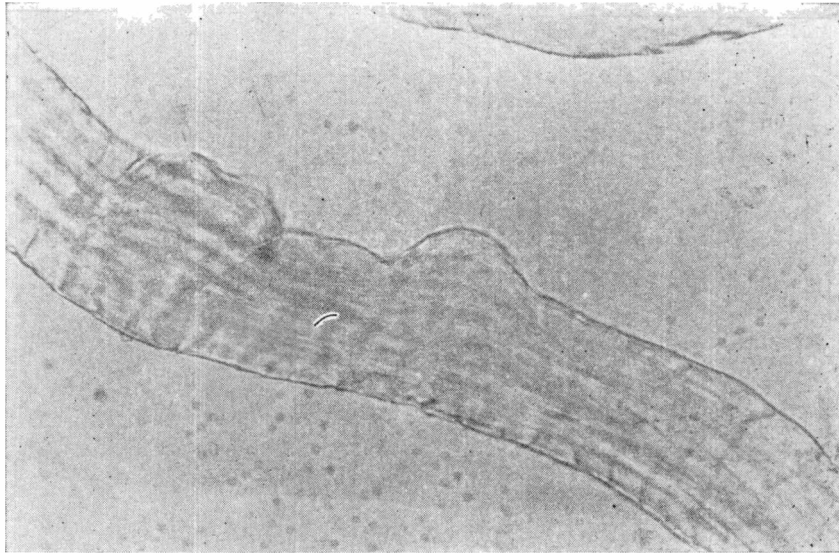
SERIE "C"



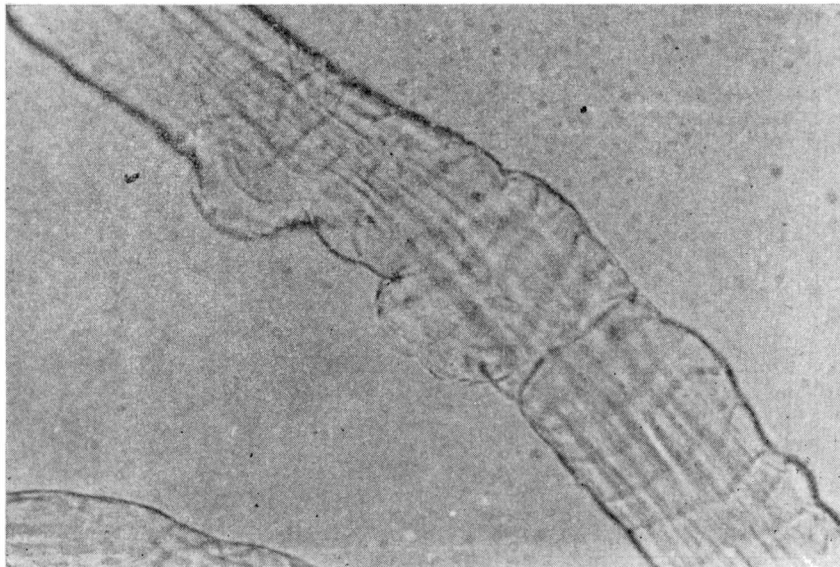
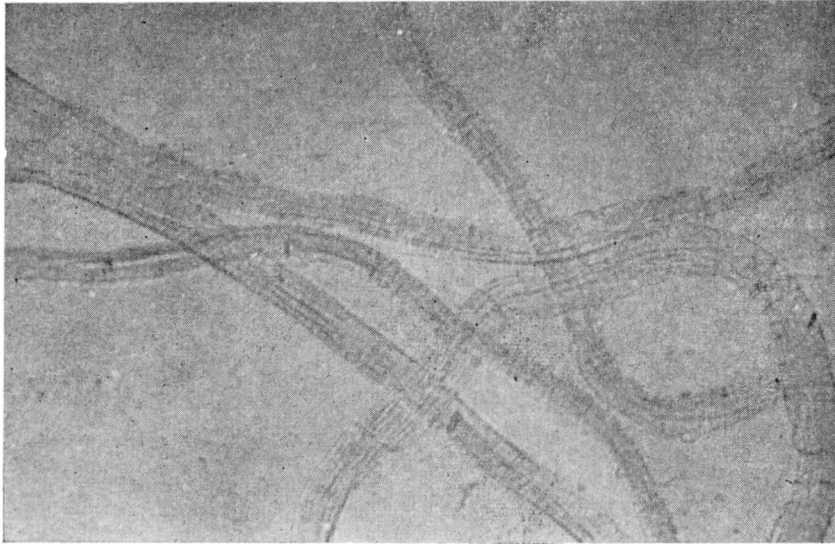
SERIE "D"



SERIE "E"



SERIE "F"



Cuando hay ataque ácido o alcino, el aspecto de la progresión y formación de burbujas y estrías es la misma, salvo que se realice en tiempos diferentes.

## 2) *Métodos por solubilización.*

### a) *Solubilización ácida.*

Son métodos desarrollados en los últimos años para cubrir una serie de claros que dejaba el método de "solubilización alcalina" ya sea de VAN OVERBEKE, LEFEBRE y RAUX (1950) o de HARRIS y SMITH (1936). En los casos que la lana ha sido tratada con enzimas, con combinaciones de cromo, con algunos álcalis, etc., que producen en la misma uniones transversales de las proteínas, el método de "Sol. Alcalina" no es suficiente para fijar cuantitativamente las alteraciones existentes. Por consiguiente, se buscaron otras orientaciones, hallándose algunos métodos equivalentes dentro de la "solubilización ácida". En la obra editada por la VEZELINSTITUT (MEUSE, HIETINK, H. CERTER, J., 1950), se menciona muy escuetamente algunas experiencias de RYBERG (1940), quien probó el ácido sulfúrico 0.2 N, a temperatura de ebullición. Experiencia desencaminada por una serie de razones.

Posteriores pruebas, especialmente de ZAHN y WURZ (1953), determinaron la conveniencia de la utilización de HCL.

Siguiendo la idea de estos investigadores, realizamos una serie de experiencias con diversos ácidos, empezando con el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> el clorosulfónico, ácido bromhídrico, ácido iohídrico, etc. Los dos primeros son muy poco precisos, y debido a la tendencia de formar derivados sulfaminados, se dejan eliminar muy difícilmente; todo esto introduce una serie de errores apreciables. Los otros dos tampoco dieron resultados exactos y prácticamente, no pudimos reproducir valores, con menos de un 15 % de variación frente a los que obteníamos por otras fuentes de determinación.

Por consiguiente, optamos elegir el ácido clorhídrico. Respecto a la concentración del ácido efectuamos distintas pruebas partiendo de 0/N hasta 7/N, trabajamos a 60°C, sobre lana lavada desengrasada y en perfectas condiciones. Se obtuvo la siguiente curva: gráfico N° 1. En las ordenadas registramos las pérdidas en peso.

Frente al hecho de que nos interesa encontrar un método paralelo al de la determinación alcalina, elegimos el alcance en pérdida de peso de 11-15 %; todas las determinaciones nos

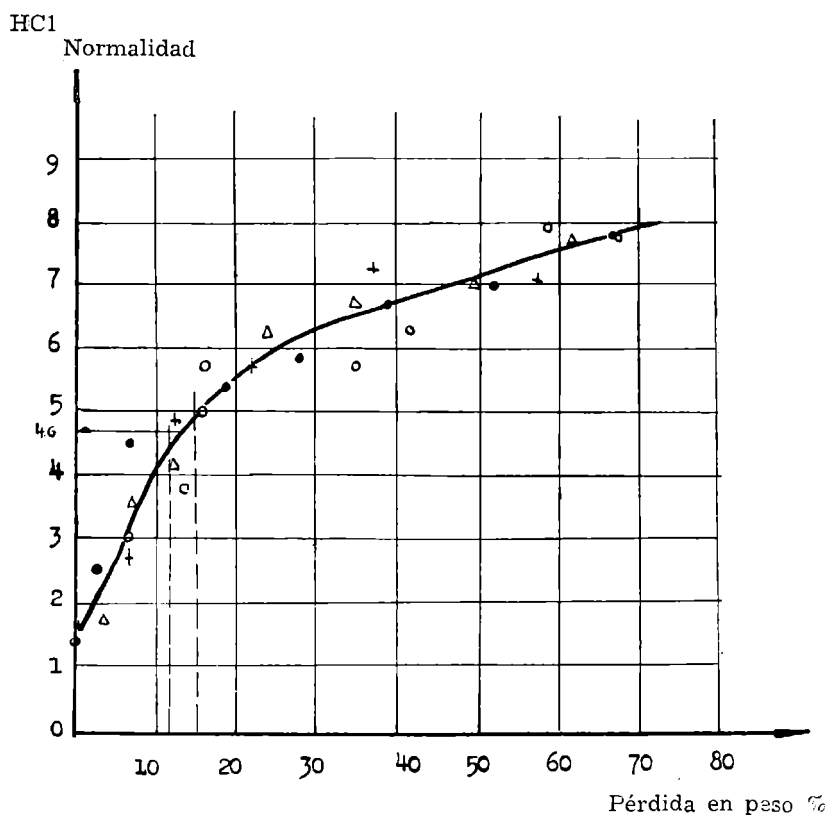
dieron aproximadamente una misma normalidad, estableciéndose definitivamente en una N. de 4.6; WURZ fijó una N de 4.

Respecto a la temperatura, WURZ y ZAHN la fijan en 65°C y manifiestan que lo hacen así por: a) para que la solubilidad ácida y alcalina puedan hacerse en un mismo termóstato y b) también por razones de cinética química. Estamos de acuerdo sobre el primer punto, que sería un detalle práctico, no así sobre el segundo, ya que las reacciones que ocurren son completamente diferentes e inciden varios parámetros sobre ellas, considerando por consiguiente, que el detalle fundamental que debe tenerse en cuenta es el porcentaje de solubilización, debemos variar los factores para determinar éste.

El tiempo fue de una hora.

GRÁFICO Nº 1

GRAFICO PARA LA DETERMINACION DE LA PERDIDA EN PESO POR SOLUBILIZACION ACIDA, EN FUNCION DE LA NORMALIDAD



Llegamos pues al siguiente método operatorio:

— Tomamos alrededor de un gramo de hilado de lana 1/32, procedencia corriedale. Proceso normal de lavado jabón-soda. Cardado, etc., normal Se seca en estufa común a 108°C durante 6 horas, o hasta peso constante. Se lo coloca en desecador y luego se pesa hasta la cuarta cifra decimal. El termóstato automático trabajará a 60°C. Colocamos en él (en los diversos recipientes de que viene provisto) HCl 4.6 de normalidad. Una vez el ácido a la temperatura mencionada, introducimos la muestra de lana secada y pesada. Hacemos que haya un contacto perfecto por agitación (cada cinco minutos). El tiempo de permanencia es de una hora. Se deben hacer por lo menos cinco ensayos iguales para sacar promedio. En los casos de experiencia exacta (para investigaciones), el número de ensayos para cada caso debe de ser de diez, tal cual lo hemos hecho nosotros. Para industria y en análisis rutinario con tres ensayos basta, para cada caso.

Luego sacamos las muestras, lavamos con agua destilada varias veces, y filtramos sobre Kitasato, con embudo de placa filtrante. Se lava varias veces con solución de amoníaco de un pH 8.5. En caso de detectar vestigios de ácidos, se debe someter a más tiempo. Hemos determinado que con varios lavados alcanza para eliminar el ácido. Luego se lava con agua destilada por tres veces y se seca la muestra a 108°C hasta peso constante. La diferencia de pesada antes y después, nos dará la pérdida sufrida por la lana por solubilización ácida.

— Hemos determinado los coeficientes de variación, en porcentaje, de este método y del método de solubilización alcalina, para ver comparativamente la exactitud del mismo. Para ello realizamos diez ensayos, encontrando lo siguiente:

#### CUADRO "A"

Condiciones: 60°C-4.6 N. Una hora. Relación de baño: 1-150.

<i>Pérdida en peso en %</i>	Promedio	Error del promedio	Variación en %
13.5 13.9 13.8 14.1 13.7 13.8			
13.3 13.6 13.6 14.1	13.7	± 0.4	2.9

## CUADRO "B"

En el siguiente cuadro, reflejamos los resultados de diez análisis siguiendo el método de VON OVERBEKE, LEFEBRE y RAUX.

<i>Pérdida en peso por solubilidad alcalina %</i>					Promedio	Error del promedio	Variación en %
12.1	12.3	11.8	12.5	12.2	12.08	± 0.52	4.3
12.2	12.0	11.7	11.4	12.6			

Observamos por consiguiente, que el *porcentaje de variación* está por debajo del de la solubilización alcalina. Esto nos da la confirmación de la utilización del método de solubilización ácida a la par del otro método.

En resumen, y de las experiencias efectuadas, podemos afirmar que este método complementa perfectamente, el esquema de los análisis standards, para determinación de alteraciones.

Lo que se debe hacer entonces, es determinar la solubilidad ácida, de la lana no atacada y luego el que se presume con ataque. Nos darán diferencias en las pérdidas de peso. Esa diferencia se traduce en porcentajes y tendremos una medida numérica del ataque.

### *Ejemplo práctico:*

Creimos sumamente interesante estudiar bajo este aspecto un problema que habíamos planteado en la publicación (KOP-SIC, T. y MALEK, G., 1961). Consistía, resumidamente, en que lotes de lana de buena calidad, manifestaban en parte, evidentes señales de alteraciones (baja resistencia, etc.). Efectuando el estudio de la lana al entrar en barraca, se halló que estaba en condiciones normales. La anomalía aparecía en la barraca. Efectuados todos los ensayos colorimétricos y de hinchamiento, arrojaron un intenso ataque alcalino, que atribuímos a los pisos mal construidos. Ahora, recurriendo a la "solubilización ácida" podemos determinar la magnitud de ese ataque. Paralelamente, también realizamos determinaciones de "solubilización alcalina". Los resultados son los siguientes:

CUADRO "C"

SOLUBILIDAD ACIDA: LANA NORMAL en % (Promedio de ocho determinaciones)	SOLUBILIDAD ACIDA: LANA ATACADA en % (Promedio de diez determinaciones)	AUMENTO SOL. ACIDA en %
13.3 %	18.3 %	37.5 %

CUADRO "D"

SOLUBILIDAD ALCALINA: LANA NORMAL en % (Promedio seis determ.)	SOLUBILIDAD ALCALINA: LANA ATACADA en % (Promedio diez determ.)	AUMENTO SOLUBILIDAD ALCALINA en %
11.9 %	13.1 %	10 %

Notamos que para esta determinación, la "solubilización ácida" es de exactitud muchísimo mayor que la "solubilización alcalina". Este es uno de los casos en que el método de "sol. alcalina" no puede ser utilizado, salvo, para formar juicio, en un planteo completado con otros tipos de determinaciones (ácido-fenol, etc.).

b) *Solubilización alcalina.*

Hemos estudiado todos los métodos existentes dentro de esta categoría, efectuando las experiencias para determinar la aplicabilidad de cada uno de ellos, los errores que se cometen, etc. Indudablemente y de acuerdo con LEES y ELSWORTH (1951), el método de HARRIS y SMITH (1936) es el más seguro. Ahora, este método es idéntico al de VAN OVERBEKE, LEFEBRE y RAUX (1950) salvo una pequeña diferencia de temperatura: estos últimos trabajan a 60°C y los primeros a 65°C. Hemos elegido la temperatura de 60°C, puesto que está demostrado perfectamente que la temperatura provoca hasta ese punto un aumento lento en el ataque a la lana; arriba de ella se acentúa notablemente ese ataque.

Fundamentación:

La pérdida en peso de la lana, por solubilización alcalina, se debe a que esta hidrólisis tiene fundamentalmente dos consecuencias: a) Rupturas en los puentes cistínicos y b) roturas

de las cadenas polipeptídicas. Este segundo efecto, da origen a varios polipéptidos cortos, que presentan una mayor solubilidad que el compuesto de origen y por consiguiente se registrará una pérdida en peso. Han demostrado este hecho en forma exacta, los investigadores PIGACHE y BISERTE, en una serie de trabajos cromatográficos (1951).

— Método operatorio: Se toma aproximadamente un gramo de lana, perfectamente desengrasado, de acuerdo a indicaciones anteriores. Secamos en estufa común a 108fl C. Luego a desecador y pesaje hasta peso constante, a la cuarta cifra decimal. Se regula el termóstato a 60°C y se coloca la muestra (o muestras) en soluciones de OHNa N/10. Relación del baño 1 a 100 (en peso). El tiempo de ataque debe ser de una hora. Agitación cada diez minutos. Sacamos la muestra. Lavamos con agua destilada varias veces y verificamos si existen vestigios de álcalis. En caso positivo, debemos neutralizar con una solución débil de HCl. Si se efectúan varios lavados veremos, que en muy raros casos, debe hacerse el neutralizado. Filtramos sobre Kitasato y embudo de placa filtrante. Llevamos a estufa, hasta peso constante. Luego, se hacen los cálculos en forma similar que para la “sol. ácida”.

Realizamos una serie de pruebas en paralelo, de “sol. alcalina” y de “solubilización ácida” con ataques realizados por soluciones de hidróxido de potasio (alcohólicas), determinando antes, las solubilidades en lana normal.

Los resultados arrojaron para :

---

Sol. alcalina (prom. 10 determinaciones) lana normal ..	11.8 % pérd.
Sol. ácida (prom. 10 determinaciones), normal .....	13.6 % pérd.
Sol. alcalina (prom. 10 determinaciones), atacada .....	13.3 % pérd.
Sol. ácida (prom. 6 determinaciones), atacada .....	18.1 % pérd.

---

Las diferencias entre los porcentajes, antes y después, nos darán idea de la magnitud del ataque.

### c) *Solubilización por fenol.*

Es un método desarrollado por SPEAKMAH y MENKART (1951). Su finalidad tiene como efecto, cortar por reducción el puente cistínico, haciendo actuar sobre éste el ácido tioglicólico; en esta forma, se solubiliza la lana. Si cualquier tratamiento de alteración ha reemplazado el puente cistínico por otro tipo de puente, entonces ya no habrá más (o por lo menos

será menor), acción del tioglicólico y esto se reflejará en la solubilización.

De ahí, que sea de enorme valor el método para la evaluación de anomalías en los *casos de alteración alcalina*, pues hacemos actuar un reductor que solamente tiene efectos sobre la cistina y no sobre otras uniones más estables. Por ello se lo ha utilizado recientemente para el estudio de la hidrólisis de la lana en medio alcalino.

*Técnica operatoria:*

Se toma aproximadamente, un gramo de lana perfectamente desengrasada, se la seca en estufa a 108°C, a peso constante y luego pesamos a la cuarta cifra decimal. Después se la trata con 25c.c. solución de ácido tioglicólico en fenol (90 cc de fenol saturado en agua y 10 cc de ácido tioglicólico). La temperatura es de 70°C y el tiempo de 24 horas. El resto se filtra sobre Kitasato con embudo de placa filtrante. Se lava sobre el filtro con fenol, luego con agua destilada caliente, seguidamente con alcohol etílico y finalmente con eter etílico. Se lo seca en estufa, a peso constante, y se pesa.

Hemos efectuado una extensa serie de ensayos para constatar la variación que tiene la pérdida por fenol, frente a condiciones diversas de temperatura, concentración del baño atacante (alcalino) y duración del tratamiento, siguiendo un plan tal cual lo hicieran VAN OVERBEKE, MAZINGUE y DESPRETS (1952).

*Influencia temperatura:*

Se trató la lana durante 40 minutos, con solución de Soda Solvay industrial, 5 grs/litro. La pérdida básica es de 96.85 %.

CUADRO "E"

<i>Temperatura en °C</i>	<i>Pérdida al fenol en %</i>
Ambiente (21°C)	97.05 %
40°C	96.95 %
45°C	96.86 %
50°C	96.34 %
55°C	64.85 %
60°C	49.25 %
65°C	38.50 %

VER GRAFICO Nº 2

GRÁFICO Nº 2

Temperatura

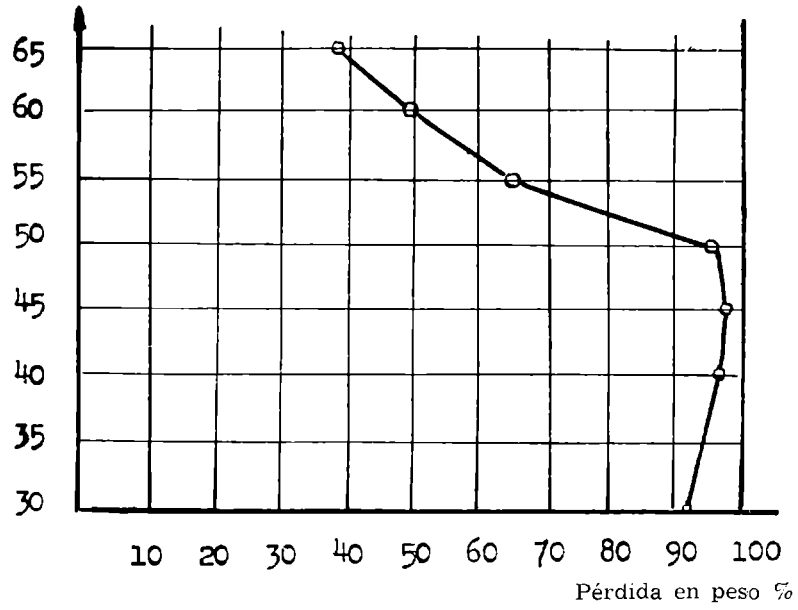
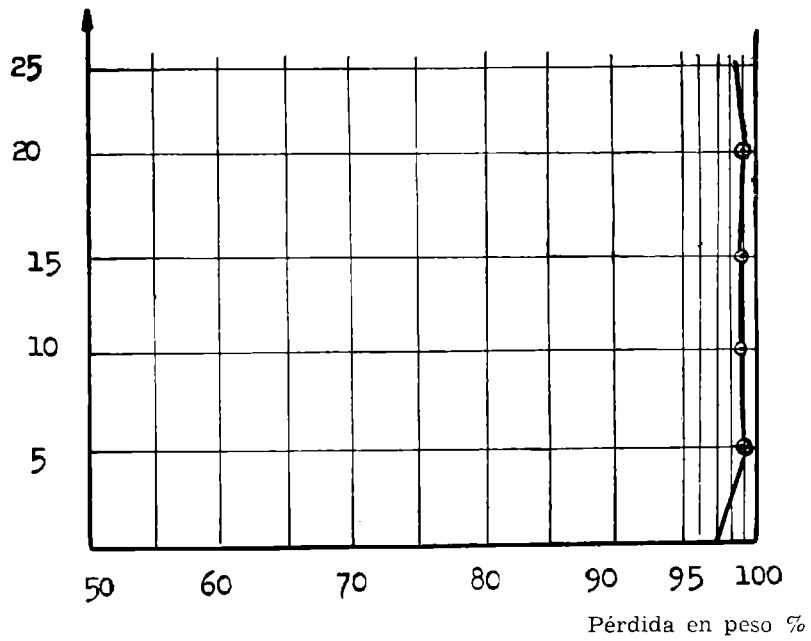


GRÁFICO Nº 3

Tiempo en minutos



*Influencia de la duración del tratamiento alcalino:*

Siempre con una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5 grs/litro, temperatura  $50^\circ\text{C}$ . Valor básico de "solubilidad por fenol", de la lana normal: 96.85 %.

CUADRO "F"

<i>Duración en minutos</i>	<i>Pérdida al fenol en %</i>
Valor básico .....	96.85
5 minutos .....	99.05
10 minutos .....	98.65
15 minutos .....	98.85
20 minutos .....	99.00

Ver gráfico N° 3.

*Influencia de la concentración:*

Tiempo de tratamiento 10 minutos y temperatura  $60^\circ\text{C}$ .

CUADRO "G"

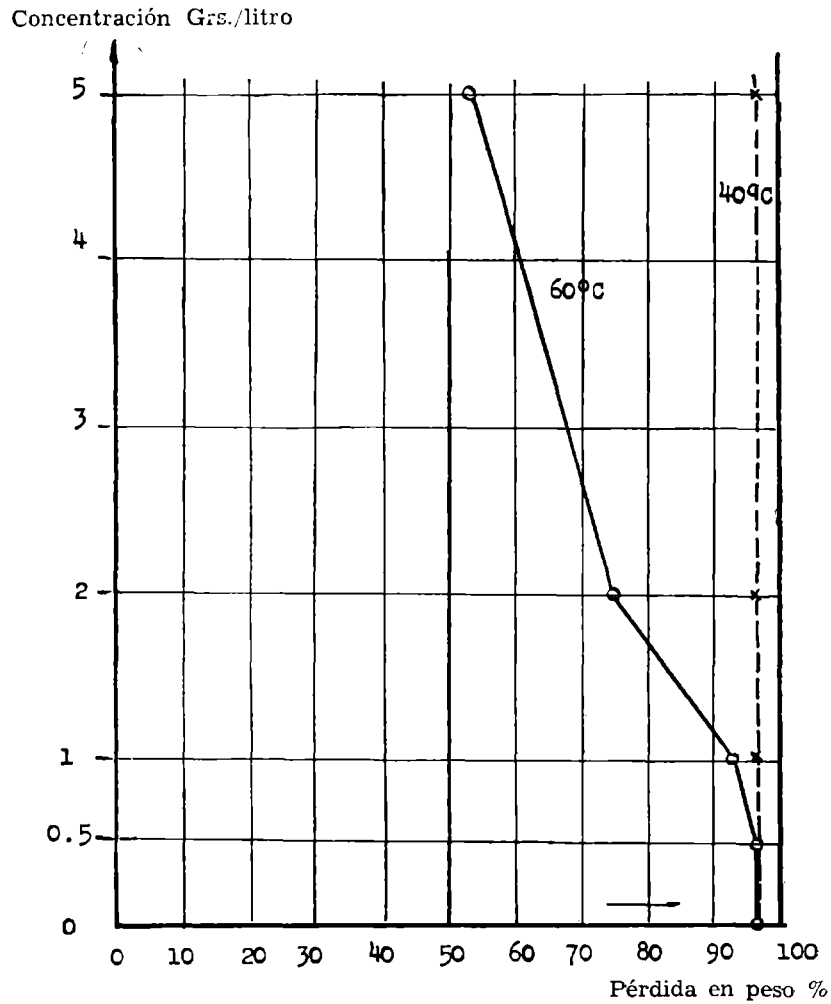
<i>Concentración de <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> grs/litro</i>	<i>Pérdida al fenol %</i>
Valor base .....	96.85 %
0.5 grs/l. ....	95.90 %
1 grs. l. ....	92.45 %
2 grs l. ....	74.50 %
5 grs/l. ....	53.30 %

Ver gráfico N° 4.

NOTA: Aclaremos que los valores de temperatura, tiempo y concentración tomados (alcances), corresponden a la realidad práctica de los tratamientos que se le puede dar a la lana (por ej. lavaderos, etc.). No tendría finalidad hablar fuera de esos alcances, salvo para casos muy excepcionales.

Un dato interesante de consignar y que llama la atención en forma primordial, es la *importancia de la temperatura* para las alteraciones. Notamos que por sobre  $50^\circ\text{C}$ , se produce un cambio notable, en la magnitud de la pérdida en peso por la prueba del fenol, lo que nos indica que hay ataque intenso.

GRÁFICO Nº 4  
 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION  
 También se consigna una curva para 40°C



4) *Método por supercontracción.*

Consiste en un método físico-químico, que esencialmente es la medición de la contracción de las fibras de lana, después de un tratamiento con bisulfito sódico en solución de 50 grs./litro. Tiempo de reacción: 45 minutos. Temperatura: ebullición. Luego enjuagamos con agua y se seca a temperatura medio ambiente. Las medidas, del largo de las fibras, se realizan con

catetómetro. Se debe operar siempre bajo la misma tensión. Este es el método que mide las contracciones; éstas son función de la solidez de los puentes transversales en la constitución de la lana. Cuando hay alteración alcalina, el puente cistínico que es reemplazado por un puente lantiónico más estable, resiste la acción del bisulfito y se reduce lógicamente la contracción.

Nuestra experiencia particular indicó, que es un *método muy poco reproducible* y que los valores hallados difieren sensiblemente de los hallados por otros laboratorios. Inciden algunos factores físicos que tergiversan fundamentalmente (en caso de cambios), los resultados.

Para tener una idea comparativa de los cuatro métodos estudiados hasta ahora, (cuantitativos) realizamos una serie de ensayos, exactamente en las mismas condiciones que las realizadas por VAN OVERBEKE, MAZINGUE y DESPRETS (1952), para poder efectuar una confrontación de los resultados. Se efectuó una serie escalonada de ataques sobre lana bruta (desengrasada enérgicamente), con soluciones de carbonato sódico. Luego, de cada uno de los alcances de concentración, se determinó la prueba de pérdida por "solubilización ácida", por "solubilización alcalina", por "solub. con fenol" y de "supercontracción". Cada uno de ellos se realizó seis veces, y consignamos el promedio en el cuadro.

#### CUADRO "H"

Tratamiento una hora a 60°C, en todos los casos.

Concentración Solución Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> grs/litro	Pérdida por solubilización alcalina en %	Pérdida por solubilización ácida en %	Pérdida por por fenol	Prueba super- contracción %
Punto de referencia ...	12.90	10.74	96.28	10.00
1 gr Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /litro ...	13.95	9.35	94.70	0.85
2 gr Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /litro ..	14.30	9.20	62.05	0.75
3 gr Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /litro ...	14.42	8.97	51.00	0.75
4 gr Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /litro ...	14.90	8.07	37.65	0.10
5 gr Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /litro ...	15.10	7.85	35.50	0
8 gr Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /litro ...	15.22	7.70	33.70	0.10
10 gr Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /litro ...	15.45	7.35	33.95	0
15 gr Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /litro ...	16.45	6.02	22.25	0

Con los valores hallados constituimos las curvas:

GRAFICO Nº 5: Concentración vs. pérdida por sol. ácida.

GRAFICO Nº 6: Concentración vs. pérdida por sol. alcalina

GRAFICO Nº 7: Concentración vs. pérdida por sol. fenol.

GRAFICO Nº 8: Concentración vs. supercontracción.

GRÁFICO Nº 5

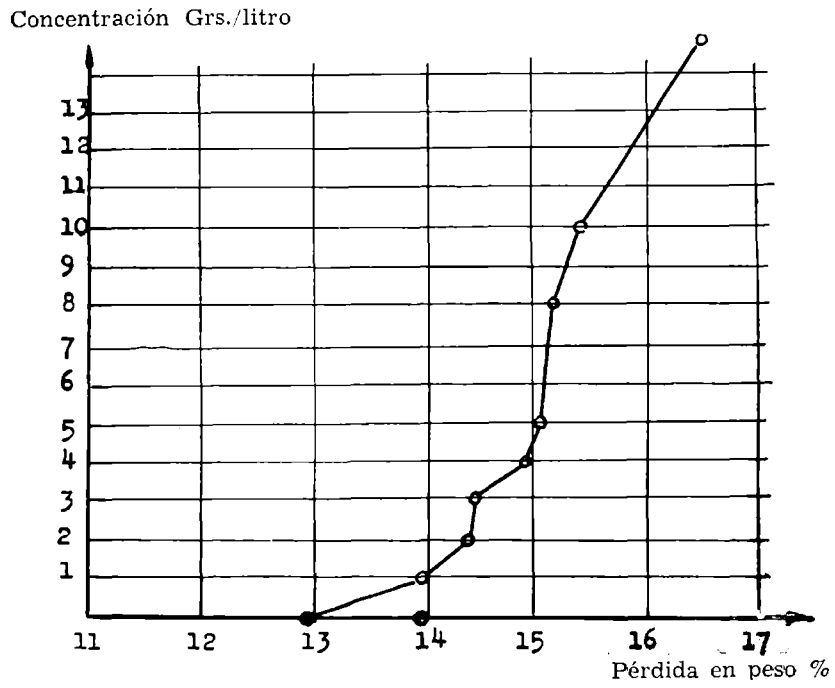


GRÁFICO Nº 6

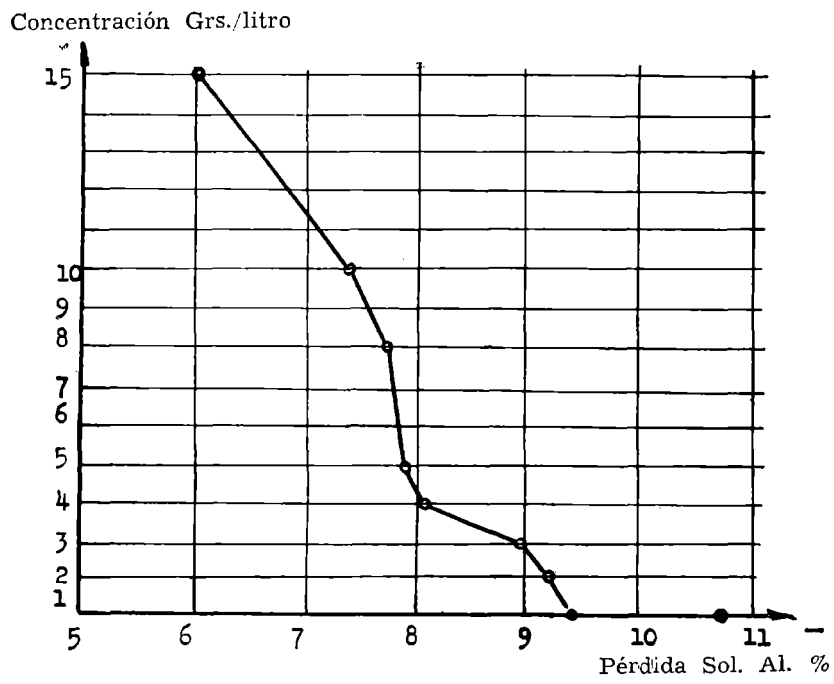


GRÁFICO Nº 7

Concentración Grs  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /litro

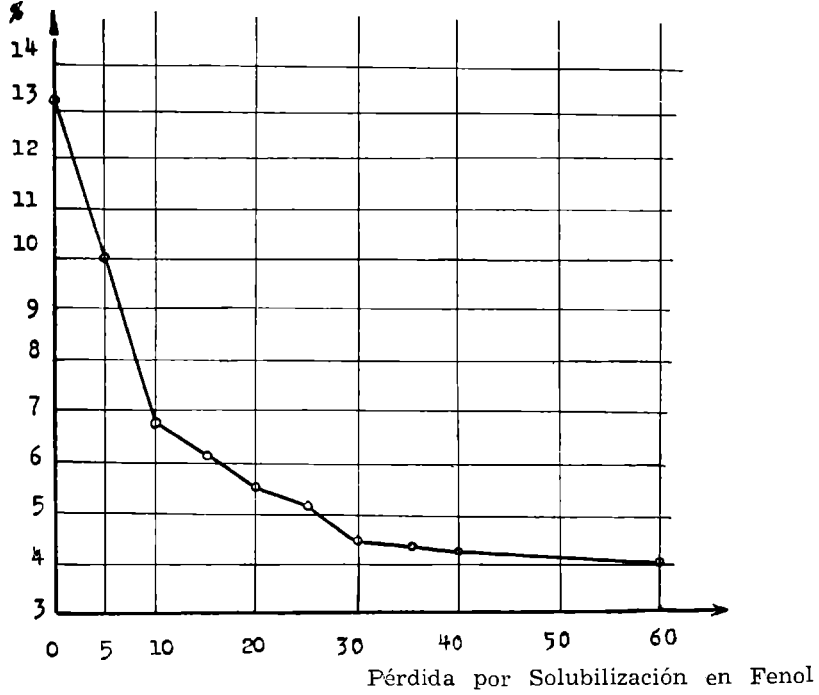
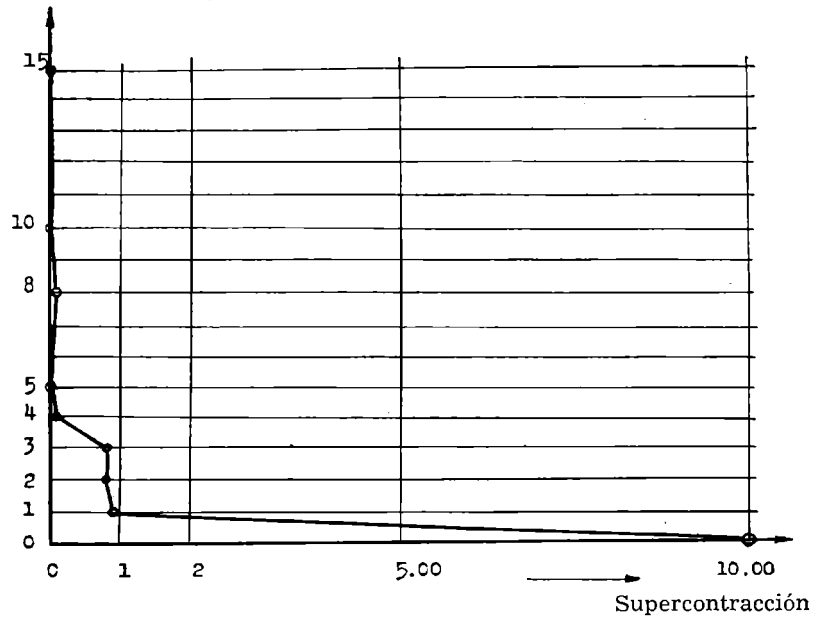


GRÁFICO Nº 8

Concentración Grs./litro



Las consideraciones más importantes, extraídas del estudio de las tablas y gráficos son:

— Como sabemos, la pérdida de peso por solubilización alcalina proviene de la transformación de los puentes cistínicos y de la formación de polipéptidos cortos, solubles; los puentes cistínicos se cortan y se transforman en lantionina. La lana degradada será por consiguiente, más rica en lantionina que la normal. Es por esta causa que una lana sometida a la degradación por vía alcalina, conducirá a una pérdida en peso por “solubilización a la soda”, más débil que la misma lana normal. Es lo que vemos en el gráfico. La unión lantionínica resiste al ataque alcalino. De todo ello deducimos que en caso de ataque alcalino *no podemos utilizar* este método.

— Respecto a la pérdida por solubilización ácida, equivaliendo ésta a una hidrólisis ácida de la lana, no interesa el puente cistínico ni su transformación en lantionina, pues ambos son estables en medio ácido.

— El test de pérdida por el fenol anda normalmente, pues hacemos reaccionar un reductor que actúa sobre la cistina únicamente y no tiene acción sobre puentes más estables. Ideal para medir ataque alcalino.

— El test de supercontracción nos arroja por momentos resultados discordantes, hecho que no nos da mucha confianza en el método.

#### 4) *Métodos químicos.*

*Determinación de la cistina:* Los fenómenos de degradación de la lana, con su actuación sobre la ruptura del puente cistínico, han sido estudiados muy bien por CUTHERSON y PHILLIPPS (1955), por SPEAKMAN (1947). Los primeros demostraron que en caso de ataque alcalino, una mitad de la cistina se transforma en lantionina; la otra parte da lugar a un compuesto del ácido-aminoacrílico, resultados puestos en evidencia, por los trabajos de HORN, JONES y RINGEL (1941).

El hecho expresado dio lugar a la posibilidad de determinar algunos ataques por el análisis de la cistina. Así se desarrollaron varios métodos de análisis, siendo los más exactos los de SULLIVAN (1927), SCHÖBERL (1957), FOLIN y LOONEY (1934), etc.

Hemos elegido entre estos, el método de SCHÖBERL por considerarlo también el más reproducible.

*Técnica operatoria:*

Colocamos alrededor de unos 4 grs. de lana desecada en estufa durante ocho horas a 105°C. Se enfría posteriormente y se pesa exactamente. Se lo coloca en un matraz aforado de 500 cc y se le agregan 80 cc de ácido sulfúrico al 30 %. Se coloca este matraz en estufa a 105°C para que se produzca la hidrólisis ácida. Se agita varias veces. Después de enfriarlo, se agrega agua destilada hasta completar el volumen y se filtra sobre papel de filtro.

En un matraz aforado de 50 cc se ponen: 1 cc del hidrolizado anteriormente obtenido y se agrega 6 cc de buffer acético (éste se prepara con 100 cc de una solución 2N de acetato sódico y 300 cc de ácido acético: este buffer tendrá un pH 5,2). Se agrega 1 cc de solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, que se prepara tomando 100 grs de sulfito sódico seco, disolviéndolo en 45 cc de agua. La reducción se realiza a 20°C durante 10 minutos; a esta solución se agrega 2 cc de ácido fosfo-túngstico y se deja 30 minutos a la temperatura de 20°C para la formación completa del color azul. Luego, pasamos el líquido a un fotómetro para la determinación colorimétrica.

El ácido fosfo-túngstico se prepara así: 100 grs de tungstato sódico (sin molibdeno) se disuelven en 750 cc de agua destilada, se le agregan 80 cc de ácido fosfórico y se hierve durante dos horas en un balón con refrigerante a reflujo. Si la solución es coloreada, se agrega después de enfriar, algunas gotas de agua de bromo, se mezcla bien y se calienta para eliminar el bromo restante. Una vez frío, se lleva a volumen de 1.000 cc con agua destilada.

— Para poder determinar la cantidad de cistina, debe hacerse una curva de absorción de la luz. Esta curva se determina preparando solución de cistina pura, conteniendo 0.5 grs/litro. Se realizan determinaciones a partir de 1 cc hasta 10 cc.

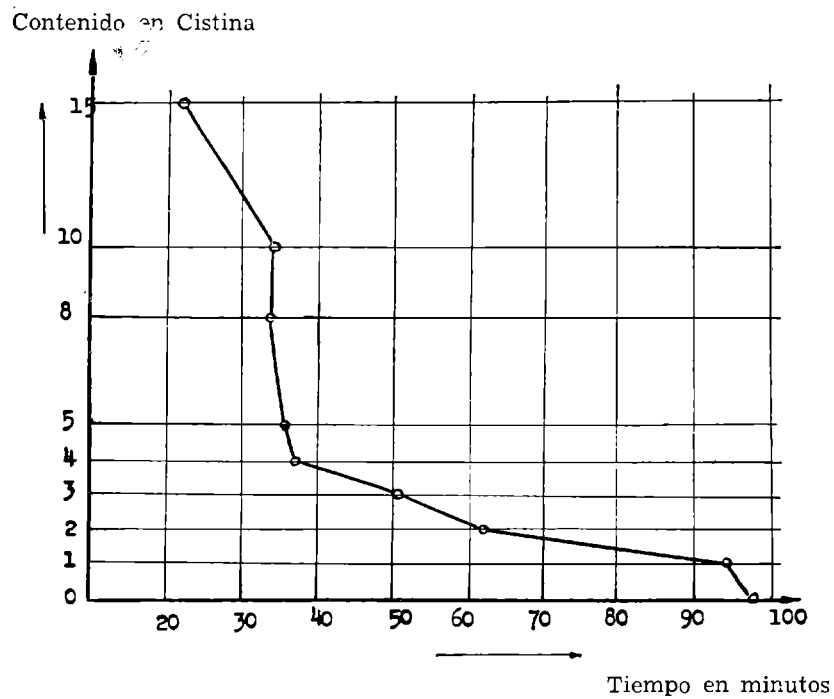
Realizado lo anterior, no tendremos ninguna dificultad en hallar el porcentaje de cistina en cualquier líquido hidrolizado proveniente de lana.

— Hemos efectuado una serie de análisis, con ataque alcalino sobre muestras de lana corriedale, perfectamente desengrasada. El ataque lo efectuamos con HONa 0.1N a 60°C, y comprobamos el contenido de cistina a través del tiempo. Cada resultado es el promedio de cinco determinaciones.

CUADRO "I"

Tiempo de ataque minutos	Contenido en cistina en %
0	15.15 %
5	10.08 %
10	6.80 %
15	6.15 %
20	5.63 %
25	5.18 %
30	4.50 %
35	4.45 %
40	4.32 %
60	4.01 %

GRÁFICO Nº 9



Obtenemos una curva, de dismiunción de cistina, completamente regular.

*Consideraciones finales:*

Para finalizar este trabajo, daremos algunas conclusiones generales, sobre la elección de los métodos.

Los tipos de ataque más comunes que sufre la lana son :

- A) Ataques ácidos.
- B) Ataques básicos.
- C) Ataques de oxidación.

Están los ataques microbianos y por insectos, pero esos los estudiaremos en otro trabajo.

Respecto a los tipos A) son interesantes la utilización de los siguientes métodos :

Reacción KRAIS-VIERTEL :

- Solubilización alcalina.
- Solubilización por fenol.
- Determinación de cistina.

Para el tipo B) :

- Reacción de PAULY (lana no coloreada).
- Reacción de ALLWORDEN.
- Solubilización por fenol.
- Contenido de cistina.

Para el tipo C) :

- Solubilización alcalina (es la mejor).
- Eventualmente, una determinación contenido de cistina.
- Vemos que para la determinación del ataque, no alcanza, para asegurar con certeza científica, la aplicación de un solo método. Debemos combinar los métodos colorimétricos con los de solubilización, o químicos. *La orientación actual es la de efectuar o una solubilización ácida, o una solubilización alcalina, o una solubilización por fenol, siempre combinados con una determinación de cistina.*

— Finalmente, debemos acentuar la importancia de la toma de la muestra, y de la preparación de la misma. Las normas las dictará el criterio químico del analizador, según los distintos casos. Pero para poder comparar los resultados con experiencias propias, deberán ser hechas exactamente, con idéntica técnica, en todos los casos, pues hemos notado que operando de maneras distintas se introducen errores apreciables en los resultados, llegando en algunos de ellos a error del 34 %.

## OBRAS CITADAS EN EL TEXTO

- ARESENJEVIC R., JOVANOVIĆ and SJORDJESKA (1957). — “*Damages of wollen and semi woolen fabrics in final stages of manufacture*”. Hemiska Industrija, 11, 18.
- CUTHBERSON, PHILIPPS (1955). — *Biochemical J.*, 39, 7-16.
- FOLIN-LOONEY (1934). — *I. Text. Inst.* 17-T 67.
- FRASER y ROGER. — “*The Cromine Aliworden Reaction*” (1955). *Biochimica et Biophysica, acta*, XVI.
- HARRIS-SMITH (1936). — *Am. Dyest. Rep.* 25, 542.
- HOCK, RAMSAY, HARRIS (1941). — *Research, Nat. Bur. Standards*, 27, pp. 181.
- HORN, JONES, RINGEL (1941). — *J. Biol. Chem.* 138-141.
- KRAIS-UIERTEL (1933). — *Forschungsheft*, 15, German Inst. for the Tex. Industry, Dresden.
- KOPSIC, T. y MALEK G. (1961). — “*Métodos para la evaluación de defectos en lana*”. *Revista Textil*, año XXXVI, Nº 420-421-322: 39.
- LEES K. ELSWORTH F. (1951). — *J. Soc. Dyers. Col.* 68, 207.
- LINBERG, J. — “*Allworden’s reaction*”. *Text. Res. J.*, 19, 43 (1950).
- MEEUSE, HIETINK, H. GORTER, J. (1950). — “*The examination of Damage in wool*”. *Communication du Veze’instituut T. N. O.*, 97.
- PAULY-BINZ (1936). — *Journal of Home Economics* 28, Nº 4, pp. 255-9.
- FIGACHE, BISERTE (1951). — *Bull. I. T. F.*, 29, 37.
- RYBERG, B. A. (1940). — *Am. Dyest. Rep.* 29, 588.

- SIEBER, G. (1954). — *Microbiología Industrial Prescott y Dunn* (854).
- SPEAKMAN (1947). — *J. Text. Inst.* 38, T 102-126.
- SPEAKMAN, MENKART (1951). — *Congres de la Recherche Textile* (Lille, 1951), *Mull. I. T. F.*, 30, 315.
- SULLIVAN (1927). — *J. Soc. Chem. Ind.* 46-T, 338.
- VAN HOVE (1934). — *H. Angew. Chem.* 47, pág. 756-762.
- VAN OVERBEKE, LEFEBRE, RAUX (1950). — *Bull. Inst. Tex. Franc.*, 22, 53.
- VAN OVERBEKE, MAZNGUE, DESPRETS (1952). — *Bul. I. T. F.*, 34, 53.
- ZAHN H. WURZ (1953). — *Melliand Textilber.*