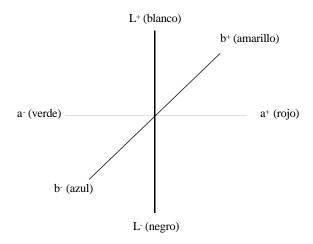
# 4 Blanqueo óptico de tejidos

Desde los años 50, la industria de la detergencia se ha caracterizado por una constante búsqueda de un blanco más perfecto. Esto es un reflejo de la demanda social ya que las prendas blancas son las más usadas por los consumidores. Hasta esa década, el blanqueo de tejidos consistía básicamente en un proceso químico de oxidación. Este blanqueo químico se realizaba sobre las fibras naturales para eliminarle pigmentos que la amarillean. Agentes oxidantes, como el hipoclorito o los peróxidos, decoloran y eliminan la mayoría de agentes colorantes sintéticos y naturales. En general, estos colorantes son moléculas orgánicas con dobles y simples enlaces alternos. El agente oxidante reacciona con los dobles enlaces transformándolos en enlaces simples. Esta pérdida de conjugación provoca que la molécula deje de absorber en la región del UV-Vis y por lo tanto deja de ser coloreada. Sin embargo, el grado de blanco conseguido por blanqueo químico es ampliamente superado por el que se obtiene cuando la prenda se blanquea ópticamente. Este proceso de blanqueo óptico consiste en tratar la fibra (por inmersión en un baño) con una sustancia conocida como blanqueante óptico o FWA (fluorescent whitening agent).

### 4.1 Funcionamiento de los blanqueantes ópticos.

En el punto anterior, se ha usado el concepto de grado de blanco para indicar como el blanqueo óptico supera con creces al blanqueo químico. Este concepto se basa en que el blanco en sentido colorímetrico puede describirse exactamente con cifras. La valoración instrumental<sup>1,2</sup> de un color se realiza con un espectrofotómetros de filtros que mide tres coordenadas L, a, b.



**Figura 4.1**. Representación en el espacio de las coordenadas L,a y b.

L es la luminosidad que mide de la cantidad de luz que refleja el tejido, a es la coordenada que mide la relación de absorción rojo/verde y b es la coordenada de color que relaciona la absorción azul/amarillo. Un color queda descrito por un número E, diferencia de color, que se expresa en coordenadas cartesianas como:

$$E = (\Delta L^{2} + \Delta a^{2} + \Delta b^{2})^{\frac{1}{2}}$$
(4.1)

El color blanco se diferencia del resto de colores por su gran luminosidad (valor de L alto) y por que un blanco de tono azulado se percibe mejor que uno de tono amarillento. La valoración instrumental del blanco permite establecer una escala de referencia de este color. Una de las escalas de blanco más usadas es la de Ciba-Geigy³. Esta escala está numerada de 70 a 240 y dividida en intervalos de 10 unidades; el número 100 corresponde al difusor ideal (es decir el blanco perfecto aquel que refleja toda la radiación que le llega) y el número 70 sería el del algodón blanqueado químicamente pero no ópticamente.

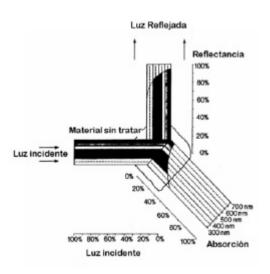


Figura 4.2 Reflectancia de un material sin tratar

Sin embargo, desde los años 20 se ha intentado conseguir un grado de blanco superior al del difusor ideal lo que ha dado lugar a una busqueda por conseguir " un blanco más perfecto ". El uso de blanqueantes ópticos permite obtener este efecto de blanco superior, el uso de estos agentes de blanqueo permiten obtener grados de blanco de 140 a 150 en la escala anterior, es decir un 40 por ciento superior al del difusor ideal. Para entender el funcionamiento de un blanqueante óptico hay que tener en cuenta que muy pocos objetos reflejan toda la luz que les llega, en otras palabras, hay muy pocos materiales que posean un 100% de reflectancia. Generalmente, habrá alguna impureza que absorba parte de la radiación incidente y disminuya la reflectancia del objecto. Cuando esto ocurre el material se nos aparece ligeramente coloreado por ejemplo las fibras naturales de algodón poseen pigmentos que las amarillean.

Este fenómeno puede observarse en la figura 4.2 donde se representa los espectros de absorción y reflectancia de una fibra (sin ningún tratamiento de blanqueo) en unos ejes perpendiculares entre sí. Las observaciones anteriores condujeron a los primeros intentos de blanqueo óptico que consistió en el uso de colorantes de matiz azul. Hemos de recordar la complementariedad de los colores, es decir un objecto se nos muestra amarillo porque en realidad está absorbiendo radiación en la región del azul. Este defecto de azul en el espectro de reflectancia es lo que el cerebro humano interpreta como color amarillo. Por lo tanto, el amarilleo natural de ciertos tejidos puede ser compensado, hasta cierto punto, mediante un colorante de matizado azul. Sin embargo, el empleo de colorantes de matizado tiene sus limitaciones. Aunque se mejora el matiz azul (mejora la coordenada b) el sustrato refleja menos luz debido a que aumenta la absorción, a efectos prácticos esto conduce a una pérdida de luminosidad (empeora la coordenada L). La solución fue desarrollar sustancias fluorescentes que absorbieran en la región del UV y emitieran en región del visible correspondiente al azul. Con estos agentes de blanqueo se mejora el matiz azul sin perder luminosidad, ya que la radiación absorbida (región UV del espectro electromagnético) no puede ser percibida por el ojo humano.

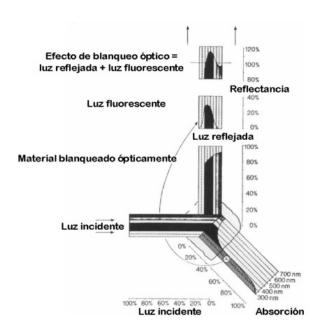


Figura 4.3 Reflectancia de un material tratado con blanqueante óptico

Ahora el espectro de absorción respecto a una fibra sin tratar se ha desplazado hacia la zona del ultravioleta (comparar con la figura 4.2) debido a la absorción del blanqueante óptico en esta zona. No obstante, la reflexión debida a la fibra que nosotros podemos percibir no se ha visto modificada mientras que la reflectancia total ha aumentado por encima del 100% ya que ahora tenemos otra fuente de radiación. Esta suma de luz reflejada y fluorescente permite obtener reflectancias superiores a las del difusor ideal.

En definitiva, el blanqueante óptico actúa como un cambiador de frecuencias a una ciertas longitudes de onda. Como resultado, la fibra presenta una fuente adicional de luz en la zona del visible azul violeta (alrededor de 430 nm). Esta luz adicional no sólo compensa el amarilleo del tejido sino que aumenta la luminosidad en ciertas partes del espectro.

El gran campo de aplicación de los blanqueantes ópticos es la industria textil y la industria de la detergencia. Sólo en esta última, el consumo mundial de blanqueantes ópticos durante 1990 excedió las 20000 toneladas<sup>4</sup>. En la industria textil el proceso de blanqueo consiste en la inmersión del tejido en un baño caliente con blanqueante óptico con afinidad por la celulosa del tejido. El blanqueante óptico queda adsorbido por una combinación de interacciones hidrofóbicas y enlaces tipo Van der Waals. Sin embargo, con el uso y los procesos de lavado parte del blanqueante óptico se desadsorbe de la fibra. La formulación del detergente incorpora blanqueante óptico para recuperar la fracción del mismo que se desadsorbe aunque es también habitual su presencia en artículos de uso cotidiano como pastillas de jabón, pinturas o papel.

## 4.2 Propiedades de los blanqueantes ópticos

Para discutir las propiedades que se le han de exigir a un buen blanqueante óptico hay que tener en cuenta el proceso global que sigue desde que se sintetiza hasta que llega al usuario. El blanqueante óptico llega hasta la prenda de vestir por dos vías: por un proceso de apresto final que realiza la industria textil o a través del detergente. Además hemos de tener en cuenta que la parte del blanqueante óptico del detrgente que no se incorpora al tejido va a parar a aguas residuales. En general, un blanqueante óptico debe poseer:

- una alta solubilidad y rápidez de disolución en agua: estas propiedades, que son imprescindibles para que se pueda adsorber sobre el tejido, dependen de la constitución química del blanqueante, de su pureza, del tamaño de sus cristales etc..
- una alta absortividad molar y un buen rendimiento cuántico: con esto se persigue que bajas concentraciones de blanqueante óptico proporcionen grandes intensidades de fluorescencia. Esto permite un ahorro económico y un menor impacto medioambiental ya que será menor la cantidad de blanqueante óptico que llegue a las aguas residuales.
- una buena estabilidad frente a los ácidos y las bases: esta propiedad es especialmente útil en establecimientos de lavado donde se enjuaga en medio ácido.

- una buena biodegradabilidad: para evitar su acumulación en aguas naturales.
- una buena afinidad para las fibras: con el fin de minimizar el efecto de la desadsorción en el lavado.
- un color de los asociados al concepto de limpieza: el color del blanqueante óptico no debe subestimarse ya que determinará en parte el color del detergente. El color del detergente de uso doméstico implica un efecto psicológico importante. Los colores blanco, azul pálido o el verde limón son muy apreciados mientras que otros colores como el rojo o el amarillo son asociados mentalmente a impureza o suciedad.
- una buena compatibilidad con el resto de los componentes de la formulación del detergente: no debe interactuar con otros componentes porque sus propiedades se podrían ver modificadas.
- una buena estabilidad a la luz: la mayoría de agentes blanqueantes se fotodegradan, el hecho de absorber radiación ultravioleta los hace buenos candidatos para sufrir transformaciones fotoquímicas.
- una buena estabilidad al cloro: un blanqueante óptico no debe degradarse en un baño de lavado donde se incorpore una etapa de lejiado o en el uso de la lejía para eliminar manchas.

Estas dos últimas propiedades, son las limitaciones principales de la mayoría de los blanqueantes ópticos y la que impulsa la síntesis de nuevos agentes de blanqueo óptico. Como quiera que los productores de productos de limpieza han lanzado al mercado productos conteniendo cloro (en especial las lejías), los fabricantes de blanqueantes ópticos se han visto obligados a ofrecer FWAs estables al cloro.

## 4.3 Estabilidad de los blanqueantes ópticos al hipoclorito

El hipoclorito usado a nivel doméstico (lejías) es una disolución diluida (alrededor del 5% en peso) utilizada para desinfectar y eliminar manchas. El hipoclorito es un agente clorante débil pero varios estudios han mostrado que alrededor de un 3% del usado a nivel doméstivo se incorpora a productos orgánicos dando lugar a molécula orgánicas cloradas<sup>5,6</sup>. El hipoclorito puede ponerse en contacto con el blanqueante óptico en varios puntos del proceso de lavado. Por un lado, es habitual la aplicación de lejía directamente sobre el tejido( quizas blanqueado ópticamente) para eliminar manchas difíciles y por otro lado es común incorporar una etapa de lejiado en el lavado de prendas blancas. En este caso, la fracción de blanqueante óptico que incorpora el detergente se puede oxidar en un proceso que empieza en la lavadora pero puede continuar en las aguas residuales. Esta inestabilidad de los blanqueante ópticos frente

al hipoclorito preocupa en gran medida a la industria de la detergencia ya que presenta una triple problemática.

Figura 4.4. Problemática de la oxidación del blanqueante óptico con el hipoclorito.

Por un lado, se produce una pérdida de blanco debida a la oxidación del blanqueante. Por otro, los productos de reacción del blanqueante y el hipoclorito pueden adsorberse sobre las fibras y ser los responsables del amarilleo<sup>7</sup> de las prendas con el uso sucesivo de lejía. Y finalmente, debido a la capacidad clorante del hipoclorito y la gran cantidad de blanquante óptico que llega a aguas residuales, preocupa el posible impacto mediambiental de sus productos de reacción<sup>8</sup>.

Son varias las familias de blanqueantes ópticos comerciales y entre ellas destaca por su gran uso los derivados triazinilamino-estilbénicos.

$$\mathbf{R}$$
=  $\begin{pmatrix} \mathbf{N} \\ \mathbf{N} \\ \mathbf{N} \end{pmatrix}$   $\begin{pmatrix} \mathbf{N} \\ \mathbf{N}$ 

Figura 4.5. Derivados triazinilamino-estilbénicos

La introducción de uno u otro radical R o X pretende mejorar la afinidad para cada tipo de sustrato aunque su uso habitual es para fibras celulósicas y poliamida. Estos blanqueantes poseen una baja estabilidad al cloro. Por ejemplo el DAS 1 (X=H y R= radical morfolino) sufre una pérdida del 80% de la fluorescencia inicial cuando se le sumerge durante 6 minutos en un baño con un exceso de hipoclorito<sup>3</sup>.

En este sentido, la familia de los derivados diestiril-bifenilo (figura 4.6) destaca por su mayor estabilidad a la luz y al hipoclorito. El E,E-(4,4´-bis[2-sulfoestiril)bifenilo) es un blanqueante óptico de esta familia que posee una buena afinidad por el algodón y la poliamida. En esta memoria, se estudia su estabilidad al hipoclorito y se demuestra que aunque es más estable que el DAS 1 también sufre un proceso de oxidación y que esta reacción genera unos productos que se incorporan a las aguas residuales.

$$R_1$$
,  $R_2$  p.ej:  $SO_3Na$ ,  $CI$ 

Figura 4.6. Derivados diestiril-bifenilo

La presencia de carga en su estructura permite seguir su proceso de oxidación con el hipoclorito mediante la electroforesis capilar de zonas (CZE).

## Referencias

 $<sup>^{1}\</sup> Enciclopedy\ of\ Chemical\ Technology\ Third\ Edition-Kirk\ Othmer.\ 1978,\cdot\ \ 3ed,\ Vol.4,\ Wiley,\ New\ York,213-226.$ 

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Griesser R. Valoración intrumental del blanco. Conferencia en XIX Jornadas del CED/AID 1998.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Di Giovanel, V. R. Blanqueadores ópticos química, propiedades y valoraciones. 3ª Jornadas del Comite Español de la detergencia, tensioactivos y afines. Barcelona, 1972.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Poiger, T. Environ SciTechnol.1996, 30, 2220-2226.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> DeGraeve GM, McCabe JW, Silva-Wilkinson RA, Ong SK, Smith WL. 1996. *Environ Toxicol Chem.*15, 138-143.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Smith WL.1994. Human and Environmental Safety of Hypochlorite. Proceedings, Third World Conference and Exhibition on Detergents: Global Perspectives. Montreux, Switzerland, September 1994. A., Cohn Editor, AOCS Press, Champaign, Illinois, USA.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Milligan B, Holt L. Aust J Chem. 1974, 27, 195-203.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Kramer B. J., Canonica, S. *Environ Sci Technol.* 1997, 30, 2227-2234.