

# Efecto comparativo de la reactividad química de las fibras de lana frente a un agente reductor de estructura monotiol, ditiol o tioéter

por J. J. García Domínguez, J. L. Parra, y A. de la Maza

*Se investiga la reactividad química de los restos de cistina presentes en las fibras de lana frente a distintos agentes reductores que contienen átomos de azufre en su estructura molecular. Se aprecia que el 1,4-Ditiotreitol y el ácido Tioglicólico promueven un aumento considerable en la formación de cisteína mientras que el Tiodiglicol no reacciona apreciablemente con los restos de cistina. Asimismo, se confirma que no existe una correlación significativa entre la rotura de los restos de cistina y la correspondiente formación de restos de cisteína, y el grado de incoagulabilidad impartida a los tejidos de lana tratados con el agente reductor y posteriormente sometidos a un tratamiento con una dispersión Hercosett/Laurilsulfato sódico.*

## 1. INTRODUCCION

La rotura de los enlaces disulfuro de cistina presentes en las fibras de lana mediante la acción de agentes reductores ha sido objeto de un considerable número de trabajos de investigación por sus implicaciones científicas y tecnológicas (1). La sulfitolisis de la lana ha centrado en muchas ocasiones el interés de estas investigaciones (2-5). No obstante, existen otros agentes reductores que han sido menos estudiados pero que dado su posible uso industrial y sus especiales características de reacción con los restos de cistina han requerido nuestra atención como es el caso del ácido tioglicólico y del cloruro de tetrakis(hidroxi)metil fosfonio (THPC) (6-8).

Los tratamientos de las fibras de lana con reactivos reductores que poseen grupos tiol en su estructura molecular, en especial el ácido tioglicólico, constituyen la base de procesos de fijación de la lana y de otras proteínas queratínicas.

En este trabajo se pretende estudiar el comportamiento químico de las fibras de lana frente a tres agentes reductores que presentan un marcado carácter tiólico pero de muy diferente estructura química como son:

- a) el 1,4-Ditiotreitol que contiene dos grupos tiol en su estructura:  
 $\text{HSCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{SH}$
- b) el ácido tioglicólico que contiene un grupo mercapto y un grupo carboxílico en su molécula,  $\text{HSCH}_2\text{COOH}$  o bien
- c) el Tiodiglicol  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  que contiene un grupo tiol sustituido.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Fibras de lana

En la realización experimental del presente trabajo, se ha utilizado como sustrato queratínico, lana Merino Australiana de calidad 64's. Previamente se seleccionaron las fibras de lana cortando sus raíces y puntas y, a continuación, se extrajeron con éter etílico en un Soxhlet durante 24 horas. Posteriormente, se lavaron las fibras con

(1) Dr. en Ciencias Químicas; M. Sc. Director del «Instituto de Tecnología Química y Textil».

(2) Dr. en Ciencias Químicas. Investigador del C.S.I.C.

alcohol etílico y agua destilada, dejándolas secar finalmente a temperatura ambiente. Asimismo, se utilizó género de punto de lana tipo Botany de hilo 64/2 tex (2/28 w.c.), factor de cobertura 11.8.

## **2.2. Agentes reductores**

El 1,4-Ditiotreitol, Tiodiglicol y Acido tioglicólico se obtuvieron de Merck de calidad para análisis.

## **2.3. Análisis de cisteína**

El contenido en cisteína de las muestras de lana tratadas con los agentes reductores utilizados, se determinó analíticamente mediante el método colorimétrico propuesto por Ellman (9).

## **2.4. Tratamientos de las fibras de lana con soluciones de 1,4-Ditiotreitol**

Las fibras de lana (0,2 g) se trataron con 20 ml de una solución de 1,4-Ditiotreitol a una concentración y pH determinado que se mantuvo constante durante todo el tratamiento. La temperatura fue de 50°C ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) y la duración del tratamiento de 60 min. Finalizado el mismo, las fibras se lavaron con 20 ml de agua destilada y se secaron en un desecador al vacío sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

## **2.5. Tratamientos de las fibras de lana con soluciones de Tiodiglicol y ácido tioglicólico**

Los tratamientos de las fibras de lana con estos agentes reductores se realizaron utilizando la misma metodología experimental indicada en el apartado anterior, salvo la relación de baño que tanto en el caso del Tiodiglicol como del ácido tioglicólico fue de 1:100.

## **2.6. Aplicación de la resina polimérica Hercosett sobre tejidos de lana tratados previamente con agentes reductores**

Las muestras de tejido de lana (10 g) tratadas con distintas soluciones de los agentes reductores estudiados, se introdujeron en una solución acuosa de Hercosett/Lauril sulfato sódico al 6 % (11). El valor de pH se ajustó a 7,5 con soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (6 g/l) y de  $\text{NaHCO}_3$  (5 g/l). Los tratamientos se realizaron a 60°C durante 20 minutos, manteniendo una agitación moderada y utilizando una relación de baño de 1:30. Posteriormente, las muestras fueron fulardadas de forma que retuvieran el 80 % de su peso en líquido absorbido y, finalmente, se secaron y curaron en estufa con corriente de aire forzado a 80°C durante 60 minutos.

## **2.7. Ensayo de resistencia del tejido de lana al encogimiento**

Los tejidos de lana tratados con los distintos agentes reductores y a los que posteriormente se les aplicó una solución acuosa de Hercosett, se les sometió a un ensayo de resistencia al encogimiento mediante lavado en un Cubex a 40°C, utilizando una solución tamponada a pH 7,5 siendo la relación de baño 1:30 (10).

# **3. RESULTADOS**

## **3.1. Acción del 1,4-Ditiotreitol (DTT) sobre los restos de cistina presentes en las fibras de lana**

Las muestras de lana se trataron con soluciones de DTT al 0,25 y 0,5 %, respectivamente, a 50°C durante 60 minutos, en función del pH de baño.

En la Figura 1 se representan gráficamente los valores de cisteína formados en cada serie de tratamientos en función del pH. Puede observarse que existe una tendencia ascendente en cuanto a la formación de cisteína a medida que el pH aumenta. Para

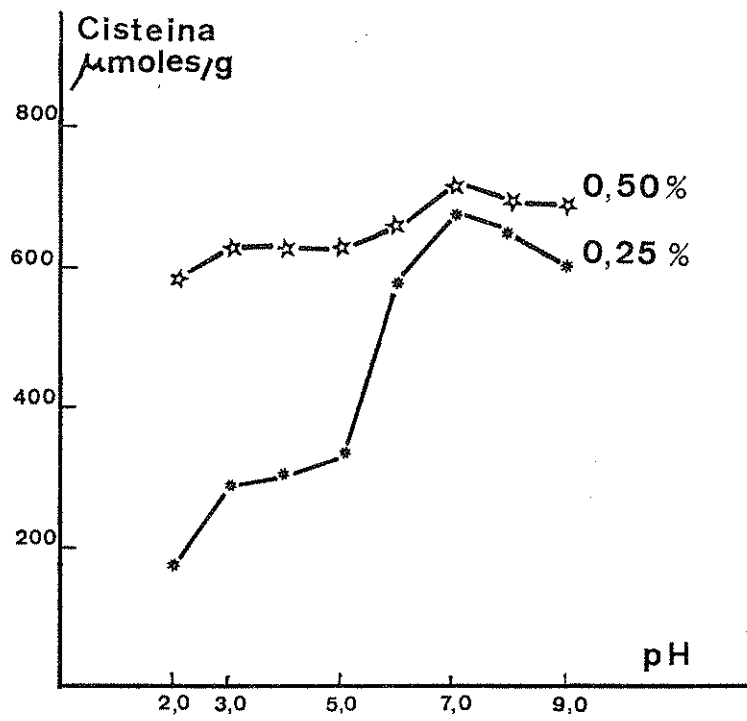


Fig. 1

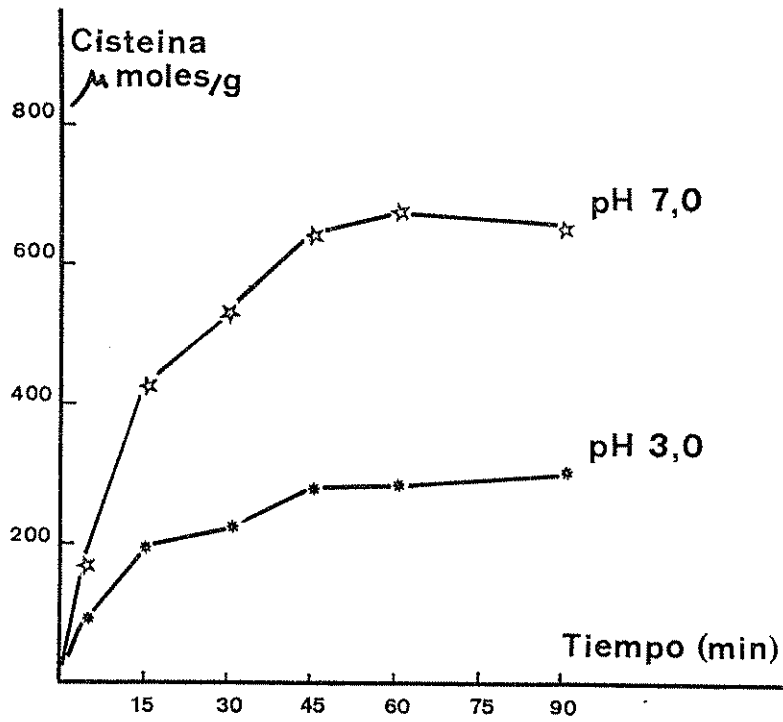


Fig. 2

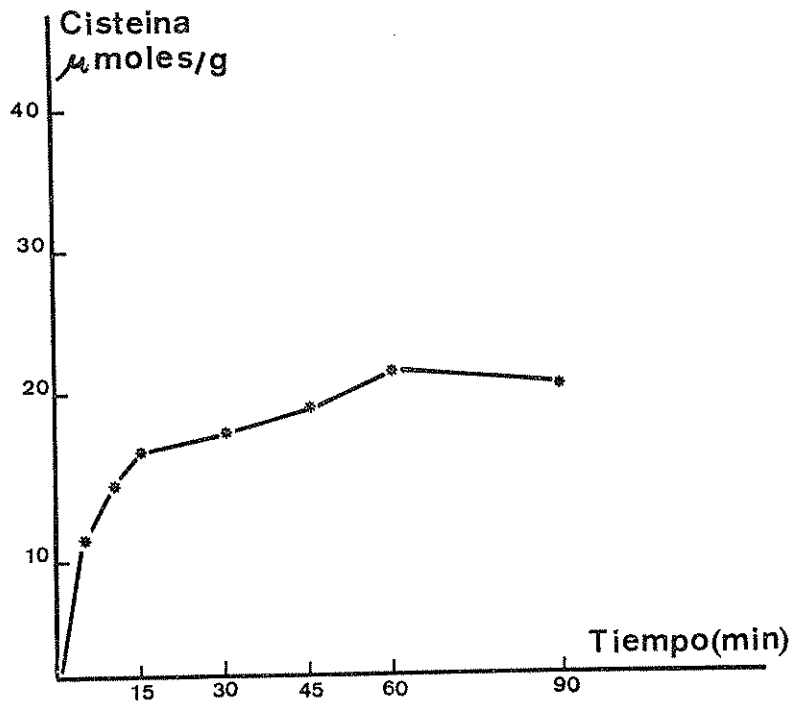


Fig. 3

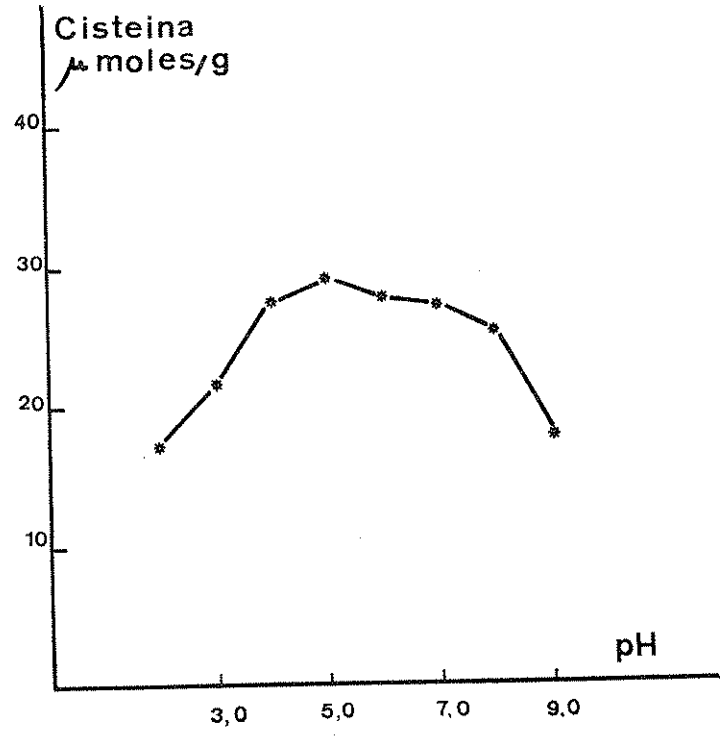


Fig. 4

un valor de pH de 7,0 el contenido en cisteína es muy elevado, para ambas concentraciones de DTT utilizadas.

Se ha estudiado igualmente la cinética de reacción de las fibras de lana con una solución de DTT al 0,25 % tanto a pH 3,0 como a pH 7,0 y los valores de cisteína obtenidos se han representado gráficamente en la Figura 2.

### 3.2. Tratamientos de las fibras de lana con soluciones de Tiodiglicol o con soluciones de ácido tioglicólico

Las fibras de lana se han tratado con soluciones de tiodiglicol al 1,5 % y 5 % respectivamente, a 50°C durante 60 minutos, a diferentes valores de pH. Idénticamente, las fibras de lana se trataron con soluciones de ácido tioglicólico al 5 %, utilizando las mismas condiciones experimentales.

En un estudio inicial sobre la cinética de reacción que tiene lugar en el tratamiento de las fibras de lana con una solución al 1,5 % de tiodiglicol a pH 3,50 se pudo apreciar que no se producía una formación considerable de restos de cisteína tal como queda reflejado en la figura 3.

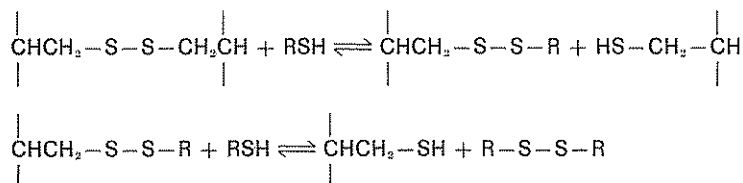
Por todo ello, se estudió la reactividad química de los restos de cistina presentes en las fibras de lana frente a una solución más concentrada de tiodiglicol (5 %) en función del pH de tratamiento.

En la figura 4 se representa gráficamente el contenido en cisteína de dichas muestras. De modo similar al anterior, no se aprecia una reactividad muy acusada de los restos de cistina ni a concentración elevada del agente reductor, pero en contrapartida se observa que la curva de reducción presenta una tendencia semejante a la observada en la sulfitólisis de la lana (4). Paralelamente, en la Figura 5 se representa gráficamente la variación del contenido en cisteína de las fibras de lana tratadas con una solución al 5 % de ácido tioglicólico, en función del pH de tratamiento.

## 4. DISCUSION

### 4.1. Reactividad química de los restos de cistina frente al DTT, Tiodiglicol y Acido tioglicólico

La reacción de los enlaces disulfuro presentes en las proteínas queratínicas frente a compuestos tiólicos se produce vía un mecanismo de intercambio que implica dos ataques nucleofílicos de los aniones tiólicos al enlace disulfuro formándose compuestos disulfuros mixtos intermedios según la siguiente secuencia de reacciones:

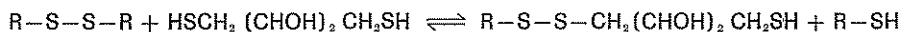


Las constantes de equilibrio de estas reacciones dependen de la constante de disociación del agente reductor y del pH y fuerza iónica del medio (12).

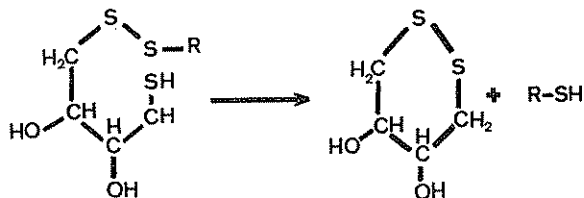
La velocidad de difusión de los reactivos tiólicos en las fibras de lana es dependiente del pH y puede relacionarse con las interacciones electrostáticas que se producen entre los grupos funcionales ionizables del reactivo tiólico y de la queratina así como con la escisión de los enlaces disulfuro de los aniones tiólicos (13). Así, el ácido tioglicólico que posee un pH correspondiente al radical carboxílico entre 3 y 4, presenta una disminución de penetración en la fibra a valores superiores a su pK pero a valores de pH alcalinos, la disociación del grupo tiol, es más manifiesta incrementándose no sólo la penetración en la fibra sino la rotura de los enlaces disulfuros lo cual a su vez promueve un cierto hinchamiento de la fibra.

En el caso de compuestos tiólicos que no contengan más grupos ionizables que los tiólicos como es el caso del DTT, la penetración en la fibra tiene lugar de modo más rápido favoreciéndose el ataque sobre todo a valores de pH superiores al de su pK (14).

Adicionalmente, el DTT es un agente reductor que presenta la peculiaridad de no afectarse su reactividad química con los restos de cistina por consideraciones termodinámicas de equilibrios de reacción. Ello es debido a que en su reacción con la cistina de acuerdo con la siguiente ecuación:



se forma un disulfuro mixto que presenta la posibilidad estérica de formar un compuesto cíclico según la reacción siguiente:



lo cual desplaza hacia el segundo término el equilibrio de la reducción de los restos de cistina presentes en las fibras de lana (1).

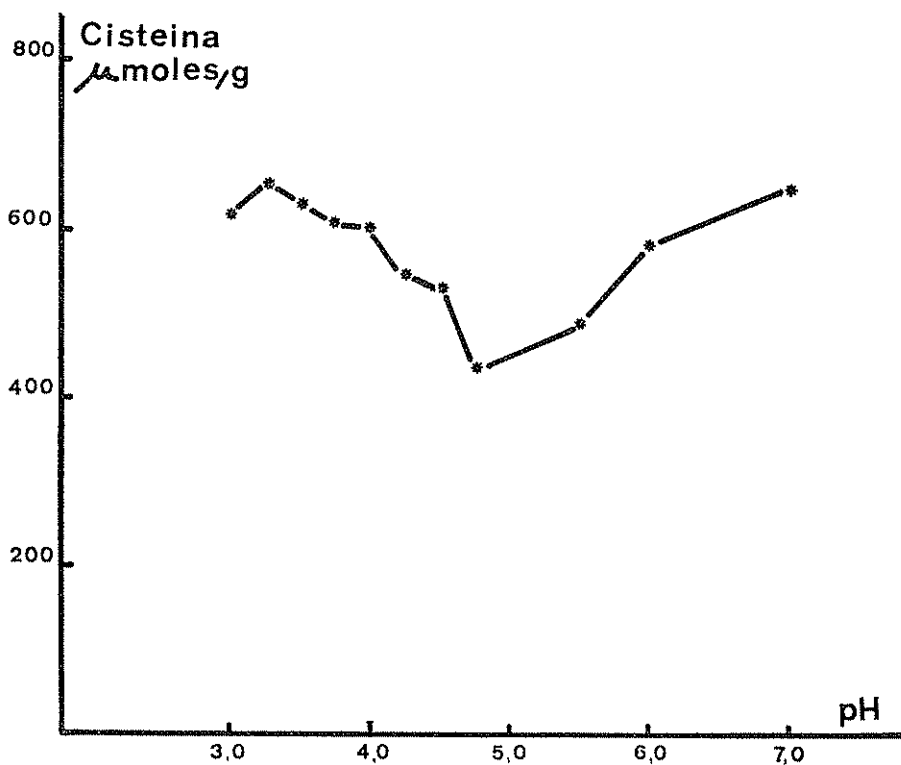


Fig. 5

En la Figura 1, se puede apreciar cómo la formación de cisteína aumenta a medida que se eleva el valor del pH de tratamiento de las fibras de lana con una solución de DTT al 0,25 %. Utilizando una concentración más elevada de DTT (0,50 %), la formación de cisteína aumenta considerablemente en la zona ácida de pH, tendiendo progresivamente, al incrementarse el pH de tratamiento, a valores de cisteína semejantes a los obtenidos con una concentración de DTT al 0,25 %. Dado el elevado contenido de cisteína que se forma en el tratamiento de las fibras de lana con soluciones de DTT a pH 7,0, no se ha creído oportuno continuar el estudio en la zona alcalina por estimar que la solubilidad del material proteico en el baño de tratamiento podía ser considerable. En el estudio de la reactividad química de los restos de cistina presentes en las fibras de lana frente al ácido tioglicólico, se observa un comportamiento semejante en cuanto al contenido en cisteína que se forma a pH 7,0 (Figura 5).

Por otra parte, el Tiodiglicol, compuesto generalmente utilizado en el tratamiento antioxidante de distintos medios acuosos tamponados, no presenta ni grupos iónicos cargados ni radicales tiólicos. Es precisamente por este último motivo por el que no ocasionan una reducción apreciable de los enlaces disulfuro de los restos de cistina existentes en las fibras de lana tal como se aprecia en las Figuras 3 y 4. Se puede indicar, adicionalmente, que su ataque sobre las fibras de lana está favorecido a valores de pH comprendidos en el intervalo 4,0-7,0 tendiendo a disminuir a medida que el baño se hace más alcalino.

#### **4.2. Aplicación de resina Hercosett sobre tejidos de lana tratados con soluciones de los agentes reductores estudiados**

La deposición de la resina catiónica Hercosett sobre tejidos de lana implica una activación previa de las fibras mediante un tratamiento químico de tipo oxidativo o reductor que promueve la formación de centros iónicos de carácter aniónico lábiles para interaccionar con las cargas catiónicas del Hercosett. Indudablemente, una modificación adecuada de las propiedades físico-químicas de las fibras de lana inducirá una interacción efectiva entre el sustrato proteico y la resina Hercosett. Erra y col. en un trabajo previo (15) estudiaron la influencia que puede tener un tratamiento previo de la lana con soluciones de bisulfito sódico en la deposición de Hercosett vía dispersión Resina/Tensioactivo demostrando que para conferir propiedades de inencogibilidad a la lana se debía promover un cierto grado de rotura de los restos de cistina mediante el tratamiento con soluciones de  $\text{NaSO}_3\text{H}$ ; no obstante, no se produce una correlación entre la cantidad de cisteína formada y el nivel de inencogibilidad impartido a los tejidos de lana después de aplicar la dispersión de Hercosett/Tensioactivo. A la vista de este planteamiento, se ha creído oportuno realizar un estudio similar con los tejidos de lana tratados con Ditiotreitól, Acido tioglicólico y Tiodiglicol, ya que el mecanismo de reacción que tiene lugar entre los restos de cistina de lana y dichos agentes reductores difiere del correspondiente mecanismo del bisulfito sódico.

Dado que la formación de cisteína es más manifiesta en los tratamientos de las fibras de lana con DTT o Acido tioglicólico a pH 7,0 se ha estudiado en estas condiciones experimentales la aplicación sobre ellas de la resina Hercosett vía dispersión Resina/Lauril sulfato sódico.

En la Tabla I, se indican los valores de cisteína de las lanas tratadas a pH 7,0 con distintas soluciones de DTT, Acido tioglicólico y Tiodiglicol, respectivamente. Asimismo, se indican los porcentajes del área de encogimiento obtenidos después de un lavado en Cubex de tejidos de lana previamente tratados con dichos agentes reductores y posteriormente sometidos a un proceso de aplicación de Hercosett, mediante una dispersión de Hercosett/Lauril sulfato sódico.

En cada caso se han indicado los grupos formados en la escisión reductora de los restos de cistina presentes en las fibras de lana. Puede observarse que los tratamientos de lana con Tiodiglicol dan lugar a una formación mínima de cisteína y la aplicación de Hercosett sobre el tejido no es efectiva.

Por otra parte, las soluciones de DTT promueven una rotura importante de los restos de cistina y el anclaje posterior de la resina tiene lugar obteniéndose un valor

TABLA I

	Productos de reacción	Cisteína $\mu$ moles/g	Área de encogimiento %
Tratamiento lana con DTT (0,5 %), pH 7,0	R-SH	630,8	13
Tratamiento lana con ácido tioglicólico (1 %)	R-SH	211,5	20
Tratamiento lana con ácido tioglicólico (2,5 %)	R-SH	359,5	18
Tratamiento lana con ácido tioglicólico (5 %)	R-SH	527,3	15
Tratamiento lana con tiodiglicol (5 %)		27,7	52
Tratamiento lana con $\text{NaSO}_3\text{H}$ (2 %)*	R-SH	236,0	5
	+ R-S-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
Lana virgen		16,5	57

\* Los valores de cisteína y del área de encogimiento correspondiente al tratamiento de lana con una solución de  $\text{NaSO}_3\text{H}$  al 2 % han sido descritos por P. Erra y col. (15).

mucho menor del porcentaje del área de encogimiento. Sin embargo, las soluciones de  $\text{SO}_3\text{H}^-$ , aunque no escinden en gran extensión los restos de cistina de la lana, favorecen la deposición adecuada de Hercosett, pudiendo considerarse que no existe una correlación directa entre la extensión de la rotura de los restos de cistina de la lana y la inencogibilidad que se consigue al aplicar Hercosett sobre dichas lanas pretratadas.

Los tratamientos de los tejidos de lana con ácido tioglicólico se han realizado con tres concentraciones del agente reductor a fin de apreciar el posible paralelismo entre reducción y la inencogibilidad impartida por la aplicación posterior de la resina catiónica. Puede apreciarse en la Tabla I, cómo a pesar de existir tres niveles de reducción de los restos de cistina, los valores de porcentaje del área de encogimiento de los tejidos de lana tratados están comprendidos entre 15 y 20; estos valores son claramente superiores al obtenido con el tejido de lana tratado con una solución de  $\text{NaSO}_3\text{H}$  a pesar de que en este último caso, la formación de cisteína no supera los 250  $\mu$ moles/g.

Mediante los resultados indicados en la Tabla I se pueden confirmar las deducciones de P. Erra y col. (15) ya que no se produce una correlación significativa entre la rotura de los restos de cistina presentes en las fibras de lana y la inencogibilidad impartida a los tejidos tratados después de aplicar la dispersión Hercosett/Tensioactivo. Además, este hecho es independiente del mecanismo de reacción implicado en la escisión de los restos de cistina por distintos agentes reductores. Indudablemente, la alteración de otras propiedades físico-químicas de la cutícula o la reactividad específica de ciertos tipos de cistina localizados en zonas morfológicas diferentes, condicionan fuertemente la disposición superficial de la fibra de lana para interaccionar con el Hercosett. Incluso postulamos que un cierto tratamiento reductor puede provocar la extracción de cierto material hidrófobo/hidrófilo de las capas exocuticulares que también afecta la energía interfacial de la fibra frente a las moléculas de Hercosett.

Mediante el uso de estos agentes reductores se ha podido comprobar las características de reactividad química que presentan los restos de cistina existentes en las fibras de lana, pudiendo concluirse que el uso del DTT y del ácido Tioglicólico promueve un aumento considerable en la formación de cisteína, mientras el Tiodiglicol no reacciona apreciablemente con los restos de cistina. El comportamiento químico



de las fibras de lana frente al DTT se asemeja al que presenta en su reacción con los iones tioglicolato, pudiendo postularse que la presencia de un grupo mercapto y un grupo carboxílico en la estructura molecular del ácido tioglicólico promueven «per se» una escisión más considerable de los restos de cistina.

## 5. AGRADECIMIENTO

Se agradece muy especialmente a D. M. Dolcet y D. I. Yuste la labor prestada en la realización experimental y analítica de este trabajo.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- (1) R. S. ASQUITH — *Chemistry of Natural Protein Fibers*, J. Wiley and Sons, 203 (1977).
- (2) H. MEICHELBECK y J. KNITTEL — *Fette. Seifen. Anstrichmittel.*, 73, 25 (1971). 73, 25 (1971).
- (3) G. VALK — C.I.R.T.E.L., II, 375, Paris (1965).
- (4) J. L. PARRA, J. GARCIA DOMINGUEZ, T. SASTRE y A. ASENSIO — *Ann. Sci. Text. Belges*, 1, 23 (1977).
- (5) J. L. PARRA, J. GARCIA DOMINGUEZ, J. M. GARCIA y M. R. INFANTE — *J. of the Text. Inst.*, 68, 191 (1977).
- (6) L. S. BAJPAJ, C. S. WHEWELL y J. M. WOODHOUSE — *J.S.D.C.*, 77, 193 (1961).
- (7) A. D. JENKINS y L. J. WOLFRAM — *J.S.D.C.*, 79, 55 (1961).
- (8) J. L. PARRA y J. GARCIA DOMINGUEZ — *Inv. e Inf. Textil y de Tens.* XXII, 1, 57 (1979).
- (9) G. L. ELLMAN — *Arch. Biochem. Biophys.*, 82, 70 (1959).
- (10) Método de ensayo de IWS n.º 185 (1972).
- (11) A. DE LA MAZA, J. GARCIA DOMINGUEZ y J. L. PARRA — *Rev. Química Textil*, 62, 55 (1981).
- (12) H. E. JAAS y L. S. FOSDICK — *Text. Res. J.*, 25, 343 (1955).
- (13) K. W. HERRMANN — *Trans. Faraday Soc.* 59, 1663 (1963).
- (14) W. W. CLELAND — *Biochemistry*, 480 (1964).
- (15) P. ERRA, J. GARCIA DOMINGUEZ, M. R. JULIA y M. R. INFANTE — *Proc. VI Int. Wool Text. Res. Conf.*, II, 427, Pretoria (1980).

(Texto recibido en noviembre de 1982)