

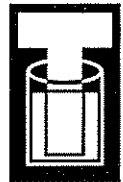
REVISTA DE

QUIMICA TEXTIL

ORGANO OFICIAL DE LA ASOCIACION ESPANOLA DE QUIMICOS Y COLORISTAS TEXTILES
Con la colaboración de la FEDERACION NACIONAL DE ACABADORES, ESTAMPADORES Y TINTOREROS TEXTILES

PRODUCTOS AUXILIARES PARA PREPARACION; BLANQUEO, TINTURA, ESTAMPACION Y ACABADOS.

SYBRON QUIMICA IBERICA S.A.
AVDA. MERIDIANA, 354
TELÉFONO : 3119361
FAX : 3458416
08027 BARCELONA



SYBRON/Tanatex

SYBRON CHEMICALS

COLORANTES DISPERSOS AZOICOS EN LA TINTURA DE LA LANA VIA LIPOSOMAS UNILAMELARES*

Por: A. de la Maza, J.L. Parra, A.M. Manich y L. Coderch
Departamento de Tensioactivos.
Centro de Investigación y Desarrollo (C.I.D.).
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.).

RESUMEN

Se estudia la aplicación de liposomas unilamelares como carriers de colorantes dispersos de tipo azoico en la tintura de la lana. Se utilizaron liposomas unilamelares (LUV) constituidos por fosfatidilcolina de huevo (PC) y que contenían el colorante disperso de tipo azoico CI disperse Orange 1 a diferentes concentraciones relativas fosfolípido/colorante.

Se estudió la estabilidad física de dichos liposomas midiendo el tamaño medio de las vesículas después de su preparación y durante el proceso de tintura. Se investigaron asimismo aspectos cinéticos relacionados con la adsorción y fijación de colorante sobre muestras de lana no pretratada utilizando liposomas a diferentes relaciones molares fosfolípido/colorante. Este proceso conduce a un agotamiento controlado del colorante sobre la lana, que está directamente relacionado con la proporción colorante/fosfolípido en los liposomas, mejorando la adsorción de colorante y su fijación a las fibras de lana. Esta aplicación mejora asimismo la eficacia dispersante de estos sistemas con respecto al uso de agentes dispersantes convencionales. La aplicación óptima de estos sistemas tanto en el agotamiento de colorante como en la cantidad total de colorante fijado sobre lana no pretratado está directamente relacionada con la relación en peso colorante/lípido correspondiente al nivel máximo de eficacia de encapsulación del sistema.

ABSTRACT

Unilamellar phospholipid vesicles have been examined as carriers for azo disperse dyes to untreated wool fibres. Liposomes were prepared with egg phosphatidylcholine and containing CI disperse Orange 1 at different phospholipid/dye concentrations. We assessed physical stability by measuring the mean vesicle size of liposome suspensions after preparation and during the dyeing process. Kinetic aspects involving dye adsorption and bonding on untreated wool samples by means of unilamellar vesicles at different dye/lipid molar ratios were also investigated. This process led to the controlled exhaustion of dye in wool samples, which was directly dependent on the relationship existing between the dye and the phospholipid components in liposomes, improving dye adsorption and dye-fibre bonding. The dispersing efficiency of these systems with regards to the use of conventional dispersing agents has been also improved. The optimum application for both dye exhaustion and total amounts of bonded dye to the untreated wool fibres was directly correlated with the dye/phospholipid weight ratio for the maximum level of dye encapsulation efficiency.

INTRODUCCION

Las dispersiones acuosas de fosfolípidos organizadas en bicapas, llamadas liposomas, han sido extensamente utilizadas tanto como modelos simplificados de membranas biológicas como para el transporte de compuestos (tanto hidrofóbicos como hidrofílicos) donde se precisa su encapsulación y su protección [1-6]. En los procesos de tintura de fibras textiles se han utilizado numerosos compuestos anfífilicos capaces de dispersar colorantes no hidrosolubles. Sin embargo, se han desarrollado pocos estudios acerca de los mecanismos implicados en estos procesos de dispersión [7,1] así como en la aplicación de estos sistemas a fibras queratínicas. La aplicación de colorantes dispersos se incrementó notablemente con el descubrimiento de las fibras sintéticas, algunas de las cuales, como el poliésteres, son mucho más hidrofóbicas que las primeras fibras sintéticas descubiertas, tales como el acetato de celulosa, y consecuentemente muy resistentes a los colorantes hidrosolubles convencionales [8]. A pesar de que los colorantes dispersos presentan una buena afinidad por las proteínas, todavía no se han utilizado industrialmente en la tintura de la lana [9]. Los principales inconvenientes para su aplicación son la tintura irregular así como en algunos casos su baja solidez al lavado. La selección del colorante disperso adecuado, las condiciones de tintura apropiadas y la utilización de vehículos apropiados podrían prevenir estos efectos no deseados, que son especialmente acusados en la tintura de mezclas de lana y poliéster [10]. A pesar del poco interés inicial por los liposomas en la industria textil, se han introducido en la actualidad un buen número de innovaciones en este campo, basándose en los principios del "targeting", di-

* Publicado Textile Res. J. 64 (5) 255-261 (1994)

fusión controlada y protección de productos químicos sensibles, principalmente en procesos de tintura y de acabado de fibras textiles [11,12]. Así Barni utilizó vesículas sintéticas preparadas a partir de tensioactivos para teñir poliéster con colorantes dispersos. Dichas investigaciones dieron lugar a una buena solidez de la tintura así como a una buena migración del colorante en la fibra [13].

Asimismo, se han utilizado liposomas constituidos por fosfatidilcolina como vehículos para soluciones acuosas de cloro en procesos de cloración de la lana [14]. Estas aplicaciones dieron lugar a mejoras en la regularidad y homogeneidad de estos tratamientos oxidativos, minimizando la degradación de la lana y mejorando los tratamientos posteriores en el procesado tecnológico de la lana. En este mismo sentido se han publicado estudios sobre la aplicación de liposomas como "carriers" de colorantes comerciales del tipo "milling acid dyes" y de tipo disperso en la tintura de la lana [11].

En el presente trabajo se estudia la estabilidad física de liposomas unilamelares conteniendo el colorante disperso de tipo azoico "CI Disperse Orange 1", utilizando diferentes relaciones molares de colorante/fosfolípido. Se ha estudiado asimismo la aplicación de estas estructuras en la tintura de lana no pretratada analizando los aspectos cinéticos de adsorción y fijación de colorante a las fibras de lana.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Se ha utilizado género de punto de lana tipo Botany R64/2 tex. Previamente las muestras de lana se sometieron a una extracción con Soxhlet durante 2 horas utilizando como disolvente cloruro de metileno. Posteriormente las muestras se lavaron con agua desionizada (Milli-Ro system de Millipore) y se secaron a temperatura ambiente.

Se utilizó el colorante disperso azoico (C.I. Disperse Orange 1) suministrado por Sigma, comprobándose su pureza por cromatografía en capa fina (TLC). Su estructura química se indica en la **Figura 1**. Este colorante se seleccionó debido a que siendo un colorante representativo de tipo azoico disperso, presenta una reducida solubilidad en agua (0.1 mg colorante/l a 25°C) y necesita una considerable concentración de agente dispersante para ser dispersado (41 mgr

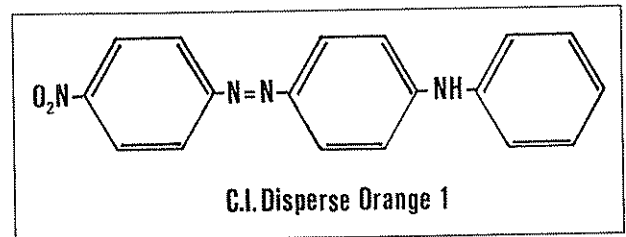


Figura 1. Estructura química del colorante azodisperso CI Disperse Orange 1.

de colorante por litro en una solución al 1% de sodio oleil-p-anisidinio sulfonato) (Lissapol LS)[8].

La fosfatidilcolina (PC) fue purificada a partir de lecitina de huevo (Merck) según el método descrito por Singleton [15], determinándose su pureza por TLC. Este lípido fue almacenado a -20°C en cloroformo hasta su uso.

Las membranas de policarbonato de 200 nm, 400 nm y 800 nm, utilizadas para la extrusión de los liposomas fueron suministradas por Nucleopore (Pleasanton, CA).

El tensioactivo noiónico Tritón X-100 (octilfenol con 10 unidades de óxido de etileno y un 100% de materia activa) fue especialmente preparado por Tenneco S.A. (Barcelona, España).

Preparación de liposomas multilamelares

Se prepararon liposomas unilamelares de un tamaño definido de vesícula (alrededor de 200 nm), y diferentes concentraciones de colorantes y fosfolípido (desde 0.10 mM hasta 1.0 mM y desde 0.25 mM hasta 2.5 mM respectivamente), siguiendo el método descrito por Bangham [16]. Se formó un film lipídico evaporando en rotavapor en corriente de nitrógeno y a bajo vacío (350 mm Hg) el disolvente orgánico (cloroformo/metanol 2:1) de la disolución de PC/colorante. Se añadió entonces al film formado una fase acuosa conteniendo 5% de sulfato sódico y ácido acético (pH 5.5). Las soluciones formadas se agitaron con ayuda de bolas de cristal a fin de facilitar la dispersión del material lipídico adherido a las paredes del matraz y así formar agregados lípido/colorante. Las suspensiones lechosas resultantes se agitaron con vortex durante 5 minutos y se sonicaron durante 15 minutos a 30°C y a una potencia de sonicación de 75 W, utilizando un sonicador Labsonic 1510 B, de Braun. Las suspensiones de liposomas se sometieron a extrusión a través de membranas de policarbonato de 800 y 400 y 200 nm a fin de obtener

una distribución uniforme de tamaños de partícula [17]. Después de su preparación las suspensiones de liposomas se dejaron en reposo durante 15 minutos e inmediatamente se utilizaron para la tintura de la lana.

Procedimiento de Tintura

Las muestras de lana se trataron con suspensiones de liposomas unilamelares recientemente preparadas a diferentes relaciones molares de colorante/fosfolípido en un rango de concentraciones lipídicas comprendidas entre 0.25 mM y 2.50 mM correspondientes a un porcentaje comprendido entre 1.13 y 11.35 sobre peso de fibra. El colorante se aplicó en un rango de concentraciones comprendido entre 0.10 y 1.0 mM, correspondiente a un porcentaje en peso comprendido entre 0.19 y 1.90. El colorante se aplicó sobre las muestras de lana conjuntamente con un 5% sobre peso de fibra de sulfato sódico y ácido acético a pH 5.5 y a una relación de baño de 60:1.

La tintura se inició a 50°C aumentándose la temperatura en 0.9 grados/minuto hasta alcanzar los 90°C. La tintura se continuó durante 120 minutos. A continuación, las muestras se lavaron con agua durante 10 minutos y se secaron a temperatura ambiente. La tintura se realizó en un aparato de tintura de laboratorio Multi-Mat de Renigal.

El agotamiento del baño se determinó por espectrofotometría utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-265FW. Fracciones del baño de tintura (0.5 ml) fueron periódicamente colocadas en cubetas de cuarzo conteniendo 2 ml de una solución acuosa de Tritón X-100 20 g/l), complementada con sulfato sódico (5%). La interacción entre el tensioactivo noiónico Tritón X-100 y los liposomas condujo a la solubilización de las vesículas lipídicas via formación de micelas mixtas [10,14], transformando las suspensiones de liposomas en soluciones transparentes. La **Figura 2** muestra el efecto de la solubilización de las vesículas de liposomas por el tensioactivo Tritón X-100 en el espectro de adsorción del colorante CI Disperse Orange 1 a diferentes concentraciones de fosfolípido (0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 mM). Puede observarse que el λ_{max} del colorante usado en este estudio no cambia en presencia de cantidades crecientes de fosfolípido en las micelas mixtas de lípido/tensioactivo. La concentración total de fosfolípido se calculó por estimación espectrofotométrica a partir del método del ácido ascórbico [20].

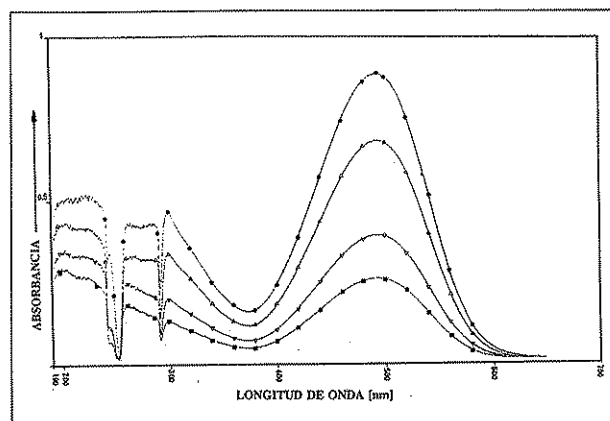


Figura 2. Espectro de adsorción del colorante azodisperso CI Disperse Orange 1 en presencia de micelas mixtas lípido/tritón X-100 para diferentes concentraciones lipídicas de la bicapa [2.5 mM (●), 2.0 mM (Δ), 1.0 mM (▲) y 0.5 mM (■)] para una relación peso colorante fosfolípido de 0.29.

Extracción de colorante

El colorante unido superficialmente a las fibras por fuerzas no polares (interacciones hidrofóbicas, fuerzas de Van der Waals o enlaces por puentes de hidrógeno) se extrajo con etanol a 25°C durante 60 minutos [1]. Subsiguientes extracciones con una solución de amoníaco al 0.5% durante 15 minutos a 60°C extrajo el colorante difundido en el interior de la fibra y unido iónicamente [8].

Eficacia de encapsulación y tamaño de vesícula de los liposomas

Se definió la máxima cantidad de colorante dispersado por medio de liposomas unilamelares LUV como la relación en peso K entre el colorante dispersado y el lípido existente en los liposomas. Dicha relación se determinó espectrofotométricamente. Después de su preparación las suspensiones de liposomas se dejaron en reposo durante 12 horas a fin de que alcanzaran su equilibrio. A continuación se centrifugaron a 5000 rev./min durante 15 minutos a 25°C a fin de separar el colorante no encapsulado del dispersado. Finalmente, se evaluó la concentración de colorante dispersado espectrofotométricamente después de la destrucción de las vesículas sobrenadantes por adición del tensioactivo Tritón X-100 [18,19].

Se determinó el tamaño medio de vesícula y la polidispersidad de las preparaciones de liposomas por medio de un espectrómetro correlador de fotones Malvern Autosizer 4700c PS/MV. La distribución media del tamaño de par-

tícula se determinó por mediciones del número de partículas. Las suspensiones de liposomas se ajustaron a un rango apropiado de concentraciones y las determinaciones se realizaron a 25°C con un ángulo de detección de 90°.

Agregación de los Liposomas

El estado de agregación de las vesículas se consideró como una medida de la estabilidad física de las suspensiones de liposomas. Su determinación se realizó midiendo la variación en la distribución del tamaño de partícula de dichas suspensiones a lo largo del tiempo.

RESULTADOS Y DISCUSION

Eficacia de Dispersión de los liposomas

La **Figura 3** muestra la variación de la cantidad total de colorante dispersado via LUV liposomas para diferentes concentraciones de fosfolípido en la bicapa. Puede observarse que se establece una dependencia lineal entre ambos parámetros. La relación en peso colorante/lípido (K) correspondió a la pendiente de la recta obtenida. El valor obtenido para K fue de 0.29 y el coeficiente de regresión lineal de la recta fue de 0.994. La utilización de liposomas unilame-lares como agentes dispersantes del colorante Disperse Orange 1, dio lugar a un gran incremento en la eficacia de dispersión al compararlo con la eficacia dispersante de los agentes dispersantes normalmente usados para este colorante. En consecuencia, la aplicación óptima de estos sistemas disminuyó en más de 70 veces la concentración lipídica necesaria para disper-

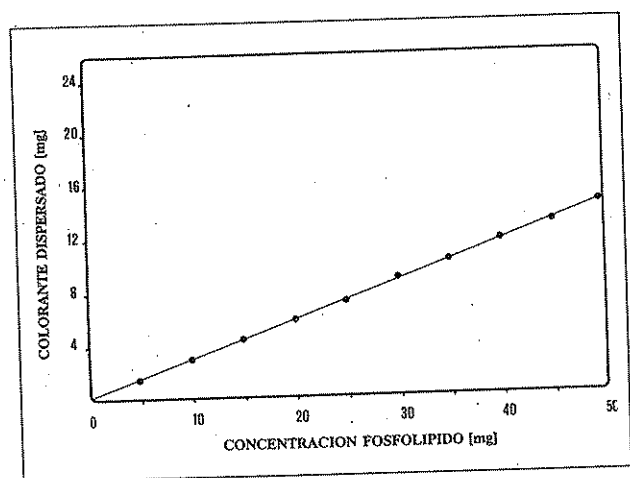


Figura 3. Máximas cantidades de colorantes dispersado (mgr) con respecto a la concentración lipídica de los liposomas (mgr).

sar la misma cantidad de colorante con respecto a los agentes dispersantes convencionales [8]. El aumento en la eficacia de dispersión da lugar a una mejora tanto en los costos del proceso (dado el similar costo de los agentes dispersantes convencionales y el de los lípidos comerciales existentes en el mercado) como en la concentración de colorante en el baño.

Estabilidad de las suspensiones de liposomas

Se determinó la posible agregación de los liposomas durante el proceso de tintura midiendo las variaciones en el tamaño de vesícula y sus correspondientes índices de polidispersidad utilizando la técnica de light-scattering [21]. Los resultados obtenidos para relaciones en peso colorante/fosfolípido $K=0.29$ y para una concentración de fosfolípido comprendida entre 0.5 mM y 2.5 mM se indica en la **Figura 4**.

En las etapas iniciales de la tintura se observó una ligera disminución en el tamaño medio de partícula con un marcado aumento en los índices de polidispersidad. Transcurridos 30 mi-

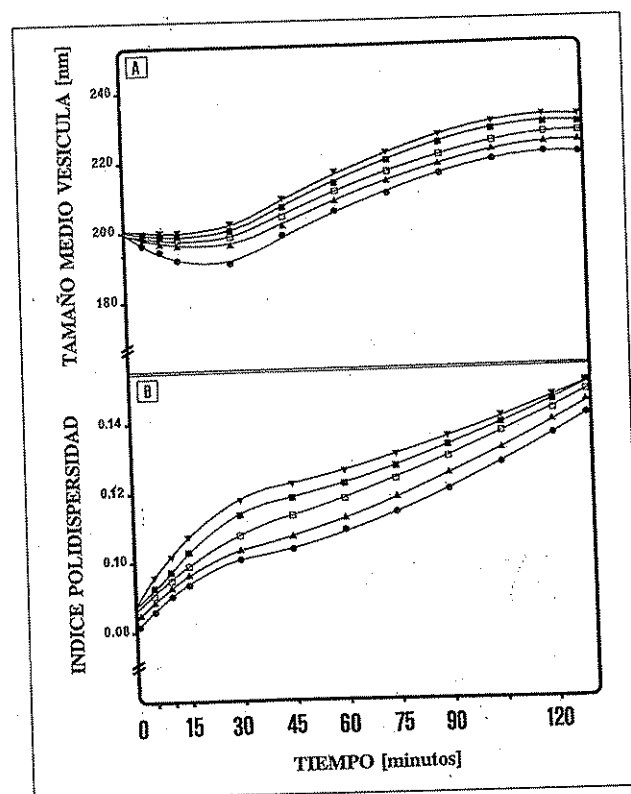


Figura 4. Tamaño medio de vesícula y polidispersidad de LUV liposomas para una relación en peso colorante/fosfolípido correspondiente a 0.29 para distintas concentraciones lipídicas durante el proceso de tintura [2.5 mM (●), 2.0 mM (▲), 1.5 mM (□), 1.0 mM (■) y 0.5 mM (▼)].

nutos ambos parámetros aumentaron progresivamente. El tamaño medio de vesícula alcanzó el máximo valor transcurridos 100 minutos de tintura, mientras que los índices de polidispersidad siguieron creciendo hasta el final de la misma aunque permaneciendo en todos los casos por debajo de 0.15. El aumento tanto del tamaño de vesícula como de la polidispersidad fue especialmente acusado a bajas concentraciones de fosfolípido. Transcurridas 36 horas desde la preparación de los liposomas su tamaño medio de vesícula fue de 218-220 nm, permaneciendo los valores de polidispersidad por debajo de 0.30.

Cinética de Tintura

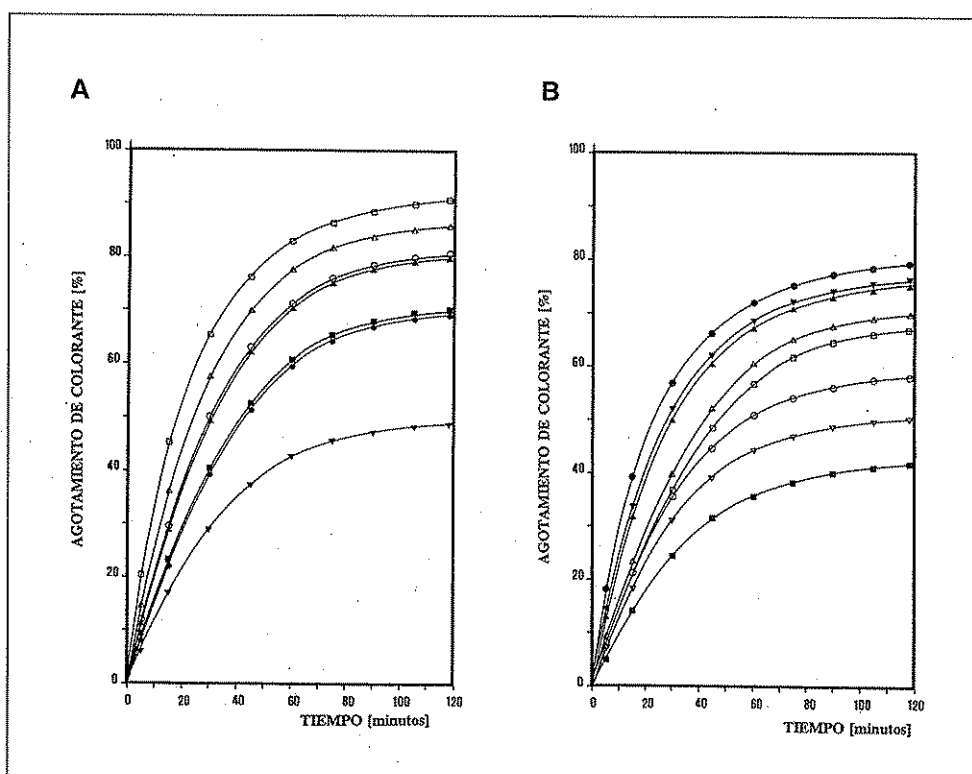
Se realizaron estudios cinéticos del agotamiento del colorante sobre muestras de lana no pretratada utilizando liposomas a diferentes relaciones molares colorante/fosfolípido. En la **Figura 5-A** se indica las cinéticas de agotamiento del colorante para distintos sistemas variando la concentración de fosfolípido entre 0.5 mM y 2,5 mM, y permaneciendo constante la concentración de colorante (1.0 mM). El agotamiento de colorante aumentó al aumentar la concentración de lípido en las bicapas alcanzando un máximo para una concentración de 1.50 mM. A partir de este punto el incremento de la con-

centración lipídica retardó la cinética de agotamiento del colorante.

La **Figura 5-B** muestra las curvas de agotamiento del colorante sobre muestras de lana para varios sistemas colorante/liposoma variando la concentración de colorante entre 0.2 y 1.0 mM y usando en todos los casos una concentración lipídica constante de 1.0 mM. Es interesante resaltar que cantidades crecientes de colorante dieron lugar a un incremento en el agotamiento de colorante sobre las muestras de lana a lo largo de todo el proceso de tintura alcanzando un valor máximo para una concentración de colorante 0.7 mM. Cantidades crecientes de colorante dieron lugar a una disminución en el agotamiento del mismo en el rango relativo colorante/lípido investigado.

Observaciones al microscopio electrónico de las muestras teñidas confirmaron la seguridad de distribución del colorante a lo largo de toda la fibra, siendo esta mejora particularmente marcada para las relaciones molares colorante/fosfolípido correspondientes al máximo agotamiento de colorante.

Teniendo en cuenta estos resultados, puede considerarse que la tintura de lana a 90°C con colorantes dispersos del tipo azoico a distintas



composiciones colorante/lípido supone una innovación tecnológica que mejora tanto el agotamiento del colorante como su distribución sobre la fibra de lana reduciendo la concentración lipídica necesaria para dispersar el colorante con respecto al uso de agentes dispersantes convencionales.

Influencia de la composición lipídica de los liposomas en la fijación del colorante sobre la fibra

A fin de determinar si la aplicación de liposomas como vehículos del colorante en la tintura de lana promovían cambios en las fuerzas de unión colorante-fibra, se procedió a una doble extracción del colorante de las muestras teñidas utilizando en primer lugar etanol al 100% [11] y en segundo lugar una solución de amoníaco al 0.5% [8]. Los resultados obtenidos se indican en las **Tablas I y II**.

En términos generales, la extracción con etanol eliminó en todos los casos mayores cantidades de colorante que las soluciones de amoníaco. Este hecho podría ser atribuido a la alta solubilidad del colorante en etanol así como a la presencia de colorante unido superficialmente

a las fibras por fuerzas no-polares. Sin embargo, el hecho de que se extrajeran muy pequeñas cantidades de colorante con amoníaco podría ser atribuido a la importante contribución de las fuerzas no-polares en los enlaces colorante-fibra. Estas interacciones, especialmente las de tipo hidrofóbico, pueden jugar un importante papel en las uniones colorante-fibra en el interior de la fibra.

Para una concentración constante de colorante (1.0 mM), cantidades de fosfolípido en las bicapas dieron lugar a una disminución del colorante extraído utilizando etanol, siendo las extracciones con amoníaco muy pequeñas en todos los casos. Asimismo, para una concentración constante de fosfolípido (1.0 mM), cantidades crecientes de colorante en las bicapas dio lugar a un incremento en el colorante extraído utilizando etanol, alcanzándose el valor máximo para una concentración de colorante 1.0 mM (4.570 mg colorante/gr lana), siendo las extracciones con amoníaco asimismo muy pequeñas en todos los casos (**Tabla II**).

Las **Tablas I y II** indican asimismo la cantidad de colorante unido a la lana, dado como la diferencia entre la cantidad de colorante absorbido

TABLA I				
Lípido Conc.	Colorante Absorbido	Colorante Extraído		Colorante Fijado
(mM)	(mgr col/gr lana)	A	B	(mgrcol/gr lana)
0.25	7.339	4.880	0.019	2.440
0.50	9.398	4.870	0.019	4.509
0.75	11.390	4.620	0.018	6.752
1.00	13.177	4.570	0.017	8.590
1.25	15.381	3.970	0.015	11.396
1.50	17.386	3.840	0.013	13.533
1.75	16.428	3.780	0.011	12.637
2.00	15.297	3.732	0.009	11.556
2.25	14.325	3.694	0.007	10.624
2.50	13.362	3.650	0.004	9.708

A mgr colorante/gr lana extraído con etanol [11]
B mgr colorante/gr lana extraído con amoníaco [8]

Tabla I. Cantidades de colorantes absorbido, extraído y fijado (mgr colorante/gr lana) después de la tintura de la lana vía LUV liposomas a diferentes concentraciones lipídicas, la concentración de colorante permaneciendo constante (1.0 mM).

TABLA II				
Colorante Conc.	Colorante Absorbido	Colorante Extraído		Colorante Fijado
(mM)	(mgr col/gr lana)	A	B	(mgrcol/gr lana)
0.10	0.630	0.226	0.010	0.394
0.20	1.589	0.554	0.012	1.023
0.30	2.873	1.010	0.013	1.850
0.40	4.463	1.433	0.012	3.018
0.50	6.410	1.812	0.015	4.583
0.60	8.676	2.080	0.014	6.584
0.70	10.828	2.001	0.014	8.813
0.80	11.614	2.874	0.016	8.724
0.90	12.687	4.010	0.017	8.660
1.00	13.177	4.570	0.017	8.590

A mgr colorante/gr lana extraído con etanol [11]
B mgr colorante/gr lana extraído con amoníaco [8]

Tabla II. Cantidades de colorantes absorbido, extraído y fijado (mgr colorante/gr lana) después de la tintura de la vía LUV liposomas a diferentes concentraciones de colorante en las bicapas, la concentración lipídica permanente

sobre la fibra (mgr de colorante por gr lana) y la cantidad total de colorante extraído de la fibra (mgr de colorante por gr lana). Las máximas cantidades de colorantes fijado a la fibra se obtuvieron para una concentración de fosfolípido de 1.50 mM (la concentración de colorante permaneciendo constante a 1.0 mM) (Tabla I) y para una concentración de colorante 0.7 mM (la concentración de fosfolípido permaneciendo constante a 1.0 mM) (Tabla II).

Es interesante resaltar que el máximo porcentaje de colorante unido se obtuvo para la relación K correspondiente al máximo de agotamiento de colorante, y en consecuencia, a la máxima eficacia de encapsulación del sistema (K = 0.29).

CONCLUSIONES

A partir de los resultados expuestos se puede concluir que el uso de liposomas unilamelares constituidos por fosfatidilcolina de huevo como vehículo del colorante disperso azoico CI Disperse Orange 1 constituye un método adecuado para la tintura de la lana no pretratada. Con este método se obtiene un buen agotamiento del colorante sobre las fibras así como una distribución regular del mismo y un buen anclaje de las moléculas de colorante a la fibra. La máxima eficacia de encapsulación del colorante correspondió a la relación en peso colorante/fosfolípido K=0.29. En consecuencia, la aplicación de liposomas como agentes dispersantes disminuyó en más de 70 veces la concentración lipídica necesaria para dispersar la misma cantidad de colorante con respecto a los agentes dispersantes convencionales.

Los liposomas a pH 5.5, dentro de un rango de concentraciones de fosfolípido comprendido entre 0.5 mM y 2.5 mM y para una relación en peso colorante/fosfolípido de 0.29, fueron estables a la agregación durante el proceso de tintura. Después de la tintura el tamaño medio de vesícula fue de 220-235 nm y los índices de polidispersidad permanecieron por debajo de 0.15 indicando que dichas dispersiones de liposomas fueron razonablemente estables a la agregación en estas condiciones.

Los agotamientos del colorante estuvieron relacionados con las proporciones de colorante y fosfolípido de los sistemas usados. El máximo valor se obtuvo para la relación en peso colorante/fosfolípido correspondiente a la máxima eficacia de encapsulación del sistema y que dio

lugar asimismo a la máxima cantidad de colorante fijado sobre las fibras de lana.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Dirección General de Investigación Científica y Técnica, Proyecto N° PB91-0065, D.G.I.C.Y.T., España.

BIBLIOGRAFIA

1. A. de la Maza, and J.L. Parra, *Textile Res. J.*, 63, (1993), 44.
2. K. Edwards and M. Almgren, *J. Colloid Interface Sci.*, 147, (1991) 1.
3. T. Inoue, T. Yamahata, R. Shimosawa, *J. Colloid Interface Sci.*, 149, (1992), 345.
4. T. Kaneko y H. Sagitani, *Colloid Surfaces*, 69, (1992), 125.
5. M.T. Paternostre, M. Roux, J.L. Rigaud, *Biochemistry*, 27, (1988), 2668.
6. D.t. Downing, *J. of Lipid Research*, 33, (1992) 301.
7. M. Abe, T. Kasuya and K. Ogino, *Colloid Polym Sci*, 266, (1988) 156.
8. E.R. Trotman, in "Dyeing and Chemical Technology of textile Fibres", Edited by Charles Griffin and Company Ltd., England, 1984. Chapter 12.
9. P.R. Brady, *Rev. Prog. Coloration*, 22, (1992), 58.
10. J. Wang, and H. Asnes, *J.S.D.C.*, 107, (1991) 314.
11. A. de la Maza, J.L. Parra, A.M. Manich and L. Coderch, *J.S.D.C.* 108, (1992) 540.
12. G. Nelson, *Rev. Prog. Coloration*, 21, (1991) 72.
13. E. Barni, R. Carpignano, G. Di Modica, P. Savariano, G. Viscardi, *J. Dispers. Sci. Technol*, 9, (1988), 75.
14. A. de la Maza, and J.L. Parra, *J.S.D.C.* 110, (1994), 64.
15. W.S. Singleton, M.S. Gray, M.L. Brown, and J.L. White, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 42, (1965), 53.
16. A.D. Bangham, M.M. Standish and J.C. Watking, *J. Mol. Biol.* 13 (1965), 238.
17. M.J. Hope, M.B. Bally, G. Webb and P.R. Cullis, *Biochim, Biophys. Acta* 812 (1985), 55.
18. A. Helenius, K. Simons, *Biochim, Biophys. Acta* 415 (1975), 29.
19. D. Lichtenberg, J. Robson and E.A. Dennis, *Biochim. Biophys. Acta* 737 (1983) 285.
20. C.M. Rang, A.E. Greenberg, M.J. Taras, "Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, Amer. Public. Health Assoc, Washington D.C. 1967, p 466.
21. C.S. Chong and K. Colbow, *Biochim, Biophys. Acta* 426 (1976), 260.