

# Influencia de las alquilamidobetainas en el ataque reductor de las fibras de lana con soluciones de bisulfito sódico

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

*Se describen los resultados obtenidos al estudiar la influencia de un tensioactivo anfotérico como la alquilamidobetaina en la reactividad química de la lana durante la reacción de sulfitolisis. La presencia simultánea del  $\text{NaSO}_3\text{H}$  y la alquilamidobetaina en el baño, promueve una disminución en la extensión de reacción de los restos de cistina sobre todo a valores de pH ácidos. En contrapartida, la adsorción previa del tensioactivo anfotérico sobre las fibras de lana facilita que, en un tratamiento posterior de dichas fibras con  $\text{NaSO}_3\text{H}$ , la formación de cisteína presente un incremento significativo.*

## 1. INTRODUCCION

El estudio del comportamiento químico de las fibras de lana frente a agentes reductores ha constituido un motivo de investigación preferente en el Sector Lanero por estar implicados de un modo directo en este tipo de reacciones los restos de cistina, verdaderos agentes reticulantes de la estructura macromolecular de las proteínas que componen las fibras de lana (1-4). Por otra parte, los agentes tensioactivos de carácter aniónico o catiónico presentan unas peculiaridades estructurales muy interesantes debidas a su balance hidrófobo/hidrófilo; su interacción con las proteínas globulares y queratínicas presenta un interés considerable desde el punto de vista científico y tecnológico.

Dado que en la reacción de sulfitolisis de la lana aparecen implicados diversos fenómenos de difícil explicación (5-8), se pensó que la interacción conjunta proteína-agente reductor-tensioactivo podría propiciar el esclarecimiento de los mismos. La presente investigación se ha extendido al uso de tensioactivos anfotéricos del tipo de las alquilamidobetainas por considerar que su carácter anfipático podía ser útil para modificar la reactividad química propia de los restos de cistina cuando las fibras de lana se tratan con un agente reductor del tipo bisulfito sódico.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Fibras de lana

Se ha utilizado lana merina de calidad 64's, convenientemente purificada y homogeneizada (9).

### 2.2. Bisulfito sódico

El bisulfito sódico utilizado era de calidad para análisis. Las soluciones de bisulfito sódico se prepararon a una concentración del 1,5% inmediatamente antes de su utilización.

### 2.3. Tensioactivo anfotérico

Se ha utilizado una alquilamidobetaina (A.A.Bet) comercial (Th. Goldschmidt A. G.).

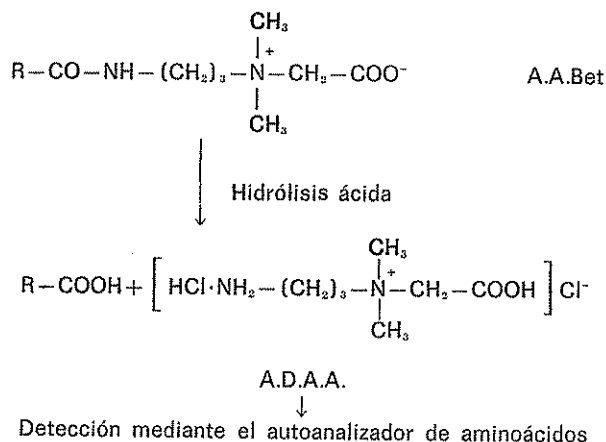
## 2.4. Análisis de cisteína

El contenido en cisteína de las muestras de lana reducidas se determinó analíticamente mediante el método colorimétrico propuesto por Ellman (10).

## 2.5. Análisis de la alquilamidobetaina (AABet)

La adsorción de alquilamidobetaina sobre las fibras de lana se determinó analíticamente mediante un método descrito recientemente (11), consistente en la hidrólisis del compuesto y su cuantificación al estado de ácido N,N-dimetil-N-(3-amino-propil)-amino-acético (A.D.A.A.) mediante un autoanalizador de aminoácidos Beckman, modelo 119C.

En el esquema siguiente se representa la reacción que tiene lugar en el paso de la alquilamidobetaina a A.D.A.A.:



Utilizando unas condiciones experimentales de elución estándar, el A.D.A.A., aparece en un cromatograma obtenido mediante un autoanalizador de aminoácidos con un tiempo de retención de 104 min, presentando su constante de calibración un valor de 103.

## 2.6. Sulfitolisis de las fibras de lana

La mecánica experimental utilizada en la realización de los tratamientos con soluciones de  $\text{NaSO}_3\text{H}$  a distintos valores de pH, en ausencia y en presencia del agente tensioactivo, han sido idénticas a las descritas en un trabajo anterior (9).

## 2.7. Pretratamiento de las fibras de lana con una solución de alquilamidobetaina

Las fibras de lana (1 g) se han tratado con 100 ml de una solución al 2% de alquilamidobetaina a pH 3,0 y 50°C durante 60 min. Finalizado el tratamiento, las fibras de lana se han filtrado y lavado con 50 ml de agua destilada. Inmediatamente, dichas fibras pretratadas con el tensioactivo anfotérico se han sometido a una reacción de sulfitolisis convencional a 50°C (9).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. Sulfitolisis de las fibras de lana a diferentes valores de pH: influencia de la presencia de alquilamidobetaina en la solución de tratamiento

Las fibras de lana se trataron con soluciones de  $\text{NaSO}_3\text{H}$  (1,5%) a  $25^\circ\text{C}$  durante 60 minutos, a diferentes valores de pH, tanto en ausencia como en presencia de alquilamidobetaina.

En la tabla I se indican los valores del contenido en cisteina en las fibras de lana tratadas con soluciones de  $\text{NaSO}_3\text{H}$  a diferentes valores de pH, tanto en ausencia como en presencia de la alquilamidobetaina.

TABLA I

*Sulfitolisis de lana a  $25^\circ\text{C}$  en ausencia y en presencia de alquilamidobetaina, a diferentes valores de pH*

pH	Cisteina ( $\mu\text{moles/g}$ )	
	Ausencia tensioactivo	Presencia de A.A.Bet
3,0	326	299
4,0	330	294
5,0	301	281
7,0	233	200
9,0	69	56

Puede apreciarse, en primer lugar, el comportamiento químico que presentan las fibras de lana frente a las soluciones de  $\text{NaSO}_3\text{H}$ , que se traduce en una reactividad química más elevada de los restos de cistina a valores ácidos de pH, tendiendo progresivamente a disminuir a medida que se va elevando el valor de pH del tratamiento.

La presencia de la alquilamidobetaina en el baño de tratamiento a pH ácido provoca una cierta disminución de la reactividad química de los restos de cistina; a valores de pH más elevados, la reactividad intrínseca de los restos de cistina frente al  $\text{NaSO}_3\text{H}$  disminuye, por lo que ambas curvas de sulfitolisis tienden a converger.

La temperatura utilizada para realizar los tratamientos no es muy apropiada para provocar una interacción efectiva entre el tensioactivo anfotérico y las fibras de lana, sobre todo en el intervalo de pH estudiado. Por ello, se ha realizado una serie de ensayos similares pero a una temperatura sensiblemente superior ( $50^\circ\text{C}$ ). En la tabla II se indican los valores del contenido en cisteina de las fibras de lana

TABLA II

*Tratamientos de lana con  $\text{NaSO}_3\text{H}$  a  $50^\circ\text{C}$  en ausencia y en presencia de alquilamidobetaina, a diferentes valores de pH*

pH	Cisteina ( $\mu\text{moles/g}$ )	
	Ausencia tensioactivo	Presencia de A.A.Bet
3,0	432	383
4,0	426	370
5,0	379	334
7,0	241	208
9,0	63	81

tratadas con  $\text{NaSO}_3\text{H}$  a distintos valores de pH, en ausencia y en presencia del tensioactivo anfotérico.

Lógicamente, se aprecia un incremento global de la reactividad química de los restos de cistina en la sulfitólisis de las fibras de lana en ausencia de tensioactivo, sobre todo en el intervalo de pH (3,0-5,0). Asimismo, la inhibición en la formación de cisteína debida a la presencia de alquilamidobetaína en el baño de tratamiento, que ya se podía apreciar a partir de los valores indicados en la tabla I, es mucho más manifiesta a 50°C. No obstante, la reducción de cistina mediante soluciones de  $\text{NaSO}_3\text{H}$  a esta temperatura presenta una tendencia similar a la obtenida a 25°C.

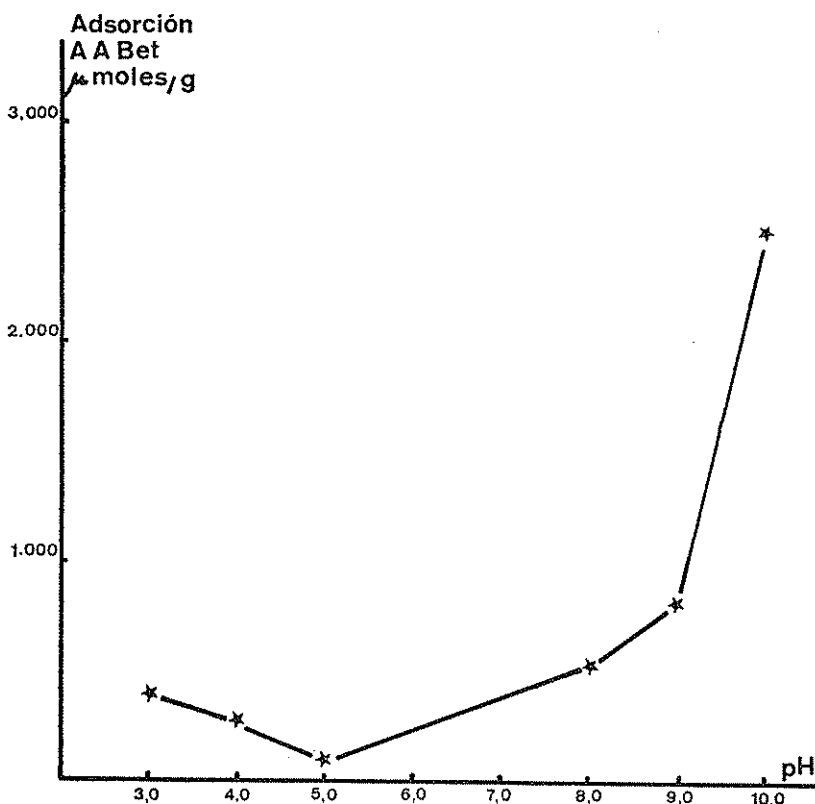


Fig. 1

Mediante el análisis de la alquilamidobetaína en el baño de tratamiento, antes y después del mismo, se ha podido determinar el contenido en tensioactivo adsorbido sobre las fibras de lana. En la figura 1 se representan gráficamente estos valores obtenidos en la sulfitólisis de las fibras de lana a 50°C a diferentes valores de pH. Puede apreciarse que la adsorción de la alquilamidobetaína sobre las fibras de lana es poco considerable a pH ácido y aumenta gradualmente a medida que se eleva el pH del medio, siendo este incremento muy considerable a valores de pH alcalinos. Estudios realizados sobre la adsorción de la alquilamidobetaína sobre superficies cargadas negativamente han permitido deducir que dichos compuestos presentan un carácter catiónico independientemente del valor del pH (12). Por su parte, García Domínguez y colaboradores (13) han observado una interacción efectiva a pH 3,0 entre la alquilamidobetaína y un sustrato proteico queratínico; en este caso, la adsorción podría tener lugar vía interacción hidrofóbica, dado que a dicho valor de pH el sustrato proteico presenta un carácter catiónico.

Los valores de adsorción de alquilamidobetaínas sobre lana indicados en la figura 1 permiten deducir que a pH ácido no tiene lugar la adsorción en gran extensión y, por lo tanto, la inhibición de la reacción de sulfitolisis que se aprecia en la tabla I puede que sea debida a una interacción entre los aniones  $\text{HSO}_3^-$  del agente reductor y el grupo nitrógeno cuaternario positivo de la alquilamidobetaína.

No obstante, resulta curioso constatar que durante la sulfitolisis de las fibras de lana en presencia de un tensioactivo eminentemente catiónico como el bromuro de hexadecil trimetilamonio, no se produce una variación significativa de los restos de cistina existentes en las fibras de lana (7).

A medida que se aumenta el valor de pH, se incrementa el potencial electronegativo de los grupos cargados de las fibras de lana, por lo que la adsorción del tensioactivo es más considerable a pesar de que se incrementa el carácter nucleofílico de los iones  $\text{SO}_3^{2-}$ , a partir de los iones  $\text{HSO}_3^-$  al incrementar el valor del pH medio.

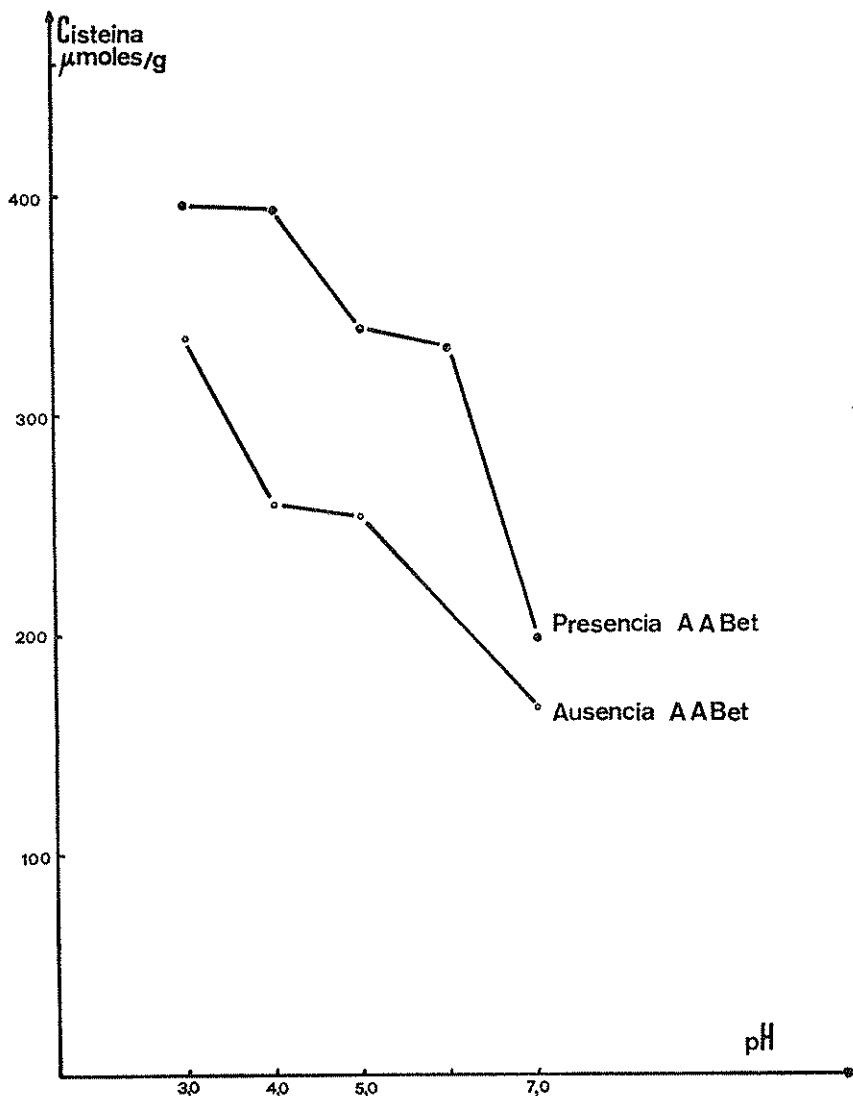


Fig. 2

### 3.2. Pretratamiento de las fibras de lana con alquilamidobetaina y posterior sulfitolisis de dichas fibras de lana

La posible interacción entre las moléculas libres del tensioactivo anfotérico y el agente reductor ( $\text{NaSO}_3\text{H}$ ) se minimiza extraordinariamente si se realiza inicialmente un pretratamiento de las fibras de lana con la alquilamidobetaina y posteriormente se someten dichas fibras a la acción de una solución de bisulfito sódico.

La curva superior indicada en la figura 2 representa la curva de sulfitolisis de las fibras de lana realizada a  $50^\circ\text{C}$  durante 60 min a diferentes valores de pH, teniendo en cuenta que dichas fibras se han tratado previamente con una solución al 2 % de alquilamidobetaina a pH 3,0 y  $50^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. Por su parte, la curva inferior indica el comportamiento de las fibras de lana frente al  $\text{NaSO}_3\text{H}$  utilizando idénticas condiciones experimentales, pero habiendo sufrido un pretratamiento blanco con agua destilada a pH 3,0 y  $50^\circ\text{C}$  durante 60 minutos.

Sorprendentemente, se aprecia un incremento notorio de la reactividad química de los restos de cistina existentes en las fibras de lana, debido fundamentalmente a la adsorción de moléculas de tensioactivo sobre el soporte queratínico.

A pH ácido, los restos laterales de los aminoácidos presentan una disociación del tipo  $-\text{NH}_3^+$  que, de algún modo, imposibilitan la interacción con el nitrógeno cuaternario propio de la alquilamidobetaina. Otro mecanismo de adsorción adicional estaría representado por la interacción de la fracción hidrófoba del tensioactivo anfotérico con restos laterales de aminoácidos igualmente hidrófobos existentes en la estructura macromolecular de las fibras de lana. De este modo, existiría en la interfase proteína-agua un grupo polar eminentemente positivo orientado hacia la solución acuosa, promoviendo en consecuencia una vehiculización atractiva de los iones  $\text{SO}_3\text{H}^-$  a fin de romper en condiciones favorables los enlaces disulfuro de los restos de cistina. Asimismo, cabría una posible interacción hidrofóbica entre la cadena hidrocarbonada de una molécula de tensioactivo adsorbida y otra molécula de alquilamidobetaina existente en la solución acuosa. En ambos casos, la adsorción del tensioactivo anfotérico sobre las fibras de lana sería suficientemente efectiva para promover un incremento en la formación de cisteína durante la reacción de sulfitolisis posterior de las fibras de lana.

La reciente introducción de este tipo de tensioactivos en distintas aplicaciones industriales y sus peculiares características estructurales y físico-químicas puede constituir un motivo válido para profundizar en el estudio de su comportamiento físico-químico y en las interacciones que puedan tener lugar con sustratos proteicos de tipo globular y queratínico. En este trabajo se han indicado por primera vez algunas de las potenciales posibilidades que presentan los tensioactivos anfotéricos representados en esta ocasión por un miembro de su familia, como son las alquilamidobetainas.

### 4. 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.

### 5. BIBLIOGRAFIA

- (1) R. S. ASQUITH — *Chemistry of Natural Protein Fibers*, 203-222, John Wiley and Sons, New York, 1977.
- (2) J. GARCIA DOMINGUEZ y J. L. PARRA — *Inv. e Inf. Text. y de Tens.*, XXIII, 24 (1980).
- (3) J. CEGARRA, J. GACEN y J. RIBE — *J. Soc. Dyers Colourist*, 84, 457 (1968).
- (4) A. ROBSON — *Proc. V Cong. Int. Inv. Lanera*, Aachen I, 137 (1975).
- (5) H. MEICHELBACH y H. KNITTEL — *Fette. Seifen Austrichm.*, 73, 25 (1971).
- (6) J. L. PARRA, J. GARCIA DOMINGUEZ, M. ROSA INFANTE y J. M. GARCIA — *J. of the Text. Inst.*, 68, 191 (1977).

- (7) J. L. PARRA, J. GARCIA DOMINGUEZ, T. SASTRE y A. ASENSIO — *Ann. Scient. Text. Belges*, 1, 23 (1977).
- (8) J. L. PARRA y J. GARCIA DOMINGUEZ — *Proc. VI Cong. Int. Inv. Lanera*, Pretoria II, 351 (1980).
- (9) J. L. PARRA y J. GARCIA DOMINGUEZ — *Inv. e Inf. Text. y de Tens.*, XXII, 4, 339 (1979).
- (10) G. L. ELLMAN — *Arch. Biochem. Biophys.*, 82, 70 (1959).
- (11) F. BALAGUER, J. L. PARRA, F. COMELLES y S. ANGUERA — *Proc. XII Jornadas C.E.D.*, 329 (1981).
- (12) M. J. ROSEN — *Surfactants and Interfacial Phenomena*, p. 23, John Wiley and Sons, New York (1978).
- (13) J. GARCIA DOMINGUEZ, F. BALAGUER, J. L. PARRA y C. M. PELEJERO — *Intern. J. of Cosmetic Science*, 3, 57 (1981).

(Texto recibido en noviembre de 1982)