

Modificaciones de la reactividad química de los restos de cistina de la lana frente al NaSO_3H en medio micelar de tensioactivo aniónico y anfotérico o de sus micelas mixtas

por J. L. Parra, J. García Domínguez, F. Comelles
y A. de la Maza ⁽¹⁾

Se analizan diversos aspectos relacionados con la modificación de reactividad química de las fibras de lana frente al NaSO_3H debidas fundamentalmente a la acción de agentes tensioactivos. Estos pueden estar presentes en el baño de tratamiento de sulfitolisis o ejercer su interacción sobre las fibras antes de someterlas a la reacción de sulfitolisis. Se han utilizado mezclas de tensioactivo aniónico y anfotérico en proporciones molares definidas a fin de estudiar su interacción con las fibras de lana mediante el uso de sistemas micelares mixtos formados por ambos tensioactivos.

1. INTRODUCCION

Los restos de cistina existentes en las fibras de lana poseen una reactividad específica frente a diversos agentes nucleofílicos, la cual está influida por la presencia en el baño de ciertos tipos de tensioactivos (1-3). Así, mientras que los tensioactivos de tipo no iónico no modifican significativamente la reactividad química de las fibras de lana, tanto los tensioactivos aniónicos como los catiónicos están implicados en diversos procesos químicos semejantes a los que se utilizan en la Industria Lanera (4, 5). Los tensioactivos anfotéricos tipo alquilamidobetaina inhiben la rotura de los enlaces disulfuro de cistina durante la sulfitolisis de las fibras de lana (6).

Una inhibición considerable de la reactividad química de la lana frente al NaSO_3H y al H_2O_2 se puede conseguir si mediante un adecuado pretratamiento se favorece la adsorción de moléculas de tensioactivo aniónico sobre la lana (7, 8). Este hecho contrasta con el incremento de rotura de los restos de cistina que aparece en la sulfitolisis de la lana que previamente se ha sometido a la acción de una solución de tensioactivo anfotérico (6).

En este trabajo se describen una serie de resultados que ayudan a entender el mecanismo de reacción que tiene lugar en la previa interacción de los tensioactivos aniónicos y/o anfotéricos sobre las fibras de lana.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Lana

Se ha utilizado lana merino australiana de calidad 64's; previamente se sometieron las fibras a una serie de extracciones en medio solvente orgánico, se lavaron con agua, se secaron a temperatura ambiente y se homogeneizaron adecuadamente.

2.2. Tensioactivos

Se ha utilizado el laurilsulfato sódico (BDH) como tensioactivo aniónico y una alquilamidobetaina (Th. Goldschmidt, A. G.) como prototipo de tensioactivo anfotérico.

(1) U.E.I. de Tecnología Química del «Instituto de Tecnología Química y Textil» del C.S.I.C.

2.3. Bisulfito sódico

En la realización de la reacción de sulfitolisis de la lana se han utilizado soluciones de NaSO_3 al 1,9 % (p/v).

2.4. Tratamiento previo de las fibras de lana con soluciones de tensioactivos

Un gramo de fibras de lana se ha tratado con 100 ml de una solución de 50 mM de tensioactivo (aniónico o anfotérico) ajustada a pH 3,0 mediante la adición de HCl. La temperatura de tratamiento se mantuvo constante a 50°C mediante un termostato, y su duración fue de 60 min. La relación de baño fue de 1:100. Finalizado el tratamiento, las fibras de lana se filtraron en un crisol de placa y se introdujeron en la solución de bisulfito al pH adecuado.

Los pretratamientos de la lana con tensioactivo anfotérico se realizaron de modo similar al descrito anteriormente.

Asimismo, se efectuaron una serie de pretratamientos de lana con mezclas del tensioactivo aniónico y el anfotérico que contenían unas proporciones molares relativas definidas tal como se indica en el apartado de resultados.

2.5. Sulfitolisis de las fibras de lana previamente tratadas con soluciones de tensioactivos

Las fibras de lana pretratadas con los agentes tensioactivos se introdujeron en una solución de NaSO_3H y se ajustó el valor de pH a 3,25. El pH del baño se mantuvo constante durante el tratamiento mediante la adición de soluciones de NaOH o HCl por medio de un valorador automático. El baño de reacción se agitó mecánicamente de modo periódico y la temperatura se mantuvo a 25°C durante 60 minutos. Finalizado el tratamiento, las fibras se filtraron, se lavaron con agua destilada (200 ml) y se secaron al vacío.

2.6. Análisis de cisteína

El contenido en cisteína de las muestras de lana se ha analizado mediante el método de Ellman (9). Los valores analíticos indicados en este trabajo corresponden a los valores de cisteína reales existentes en la proteína debidos únicamente al tratamiento de sulfitolisis de las fibras de lana.

2.7. Análisis de laurilsulfato sódico

Se ha utilizado el método de valoración en dos fases aplicable al análisis de tensioactivos aniónicos (10).

3. RESULTADOS

3.1. Sulfitolisis de las fibras de lana en presencia de mezclas LSNa/Tego Bet

Las fibras de lana se han tratado con soluciones de bisulfito a pH 3,25 y 25°C durante 60 minutos en presencia de mezclas de laurilsulfato sódico y de alquilamido-betaína en proporciones molares definidas. Para formar las mezclas de tensioactivos, se ha mantenido constante la concentración molar de laurilsulfato sódico (50 mM) y se ha variado adecuadamente la concentración de alquilamidobetaína, estableciéndose las siguientes mezclas con sus correspondientes relaciones molares:

En la figura 1 se representan gráficamente los valores de cisteína de las muestras de lana tratadas con soluciones de NaSO_3H en presencia de mezclas de tensioactivos

TABLA I

Relación molar LSNa/AABet	LSNa (10 ⁻³ M)	AABet (10 ⁻³ M)
1/0	50,0	0,0
4/1	50,0	12,5
2/1	50,0	25,0
1/1	50,0	50,0
1/2	50,0	100,0
0/1	0,0	50,0

con distinta proporción molar. Asimismo, se indican los valores de laurilsulfato sódico adsorbidos sobre las fibras durante los tratamientos de sulfitolisis. Con mezclas de tensioactivos con el componente anfotérico mayoritario (1/4 y 1/2), no es posible valorar el alquilsulfato mediante el método de dos fases (10); por ello, en dicha figura no aparecen reflejados los valores de adsorción de LSNa sobre lana cuando se utilizan las mezclas 1/4 y 1/2.

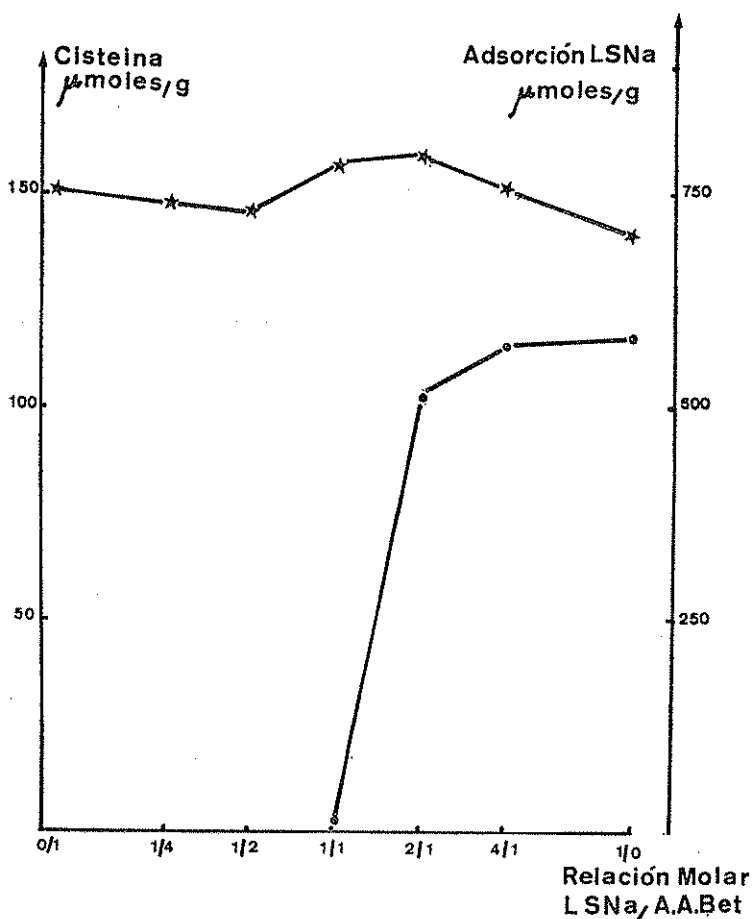


Fig. 1

3.2. Pretratamiento de las fibras de lana con mezclas de tensioactivo anfotérico/tensioactivo aniónico y posterior reacción de sulfitolisis

Las fibras de lana se han sometido a la acción de mezclas de laurilsulfato sódico y alquilamidobetaina manteniendo una concentración final de la solución de tensioactivos de 50 mM. Los tratamientos se efectuaron a un valor de pH 3,0 y a 50°C durante 60 minutos, siendo las concentraciones molares de cada tensioactivo y sus mezclas las indicadas en la tabla II.

TABLA II

Relación molar LSNa/AABet	LSNa (10 ⁻³ M)	AABet (10 ⁻³ M)
1/0	50,0	0,0
9/1	45,0	5,0
7/3	35,0	15,0
1/1	25,0	25,0
3/7	15,0	35,0
1/9	5,0	45,0
0/1	0,0	50,0

Posteriormente, las fibras de lana se trataron con soluciones de bisulfito (15°) a pH 3,25 y 25°C durante 60 minutos.

En la figura 2 se representa gráficamente la variación del contenido en cisteína y de los valores de adsorción del alquilsulfato, en función de las mezclas de tensioactivo utilizadas. También en este caso no se indican los valores de adsorción del laurilsulfato sódico correspondientes a los pretratamientos de la lana con mezclas de tensioactivos que contienen proporción elevada de alquilamidobetaina (1/9 y 3/7).

La composición de las mezclas de tensioactivo indicadas en la tabla II presentan como característica esencial el poseer una concentración molar final definida de la solución de tensioactivos y concentraciones variables de cada uno de los tensioactivos individuales. En este sentido, se ha creído oportuno estudiar el comportamiento de mezclas de tensioactivos que siempre posean una concentración fija de laurilsulfato sódico, manteniendo variable la concentración de la alquilamidobetaina en función de la correspondiente relación molar de la mezcla de tensioactivos. Evidentemente, la concentración total de tensioactivo en el baño es variable desde 50 a 250 mMolar.

Las concentraciones molares del tensioactivo aniónico y del anfotérico en las mezclas para las distintas relaciones molares se indican en la tabla III.

La variación del contenido en cisteína de las muestras de lana, pretratadas con soluciones de tensioactivo y sometidas posteriormente a una reacción de sulfitolisis, se representa gráficamente en la figura 3 en función de la relación molar de las mezclas de tensioactivos aniónico y anfotérico.

Asimismo, se representan en dicha gráfica los valores de adsorción de LSNa sobre fibras de lana correspondientes a las relaciones molares 1/0, 2/1, 4/1 y 1/1 de LSNa/AABet, que, como puede apreciarse, son muy similares a los indicados en la figura 2.

4. DISCUSION

Los tensioactivos iónicos pueden modificar en mayor o menor extensión la reactividad química de las fibras de lana frente a soluciones de NaSO₃H. Ciñendo el

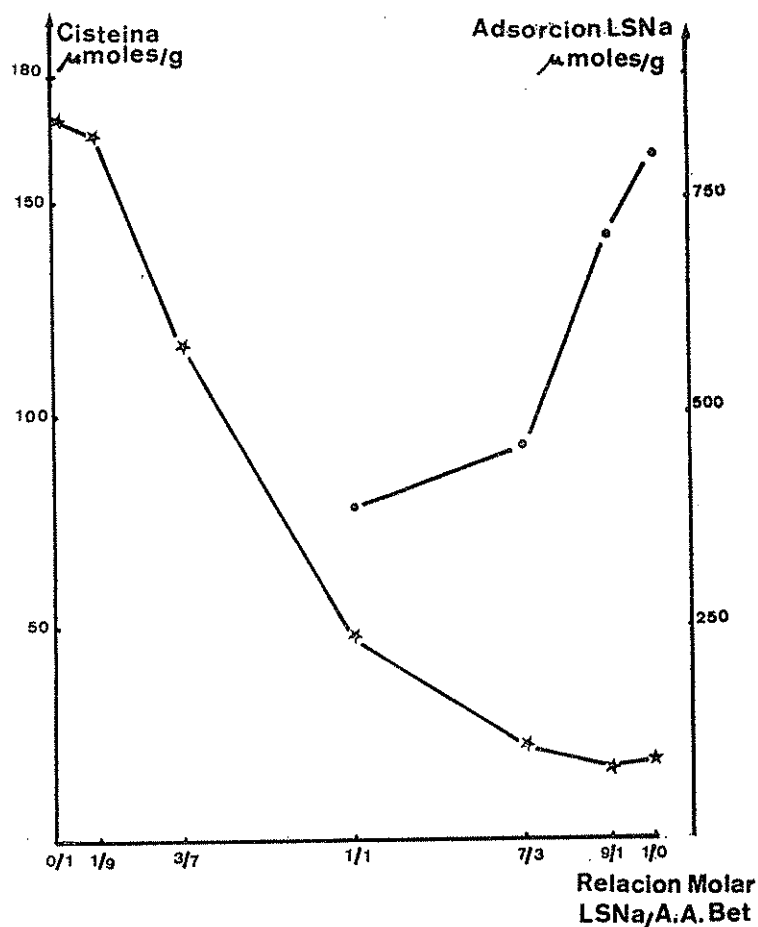


Fig. 2

estudio a los tensioactivos aniónicos y anfotéricos, cabe considerar distintas estrategias, teniendo en cuenta que el tensioactivo esté presente directamente en el baño de sulfitolisis, o que las fibras de lana se sometan previamente a la acción del tensioactivo y, posteriormente, se traten con soluciones de NaSO_3H . En el pre-

TABLA III

Relación molar LSNa/AABet	LSNa (10^{-3} M)	AABet (10^{-3} M)
1/0	50,0	0,0
4/1	50,0	12,5
2/1	50,0	25,0
1/1	50,0	50,0
1/2	50,0	100,0
1/4	50,0	200,0
0/1	0,0	50,0
1/9	5,0	45,0

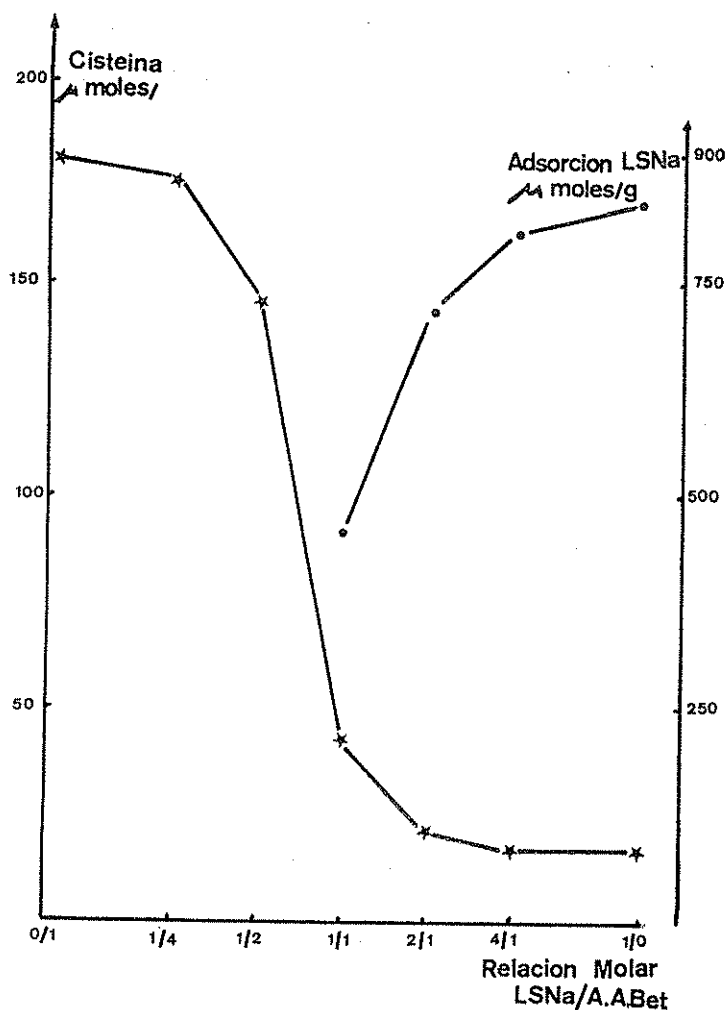


Fig. 3

sente trabajo se indican una serie de resultados que están referidos a las modificaciones introducidas en la reactividad de los restos de cistina de las fibras de lana frente al NaSO_3H cuando están implicadas en la reacción diversas mezclas de tensioactivo aniónico y anfotérico. Para ello, es necesario comentar previamente la influencia que presenta un tensioactivo aniónico y un anfotérico aislados, en la reactividad química de la lana durante el tratamiento de sulfitolisis, precisando que en un caso estén dichos tensioactivos presentes en el baño y en el otro las fibras que hayan sido tratadas previamente con los agentes de superficie.

En la figura 4 se han representado gráficamente las curvas de sulfitolisis de las fibras de lana en ausencia de tensioactivo y en presencia de tensioactivo aniónico o de tensioactivo anfotérico, en función del pH del medio (6).

Cuando se tratan previamente las fibras de lana con el tensioactivo aniónico o el anfotérico a pH 3,0 y, posteriormente, se someten a la acción de soluciones de NaSO_3H a diferentes valores de pH, se obtienen las curvas de sulfitolisis indicadas en la figura 5.

Los valores de cisteína representados en las figuras 4 y 5 corresponden a fibras de

lana que han sido tratadas con soluciones de NaSO_3H a unos valores de pH definidos tomados de unidad en unidad sin pretender realizar un estudio exhaustivo que permita la apreciación selectiva de los máximos de sulfitolisis propios de la específica reactividad de los restos de cistina a dos valores de pH (pH 3,25 y pH 4,75).

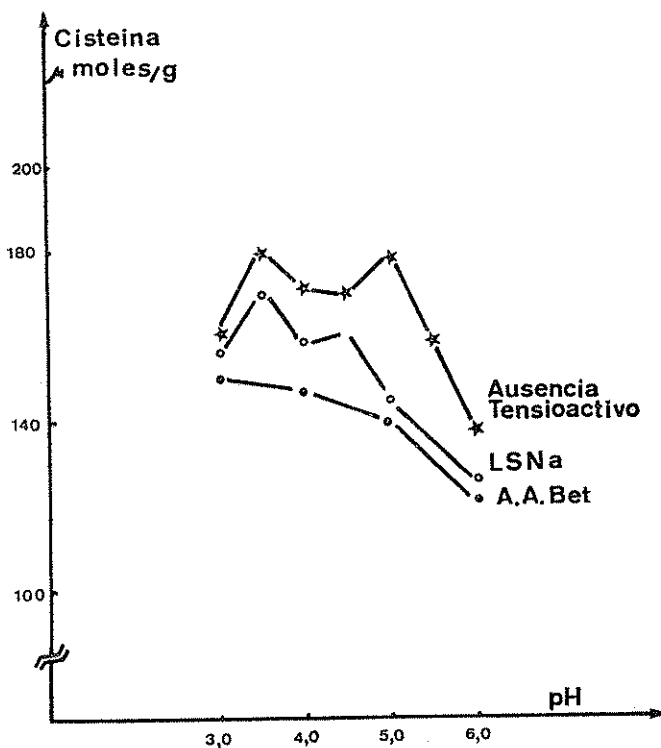


Fig. 4

Puede observarse que la presencia del tensioactivo aniónico o anfotérico en el baño de sulfitolisis inhibe ligeramente la formación de cisteína. Sin embargo, el pretratamiento de la lana a pH ácido con el tensioactivo aniónico disminuye claramente la reactividad química de los restos de cistina, mientras que el pretratamiento de las fibras con el tensioactivo anfotérico incrementa la intensidad del tratamiento reductor con NaSO_3H .

Esta disminución de reactividad química de los restos de cistina frente a NaSO_3H promovida por el tensioactivo aniónico es debida a la preferente interacción y adsorción del alquilsulfato sobre las fibras de lana en medio ácido (pH 3,0). Un modo importante de modificar esta elevada tendencia del alquilsulfato a adsorberse sobre un sustrato proteico queratínico, como las fibras de lana, puede conseguirse adicionando al baño otro agente tensioactivo (anfotérico, por ejemplo) en una proporción molar determinada en relación con la cantidad de LNa. Esta idea ha sido postulada igualmente para sistemas de tensioactivo aniónico/no iónico y se ha utilizado en el campo cosmético (11, 12).

Durante los tratamientos de las fibras con soluciones de NaSO_3H a pH 3,25, en presencia de mezclas de tensioactivos aniónico/anfotérico en distintas relaciones molares (fig. 1), no se aprecia una modificación significativa de la reactividad química de los restos de cistina. Este hecho contrasta con la adsorción de moléculas

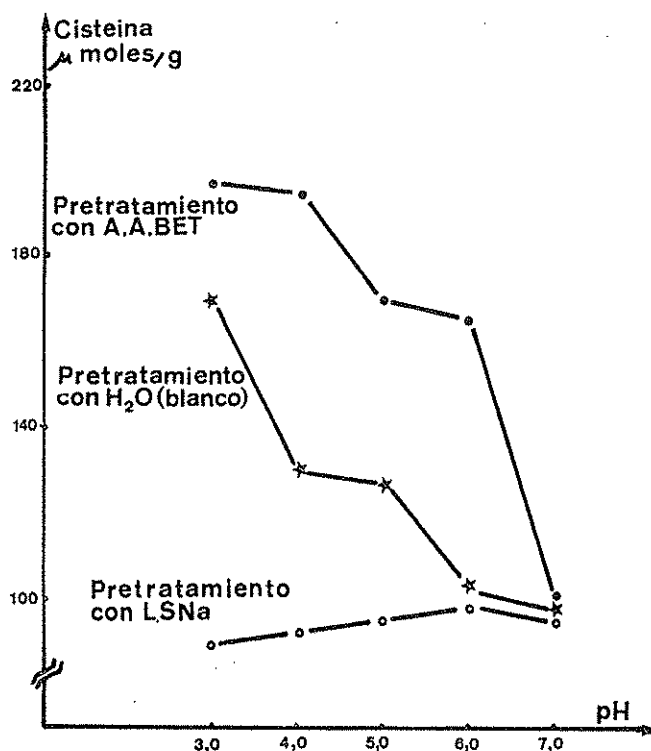


Fig. 5

de LSNa sobre las fibras de lana, que, además de no ser muy elevada, tiende a disminuir cuando se utilizan mezclas de tensioactivos 4/1, 2/1 y 1/1. Aparentemente, estos resultados de adsorción del laurilsulfato sódico sobre las fibras de lana son sorprendentes sobre todo si se tiene en cuenta que en estas mezclas de tensioactivos la concentración molar de LSNa siempre es la misma. No obstante, este hecho experimental ya se ha descrito anteriormente (13), pudiendo explicarse por la formación de sistemas micelares mixtos entre ambos tensioactivos que impiden la interacción del LSNa con las fibras de lana a valores de pH ácidos.

Los resultados más interesantes aparecen en el pretratamiento de las fibras con mezclas de tensioactivos seguido de una reacción de sulfitolisis de dichas fibras. En las figuras 2 y 3 se han representado gráficamente los resultados obtenidos teniendo en cuenta que la concentración molar de LSNa es constante en un caso (fig. 3) y en el otro es variable (fig. 2); en este último caso, la concentración global de tensioactivo presente en el baño es fija (véase tablas II y III).

Si se analizan los resultados obtenidos al utilizar una concentración global de tensioactivo en el baño de 50 mMolar teniendo en cuenta que la concentración de LSNa es variable en las distintas mezclas de tensioactivo ensayadas (fig. 2), puede apreciarse que la formación de cisteína se inhibe a medida que aumenta la concentración de LSNa en la mezcla de tensioactivo aniónico/anfotérico; estos resultados concuerdan con los obtenidos en un trabajo previo sobre la inhibición de la sulfitolisis de la lana previamente tratada con LSNa (7). Los valores de adsorción de LSNa sobre la lana indicados en la figura 2 presentan una tendencia semejante, ya que van disminuyendo a medida que es más baja la concentración de LSNa en las mezclas de tensioactivos. Sin embargo, si estos ensayos se realizan de modo que la concentración de LSNa en la mezcla de tensioactivos sea siempre la misma a pesar de que la concentración global de tensioactivo en el baño sea variable

(tabla III), los resultados analíticos de cisteína que se obtienen presentan una tendencia semejante, tal como se desprende de la observación comparativa de las figuras 2 y 3. Ahora bien, dado que en este último caso se mantiene constante la concentración de LSNa, es indudable que tiene lugar la formación de micelas mixtas entre ambos tensioactivos, lo cual redundaría en una disminución de la capacidad de adsorción del alquilsulfato sobre las fibras de lana; por consiguiente, desaparece progresivamente la inhibición de la reactividad química de los restos de cistina frente a los iones NaSO_3H a medida que las mezclas de tensioactivo poseen como componente mayoritario a la alquilamidobetaina.

La formación de micelas mixtas debe contemplarse como un equilibrio químico múltiple en el que, a partir de las moléculas «monoméricas» de tensioactivo, se pueden formar inicialmente pares iónicos; en un estadio más avanzado, puede tener lugar la formación de agregados de moléculas de tensioactivos, y en su etapa final, micelas mixtas de ambos tensioactivos, en las que su número de agregación y su estabilidad termodinámica es dependiente del pH (13) y muy superior a la de las micelas individuales.

El mecanismo de inhibición de la adsorción de LSNa sobre proteínas queratínicas vía la adición de un tensioactivo anfotérico, puede basarse esencialmente en la disposición estructural de una micela mixta que con un número mínimo de moléculas de tensioactivo anfotérico estabilice la mayor cantidad posible de tensioactivo aniónico. Asimismo, la formación y estabilidad de los pares de iones que tienen lugar entre ambos tensioactivos constituye un factor esencial para entender el comportamiento del sistema micelar mixto.

Se han puesto de manifiesto en este trabajo diversas estrategias que pueden utilizarse para modificar la reactividad química de los restos de cistina presentes en las fibras de lana. Estas modificaciones pueden provocar un mayor o menor ataque químico de las fibras utilizando un alquilsulfato o mezclas de alquilsulfato/alquilamidobetaina que actúan mediante la formación de sistemas micelares mixtos.

5. AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen de modo especial la labor realizada por D. M. Dolcet y D. I. Yuste en la ejecución experimental de este trabajo.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) J. SANCHEZ LEAL, J. GARCIA DOMINGUEZ, S. ANGUERA y F. COMELLES — *Proc. Int. Wool Res. Conf. Aachen* (1975).
- (2) J. L. PARRA, J. GARCIA DOMINGUEZ, T. SASTRE y A. ASENSIO — *Ann. Scient. Text. Belges*, 1, 23 (1977).
- (3) J. L. PARRA y J. GARCIA DOMINGUEZ — *Proc. IV Int. Wool Text. Res. Conf. Pretoria*, Vol. 2, 351-369 (1980).
- (4) H. MEICHELBECK y H. KNITTEL — *Fette. Seifen Austrichm.*, 73, 25 (1971).
- (5) J. GARCIA DOMINGUEZ, J. L. PARRA y J. SANCHEZ — *Rev. Quím. Textil*, 58, 17-25 (1980).
- (6) J. GARCIA DOMINGUEZ y J. L. PARRA (resultados pendientes de publicación).
- (7) J. L. PARRA, J. GARCIA DOMINGUEZ, M. R. INFANTE y J. M. GARCIA — *J. Text. Inst.*, 68, 191 (1977).
- (8) J. GACEN, J. CEGARRA y M. CARO — *Proc. VI Int. Wool Text. Res. Conf. Pretoria*, Vol. 5, 363 (1980).
- (9) G. L. ELLMAN — *Arch. Biochem. Biophys.*, 82, 70 (1959).
- (10) REID y LONGMAND — *Tenside*, 4, 292 (1967); 5, 90 (1968).
- (11) H. E. GARRET — *Trans. of St. John's Hosp. Dermatol. Soc.*, 51, 1, 60 (1965).
- (12) A. FINKSTEIN y M. ARDITA — *Meeting Soc. of Cosm. Chem.*, New York, 6, December (1976).
- (13) J. GARCIA DOMINGUEZ, F. BALAGUER, J. L. PARRA y C. M. PELEJERO — *Int. J. of Cosm. Scienc.*, 3, 57-68 (1981).

(Texto recibido en enero 1983)