

INFLUENCIA DE LA SORCIÓN DE HIDROLIZADOS PROTEICOS CUATERNIZADOS EN LAS PROPIEDADES QUÍMICAS DE LANA OXIDADA*

N. Gómez*, A. Naik**, R. Juliá*** y P. Erra****

0.1. Resumen

La sorción de hidrolizados proteicos anfífilos de amonio cuaternario en fibras de queratina produce cambios favorables en relación con las propiedades químicas y físicas de fibras queratínicas químicamente dañadas aportando, además, nuevas cualidades. En este trabajo se presenta un estudio de la sorción de péptidos anfífilos de amonio cuaternario en fibras de lana tratadas con peróxido de hidrógeno en medio alcalino y se discuten las modificaciones causadas en las propiedades químicas de dichas fibras, tales como solubilidad alcalina y solubilidad urea-bisulfito, y los posibles mecanismos implicados.

Palabras clave: lana, hidrolizados proteicos, cuaternizado.

0.2. Summary. INFLUENCE OF THE SORPTION OF QUATERNIZED OF PROTEIC HYDROLIZATES ON THE CHEMICAL PROPERTIES OF OXIDATED WOOL

The sorption of amphiphilic proteic hydrolyzates of quaternary ammonium in keratin fibres produces favourable changes in the chemical and physical fibres of chemically damaged keratin fibres providing new qualities. This paper presents a study about the sorption of amphiphilic peptides of quaternary ammonium in wool fibres treated with hydrogen peroxide in an alkaline medium; the modifications caused in the chemical properties of the fibres, such as alkali solubility and urea-bisulphite and the possible mechanisms involved are discussed.

Key words: wool, quaternized proteic hydrolyzates.

0.3. Résumé. INFLUENCE DE LA SORPTION D'HYDROLYSES PROTEIQUES QUATERNISES SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES DE LAINE OXYDEE

La sorption d'hydrolysés protéiques amphiphiles d'ammonium quaternaire sur des fibres de kératine produit des changements favorables par rapport aux propriétés chimiques et physiques de fibres kératiniques chimiquement affectées apportant en outre de nouvelles qualités. Dans ce travail, on présente une étude de la sorption de peptides amphiphiles d'ammonium quaternaire sur des fibres de laine traitées au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin et on y discute les modifications causées sur les propriétés chimiques desdites fibres, telles que la solubilité alcaline et la solubilité urée-bisulfite, et les possibles mécanismes impliqués.

Mots clé: laine, hydrolysés protéiques quaternisés.

1. INTRODUCCION

Los hidrolizados de colágeno y de queratina y en particular sus derivados de amonio cuaternizado son frecuentemente usados en tratamientos de cabello humano puesto que ellos mejoran las propiedades del cabello químicamente dañado^{1,2,3}.

Durante la última década se han registrado una gran cantidad de patentes en relación con la obtención de productos derivados de péptidos^{4,5,6}, con la formulación^{7,8,9} y con las utilidades¹⁰. Sin embargo el número de trabajos de investigación publicados es limitado.

Estudios sobre hidrolizados proteicos o sobre sus derivados cuaternizados en fibras de lana son puntuales y mientras unos autores los consideran como agentes protectores¹¹, auxiliares efectivos¹² o que pueden conferir inencogibilidad¹³, otros indican que causan efectos adversos¹⁴.

Recientemente hemos encontrado que tejido tricotado de lana merino tratado con un agente químico en presencia de hidrolizado proteico cuaternizado adquiere resistencia al encogimiento¹⁵ y a la formación de pildeo¹⁶ y mejora, asimismo, su capacidad de descarga electrostática y de afinidad hacia los colorantes ácidos y reactivos.

En este artículo estudiamos los efectos causados en fibras de lana tratadas con peróxido de hidrógeno en medio alcalino bien en presencia

●) Trabajo presentado en las XXV Jornadas del Comité Español de Detergencia, Barcelona, 1994.

* N. Gómez, Becaria del Ministerio de Educación y Ciencia. Departamento de Tecnología de Tensioactivos, C.I.D., (C.S.I.C.).

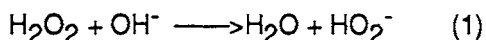
** Dr. Ing. A. Naik, Profesor Titular de Universidad en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (UPC). Jefe del Laboratorio de Parametría Textil, INTEXTER.

*** R. Juliá, Colaboradora Científica, Dpto. Tecnología de Tensioactivos, C.I.D. (C.S.I.C.).

**** P. Erra, Profesora de Investigación Científica. Dpto. Tecnología de Tensioactivos, C.I.D., (C.S.I.C.).

de hidrolizados proteicos cuaternizados o postratadas con ellos.

Es conocido que el efecto blanqueante del peróxido de hidrógeno frente a las fibras queratínicas se incrementa al incrementarse el pH del medio ya que se favorece la formación del agente blanqueante, iones perhidroxilo (HO_2^-) (ec.1). Sin embargo, tanto la oxidación de los residuos de cistina como el dañado de la fibra se incrementa al incrementar el pH del medio.



Los métodos analíticos químicos, tales como solubilidad alcalina, SA, solubilidad urea-bisulfito, SUB, son los utilizados para detectar el nivel de modificación causado en las fibras de lana debido a un tratamiento químico y se basan en detectar la variación del grado de reticulación de las cadenas polipeptídicas.

La elevada solubilidad de las lanas tratadas con peróxido de hidrógeno se atribuye principalmente al decrecimiento de la reticulación y al efecto solubilizante de los grupos sulfónicos de los residuos de ácido cisteínico¹⁷.

En este trabajo se intenta aportar nuevos conocimientos sobre la contribución de los hidrolizados proteicos cuaternizados en las propiedades químicas de las fibras de lana sometidas a un tratamiento con peróxido de hidrógeno en medio alcalino. Asimismo, se investiga como influye el sistema de aplicación de los hidrolizados proteicos cuaternizados en las propiedades químicas (SA y SUB) y se discuten los mecanismos de acción o de reacción implicados.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

- Cinta de lana merino argentina de $19.5\mu\text{m}$ y 11.8% de cistina suministrada por Corcoy S.A. fue empleada para el presente trabajo. Antes de ser tratada se lavó con una solución acuosa de tensioactivo no iónico (1% Laventine BASF, 2h a temperatura ambiente), se aclaró con agua desionizada y se acondicionó (20°C, 60%h.r.).
- Peróxido de hidrógeno (33% p/v) de Panreac. Dos productos comerciales se usaron como hidrolizados proteicos cuaternizados:
- Hidrolizado de colágeno cuaternizado (C), Lamequat L, denominado por CTFA "Lauryldimonium hydroxypropylamino hydrolysed", Pm=600-700, suministrado por Pulcra S.A.
- Hidrolizado de queratina cuaternizado (K), Croquat WKP, denominado por CTFA "Cocodimonium hydrolysed keratin protein", Pm=700-1000, suministrado por Croda S.A.

- Fluorescente aniónico Blankophor (C.I. Fluorescent Brightener 113) suministrado por Bayer.

Los productos químicos empleados en los tratamientos fueron de grado "para laboratorio" y en los análisis fueron de grado "analítico".

2.2. Tratamientos

Los tratamientos se efectuaron en medio acuoso según dos procesos distintos:

a) En dos baños diferentes. Primero el tratamiento con peróxido de hidrógeno en tampón de oxalato amónico/pirofosfato sódico (0.013M/0.01M) y después el tratamiento con hidrolizado proteico cuaternizado (C o K) en tampón de fosfatos (0.125M). Se denominan " $\text{H}_2\text{O}_2+\text{C}$ " o " $\text{H}_2\text{O}_2+\text{K}$ ".

b) En un solo baño. Tratamiento con peróxido de hidrógeno en presencia de hidrolizado proteico cuaternizado (C o K) en tampón de oxalato amónico/pirofosfato (0.013M/0.01M). Se denominan " $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}$ " o " $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}$ ".

Todos los tratamientos se efectuaron en un baño termostatzado con agitación siendo la relación de baño 40/1. Las condiciones experimentales se indican en la Tabla I. Después del tratamiento las muestras de lana se aclararon con agua.

TABLA I

Tratamientos y condiciones experimentales.

Tratamiento (°C)	T ^º	pH (h)	Tiempo (vol)	H ₂ O ₂ % (spb)	Peptido
NT					
C	50	7.6	1		1
K	25	7.6	1		1
B(H ₂ O ₂)	50	9.0	2		
H ₂ O ₂	50	9.0	2	3	
H ₂ O ₂ +B(50)	50	7.6	1		
H ₂ O ₂ +C	50	7.6	1		1
H ₂ O ₂ /C	50	9.0	2	3	1
H ₂ O ₂ +B(25)	25	7.6	1		
H ₂ O ₂ +K	25	7.6	1		1
H ₂ O ₂ /K	50	9.0	2	3	1

B(50)= Tratamiento con tampón fosfato a 50°C

B(25)= Tratamiento con tampón fosfato a 25°C

B(H₂O₂)= Tratamiento con tampón oxalato amónico/pirofosfato sódico a 50°C.

2.3. Métodos de análisis

La sorción de hidrolizado proteico cuaternizado en fibras de lana se determinó por diferentes métodos:

1º) Determinación de la concentración del hidrolizado proteico cuaternizado en el baño antes y después del tratamiento siguiendo el método de dos fases C.I.A. 8-66.

2º) Determinación del contenido de hidrolizado proteico cuaternizado en las fibras según método descrito por Maclaren¹⁸⁾.

3º) Determinación del contenido en hidroxiprolina en las fibras, siguiendo el método propuesto por Bergman¹⁹⁾.

La determinación de la cantidad de hidrolizado proteico cuaternizado sorbido en la superficie de las fibras de lana se realizó:

4º) Extrayendo el mismo con diclorometano en un soxhlet durante 6h y valorando los extractos de acuerdo con el método C.I.A. 8-66²⁰⁾.

El ácido cisteínico se determinó por electroforesis de hidrolizados de lana según el método UNE 40-241-73.

La solubilidad alcalina (SA) y la solubilidad en urea-bisulfito (SUB) se determinaron de acuerdo con los métodos standard UNE 40-204-72 y UNE 40-205-72 respectivamente.

El tiempo de humectación (TH) se determinó midiendo el tiempo requerido para la inmersión completa de 1g de lana²¹⁾.

El grado de blanco (GB) se determinó de acuerdo con el método standard (IWTO Test Method, Tech. Com., Paris 1986).

La detección de hidrolizado proteico cuaternizado en las fibras se llevó a cabo mediante tinción con fluorescente aniónico Blankophor BA (solución acuosa al 3%, pH 5.5-6.5 durante 5 minutos a temperatura ambiente, siendo la relación de baño 150/1²²⁾).

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Sorción de hidrolizado proteico cuaternizado y formación de ácido cisteínico

En la tabla II se indican los valores de ácido cisteínico y de sorción de diferentes hidrolizados proteicos cuaternizados en cinta de lana tratada en dos baños distintos (+) o simultáneamente (/) con peróxido de hidrógeno e hidrolizado proteico cuaternizado.

La similitud de los resultados de sorción total entre los diferentes métodos analíticos utilizados^{1,2,3)}, indica la validez de los análisis y que el aclarado realizado en las muestra después del tratamiento no extrae prácticamente el hidrolizado proteico sorbido. Resultados paralelos fueron hallados en tejido de lana²³⁾.

TABLA II

Valores de ácido cisteínico (-SO₃-) y de sorción total y superficial de hidrolizados proteicos cuaternizados en muestras de lana no tratadas y tratadas con peróxido de hidrógeno.

Trata- miento	-SO ₃ - % (spf)	Sorción total μmol/g lana			Sorción superficial (4)	% Sorbido en la superficie
		(1)	(2)	(3)		
NT	0.17					
NT+C		6.0	4.6	4.5	4.3	94.9
NT+K		2.8	2.0	2.3	2.3	98.3
H ₂ O ₂	1.18					
H ₂ O ₂ +C	1.18	16.6	15.1	14.7	12.6	85.7
H ₂ O ₂ /C	0.83	17.0	16.9	16.3	11.8	72.5
H ₂ O ₂ +K	1.18	9.3	—	8.1	7.8	95.7
H ₂ O ₂ /K	0.64	5.4	—	5.0	3.5	70.4

(1) Concentración de C o K en el baño de tratamiento

(2) Contenido de hidroxiprolina en la muestra

(3) Contenido de C o K en la muestra

(4) Contenido de C o K en la superficie de la muestra.

La sorción de C es mayor que K tanto en lana sin tratar como en lana tratada, independientemente de la temperatura del tratamiento. Como cabía esperar, la sorción de C o de K en las muestras tratadas con peróxido de hidrógeno es superior a la de las muestras no tratadas debido a la formación de ácido cisteínico y a una menor reticulación de las fibras.

La sorción tanto de C como de K tiene lugar preferentemente a nivel superficial, pues se considera que el hidrolizado proteico cuaternizado extraído con cloruro de metileno (método 4), corresponde al sorbido a nivel superficial²⁰⁾. La difusión de C o K es superior en las muestras tratadas con peróxido de hidrógeno y es más destacable cuando el tratamiento se realiza en presencia de C o de K. Puesto que la baja temperatura de tratamiento y el elevado peso molecular de los hidrolizados proteicos cuaternizados no propician la migración de los mismos hacia el cortex de las fibras¹⁸⁾, su mayor difusión puede ser atribuible al grado de reticulación y a la carga iónica de las fibras. La ruptura del enlace disulfuro de la cistina favorece la difusión de C y de K (ver Tabla II). En los tratamientos en dos pasos la reticulación de las fibras probablemente aumenta al formarse en ellas trazas

de lantionina y lisinoalanina y, consecuentemente, la difusión de los hidrolizados proteicos cuaternizados es menor.

Mediante microscopía de fluorescencia de cortes transversales de fibras sometidas a tratamiento con el fluorescente aniónico Blankophor BA, bajo condiciones experimentales en las que las fibras sin tratamiento no presentan fluorescencia, se pone de manifiesto, asimismo, que la sorción de hidrolizados proteicos cuaternizados tiene lugar principalmente a nivel cuticular ya que el grado de fluorescencia obtenido corresponde al de sorción alcanzada.

Estos resultados coinciden con los hallados por diferentes autores^{24, 25} con cabello humano, en los que tanto la sorción como la penetración de hidrolizados proteicos es dependiente del grado de modificación producida por el tratamiento cosmético, tal como ruptura de enlaces disulfuro, de puentes de hidrógeno y de enlaces iónicos, hidrólisis de enlaces peptídicos y del efecto destructor de un medio alcalino.

En las condiciones experimentales en que se ha llevado a cabo el tratamiento con peróxido de hidrógeno, pH 9.0, solamente se forman en las fibras de lana restos de ácido cisteínico^{26, 23}. La formación de ácido cisteínico en las fibras tratadas con peróxido de hidrógeno en presencia de C o K es menor, siendo más relevante el tratamiento con K. Este efecto protector de C o de K es inverso al hallado por Gacén²⁷ al tratar lana con peróxido de hidrógeno en presencia de tensioactivos catiónicos convencionales.

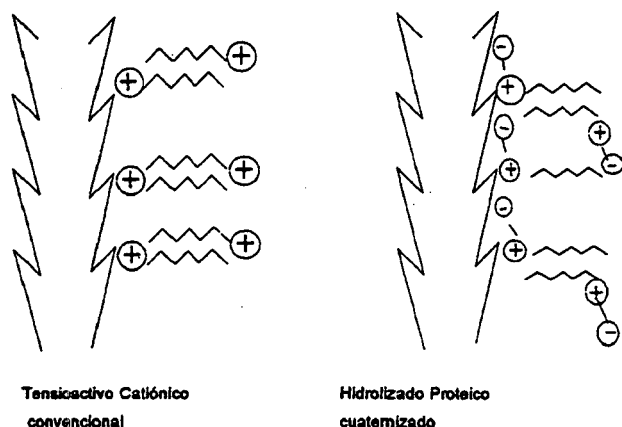


FIGURA 1. Disposición esquemática de moléculas de tensioactivo sorbidas en la superficie de las fibras.

Este diferente efecto de los hidrolizados proteicos cuaternizados puede ser debido a la presencia de grupos carboxílicos en el resto hidrófilo de los mismos, los cuales pueden constituir una barrera frente a los iones de perhidroxilo, HO₂⁻; al ser el hidrolizado proteico cuaternizado sorbido en la superficie de las fibras (Fig. 1). Además, cuando el tratamiento se realiza en presencia de hidrolizado de queratina cuaternizado, K, los residuos de cistina presentes, posiblemente, se oxidan formándose nuevos grupos sulfónicos con lo cual se incrementa el efecto protector.

4.2. PROPIEDADES QUIMICAS

En la tabla III se muestran las modificaciones químicas causadas en fibras de lana.

TABLA III

Valores del contenido en ácido cisteínico (-SO₃⁻), grado de blanco (GB), tiempo de humectación (TH), solubilidad alcalina (SA) y solubilidad urea-bisulfito (SUB) de lana sin tratar y diferentemente tratada.

Tratamiento	-SO ₃ ⁻ % (spf)	G.B.	T.H. (seg)	S.A. (%)	S.U.B. (%)
NT	0.17	51.0	>1000	14.8	42.6
NT+B(H ₂ O ₂)		50.8	>1000	7.9	25.3
H ₂ O ₂	1.86	45.9	>1000	41.4	58.0
H ₂ O ₂ +B(50)		45.6	>1000	40.2	26.7
H ₂ O ₂ +C	1.86	47.1	197	19.9	25.9
H ₂ O ₂ /C	0.83	48.1	10	16.9	41.7
H ₂ O ₂ +B(25)		44.8	>1000	40.9	28.9
H ₂ O ₂ +K	1.86	46.0	961	20.0	22.7
H ₂ O ₂ /K	0.64	46.4	>1000	14.7	47.2

El grado de blanco de las muestras tratadas con peróxido de hidrógeno fue el esperado presentando una mejora considerable. Esta mejora, en general, se reduce levemente a causa de la aplicación de hidrolizado proteico cuaternizado de color acaramelado.

La disminución del tiempo de humectación de las fibras se corresponde a la sorción alcanzada de C o de K en las fibras, mayor sorción menor tiempo de humectación.

La solubilidad alcalina de lana sometida a las condiciones de tratamiento con peróxido de hidrógeno (NT+B(H₂O₂)) es menor que la de la lana sin tratar, debido a la formación de trazas de lantionina y lisinoalanina a causa del pH del medio y de la temperatura; en cambio, es considerablemente superior en la lana oxidada (H₂O₂), como

7. BIBLIOGRAFIA

1. A.K.Puri y R.T.Jones; Proc. XIVth I.F.S.C.C., Vol II, 1153, Barcelona (1986).
2. Bonadeo y G.L.Variati; Cosmetics and Toiletries, **92**, 45, (1977).
3. A.Domsch, P.Bush and H.Hensen; Fette und Öle Fettderivate Folgeprodukte, **114**, 695, (1988).
4. Patente: Ger. DD 273,276 (1989).
5. Patente: U.S. US4,906,460 (1990).
6. Patente: JP 03,206,015 (1991).
7. Patente: JP 63,57,512 (1988).
8. Patente: EP 336,265 (1989).
9. Patente: JP 63,54,313 (1988).
10. Patente: FR 2,655,544 (1991).
11. W.Tiedemann; Text. J. Aust., **56**, 6, (1981).
12. Report WIRA 011/040.
13. M.O.Faruq y A.Robson; J.Text.Inst., **64**, 350, (1971).
14. R.Jerke, E.Finnimore, J.Kopecky, J.M.Dittrich y H.Höcker; 31 Arbeitstatung des Deutsches Wollforschungs-institut, Schriftenreihe, **201**, 49, (1987).
15. N.Gómez, M.R.Juliá, I.Muñoz, M.R.Infante y P.Erra; J.Text.Inst. (aceptada para publicación).
16. N.Gómez, A.Naik, M.R.Julia y P.Erra; Text.Res.J. (aceptada para publicación).
17. J.Gacén; "Lana. Parámetros químicos", Cap. I, 68, U.P.C. 1989.
18. J.A.Maclaren y J.A.McDermott; J. Text. Inst., **75**, 416, (1984).
19. I.Bergman y R.Loxley; J. Anal. Chem., **35**, 1961, (1963).
20. A.G. de Boos y E.A.Finnimore; Tenside Detergents, **19**, 262, (1982).
21. R.Umehara, Y.Shibata, H.Ito y M.Sakamoto; Proc. of 8th I.W.T.R.C., Vol IV, 421, Christchurch 1990.
22. P.H.Greaves; J.S.D.C., **101**, 359, (1985).
23. N.Gómez; Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 1993.
24. P.Busch, A.Domsch y H.Hensen; Proc. XVth I.F.S.C.C., Vol I, 303, Londres 1988.
25. R.T.Jones y C.A.Brown; Int. J. Cosmet. Sci., **10**, 219, (1988).
26. N.J.van Rensburg y O.A.Swanepoel; Arch. Biochem. Biophys., **108**, 531, (1967).
27. J.Gacén y M.Caro; Boletín INTEXTAR, **86**, 47, (1984).

Trabajo recibido en: 1994.09.19.

Aceptado en: 1994.10.28.