

ESTUDIO DE LA SORCION DE HIDROLIZADOS PROTEICOS EN LANA TRATADA CON TIOGLICOLATO AMONICO.

PARTE I: INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES QUIMICAS

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

0.1. RESUMEN

La sorción de hidrolizados proteicos anfífilicos en fibras queratínicas produce mejoras en relación con las propiedades químicas y físicas de fibras dañadas aportando, además, nuevas cualidades. En este trabajo se presentan las modificaciones químicas, tales como solubilidad en álcali y en urea-bisulfito, causadas en lana tratada con tioglicolato amónico e hidrolizado proteico bien de colágeno, de queratina o de sus respectivos derivados anfífilicos cuaternizados y se comparan con las obtenidas para lana solamente reducida.

Palabras clave: hidrolizados proteicos, tioglicolato, solubilidad en álcali, urea-bisulfato.

0.2. Summary. SORPTION STUDY OF HYDROLYSED PROTEICS ON WOOL TREATED WITH AMMONIUM THIOGLYCOLATE

Sorption of amphiphilic hydrolysed proteics by keratin fibres induces improvement in their chemical and mechanical properties by imparting new characteristics. In this paper chemical modifications are discussed like alkaline, and urea bisulphate solubility, produced by treating wool with ammonium thioglycolate and hydrolysed proteics of callogen, queratine or its respective amphiphelic derivatives and are compared with wool characteristics only reduced.

Key words: Hydrolysed proteics, thioglycolate alkaline and ureabisulphate solubilities.

0.3. Résumé. ETUDE DE LA SORPTION D'HYDROLYSES PROTEIQUES SUR LA LAINE TRAITÉE AU THIOGLYCOLATE AMMONIQUE. PARTIE I: INFLUENCE SUR LES PROPRIETES CHIMIQUE

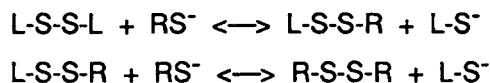
La sorption d'hydrolysés protéiques amphiphiles sur des fibres kératiniques produit des améliorations en ce qui concerne les propriétés chimiques et physiques des fibres abimées, leur apportant en outre, de nouvelles qualités. Dans ce travail, sont présentées les modifications chimiques, telles que la solubilité en alcali et en urée-bisulfite, causée sur la laine traitée au thioglycolate ammonique et hydrolysé protéique soit au collagène, de kératine, soit à leur dérivés amphiphiles respectifs quaternisés et elles sont comparées à celles obtenues pour de la laine uniquement réduite.

Mots clé: hydrolysé de protéine, thioglycolate anionique, solubilité en alcali et en urée-bisulfite.

1. INTRODUCCION

En el campo de la cosmética capilar, los hidrolizados proteicos han sido ampliamente usados para evitar o minimizar los efectos adversos causados por diferentes tratamientos químicos cuando son aplicados sobre el cabello humano¹⁾. Sin embargo aún no se ha evidenciado como contribuyen los hidrolizados proteicos en la restauración del cabello humano dañado químicamente a causa de un tratamiento con un agente reductor.

Aunque muchos agentes son capaces de reducir el enlace disulfuro, pocos tienen la especificidad necesaria para no degradar las proteínas. Sólo dos clases de reductores cumplen satisfactoriamente esta condición: tioles y fosfina²⁾. Dichos compuestos reducen el enlace de cistina vía dos reacciones de desplazamiento nucleofílico reversibles:



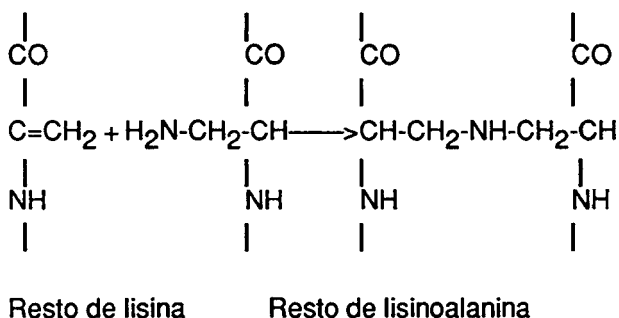
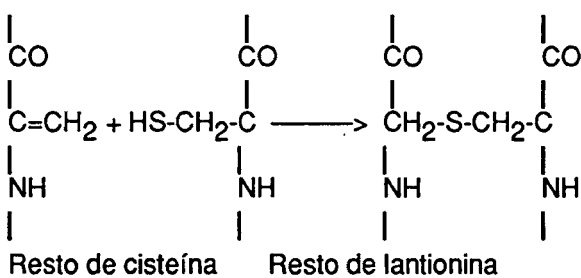
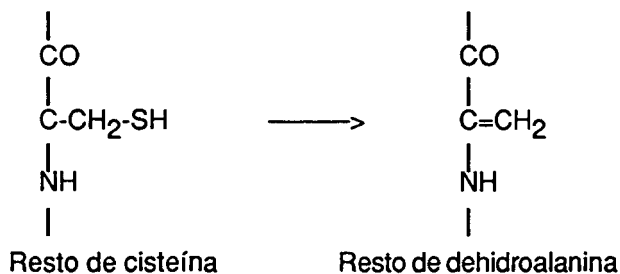
dando lugar por cada resto de cistina a dos restos de cisteína.

* N. Gómez, Becaria de Investigación (Ministerio de Educación y Ciencia) .
 ** 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. Julià, 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.)

La efectividad de un tiol como reductor depende de su pK y del valor de su potencial redox. La extensión de la reacción varía con las condiciones de tratamiento. Así, por ejemplo, el ácido tioglicólico es uno de los menos efectivos en condiciones ácidas debido a que el grupo tiol permanece protonado como consecuencia de la presencia de un grupo carboxilo en la molécula, pero bajo condiciones neutras o ligeramente alcalinas (pH>7) es uno de los más efectivos.

Tanto la ruptura del enlace disulfuro de la cistina presente en las fibras, como la formación de grupos tiol y el medio neutro o ligeramente alcalino pueden modificar de forma sustancial sus propiedades químicas y físico-mecánicas.

El grupo tiol de los restos de cisteína ($pK_a=8.37$)³ es un ácido débil encontrándose casi totalmente protonado a valores de pH inferiores a 8. Sin embargo, dicho grupo protonado es altamente reactivo, puede reaccionar con dobles enlaces vía reacción de adición (alquenos, grupo carbonilo)⁴ y por otra parte puede dar lugar, mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular, a la formación de lantionina⁵ o mediante un mecanismo de β -eliminación, a la formación de dehidroalanina, lantionina y lisinoalanina⁶, tal como se muestra en el siguiente esquema:



A fin de aportar nuevos conocimientos sobre la contribución de los hidrolizados proteicos en los tratamientos reductores, el objetivo del presente trabajo es conocer las modificaciones que se producen en las propiedades químicas de solubilidad en álcali y en urea-bisulfito de lana reducida con tioglicolato amónico, debido bien a la aplicación posterior de hidrolizado proteico de colágeno o de queratina o de sus derivados cuaternizados anfifílicos o bien al realizar la reducción en presencia de ellos.

2. METODOS EXPERIMENTALES

2.1. Materiales y productos

2.1.1. Lana merino argentina suministrada por la empresa Corcoy S.A., en forma de cinta, lavada, cardada y peinada según un proceso industrial, siendo su diámetro medio, solubilidad alcalina, solubilidad urea-bisulfito y contenido de cistina de 19.5 μm , 14.8%, 42.6% y 11.8% respectivamente.

Los aceites y parafinas presentes en la cinta de lana, utilizados como ensimaje, se eliminaron mediante lavado acuoso durante 2h, a temperatura ambiente, sin agitación, con 1% de tensioactivo no iónico (Laventin LW de la firma BASF), seguido de un aclarado con agua. Después se dejó secar en una habitación acondicionada a 20°C y 60%HR.

Tioglicolato amónico (TGA), en solución acuosa al 59%, grado reactivo, de la marca MERCK.

2.1.2. Hidrolizados proteicos: Se utilizaron diferentes hidrolizados comerciales:

-Hidrolizado de colágeno, (HC): Nutrilan I, suministrado por PULCRA S.A. en solución acuosa al 35%. Peso molecular medio de 500 a 2000 daltons.

-Hidrolizado de colágeno cuaternizado, (HCC): Lamequat L, denominado por CTFA; "lauryl-dimethyl-hydroxipropyl amino peptides". Suministrado por PULCRA S.A. en solución al 36% en peso. Peso molecular medio de 750 daltons.

-Hidrolizado de queratina, (HQ): Crotein HKP, suministrado por CRODA en forma de polvo de color blanco o crema con un contenido en agua del 11.87%. Peso molecular medio de 500 Daltons.

-Hidrolizado de queratina cuaternizado, (HQC): Croquat WKP, denominado por CTFA; "Cocodimonium hydrolysed keratin protein". Suministrado por CRODA en solución acuosa al 32%. Peso molecular medio de 700 daltons.

Estos hidrolizados poseen grupos carboxilo, hidroxilo y amino, correspondientes a los aminoácidos que los forman, en el caso de los hidrolizados de queratina hay también grupos disulfuro correspondientes al aminoácido cistina. Los hidrolizados cuaternizados contienen además una cadena grasa y un grupo amonio cuaternario.

2.2. Tratamientos

El tratamiento de lana con TGA (2.5% spb) en una solución acuosa tamponada a pH 7.6 (tampón fosfato 0.125M), se llevó a cabo en un baño termostático a temperatura ambiente (25°C), sin agitación, durante 1h según una relación de baño 1/40. Se empleó como humectante Laventin LW en una relación de baño de 1g/l. Después del tratamiento las muestras se lavaron con agua varias veces y se dejaron secar en un ambiente acondicionado (20°C, 60%HR).

Los tratamientos de lana con hidrolizados proteicos (HC y HQ) o con sus homólogos cuaternizados (HCC e HQC) se realizaron según las dos vías siguientes:

a) La lana se sometió primero al tratamiento reductor y después al tratamiento con HC, HCC, HQ e HQC.

Muestras de lana previamente tratadas con TGA se postraron con los hidrolizados proteicos en las siguientes condiciones: 1% s.p.b. de producto activo, Rb=1/40, pH=7.6 (tampón fosfatos 0.125M), durante 1h, siendo la temperatura de 25°C en los hidrolizados de queratina y de 50°C en hidrolizados de colágeno. Los tratamientos se denominan "TGA+HC", "TGA+HCC", "TGA+HQ" y "TGA+HQC".

Estos mismos tratamientos se realizaron también con lana sin tratar como control y se denominan "NT+HC", "NT+HCC", "NT+HQ" y "NT+HQC".

b) La lana se sometió al tratamiento con TGA antes descrito en presencia de 1% spb de HCC e HQC. Los tratamientos se denominan "TGA/HCC" y "TGA/HQC".

2.3. Métodos de análisis

El procedimiento seguido para el análisis de cisteína ha sido el descrito por Meichelbeck et al. para lana⁷⁾.

El ácido cisteínico se determinó colorimétricamente previa hidrólisis ácida de la muestra de lana y aislamiento del mismo mediante electroforesis en papel⁸⁾.

La determinación cuantitativa de hidrolizados proteico sorbido en las muestras de lana, se llevó a cabo por diferentes métodos:

(1) Determinación de la variación de la concentración de hidrolizado proteico cuaternizado en el baño de tratamiento, tomando alícuotas del mismo antes y después del tratamiento. Se empleó el método de valoración en dos fases descrito para tensoactivos catiónicos C.I.A. 8-66.

(2) Determinación de la cantidad total de hidrolizado proteico cuaternizado sorbido en las fibras de lana tratadas. Se procedió a hidrolizar totalmente las muestras de lana con ácido y se valoró en una alícuota del hidrolizado obtenido, el hidrolizado de colágeno o de queratina cuaternizado

según el procedimiento de dos fases descrito en C.I.A. 8-66⁹⁾.

(3) Determinación de la sorción de hidrolizado proteico de colágeno en fibras de lana tratadas, evaluándose cuantitativamente el contenido en hidroxiprolina. Se empleó un método de análisis descrito para tejidos biológicos con bajo contenido en hidroxiprolina¹⁰⁾.

(4) La adsorción superficial de hidrolizado proteico cuaternizado en las fibras de lana se determinó extrayendo el mismo de las fibras con diclorometano en un soxhlet durante 6h¹¹⁾. En el extracto se valoró el hidrolizado proteico cuaternizado según el método de las dos fases (C.I.A. 8-66).

La solubilidad alcalina se determinó de acuerdo con el método descrito en la norma UNE 40-204-72. Este método detecta la ruptura de enlaces peptídicos y disulfuro así como la presencia de enlaces intercadena en las proteínas.

La solubilidad urea-bisulfito se determinó de acuerdo con el método descrito en la norma UNE 40-205-72. Este método detecta los cambios químicos sufridos por las fibras de lana debido a la posible introducción de enlaces intercadena.

Tiempo de humectación: se determinó midiendo el tiempo requerido para la inmersión completa de 1g de lana en 500ml de agua. La muestra se dejó caer en la superficie del agua desde una altura de 3cm¹²⁾.

Grado de blanco: se determinó de acuerdo con el método descrito en la norma (IWTO Test Method, Tech. Com., Paris 1986)

3. RESULTADOS Y DISCUSION

A) Formación de cisteína.

En la siguiente tabla se muestran los valores de cisteína y ácido cisteínico obtenidos en muestras tratadas sólo con TGA y en muestras tratadas con TGA en presencia de hidrolizado proteico cuaternizado.

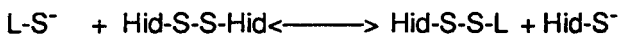
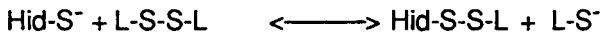
TABLA 1

Contenido en cisteína en las muestras de lana reducida.

Tratamiento	Cisteína (% en peso)
Sin tratamiento	0.05
TGA	2.53
TGA/HCC	2.48
TGA/HQC	1.73

El porcentaje de ruptura del enlace disulfuro, en cinta de lana tratada con TGA corresponde a un 21.2% respecto a la lana de partida.

La formación de cisteína en las fibras de lana tratadas con TGA en presencia de HQC es menor al de las fibras tratadas en presencia de HCC. Este efecto del HQC puede ser debido a que el TGA reaccione con los enlaces disulfuro de la cistina presentes en el propio hidrolizado queratínico, formándose residuos de cisteína que a su vez pueden reaccionar con restos de cistina de las fibras de lana, via intercambio tiol-disulfuro, dando lugar a enlaces disulfuro mixtos entre la lana y el hidrolizado queratínico;



o como veremos más adelante, que los restos de cisteína den lugar a la formación de restos de aminoacrílico que a su vez reaccionen con grupos tiol, hidroxilo y/o amina.

B) Sorción de los hidrolizados proteicos.

La sorción total de los diferentes hidrolizados proteicos en las fibras de lana se evaluó por diferentes métodos, tal como se describe en la parte experimental, y que vamos a designar por:

1.-Medido a través del agotamiento del hidrolizado cuaternizado en el baño.

2.-Determinación del contenido en hidroxiprolina en muestras de lana tratadas con péptidos derivados de colágeno.

3.-Determinación del contenido en hidrolizado cuaternizado en las muestras de lana tratadas.

Aunque por análisis de las aguas de lavado no se detectó producto desorbido, los resultados obtenidos a través de la variación de concentración del hidrolizado cuaternizado en el baño, 1, podrían resultar inexactos. Por este motivo se emplearon también los métodos de análisis 2 y 3, pues con estos métodos se analiza directamente el hidrolizado sorbido en las fibras de lana.

La sorción de HQ no se pudo determinar ya que no presenta ningún aminoácido característico tal como presenta el hidrolizado de colágeno.

A fin de conocer si el hidrolizado ha penetrado en la fibra o si se encuentra preferentemente localizado en la superficie cuticular, se procedió a la:

4.-Valoración del catiónico extraído con Cl_2CH_2 de las lanas tratadas.

A pesar de que con este método analítico es previsible que no se extraiga aquella parte de hidrolizado cuaternizado que pudiera haberse anclado covalentemente a las fibras de lana, tanto a nivel interno como a nivel cuticular, se ha considerado que el porcentaje de hidrolizado no extraído con Cl_2CH_2 , corresponde al difundido hacia el interior de la fibra.

En la siguiente tabla se presentan los resultados de sorción de los diferentes hidrolizados proteicos, los cuales se expresan como gramos de hidrolizado proteico por 100g de lana.

TABLA 2

Valores de sorción de hidrolizados proteicos en lana no tratada o sometida a tratamiento con tioglicolato amónico.

Tratamiento	Sorción total % (s.p.f)			Sorción superficial % (s.p.f)	% Sorbido en la superficie
	(1)	(2)	(3)		
NT+HC	—	0.5	—	—	
TGA +HC	—	1.36	—	—	
NT+HCC	6.0	4.6	4.5	4.3	94.9
TGA+HCC	8.94	8.15	7.88	6.97	88.4
TGA/HCC	12.29	12.19	11.83	8.08	68.3
TGA+HQ	—	—	—	—	
NT+HQC	2.8	—	2.3	2.3	98.3
TGA+HQC	14.86	—	13.54	11.28	83.3
TGA/HQC	11.14	—	10.74	7.90	73.5

Con respecto a la lana no tratada, se observa que en las muestras de lana que previamente se han reducido se incrementa la sorción de los hidrolizados proteicos, especialmente de los derivados cuaternizados, siendo mayor la sorción del hidrolizado queratínico cuaternizado. En relación con esta mayor sorción del hidrolizado queratínico, cabe considerar la posibilidad de que tenga lugar una reacción de intercambio disulfuro-tiol (S-S/SH) entre enlaces disulfuro (S-S) que contiene el hidrolizado y grupos tiol (-SH) de la lana previamente reducida como ya han propuesto otros autores ¹³⁾.

En bibliografía referente a cosmética capilar, existen varias referencias sobre el empleo de hidrolizados queratínicos, durante y después de tratamientos reductores, encontrándose una importante sustantividad del hidrolizado queratínico hacia el cabello así tratado. Se ha propuesto la formación de un enlace disulfuro mixto entre el grupo tiol de la cisteína del cabello y el grupo disulfuro del hidrolizado queratínico, mediante una reacción de intercambio tiol-disulfuro. Sin embargo aún no se ha evidenciado químicamente la formación de este enlace disulfuro mixto ^{14,15)}.

Los valores de sorción de los hidrolizados proteicos empleados en este trabajo son algo mayores que los hallados por algunos autores en el cabello¹⁴⁾, pero sin embargo son sustancialmente menores que los encontrados para tensioactivos

catiónicos del tipo N⁺-trimetil-alquilamonio para lana^{16, 11)}.

En los tratamientos simultáneos, con respecto a los tratamientos en dos baños, se produce un aumento de la sorción en el caso del hidrolizado colagénico cuaternizado y una disminución de la sorción en el tratamiento con hidrolizado queratínico cuaternizado.

En cuanto a la penetración, ésta es mucho mayor en los tratamientos simultáneos que en los tratamientos en dos baños. Las condiciones de tratamiento empleadas no favorecen la migración de los hidrolizados cuaternizados hacia el interior de la fibra, a causa de la baja temperatura empleada y de su elevado peso molecular⁹⁾, pero cuando la lana es tratada simultáneamente con TGA e hidrolizados proteicos cuaternizados, el TGA posiblemente causa una disminución de reticulación de la cutícula, que puede favorecer la penetración del hidrolizado proteico.

Se han propuesto diferentes mecanismos de sorción y desorción de compuestos tensioactivos en lana basados por un lado, en la consideración de que los tensioactivos iónicos se unen principalmente a la lana mediante enlaces electrostáticos¹⁷⁾ y por otro, resaltando la importancia de los enlaces hidrófobos¹⁸⁾, así como una posible contribución de fuerzas de Van der Waals.

Posteriormente se consideró que todos estos tipos de uniones podían tener una importancia relevante en el proceso de sorción de tensioactivos en fibras de lana y en proteínas en general, estando favorecido uno u otro factor dependiendo de las condiciones de aplicación utilizadas.

Puesto que los hidrolizados anfifílicos cuaternizados contienen diferentes grupos en su molécula -un grupo amonio cuaternario altamente catiónico, una cadena hidrófoba y grupos hidroxilo, carboxi y amino- su sorción en las fibras de lana puede ser debida simultáneamente a enlaces iónicos, hidrófobos y por puentes de hidrógeno.

Dado que el grupo amonio cuaternario, presente en los hidrolizados proteicos cuaternizados, tiene un carácter fuertemente catiónico a cualquier pH, cabe esperar que éstos interaccionen con los grupos aniónicos de la lana y que sean estables en un amplio margen de valores de pH¹⁹⁾ y, como ya han mencionado otros autores, los nuevos enlaces iónicos pueden ser equivalentes en estabilidad a enlaces covalentes²⁰⁾.

C) Modificaciones químicas.

A fin de conocer las posibles modificaciones químicas causadas en las fibras de lana, debidas a los tratamientos antes descritos, se determinó la solubilidad alcalina y la solubilidad en una solución de urea-bisulfito de las mismas, ya que estos parámetros pueden definir el dañado químico sufrido por la lana^{21, 22)}. Se controló también el grado de

blanco y el tiempo de humectación. El tiempo de humectación puede indicarnos la disminución de hidrofobicidad de las fibras de lana debido a la sorción de hidrolizados proteicos y especialmente de los derivados cuaternizados. Este parámetro es importante pues las fibras de lana, debido a su superficie hidrófoba, presenta problemas de mojado en relación con los procesos en medios acuosos. En la siguiente Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos, y se incluyen los resultados de los tratamientos en blanco de las diferentes muestras de lana que se denominan; B(TGA), TGA+B(50) y TGA+B(25). Los porcentajes de solubilidad alcalina y solubilidad en urea-bisulfito se representan en la Figura 1.

TABLA 3

Valores de grado de blanco (G.B.), tiempo de humectación (T.H.) de muestras de lana sometidas a los diferentes tratamientos.

Tratamiento	G.B.	T.H.(s)
NT	51.0	> 1000
B(TGA)	50.6	> 1000
TGA	46.0	> 1000
TGA+B(50)	46.1	> 1000
TGA+HC	47.8	> 1000
TGA+HCC	46.8	163
TGA/HCC	47.2	230
TGA+B(25)	46.3	> 1000
TGA+HQ	46.9	> 1000
TGA+HQC	46.2	482
TGA/HQC	46.9	453

El tratamiento reductor con TGA provoca un blanqueamiento de la lana que no se ve alterado significativamente por los tratamientos posteriores con hidrolizados proteicos.

El tiempo de humectación de las fibras de lana reducida y tratada con el hidrolizado proteico cuaternizado, bien en el mismo baño o en tratamiento posterior, disminuye sensiblemente a causa de la sorción de hidrolizado proteico cuaternizado. Las moléculas adsorbidas proporcionan a su superficie grupos hidrófilos que le permiten mojarse con facilidad.

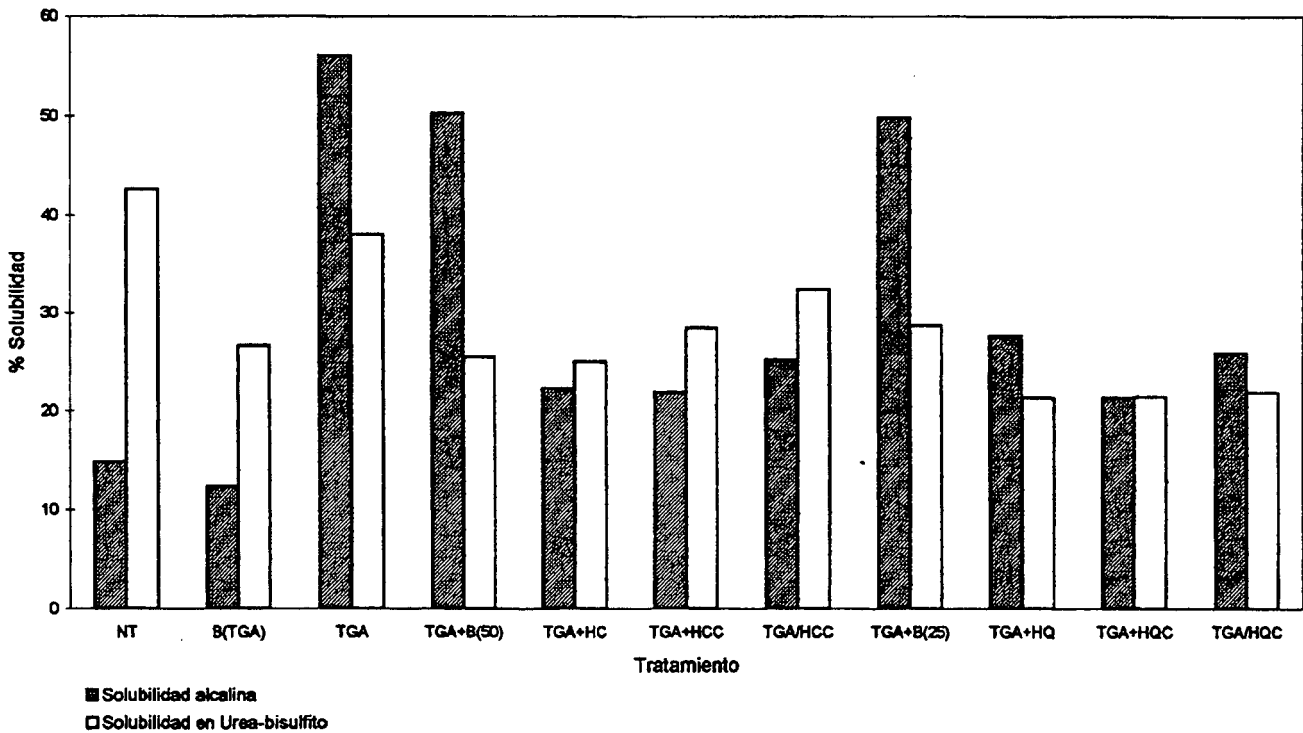
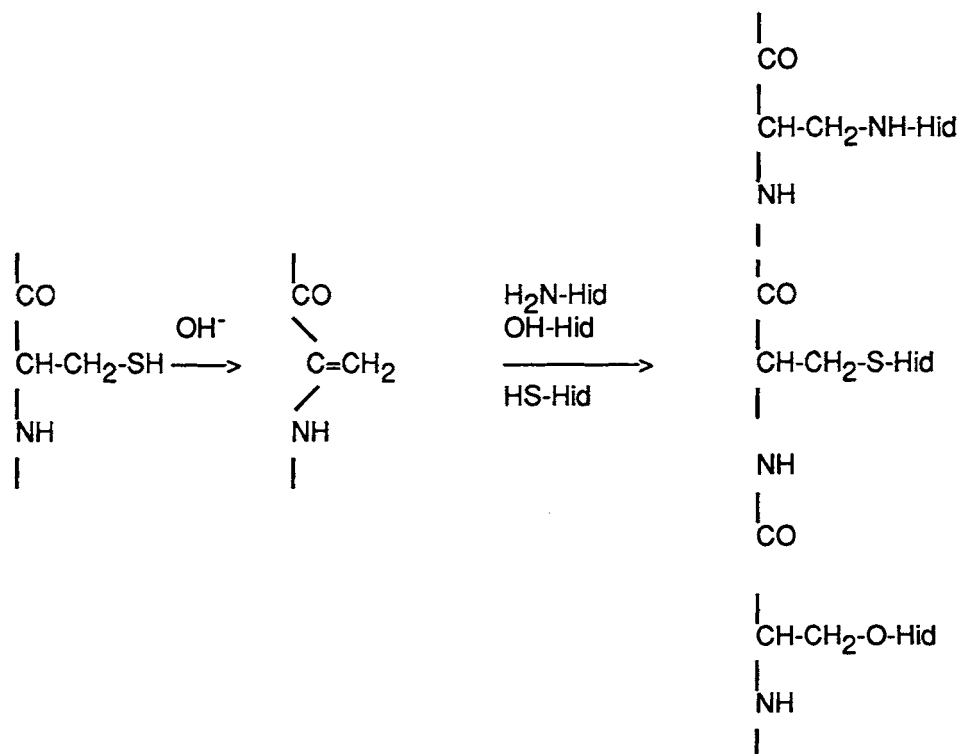


FIGURA 1: Solubilidad Alcalina y solubilidad en Urea-bisulfito de muestras de lana sometidas a diferentes tratamientos

En la Figura 1 se puede observar que la ruptura del enlace disulfuro reticulante de la cistina por reducción con TGA, provoca en las fibras de lana un aumento considerable de su solubilidad alcalina. En cambio las fibras postratadas con cualquier hidrolizado proteico presentan menor solubilidad alcalina. Cuando el tratamiento reductor se lleva a cabo en presencia de HCC o HQC la solubilidad alcalina de las fibras así tratadas es prácticamente el mismo que el de las fibras reducidas y que el de las postratadas con los hidrolizados de proteína. Estos valores de solubilidad alcalina significan que se debe producir una interacción covalente entre el hidrolizado proteico y las proteínas reducidas de la lana reticulándose parcialmente las cadenas proteicas de la misma.

Este incremento de reticulación de las cadenas proteicas no es atribuible únicamente a las condiciones experimentales del tratamiento puesto que las fibras reducidas postratadas sin hidrolizado proteico (TGA+B(50), TGA+B(25)) presentan un valor de solubilidad alcalina próximo al de la lana reducida.

Sin embargo, la basicidad del medio (pH=7.6) facilita, a partir de los restos de cisteína presentes en la lana reducida, la formación de restos de dehidroalanina capaces de reaccionar con grupos amina, hidroxilo y tiol presentes en los hidrolizados proteicos, creándose posiblemente nuevos enlaces reticulantes²³ -como se muestra a continuación-, con lo cual la solubilidad alcalina de las fibras es menor.



Hid: Hidrolizado proteico.

Mientras la solubilidad en urea-bisulfito de lana tratada con tioglicolato amónico es algo menor que la de la lana no tratada, las muestras reducidas postratadas con o sin hidrolizado proteico presentan un valor menor de la solubilidad en urea-bisulfito. Las fibras tratadas simultáneamente con TGA e hidrolizado cuaternizado presentan la misma solubilidad en urea-bisulfito que el de las fibras tratadas en dos pasos.

La determinación de la solubilidad en urea-bisulfito, pone de manifiesto que las condiciones de tratamiento influyen considerablemente en la disminución de este parámetro debido probablemente a la formación de nuevos restos de aminoácidos reticulantes tales como lantionina y lisinoalanina. Este descenso tan acusado de la solubilidad en urea-bisulfito ya ha sido descrito en muestras de lana tratadas con soluciones acuosas de sales a diferentes temperaturas²⁴⁾.

3. CONCLUSIONES

Los postratamientos con cualesquiera de los hidrolizados proteicos en muestras tratadas con TGA proporciona:

-Una disminución de su solubilidad alcalina respecto a las muestras tratadas sólo con TGA.

-Un incremento de su humectabilidad cuando se sorbe hidrolizado proteico cuaternizado y además

el grado de blanco de las mismas no se modifica sensiblemente.

Con la presencia de hidrolizado proteico cuaternizado en los baños de tratamiento con TGA se contribuye a que las muestras así tratadas presenten, respecto a las tratadas únicamente con el reactivo químico, una mejora de la solubilidad en hidróxido sódico y urea-bisulfito indicativo de un menor dañado químico de las fibras.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Srta. I. Muñoz su colaboración en el trabajo experimental y a la DGICYT por la financiación al Proyecto PB93/0026.

5. BIBLIOGRAFIA

1. I. Bonadeo y G.L. Variati; *Cosmetics and Toiletries*, **92**, 45, (1977).
2. J.A. Maclaren; "The Chemical Reactivity of Wool Fibre"; Cap. 4, Ed. Science Press, 1981.
3. R.H. de Deken, J. Broekhuysen, J. Bechet y A. Mortier; *Biochim. et Biophys. Acta*, **19**, 45, (1956).
4. Y.M. Torchinsky; "Sulfur in Proteins", pag 15, Ed. Pergamon Press, Oxford.
5. H. Zahn; *Chimia*, **15**, 378, (1951).
6. H. Zahn; *Angew. Chem.* **72**, 273, (1969).

7. H. Meichelbeck, A. G. Hack y C. Sentler; *Z. Gesamte Textilind.*, **70**, 242, (1968).
8. UNE 40-241-73.
9. J. A. Maclaren y J. A. McDermott; *J. Text. Inst.*, **75**, 416, (1984).
10. I. Bergman y R. Loxley; *J. Anal. Chem.*, **35**, 1961, (1963).
11. A. G. De Boos y E. A. Finnimore; *Tenside Detergents*, **19**, 262, (1982).
12. R. Umehara, Y. Shibata, H. Ito y M. Sakamoto; *Proc. of 8th I.W.T.R.C.*, Vol IV, 421, Christchurch 1990.
13. A. K. Puri y R. T. Jones; *Proc. of XIVth I.F.S.C.C.*, Vol II, 1153, Barcelona 1986.
14. S. Naito y K. Ooshima; *Proc. of XIVth I.F.S.C.C.*, Vol I, 1, Barcelona 1986.
15. B. W. Gesslein y R. T. Jones; *Cosmetics and Toiletries*, **102**, 52, (1987).
16. M. R. Juliá, P. Erra, J. García Domínguez y M. R. Infante; *J.S.D.C.*, **101**, 66, (1985).
17. J. J. García Domínguez y J. Sánchez Leal; *Tech. Comm. IWTO, Rapport nº13*, Roma 1973.
18. H. Zahn; *Kolloid-Z.*, **14**, 197, (1964).
19. D. M. Lewis; *Rev. Prog. Coloration*, **19**, 49, (1989).
20. D. M. Lewis e I. Seltzer; *J.S.D.C.*, **88**, 98, (1971).
21. K. Lees, R. V. Reryman y F. F. Elsworth; *J. Text. Inst.*, **51**, T717, (1960).
22. F. E. Young y L. E. Lissner; *J. Text. Inst.*, **66**, 42, (1975).
23. Shaw and White; "Handbook of Fiber Science and Technology", Vol II: "Chemical Processing of Fibres and Fabrics: Funtional Finishes", pag 330, Ed. Menachen Lewin, Stephen B. Sello.
24. H. Meichelbeck y H. Knittel; *Fette Seifen Anstrichmittel*, **52**, 1447, (1971).

Trabajo presentado en: 1995.02.27
Aceptado en: 1995.03.27