



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA**

# **TESIS DOCTORAL**

"Desarrollo de un nuevo método para la determinación del UPF de los tejidos"

**Autor:**

Juan Campos Payá

**Dirigida por:**

Dr. Ignacio Montava Seguí

Dr. Pablo Díaz García

Dra. Eva Bou Belda

**MAYO, 2017**







*A mi familia,  
por tantas y tantas cosas.*



## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera comenzar por agradecer a mis directores de tesis, el Dr. Pablo Díaz, el Dr. Ignacio Montava y la Dra. Eva Bou toda la dedicación volcada en este trabajo así como el apoyo y los conocimientos que en todo momento desde que iniciara este camino me han prestado. Además, mis compañeros los doctores Pablo Monllor, M<sup>a</sup> Angeles Bonet y Lucía Capablanca por sus consejos que en todo momento me han sido de gran utilidad.

Agradecimiento en especial a Pablo Díaz, M<sup>a</sup> Ángeles Bonet e Ignacio Montava por descubrirme el sector textil e inculcarme el amor por la investigación científica, con ellos empezó todo. Gracias a la confianza depositada en mí desde el primer día y su apoyo es posible la redacción de este y otros trabajos, sin ellos no habría sido posible. Atención aparte merece la Dra. Eva Bou ya que ante las adversidades, y sobre todo en los malos momentos siempre me ha ofrecido una solución posibilitando el desarrollo del presente trabajo.

A todas las personas de mi familia ya que directa o indirectamente tienen su parte de influencia en los logros que obtengo cada día, mis amigos/as, tíos/as, primos y primas, mis abuelos/as, cuñado, cuñada y suegros.

Y, por último, y a su vez más importante, el agradecimiento más sincero para mi familia ya que con ellos el día a día es más fácil, y por supuesto el desarrollo del presente trabajo. A mis padres ya que sin su ayuda, cariño y apoyo, además de ciertas dosis de paciencia e insistencia nada de lo que he conseguido en la vida habría sido posible. Gracias por inculcarme la cultura del esfuerzo, la humildad y los valores desde bien pequeño que tanto me ha ayudado tanto personalmente como profesionalmente. Gracias a mi hermana Clara, por los años que hemos vivido y los que vendrán, por su compañía en este camino, y en especial por aconsejarme cuando es necesario. Por último a mi compañera de vida Tania, por el equipo que formamos, por estar a mi lado independientemente de las circunstancias, por su insistencia en muchas ocasiones y su enorme paciencia la mayoría de ellas.





## **DESARROLLO DE UN NUEVO MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DEL UPF DE LOS TEJIDOS**

Desde hace tiempo y especialmente en los últimos 30 años se ha producido un cambio en el estilo de vida y en los patrones estéticos, por ello se ha ido incrementando notablemente el tiempo de exposición al aire libre y, por tanto, de la piel a la radiación solar. Cabe destacar que el bronceado es un proceso natural de protección del cuerpo frente a la radiación ultravioleta. La radiación ultravioleta es el único factor en el que se ha demostrado una relación directa con el cáncer de piel, y aunque existen diferentes fuentes artificiales que emiten radiación ultravioleta, la fuente más importante de este tipo de radiación es el sol.

Desde hace algunos años, la concienciación en este ámbito se ha convertido en una prioridad sobre todo en países donde la incidencia de los rayos UV son más acusados. Son los tejidos, los elementos principales para la protección de la piel del ser humano frente a la radiación ultravioleta por lo que existen en la actualidad tres métodos principalmente para la determinación del factor de protección. El método más empleado es el método espectrofotométrico ya que la objetividad y reproducibilidad del método es muy elevada respecto al resto de sistemas de medición existentes.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la influencia de los parámetros intrínsecos de los tejidos en la protección frente a la radiación ultravioleta. Se llevará a cabo un análisis para conocer qué parámetros son los más importantes y sobre qué parámetros se pueden mejorar sus prestaciones. En el presente trabajo se emplean tejidos de calada ya que son tejidos que presentan estructuras muy regulares y poseen poca elasticidad.

Recientemente los estudios llevados a cabo con la finalidad de mejorar el factor de protección ultravioleta de los textiles residen en la aplicación de diversos acabados a tejidos convencionales mediante tinturas o deposición de partículas, así como el desarrollo de nuevas fibras con capacidad de absorción de radiación ultravioleta elevada.

En el presente trabajo se desarrolla una técnica alternativa reproducible y extrapolable para la determinación de la protección que ofrece un tejido frente a la radiación ultravioleta mediante una lámpara de luz ultravioleta y una sonda de captación

de la irradiancia emitida por la lámpara. Se pretende minimizar el error de medida que se comete en las mediciones espectrofotométricas ya que el área de detección es muy pequeña y los tejidos son muy porosos y con intersticios generando irregularidades. Para ello se ha llevado a cabo un análisis estadístico para comparar los errores de medida así como su desviación del método espectrofotométrico frente al método alternativo. El método alternativo ha resultado minimizar tanto el error de medida del factor UPF así como la desviación del mismo.

Por otro lado, se plantea la hipótesis del empleo de alimentos funcionales como producto de acabado sobre textiles ya que muchos de ellos poseen propiedades interesantes para el bloqueo de la radiación ultravioleta. Se va a emplear el té ya que posee propiedades antioxidantes muy interesantes como absorbente de radiación ultravioleta, como sustancia tintórea sobre algodón. Las sustancias antioxidantes se encuentran muy relacionados con la prevención de enfermedades tales como cáncer por lo que se estima que pueda ofrecer buenos resultados de protección frente a la radiación ultravioleta. Mediante la tintura del algodón con la sustancia extraída del té se pretende mejorar el factor UPF gracias a los polifenoles, causantes de las propiedades antioxidantes.

Las extracciones obtenidas mediante ebullición y maceración han sido estudiadas mediante HPLC para cualificar los polifenoles presentes en la muestra, y posteriormente se han evaluado las tinturas mediante un espectrofotómetro para conocer la calidad de las tinturas y evaluar qué tipo de té y que parámetros proporcionan una mayor protección frente a la radiación ultravioleta.

## **DEVELOPING OF A NEW METHOD FOR FABRICS UPF DETERMINATION**

In the last years, especially in the last 30 years a change in our lifestyle, and in the aesthetic standards have occurred. That is why the exposure time and spending outdoor time have been increased, and also the amount of ultraviolet radiation absorbed by the skin. UV radiation is the main factor that have been showed direct relation between different types of skin cancer, and despite there are some artificial UV devices, the most important UV source is the sun.

In the last years, the awareness have become a priority, above all in those countries in which the UV radiation is more accused. Textile fabrics are the main elements for protect the skin so there are three methods for determining the ultraviolet protection fabric (UPF). The most used method for determining the UPF is the spectrophotometric because the reproducibility and objectivity are very high in comparison with the rest of existing methods.

Another important aspect is the influence in the UV protection of the textile parameters in fabrics. For that reason, in order to evaluate the influence of each parameter, and which of these parameters could be improved, an analysis have been performed. In that thesis plain fabrics are going to be used because their regular structures and their lack of elasticity.

The results of the articles revised recently show that the main parameters which UPF could be improved, are the finishings and new materials areas.

At the present study a new method for determining the UPF with less measurement error than the existing methods commits. It consisted of an UV lamp which has a known wavelength and a UV radiation detector which was placed below the fabric. The main objective is minimize the measurement error because the detection area in the spectrophotometric method is very small and the fabrics are so porous, generating a lot amount of irregularities and interstices. A statistical analysis for measurement error and deviation measurement between the spectrophotometric method and the new method proposed.

In other hand, for validate the new method, different species of functional foods are going to be studied because they have lots of interesting properties that could be

useful applied to textile fabrics as finishing. Tea is going to be used because that material have a lot of antioxidant properties which could be interesting in order to absorb UV radiation and so the UPF. The antioxidant substances like polyphenols present in tea have shown a direct relationship with illness prevention as cancer. The use of different types of tea extracts as a dyeing will be evaluated for ultraviolet protection factor enhance.

The extractions obtained by boiling and maceration have been studied by HPLC to quantify the polyphenols presents in the samples and then the dyeing of the cotton fabrics by a spectrophotometer. That will let us know if the use of tea could be used as an UV absorbent.

## **DESENVOLUPAMENT D'UN NOU MÈTODE PER A LA DETERMINACIÓ DEL UPF DELS TEIXITS**

Des de fa prou temps i sobre tot en els 30 últims anys s'ha produït un canvi a l'estil de vida i en els patrons estètics, per tal raó s'ha incrementat notablement el temps d'exposició a l'aire lliure, i per tant de la pell a la radiació solar. És important ressenyar que el bronzejat és un procés natural de protecció de la pell front a la radiació ultravioleta. La radiació ultravioleta és l'únic factor que ha demostrat una relació directa amb el càncer de pell, i encara que existeixen fonts de radiació artificials, la més important és el sol.

Fa anys que la conscienciació en aquest àmbit s'ha convertit en una prioritat sobre tot en aquells països en que l'incidència del rajos ultravioleta són més acusats. Els elements principals per a la protecció de la pell del ésser humà front a la radiació ultravioleta, són els teixits, per tant existeixen a l'actualitat tres mètodes principalment per a la determinació del factor de protecció ultravioleta. La principal tècnica és la espectrofotomètrica ja que l'objectivitat o reproductibilitat del mètode és elevada respecte a la resta de sistemes de medició existents.

Altre aspecte important és la influència dels paràmetres intrínsecs dels teixits a la protecció front a la radiació ultravioleta. S'ha dut a terme un anàlisi per conèixer quins paràmetres són els més importants i sobre quins paràmetres es poden millorar les seues prestacions. En aquest treball s'emplearan teixits de calada ja que la seua estructura és molt regular i presenten poca elasticitat.

Estudis recents indiquen que l'aplicació d'acabats a teixits convencionals mitjançant tintures o deposició de partícules és la via més interessant per tal de millorar el factor de protecció ultravioleta, conjuntament en el desenvolupament de noves fibres modificades amb un poder d'absorció de radiació ultravioleta elevada.

En el present treball es desenvolupa una tècnica alternativa reproducible i extrapolable per a la determinació de la protecció que ofereix un teixit front a la radiació ultravioleta mitjançant una làmpada de llum ultravioleta i una sonda de captació de la irradiància emesa per la làmpada. Es pretén minimitzar l'error de mida que s'acometeix en les medicions espectrofotomètriques ja que l'àrea de detecció és molt petita i els teixits són molt porosos i amb intersticis que generen irregularitats. Per a tal comparació

s'ha dut a terme un anàlisi estadístic per a comparar l'error de mida així com la desviació del mètode espectrofotomètric front al mètode alternatiu. El mètode alternatiu ha resultat minimitzar tant l'error de mida del factor UPF així com la desviació del mateix.

Per altra banda, diferents aliments funcionals van a estudiar-se ja que tenen propietats molt interessants que poden facilitar la protecció ultravioleta. S'utilitza el té, que poseu propietats antioxidants molt interessants com absorbidor de radiació ultravioleta, com substància tintòria sobre cotó. Les substàncies antioxidants es troben molt relacionades amb la prevenció d'infermetats com el càncer per tal cosa s'estima que puga oferir bons resultats de protecció front a la radiació ultravioleta. Mitjançant la tintura de cotó amb la substància obtinguda del té es pretén millorar el factor UPF gràcies als polifenols, causants de las propietats antioxidants.

Les extraccions obtingudes mitjançant ebullició y maceració han sigut estudiades mitjançant HPLC per qualificar els polifenols presents en la mostra, i posteriorment s'han avaluat les tintures amb un espectrofotòmetre per conèixer la qualitat de les tintures i avaluar quins tipus de té i quins paràmetres de la tintura proporcionen una major protecció front a la radiació ultravioleta.

## Índice de contenido

I.	INTRODUCCIÓN.....	23
1.	Espectro electromagnético .....	25
1.1.	La radiación ultravioleta (UVR) .....	26
1.2.	Efecto de la radiación sobre la piel. Cáncer de piel.....	28
1.2.1.	Carcinoma de células basales (BCC) .....	30
1.2.2.	El carcinoma de células escamosas (SCC) .....	30
1.2.3.	Melanoma.....	30
1.2.4.	Otros cánceres de piel no melanoma .....	31
1.3.	Factor de protección a la radiación ultravioleta de artículos textiles (UPF) ...	31
1.3.1.	Descripción del método de determinación del factor UPF .....	31
1.3.2.	Normativa de clasificación y marcado de la indumentaria.....	32
2.	Determinación del factor de protección ultravioleta (UPF) .....	35
2.1.	Técnicas para la determinación del UPF .....	35
2.1.1.	Determinación in vivo .....	35
2.1.2.	Determinación espectrofotométrica .....	36
2.1.3.	Determinación de UPF mediante dosímetros polisulfónicos. ....	40
2.2.	Parámetros influyentes en el factor UPF.....	42
2.2.1.	Estructura del tejido. Ligamento.....	43

2.2.2.	Materias de los hilos.....	45
2.2.3.	Color.....	48
2.2.4.	Acabados posteriores a la tejeduría.....	50
3.	Tintura con sustancias naturales .....	57
3.1.	Alimentos funcionales como colorantes naturales.....	58
3.1.1.	Características y propiedades de las sustancias naturales .....	59
3.2.	El té como colorante natural .....	61
3.2.1.	Polifenoles del té. Flavonoides. ....	64
3.2.2.	Propiedades antimicrobianas de los polifenoles .....	69
3.2.3.	Propiedades antioxidantes de los polifenoles .....	70
3.3.	Tratamiento del tejido previo a la tintura .....	72
3.3.1.	El algodón .....	74
3.3.2.	Quitosano como bio-mordiente.....	75
4.	Extracción de sustancias tintóreas de especies naturales .....	79
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	81
II.	HIPÓTESIS DE PARTIDA Y OBJETIVOS .....	93
1.	Motivación .....	95
2.	Hipótesis de partida .....	97
3.	Objetivos.....	98
III.	EXPERIMENTAL .....	101



1. Materiales .....	103
1.1. Tejidos.....	103
1.2. Tés .....	106
1.3. Bio-mordiente (quitosano).....	106
2. Métodos.....	107
2.1. Determinación de la transmitancia.....	107
2.1.1. Lámpara de emisión UV .....	107
2.1.2. Sonda detectora .....	109
2.1.3. Caja opaca .....	110
2.1.4. Metodología experimental.....	110
2.2. Sistemas de extracción.....	112
2.2.1. Maceración.....	112
2.2.2. Ebullición .....	113
2.3. Pre-tratamiento del tejido.....	113
2.4. Proceso de tintura.....	115
3. Técnicas instrumentales y analíticas.....	117
3.1. Determinación del gramaje de un tejido.....	117
3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	118
3.3. Determinación del UPF espectrofotométricamente .....	120
3.4. Espectrofotómetro de absorción .....	123

3.5.	HPLC.....	124
3.6.	Espectrofotómetro de reflexión .....	125
3.7.	Método de azul de metileno.....	127
3.7.1.	Preparación de los reactivos y soluciones patrón .....	129
3.7.2.	Procedimiento.....	130
3.7.3.	Cálculos.....	131
3.8.	Técnica mediante Acid Orange 7.....	131
3.9.	Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR).....	133
3.10.	Resistencia a la tracción.....	134
3.11.	Rigidez a la flexión.....	135
3.12.	Diagrama de flujo.....	138
4.	BIBLIOGRAFÍA.....	140
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	143
1.	Desarrollo y validación de un método alternativo para la determinación del UPF 145	
1.1.	Determinación de la influencia de los parámetros intrínsecos del tejido en el UPF 146	
1.1.1.	Influencia de la materia empleada en trama .....	147
1.1.2.	Influencia del ligamento .....	152
1.1.3.	Influencia de la densidad de trama .....	155
1.1.4.	Influencia del color.....	166

1.1.5.	Influencia del gramaje.....	170
1.1.6.	Conclusiones parciales.....	180
1.2.	Relación entre el método alternativo y espectrofotométrico de obtención del UPF	181
1.2.1.	Conclusiones parciales.....	186
1.3.	Correlación estadística entre ambos métodos .....	187
1.3.1.	Modelo estadístico de los datos de UPF.....	187
1.3.2.	Análisis de los residuos. ....	189
1.3.3.	Comparación del error de medida de los métodos espectrofotométrico y experimental. ....	193
1.3.4.	Conclusiones parciales.....	197
2.	Funcionalización del algodón mediante la tintura con extractos del té con el fin de incrementar el valor UPF .....	199
2.1.	Medida del color de las extracciones .....	201
2.1.1.	Conclusiones parciales.....	203
2.2.	Análisis y caracterización de las extracciones .....	205
2.2.1.	Conclusiones parciales.....	207
2.3.	Estudio del quitosano como bio-mordiente de tejidos de algodón.....	209
2.3.1.	Evaluación de la blancura de los tejidos .....	210
2.3.2.	Comparación de la unión quitosano-algodón.....	212
2.3.3.	Determinación de grupos carboxílicos y amino libres .....	217

2.3.4.	Resistencia a la tracción .....	221
2.3.5.	Influencia del tipo de quitosano empleado en la modificación de las propiedades del tejido.....	228
2.3.6.	Conclusiones parciales.....	231
2.4.	Medida del color de los tejidos.....	234
2.4.1.	Evaluación de la influencia del quitosano como bio-mordiente .....	234
2.4.2.	Evaluación de la capacidad tintórea de los extractos de distintas especies de té y de la influencia del método de obtención de los mismos .....	240
2.4.3.	Conclusiones parciales.....	253
2.5.	Determinación del UPF de los tejidos .....	255
2.5.1.	Evaluación de la influencia del quitosano como bio-mordiente .....	256
2.5.2.	Influencia del método de extracción de las sustancias tintóreas en el factor de protección ultravioleta .....	257
2.5.3.	Influencia de la transmitancia UVA y UVB en el factor UPF .....	260
2.5.4.	Influencia de la componente del color y de las sustancias activas del té en el UPF	264
2.5.5.	Conclusiones parciales.....	266
2.6.	Corroboración del nuevo método de determinación del UPF de un tejido...	268
2.6.1.	Conclusiones parciales.....	270
3.	BIBLIOGRAFÍA.....	271
V.	CONCLUSIONES.....	273
VI.	INVESTIGACIONES FUTURAS .....	289

VII. PUBLICACIONES Y CONGRESOS .....	295
1. Capítulos de libro.....	297
2. Artículos revistas .....	297
3. Congresos .....	298
VIII. APÉNDICES.....	303
1. Listado figuras .....	305
2. Listado tablas .....	314



## **I. INTRODUCCIÓN**





## 1. Espectro electromagnético

El espectro electromagnético es el rango de todas las radiaciones electromagnéticas existentes. Este espectro se extiende desde las bajas frecuencias usadas para la radio moderna (extremo de la onda larga) hasta los rayos gamma (extremo de la onda corta), que cubren longitudes de onda de entre miles de kilómetros y la fracción del tamaño de un átomo.

La energía electromagnética en una longitud de onda particular  $\lambda$  (en el vacío) tiene una frecuencia asociada  $f$  y una energía fotónica ( $E$ ). Así, el espectro electromagnético puede expresarse en términos de cualquiera de estas tres variables, que están relacionadas mediante ecuaciones matemáticas.

Generalmente, la radiación electromagnética se clasifica por la longitud de onda: ondas de radio, microondas, infrarroja y región visible, que percibimos como luz, rayos ultravioleta, rayos X y rayos gamma como se puede observar en la figura 1 [1].

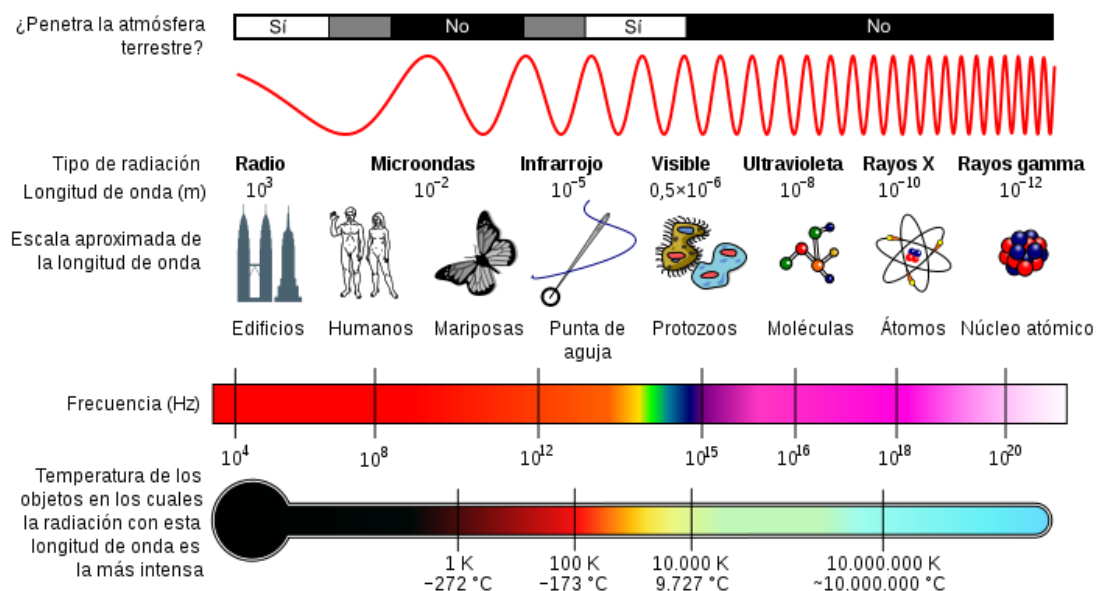


Figura 1. Espectro electromagnético [1].

Existen muchos tipos de radiación pero este estudio únicamente se va a centrar en la radiación ultravioleta ya que es la única que posee correspondencia directa con el factor de protección ultravioleta.

La luz ultravioleta es la radiación cuya longitud de onda es más corta que el extremo violeta del espectro visible, y de acuerdo con la Commission International de l'Eclairage (CIE) se sitúa entre 150 y 400nm y se divide en tres zonas [2]:

- El ultravioleta C comprende desde 200 hasta 290nm.
- El ultravioleta B comprende el rango entre 290 y 315nm.
- El ultravioleta A comprende el rango entre 315 y 400nm.

El Sol emite una gran cantidad de radiación ultravioleta (UV), lo que podría convertir rápidamente la Tierra en un desierto estéril si no fuera porque, en su mayor parte, es absorbida por la capa de ozono de la atmósfera antes de alcanzar la superficie [3].

Al ser muy energética, la radiación ultravioleta puede romper enlaces químicos, haciendo a las moléculas excepcionalmente reactivas o ionizándolas, hecho que modifica su comportamiento.

### **1.1. La radiación ultravioleta (UVR)**

Desde hace tiempo y especialmente en los últimos 30 años se ha producido un cambio en el estilo de vida y en los patrones estéticos, por ello se ha ido incrementando notablemente el tiempo de exposición al aire libre y, por tanto, de la piel a la radiación solar. La exposición a mínimas dosis de sol es beneficiosa para el organismo ya que contribuye al desarrollo de los huesos, asimilación de vitaminas, etc. Pero una

exposición prolongada incrementa el riesgo de daño permanente a la piel causado por la radiación ultravioleta.

Cabe recordar que el bronceado es un mecanismo de defensa de la piel. En un esfuerzo por evitar el futuro daño, los melanocitos, células que se encuentran en la epidermis, generan un pigmento llamado melanina que es el responsable de dar un aspecto moreno a la piel y de protegerla de la radiación ultravioleta.

Más de la mitad de los cánceres de piel que se detectan en España son melanomas de extensión superficial, afecciones típicas de las personas que han tomado el sol de manera intermitente. Se da en mayor proporción (62%) en mujeres de edad media, con más incidencia en los hombros y en las piernas [4].

La radiación ultravioleta es el único factor en el que se ha demostrado una relación directa con el cáncer de piel, y aunque existen diferentes fuentes artificiales que emiten radiación ultravioleta, la fuente más importante de este tipo de radiación es el sol. Este emite radiación ultravioleta en un rango de longitud de onda de 100 a 400nm. La atmósfera terrestre absorbe parte de esta radiación, de forma que la cantidad de radiación que llega a la superficie de la Tierra varía según la longitud de onda de la radiación y también lo hace el efecto producido sobre la piel. De este modo, la radiación UVC que sería letal para el ser humano, es completamente absorbida por el oxígeno y el ozono de la atmósfera, por lo que no llega a la superficie terrestre. La radiación UVB es parcialmente absorbida por la capa de ozono, llegando a la superficie terrestre un 5% de la radiación emitida por el sol [5].

Este tipo de radiación es la que puede producir efectos nocivos si se realiza una sobreexposición, que pueden ir desde quemaduras hasta el cáncer de piel y los daños en el ADN de las células, que afectan al sistema inmunitario. Por último, la radiación UVA es muy poco absorbida por la capa de ozono, llegando a la superficie terrestre hasta un 95% de la radiación emitida por el sol. Una sobreexposición a esta radiación produce efectos crónicos y colaterales similares a los producidos por la radiación UVB, aunque las dosis necesarias para producirlos son mayores.

Entre otras medidas de protección contra la radiación ultravioleta, varias organizaciones entre las que se encuentra la Organización Mundial de la Salud, recomiendan el uso de prendas con factor de protección elevado, que no se adhieran al cuerpo y que lo cubran completamente [6, 7].

## 1.2. Efecto de la radiación sobre la piel. Cáncer de piel

El cáncer de piel se desarrolla cuando la molécula de ADN que se encuentra en las células se daña por medio de una radiación como la ultravioleta y el cuerpo no puede reparar el daño. Entonces, estas células dañadas comienzan a crecer multiplicándose hasta formar un tumor. Dado que el cáncer de piel generalmente se desarrolla en las capas más superficiales de la piel, la epidermis, es claramente visible. Esto hace que la mayoría de cánceres de piel sean detectables en las primeras etapas [8]. En la figura 2 se representa la incidencia de la radiación ultravioleta en las diferentes capas de la piel humana.

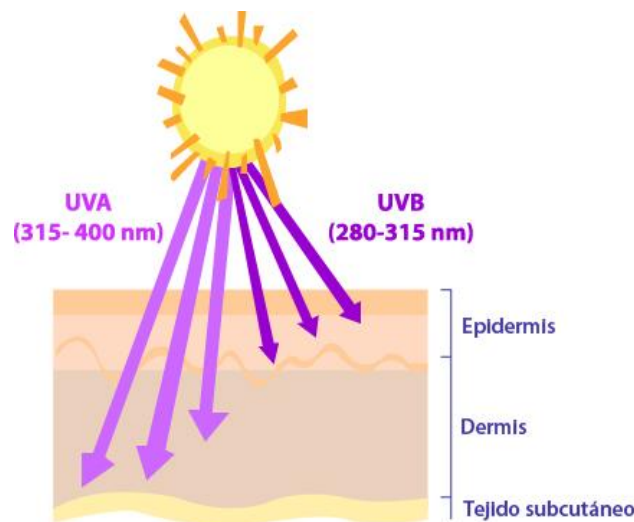


Figura 2. Penetración de los rayos UV en la piel humana [8].

Los fototipos de piel también tienen una influencia significativa en el desarrollo del cáncer de piel. Los fototipos se establecen en función de la susceptibilidad de la piel

a sufrir daño frente a la radiación ultravioleta. Se distinguen seis fototipos, que se pueden observar en la tabla 1, en las que los números más bajos corresponden a patrones de piel más clara [9].

Tabla 1. Fototipos de piel y sus características [9].



Fototipo	I	II	III	IV	V	VI
<b>Piel</b>	Blanca	Blanca	Blanca	Morena	Amarronada	Negra
<b>Pelo</b>	Albino/ rubio	Rubio/ pelirrojo	Castaño	Oscuro	Oscuro	Oscuro
<b>Ojos</b>	Azul/ Verde	Azul/verde	Pardos	Oscuros	Oscuros	Oscuros
<b>Quemaduras</b>	Intensas	Fácilmente	Moderadas	Poco	Raras veces	Nunca
<b>Bronceado</b>	Nunca	Difícil	Ligero	Fácil	Fácil e intenso	Intenso
<b>t protección natural (min)</b>	5-10	10-20	20-30	45	60	90

Existen varios tipos de cáncer de piel, y cada uno de estos tipos de cáncer comienza en un tipo diferente de células de la piel. El cáncer se denomina por el tipo de célula al que afecta. Estos a su vez se clasifican en cánceres de piel no melanoma y el melanoma, siendo esta última la forma más mortal de cáncer de piel.

Por otro lado, cabe destacar la protección frente a la radiación ultravioleta que poseen las lentes de contacto o las gafas de sol ya que la córnea ocular es otra de las

zonas del cuerpo humano más afectadas por la radiación ultravioleta. La protección de los ojos frente a la radiación ultravioleta se consigue mediante el empleo de una serie de filtros instalados en el cristal de la lente. Las principales enfermedades producidas por la exposición a radiación ultravioleta sin protección ocular son cataratas o incluso quemaduras leves [10].

### **1.2.1. Carcinoma de células basales (BCC)**

El cáncer más común en los seres humanos, alrededor del 80% de los cánceres de piel son BCC, un cáncer que se desarrolla en las células basales que son las células de la piel situada en la capa inferior de la epidermis. La mayoría de las CEBs aparecen en la piel con una historia de exposición al sol, tales como la cara, orejas, cuero cabelludo y parte superior del tronco. Estos tumores tienden a crecer lentamente y aunque raramente hacen metástasis (el cáncer se disemina a otras partes del cuerpo), por lo que los dermatólogos recomiendan el diagnóstico precoz y el tratamiento para evitar daños a los tejidos circundantes.

### **1.2.2. El carcinoma de células escamosas (SCC)**

Alrededor de un 16% de los cánceres de piel diagnosticados son SCC. Este cáncer comienza en las células escamosas, que se encuentran en la capa superior de la epidermis y tiende a desarrollarse en personas de piel blanca de mediana edad y ancianos que han tenido una larga exposición al sol. Aunque normalmente se encuentran en áreas expuestas al sol del cuerpo, se puede desarrollar en cualquier parte, incluyendo el interior de la boca y los genitales. El SCC requiere de un tratamiento temprano para prevenir la metástasis.

### **1.2.3. Melanoma**

Representa alrededor del 4% de todos los cánceres de piel diagnosticados, el melanoma comienza en los melanocitos, las células de la epidermis que dan color a la piel. Esta es la forma más letal de cáncer de piel, ya que pueden propagarse rápidamente en el sistema linfático y los órganos internos. Con la detección temprana y el tratamiento adecuado, la tasa de curación para el melanoma es alrededor del 95%.

El melanoma se desarrolla más frecuentemente en un lunar ya existente o se ve como un lunar nuevo.

#### **1.2.4. Otros cánceres de piel no melanoma**

Todos los otros cánceres de piel combinados representan menos del 1% de los casos diagnosticados. Estos se clasifican como cánceres de piel no melanoma y el carcinoma de células de Merkel son, protuberans dermatofibromasarcoma, la enfermedad de Paget y el linfoma cutáneo de células T. [11]

### **1.3. Factor de protección a la radiación ultravioleta de artículos textiles (UPF)**

El grado de protección que un elemento proporciona frente a los efectos adversos de la luz solar es comúnmente conocido como factor de protección solar. Se define como la razón entre el tiempo umbral para causar un eritema cuando está presente un elemento de protección y el tiempo umbral para causar el mismo efecto cuando no hay ningún tipo de protección. Es decir, si una persona puede permanecer 10 minutos expuesta al sol hasta que su piel se enrojece, utilizando una crema o tejido con un factor de protección de 15 podrá permanecer 150 minutos en exposición hasta que se produzca el enrojecimiento [12].

#### **1.3.1. Descripción del método de determinación del factor UPF**

El parámetro fundamental para expresar la protección contra la radiación ultravioleta que proporciona un tejido es el Factor de Protección Ultravioleta, UPF o FPU, de una muestra de dicho tejido. El Factor de Protección Ultravioleta (UPF) de un tejido es una medida cuantitativa de la efectividad con que un tejido puede proteger a la piel humana contra la radiación ultravioleta.

El UPF de una muestra se calcula a partir de la medida de varios especímenes extraídos de la muestra de tejido, considerando en el cálculo algunas correcciones

estadísticas que se expondrán a continuación. La determinación se debe realizar como mínimo con 4 especímenes, aunque pueden necesitarse más si el material no es uniforme. En este último caso, se debe considerar:

- Si la muestra tiene áreas de diferente color: se deben medir todas las áreas por separado y el UPF a considerar es el más bajo.
- Si la muestra tiene áreas de diferente textura: se debe usar como muestra el área de estructura más abierta.

El UPF de cada espécimen se calcula según la siguiente fórmula:

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=290}^{400} E(\lambda) \cdot \mathcal{E}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)}{\sum_{\lambda=290}^{400} E(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \mathcal{E}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)}$$

Donde:

$E(\lambda)$ : Irradiancia solar

$\mathcal{E}(\lambda)$ : espectro de la acción eritemal según CIE

$T(\lambda)$ : transmitancia espectral del tejido.

$\Delta(\lambda)$ : intervalo de longitud de onda de las mediciones en nm.

$\lambda$ : longitud de onda en nm. [13]

### 1.3.2. Normativa de clasificación y marcado de la indumentaria

Existen diversos sistemas para clasificar los tejidos según el factor UPF que posean. Todos estos sistemas se basan en el factor UPF obtenido mediante la norma UNE-EN 13758, aunque cada uno clasifica la protección basándose en escalas diferentes.

#### 1.3.2.1. Norma australiana/neozelandesa (AS/NZ 4399: 1996)

La norma australiana/neozelandesa (AS/NZ 4399: 1996) fue la primera norma creada para estudiar la radiación ultravioleta y el factor de protección sobre esta, y establece, además, un sistema de clasificación de los tejidos en función de sus propiedades protectoras del sol.



Cuando el objetivo es incluir el factor de protección en el etiquetado, la ropa protectora del sol debe ser categorizada de acuerdo con el índice UPF, como se observa en la tabla 2 [14].

**Tabla 2. Etiquetado y clasificación de los tejidos en función de su factor de protección a la radiación ultravioleta (Norma AS/NZ 4399: 1996) [14]**

Rango UPF	Categoría de protección UVR	Transmisión UVR efectiva (%)	Índice UPF
15 a 24	Buena protección	6,7 a 4,2	15, 20
25 a 39	Muy buena protección	4,1 a 2,6	25, 30, 35
40 a 50+	Protección excelente	≤ 2,5	40, 45, 50, 50+

El índice UPF siempre será un valor múltiplo de 5. Para su cálculo se parte del UPF de la muestra y se toma el múltiplo de 5 inmediatamente inferior. Así un tejido con un UPF de 27, tendrá un índice UPF de 25 y proporcionará muy buena protección a la radiación ultravioleta. A partir de 50, el índice siempre se señala como 50+.

#### 1.3.2.2. Norma UNE-EN 13758-2

La norma UNE-EN 13758-2 determina un sistema similar al empleado por la Norma AS/NZ 4399: 1996 con la diferencia de que existe un único marcado en el que se indica que dicha prenda posee una protección excelente, es decir, se encuentra en el rango de factor UPF mayor de 40. La prenda debe etiquetarse varias leyendas como son: “la exposición al sol causa daño a la piel”, “solamente las zonas cubiertas se encuentran protegidas”, y “la protección proporcionada por este artículo puede reducirse con el uso si esta estirado o está mojado” además de un pictograma en el que se indique que la protección es excelente [15]: En la figura 3 se observa el pictograma que emplea la norma EN 13758-2 para el etiquetado de prendas.



Figura 3. Pictograma para el etiquetado de prendas, según la norma europea EN 13758-2 [15].

### 1.3.2.3. Método Standard UV 801.

El último método para realizar el marcado y clasificación de las prendas es el método Standard UV 801. Este método fue creado por la International Testing Association for Applied UV Protection, y está formada por varios institutos de financiación privada de Alemania, Suiza, Austria, Turquía y China. El objetivo del documento es medir el UPF del tejido en varios estados, es decir, en primer lugar se realiza la medición original del tejido en seco, estirado y en húmedo. Posteriormente se realizan los mismos ensayos pero después de someter a los tejidos a ensayos de abrasión y lavados domésticos, etiquetando el producto con el factor de la medición de menor valor obtenido. Además realiza una distinción entre artículos de indumentaria y artículos de sombreado como toldos o marquesinas. [16]. En la figura 4 se puede observar las etiquetas empleadas por el Método Standard UV 801.

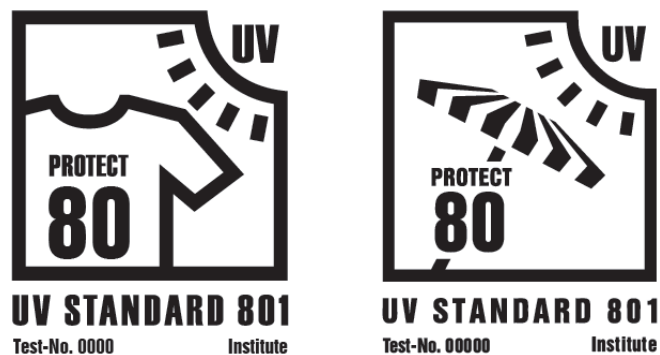


Figura 4. Etiquetado para prendas y para artículos de sombreado, según la norma Standard UV 801 [16].

## **2. Determinación del factor de protección ultravioleta (UPF)**

En primer lugar se expondrán las técnicas que se emplean para la determinación del factor UPF de los tejidos, que se están aplicando actualmente o están siendo objeto de estudios para comprobar su viabilidad, y seguidamente se estudiarán los diversos factores que influyen en la caracterización de los tejidos y que por tanto repercutirán en el factor UPF.

### **2.1. Técnicas para la determinación del UPF**

Actualmente existen diferentes técnicas para la determinación del factor de protección ultravioleta que consisten, con sus especificidades, en determinar la cantidad de radiación que es transmitida a través del tejido a evaluar. Existen técnicas de determinación in vivo, in vitro y mediante productos químicos específicos.

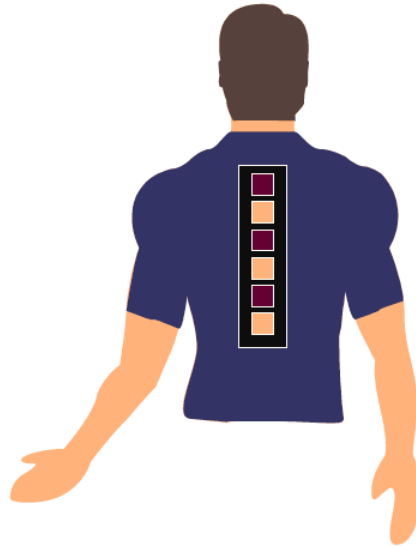
#### **2.1.1. Determinación in vivo**

El método in vivo requiere un número considerable de personas que se sometan a test, una por cada determinación individual del factor de protección de una crema o un tejido. Se basa en aplicar sobre un área en la espalda de cada individuo, una capa de crema de espesor determinado o bien una muestra de material textil.

Esta área y un área adyacente de piel no protegida se irradian con una lámpara estándar de espectro similar al de la luz solar. El SPF (factor de protección solar) se determina dividiendo el tiempo que se necesita para que se produzca un enrojecimiento en la piel protegida por el tiempo que se necesita para que se produzca el enrojecimiento en la piel no protegida.

Para una medida fiable del factor de protección in vivo se requiere un número suficientemente representativo de individuos que se sometan al test, ya que el SPF medido así depende mucho del tipo de piel de cada individuo. También se requiere

personal especializado que pueda determinar visualmente el momento en el que la piel se ha enrojecido sin introducir un error considerable. Estos factores inciden negativamente en la rapidez, reproducibilidad y objetividad del método. [17] En la figura 5 se aprecia la técnica empleada para la determinación del UPF de un tejido in vivo.



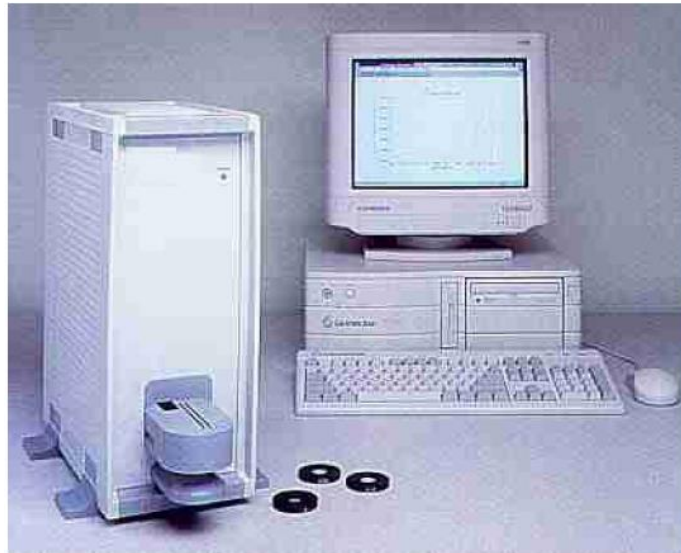
**Figura 5. Determinación del UPF de un tejido mediante la técnica in vivo [17].**

Este método es un método invasivo por lo que puede causar daños irreversibles en los pacientes ya que son sometidos a la irradiación de una lámpara ultravioleta. Con estos estudios se catalogan los tejidos o las cremas protectoras pero se causa un daño que se pretende evitar en los pacientes.

### **2.1.2. Determinación espectrofotométrica**

La técnica in vitro se basa en la medida de la transmisión de la radiación ultravioleta a través del tejido o crema, que se cuantifica mediante un espectrofotómetro debidamente adaptado. La técnica no requiere personas que se sometan a test y la medida se puede realizar fácilmente y en pocos segundos [18]. La objetividad y reproducibilidad del método es mucho mayor, ya que el resultado no depende de la observación visual del experto, ni del tipo de piel de cada individuo. [17]

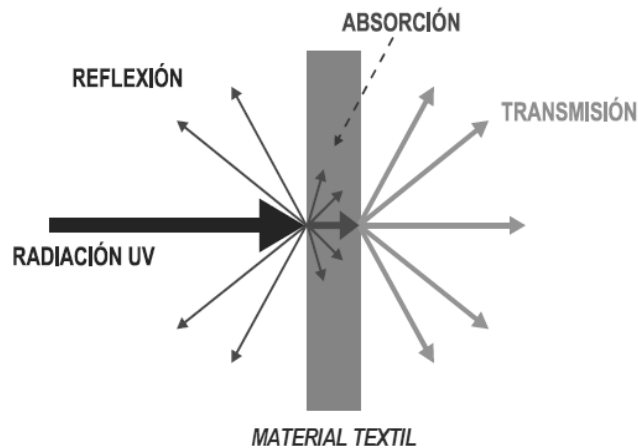
Varios autores han comparado los resultados obtenidos mediante ambas técnicas de medición y cuando se trata de la medición de tejidos, los resultados obtenidos mediante ambas técnicas son muy similares. A continuación, en la figura 6, se observa el equipo empleado para la determinación del UPF de un tejido espectrofotométricamente.



**Figura 6. Determinación in vitro del UPF de un tejido [17].**

Por todo lo comentado anteriormente, la medición del factor de protección a la radiación ultravioleta de cremas se suele realizar tanto con la técnica in vivo como con la técnica in vitro, mientras que la medición del factor de protección de tejidos se realiza fundamentalmente mediante la técnica de medición in vitro. [19]

Para la realización de este tipo de estudios se emplea un espectrofotómetro que en el apartado de técnicas instrumentales se detallarán sus partes más importantes así como su uso. En la figura 7 se observa el principio del funcionamiento del espectrofotómetro ya que la incidencia de la luz con la materia se comporta de la forma que se observa.



**Figura 7. Comportamiento de la luz UV frente a una materia textil [17].**

El espectrofotómetro se emplea con el fin de obtener la transmitancia de un tejido, es decir la cantidad de radiación que traspasa en tejido que no es absorbida ni reflejada. Para este fin se irradia la muestra con radiación ultravioleta y se mide la cantidad de esta radiación que se transmite a través del tejido. Cuando un rayo de luz incide sobre una muestra textil, una parte de la radiación es reflejada, otra parte es absorbida por el material y el resto lo atraviesa y se transmite de forma difusa.

A esta última parte se la conoce como transmitancia espectral difusa y se puede medir directamente mediante un espectrofotómetro adaptado o un equipo analizador de transmitancia ultravioleta especialmente diseñado para este fin.

Además de la transmitancia del tejido, se emplean varios parámetros adicionales para el cálculo del UPF de una muestra textil.

Otro factor que se incluye en el cálculo del UPF es la cantidad de energía de la radiación ultravioleta que llega a la superficie de la Tierra en función de la longitud de onda.

Por un lado, no toda la radiación ultravioleta emitida por el sol llega a la superficie de la Tierra en la misma proporción, por lo que en el cálculo del UPF es necesario

introducir un factor de corrección de la luz emitida por la lámpara, de forma que se simulen las condiciones reales de exposición. El factor que se introduce es el espectro de irradiancia solar.

El espectro llamado de irradiancia solar, tiene en cuenta factores como la latitud, altitud, la capa de ozono, la época del año y la hora del día. Se utilizan espectros medidos al mediodía de un día de verano, como condiciones más severas. El espectro puede variar según la localización geográfica, y debe indicarse el utilizado al dar un resultado. Según la Norma UNE-EN 13758 se emplea la irradiancia solar espectral de la radiación ultravioleta medida en Albuquerque.

Por otra parte, debido a que no todos los tipos de radiación ultravioleta causan el mismo efecto sobre el ser humano, se debe dar más peso a las radiaciones más perjudiciales y minimizar el efecto de las radiaciones menos dañinas. Esta corrección se realiza mediante la introducción en la fórmula del espectro de acción eritemal. Como la radiación UVC es más perjudicial que la radiación UVB y ésta, a su vez, más que la radiación UVA, existe la necesidad de expresar la acción de la radiación ultravioleta sobre la piel como una cantidad ponderada según su efecto eritemal, es decir, de dar más peso a la radiación ultravioleta más perjudicial y menos peso a la más benigna. La CIE (Comisión Internacional de Iluminación) ha propuesto utilizar un espectro eritemal de referencia, como una medida estándar del efecto relativo de la radiación UV según la longitud de onda [17]. En la figura 8 se observa el espectro de acción eritemal según la CIE que se emplea para la determinación del UPF en la técnica espectrofotométrica.

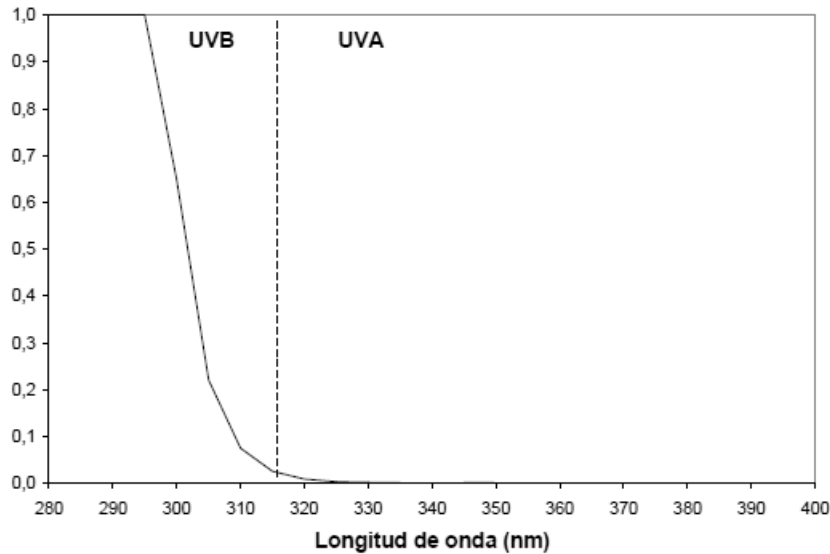


Figura 8. Espectro de acción eritemal CIE [15].

### 2.1.3. Determinación de UPF mediante dosímetros polisulfónicos.

En el estudio “Protection from solar erythemal ultraviolet Radiation – Simulated wear and laboratory testing”, se emplea un método diferente a los descritos hasta ahora. En este estudio se pretende plantear un sistema de medición de radiación UVB de modo que la prenda se someta a las condiciones de uso, ya que estas también pueden influir en la capacidad real de protección frente a la radiación ultravioleta.

Por ejemplo, durante el uso el tejido puede humedecerse, mojarse o extenderse, adquiriendo una disposición geométrica diferente a la disposición de los tejidos planos evaluados durante las pruebas de laboratorio. Además hay diversas zonas del tejido que no se comportan de igual forma ya que el ángulo de incidencia con la que se produce la radiación UV y las diferencias entre los diseños de prendas de vestir (más o menos ajustadas) también puede afectar a la protección que ofrecen los tejidos. Por este motivo se han llevado a cabo estudios en los que se evalúan las relaciones entre las medidas realizadas durante el uso y las medidas realizadas en el laboratorio.



El método empleado para medir la radiación UVB que el tejido no es capaz de absorber es el siguiente: Se han empleado maniqués de tamaño natural, con dosímetros polisulfónicos de aproximadamente 20mmx20mm. Los dosímetros se han colocado en diversas zonas: hombro (cara anterior inmediatamente por debajo de la clavícula), el pecho (extremo superior del esternón), el torso (cerca del ombligo); espalda (omóplato más arriba), en medio de la espalda (a nivel de los pliegues posterior auxiliar), el torso (debajo de la línea del pecho), y de la cadera (en la circunferencia máxima); brazos (a mitad de camino entre la superficie lateral del acromion y el codo, como se observa en la ilustración 9, para medir la transmisión de rayos UV a través de las prendas de vestir. Seguidamente se han colocado otro juego de ocho dosímetros sobre la prenda de vestir ligeramente escorados 20mm de los dosímetros que se encuentran en la "piel" del maniquí. Los maniqués han ido rotando a una velocidad de 2 revoluciones por minuto y se posicionan en una zona de hierba soleada sin sombras con una baja reflectancia de radiación UV.

Los dosímetros polisulfónicos son estables a la luz, al calor (6.4mW/cm) y el agua después de un periodo de 24 horas, pero se detecta una variación conocida en la absorbancia óptica a 330nm cuando es sometido a una radiación ultravioleta B. Los dosímetros una vez se ha realizado la exposición a la luz solar se estudian en el laboratorio mediante un espectrofotómetro y se obtiene la cantidad de radiación absorbida [20]. En la figura 9 se aprecia la distribución de los sensores empleados en el trabajo de Wilson et. al.



Figura 9. Maniqués empleados para la evaluación de la radiación UVB [20].

## 2.2. Parámetros influyentes en el factor UPF

Un tejido posee multitud de parámetros que pueden influir en el factor de protección ultravioleta. Desde hace un tiempo se viene trabajando en la necesidad de modelizar o parametrizar determinados aspectos con tal de reducir la exposición a la radiación nociva y poder determinar el factor de protección de los tejidos. A los parámetros intrínsecos que se estudian a continuación en profundidad se unen otra serie de parámetros variables. Se puede considerar como uno de los factores más importantes de los considerados como variables, el uso de las prendas textiles ya que conforme se exponen a lavados las fibras se van degradando y el espesor total va disminuyendo. Existen estudios como el de Algaba et al. en el que modelizan la acción del uso de las prendas en relación al factor de protección ultravioleta [21].

A continuación se van a estudiar los parámetros o variables más influyentes en la protección ultravioleta, que por tanto serán los más significativos a la hora de obtener el factor UPF, y son los parámetros intrínsecos de los tejidos. El factor de protección ultravioleta se ve afectado por los siguientes parámetros que se observan en la figura 10:



**Figura 10. Parámetros del tejido que afectan al UPF.**

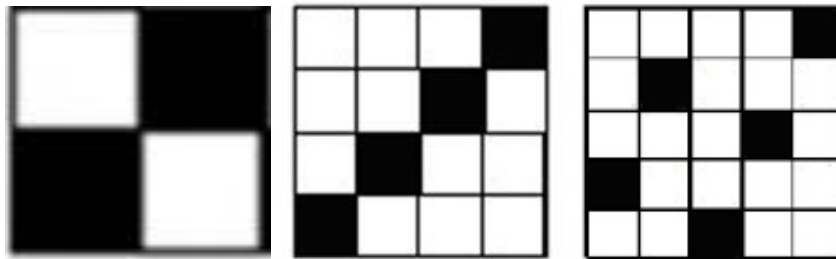
A continuación se examina detenidamente la influencia que poseen cada uno de los parámetros intrínsecos de los tejidos en el factor de protección ultravioleta.

### **2.2.1. Estructura del tejido. Ligamento**

En primer lugar se va a estudiar la estructura del tejido, es decir la morfología del textil. La morfología del textil depende del ligamento que se emplee para fabricarlos. Cabe diferenciar entre dos sistemas de fabricación de los tejidos como son la tejeduría de calada o la tejeduría de punto. Dentro de cada uno de estos sistemas de fabricación se dispone de numerosas estructuras de malla en el caso del punto por trama o posibilidades de ligamento en el caso de tejeduría mediante calada. La tejeduría de punto por urdimbre, así como los no tejidos no se han empleado hasta la actualidad como tejidos de protección UV ya que generalmente las prendas de vestir se confeccionan mediante alguno de los dos primeros sistemas mencionados. Se debe

tener en cuenta que los tejidos que se han estudiado son empleados como indumentaria por lo que los ligamentos empleados no son muy complejos, ya que ante todo deben proporcionar tejidos confortables.

Respecto a la tejeduría de calada, los ligamentos más empleados son básicamente tres, el tafetán, la sarga [22, 23], y el raso [24], como se observa en la figura 11.



**Figura 11. Ligamentos empleados en tejidos de calada. Tafetán, sarga y raso.**

También se han empleado tejidos realizados mediante tejeduría de calada en los que la estructura es una tela a dos caras, donde la cara posee un ligamento y el envés posee otro ligamento diferente. La combinación de ligamentos en las dobles telas tiene mayor variabilidad, pero en telas a dos caras se emplean únicamente sargas y rasos [25].

Los tejidos realizados mediante tejeduría de calada son destinados a usos de prendas de vestir como son los pantalones. Los tejidos que poseerán un valor UPF más elevado serán aquellos que presenten ligamento tafetán, dado su elevado poder de ligadura, inalcanzable por el resto de estructuras, ya que el coeficiente de ligadura de las sargas y los rasos varían en función del curso del ligamento y la base de evoluciones aplicada, variando por tanto el valor UPF.

Por otro lado, respecto a la tejeduría de punto por trama los ligados principalmente empleados son el doublé jersey eyelet knit y el punto piqué [22, 26].

Los ligamentos empleados en la tejeduría mediante punto por trama son empleados en mayor medida para la confección de prendas de vestir tales como jerséis o camisetas, es decir, prendas destinadas a cubrir la parte superior del tronco y las extremidades superiores. Estos tejidos presentan una mayor comodidad que los realizados mediante tejeduría de calada. Según el trabajo de Algaba et al. Existe una relación directa entre el peso y el espesor del tejido con el factor de protección frente a la radiación ultravioleta [27]

En un mismo tejido con el mismo ligamento pueden apreciarse variaciones y esto se debe al título del hilo ya que este parámetro influirá en el espesor del tejido y en el gramaje.

El ligamento de un tejido es el parámetro más importante a la hora de estudiar la protección frente a radiación ultravioleta que ofrece un tejido, ya que cuanto mayor factor de cobertura y más cerrado sea un ligamento mayor protección ofrecerá y por tanto mayor valor de UPF se obtendrá. Es decir, si un ligamento deja espacios intersticiales los rayos de radiación ultravioleta penetrarán con mayor facilidad que por otro tejido que posea un ligamento con menos espacios [28].

En el presente trabajo se emplearán tejidos fabricados mediante tejeduría de calada ya que con el fin de identificar la influencia que poseen los diferentes parámetros en el UPF se buscan tejidos que sean lo más regulares posible y que posean baja capacidad de elongación siendo los tejidos de calada aquellos que más se aproximan a los requerimientos mencionados.

### **2.2.2. Materias de los hilos.**

Las materias de los hilos que comúnmente se emplean en indumentaria son en gran medida fibras naturales y fibras químicas de polímero sintético. La selección de fibras para indumentaria viene determinada por el equilibrio de las funciones pragmática, estética y la representativa. La función Pragmática o de adecuación al uso, se refiere al recubrimiento del cuerpo, la función estética es la de adorno o satisfacción del gusto persona y por último la función representativa va ligada a los aspectos del individuo

relativos a su estatus social o económico. En el presente trabajo la principal función a considerar es la función pragmática que presenta como requisito fundamental el confort.

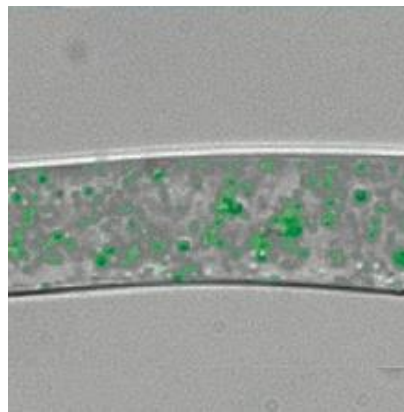
Las principales características que deben poseer las fibras empleadas en indumentaria para cumplir las expectativas del consumidor son las siguientes:

- Baja absorción de agua y una buena evacuación de la humedad.
- Buen aislamiento térmico.
- Buena resistencia a la abrasión.
- Buenas propiedades antiestáticas y disipadoras.
- Buenos efectos desodorantes.
- Buen cayente
- Buena adaptación al cuerpo y libertad de movimientos,
- Buena estabilidad dimensional.
- Buena resistencia a la formación de pilling
- Buena resistencia a los rayos UV.
- Buenas propiedades antibacterianas.
- Tacto y textura agradable.
- Buena resistencia a los ácidos.
- Buenas propiedades anti-estrés
- No absorción de polvo y suciedad [29]

Es por esto que las fibras con las que se han realizado estudios son fibras celulósicas como el algodón [30], el modal [31] o el bambú [32], fibras químicas de polímero natural como el modal Sun [30, 31], y fibras químicas de polímero sintético como el poliéster (PES) [22, 26], la poliamida (PA), el elastano [33] y el polietilentereftalato (PET) [23].

El bambú por sí misma no ofrece protección ultravioleta pero en cambio sí posee una elevada resistencia a la aparición de hongos gracias a sus propiedades anti-fúngicas. La capacidad de protección UV la adquiere mediante tratamientos posteriores como los acabados.

El modal Sun es una fibra que pertenece a la casa Tencel, y es una fibra de base celulósica por lo que es 100% biodegradable. La fibra Tencel Sun posee la incorporación de pigmentos que provienen de los minerales y ofrecen una elevada protección ultravioleta. Además posee una gran absorción de agua lo cual la hace indicada para el uso en prendas deportivas al aire libre ya que además de proteger de la radiación ultravioleta, genera una comodidad en el uso ya que absorbe el sudor de modo efectivo [34]. En la figura 12 se observa al microscopio la fibra de Tencel Sun.



**Figura 12. Fibra de Tencel Sun [34].**

Es muy común en indumentaria que las prendas textiles se encuentren compuestas de combinación de al menos dos fibras. En algunos casos como sucede en las fibras de poliéster o poliamida se encuentran mezcladas con elastano con el fin de desarrollar un tejido que combine las propiedades de ambas fibras.

Dependiendo de las fibras empleadas se traducirá en mayor o menor protección frente a la radiación ultravioleta, siendo las fibras específicas como el Modal Sun las que mejores resultados obtienen.

Existen estudios en la literatura que estudian la influencia que posee la naturaleza de la fibra en la protección frente a la radiación ultravioleta. De hecho Algaba et al. realizan una comparación entre las fibras de algodón, modal y modal Sun resultando una protección considerablemente más elevada del Modal Sun respecto a

las otras dos fibras contempladas. Los valores de UPF de la fibra de algodón y modal obtienen valores similares siendo más elevado el valor UPF de modal [31].

### 2.2.3. Color

Existen varias técnicas para la coloración de textiles entre las que destacan la tintura y la estampación textil. Ambos procesos se basan en la coloración de una materia textil, radicando la principal diferencia entre ambos que la estampación se define como una coloración localizada de una materia textil. Mientras que la tintura se realiza en masa, en la estampación la materia colorante se deposita sobre el textil siguiendo unos perfiles o dibujos preconcebidos.

Por su parte, la tintura es el proceso mediante el cual la materia textil es puesta en contacto con una solución de colorante y absorbe éste de manera que una vez teñido, ofrece resistencia a devolver el colorante al baño. Esta reacción depende de la afinidad entre colorante y fibra, la adsorción por parte de la fibra y la difusión por la fibra. Existen una gran variedad de colorantes en la actualidad clasificándose en Ácidos, Dispersos, Directos, Reactivos, Básicos y Tinas. Para favorecer la afinidad entre colorante y fibra y las posteriores reacciones de adsorción y difusión cada colorante es indicado para un tipo de fibra como se muestra a continuación:

- Colorantes ácidos y básicos: son empleados preferentemente para teñir la seda. Los primeros tiñen también la lana y los segundos el algodón.
- Colorantes mordentables: son aquellos que no pueden teñir las fibras animales o vegetales, son ayudados por un producto denominado mordiente, el cual debe ser de naturaleza opuesta al colorante empleado.
- Colorantes tina: Tiñen las fibras animales y vegetales directamente.
- Colorantes sulfurosos: Su aplicación se circunscribe a las fibras vegetales.
- Colorantes insolubles al agua o pigmento, pueden teñir la seda, las poliamidas, fibras de pvc y en general las fibras sintéticas, a las cuales se les adiciona antes



de que la fibra textil sea hilada. Otras veces los colorantes de este tipo se adicionan al tejido y polimerizan cuando se estampa el tejido, quedando con gran fijeza sobre este

- Reactivos: Mediante grupos reactivos reaccionan con la fibra de forma que la afinidad es muy elevada.
- Directos: Reaccionan directamente con la fibra.
- Dispersos: Estos colorantes son empleados para la tintura del PES y quedan atrapados en ella una vez se ha producido la tintura a elevada temperatura.

Los colorantes que se han empleado en artículos relacionados con el factor UPF tienen por objeto tintar el tejido con colores oscuros con tal de observar un aumento del factor de protección ultravioleta, ya que según el estudio de Wilson et al. existe una influencia directa entre el color y el factor de protección frente a la radiación ultravioleta. [35]. Por esto los colorantes empleados en estudios anteriores son los siguientes:

- CI Reactive Violet 1 [32]
- CI Disperse Red 60 [36]
- CI Disperse Violet 1 [36]
- CI Basic Red 18 [36]
- CI Basic Violet 16 [36]
- CI Disperse Yellow 246 [33]
- CI Acid Orange 56 [33]
- Pigmentos naturales verde, marrón, oliva. [37]
- Flos Sophorae [38]
- CI Basic Red 24 [39]
- CI Reactive Violet 5 [39]
- CI Acid Orange 20 [40]
- CI Basic Violet 3 [40]
- Fluorescent Brightener 252 [41]
- Fluorescent Brightener 351 [41]

También se han empleado colorantes fluorescentes (Fluorescent Brightener 252 y 351) de modo que al ser expuestos a radiación ultravioleta estos colorantes emiten luz y el factor UPF es más elevado.

Wilson et al. en su estudio llegan a la conclusión de que la influencia del color en la protección frente a la radiación ultravioleta viene determinada por la fuerza de color (K/S) más que por el color por sí mismo. De esta forma, más que la familia a la que pertenezca el colorante posee mayor influencia la fuerza de color que pueda obtenerse con los colorantes [35]. Por otro lado, Riva et al. determinan que además del tipo de colorante empleado posee mucha influencia en el factor UPF de los tejidos, los parámetros estructurales de los mismos para asegurar un mínimo valor de UPF [41].

### **2.2.4. Acabados posteriores a la tejeduría**

Otra posibilidad para aportar nuevas propiedades al tejido, como para modificar el factor de protección ultravioleta radica en tratar los tejidos con productos de acabado modificando sus propiedades superficiales. Los productos más usados son los agentes blanqueantes ya que el grado de blanco que se le proporciona al tejido aumenta y también lo hace considerablemente la protección frente a la radiación ultravioleta.

Existen una gran cantidad de productos a los que se puede recurrir para modificar superficialmente un textil, empezando por los ya mencionados colorantes hasta agentes específicos de protección contra la radiación ultravioleta.

#### **2.2.4.1. Blanqueantes ópticos**

Estos productos químicos son denominados de muchas formas: abrillantadores ópticos, agentes abrillantadores ópticos, o agentes fluorescentes.

Son colorantes que absorben luz en la región ultravioleta y violeta (usualmente 340-370nm) del espectro electromagnético, y re-emiten luz en la región azul (típicamente 420-470nm). La fluorescencia es una respuesta rápida de emisión de corta duración, a diferencia de la fosforescencia, que es una emisión retardada. Estos aditivos son usados frecuentemente para mejorar la apariencia de color de textiles y papeles, causando un efecto percibido de "blanqueamiento", haciendo que los materiales parezcan menos amarillos al incrementar la cantidad total de luz azul reflejada [42].

Son ampliamente empleados en estudios ya que al absorber radiación en el ultravioleta, la transmisión de la radiación es menor por lo que aumenta el factor de protección ultravioleta, protegiendo así en mayor medida a los usuarios de las prendas [43,44]. Wang et al. emplean en su estudio el blanqueante PDDA (diallyldimethylammonium chloride) [43]. Por su parte Riva et al. en su estudio emplean tanto el C.I. Fluorescent Brightener 252, derivado del ácido estilbendisulfónico, cuya base química es la estilbil-s-triazina, así como el C.I. Fluorescent Brightener 351, derivado del diestirilbifenil, 4, 4'-bis(2-sodio sulfonato estiril)bifenil [44]. En ambos estudios se observa que la aplicación de los agentes blanqueantes ópticos ofrecen un incremento del valor del UPF considerable frente al tejido sin tratar. Este fenómeno se produce ya que los agentes blanqueantes poseen una elevada absorción de radiación tanto en la zona del ultravioleta A como en B.

#### **2.2.4.2. Nanopartículas**

Son de reciente estudio las nanopartículas aplicadas en los textiles. Gracias a esta nueva tecnología los textiles adquieren propiedades que no poseían previamente. Es por este motivo que se pueden emplear productos químicos como TiO<sub>2</sub>, ZnO y SiO<sub>2</sub>. Estos compuestos inorgánicos poseen una gran importancia como pigmentos blancos por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. En la industria textil suelen ser aplicados como nanopartículas y los tejidos sometidos a estos productos poseen propiedades de protección frente a la radiación ultravioleta ya que estos productos son blanqueantes.

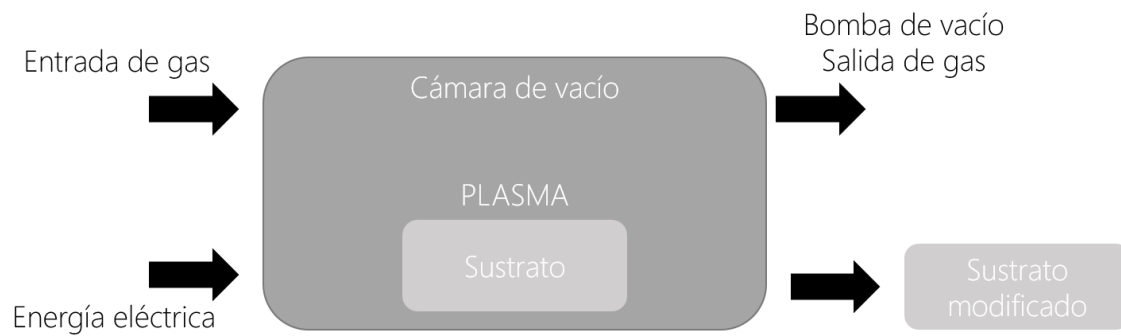
Esto se debe a que los óxidos metálicos en general poseen un elevado índice de refracción de modo que evita que la radiación ultravioleta traspase dicho elemento, incluso pulverizado o mezclado con otros compuestos. Esta propiedad sirve para proteger frente a parte de la luz del Sol, pues refleja prácticamente toda la luz, incluso ultravioleta. Es por esto que el óxido metálico más empleado en la actualidad, en cuanto a la protección frente a la radiación ultravioleta, es el dióxido de titanio ya el índice de refracción del titanio es de 2,7, seguido por el dióxido de silicio ya que su índice de refracción es de 1,5 [45, 46]. En algunos artículos se realiza la comparación con otros óxidos como el zinc, circonio o aluminio, o en combinación con ellos mismos [47, 48].

### **2.2.4.3. Plasma**

Mediante este proceso se realiza una activación de la superficie de espesor inferior a una micra. El plasma se puede emplear con dos fines diferentes como son la plasmapolimerización o la activación de la superficie aumentando su reactividad.

La plasmapolimerización puede hacer uso de cualquier gas monómero o vapor que contenga carbono o silicio. Al introducir gases orgánicos en la cámara de plasma se producen productos semejantes a polímeros sobre los substratos que se encuentran en la cámara de reacción.

Al insertar gas O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en la cámara se realiza una activación de la superficie por lo que la reactividad aumenta. Ambos procesos dependen directamente del flujo del monómero, de la presión del sistema y de la fuente de energía entre otras variables. También influyen la geometría de la cámara, la reactividad del monómero, la frecuencia de excitación e incluso la temperatura a la que se encuentra la superficie del substrato. La base de la técnica de aplicación de plasma sobre un tejido se aprecia en la figura 13.



**Figura 13. Mecanismo de actuación del plasma sobre un sustrato textil.**

Este proceso no es viable a nivel industrial ya que es un proceso caro y no permanente, y se ha demostrado que mediante otras técnicas como recubrimientos o materias específicas de protección contra la radiación ultravioleta se obtienen resultados similares.

Se ha realizado una búsqueda de publicaciones para conocer el número de las mismas que relacionan los óxidos metálicos como opción de acabado con la radiación ultravioleta, así como el quitosano relacionado con la radiación ultravioleta. De las diferentes opciones de acabado descritas, son los acabados basados en óxidos metálicos el grupo bajo estudio relacionado con la protección frente a la radiación ultravioleta, con mayor número de publicaciones. Sin embargo, esta es un área de investigación saturada, es decir, ampliamente estudiada ya que como se observa en la siguiente figura, en los últimos años se ha incrementado el número de publicaciones.

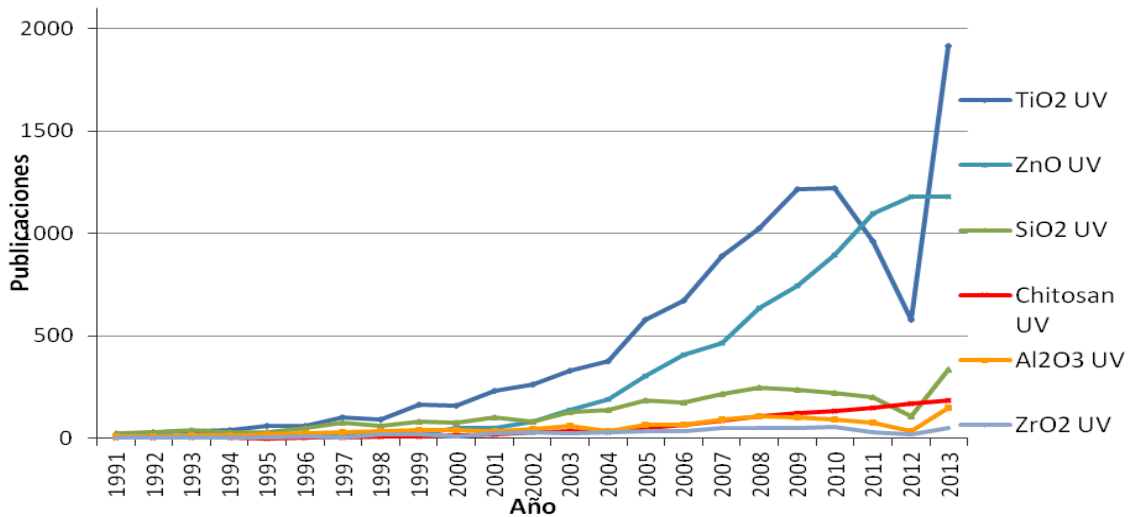


Figura 14. Evolución de las publicaciones de acabados con óxidos metálicos y quitosano.

Se puede observar en la figura 14, que los óxidos con base metálica cuentan con el mayor número de publicaciones científicas, especialmente los óxidos de titanio y zinc.

Los productos empleados como productos de acabados para mejorar las propiedades de protección contra la radiación ultravioleta que cuentan con un mayor número de publicaciones, son los siguientes:

- Rayosan (Clariant) [32]
- UV-Sun Cel (Huntsman) [32]
- ZnO (nanopartículas) [49, 50, 39, 51]
- Aluminium potassium sulfate[49, 50, 39, 51]
- TiO<sub>2</sub> (nanopartículas) [39, 49]
- Ciba Tinofast cel liq UV Absorber [33]
- Ciba Tinofast PES UV absorber [33]
- SiO<sub>2</sub> [50]
- Acetato de Cu y de Zn [52]
- 2-hidroxibenzophenone [40]
- Phenyl ester [40]
- Cinnamic acid [40]

- Hidroxifenilbenzotriazol [40]
- LCA (Light conversion agent) of Eu (III) [53]
- Tinofast CEL (Ciba) [54]

Sin embargo en los últimos años han experimentado un retroceso respecto a la evolución que venían manteniendo. Cabe reseñar el incremento del número de publicaciones experimentado por el quitosano relacionado con la protección frente a la radiación ultravioleta, en los últimos diez años. Esta tendencia indica un cambio en los estudios científicos ya que existe un interés creciente en los productos naturales, menos contaminantes que productos sintéticos o con base metálica. En los últimos años, especialmente a partir de 2004, el quitosano está superando el número de publicaciones de los óxidos metálicos únicamente siendo superado por el dióxido de titanio y el óxido de zinc.

Los acabados naturales se engloban dentro de dos grandes grupos, los de procedencia animal, y los de procedencia vegetal. Los productos naturales de procedencia animal empleados como protección frente a la radiación ultravioleta básicamente son el quitosano, ya mencionado, y la queratina [46,55,56]. Dentro de los acabados naturales de procedencia vegetal no existe una especie predominante sino que hay una gran variedad de productos empleados para mejorar el factor UPF de los tejidos como son los diferentes tipos de tés [57], el café, Rubia Tinctoria, Cúrcuma Tinctoria, *Alium Cepa* (Cebolla), *Lawsonia* (Henna), *Cistus*, *Altea* (Malvavisco), *Cardo blanco*, Algas marinas, Piel de naranja, o Brócoli [58,59]. Esta larga lista de productos naturales se va ampliando constantemente con el estudio de otras especies y como se puede observar el campo de estudio es muy amplio y con una perspectiva elevada de éxito.

El empleo de productos naturales en la mejora del factor de protección ultravioleta se emplea con el tratamiento del textil con alguna especie natural aunque diversos estudios han demostrado que en muchos casos, tiene un efecto aditivo al tratar el textil con varias especies naturales. Es decir, con un premordentado del tejido con otra especie natural se mejora el UPF [58].

El estudio de las especies naturales que ofrecen protección ultravioleta deben ser estudiadas desde dos puntos de vista: la metodología de obtención del extracto, y el método de deposición sobre el textil.



### 3. Tintura con sustancias naturales

Tradicionalmente desde los tiempos prehistóricos hasta mediados del siglo XIX la necesidad de realizar tinturas a los ropajes e indumentarias era cubierta mediante el empleo de colorantes naturales extraídos multitud de elementos naturales entre los que destacan las plantas. Hipócrates a finales del siglo V a.C. extrajo una relación de entre 300 y 400 plantas medicinales [60]. Posteriormente, cuando las plantas empleadas como especies tintóreas se cultivaban a gran escala debido a su gran empleo. Es concretamente en el año 1856 cuando los colorantes naturales empiezan a perder la importancia que hasta la fecha poseían cuando el inglés William Henry Perkin en un intento por sintetizar quinina produjo la mauveína, el primer colorante sintético, con un intenso color púrpura. En la figura 15 se presenta la estructura química del colorante.

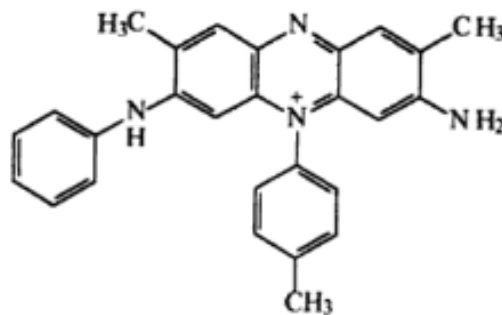


Figura 15. Estructura química de la mauveína [61].

A raíz de este descubrimiento por parte de William Henry Perkin, se fueron sustituyendo colorantes naturales por sintéticos, especialmente a partir de que químicos alemanes obtuvieran colorantes derivados del alquitrán de hulla [61].

Cabe destacar que con el descubrimiento de los colorantes sintéticos se consigue incrementar la gama de colores obteniendo colores muy vivos y de diferentes

tonalidades que con colorantes naturales no es posible. Sin embargo, el efecto nocivo que algunos de los colorantes sintéticos han mostrado en las últimas fechas, junto con la progresiva concienciación de respeto al medio ambiente, ha reavivado el interés en el campo de los colorantes naturales. Además, los colorantes naturales han mostrado propiedades funcionales muy interesantes que pueden ser transferidas a los tejidos. Es por estos motivos que se encuentran multitud de publicaciones científicas que estudian la capacidad tintórea de determinadas plantas tales como rubia tinctoria [62] o cúrcuma [63] entre otras [64], las propiedades funcionales que pueden aportar al sustrato textil tales como actividad antimicrobiana [65,66,67,68,69], protección ultravioleta [70] o fungicida [58, 59], así como el uso de mordientes naturales que mejoren las propiedades de la tintura como la solidez al lavado y a la luz solar incrementando la fijación del colorante a la fibra [71, 72].

### **3.1. Alimentos funcionales como colorantes naturales**

Respecto al uso de sustancias naturales empleadas como especies tintóreas existe una gran variedad siendo los más comunes los empleados en alimentación. Son los conocidos como alimentos funcionales, alimentos que añaden beneficios para la salud además de las propiedades básicas de la nutrición [73]. Estos alimentos ayudan a mejorar el estado de salud de la población al producir un efecto beneficioso sobre las funciones fisiológicas del cuerpo humano previniendo o reduciendo el riesgo de sufrir determinadas enfermedades. El concepto de alimentos que aporten efectos beneficiosos adicionales, nace en Japón cuando las autoridades alimentarias vuelcan sus esfuerzos en el desarrollo de alimentos con los que poder cubrir ciertas deficiencias y con las que se mejore la calidad de vida de la población. Se establece por tanto el concepto de “Pharmafood” o alimentos beneficiosos para la salud [74]. A comienzos del siglo XXI, se produce una intensa promoción en esta vertiente dotando a la alimentación de una perspectiva más amplia [75].

Actualmente se están produciendo cambios socioeconómicos y demográficos que influyen directamente en los hábitos de vida saludables por lo que la posibilidad de

obtener beneficios notables mediante la ingesta de alimentos ha aumentado la demanda de estos de forma exponencial naciendo el concepto de alimentación funcional en continentes como Asia, Europa y América [76].

La funcionalidad de los alimentos se obtiene mediante la suma de componentes biológicamente activos, como son los minerales, vitaminas, ácidos grasos, fibra alimenticia y antioxidantes entre otros. Además de en el campo de la alimentación, los alimentos funcionales constituyen un campo emergente de estudio en otros ámbitos aprovechando los componentes biológicamente activos. Obviamente los avances más significativos tanto en la literatura científica como en el marketing de los productos alimenticios se encuentra la mejora de funciones gastrointestinales [77].

El empleo de los colorantes naturales sobre textiles se explica en mayor medida por la adquisición del tejido de propiedades que no posee, es decir, mediante la tintura de tejidos con colorantes naturales se busca obtener tejidos funcionales con propiedades tales como antimicrobianas, antifúngicas, y de protección frente a radiación ultravioleta [78, 79]. Debido a la cantidad de propiedades beneficiosas que poseen los polifenoles de las especies naturales, en los últimos años ha crecido el interés en tinter productos textiles con dichas sustancias para obtener textiles con propiedades concretas. Joshi et al, en su trabajo trata una serie de productos naturales como son la sericina, extracto de Neem (*Azadirachta indica*), colorantes naturales como la cúrcuma o extractos del *Quercus infectoria*, aloe vera, extractos de té, aceite de eucalipto (*Eucalyptus radiata*), o frijoles Azuki (*Vigna angularis*) sobre sustratos textiles, que poseen propiedades antimicrobianas y antifúngicas [80] Otros estudios enfatizan en el empleo de sustancias naturales en tinturas sobre tejidos con dichas propiedades tales como las hojas del té verde [81], las del tabaco (*Burley 21*) [82], o las de *Eucalyptus* [83].

### **3.1.1. Características y propiedades de las sustancias naturales**

Como ya se ha descrito, un alimento funcional es aquel que aporta un beneficio a un número ilimitado de funcionalidades en el organismo tales como minimizar enfermedades o proporcionar un mayor bienestar. Estos alimentos se componen de

macronutrientes, ácidos grasos o incluso un nutriente esencial. Además, también puede ser considerado como alimento funcional cualquier componente alimenticio como organismos vivos o compuestos químicos de plantas [84].

Por tanto, resulta más práctico clasificar a los alimentos funcionales en función de las operaciones de procesado sufridas o por las funcionalidades que poseen, que resulta aún más interesante. Si se atiende a la primera clasificación se entiende por alimento funcional aquellos que han sufrido algunas de las siguientes operaciones:

- Eliminación de un componente alimenticio conocido como causante o determinante de una enfermedad.
- Incremento en la concentración de un componente alimenticio.
- Adición de un componente que no está presente en la mayoría de los alimentos.
- Reemplazo de macronutrientes.

La clasificación que resulta de mayor interés para el trabajo que se desarrolla es en función de las propiedades beneficiosas de los alimentos. Por tanto se pueden agrupar a los alimentos funcionales en la perspectiva a la que ayuden a mejorar. Mayoritariamente los alimentos funcionales satisfacen aspectos como:

- Funciones gastrointestinales: Aquellas funciones relacionadas con el aparato digestivo. Comprende por tanto la microflora bacteriana en el colon, la actividad endocrina y el tracto gastrointestinal. [85]
- Sistemas rédox y antioxidantes. Las actividades rédox y la protección antioxidante son muy interesantes de cara a la mejora de las células y los tejidos frente al desgaste o deterioro. Este desgaste o deterioro celular está muy relacionado con la aparición de diversas enfermedades. Componentes

alimentos tales como las vitaminas, los polifenoles y otros antioxidantes naturales de origen vegetal son altamente antioxidantes [86].

- Crecimiento celular: Para la mejora, por ejemplo del crecimiento del feto son conocidos alimentos funcionales en alto contenido en ácido fólico [87].
- Salud mental y rendimiento. Algunos carbohidratos o la cafeína pueden afectar los niveles de serotonina manteniendo al individuo alerta [88].
- Prevención tumoral: Se conocen diversos alimentos, como el té, que por sus propiedades funcionales son indicados para la prevención tumoral así como la mejora una vez se han producido enfermedades como cáncer [89].
- Salud ósea: Alimentos con alto contenido en calcio y vitamina D son un buen ejemplo de alimentos que pueden ayudar a mejorar el estado óseo [90].

### **3.2. El té como colorante natural**

Actualmente, el té es una de las bebidas más consumidas, probablemente la de mayor consumo después del agua. Por tanto, se consume no sólo como una bebida popular, sino porque sus extractos se preparan en multitud de formas como son infusiones, polvos o bebidas refrescantes. Actualmente también se encuentran disponibles en un amplio rango de alimentos, bebidas e incluso productos de cosmética [91]. Además por sus propiedades funcionales se ha implementado en multitud de dietas buscando cubrir déficits o incluso mejoras frente a las dietas tradicionales, principalmente por el elevado contenido en polifenoles [92].

El té que se consume habitualmente se produce en combinación de dos variedades de la planta (*Camellia sinensis assamica*<sup>1</sup> y *Camellia sinensis*<sup>2</sup>) y a partir de las hojas tiernas de ellas ya que estas son ricas en una amplia gama de compuestos. La composición química de las hojas se aprecia en la tabla 3.

**Tabla 3. Composición química en peso seco de las hojas de té. [93]**

<b>Composición de las hojas de té (% peso seco)</b>	
Polifenoles	36
Carbohidratos no digeribles	25
Proteínas	15
Lignina	6,5
Minerales	5
Aminoácidos	4
Metilxantinas (cafeínas)	3,5
Lípidos	2
Ácidos orgánicos	1,5
Clorofila	0,5
Carotenoides	<0,1
Volátiles	<0,1

Además de las posibles variaciones del té en función de la mezcla de las dos variedades de las que procede, también es un factor muy importante el procedimiento de procesado ya que de este resultan principalmente tres tipos de té como son:

- Té verde: No fermentado
- Té negro: Fermentado
- Oolong: Semifermentado

---

<sup>1</sup> La variedad Assamica procede de India, concretamente de la región de Assam.

<sup>2</sup> La variedad Sinensis procede de China.

La obtención del té verde se realiza mediante calentamiento o escaldado de las hojas frescas inactivando de esta forma las enzimas, con el fin de prevenir la oxidación enzimática de las catequinas.

El té negro, en cambio, se produce por fermentación de la enzima polifenol-oxidasa por lo que se logra oxidar las catequinas. En el proceso de fermentación para la obtención del té negro, al oxidar las catequinas se transforman en moléculas condensadas más complejas que son las que aportan el característico color y el sabor fuerte.

Existe una variedad intermedia denominado té oolong, que posee las características intermedias del té verde y del té negro, ya que se prepara mediante un calentamiento corto de las hojas y un posterior secado. Al finalizar el calentamiento termina la oxidación por lo que se considera que este tipo de té es semi-fermentado [93].

El té blanco posee la peculiaridad respecto a los anteriores té mencionados que no posee una definición generalmente aceptada. Este tipo de té es considerado una subespecie al estar compuesta de las hojas frescas de la variedad khenghe bai hao de la *Camellia sinensis* y de la variedad fudin bai hao, encontrándose ambas únicamente en la región de Fuji en China. Además el proceso de obtención es bastante similar al del té verde pues no se fermentan las hojas por lo que sus propiedades funcionales son similares a las de té verde. Este tipo de té es por tanto rico en catequinas [94,95].

Por otro lado se encuentra la variedad de Té rojo o Rooibos que proviene de las hojas de la planta *Aspalathus linearis* originaria en zonas del sur de África. De acuerdo con el Consejo Rooibos de Sudáfrica esta variedad no es realmente una variedad de té sino una hierba pero que al fermentar adquiere su color rojizo [96]. Esta variedad de planta es considerado un té por las propiedades que posee y lo convierten en un alimento funcional, pues es rico en antioxidantes como son los taninos [97].

### 3.2.1. Polifenoles del té. Flavonoides.

Como se ha observado anteriormente hasta un 36% del peso seco de las hojas de té corresponden a los polifenoles. Los polifenoles son un compuesto químico, en concreto metabolitos secundarios abundantes en las plantas [98].

En una comparativa con el vino tinto, mientras que el té verde posee entre 800 y 2400 mg/L [92, 99], el vino tinto posee entre 1000 y 4000 mg/L [100, 101].

La especie de polifenoles predominante en el té son los flavonoides. Estos compuestos son de bajo peso molecular y comparten un esqueleto común de difenil piranos, compuesto de dos anillos bencénicos (A y B) y se encuentran unidos mediante una cadena piranosa heterocíclica con oxígeno (C), como se puede observar en la figura 16:

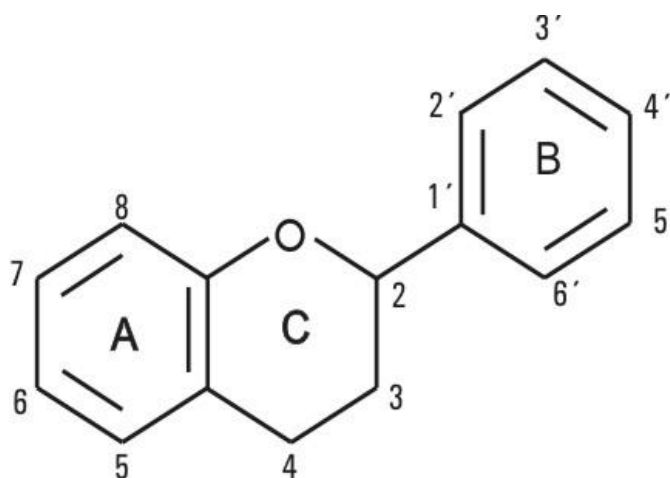


Figura 16. Estructura básica de los flavonoides [98].

Las propiedades del polifenol se determinarán en función de la posición que ocupen los grupos hidroxilo, así como la adición de anillos aromáticos.



Dependiendo de la estructura química se pueden dividir en seis clases, siendo las principales encontradas en las variedades de té los flavanoles y flavonoles:

- Flavonas
- Flavanonas
- Isoflavonas
- Flavonoles
- Flavanoles
- Antocianinas

#### **3.2.1.1. Flavanoles**

Los flavanoles se clasifican a su vez en catequinas, que son compuestos hidrosolubles sin color. Destacan por su abundancia en las hojas frescas del té la (-)-epigallocatequina galato (EGCG), (-)-epigallocatequina (EGC), (-)-epicatequina galato (ECG) y (-)-epicatequina (EC) [102].

Cabe destacar que prácticamente la totalidad de las características como el sabor, color y aroma del té manufacturado se asocian con modificaciones de las catequinas, directa o indirectamente [103]. Las diferentes estructuras químicas de catequinas presentes en el té verde se observan en la figura 17.

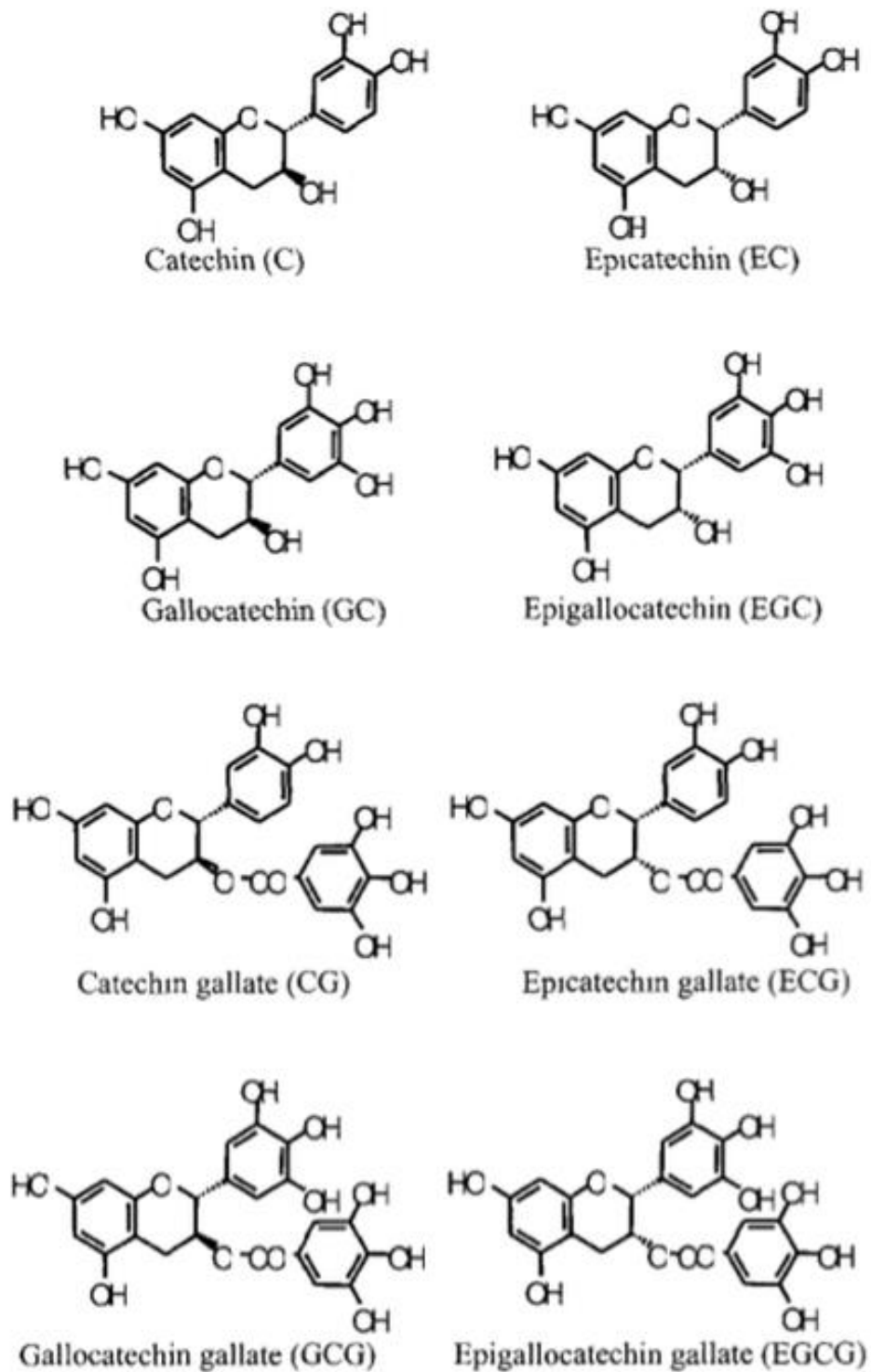
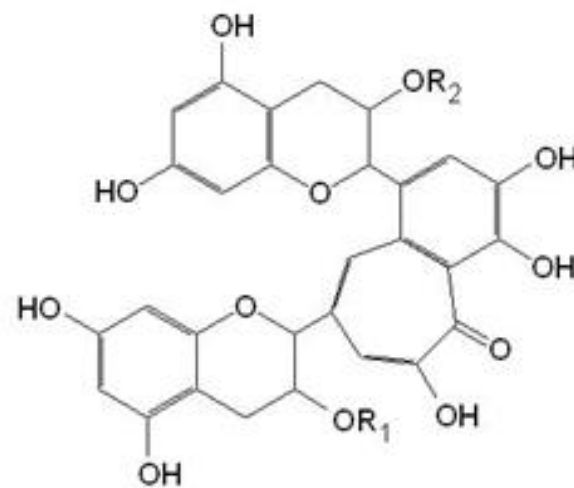


Figura 17. Estructuras químicas de las catequinas mayoritarias del té verde [102].

Además, los polímeros conocidos como teaflavinas y tearrubiginas se forman cuando se oxidan las catequinas. En el té negro se encuentran principalmente cuatro variedades de teaflavinas siendo [104]:

- Teaflavina
- Teaflavina 3-galato
- Teaflavina 3'-galato
- Teaflavina 3,3'-galato

A continuación se observa la estructura química de los compuestos expuestos anteriormente, especialmente la estructura clásica de las teaflavinas del té negro [105]:



	R1	R2
Teaflavina	H	H
Teaflavina 3-galato	galato	H
Teaflavina 3'-galato	H	galato
Teaflavina 3,3'-galato	galato	galato

Figura 18. Estructura de las teaflavinas en el té negro [105]

Las tearrubiginas, por otro lado, son un grupo heterogéneo de pigmentos fenólicos. Debido al proceso de obtención de los distintos tipos de tés, comentados anteriormente, es el té negro el que posee la mayor concentración de estos compuestos ya que en el proceso de fermentación se oxidan por completo las catequinas. El porcentaje de tearrubiginas que posee el té negro en peso seco se encuentra entre el 10-20%, mientras que el contenido de teaflavinas es de entre 0,3-2% [98].

A continuación, en la figura 19, se observa la estructura química de las tearrubiginas:

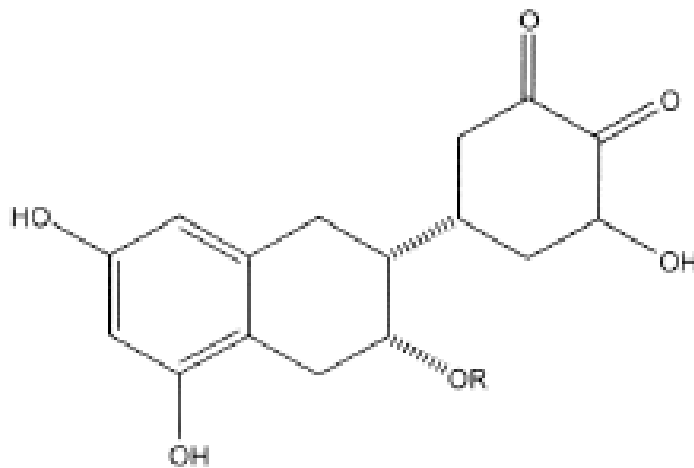


Figura 19. Estructura de las tearrubiginas presentes en el té negro [98].

### 3.2.1.2. Flavonoles

Otro grupo importante de polifenoles contenidos en el té, que representan entre un 2-3% del peso seco son quercitina, kaempferol y miricitina. Los flavonoles se encuentran presentes principalmente unidos a un monosacárido, es decir, en su forma glicosilada. Los residuos azúcar presentes son la D-glucosa, L-ramnosa, D-galactosa,

L-arabinosa, fructosa, D-xilosa y ácido D-glucorónico, siendo la primera la más común [92].

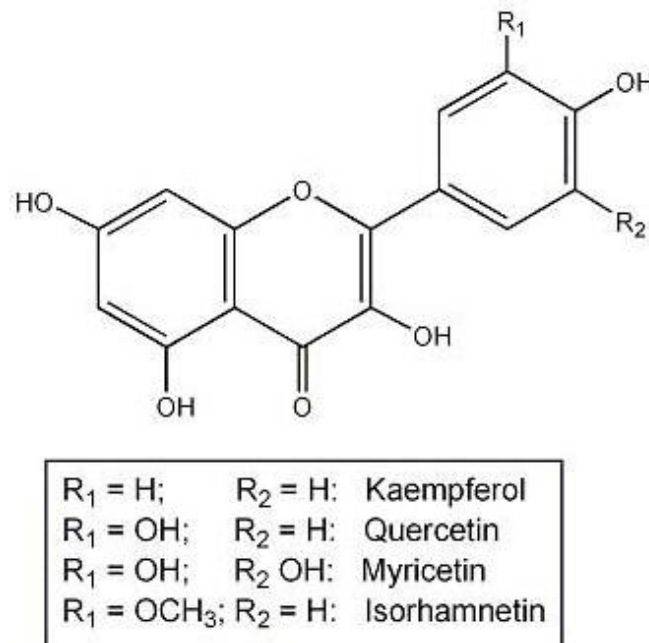


Figura 20. Estructura química de flavonoles. Estructura de miricitina, quercitina y kaempferol en función de los sustituyentes en  $R_1$  y  $R_2$  [92].

Es posible que existan diferencias en los compuestos encontrados en el té y esto se debe a factores como pueden ser las variedades de planta empleada para la elaboración del té, la época del año de recolección de la hoja, la edad de la propia hoja, las condiciones medioambientales como el clima o el estado del suelo, la práctica de cultivo empleada, los procesos de secado a los que se somete para su producción [106,107], los métodos analíticos y tipo de solvente utilizado en la extracción [108,92], así como una serie de factores que no son controlables como la contaminación del ambiente, o las enfermedades que puedan sufrir las plantas.

### 3.2.2. Propiedades antimicrobianas de los polifenoles

Es conocida la actividad antimicrobiana que poseen los polifenoles, en concreto sobre patógenos intestinales. Obviamente intervienen diversos factores para la

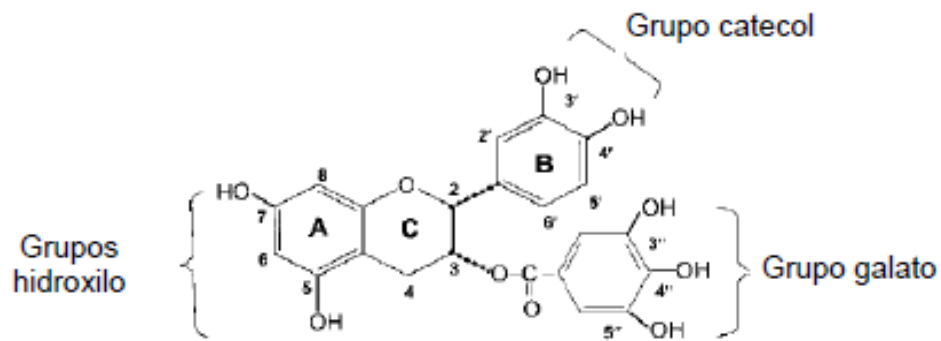
determinación de la propiedad antimicrobiana tales como la especie bacteriana en cuestión y de la estructura del polifenol [109]. Por tanto, según el trabajo de Taguri et al, no todos los polifenoles ofrecen resistencia a todos los tipos de microbios [110].

Se ha demostrado que los extractos de té tienen capacidad de inhibir la aparición de microorganismos patógenos contaminantes de alimentos, tales como *Staphylococcus aureus*, *Shigella dysenteriae*, *Vibrio cholerae*, o *Salmonella Typhimurium* [111, 112, 113]. Dale et al. demuestran el poder antibacteriano que poseen las catequinas del té, especialmente aquellas con grupos galo [114].

### **3.2.3. Propiedades antioxidantes de los polifenoles**

Otra propiedad de los polifenoles, más interesante si cabe que la propiedad antimicrobiana, es la capacidad antioxidante. Los flavonoides son compuestos que se encuentran entre los más potentes antioxidantes naturales de plantas, siendo muchos de ellos agentes reductores más fuertes en base molar que el ácido ascórbico [115, 116]. En concreto, los polifenoles del té, actúan como antioxidantes mediante la donación de un átomo de hidrógeno, como aceptores de radicales libres, o como interruptores de reacciones de oxidación en cadena.

Ha sido demostrado en numerosos estudios que los polifenoles del té son neutralizadores de especies reactivas de oxígeno (ROS) y nitrógeno, incluyendo los radicales superóxido [117, 118], oxígeno singulete [119], peroxinitrito [120] y ácido hipocloroso [121]. Así mismo diversas estructuras de las catequinas con grupos catecol, hidroxilo o galato también se encuentran inmersas en el proceso antioxidante.



**Figura 21. Grupos funcionales importantes para la actividad antioxidante de los polifenoles del té verde [115].**

La falta de localización de los electrones entre los anillos A y B, debido a la característica estructural, posibilita la estabilización de radicales formados como consecuencia de la donación de un protón, considerando un factor que aumenta la actividad antioxidante de los flavonoides. La capacidad antioxidante de las catequinas se debe por tanto el elevado número de grupos OH presentes en su estructura [122].

Otro mecanismo para la actuación como antioxidante es a través de la regeneración de  $\alpha$ -tocoferol, estimulación de enzimas antioxidantes e inhibición de factores de transcripción [123]. Como ocurría respecto a la actividad antimicrobiana, la actividad antioxidante de los distintos polifenoles depende también del tipo de sistema al que se incorporan ya que no poseerán la misma polaridad, solubilidad y afinidad hacia los constituyentes estructurales si se trata de sistemas acuosos, sistemas oleosos o emulsiones [132].

Antioxidantes naturales tales como los polifenoles disminuyen significativamente el efecto de las especies reactivas de oxígeno o nitrógeno, como los radicales libres que pueden disparar reacciones en cadena causando daño oxidativo a moléculas como el ADN o como las membranas celulares.

Scalbert et al. en su estudio "Dietary polyphenols and the prevention of diseases" establecen las conclusiones que el consumo diario de frutas y vegetales ricos en

polifenoles se encuentra altamente relacionado con una menor incidencia de enfermedades [124]. Por las propiedades funcionales de los polifenoles, especialmente la eliminación de los radicales libres, cada vez más son considerados esenciales para la salud humana [125].

Complementariamente se ha determinado que los polifenoles poseen además propiedades beneficiosas para la salud como agente anti-oxidante [126]. Existen estudios, todavía realizados en animales, en los que se demuestra que el consumo de té verde puede tener efectos importantes tanto en la reducción del número de tumores así como en su crecimiento en diversos tejidos y órganos como la boca, el estómago, colon, hígado, pulmón o piel [127]. Debido a las propiedades como agente anti-mutagénico y anti-carcinogénico de determinadas especies naturales con altos contenidos en polifenoles, existen elevadas probabilidades de que estos mismos polifenoles posean propiedades de protección frente a la radiación ultravioleta.

### **3.3. Tratamiento del tejido previo a la tintura**

Tradicionalmente a las tinturas llevadas a cabo con materiales textiles, independientemente de la naturaleza del sustrato textil, se les adiciona algún compuesto que suelen ser sales metálicas para optimizar el proceso de tintura minimizando la cantidad de colorante residual tanto por económica como medioambientalmente. Además, el uso de mordientes ayuda a obtener mejores solidez y tinturas más intensas. Existen también tecnologías, que en combinación o independientes, mejoran las tinturas entre las que se encuentran el uso de ultrasonidos entre otros [128].

Al auge en los últimos años de las sustancias naturales empleadas como especies tintóreas, le acompaña el uso de bio-mordientes para la optimización de las tinturas ya que los colorantes naturales poseen poca afinidad con las principales fibras textiles además de poseer una gama de colores bastante neutra. Por tanto es conveniente para el empleo de sustancias naturales como especies tintóreas, el uso de



bio-mordientes siguiendo los principios de una extracción verde que sea respetuosa con el medio ambiente [129,130].

En la bibliografía se encuentran multitud de referencias a bio-mordientes empleados en tinturas con productos naturales. Uno de los compuestos naturales que mejores resultados ofrece como mordiente de la tintura sobre algodón es el quitosano aunque a continuación se expondrán una serie de bio-mordientes empleados en función del colorante y del sustrato textil a tintar ya que dependiendo de estas dos variables será más aconsejable el uso de un tipo u otro de bio-mordiente.

Vankar et al. en su trabajo desarrollan la tintura sobre tejido de algodón con colorante *Rubia cordifolia*. En este estudio emplean como bio-mordiente *E. acuminata* DC var *euprista* Karth. (*Nausankhee*). Los resultados muestran una fuerza de color en las tinturas similares a las obtenidas mediante el empleo de mordientes con compuestos de aluminio, y mejores resultados que los obtenidos con mordientes con base de cobre [131].

Por su parte, para la tintura de lana con colorantes naturales como es el extracto de madera de *Berberis vulgaris*, ha resultado ofrecer muy buenos resultados el extracto de raíz de *Rumex Hymenosepolus*. El colorante *Berberis vulgaris* al ser un colorante catiónico es apto para la tintura sobre lana y al ser mordentado con *Rumex Hymenosepolus* tanto la fuerza de color de la tintura como la solidez se incrementa notablemente, además de funcionalizar el tejido con propiedades antibacterianas proporcionada por el colorante [132]. El quitosano como bio-mordiente ofrece multitud de ventajas y puede ser empleado tanto sobre lana como sobre algodón. Mherparvar et al. en su estudio emplean dicho bio-mordiente sobre lana y empleando como colorante cochinilla. Los resultados muestran que el quitosano puede ser perfectamente empleado como sustitutivo de los mordientes con base metálica [133, 134].

### 3.3.1. El algodón

El algodón es una fibra vegetal natural de gran importancia como materia prima para la fabricación de tejidos y prendas de vestir. Su uso altamente extendido se debe a las propiedades que presenta como es la resistencia y la absorbencia, las que la convierten una de las fibras más confortables [135, 136]. Otras características muy valoradas en la industria textil es la facilidad con que se lava y se tinta.

Al tratarse de fibras naturales no son uniformes ni en diámetro ni en longitud, aunque es posible la definición de valores medios de longitud y finura de la fibra clasificando los algodones para diferentes aplicaciones. La sección transversal de las fibras de algodón maduro tiene forma de riñón o de judía. Longitudinalmente se presenta como una cinta aplastada en sus bordes y que posee pocas o muchas vueltas de torsión.

Respecto a la composición química del algodón cabe reseñar la cantidad presente de celulosa, aunque varía dependiendo de la procedencia del mismo. El contenido de celulosa de la fibra cruda varía entre el 88 y el 96%, pero puede subir hasta un 99% después del descrudado y blanqueo.

La celulosa es un polisacárido lineal de fórmula empírica  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Está formada por el monómero  $\beta$ -D-glucosa, la unión entre restos de anhidroglucosa en la cadena polimérica de celulosa se debe a la formación de enlaces 1-4-glucosídicos, existiendo por tanto un giro de  $180^\circ$  entre restos consecutivos. Debido a este tipo de uniones cada unidad estructural presenta tres hidroxilos libres, uno primario y dos secundarios [137]. La estructura de la celulosa se observa en la figura 22.

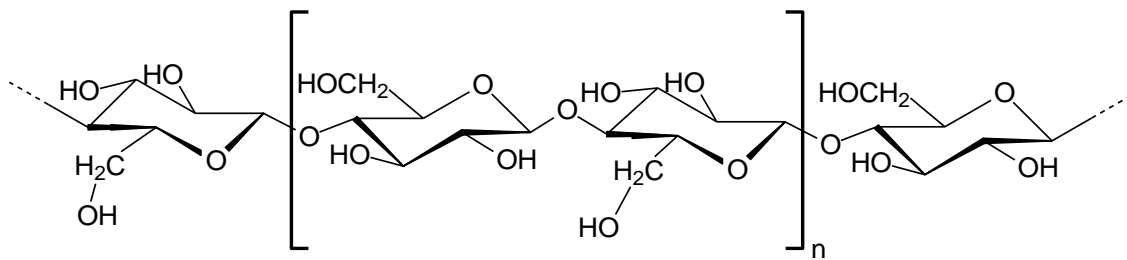


Figura 22. Estructura de la celulosa [137].

### 3.3.2. Quitosano como bio-mordiente

El quitosano es un biopolímero derivado de la N-deacetilación de la quitina, quedando el proceso de N-deacetilación incompleta por lo que no existe nomenclatura específica que describa el grado de deacetilación [138]. La quitina puede ser obtenida fácilmente de los caparazones de las gambas y la N-deacetilación tiene lugar en un ambiente alcalino como se puede observar en la figura 23:

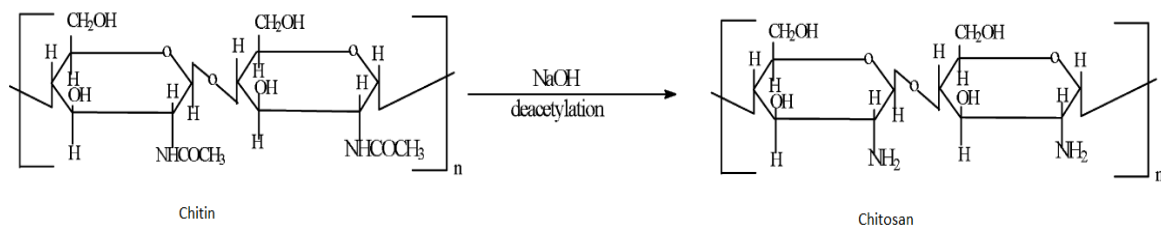


Figura 23. N-deacetilación de la quitina al quitosano [138].

La quitina proveniente de los caparazones de gambas es deacetilada en 40% hidróxido sódico a 120°C durante 1-3 horas, produciendo el 70% del quitosano deacetilado. Cabe destacar que la mayoría de polisacáridos naturales son neutros o ácidos mientras que el quitosano es un polisacárido altamente básico [139].

La unión entre el quitosano y la celulosa es compleja ya que ambos polímeros son semejantes. Para mejorar dicha unión es necesario disolver el quitosano en ácido.

Además para obtener la reacción entre el quitosano y la celulosa es necesaria la oxidación del algodón. La siguiente figura muestra como el algodón (I) es oxidado (II) y tiene lugar la reacción con el quitosano (III) [140], como se puede observar en la figura 24.

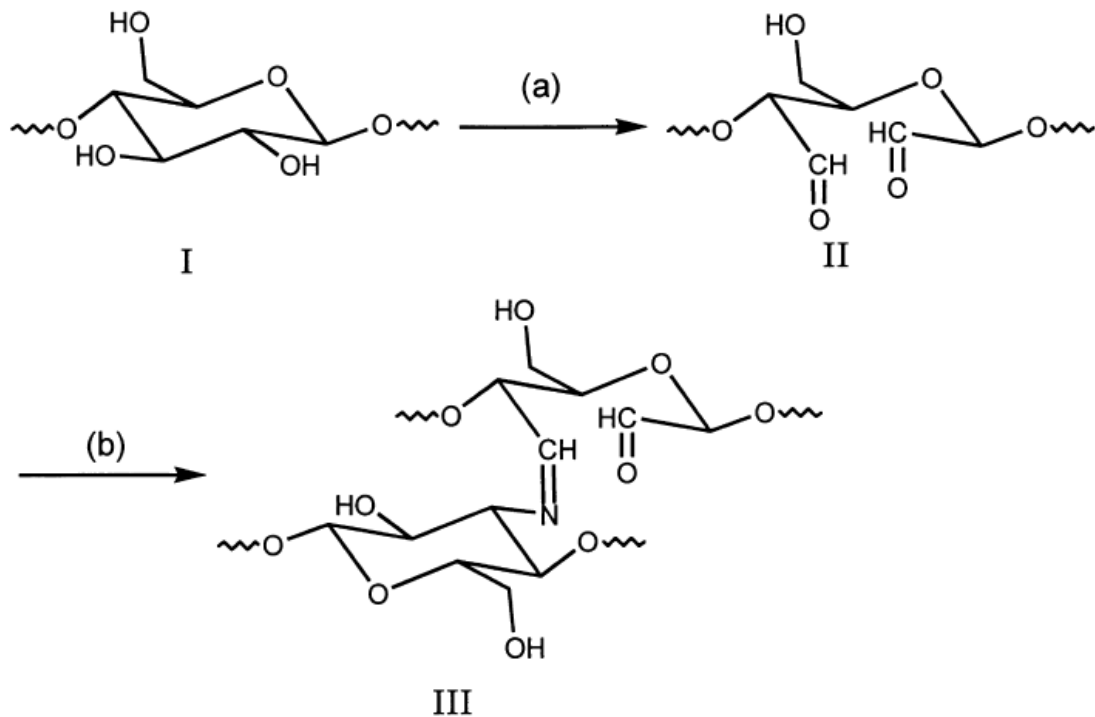


Figura 24. Oxidación del algodón (a) y reacción con quitosano (b) [140].

El quitosano se emplea en un amplio rango de aplicaciones siendo la más común como regenerador de heridas [141, 142, 143]. Sin embargo se emplea en sectores tan diversos como fotografía, cosméticos, lentes de contacto, captura de metales pesados de aguas residuales, acabados papeleros, o acabados textiles. Dentro de los acabados textiles se ha empleado tradicionalmente por su poder antibacteriano [144, 145], aunque también hay diversos estudios en los que se estudia su acción como pre-tratamiento del tejido para realizar posteriores tinturas [146,80].

En lo referente a la tintura del algodón con extracto acuoso de té, varios estudios se han realizado para comprobar si el efecto de protección UV que confieren las catequinas, en especial la (-)-galato de epigallocatequina EGCG [147], son transferidas al tejido tintado con extracto de té verde en polvo utilizando el quitosano como mordiente y con extracto de té verde obtenido de las hojas para formar colorante azoico [148].

El mecanismo de tintura del algodón con extracto de té utilizando el quitosano como mordiente se explica en que el algodón y quitosano se unen mediante puentes de hidrógeno y el quitosano atrae mediante atracción iónica las catequinas del té [149], tal y como puede observarse en la siguiente figura.

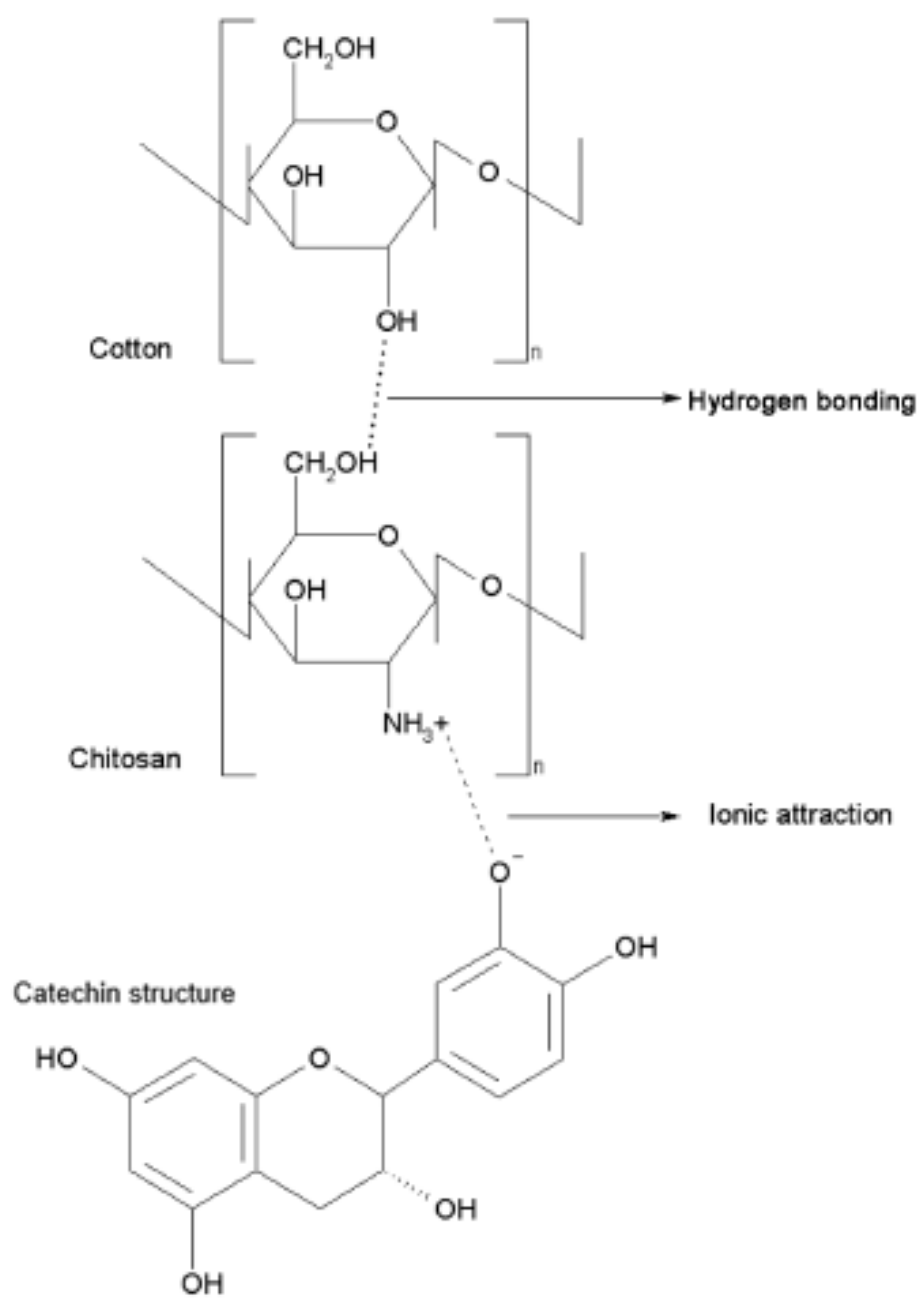


Figura 25. Mecanismo de unión entre las estructura típica de la catequina, quitosano y la celulosa [149].

## 4. Extracción de sustancias tintóreas de especies naturales

Existen multitud de métodos para la extracción de los extractos de las sustancias naturales. Los más comunes son en frío o maceración, ebullición, y destilación.

El proceso de extracción en frío o maceración consiste en dejar el material a extraer inmerso en un líquido durante un tiempo determinado hasta que las sustancias solubles alcancen el equilibrio con el líquido. Transcurrido el tiempo, se separa el líquido y se concentra a través de evaporación hasta una concentración deseada. Este tipo de extracción tiene gran afinidad por los componentes hidrosolubles que están presentes en el material, pero la ausencia de calentamiento y/o agitación limita el nivel de extracción que se puede alcanzar. Dicha técnica se puede emplear mediante agua y mediante disolventes en función del producto a extraer. Es adecuado para la extracción de sustancias degradables por la temperatura [150]. En el caso de materiales de origen biológico, la acción de los solventes sobre estos materiales puede ser lo suficientemente fuerte para poder liberar el soluto de interés del interior de las células, bien a través de difusión a través de la membrana celular, o por ruptura producida por el choque osmótico con el solvente.

Similar a la extracción mediante maceración, es la extracción en ebullición, con la característica de la aplicación de temperatura elevada al proceso. Debido a que la difusión aumenta con la temperatura del solvente, generalmente es deseable que la temperatura a la que se desarrolle el proceso sea lo más alto posible. Se debe tener en cuenta la sustancia a extraer pues dependiendo de la tipología, elevadas temperaturas pueden degradar el compuesto.

En el proceso de extracción mediante destilación, al igual que otros procesos puede realizarse con agua u otros disolventes orgánicos en la fase móvil. En cualquier caso, la muestra vegetal se emplea cortada en trozos pequeños y se encierra en una cámara inerte. Dicha fase estática se somete a una corriente de vapor sobrecalentado, arrastrando la esencia que posteriormente condensará, y será recolectada y separada de la fracción acuosa [151]. Dicho proceso se rige por la vaporización del aceite esencial

“libre” o disponible en la superficie de las hojas o flores que conforman el lecho vegetal, al atravesarlo una corriente de vapor saturado el lecho [152].

Las características del soluto deseado y el posterior uso que se le va a dar, son dos elementos clave a la hora de determinar cuál puede ser el solvente a extraer y la técnica de extracción. En caso de ser un soluto soluble en agua, este es altamente recomendable para realizar la extracción, pero en caso de no ser soluble en agua es necesario el uso de disolventes orgánicos e inorgánicos. Es por tanto muy importante el empleo del solvente adecuado para la obtención de las esencias de los productos sólidos. Es importante remarcar que el empleo de disolventes con elevada polaridad incrementa el rendimiento de la extracción por lo que los disolventes más empleados para llevar a cabo las extracciones son el etanol y el metanol siendo el primero el más empleado ya que ofrece los mejores resultados [153,154,155].

A las técnicas conocidas como tradicionales, recientemente se han aplicado procesos que ayudan a mejorar la extracción del soluto. Es conocido el efecto beneficioso que aporta a la extracción la adición de ultrasonido mediante la cual se logran acortar los plazos así como mejorar el rendimiento de la extracción. La aplicación de ultrasonido para optimizar la extracción se puede aplicar tanto al proceso de ebullición [156], al proceso de extracción en frío [157] o incluso a la extracción mediante destilación mediante Soxhlet [158].

Especialmente interesante para este trabajo resulta el artículo de Perva-Uzunalic et al. ya que en el mismo someten a diferentes procesos de extracción a hojas de té verde con el objetivo de comparar la eficiencia en términos de cantidad de catequinas y cafeína. Los métodos empleados fueron la extracción en frío y mediante ebullición empleando como fase líquida el agua y diferentes disolventes como acetona, etanol, metanol, acetonitrilo. Las temperaturas así como los tiempos de procesado también se variaron con el fin de obtener el método de extracción óptimo. Los resultados muestran que existe una mayor degradación de las catequinas a temperaturas elevadas y tiempos de procesado largos [159]. Será por tanto vital para la óptima obtención de los extractos escoger cuidadosamente el método de extracción, así como el tiempo, la temperatura y el disolvente adecuado.



---

## 5. BIBLIOGRAFÍA

---

1 Algaba Joaquín, I.M., *Protección ultravioleta proporcionada por los textiles: estudio de la influencia de las variables más significativas y aplicación de productos específicos para su mejora*. 2005.

2 Ferramola de Sancovich, A. M., & Sancovich, H. A. (2006). Interacciones de las radiaciones electromagnéticas y especies reactivas del oxígeno sobre la piel. *Revista argentina de dermatología*, 87(2), 113-120.

3 Algaba, I. and A. Riva, *In vitro measurement of the ultraviolet protection factor of apparel textiles*. *Coloration Technology*, 2002. **118**(2): p. 52-58.

4 Christian Gapp (2017). Radiación ultravioleta. Organización mundial de la salud. Recuperado de la página web: [http://www.who.int/topics/ultraviolet\\_radiation/es/](http://www.who.int/topics/ultraviolet_radiation/es/)

5 Mehrübeoğlu, M., et al., *Skin lesion classification using oblique-incidence diffuse reflectance spectroscopic imaging*. *Applied optics*, 2002. **41**(1): p. 182-192.

6 World Health Organisation, Protection Against Exposure to Ultraviolet Radiation, <http://www.who.int>

7 Tenkate T.D., Ultraviolet Radiation: Human Exposure and Health Risks, *Environmental Health*, Vol 61, nº 2, 9-15, September (1998).

8 United States Environmental Protection Agency, The sun, UV and you. A guide for sunwise behaviour, <http://www.epa.gov>

9 Ferrini R.L., Perlman M, Hill L., Skin Protection from Ultraviolet Light Exposure American College of Preventive Medicine Practice Policy Statement, <http://www.acpm.org>

10 Bohórquez, J. y Pérez, J.F. Radiación ultravioleta, *Revista ciencia y tecnología para la salud visual y ocular*, vol 9. pp. 97-104 (2007)

11 Carucci JA, Leffell DJ. "Basal Cell Carcinoma" In: Wolff K et al. *Fitzpatrick's Dermatology in General Medicine*, 7th edition. USA. McGraw Hill Medical; 2008, p. 1036-42

12 Riva A., ¿Qué es el UPF de un tejido?, *Revista de Química Textil*, nº 144, pp. 72-78 (1999)

13 Propiedades protectoras frente a la radiación solar ultravioleta. Norma UNE-EN 13758-1.

14 Norma AS/NZ 4399: 1996. Sun protective clothing – Evaluation and classification

15 Propiedades protectoras frente a la radiación solar ultravioleta. Norma UNE-EN 13758-2.

16 International Testing Association for Applied UV Protection for Applied UV Protection, <http://www.uvstandard801.com>

17 Algaba, M. y Riva, A. Determinación in vitro del factor de protección UV de los textiles, Boletín Intexter (U.P.C.), Nº 121, pp.53-62 (2002)

18 Ghazi, S. Couteau, C. y Coiffard, L.J.M. What level of protection can be obtained using sun protective clothing? Determining effectiveness using an in vitro method. International Journal of Pharmaceutics, vol. 397, pp. 144–146, (2010)

19 Gambichler T, Altmeyer P, Hoffmann K. Comparison of methods: determination of UV protection of clothing, Recent Results Cancer Research, Nº160 pp.55-61 (2002)

20 Wilson, C.A. y Parisi, A.V. Protection from Solar Erythematul Ultraviolet Radiation – Simulated Wear and Laboratory Testing, Textile Research Journal, Vol. 76(3), pp.216–225 (2006)

21 Algaba, I. Pepió, M. y Riva, A. Modelización de la influencia de las condiciones de uso de las prendas en el factor de protección a la radiación ultravioleta, Boletín Intexter (U.P.C.), Nº 134, pp.29-40 (2008)

22 Wilson, C.A. Bevin, N.K. Laing, R.M. y Niven, B.E. Solar Protection - Effect of Selected Fabric and Use Characteristics on Ultraviolet Transmission, Textile Research Journal, vol. 78, pp. 95-104 (2008)

23 Dimitrovski, K. Sluga, F. y Urbas, R. Evaluation of the Structure of Monofilament PET Woven Fabrics and their UV Protection Properties, Textile Research Journal vol. 80: pp. 1027-1037 (2010)

24 Dubrovski, P.D. y Golob, D. Effects of Woven Fabric Construction and Color on Ultraviolet Protection, Textile Research Journal, vol. 79(4), pp. 351–359 (2009)

25 Urbas, R. Kostanjsek, K. y Dimitrovski, K. Impact of Structure and Yarn Colour on UV Properties and air Permeability of Multilayer Cotton Woven Fabrics, Textile Research Journal publicado online 20 Junio (2011)

26 Stankovic, S.B. Popovic, D. Poparic, G.B. y Bizjak, M. Ultraviolet Protection Factor of Gray-state Plain Cotton Knitted Fabrics, Textile Research Journal, vol. 79(11), pp. 1034–1042 (2009)

27 Algaba, I. Pepió, M. y Riva, A. Correlación entre el factor de protección a la radiación ultravioleta y el peso y espesor de tejidos celulósicos de calada no teñidos, Boletín Intexter (U.P.C.), Nº 133, pp.35-43 (2008)

28 Algaba, I. Pepió, M. y Riva, A. Modelización de la interacción de algunas variables de diseño de tejidos celulósicos para predecir su factor de protección frente a la radiación ultravioleta, Boletín Intexter (U.P.C.), N° 132, pp.5-16 (2007)

29 AITEX, ASINTEC, CETEMMSA, LEITAT y FEDIT. Materias primas para el sector textil/confección. Opciones de futuro. Observatorio Industrial del Sector Textil/confección.

30 Algaba, I. Crews, P.C. y Riva, A. Influencia del tipo de fibra y la porosidad de los tejidos en el factor de protección a la radiación ultravioleta proporcionado por tejidos de verano, Boletín Intexter (U.P.C.), N° 126, pp.7-16 (2004)

31 Algaba, I. y Riva, A. Protección frente a la radiación ultravioleta ejercida por tejidos de calada fabricados con fibras celulósicas: estudio de la influencia del tipo de fibra y de algunos parámetros estructurales del tejido, Boletín Intexter (U.P.C.), N° 130, pp.5-16 (2006)

32 Sarkar, A.K. y Appidi, S. Single bath process for imparting antimicrobial activity and ultraviolet protective property to bamboo viscose fabric, Cellulose, vol. 16, pp. 923-928 (2009)

33 Kursun, S. y Ozcan, G. An Investigation of UV Protection of Swimwear Fabrics, Textile Research Journal, Abril (2010)

34 Angelika Guldt. Eco Responsibility Award by ispo for Tencel Sun. Press information. Miercoles 9 Febrero 2011. <https://www.lenzing.com/en/press/press-releases/2011/detail/article/2011/1/09/eco-responsibility-award-by-ispo-fuer-tencelR-sun.html>

35 Wilson, C.A. Gies, P.H. Niven, B.E. McLennan, A. y Bevin, N.K. The Relationship Between UV Transmittance and Color -- Visual Description and Instrumental Measurement, Textile Research Journal, vol. 78: pp. 128-137 (2008)

36 Ibrahim, N.A. Amr, A. Eid, B.M. y El-Sayed, Z.M. Innovative multi-functional treatments of ligno-cellulosic jute fabric. Carbohydrate Polymers, vol. 82, pp. 1198–1204 (2010)

37 Hustvedt, G. y Cox, P. The Ultraviolet Protection Factor of Naturally-pigmented Cotton, The Journal of Cotton Science, vol. 9, pp. 47–55 (2005)

38 Wang, L. Wang, N. Jia, S. y Zhou, Q. Research on Dyeing and Ultraviolet Protection of Silk Fabric Using Vegetable Dyes Extracted from Flos Sophorae, Textile Research Journal, vol. 79, pp. 1402-1409 (2009)

39 Ibrahim, N.A. Eid, B.M. Hashem, M.M. Refai, R. y El-Hossamy, M. Smart Options for Functional Finishing of Linen-containing Fabrics, Journal of Industrial Textiles, vol. 39, pp. 233-265 (2010)

40 Oda, H. Development of UV Absorbers for Sun Protective Fabrics, Textile Research Journal publicado online 18 July 2011

41 Algaba, I. Prieto, R. y Riva, A. Influencia de la estructura química y concentración de dos blanqueadores ópticos en la mejora del UPF de tejidos de algodón, Boletín Intexter (U.P.C.), Nº 133, pp.45-53 (2008)

42 Ibrahim, N.A., El-Zairy, E., Abdalla, W.A., Khalil, H.M. Combined UV-protecting and reactive printing of Cellulosic/wool blends, Carbohydrate Polymers, Vol.92(2), pp.1386-1394 (2013)

43 Wang, Q., Hauser, P.J. Developing a novel UV protection process for cotton based on layer-by-layer self-assembly, Carbohydrate Polymers, Vol.81(2), pp.491-496 (2010)

44 Riva Juan, A., I.M. Algaba Joaquín, and M.R. Prieto Fuentes, *Influencia de la estructura química y concentración de dos blanqueadores ópticos en la mejora del upf de tejidos de algodón.*

45 Fakin, D., Veronovski, N., Ojstršek, A., Božič, M. Synthesis of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> colloid and its performance in reactive dyeing of cotton fabrics. Carbohydrate Polymers, Vol.88(3), pp.992-1001 (2012)

46 Gouda, M., Keshk, S.M.A.S. Evaluation of multifunctional properties of cotton fabric based on metal/chitosan film, Carbohydrate Polymers, Vol.80(2), pp.504-512 (2010)

47 Ibrahim, NA., Gouda, M., Husseiny, SM., El-Gamal, AR., Mahrous, F. UV-Protecting and Antibacterial Finishing of Cotton Knits, Journal Of Applied Polymer Science, Vol.112(6), pp.3589-3596 (2009)

48 Shateri-Khalilabad, M., Yazdanshenas, M. Bifunctionalization of cotton textiles by ZnO nanostructures: antimicrobial activity and ultraviolet protection, Textile Research Journal, Vol.83(10), p.993-1004 (2013)

49 Paul, R. Bautista, L. De la Varga, M. Botet, JM. Casals, E. Puentes, V. y Marsal, F. Nano-cotton Fabrics with High Ultraviolet Protection, Textile Research Journal, vol. 80 (2009)

50 Mao, Z. Shi, Q. Zhang, L. y Cao, H. The formation and UV-blocking property of needle-shaped ZnO nanorod on cotton fabric. Thin Solid Films, vol. 517, pp. 2681-2686 (2009)

51 Zohdy, M.H. El Hossamy, M.B. El-Naggar, A.W.M. Fathalla, A.I. y Ali, N.M. Novel UV-protective formulations for cotton, PET fabrics and their blend utilizing irradiation technique, European Polymer Journal, vol. 45, pp. 2926-2934 (2009)

52 Fahmy, H. M. y Abdel-Halim, E. S. Utilization of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) to Enhance the Performance Properties as well as UV Protection of Ester Crosslinked Cotton Fabrics, Journal of Industrial Textiles, publicado online (2010)

- 53 Chen, Z. y Yin, G. Suitability of a Rare Earth Organic Light Conversion Agent of Eu(III) Complex to Improve Ultraviolet Protection Properties of Cotton Fabrics, *Textile Research Journal*, vol. 80, pp. 1982-1989 (2010)
- 54 Algaba, I. Pepió, M. y Riva, A. Acción de un producto de acabado específico en la mejora del factor de protección a la radiación ultravioleta de tejidos modal y modal sun. Modelización de los efectos, *Boletín Intexter (U.P.C.)*, N° 133, pp.15-24 (2008)
- 55 Anandhavelu, S., Thambidurai, S. Preparation of chitosan–zinc oxide complex during chitin deacetylation, *Carbohydrate Polymers*, Vol.83(4), pp.1565-1569 (2011)
- 56 Gomaa, Y., El-Khordagui, L., Boraie, N., Darwish, I. Chitosan microparticles incorporating a hydrophilic sunscreen agent, *Carbohydrate Polymers*, Vol.81(2), pp.234-242 (2010)
- 57 Kim, S. Dyeing Characteristics and UV Protection Property of Green Tea Dyed Cotton Fabrics, *Fibers and Polymers*, Vol.7(3), pp.255-261 (2006)
- 58 Ibrahim, NA., El-Gamal, AR., Gouda, M., Mahrous, F. A new approach for natural dyeing and functional finishing of cotton cellulose, *Carbohydrate Polymers*, Vol.82(4), pp.1205-1211 (2010)
- 59 Shahid, M., & Mohammad, F. (2013). Recent advancements in natural dye applications: a review. *Journal of Cleaner Production*, 53, 310-331.
- 60 Schultes, R.E. *The kingdom of plants*, edited by W.A.R. Thomson (McGraw-Hill Books Co., New York), 1978, 208.
- 61 de Ugaz, O.L.S., *Colorantes naturales*. 1997: Fondo Editorial PUCP.
- 62 Angelini, L. G., Pistelli, L., Belloni, P., Bertoli, A., & Panconesi, S. (1997). Rubia tinctorum a source of natural dyes: agronomic evaluation, quantitative analysis of alizarin and industrial assays. *Industrial crops and products*, 6(3), 303-311.
- 63 Kerkeni, A., Behary, N., Perwuelz, A., & Gupta, D. (2012). Dyeing of woven polyester fabric with curcumin: effect of dye concentrations and surface pre-activation using air atmospheric plasma and ultraviolet excimer treatment. *Coloration Technology*, 128(3), 223-229.
- 64 Samantaa, A.K. and P. Agarwal, *Application of natural dyes on textiles*. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2009. **34**: p. 384-399
- 65 Gao, Y. and R. Cranston, *Recent advances in antimicrobial treatments of textiles*. *Textile research journal*, 2008. **78**(1): p. 60-72.
- 66 Prusty, A., et al., *Colourimetric analysis and antimicrobial study of natural dyes and dyed silk*. *Journal of Cleaner Production*, 2010. **18**(16): p. 1750-1756.

- 67 Singh, R., et al., *Antimicrobial activity of some natural dyes*. Dyes and pigments, 2005. **66**(2): p. 99-102.
- 68 Gupta, D., S.K. Khare, and A. Laha, *Antimicrobial properties of natural dyes against Gram-negative bacteria*. Coloration Technology, 2004. **120**(4): p. 167-171.
- 69 Han, S. and Y. Yang, *Antimicrobial activity of wool fabric treated with curcumin*. Dyes and pigments, 2005. **64**(2): p. 157-161.
- 70 Feng, X., et al., *New insights into solar UV-protective properties of natural dye*. Journal of Cleaner Production, 2007. **15**(4): p. 366-372.
- 71 Sójka-Ledakowicz, J., et al., *Dyeing of Textile Fabrics with Bio-dyes*. FIBRES & TEXTILES IN EASTERN EUROPE, 2015. **23**(1): p. 109.
- 72 Ali, R.M. and A.S. Gaballa, *Studying the Functional Properties of Linen Fabrics Treated with Microwave and Natural Green Dyes*.
- 73 Vázquez Martínez, C. (2005). Alimentación y nutrición: Manual teórico-práctico. Ediciones Díaz de Santos.
- 74 Goldberg, I. (1994). Functional Foods: Designer Foods, Pharmafoods, Nutraceuticals. Springer.
- 75 Sastre Gallego, A. (2005). Nuevos alimentos. In: M. Serrano Ríos, A. Sastre Gallego, & J. M. Cobo Sanz, Tendencias en Alimentación Funcional (pp. 1-14). Madrid: You&Us.
- 76 Diplock, A. T., Aggett, P. J., Ashwell, M., Bornet, F., Fern, E. B., & Ruberfroid, M. B. (1999). Scientific concepts of functional foods in Europe: consensus document. British Journal of Nutrition, 81, S1-S27.
- 77 Roberfroid, M. B. (2000). Concepts and strategy of functional food science: the European perspective. American Journal of Clinical Nutrition, 71(6), 1660-1664.
- 78 Sarkar, A.K., *An evaluation of UV protection imparted by cotton fabrics dyed with natural colorants*. BMC dermatology, 2004. **4**(1): p. 15
- 79 Zhou, Y., et al., *Simultaneous dyeing and functionalization of silk with three natural yellow dyes*. Industrial crops and products, 2015. **64**: p. 224-232.
- 80 Joshi, M., Wazed Ali, S., Purwar, R., & Rajendran, S. (2009). Ecofriendly antimicrobial finishing of textiles using bioactive agents based on natural products. *Indian journal of fibre and textile research*, 34(3), 295-304.
- 81 Syamili, E., Elayarajah, B., Rajendran, R., Venkatrajah, B., & Kumar, P. A. (2012). Antibacterial Cotton Finish Using Green Tea Leaf Extracts Interacted with Copper. *Asian Journal of Textile*, 2(1), 6.

82 Duangsri, P., Juntarapun, K., & Satirapipathkul, C. (2012, July). The tobacco leaf extract and antibacterial activity in textile. In *International Conference: Textiles & Fashion* (pp. 3-4).

83 Mongkholrattanasit, R., et al., *Natural dye from Eucalyptus leaves and application for wool fabric dyeing by using padding techniques*, in *Natural dyes*. 2011, Zagreb Intech Publisher Croatia. p. 57-78.

84 Juarez, M., Olano, A., & Morais, F., eds (2005). *Alimentos Funcionales*. Madrid: Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT).

85 Cummings, J. H., Antoine, J.-M., Azpiroz, F., Bourdet-Sicard, R., Brandtzaeg, P., Calder, P. C., Gibson, G. R., Guarner, F., Isolauri, E., Pannemans, D., Shortt, C., Tuijelaars, S., & Watzl, B. (2004). PASSCLAIM - Gut health and immunity. *European Journal of Nutrition*, 43(S2), 118-173.

86 Espin, J. C., & Tomás-Barberán, F. A. (2005). Constituyentes bioactivos no nutricionales de alimentos de origen vegetal y su aplicación en alimentos funcionales. In: M. Juarez, A. Olano, & F. Morais, *Alimentos Funcionales* (pp. 101-166). Madrid: Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT).

87 Recio, I., & López Fandiño, R. (2005). Ingredientes y productos lácteos funcionales: bases científicas de sus efectos en la salud. In: M. Juarez, A. Olano, & F. Morais, *Alimentos Funcionales* (pp. 23-100). Madrid: Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología.

88 Westenhoefer, J., Bellisle, F., Blundell, J. E., de Vries, J., Edwards, D., Kallus, W., Milon, H., Pannemans, D., Tuijelaars, S., & Tuorila, H. (2004). PASSCLAIM - Mental state and performance. *European Journal of Nutrition*, 43(S2), 85-117.

89 Rafter, J., Govers, M., Martel, P., Pannemans, D., Pool-Zobel, B., Rechkemmer, G., Rowland, I., Tuijelaars, S., & van Loo, J. (2004). PASSCLAIM - Diet-related cancer. *European Journal of Nutrition*, 43(S2), 47-84.

90 Prentice, A., Bonjour, J.-P., Branca, F., Cooper, C., Flynn, A., Garabedian, M., Müller, D., Pannemans, D., & Weber, P. (2003). PASSCLAIM - Bone health and osteoporosis. *European Journal of Nutrition*, 42(S1).

91 O Connell, J. E., & Fox, P. F. (2001). Significance and applications of phenolic compounds in the production and quality of milk and dairy products: a review. *International Dairy Journal*, 11, 103-120

92 Wang, H., Provan, G. J., & Helliwell, K. (2000). Tea flavonoids: their functions, utilization and analysis. *Trends in Food Science & Technology*, 11, 152-160.

93 Wheeler, D. S., & Wheeler, W. J. (2004). The medicinal chemistry of tea. *Drug development research*, 61(2), 45-65.

94 Hilal, Y., & Engelhardt, U. (2007). Characterisation of white tea—Comparison to green and black tea. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 2(4), 414-421.

95 Chu, D. C., & Juneja, L. R. (1997). General chemical composition of green tea and its infusion. In: T. Yamamoto, L. R. Juneja, D. C. Chu, & K. Mujo, Chemistry and applications of green tea (pp. 13-22): New York: CRC Press.

96 Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (1999). Food Chemistry. Ed.

97 Joubert, E., Winterton, P., Britz, T. J., & Gelderblom, W. C. (2005). Antioxidant and pro-oxidant activities of aqueous extracts and crude polyphenolic fractions of rooibos (*Aspalathus linearis*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(26), 10260-10267.

98 Balentine, D. A., Wiseman, S. A., & Bouwens, L. C. M. (1997). The chemistry of tea flavonoids. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37, 693-704.

99 Rusak, G., Komes, G., Likić, S., Horžić, D., & Kovać, M. (2008). Phenolic content and antioxidative capacity of green and white tea extracts depending on extraction conditions and the solvent used. *Food Chemistry*, 110, 852-858.

100 Mokni, M., Limam, F., Elkahoui, S., Amri, M., & Aouani, E. (2007). Strong cardioprotective effect of resveratrol, a red wine polyphenol, on isolated rat hearts after ischemia/reperfusion injury. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 457(1), 1-6.

101 Simonetti, P., Pietta, P., & Testolin, G. (1997). Polyphenol content and total antioxidant potential of selected italian wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(4), 1152-1155.

102 González de Mejía, E. (2003). El efecto quimioprotector del té y sus compuestos. *Arch. latinoam. nutr*, 53(2), 111-118.

103 Valenzuela, B. (2004). El consumo te y la salud: características y propiedades benéficas de esta bebida milenaria. *Revista chilena de nutrición*, 31(2), 72-82.

104 Fernandez, P. L., Pablos, F., Martin, M. J., & Gonzales, A. G. (2002). Study of catechin and xantine tea profiles as geographical tracers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 1833-1839.

105 Weerawatanakorn, M., Hung, W. L., Pan, M. H., Li, S., Li, D., Wan, X., & Ho, C. T. (2015). Chemistry and health beneficial effects of oolong tea and theasinensins. *Food Science and Human Wellness*, 4(4), 133-146.

106 Lin, J. K., Lin, C. L., Liang, Y. C., Lin-Shiau, S. Y., & Juan, I. M. (1998). Survey of catechins, gallic acid and methylxanthines in green, oolong, pu-erh and black teas. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 3635-3642.

107 Wang, L. F., Kim, D. M., & Lee, C. Y. (2000c). Effects of heat processing and storage on flavanols and sensory qualities of green tea beverage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 4227-4232.



108 Wang, H., Helliwell, K., & You, X. (2000a). Isocratic elution system for the determination of catechins, caffeine and gallic acid in green tea using HPLC. *Food Chemistry*, 68, 115-121.

109 Campos, F. M., Couto, J. A., & Hogg, T. A. (2003). Influence of phenolic acids on growth and inactivation of *Oenococcus oeni* and *Lactobacillus hilgardii*. *Journal of Applied Microbiology*, 94(2), 167-174.

110 Taguri, T., Tanaka, T., & Kouno, I. (2004). Antimicrobial activity of 10 different plant polyphenols against bacteria causing food-borne disease. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 27(12), 1965-1969.

111 Cho, Y. S., Schiller, N. L., Kahng, H. Y., & Oh, K. H. (2007). Cellular responses and proteomic analysis of *Escherichia coli* exposed to green tea polyphenols. *Current microbiology*, 55, 501-506.

112 Kim, S., Ruengwilysup, C., & Fung, D. Y. C. (2004). Antibacterial effect of watersoluble tea extracts on foodborne pathogens in laboratory medium and in a food model. *Journal of Food Protection*, 67, 2608-2612.

113 Almajano, M. P., Carbó, R., López Jiménez, J. A., & Gordon, M. H. (2008). Antioxidant and antimicrobial activities of tea infusions. *Food Chemistry*, 108, 55-63.

114 Dale, G., Daneel, F., Yu, Z. (2010) Epigallocatechin-3-gallate (EGCG): Chemical and Biomedical Perspectives. *NIH Public Access*. 67/17(: 1849-1855.

115 Lee, K. W., Kim, Y. J., Kim, D. O., Lee, H. J., & Lee, C. Y. (2003). Major phenolics in apple and their contribution to the total antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 6516-6520.

116 Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., & Paganga, G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science*, 2, 152-159.

117 Nakagawa, T., & Yokozawa, T. (2002). Direct scavenging of nitric oxide and superoxide by green tea. *Food and Chemical Toxicology*, 40, 1745-1750.

118 Nanjo, F., Honda, M., Okushio, K., Matsumoto, N., Ishigaki, F., Ishigami, T., & Hara, Y. (1993). Effects of dietary tea catechins on alpha-tocopherol levels, lipid peroxidation, and erythrocyte deformability in rats fed on high palm oil and perilla oil diets. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 16, 1156-1159.

119 Guo, Q., Zhao, B., Shen, S., Hou, J., Hu, J., & Xin, W. (1999). ESR study on the structure-antioxidant activity relationship of tea catechins and their epimers. *Biochimica et biophysica acta*, 1427, 13-23.

120 Paquay, J. B., Haenen, G. R., Stender, G., Wiseman, S. A., Tijburg, L. B., & Bast, A. (2000). Protection against nitric oxide toxicity by tea. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 5768-5772.

121 Scott, B. C., Butler, J., Halliwell, B., & Aruoma, O. I. (1993). Evaluation of the antioxidant actions of ferulic acid and catechins. *Free Radical Research Communications*, 19, 241-253.

122 Muzolf, M., Szymusiak, H., Gliszczynska-Swiglo, A., Rietjens, I. M. C. M., & Tyrakowska, B. (2008). pH-dependent radical scavenging capacity of green tea catequins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 816-823.

123 Pietta, P.-G. (2000). Flavonoids as Antioxidants. *Journal of Natural Products*, 63(7), 1035-1042.

124 Scalbert, A., Manach, C., Morand, C., & Rémésy, C. (2005). Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45, 287-306.

125 Blokhina, O., Virolainen, E., & Fagerstedt, K. (2003). Antioxidants, oxidative damage and oxygen deprivation: A review. *Annals of Botany*, 91, 179-194.

126 Von Gadow, A., Joubert, E., & Hansmann, C. F. (1997). Comparison of the antioxidant activity of rooibos tea (*Aspalathus linearis*) with green, oolong and black tea. *Food chemistry*, 60(1), 73-77.

127 Yang, C. S., Landau, J. M., Huang, M. T., & Newmark, H. L. (2001). Inhibition of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds. *Annual Review of Nutrition*, 21, 381-406.

128 Benli, H. and M.İ. Bahtiyari, *Combination of ozone and ultrasound in pretreatment of cotton fabrics prior to natural dyeing*. *Journal of Cleaner Production*, 2015. **89**: p. 116-124.

129 Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G. (2012). Green extraction of natural products: Concept and principles. *International journal of molecular sciences*, 13(7), 8615-8627.

130 Chemat, F. (2011). Eco-extraction du végétal. *Procédés innovants et solvants alternatifs, Technique et Ingénierie, Ed Dunod*.

131 Vankar, P. S., Shanker, R., Mahanta, D., & Tiwari, S. C. (2008). Ecofriendly sonicator dyeing of cotton with *Rubia cordifolia* Linn. using biomordant. *Dyes and pigments*, 76(1), 207-212.

132 Haji, A. (2010). Functional dyeing of wool with natural dye extracted from *berberis vulgaris* wood and *rumex hymenosepolus* root as biomordant. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 29(3), 55-60.

133 Mehrparvar, L., Safapour, S., Sadeghi-Kiakhani, M., & Gharanjig, K. Chitosan-polypropylene imine dendrimer hybrid: a new ecological biomordant for cochineal dyeing of wool. *Environmental Chemistry Letters*, 1-7.

134 Annadurai, G., L.Y. Ling, and J.-F. Lee, *Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(1): p. 337-346.

135 Heywood, D., *Textile finishing*. 2003: Society of Dyers and Colourists Bradford,, UK.

136 Rouette, H.-K., et al., *Encyclopedia of textile finishing*. Vol. 20. 2001: Springer Berlin.

137 Gacén, J. and J. Maillo, *Algodón y Celulosa: Estructura y propiedades*. 1987: Universitat Politècnica de Catalunya.

138 Muzzarelli, R. A. (1973). Natural chelating polymers; alginic acid, chitin and chitosan Natural chelating polymers; alginic acid, chitin and chitosan: Pergamon Press.

139 Kumar, M. N. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. Reactive and functional polymers, 46(1), 1-27.

140 Liu, X. D., Nishi, N., Tokura, S., & Sakairi, N. (2001). Chitosan coated cotton fiber: preparation and physical properties. Carbohydrate Polymers, 44(3), 233-238.

141 Montazer, M., & Afjeh, M. G. (2007). Simultaneous X-linking and antimicrobial finishing of cotton fabric. Journal of Applied Polymer Science, 103(1), 178-185

142 Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science, 31(7), 603-632.

143 Shirvan, A. R., Nejad, N. H., & Bashari, A. (2014). Antibacterial Finishing of Cotton Fabric via the Chitosan/TPP Self-Assembled Nano Layers. Fibers and Polymers, 15(9), 1908-1914.

144 Vartiainen, J., Rättö, M., Tapper, U., Paulussen, S., & Hurme, E. (2005). Surface modification of atmospheric plasma activated BOPP by immobilizing chitosan. Polymer Bulletin, 54(4-5), 343-352

145 Zikakis, J. (Ed.). (2012). *Chitin, chitosan, and related enzymes*. Elsevier.

146 Dev, V.G., et al., *Dyeing and antimicrobial characteristics of chitosan treated wool fabrics with henna dye*. Carbohydrate polymers, 2009. **75**(4): p. 646-650.

147 Dalluge J.J., Nelson B.C. Determination of tea catechins (2000) Journal of Chromatography A, 881 (1-2), pp. 411-424.

148 Punrattanasin, N. (2011). Investigation of ultraviolet protection properties of cotton fabric via azoic dyeing with green tea extract. In *Advanced Materials Research* (Vol. 331, pp. 279-282). Trans Tech Publications.

149 Sin-hee Kim, Dyeing characteristics and UV protection property of green Tea, dyed cotton fabrics. Fibers and polymers (2006), 7, 3, 255-261.

150 Contini, Marina, et al. "Extraction of natural antioxidants from hazelnut (*Corylus avellana* L.) shell and skin wastes by long maceration at room temperature." *Food Chemistry* 110.3 (2008): 659-669.

151 Martínez, A. 2001. Aceites esenciales. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. pp. 4-17.

152 Cerpa, M.G. 2007. Hidrodestilación de aceites esenciales: Modelado y caracterización. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Valladolid. pp. 25-53.

153 Nepote, V., Grosso, N. R., & Guzmán, C. A. (2005). Optimization of extraction of phenolic antioxidants from peanut skins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(1), 33-38.

154 Lapornik, B., Prošek, M., & Wondra, A. G. (2005). Comparison of extracts prepared from plant by-products using different solvents and extraction time. *Journal of food engineering*, 71(2), 214-222.

155 Wang, L., & Weller, C. L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*, 17(6), 300-312.

156 Wu, J., Lin, L., & Chau, F. T. (2001). Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells. *Ultrasonics sonochemistry*, 8(4), 347-352.

157 Zhang, Z. S., Wang, L. J., Li, D., Jiao, S. S., Chen, X. D., & Mao, Z. H. (2008). Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed. *Separation and Purification Technology*, 62(1), 192-198.

158 Jadhav, D., Rekha, B. N., Gogate, P. R., & Rathod, V. K. (2009). Extraction of vanillin from vanilla pods: A comparison study of conventional soxhlet and ultrasound assisted extraction. *Journal of Food Engineering*, 93(4), 421-426.

159 Perva-Uzunalić, A., Škerget, M., Knez, Ž., Weinreich, B., Otto, F., & Grüner, S. (2006). Extraction of active ingredients from green tea (*Camellia sinensis*): Extraction efficiency of major catechins and caffeine. *Food Chemistry*, 96(4), 597-605.

## **II. HIPÓTESIS DE PARTIDA Y OBJETIVOS**



## 1. Motivación

A pesar de que recientemente se viene hablando de la protección de los tejidos a la radiación ultravioleta, existe aún un gran desconocimiento del público en general. Tampoco existen muchas empresas en la industria textil que realice productos específicos de protección ultravioleta. Es cierto y está estudiado que los artículos textiles proporcionan la protección adecuada. Sin embargo, numerosos estudios han concluido que la mayor parte de las prendas ligeras de verano o para uso deportivo, no proporcionan una protección suficiente. Recientemente se han publicado estudios en los que se han descubierto que ha aumentado el número de problemas cutáneos en zonas tradicionalmente cubiertas por la ropa.

Surge el término de “textiles funcionales”, tejidos que además de ofrecer las propiedades intrínsecas de un textil permiten disfrutar de una función adicional aportando enormes beneficios.

Además del interés creciente en los textiles funcionales en diversos sectores, también se ha observado una mayor concienciación acerca de la protección que los textiles pueden ofrecer frente a la protección de agentes externos como la radiación ultravioleta (UV) con el fin de minimizar la radiación recibida por los usuarios.

De la combinación de ambas conciencias acrecentadas en los últimos tiempos de desarrollar tejidos funcionales que aporten valor añadido a los tradicionales y puedan ser incorporados en mercados a los que no se tenía acceso previamente, y del interés en mejorar la salud de la población previniendo de enfermedades potenciales, surge la principal línea de investigación de esta tesis. Se pretende por tanto desarrollar un método para la cuantificación del factor de protección ultravioleta (UPF) que mejore la precisión de medida disminuyendo el error de medida de los existentes en la actualidad, así como desarrollar tejidos con protección muy elevada que protejan frente a la radiación ultravioleta. Para la funcionalización de los tejidos tradicionales se emplearán tinturas con productos naturales que ofrezcan protección frente a la radiación ultravioleta

previniendo de esta forma una de las principales lacras de la sociedad actual, el cáncer, concretamente el de piel.

Se emplearán por tanto sustancias naturales para evitar el empleo de productos nocivos para el medio ambiente haciendo de los productos finales completamente respetuosos con el medio ambiente.



## 2. Hipótesis de partida

En la actualidad existen diversos métodos para la determinación del factor de protección ultravioleta destacando la técnica espectrofotométrica. Este método consiste en irradiar la muestra con un haz luminoso y medir la transmitancia resultante. Sabemos que los tejidos textiles son muy irregulares ya que son la mezcla ordenada de una serie de hilos que ya de por sí son irregulares. Además debido al ligamento empleado se generan una gran cantidad de intersticios en los tejidos.

Con la intención de buscar alternativas a esta técnica de medida de la protección ultravioleta aportada por los tejidos, esta tesis doctoral parte de una serie de hipótesis, extraídas de las investigaciones previas realizadas, que permiten definir los objetivos de la misma así como la metodología a emplear y a continuación se describen:

- Se estima que el método espectrofotométrico de determinación del factor de protección ultravioleta no es el idóneo ya que la conjunción de una superficie irregular y un área de medición muy pequeña como es el haz de radiación induce a cometer un error de medición elevado.
- En el método que en este trabajo se plantea, el sistema de medición es diferente ya que en vez de evaluar el tejido puntualmente mediante un haz luminoso, se realiza la medición de un área de  $1\text{cm}^2$ . Se parte de la hipótesis de que el error de medida será considerablemente inferior mediante el método alternativo a la espectrofotometría.
- Por otro lado, los parámetros del tejido que mayor influencia poseen en la protección frente a la radiación ultravioleta son los estructurales que son aquellos que no pueden ser modificados en determinadas prendas debido a restricciones del diseño de las mismas.
- Un sistema de medición del factor de protección ultravioleta debe ser fiable y reproducible para cualquier variación en el tipo de materia, estructura, color, acabados, etc.

### 3. Objetivos

A raíz de las hipótesis de partida, se plantea el principal objetivo del presente trabajo, **el estudio y validación de una nueva metodología para la obtención del factor de medición de la protección frente a la radiación ultravioleta (UPF), así como el estudio de la influencia de las características propias de los tejidos y la optimización de un proceso de funcionalización del textil con el que aportar la protección UV.** Este objetivo principal puede desglosarse en dos fases diferenciadas:

- El desarrollo de un método alternativo para la determinación del factor de protección ultravioleta (UPF) de los tejidos totalmente reproducible y que minimice el error de medida de las técnicas actuales.
- La funcionalización del algodón por medio de la tintura con colorantes naturales como el té de forma que le confiera un incremento del factor de protección frente a la radiación ultravioleta.

Con el fin de alcanzar el objetivo principal se definen una serie de objetivos parciales cuya consecución permitirá el cumplimiento global:

1. En primer lugar se identificará la influencia que poseen los parámetros intrínsecos de un tejido en el factor de protección frente a la radiación ultravioleta. Para ello se variarán una serie de parámetros con el fin de obtener un espacio muestral suficientemente amplio que contemple la variación de los parámetros con una mayor incidencia. Estos parámetros serán el color, el tipo de fibra, el ligamento y la densidad de trama. El gramaje del tejido también es un parámetro a estudiar ya que es resultado de la fibra empleada, el ligamento y la densidad de trama.

2. Obtener un método de medición alternativo a la espectrofotometría para obtener el factor UPF. Se pretende eliminar o minimizar

el error de medición presente en la técnica de medición espectrofotométrica. El nuevo método debe ser reproducible como lo es la técnica espectrofotométrica.

3. Obtener la correlación estadística entre los datos de las muestras obtenidos mediante el nuevo método y mediante la técnica espectrofotométrica. Es decir, el objetivo consiste en lograr obtener el valor UPF obtenido espectrofotométricamente a partir del nuevo método de determinación del UPF que se plantea.

4. Validar las tecnologías de extracción de las sustancias activas de diferentes tipos de tés con el fin de evaluar la influencia de la temperatura y el solvente empleado en el proceso, así como la cantidad de polifenoles obtenidos.

5. Estudiar la acción del quitosano como mordiente de tejidos para la posterior tintura con productos naturales evaluando parámetros de fuerza de color así como la mejora de las propiedades de protección frente a radiación ultravioleta conseguidas.

6. Obtener la técnica de tintura idónea para el tintado de algodón con extractos de té y empleando el quitosano como bio-mordiente. Determinar así mismo las propiedades de protección frente a la radiación ultravioleta de los tejidos tintados.

7. Verificar que el método de medición alternativo desarrollado, obtenga resultados válidos para todas las situaciones ensayadas.



### **III. EXPERIMENTAL**



## 1. Materiales

En la primera fase de la tesis se han empleado sustratos textiles con el fin de evaluar la influencia que poseen los parámetros en la determinación de la cantidad de radiación ultravioleta absorbida y para determinar un método alternativo para la medición del factor UPF.

En la segunda fase se estudia el proceso de funcionalización del algodón mediante la tintura con extractos naturales de té con el fin de incrementar el valor UPF de los mismos. Para llevar a cabo dicho estudio se ha empleado tejido de algodón, diferentes especies de tés, y quitosano como mordiente para la tintura de los tejidos.

### 1.1. Tejidos

Los tejidos empleados en la primera parte de la tesis se han desarrollado en el telar de calada SMIT que el departamento de Ingeniería textil y papelera de la Universidad Politécnica de Valencia posee en sus instalaciones en el Campus de Alcoi. Se han tejido un total de 72 muestras manteniendo la urdimbre constante de multifilamento de poliéster tangleado de 167 dtex, y una densidad de urdimbre de 60 h/cm. Además se han variado los parámetros más importantes y que poseen influencia directa en el factor UPF para evaluar cómo se relacionan con la tupidez del tejido y de qué modo afecta al UPF. Es por esto que las materias insertadas en trama han sido materias celulósicas como el algodón y la viscosa y materias sintéticas como poliamida y poliéster. En cuanto al color se ha escogido el amarillo (según clasificación CIELAB L\*:67,21, a\*:5,24, b\*:24,78) como tonalidad clara y el marrón (clasificación CIELAB L\*:30,62, a\*:5,43, b\*:3,29) como tonalidad oscura para observar si este parámetro posee una influencia significativa en el factor de protección ultravioleta. De igual forma se ha empleado un ligamento con elevado coeficiente de ligadura como es el tafetán y un ligamento con bajo coeficiente de ligadura como es el raso (ligamento 3e2 b4,1, con

coeficiente de ligadura 2/5) para observar la influencia en el factor de protección ultravioleta.

Además, se ha variado la densidad de trama para obtener tejidos con diferentes grados de tupidez siendo las densidades de trama escogidas de 5 pasadas/cm para los tejidos menos tupidos, 10, 12, 15, 20, 23, 25, 27, 29 y 30 pasadas/cm para los tejidos más tupidos. Por restricciones técnicas en algunos tejidos no se ha llegado a obtener 30p/cm ya que los hilos son demasiado gruesos para alcanzar tan altas densidades. En la tabla 4 se observan las muestras empleadas con sus referencias:

**Tabla 4. Características de las muestras.**

Referencia	Materia	Color	Ligamento	Densidad trama (p/cm)	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )
<b>1</b>	Alga	Amarillo	Tafetán	20	175,0
<b>1.1</b>	Alga	Marrón	Tafetán	20	176,1
<b>2</b>	Alga	Amarillo	Tafetán	10	128,4
<b>2.1</b>	Alga	Marrón	Tafetán	10	133,4
<b>3</b>	Alga	Amarillo	Tafetán	5	115,1
<b>3.1</b>	Alga	Marrón	Tafetán	5	121,5
<b>4</b>	Alga	Amarillo	Raso	20	124,1
<b>4.1</b>	Alga	Marrón	Raso	20	166,5
<b>5</b>	Alga	Amarillo	Raso	10	131,6
<b>5.1</b>	Alga	Marrón	Raso	10	135,0
<b>6</b>	Alga	Amarillo	Raso	5	116,6
<b>6.1</b>	Alga	Marrón	Raso	5	123,8
<b>7</b>	Alga	Amarillo	Raso	25	201,2
<b>7.1</b>	Alga	Marrón	Raso	25	201,0
<b>8</b>	Alga	Amarillo	Raso	30	286,4
<b>8.1</b>	Alga	Marrón	Raso	30	255,1
<b>9</b>	Viscosa	Amarillo	Raso	20	246,9
<b>9.1</b>	Viscosa	Marrón	Raso	20	250,3
<b>10</b>	Viscosa	Amarillo	Raso	10	188,1
<b>10.1</b>	Viscosa	Marrón	Raso	10	218,5
<b>11</b>	Viscosa	Amarillo	Raso	5	161,4
<b>11.1</b>	Viscosa	Marrón	Raso	5	163,5
<b>12</b>	Viscosa	Amarillo	Tafetán	12	236,5
<b>12.1</b>	Viscosa	Marrón	Tafetán	12	227,1
<b>13</b>	Viscosa	Amarillo	Tafetán	10	226,4



<b>13.1</b>	Viscosa	Marrón	Tafetán	10	227,0
<b>14</b>	Viscosa	Amarillo	Tafetán	5	163,7
<b>14.1</b>	Viscosa	Marrón	Tafetán	5	171,7
<b>15</b>	Algodón	Amarillo	Tafetán	20	154,6
<b>15.1</b>	Algodón	Marrón	Tafetán	20	159,7
<b>16</b>	Algodón	Amarillo	Tafetán	10	127,2
<b>16.1</b>	Algodón	Marrón	Tafetán	10	134,5
<b>17</b>	Algodón	Amarillo	Tafetán	5	114,5
<b>17.1</b>	Algodón	Marrón	Tafetán	5	119,8
<b>18</b>	Algodón	Amarillo	Raso	20	133,9
<b>18.1</b>	Algodón	Marrón	Raso	20	157,5
<b>19</b>	Algodón	Amarillo	Raso	10	128,9
<b>19.1</b>	Algodón	Marrón	Raso	10	131,9
<b>20</b>	Algodón	Amarillo	Raso	5	121,1
<b>20.1</b>	Algodón	Marrón	Raso	5	122,1
<b>21</b>	Algodón	Amarillo	Raso	25	162,8
<b>21.1</b>	Algodón	Marrón	Raso	25	163,0
<b>22</b>	Algodón	Amarillo	Raso	27	168,9
<b>22.1</b>	Algodón	Marrón	Raso	27	173,9
<b>23</b>	Algodón	Amarillo	Raso	29	171,9
<b>23.1</b>	Algodón	Marrón	Raso	29	172,0
<b>24</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Raso	23	371,0
<b>24.1</b>	Poliamida 6.6	Marrón	Raso	23	340,0
<b>25</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Raso	20	320,6
<b>25.1</b>	Poliamida 6.6	Marrón	Raso	20	318,5
<b>26</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Raso	10	206,6
<b>26.1</b>	Poliamida 6.6	Marrón	Raso	10	210,7
<b>27</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Raso	5	153,0
<b>27.1</b>	Poliamida 6.6	Marrón	Raso	5	157,0
<b>28</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Tafetán	10	214,5
<b>28.1</b>	Poliamida 6.6	Marrón	Tafetán	10	219,2
<b>29</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Tafetán	5	156,8
<b>29.1</b>	Poliamida 6.6	Marrón	Tafetán	5	161,6
<b>30</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Tafetán	15	258,9
<b>30.1</b>	Poliamida 6.6	Marrón	Tafetán	15	263,4
<b>31</b>	Poliéster	Amarillo	Tafetán	15	223,7
<b>31.1</b>	Poliéster	Marrón	Tafetán	15	225,1
<b>32</b>	Poliéster	Amarillo	Tafetán	10	176,4
<b>32.1</b>	Poliéster	Marrón	Tafetán	10	183,8
<b>33</b>	Poliéster	Amarillo	Tafetán	5	136,0
<b>33.1</b>	Poliéster	Marrón	Tafetán	5	144,0

<b>34</b>	Poliéster	Amarillo	Raso	20	253,9
<b>34.1</b>	Poliéster	Marrón	Raso	20	250,7
<b>35</b>	Poliéster	Amarillo	Raso	10	171,8
<b>35.1</b>	Poliéster	Marrón	Raso	10	181,0
<b>36</b>	Poliéster	Amarillo	Raso	5	135,0
<b>36.1</b>	Poliéster	Marrón	Raso	5	143,1

Para la segunda fase de la tesis, el tejido empleado posee las siguientes características, recogidas en la tabla 5:

**Tabla 5. Características del tejido.**

<b>Materia</b>	<b>Gramaje (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Ligado</b>	<b>Tipo</b>	<b>Referencia</b>
Algodón 100%	210	Jacquard - Raso	Calada	Co 210

Los ensayos llevados a cabo sobre el tejido se toman en las zonas del tejido de fondo evitando los diseños. El ligamento del raso es concretamente 3e2 b4,1 para el fondo y el 3e2 para el escudo de la UPV, siendo en ambos casos, el coeficiente de ligadura de 2/5. La densidad de trama es de 24 h/cm y la densidad de urdimbre de 32 h/cm.

#### **1.2. Tés**

Se han realizado distintas tinturas utilizando 4 tipos de tés, blanco, rojo, verde y negro, obtenido de muestras comerciales.

#### **1.3. Bio-mordiente (quitosano)**

Como mordiente natural se ha empleado el quitosano de peso molecular medio, bajo y procedente de cáscara de gambas, todos suministrados por Aldrich. Para la preparación del quitosano ha sido necesario el uso de ácido acético glacial (98% de riqueza) suministrado por Akralab.

## 2. Métodos

En este apartado se describe, por un lado el método experimental seguido para la determinación de la transmitancia de los tejidos por el método alternativo que se va a evaluar. Para la segunda parte del trabajo se describen los métodos de extracción empleados (maceración y ebullición), así como el proceso de tintura llevado a cabo. También se detallan cada una de las técnicas instrumentales utilizadas.

### 2.1. Determinación de la transmitancia

Para la evaluación de la transmitancia del tejido mediante el nuevo método se emplean principalmente estos tres dispositivos:

- Lámpara de emisión de luz UV
- Sonda captadora
- Caja completamente opaca

La metodología del sistema alternativo de medición a la espectrofotometría consiste en irradiar la muestra mediante una lámpara ultravioleta a diferentes longitudes de onda. Se interpone la muestra entre el detector y la fuente emisora colocando la probeta sobre la sonda y la transmitancia que llega al sensor es medida de forma que indica la cantidad de irradiancia que el tejido no es capaz de bloquear.

#### 2.1.1. Lámpara de emisión UV

En primer lugar se va a describir la lámpara de emisión UV. Esta lámpara es una lámpara horizontal, modelo VL-6C de Vilber Lourmat, en la que se encuentra instalado

un tubo de emisión de luz UV. Además posee un filtro de luz UV que minimiza la interferencia de luz blanca que le permite detectar fácilmente la fluorescencia débil. Además los tubos de emisión de luz UV pueden intercambiarse, por lo que únicamente intercambiándolos se pueden conseguir diferentes longitudes de onda de emisión. Por lo tanto la lámpara, que se observa en la figura 26, permite emitir radiación en las zonas del ultravioleta A y B. Las longitudes de onda a las que emite la lámpara son 312nm (UVB) y 365nm (UVA).



**Figura 26. Lámpara de emisión de luz UV.**

La lámpara se encuentra soportada por una base con una garra de modo que la dirección de la radiación sea descendiente incidiendo perpendicularmente sobre la probeta.

Los tubos de radiación ultravioleta emiten a una longitud de onda determinada y es por esto que deben cambiarse como se observa en la figura 27, para conseguir mediciones de irradiancia de ultravioleta A y B.



Figura 27. Lámpara de emisión de luz UV y tubos de radiación UVA y UVB.

### 2.1.2. Sonda detectora

La sonda captadora de luz UV se encuentra en la base de soporte de la lámpara ultravioleta por lo que toda la radiación incidente será captada por la sonda. La sonda va conectada al equipo Delta y este a un ordenador para el procesamiento de los datos. Además, al aparato Delta Ohm HD 2102.2, se le pueden acoplar sondas de medición de luminancia, iluminancia, irradiancia o PAR, pero para este estudio se emplearán las sondas de captación de ultravioleta A y B, en la figura 28.



Figura 28. Sondas de detección y aparato de medición HD2102.2

Por último todo este sistema queda cerrado en una caja completamente opaca para evitar que existan interferencias lumínicas del medio en la toma de las mediciones. Aunque la cantidad de radiación ultravioleta del medio que incide sobre la sonda es ínfima, la medición del ultravioleta A se puede ver ligeramente afectada por el medio ya que se encuentra cerca del espectro visible.

#### 2.1.3. Caja opaca

La misión de la caja opaca es únicamente evitar interferencias de la luz del laboratorio y la radiación ultravioleta natural que pueda entrar a través de las ventanas. Es decir conseguir un sistema de medición totalmente aislado del exterior, eliminando así las posibles interferencias en las mediciones, como se observa en la figura 29.



Figura 29. Caja opaca

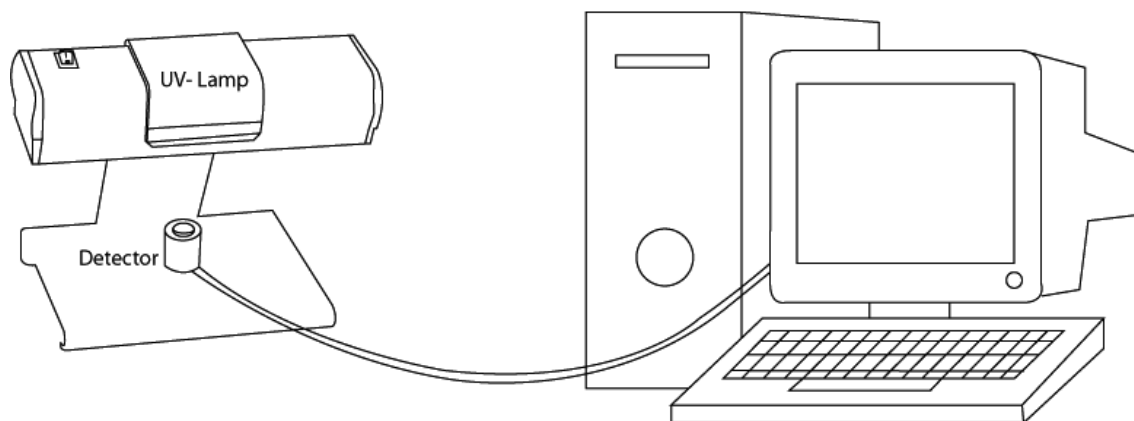
#### 2.1.4. Metodología experimental

El método operativo seguido para realizar los ensayos en el laboratorio no es demasiado complejo.

En primer lugar se deben preparar las probetas ajustándolas a las especificaciones consideradas. Para ello se seguirán las directrices marcadas en la norma ISO 139:2005 [1]. De esta forma, las probetas tendrán un tamaño de 10x10cm ya que es el área que cubre perfectamente el detector. Todas las muestras fueron escogidas del centro del tejido y el resto de muestras de una distancia no mayor a 1cm de la primera muestra tal y como indica la norma. Posteriormente fueron acondicionadas durante 120 minutos a una temperatura de 22°C y un valor de humedad relativa del 62%. Una vez se han preparado las muestras, se procede a realizar la medición. Para ello la probeta de tejido se superpone en la sonda captadora de modo que toda la radiación que llega a la sonda, primeramente debe pasar por el tejido.

La sonda se coloca siempre en la misma posición sobre la base de la lámpara de modo que las condiciones siempre son idénticas.

A continuación se enciende la lámpara ultravioleta con el tubo de radiación deseada, y una vez se haya superpuesto la probeta se procede a colocar la caja opaca. El esquema experimental para llevar a cabo las mediciones es como se observa en la figura 30.



**Figura 30. Metodología experimental**

Las mediciones se van almacenando en el equipo HD 2102.2 y posteriormente serán exportados en formato Excel para una mayor comodidad de trabajo en el análisis

de los datos. Estas mediciones se realizan a intervalos de 5 segundos y el tiempo total de medición es de 5 minutos por lo que se tendrán un total de 12 mediciones. Cada 90 segundos la muestra se mueve de ubicación con el fin de homogeneizar los resultados y discriminar el efecto del ligamento que ha demostrado ser el parámetro del tejido que mayor influencia posee con el UPF.

## **2.2. Sistemas de extracción**

Para poder comparar distintos métodos de extracción para cada uno de los tés se han seleccionado el sistema por infusión o ebullición y el de maceración en frío.

### **2.2.1. Maceración**

La metodología de extracción mediante maceración consiste en “Mantener sumergida alguna sustancia sólida en un líquido a la temperatura ambiente, con el fin de ablandarla o de extraer de ella las partes solubles”, según indica la Real Academia de la lengua española (RAE) en el diccionario de la lengua española.

La importancia de esta técnica de extracción reside en la obtención a través del líquido, de los compuestos solubles en el mismo de la fase sólida. Esta técnica genera dos productos que pueden ser empleados en función de las necesidades de uso como son el sólido ausente de esencias y el propio extracto que será el producto empleado en el presente trabajo. La naturaleza de los compuestos extraídos depende de la materia prima empleada así como del líquido de extracción [2].

Es por tanto muy importante el empleo del solvente adecuado para la obtención de las esencias de los productos sólidos. El empleo de disolventes con elevada polaridad incrementa el rendimiento de la extracción por lo que los disolventes más empleados para llevar a cabo las extracciones son el etanol y el metanol siendo el primero el más empleado ya que ofrece los mejores resultados [3,4]. Además, como se



ha comentado anteriormente, con el uso de bio-colorantes es habitual el uso de bio-mordientes. En este trabajo se emplearán como sustancias tintóreas diferentes tipos de tés y mordientes para la tintura el quitosano, siguiendo los principios de una tintura respetuosa con el medio ambiente. Para la extracción del colorante, obviamente también se seguirán los principios de una extracción verde por lo que el disolvente seleccionado será el etanol ya que es considerado un agro-disolvente [5].

Por tanto, para llevar a cabo la extracción de los principios activos del té se dejará reposar la disolución de etanol con 2g/L de sustrato sólido en un recipiente de vidrio cerrado, a temperatura ambiente durante 48 horas.

### **2.2.2. Ebullición**

La metodología por ebullición se define, según indica la RAE, como la “Acción de extraer de las sustancias orgánicas las partes solubles en agua”. La técnica de extracción mediante ebullición es una de las técnicas más sencillas que se conocen ya que simplemente se requiere de un recipiente en el que se introduce la sustancia sólida durante un tiempo determinado. Como solvente se pueden emplear disolventes orgánicos como el etanol o metanol, o simplemente agua que será la empleada en este trabajo.

Por tanto, para la extracción de las sustancias se prepara un baño de agua destilada con 2 g/L de sustrato sólido y se mantiene a 90-100°C durante 2 horas.

### **2.3. Pre-tratamiento del tejido**

Previamente a la tintura del tejido con colorantes provenientes de las extracciones, se ha realizado un proceso de pre-tratamiento para favorecer la tintura con mordientes naturales. Para ello se han preparado disoluciones de 3, 5, 10 y 15g/L

de quitosano de peso molecular medio, bajo y proveniente del caparazón de las gambas, y 3mL/L. de ácido acético.

El tejido fue tratado por impregnación utilizando un fulard vertical modelo TEPA con una presión entre rodillos exprimidores de 1 bar y una velocidad de 1 m/min. Con estas condiciones de fulardado se obtuvo un pick up<sup>3</sup> de alrededor del 80%. Posteriormente las muestras fueron secadas a 60°C en un secadero horizontal de infrarrojos, como se observa en la figura 31 (Screen Printing Engineering TD-20), y curadas a diferentes temperaturas durante 3 minutos en una estufa de convección por aire forzado (WTC Binder 030), figura 32.



**Figura 31. Secadero de infrarrojos horizontal**

---

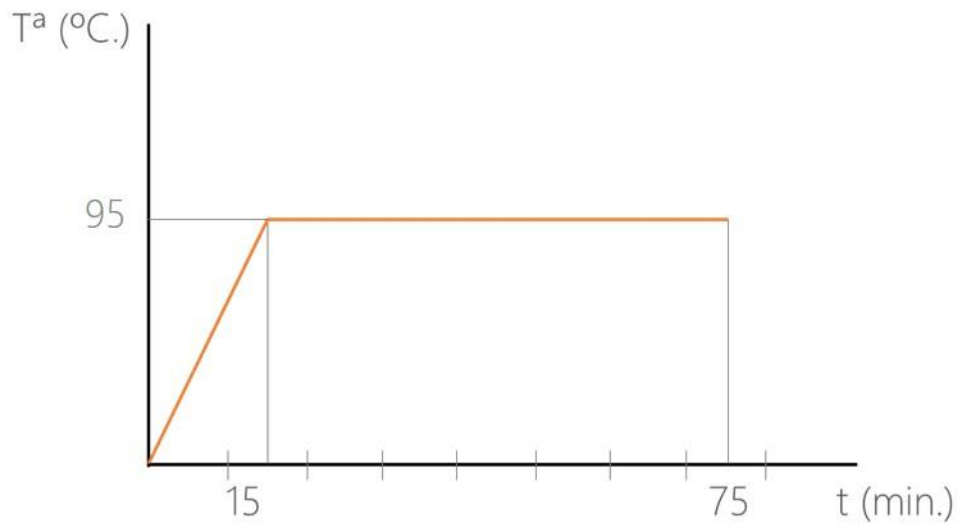
<sup>3</sup> Pick up: % de impregnación del tejido



Figura 32. Estufa de aire forzado

#### 2.4. Proceso de tintura

El proceso de tintura con los extractos naturales se ha llevado a cabo mediante el proceso por agotamiento con una relación de baño de 1/40. El procedimiento seguido consiste en disolver el colorante en una solución que se denominará baño de tintura y en el que se introducirá la materia textil. El baño de tintura fue preparado con un 50% de la extracción resultante y 50% de agua. Las muestras textiles fueron sumergidas en el baño de agotamiento durante 1 hora a 90-95°C. La transferencia del colorante del baño a la fibra, se produce por la intervención de las fuerzas de afinidad entre colorante y materia textil a teñir [6]. En la figura 33 se observa el diagrama seguido para llevar a cabo el proceso de tintura por agotamiento.



**Figura 33. Diagrama del proceso de tintura por agotamiento.**

Con el fin de comprobar la influencia que poseen los principios activos del té se realizará una tintura de forma que sea posible descartar el efecto del color como principal causante del incremento de UPF de las muestras. Para ello se realizarán unas tinturas con los siguientes colorantes:

- Amarillo Solar 3LG 160%
- Rojo brillante Solar BA (C.I. Direct Red 80)
- Azul Brillante Solar BL (C.I. Direct Blue 106)

Las tinturas se han realizado siguiendo las siguientes formulaciones (% = %spf):

- Tintura 1: AMARILLO 0'6%; ROJO 0'2%; AZUL 0'2 %
- Tintura 2: AMARILLO 0'4%; ROJO 0'4%; AZUL 0'2 %
- Tintura 3: AMARILLO 0'4%; ROJO 0'2%; AZUL 0'4 %

### 3. Técnicas instrumentales y analíticas

#### 3.1. Determinación del gramaje de un tejido

El gramaje de los sustratos textiles utilizados es uno de los parámetros objeto de estudio, ya que puede influir en la mayor o menor capacidad de absorción y reflexión de la radiación ultravioleta traduciéndose en mayor o menor capacidad de protección frente a radiación ultravioleta.

Para determinar el gramaje del tejido se ha utilizado un Cortador de Probetas para muestras de Gramaje (Antonio Brustio S.R.L.), siguiendo la norma UNE-EN ISO 12127 (1998): Textiles. Tejidos. Determinación de la masa por unidad de superficie de muestras pequeñas.

El procedimiento consiste en cortar distintas probetas del tejido objeto de determinación mediante el cortador de probetas que se observa en la figura 34, estas probetas tendrán una superficie de 100 cm<sup>2</sup>, una vez cortadas se pesan y se expresa el resultado en gramos por metro cuadrado. Cabe destacar que los tejidos durante el corte deben estar relajados.



Figura 34. Cortador probetas para determinación del gramaje de los tejidos

### 3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido (o SEM, de *Scanning Electron Microscopy*), es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que éstas sean conductoras [7].

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra, recubierta previamente por una capa de metal delgado, y mediante un detector apropiado para registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1.000 a 30.000 V. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Se utiliza el microscopio electrónico de barrido Phenom microscope (Fei Company, Oregon, USA). mostrado en la figura 35:



**Figura 35. Microscopio electrónico de barrido Phenom Microscope (FEI Company)**

Previamente las muestras han sido recubiertas con una capa de oro y paladio con la finalidad de transformarlas en conductoras utilizando el Sputter Coater EMITECH mod. SC7620 (Quorum Technologies Ltd., EastSussex, UK), observado en la figura 36.

La capa de oro depositada en condiciones de vacío es de entre 5-7 nm. Las muestras analizadas eran de dimensiones 4 x 4 mm aproximadamente, y el análisis siempre se ha realizado por el haz del tejido.



Figura 36. Sputter Coater EMITECH mod. SC7620

### 3.3. Determinación del UPF espectrofotométricamente

La determinación espectrofotométrica del UPF de los tejidos descrita en la norma UNE-EN 13758-1, es la más empleada en la actualidad.

El espectrofotómetro empleado para la determinación del factor UPF está compuesto por una fuente de radiación UV que proporciona radiación UV a través de la gama de longitud de onda de 290 a 400nm, una esfera integradora que disponga de aberturas totales que no representen más del 10% de la superficie esférica interna siendo esta de un material mate reflectante.

Además debe poseer un monocromador adecuado para realizar mediciones con una anchura de banda espectral de 5nm en la región de longitud de onda que emite la fuente de radiación. También es necesario un filtro de luz UV que transmita de forma significativa solo a longitudes de onda inferiores a 400nm y un portaprobetas para sujetar la probeta en el plano y sin tensión. [8]



Las pruebas se han realizado en el Institut d'Investigació Tèxtil i Cooperació Industrial de Terrassa, de la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC) ya que en la Universidad Politécnica de Valencia no se dispone del espectrofotómetro oportuno. Estos ensayos se han realizado según la norma AS/NZS 4399:1996 [9], con el espectro solar de Irradiancia espectral según CIE 85 (medida el 3 de Julio a mediodía en Alburquerque).

Para la obtención del UPF espectrofotométricamente se realiza un barrido desde 290 hasta 400nm. Se realizan un total de 10 scanners, para posteriormente obtener la media de los valores de UPF y la desviación estadística de las mediciones. Dado el coste de realizar dichos análisis en el Institut d'Investigació Tèxtil i Cooperació Industrial de Terrassa únicamente se han enviado 34 tejidos seleccionados teniendo en cuenta las características de los mismos para que exista un espacio muestral variado y extenso.

En la tabla 6 se muestran las características de los tejidos de los que se obtendrá el valor UPF:

Tabla 6. Muestras cuyo UPF se ha evaluado espectrofotométricamente

Referencia	Materia	Color	Ligamento	Densidad trama (p/cm)	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )
<b>1</b>	Alga	Amarillo	Tafetán	20	175
<b>1.1</b>	Alga	Marrón	Tafetán	20	176,1
<b>2</b>	Alga	Amarillo	Tafetán	10	128,4
<b>3</b>	Alga	Amarillo	Tafetán	5	115,1
<b>5.1</b>	Alga	Marrón	Raso	10	135
<b>6.1</b>	Alga	Marrón	Raso	5	123,8
<b>7</b>	Alga	Amarillo	Raso	25	201,2
<b>7.1</b>	Alga	Marrón	Raso	25	201
<b>8</b>	Alga	Amarillo	Raso	30	286,4
<b>8.1</b>	Alga	Marrón	Raso	30	255,1
<b>10.1</b>	Viscosa	Marrón	Raso	10	218,5
<b>13</b>	Viscosa	Amarillo	Tafetán	10	226,4
<b>14</b>	Viscosa	Amarillo	Tafetán	5	163,7
<b>15</b>	Algodón	Amarillo	Tafetán	20	154,6
<b>15.1</b>	Algodón	Marrón	Tafetán	20	159,7
<b>16</b>	Algodón	Amarillo	Tafetán	10	127,2
<b>17</b>	Algodón	Amarillo	Tafetán	5	114,5
<b>18</b>	Algodón	Amarillo	Raso	20	133,9
<b>20.1</b>	Algodón	Marrón	Raso	5	122,1
<b>21.1</b>	Algodón	Marrón	Raso	25	163
<b>22</b>	Algodón	Amarillo	Raso	27	168,9
<b>24</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Raso	23	371
<b>25</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Raso	20	320,6
<b>26</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Raso	10	206,6
<b>27</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Raso	5	153
<b>28.1</b>	Poliamida 6.6	Marrón	Tafetán	10	219,2
<b>29</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Tafetán	5	156,8
<b>30</b>	Poliamida 6.6	Amarillo	Tafetán	15	258,9
<b>31.1</b>	Poliéster	Marrón	Tafetán	15	225,1
<b>32</b>	Poliéster	Amarillo	Tafetán	10	176,4
<b>33</b>	Poliéster	Amarillo	Tafetán	5	136
<b>34</b>	Poliéster	Amarillo	Raso	20	253,9
<b>35.1</b>	Poliéster	Marrón	Raso	10	181
<b>36.1</b>	Poliéster	Marrón	Raso	5	143,1

### 3.4. Espectrofotómetro de absorción

La espectrofotometría de absorción emplea la interacción de la radiación electromagnética con la materia. En la espectrometría de absorción, se compara la intensidad de un haz de luz medida antes y después de la interacción con una muestra. La espectrometría UV-visible se refiere a técnicas donde se mide cuánta luz de una longitud de onda particular es absorbida por una muestra, ya que el color a menudo puede correlacionarse con la presencia y/o la estructura de una sustancia química particular [10]. Esta técnica se emplea para conocer la absorción de fotones por una o más sustancias presentes en las extracciones. La longitud de onda en la cual el fotón incidente se absorbe es determinada por la diferencia en los niveles de energía disponibles de las diferentes sustancias presentes en la muestra. Esta es la selectividad de la espectrometría de absorbancia, la capacidad de generar fuentes de fotones (luz) que son absorbidas sólo por algunos componentes en una muestra.

Para llevar a cabo las mediciones se ha empleado el equipo Espectrofotómetro UV-VIS 1000, CECIL. Mediante este equipo es posible realizar mediciones de las muestras en el rango del espectro electromagnético comprendido entre 200 y 1000nm. Para llevar a cabo las mediciones de las extracciones se introducirán en una cubeta de vidrio de cuarzo y se someterán a radiación entre 200 y 700nm.

Mediante esta técnica se pretende obtener tanto el espectro de los extractos y poder determinar las diferencias existentes entre la técnica de extracción, así como conocer la absorbancia que presenten en la región del ultravioleta comprendida entre 200 y 400nm.

### 3.5. HPLC

La cromatografía líquida de alta eficacia o high performance liquid chromatography (HPLC) es un tipo de cromatografía utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

En la HPLC el compuesto pasa por la columna cromatográfica a través de la fase estacionaria mediante el bombeo de líquido a alta presión a través de la columna. La muestra a analizar es introducida en pequeñas cantidades y sus componentes se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que adelantan por la columna. El grado de retención de los componentes de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil [11].

Esta técnica se emplea para la determinación de los polifenoles presentes en los extractos de los diferentes téis. El equipo empleado ha sido el AB SCIEX TripleTOF™ 5600 LC/MS/MS y la calibración automatizada se realizó utilizando un sistema externo de entrega de calibración (CDS) que infunde solución de calibración antes de la introducción de la muestra. Las muestras fueron inyectadas tanto en positivo como en negativo con las siguientes condiciones:

- Fuente Ion gas 1 (GC1): 55 psi
- Fuente Ion gas 2 (GC2): 55 psi
- Cortina de gas 1: 35 psi
- Temperatura: 400°C
- Voltaje de spray Ion (ISVF): -4500
- Energía de colisión (CE): -40

Tabla 7. Condiciones del equipo HPLC.

Tiempo (min)	H <sub>2</sub> O (0.1%ácido fórmico)	ACN (0.1%ác. fórmico)
0	95	5
14	90	10
29	80	20
39	65	35
40	57	43
41	0	100
44	0	100
50	95	5

La columna empleada es columna Phenomenex C18, 5  $\mu\text{m}$  (4.6 x 250 mm) con un tiempo de acumulación de 100ms.

### 3.6. Espectrofotómetro de reflexión

Un espectrofotómetro es un instrumento que sirve para medir, en función de la longitud de onda, la relación entre valores de una misma magnitud fotométrica relativos a dos haces de radiaciones electromagnéticas (REM), comúnmente denominado Luz, facilitando la identificación, calificación y cuantificación de su energía. Cuando la luz atraviesa una sustancia, parte de la energía es absorbida. El color de las sustancias se debe a que estas absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca que incide sobre ellas, y sólo vemos aquellas longitudes de onda que no fueron absorbidas.

El funcionamiento de un espectrofotómetro consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca y calcular la cantidad de luz que refleja dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda. La máquina envía un haz luminoso a diferentes longitudes de onda [12]. Las reflexiones ofrecen valores X, Y, Z y representan a las variables  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  coordenadas CIELAB calculadas por una serie de ecuaciones [13].

Lo más usual es que los datos se recojan en 31 intervalos de longitudes de onda (los cortes van de 400 nm, 410 nm, 420 nm hasta los 700 nm). Esto se consigue haciendo pasar la luz a través de un dispositivo monocromático que fracciona la luz en distintos intervalos de longitudes de onda. El instrumento, observado en la figura 37, se calibra con una muestra o placa blanca cuya reflectancia en cada segmento de longitudes de onda se conoce en comparación con una superficie de reflexión difusa perfecta. La reflectancia de una muestra se expresa como una fracción entre 0 y 1, o como un porcentaje entre 0 y 100.



**Figura 37. Espectrofotómetro de reflexión MINOLTA 3600d**

Con el objeto de comparar mediciones del grado de blancura de forma objetiva se ha utilizado un espectrofotómetro de reflexión MINOLTA CM-3600d según lo especificado en las normas UNE-EN ISO 105 J01:1997 “Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J01: Principios generales para la medición del color de superficies” y UNE-EN ISO 105 J02:1997 “Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J02: Determinación instrumental del grado de blanco relativo”.

También se ha empleado el espectrofotómetro de reflexión MINOLTA CM-3600d para la obtención de las coordenadas cromáticas de las muestras una vez han sido tintadas y poder determinar objetivamente la fuerza de color, que viene representada mediante el valor K/S en el espectro de la región visible (400-700 nm) y se calcula en base a la ecuación de Kubelka-Munk:

$$K/S = (1-R)_2/2R \quad (3)$$

Donde K es el coeficiente de absorción, R es la reflectancia de la muestra tintada y S el coeficiente de difusión. Por otro lado la diferencia de color de las muestras tintadas respecto la muestra sin tintar se obtiene de acuerdo a la siguiente ecuación:

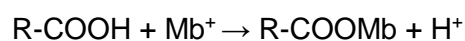
$$\text{Diferencia de color } (\Delta E) = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2} \quad (4)$$

Donde  $\Delta L = L^*$  sin tintar –  $L^*$  tintada;  $\Delta a^* = a^*$  sin tintar –  $a^*$  tintada;  $\Delta b^* = b^*$  sin tintar –  $b^*$  tintada; “ $L^*$ ” describe la luminosidad, “ $a^*$ ” medida de matices rojo-verde, y “ $b^*$ ” medida de matices azul-amarillo.

Tanto para la obtención del grado de blancura de los tejidos como las coordenadas cromáticas de la tintura la geometría instrumental fue  $d/8$ , con exclusión del componente especular. El área de observación era de 25,4 mm de diámetro. La energía ultravioleta estaba incluida. Las medidas se realizaron con el observador patrón CIE-Lab  $10^\circ$  y el iluminante estándar D65 para el intervalo de longitudes de onda de 400-700 nm.

### 3.7. Método de azul de metileno

Para la determinación de los grupos carboxilo libres presentes en el tejido de algodón tratado con mordientes, se ha utilizado el método azul de metileno descrito por Davidson [14], basado en un intercambio de iones esquematizado en la siguiente reacción:



Donde  $Mb^+$  es el catión de azul de metileno.

Esta reacción depende de la concentración de azul de metileno, del pH y de otros cationes eventualmente presentes en la solución que pueden entrar en competición con los cationes de azul de metileno (Cl 52030) [15]. El pH final es necesario para obtener una neutralización completa de los grupos hidroxilo, así como para evitar las interacciones debidas a posibles grupos carbonilo, debe estar alrededor de 8. Es pues indispensable utilizar una solución tampón, lo que inevitablemente comporta la presencia de cationes suplementarios que pueden entrar en competición, como se ha comentado, con los del azul de metileno. No obstante, la afinidad de los cationes del colorante por los carboxilos celulósicos es mayor que la de muchos otros cationes (por ejemplo el sodio). En todo caso el efecto puede ser evitado realizando un lavado previo del tejido con ácido clorhídrico.

Existen otros métodos para la determinación de grupos carboxilo, pero presentan el inconveniente de la interferencia producida por los grupos carbonilo, lo cual no ocurre con el método azul de metileno [16,17].

Davidson determinó las condiciones operatorias con el fin de tener una estricta equivalencia entre la absorción de azul de metileno y el contenido de grupos carboxilo. Estas condiciones son determinadas al 50% del consumo de una mezcla de solución de azul de metileno 0,2mM, de barbital (ácido 5-5 dietilbarbitúrico) 0,625 mM y de sosa 0,4 mM. Las concentraciones de azul de metileno de determinan en el espectrofotómetro de absorbancia a 640 nm.

Los reactivos a utilizar son los siguientes:

- Hidróxido sódico (NaOH)
- Barbital ( $C_8H_{12}N_2O_3$ )
- Ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N
- Azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ )



### 3.7.1. Preparación de los reactivos y soluciones patrón

- Solución de sosa 2M: En un matraz aforado de un litro, disolver 81,63 g de perlas de NaOH en agua destilada, obteniendo de esta manera una solución de sosa 2M.
- Solución Tampón: Se prepara una solución tampón 0,0625 M, para ello la solución madre deberá diluirse 100 veces antes de su utilización para realizar la curva de calibrado. En la preparación de la solución de azul de metileno, se utiliza la solución patrón madre, ya que junto con el azul de metileno, 10 mL de solución tampón madre se enrasa a 1L (se realiza la disolución para tener la molaridad 0,625 mM). Lo mismo ocurre con la disolución de sosa, que para el experimento debe ser 0,4 mM; al poner 20 mL de una solución de sosa 2 M enrasadas a 1L, y posteriormente añadir 10 mL de esta solución en la solución azul de metileno, la molaridad final de la sosa es de 0,4mM.
- Entonces para la preparación de la disolución tampón madre, en un matraz aforado de 1L se adicionan 900 mL de agua destilada y 11,51 g de barbital junto con 20 mL de sosa 2M que ayudará a la disolución del barbital. Agitar hasta observar una completa disolución. Enrasar a 1L con agua destilada. Se obtiene así una solución tampón 0,0625 M.
- Solución azul de metileno 0,2 mM: disolver 0,078 g. de azul de metileno (82% de pureza) en 200 mL de agua destilada. Añadir 10 mL de solución tampón madre\*. Introducir en un matraz aforado de 1 L y enrasar con agua destilada. Comprobar que el pH de la disolución es aproximadamente 8,6.
- Solución patrón: se preparan 4 disoluciones patrón a concentraciones conocidas de azul de metileno (0,001 g/L, 0,0025 g/L, 0,005 g/L y 0,01 g/L) de la disolución tampón.

### 3.7.2. Procedimiento

1. Se determina el peso seco de los tejidos (2 g)
2. Se lava la muestra con 250 mL de HCl 0,1 N y seguidamente con 750 mL de agua destilada.
3. Secar la muestra a 50°C durante 5 h. y volver a pesar.
4. En un matraz de 200 mL se adiciona la muestra junto con 50 mL de solución azul de metileno 0,2 mM, se agita bien hasta observar la completa impregnación del tejido, se tapa y se guarda en la oscuridad durante 20 horas.
5. Se filtra el tejido y se recoge el baño filtrado.
6. Se toman 4 mL de este filtrado y se introducen en un matraz aforado de 100 mL y se enrasa con la solución tampón (0,625 mM), ya que para entrar en la recta de calibrado de ha de diluir 25 veces la muestra a ser analizada.
7. Antes de la medición de la muestra problema, se realiza la recta de calibrado con las soluciones patrón previamente preparadas.

Para obtener el resultado de la absorbancia de todas las muestras, tanto las muestras problema como las muestras patrón, se ha utilizado un espectrofotómetro modelo Genesys 10 UV de la casa Thermo Scientific, observado en la figura 38.



Figura 38. Espectrofotómetro Genesis 10 UV

### 3.7.3. Cálculos

El cálculo del contenido de grupos carboxilo expresado en milimoles por 100 g de tejido, se realiza mediante la siguiente ecuación (1):

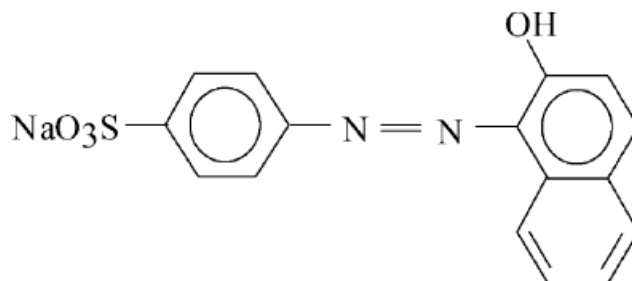
$$\text{Grupos carboxilo} = \frac{(c-c')0,05 \cdot 100}{p} \quad (1)$$

Donde  $c$  es la concentración inicial de azul de metileno y  $c'$  después de la reacción,  $0,05$  son los litros de solución de azul de metileno añadidos,  $p$  peso de la muestra.

### 3.8. Técnica mediante Acid Orange 7

La técnica de Acid Orange 7 (CI 15.510) se emplea para determinar la cantidad de grupos amino libres existentes en una solución. Como se ha visto anteriormente, el quitosano posee grupos amino en su estructura y la molécula del colorante anaranjado,

que se muestra en la figura 39, forma un ión con los grupos amino. Por lo tanto cuanto más quitosano quede sin reaccionar, mayor será el número de grupos amino libres y por tanto mayor será el color anaranjado de la solución. [18]



**Figura 39. Estructura química del colorante anaranjado**

Para la determinación de la cantidad de grupos amino libres se emplea la siguiente fórmula,

$$\text{Grupos amino libres} = \frac{(c-c') \times 0.05 \times 100}{p} \frac{\text{mmol}}{100\text{g}} \text{tejido} \quad (2)$$

Donde:

c representa la concentración inicial

c' representa la concentración después del tratamiento.

0.05 es el volumen inicial expresado en litros

p es el peso de la muestra

Este test únicamente se puede llevar a cabo si el quitosano no ha reaccionado con el algodón, que ocurre si el polímero del quitosano no ha reaccionado por completo con cada enlace disponible de la celulosa.

### 3.9. Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma. [19,7]

Tanto desde el punto de vista instrumental como de sus aplicaciones es conveniente dividir la región infrarroja en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopia infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio ( $4.000-600\text{cm}^{-1}$ ) y el infrarrojo cercano, que proporciona la posibilidad de convertir esta técnica en una técnica cuantitativa. La técnica de transformada de Fourier supuso una revolución en la espectroscopia en general y particularmente en este tipo de espectroscopia, permitiendo la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas.

Se trata de una técnica no destructiva. En el modo ATR las muestras no necesitan ninguna preparación aunque deben cumplir algunos requisitos. La utilización del accesorio de ATR Golden Gate con cristal de diamante permite la obtención de espectros de ATR de materiales poco usuales en esta técnica, como por ejemplo sólidos pulverulentos, espumas, fibras, etc. En el caso del modo de trabajo de transmisión, las muestras sólidas deben mezclarse con KBr y molerse antes de conformarse en forma de pastilla. En estos momentos es posible el análisis de muestras líquidas y sólidas tanto por ATR como por transmisión.



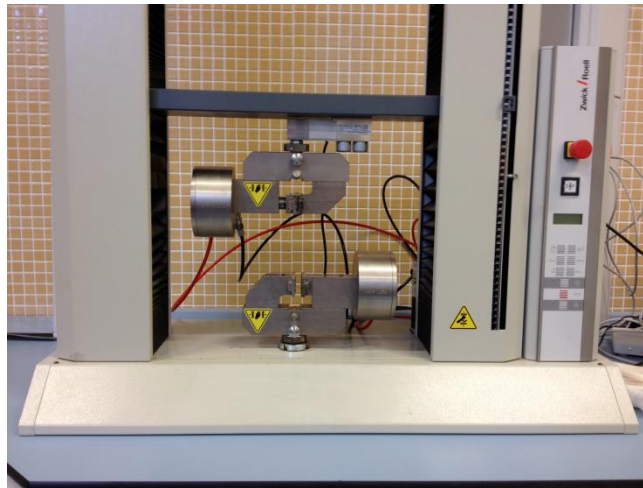
**Figura 40. Espectrofotómetro**

En el quitosano puro es en la región entre  $1800$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  donde se encuentran situadas las bandas carbonilo ( $\text{C}=\text{O}-\text{NHR}$ ), amino ( $\text{NH}_2$ ) y amonio ( $\text{NH}_3^+$ ). La banda de carbonilo se sitúa a  $1650\text{ cm}^{-1}$  [20], la banda amino a  $1590\text{ cm}^{-1}$  [21] y la banda de amonio aparece como un codo pequeño a aproximadamente  $1514\text{ cm}^{-1}$  [22]. Por tanto para analizar la unión de la celulosa con el quitosano se centrará el estudio en estos picos. Por tanto con esta técnica se puede llegar a valorar el grado de unión de la celulosa con el quitosano.

### **3.10. Resistencia a la tracción**

Para determinar la resistencia a la tracción de los tejidos, se realiza el ensayo mediante el dinamómetro Zwick/Roell Z005, en la figura 41, siguiendo el procedimiento indicado por la norma UNE EN ISO 13934-1. Esta norma especifica un procedimiento para determinar la fuerza máxima y alargamiento a la fuerza máxima de los tejidos ensayados.

Para cada material se ensayaran 5 muestras en sentido urdimbre y 5 muestras en sentido trama. La anchura de cada probeta es de 50 mm y su longitud debe de permitir una longitud de ensayo de 200 mm.



**Figura 41. Dinamómetro Zwick/Roel Z005**

Para la realización del ensayo se fija la probeta en las mordazas. Se pone en marcha el dinamómetro con una velocidad constante definida en la norma según las características de la probeta y aplicando la pretensión oportuna en cada caso, poniendo en movimiento una de las mordazas (pinza móvil) y se continúa hasta que rompe la probeta.

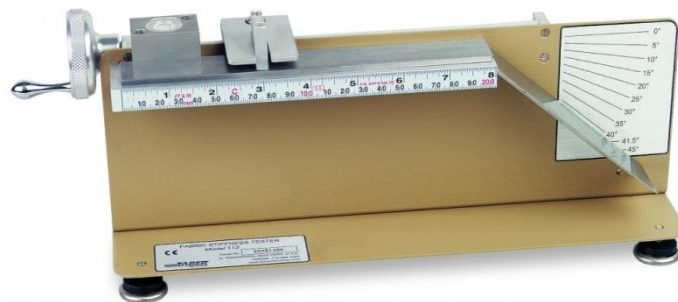
### **3.11. Rigidez a la flexión**

Se ha determinado la rigidez a la flexión de los tejidos siguiendo la norma UNE 40-392-79. La norma se fundamenta en que si una tira del tejido se retiene por un extremo, en posición horizontal y se deja libre o en voladizo por el otro, debido al propio

peso del tejido, éste se flexa o se dobla, aumentando dicho doblado al aumentar la longitud del voladizo.

Esta norma se basa en determinar la longitud necesaria de tejido en voladizo, para que la flexión o doblado del extremo libre forme un ángulo fijo, con respecto un plano horizontal.

El procedimiento es el siguiente, se cortan 4 muestras de 25 x 150 mm, en sentido urdimbre y trama y se dejan durante 24 horas sobre una superficie plana y horizontal a una temperatura de 20°C y una humedad relativa de 65%, según se indica en la norma UNE 40-139-75. Posteriormente se coloca la muestra sobre la plataforma del aparato descrito por la norma, y se hace deslizar el tejido y la regla hacia la derecha, cuando el extremo de la probeta coincide con la línea (con un ángulo de 41°31'), tal y como se observa en la figura 42.



**Figura 42. Aparato descrito por norma para la determinación de la rigidez a la flexión de un tejido**

Para la obtención de los resultados se determinarán los siguientes parámetros:

- Longitud de curvatura (c):  $c = L/2$
- Rigidez de flexión:  $R = 0,1 \cdot c^3 \cdot P$



donde:

L: Longitud de voladizo expresado en cm de regla y tejido desplazados.

P: Peso por metro cuadrado de tejido

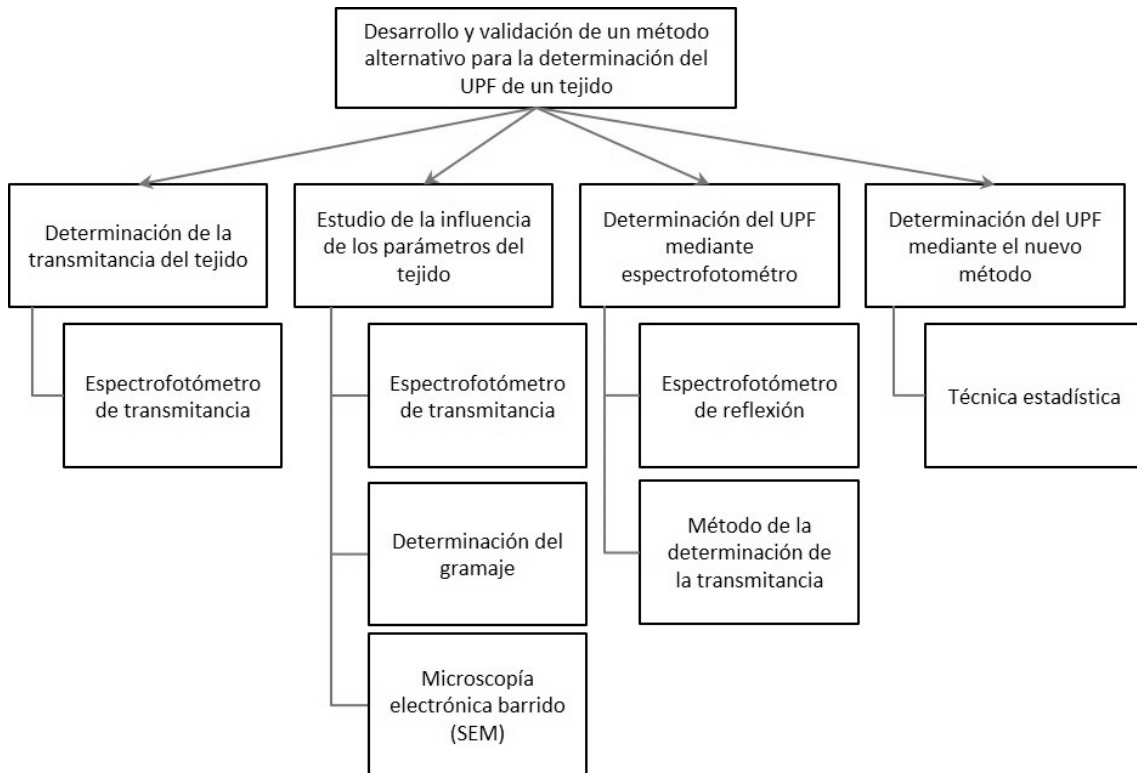
R: Rigidez de flexión en mg por cm

Por lo que se obtiene como resultados la rigidez en sentido trama ( $R_t$ ), la rigidez en sentido urdimbre ( $R_u$ ) y la rigidez media ( $R_m$ ), calculada como media geométrica de  $R_t$  y  $R_u$ .

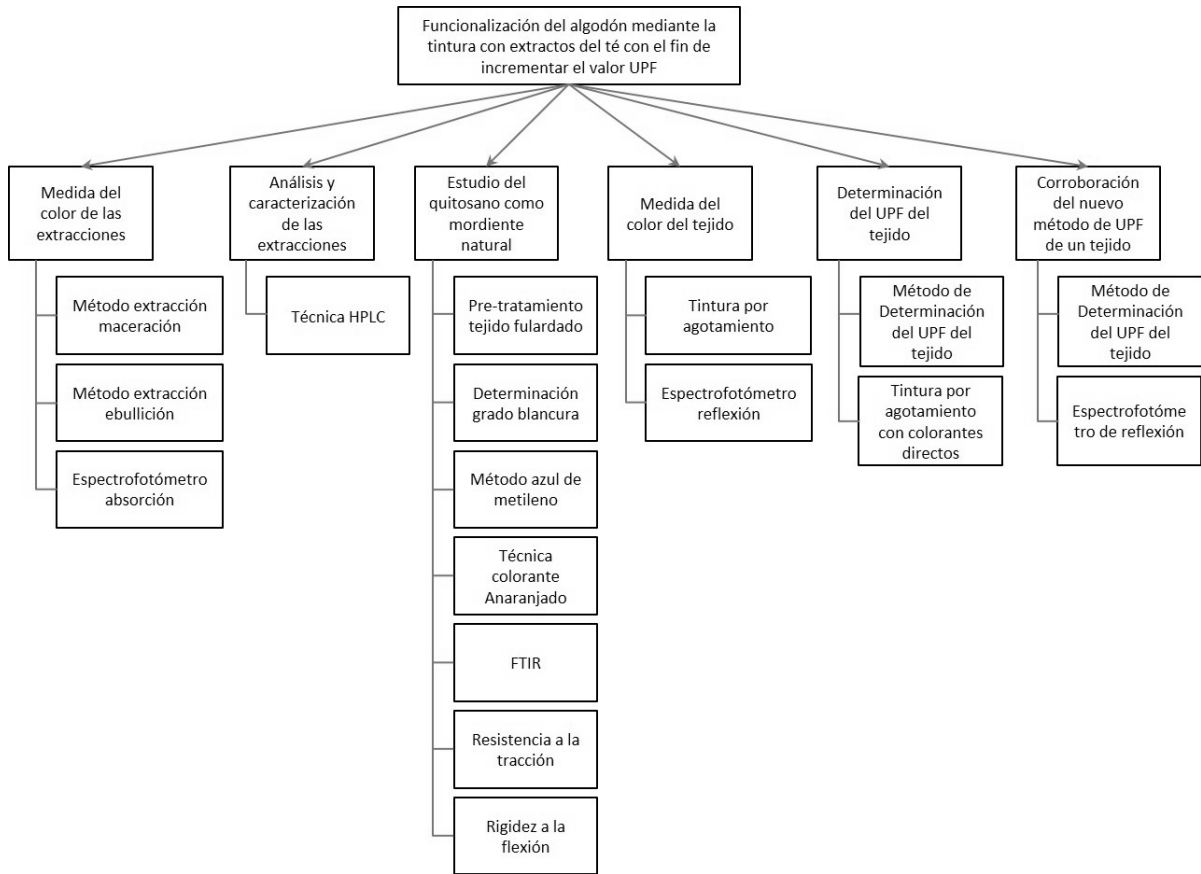
### 3.12. Diagrama de flujo

Una vez se conocen los procedimientos experimentales que se han empleado en el presente trabajo se expone a continuación el flujo que sigue la investigación. Se pueden distinguir dos fases que se componen de cuatro y seis subfases. De forma general se indica cada procedimiento y técnica instrumental empleados en cada fase descrita anteriormente.

A continuación se observa el diagrama de flujo seguido para la determinación del método alternativo para la obtención del factor de protección ultravioleta:



Seguidamente se expone el diagrama de flujo para la optimización del proceso de funcionalización mediante el proceso de tintura empleando extractos de té y quitosano como bio-mordiente.



## 4. BIBLIOGRAFÍA

---

- 1 Norma ISO 139:2005 - Textiles -- Standard atmospheres for conditioning and testing
- 2 Burdock, G. A. (2016). *Fenaroli's handbook of flavor ingredients*. CRC press.
- 3 Contini, Marina, et al. "Extraction of natural antioxidants from hazelnut (*Corylus avellana* L.) shell and skin wastes by long maceration at room temperature." *Food Chemistry* 110.3 (2008): 659-669.
- 4 Dalluge J.J., Nelson B.C. Determination of tea catechins (2000) *Journal of Chromatography A*, 881 (1-2), pp. 411-424.
- 5 Von Gadow, A., Joubert, E., & Hansmann, C. F. (1997). Comparison of the antioxidant activity of rooibos tea (*Aspalathus linearis*) with green, oolong and black tea. *Food chemistry*, 60(1), 73-77.
- 6 Saavedra, J. (2014). *Manual para la tintura de fibras naturales*.
- 7 Skoog D.A., West D.M. *Análisis instrumental (Segunda edición)*. Editorial McGraw Hill, 157-253 (1989). ISBN-968-422-624-1.
- 8 Propiedades protectoras frente a la radiación solar ultravioleta. Norma UNE-EN 13758-1.
- 9 Norma AS/NZ 4399: 1996. Sun protective clothing – Evaluation and classification
- 10 Dean, J. A. M., Settle, L. L., Willard, F. A., Hobart, H., Willard, H. H. D., Merritt, J. A., & Olsen, E. D. (1990). *Métodos instrumentales de análisis*. Compañía Editorial Continental,.
- 11 Snyder, L. R., Kirkland, J. J., & Glajch, J. L. (2012). *Practical HPLC method development*. John Wiley & Sons.
- 12 Billmeyer, F. W., & Fairman, H. S. (1987). CIE METHOD FOR CALCULATING TRISTIMULUS VALUES. *Color Research and Application*, 12(1), 27-36.
- 13 Gonnet, J.-F. (1998). Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited—1. A colorimetric definition using the CIELAB scale. *Food Chemistry*, 63(3), 409-415.
- 14 Davidson, G. and T. Nevell, 9—THE ACIDIC PROPERTIES OF COTTON CELLULOSE AND DERIVED OXYCELLULOSES. Part V—A COMPARISON OF VARIOUS METHODS PROPOSED FOR THE DETERMINATION OF CARBOXYL CONTENT. *Journal of the Textile Institute Transactions*, 1948. 39(3): p. T102-T117.

- 
- 15 Aldrich, S. (2013, 6/08/2013). Material Safety Data Sheet Methylene blue. Retrieved 20/05, 2016, from <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BE&language=NL&productNumber=M9140&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dmethylene%2Bblue%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Den%26region%3DBE%26focus%3Dproduct>
- 16 Samuelson, O. and A. Wennerblom, Determination of carboxyl groups in cellulose. *Svensk Papperstidn*, 1955. 58: p. 713-716.
- 17 Albertsson, U. and O. Samuelson, A colorimetric method for the determination of carbonyl groups in cellulose. *Analytica Chimica Acta*, 1962. 27: p. 434-440.
- 18 Fernandes, A., Morao, A., Magrinho, M., Lopes, A., & Gonçalves, I. (2004). Electrochemical degradation of Cl acid orange 7. *Dyes and Pigments*, 61(3), 287-296.
- 19 Griffiths, P. R., & De Haseth, J. A. (2007). *Fourier transform infrared spectrometry* (Vol. 171): John Wiley & Sons.
- 20 Kweon, H., Um, I. C., & Park, Y. H. (2001). Structural and thermal characteristics of *Antheraea pernyi* silk fibroin/chitosan blend film. *Polymer*, 42(15), 6651-6656.
- 21 Peniche, C., Elvira, C., & San Roman, J. (1998). Interpolymer complexes of chitosan and polymethacrylic derivatives of salicylic acid: preparation, characterization and modification by thermal treatment. *Polymer*, 39(25), 6549-6554.
- 22 Ritthidej, G. C., Phaechamud, T., & Koizumi, T. (2002). Moist heat treatment on physicochemical change of chitosan salt films. *International Journal of pharmaceutics*, 232(1), 11-22.



## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**





## **1. Desarrollo y validación de un método alternativo para la determinación del UPF**

Como se ha definido en la parte experimental de la tesis, la realización práctica a nivel de investigación se ha centrado en dos grandes líneas bien diferenciadas. En la primera parte se somete a evaluación un nuevo método para la determinación del factor de protección ultravioleta. En la segunda parte se va a estudiar la influencia de los polifenoles presentes en los extractos de la planta del té en el factor de protección ultravioleta que aportan a los tejidos tintados con los mismos.

Por tanto, este primer capítulo se centrará en el desarrollo de un método para la determinación del factor UPF de los tejidos. Con el fin de validarlo se desarrollan una serie de tejidos en los cuales se han variado los parámetros intrínsecos como son la densidad, el gramaje, las materias empleadas, el ligamento y el color para obtener un espacio muestral suficientemente amplio. Además, con el fin de obtener mayor información de los tejidos, las diferentes materias empleadas en disposición de trama se someten a microscopía electrónica de barrido para conocer las secciones transversales.

Todos estos tejidos se someten a la valoración del UPF mediante el método experimental a desarrollar obteniendo la transmitancia de los mismos. Se estudia a su vez la influencia de los parámetros estructurales de los tejidos en el factor UPF.

Con el objetivo de validar el método alternativo se somete a un estricto análisis estadístico cuyo fin es establecer una correlación entre el UPF obtenido experimentalmente con el UPF espectrofotométrico ya que es la técnica con mayor aceptación a nivel internacional por la exactitud de los resultados.

### 1.1. Determinación de la influencia de los parámetros intrínsecos del tejido en el UPF

A continuación se estudia la influencia que poseen los diferentes parámetros modificados en los tejidos desarrollados mediante tejeduría de calada. El objetivo es conocer aquellos parámetros de los tejidos de calada que tienen influencia directa con el factor de protección ultravioleta para incidir en aquellos que sean considerados más importantes.

Mediante la lámpara de radiación ultravioleta y la sonda, que se describirán en el desarrollo del nuevo método experimental, se ha captado la irradiancia ( $I$ ) que traspasa el tejido y consigue llegar a la sonda. Este parámetro permite obtener la transmitancia ( $T$ ) del tejido calculada mediante la siguiente fórmula:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Los valores obtenidos en las mediciones realizadas son la irradiancia de cada tejido para cada tipo de radiación ultravioleta como son la UVA, UVB y UVC. Con el fin de obtener la transmitancia se considera la irradiancia inicial para cada lámpara como se observa en la tabla 8.

**Tabla 8. Valores de irradiancia inicial considerados para obtener la transmitancia.**

	UVA	UVB
$I_0$ (W/m <sup>2</sup> )	6,6	8

Dependiendo si las variables a estudiar son cualitativas o cuantitativas se utilizará una técnica u otra para analizar la relación existente entre diversas variables. Los parámetros materia, color y ligamento son variables cualitativas, mientras que la

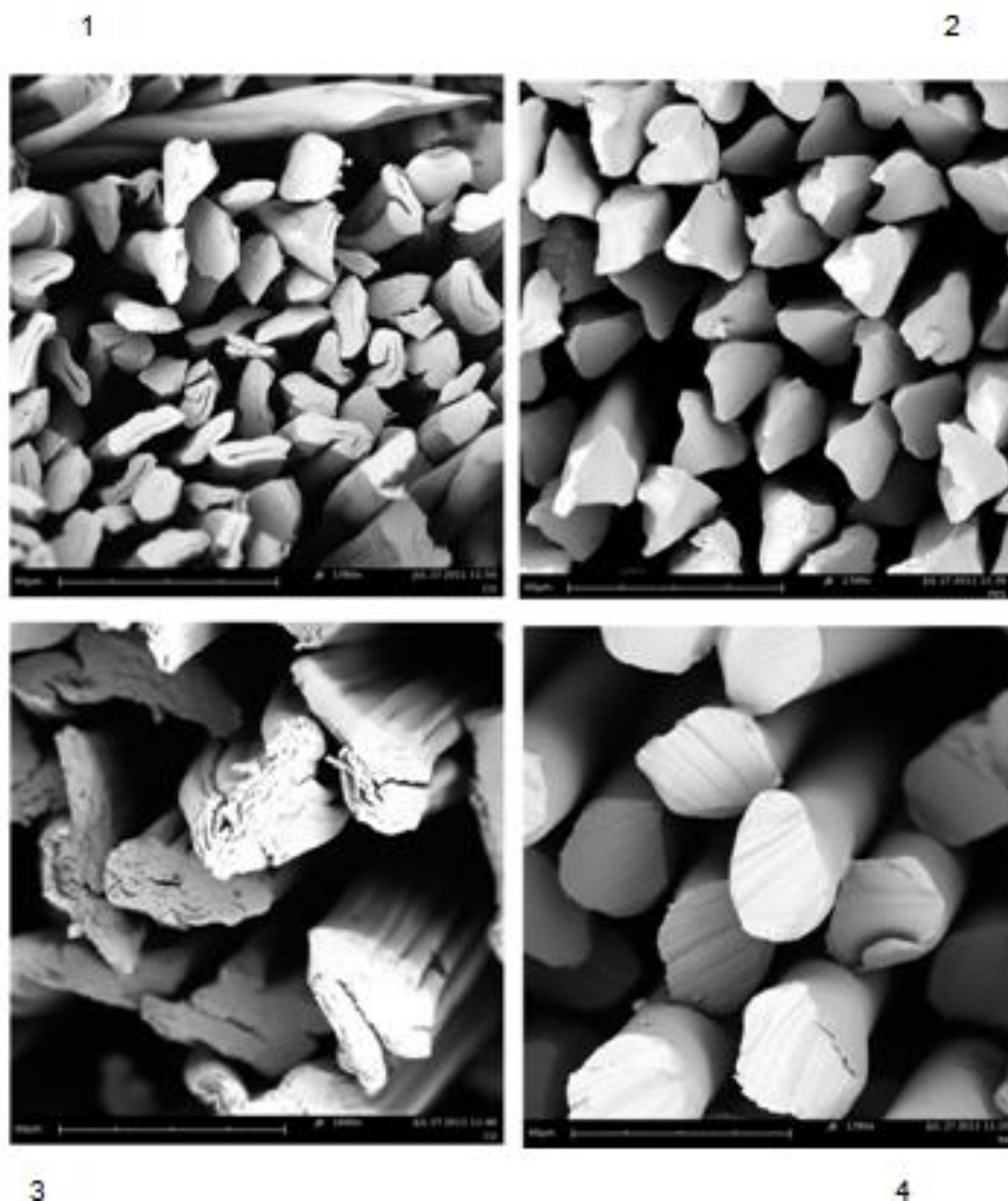
transmitancia de la radiación UV, la densidad de trama y el gramaje del tejido son variables cuantitativas.

### **1.1.1. Influencia de la materia empleada en trama**

Para la caracterización de las materias insertadas en trama se emplea la técnica de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Para ello se empleó el microscopio electrónico Phenom Microscope (FEI Company). La materia empleada en urdimbre no se ha caracterizado ya que es idéntica para todos los tejidos empleados discriminándose de esta forma el efecto de esta materia.

La técnica de microscopía electrónica se basa en la información contenida en los electrones que rebotan sobre la superficie de una materia al hacer incidir un haz electrónico a gran velocidad sobre la muestra. La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas debido principalmente a su elevado poder de resolución y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional. Previamente las muestras han recibido un recubrimiento de oro y paladio con la finalidad de transformarlas en conductoras.

En primer lugar se realiza el ensayo mediante microscopía electrónica de barrido a las muestras con el fin de conocer tanto la sección transversal de las materias insertadas en trama, así como la finura. En la figura 43 se observan las imágenes obtenidas mediante el microscopio de la sección de las fibras empleadas.



**Figura 43. Microfotografía tomada a 1800 aumentos de la sección transversal de las fibras de algodón (1), poliéster (2), viscosa (3) y poliamida (4), mediante SEM.**

En cuanto a las secciones de las fibras empleadas se observan grandes diferencias ya que existen secciones circulares como en el caso de la poliamida, triangulares como el caso del poliéster trilobal, o con formas de riñón como sucede en

el caso del algodón cuyo lateral es totalmente liso, y la viscosa cuyo lateral sin embargo, posee estrías longitudinales. También es reseñable, la diferencia de finura entre las fibras ya que la viscosa y la poliamida presentan un diámetro que se sitúa en torno a los 120 $\mu$ m, casi el doble que el del algodón. Estas diferencias de forma y finura entre las secciones transversales de las fibras estudiadas pueden repercutir en la cantidad de irradiancia que traspasará el tejido y por tanto en su capacidad protectora. Es por esta razón que se tendrán muy en cuenta en los resultados posteriores.

Para llevar a cabo los ensayos de radiación se tendrán en cuenta los valores obtenidos de transmitancia ya que todavía no se ha probado el método experimental. La transmitancia se define como la cantidad de radiación que traspasa el tejido sobre la cantidad de radiación que emite la lámpara. De esta forma se puede conocer la cantidad de radiación que es disipada y absorbida por el tejido. Cabe destacar que la transmitancia del tejido es inversamente proporcional al UPF del mismo. Se estudiarán por separado los resultados obtenidos para la radiación en la región del espectro electromagnético UVA y UVB.

Para establecer la relación que existe entre las materias empleadas en trama y la transmitancia de la radiación UVA y UVB se va a realizar un análisis bivariante. La variable materias es cualitativa mientras que las variables radiación son cuantitativas por lo que se realizará el análisis estadístico de Kruskal-Wallis ya que existen cinco categorías dentro de la variable cualitativa, pero la transmitancia no posee una distribución normal.

1.1.1.1. Análisis de la transmitancia UVA

El análisis estadístico Kruskal-Wallis prueba la hipótesis nula de igualdad de las medianas de T<sub>UVA</sub> dentro de cada uno de los 5 niveles de materia. De este modo se establecen dos hipótesis:

Hipótesis nula: Las medianas son similares.

Hipótesis alternativa: Existen diferencias entre las medianas.

La tabla 9 muestra los resultados de la realización del estadístico Kruskal-Wallis para el análisis de la transmitancia UVA.

**Tabla 9. Contraste de Kruskal-Wallis para T UVA según materia**

<b>Materia</b>	<b>Tamaño muestral</b>	<b>Rango promedio</b>
<b>Algodón</b>	18	40,944
<b>Materia 1</b>	16	33,125
<b>Poliamida 6.6</b>	14	36,6429
<b>Poliéster</b>	12	37,7917
<b>Viscosa</b>	12	32,875
<b>Estadístico=1,6343</b>		<b>p-valor=0,802601</b>

Como el p-valor es 0,802601, mayor que 0,05 se puede afirmar que no existe diferencia estadísticamente significativa entre las medianas a un nivel de confianza del 95,0%. Esto además se refrenda en los siguientes gráficos de la figura 44. Tanto la representación por código de nivel como el gráfico de caja y bigotes muestran valores similares para todas las materias empleadas.

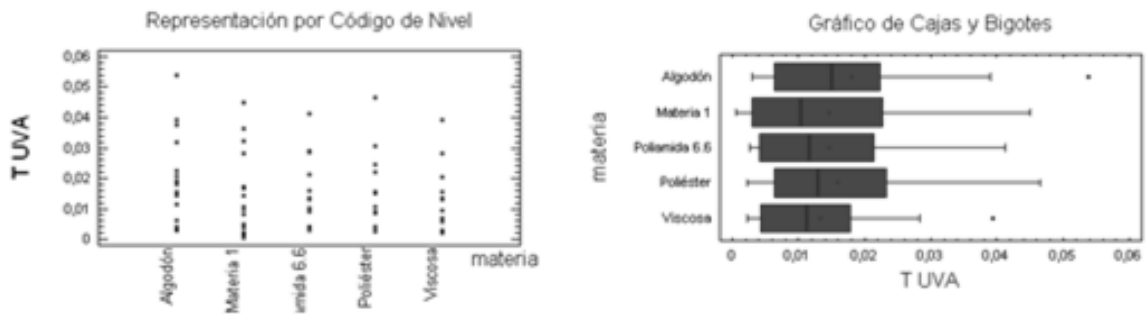


Figura 44. Representación por código de nivel y gráfico de caja y bigotes para UVA según materia.

#### 1.1.1.2. Análisis de la transmitancia UVB

Se repite el proceso realizado para la radiación UVA y puesto que el p-valor del test de Kruskal-Wallis es 0,72108, superior a 0,05, no hay diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de T UVB medias de un nivel de materia a otro para un nivel de confianza del 95,0%.

La tabla 10 muestra los resultados de la realización del estadístico Kruskal-Wallis para el análisis de la transmitancia UVB.

Tabla 10. Contraste de Kruskal-Wallis para T UVB según materia.

Materia	Tamaño muestral	Rango promedio
Algodón	18	42,2778
Materia 1	16	34,8125
Poliamida 6.6	14	32,3214
Poliéster	12	36,0
Viscosa	12	35,4583
<b>Estadístico=2,07982</b>		<b>p-valor=0,72108</b>

Al igual que ocurre en la radiación UVA, no existe ninguna relación evidente entre la fibra empleada y la radiación UVB, por lo que la fibra no posee una influencia significativa en la protección frente a radiación UVB.

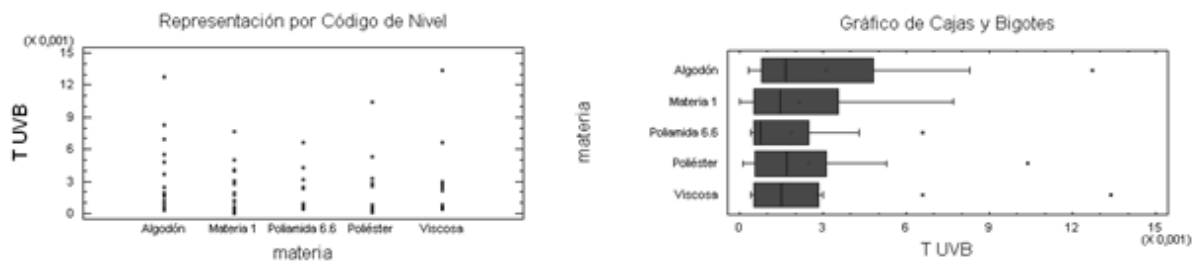


Figura 45. Representación por código de nivel y gráfico de caja y bigotes para UVB según materia.

Como se puede observar tanto en el gráfico de caja y bigotes como en la representación por código de nivel, de la figura 45, se obtienen gráficas muy semejantes y es por esto por lo que no hay diferencias entre fibras.

### 1.1.2. Influencia del ligamento

Con la finalidad de evaluar la influencia del ligamento, es decir, el coeficiente de ligadura del tejido evaluado, se someterán a radiación los tejidos fabricados en el telar ya que se combinaban los tejidos de tafetán y raso ya que son considerados dos ligamentos con elevado y bajo poder de ligadura respectivamente. Para llevar a cabo los ensayos de radiación se tendrán en cuenta los valores obtenidos de transmitancia ya que todavía no se ha probado el método experimental. La transmitancia se define como la cantidad de radiación que traspasa el tejido sobre la cantidad de radiación que emite la lámpara. De esta forma se puede conocer la cantidad de radiación que es disipada y absorbida por el tejido. Cabe destacar que la transmitancia del tejido es inversamente proporcional al UPF del mismo. Se estudiarán por separado los resultados obtenidos para la radiación en la región del espectro electromagnético UVA y UVB.

Se pretende obtener la relación entre el ligamento tafetán y raso de los tejidos y los valores obtenidos de transmitancia UVA, UVB. La variable ligamento es cualitativa mientras que las variables radiación son cuantitativas por lo que se realizara el contraste de hipótesis ya que únicamente existen dos categorías dentro de la variable cualitativa. Para la realización de este análisis se emplean la comparación de medianas y el contraste de Kolmogorov-Smirnov ya que la variable cuantitativa no se comporta como una distribución normal.



1.1.2.1. Análisis de la transmitancia UVA

La comparación de medianas ejecuta el test de Mann-Whitney W para comparar las medianas de las dos muestras. Este test establece las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula: Las medianas son similares.

Hipótesis alternativa: Existen diferencias entre las medianas.

Dado que el p-valor es 0,8909, mayor que 0,05, no existe diferencia estadísticamente significativa entre las medianas para un nivel de confianza del 95,0%.

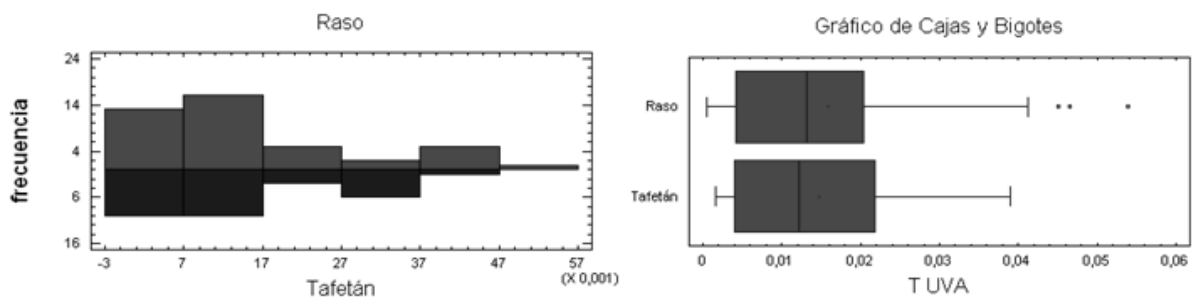
El test de Kolmogorov-Smirnov se emplea para comparar las distribuciones de las dos muestras. Se establecen las siguientes hipótesis nula y alternativa:

Hipótesis nula: Las distribuciones son similares.

Hipótesis alternativa: Existen diferencias entre las distribuciones.

Dado que el p-valor es 0,9652, mayor que 0,05, no existe diferencia estadísticamente significativa entre las dos distribuciones para un nivel de confianza del 95,0%.

Por lo tanto se puede afirmar que no existen diferencias entre la media y la distribución para el ligamento tafetán y raso, por lo tanto ambos ligamentos ofrecerán una protección similar frente a la radiación ultravioleta A. En los gráficos de la figura 46 se aprecia que no hay diferencias significativas.



**Figura 46. Representación de frecuencia y gráfico de caja y bigotes para UVA según ligamento.**

#### 1.1.2.2. Análisis de la transmitancia UVB

Para obtener la relación entre el ligamento y la transmitancia de la radiación ultravioleta B se realizarán los mismos pasos seguidos en el apartado anterior.

En primer lugar se realiza la comparación de medianas mediante el test de Mann-Whitney W. Se establecen las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula: Las medianas son similares.

Hipótesis alternativa: Existen diferencias entre las medianas.

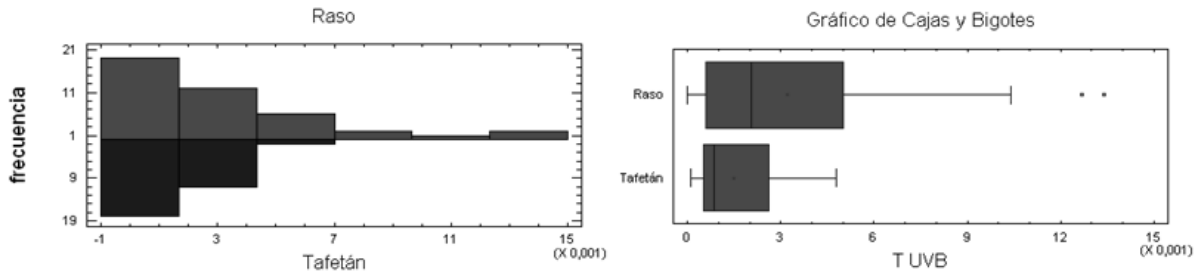
Dado que el p-valor es 0,02836, menor que 0,05, existe diferencia estadísticamente significativa entre las medianas para un nivel de confianza del 95,0%.

El test de Kolmogorov-Smirnov se emplea para comparar las distribuciones de las dos muestras. Se establece la comparación de medias mediante dos Hipótesis:

Hipótesis nula: Las distribuciones son similares.

Hipótesis alternativa: Existen diferencias entre las distribuciones.

Dado que el p-valor es 0,1148, mayor que 0,05, no existe diferencia estadísticamente significativa entre las dos distribuciones para un nivel de confianza del 95,0%.



**Figura 47. Representación de frecuencia y gráfico de caja y bigotes para UVB según ligamento.**

Por lo tanto se puede afirmar que existen diferencias ente la mediana de los dos ligamentos aunque la distribución de ambos es similar por lo que se comportarán de modo parecido todos los tejidos pero con la diferencia de que el ligamento tafetán ofrece una mayor protección al ser la mediana inferior, como se aprecia en la figura 47.

Se puede concluir, por tanto, que el ligamento es un parámetro que tiene una gran influencia en la protección frente a la radiación ultravioleta ya que el ligamento que deja menos intersticios como es el tafetán ofrece una mayor protección que el ligamento raso en todos los casos, a excepción del UVA que ofrecen prácticamente el mismo rendimiento los dos ligamentos.

### 1.1.3. Influencia de la densidad de trama

Para llevar a cabo los ensayos de radiación se tendrán en cuenta los valores obtenidos de transmitancia ya que todavía no se ha probado el método experimental. La transmitancia se define como la cantidad de radiación que traspasa el tejido sobre la cantidad de radiación que emite la lámpara. De esta forma se puede conocer la cantidad de radiación que es disipada y absorbida por el tejido. Cabe destacar que la

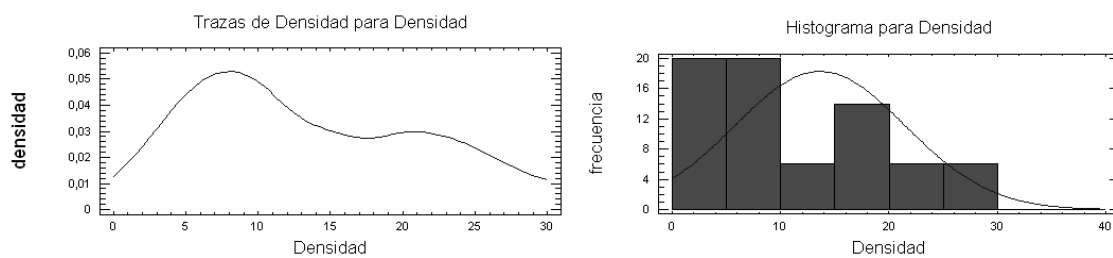
transmitancia del tejido es inversamente proporcional al UPF del mismo. Se estudiarán por separado los resultados obtenidos para la radiación en la región del espectro electromagnético UVA y UVB.

Para conocer si la densidad de trama de los tejidos se distribuye normalmente se realiza previamente un análisis univariante de forma que se conozca si se distribuye normalmente. Este análisis se realiza ya que se trata de una variable cuantitativa. Para ello se emplea el estadístico W de Shapiro-Wilks realizándose el contraste de hipótesis mediante contraste de rangos con signo, el cual da como resultado si se acepta la hipótesis nula o no, siendo:

Hipótesis nula: Se distribuye como una normal.

Hipótesis alternativa: No se distribuye como una normal.

Se obtiene un p-valor de 1,72409E-9, por lo que al ser inferior a alfa (0,01) se considera que se puede rechazar con un nivel de confianza del 99% que la densidad de trama proceda de una distribución normal. Esto se refrenda con el histograma y las trazas de densidad de la figura 48:

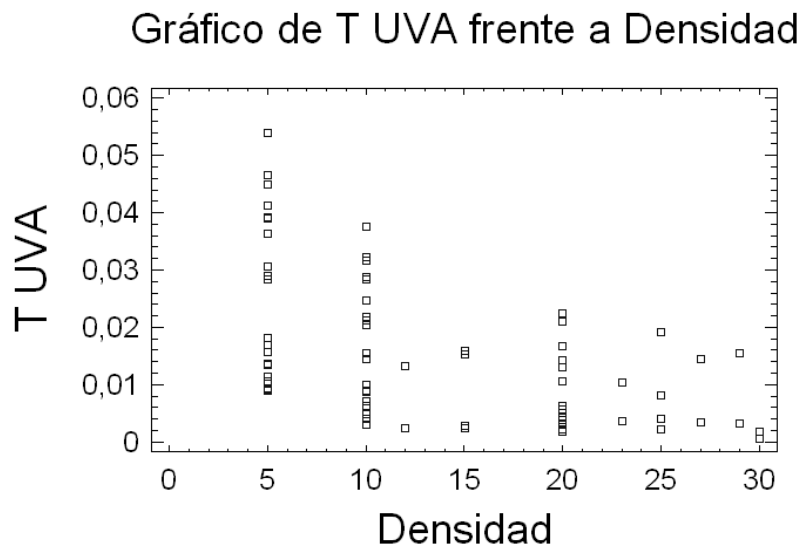


**Figura 48. Trazas de densidad e Histograma para la densidad de trama (pasadas/cm).**

Para realizar el análisis estadístico de la densidad de trama en relación con la transmitancia de la radiación UV se emplea el coeficiente de correlación y el gráfico XY ya que se trata de dos variables cuantitativas. También se realiza la regresión simple.

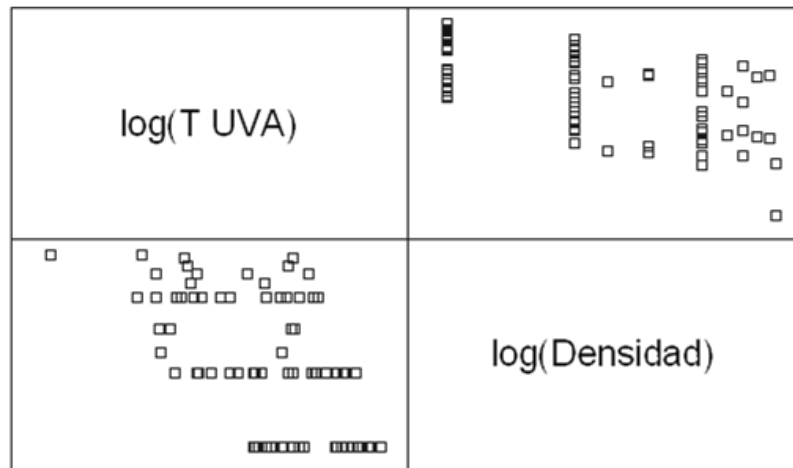
#### 1.1.3.1. Análisis de la transmitancia UVA

En primer lugar se realiza el gráfico XY el análisis de los datos para obtener si existe o no relación entre las dos variables y además intuir la naturaleza de esta relación. Como se puede apreciar en el la figura 49 parece que se ajuste más a una regresión logarítmica que a una lineal, por lo que se optará por realizar el análisis estadístico logarítmico en vez de lineal.



**Figura 49. Gráfico XY para Densidad y Transmitancia UVA.**

Como mediante la regresión lineal no se obtienen resultados satisfactorios, ya que el coeficiente de regresión apenas llega al 33%, se optará por introducir el logaritmo a las variables representadas en la figura 50:



**Figura 50. Densidad de trama frente a transmitancia UVA y transmitancia Uva frente a densidad.**

Ahora sí que se observa una correlación lineal entre los dos tipos de datos por lo que se realizara el estudio estadístico de estas dos variables aplicando una regresión lineal.

Se establecen las siguientes hipótesis para obtener el grado de correlación:

Hipótesis nula: No existe relación

Hipótesis alternativa: Existe relación.

La correlación sirve para medir el grado de correlación lineal por lo que este dato indicará si existe relación entre las dos variables. Los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Matriz de correlaciones entre Transmitancia UVA y Densidad

	T UVA	Densidad
<b>T UVA</b>	Correlación	-0,5764
	Tamaño muestral	72
	p-valor	0,0000
<b>Densidad</b>	Correlación	-0,5764
	Tamaño muestral	72
	p-valor	0,0000

La tabla anterior muestra las correlaciones momento producto de Pearson entre cada par de variables. El rango de estos coeficientes de correlación va de -1 a +1 y miden la fuerza de relación lineal entre las variables. También muestra el número de pares de datos utilizados para el cálculo de cada coeficiente. La tercera fila de la tabla es un P-valor que comprueba la importancia estadística de las correlaciones estimadas. P-valores por debajo de 0.05 indican importancia estadística de correlaciones no-cero para un nivel de confianza del 95%. Como el p-valor es 0,0000 se rechaza la hipótesis nula por lo que sí existe relación entre la T UVA y la densidad de trama.

A continuación se va a modelizar la relación lineal mediante la regresión lineal simple.

En primer lugar se realiza el contraste de significatividad global para saber si las variables tienen relación y para ello se establecen las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula: La variable densidad no puede explicar la transmitancia UVA

Hipótesis alternativa: La variable densidad explica la transmitancia UVA.

Los resultados obtenidos de realizar el análisis estadístico se observan en la tabla 12:

Tabla 12. Análisis de Regresión lineal para densidad de trama y transmitancia UVA.

Análisis de regresión: Modelo lineal $Y=a + bX$				
Variable dependiente: $\log(T \text{ UVA})$				
Variable independiente: $\log(\text{Densidad})$				
Parámetro	Error Estimación	Estadístico estándar	T	p-valor
<b>Ordenada</b>	-2,31298	0,394592	-5,86169	0,0000
<b>Pendiente</b>	-0,92748	0,157172	-5,90105	0,0000

El p-valor es 0 por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa por lo que sí existe relación.

Seguidamente se realiza el contraste de significatividad individual estableciéndose las siguientes dos hipótesis:

Hipótesis nula: El parámetro densidad no es significativo

Hipótesis alternativa: El parámetro densidad sí es significativo

Para ello se obtiene la tabla 13:

Tabla 13. Análisis de la varianza de los parámetros densidad de trama y transmitancia UVA.

Análisis de la varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
<b>Modelo</b>	23,4096	1	23,4096	34,82	0,0000
<b>Residuo</b>	47,0579	70	0,672255		
<b>Total (Corr.)</b>	70,4674	71			

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.01, existe relación estadísticamente significativa entre  $\log(T \text{ UVA})$  y  $\log(\text{Densidad})$  para un nivel de confianza del 99%.



El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 33,2204% de la variabilidad en  $\log(T \text{ UVA})$ . El coeficiente de correlación es igual a  $-0,576371$ , indicando una relación moderadamente fuerte entre las variables. Una vez ajustado el modelo se obtiene la figura 51.:

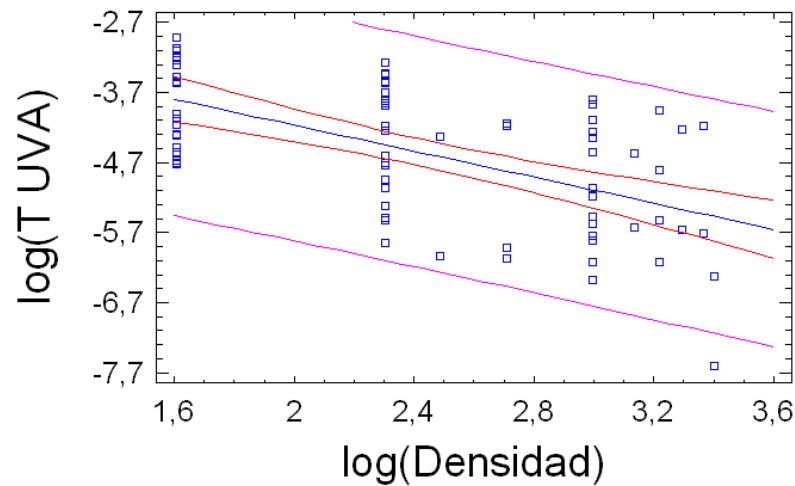


Figura 51. Modelo ajustado para los parámetros densidad de trama y transmitancia UVA.

### 1.1.3.2. Análisis de la transmitancia UVB

Para la transmitancia UVB se realizan los mismos procedimientos seguidos en el análisis de la transmitancia UVA. En primer lugar se realiza el gráfico XY el análisis de los datos para obtener si existe o no relación entre las dos variables y además intuir la naturaleza de esta relación. Como se puede apreciar en la figura 52 parece que se ajuste más a una regresión logarítmica que a una lineal, por lo que se optará por realizar el análisis estadístico logarítmico en vez de lineal.

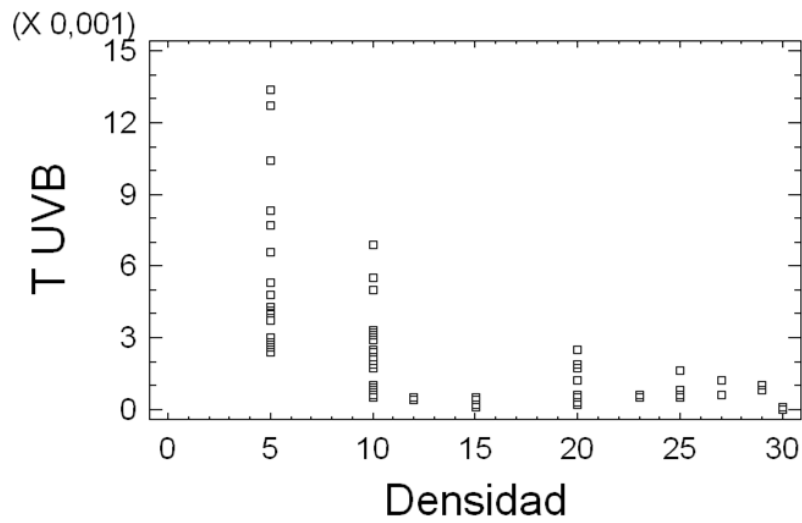


Figura 52. Gráfico XY de Transmitancia UVB frente a densidad.

Como mediante la regresión lineal no se obtienen resultados satisfactorios al igual que ocurría con el ultravioleta A, ya que el coeficiente de regresión apenas llega al 33%, se optará por introducir el logaritmo a las variables obteniéndose el gráfico de la figura 53:

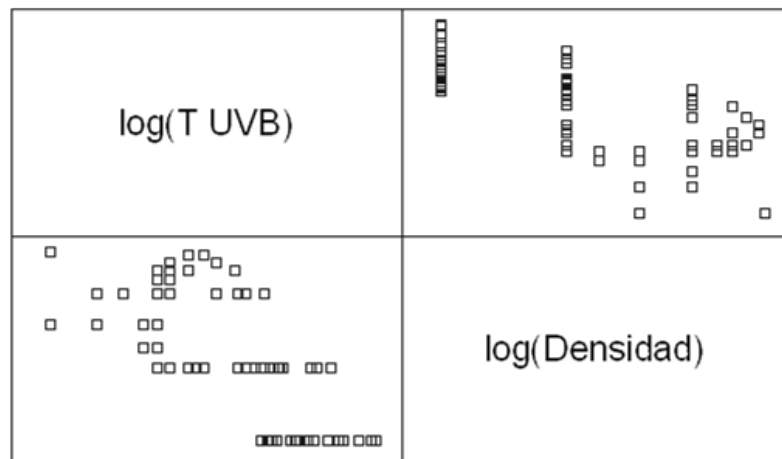


Figura 53. Densidad de trama frente a transmitancia UVB y transmitancia UVB frente a densidad

Ahora sí que se observa una correlación lineal entre los dos tipos de datos por lo que se realizara el estudio estadístico de estas dos variables aplicando una regresión lineal.

Se establecen las siguientes hipótesis para obtener el grado de correlación:

Hipótesis nula: No existe relación

Hipótesis alternativa: Existe relación.

La correlación sirve para medir el grado de correlación lineal por lo que este dato indicará si existe relación entre las dos variables. Los resultados se observan en la tabla 14.

**Tabla 14. Matriz de correlaciones entre T UVB y Densidad**

	T UVB	Densidad
<b>T UVB</b>	Correlación	-0,7320
	Tamaño muestral	71
	p-valor	0,0000
<b>Densidad</b>	Correlación	-0,7320
	Tamaño muestral	71
	p-valor	0,0000

Esta tabla muestra las correlaciones momento producto de Pearson entre cada par de variables. El rango de estos coeficientes de correlación va de -1 a +1 y miden la fuerza de relación lineal entre las variables. También muestra el número de pares de datos utilizados para el cálculo de cada coeficiente. La tercera fila de la tabla es un P-valor que comprueba la importancia estadística de las correlaciones estimadas. P-valores por debajo de 0.05 indican importancia estadística de correlaciones no-cero para un nivel de confianza del 95%. Como el p-valor es 0,0000 se rechaza la hipótesis nula por lo que sí existe relación entre la T UVB y la densidad de trama.

A continuación se va a modelizar la relación lineal mediante la regresión lineal simple.

En primer lugar se realiza el contraste de significatividad global para saber si las variables tienen relación y para ello se establecen las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula: La variable densidad no puede explicar la transmitancia UVB

Hipótesis alternativa: La variable densidad explica la transmitancia UVB.

Del análisis estadístico se obtiene la tabla 15:

Tabla 15. Análisis de Regresión lineal para densidad de trama y transmitancia UVB.

<b>Análisis de regresión: Modelo lineal <math>Y=a + bX</math></b>				
<b>Variable dependiente: <math>\log(T \text{ UVB})</math></b>				
<b>Variable independiente: <math>\log(\text{Densidad})</math></b>				
<b>Parámetro</b>	<b>Error Estimación</b>	<b>Estadístico estándar</b>	<b>T</b>	<b>p-valor</b>
<b>Ordenada</b>	-3,26863	0,380417	-8,59223	0,0000
<b>Pendiente</b>	-1,36035	0,152425	-8,9247	0,0000

El p-valor es 0 por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa por lo que sí existe relación.

Seguidamente se realiza el contraste de significatividad individual estableciéndose las siguientes dos hipótesis:

Hipótesis nula: El parámetro densidad no es significativo.

Hipótesis alternativa: El parámetro densidad sí es significativo.

Del análisis estadístico de la variancia para la transmitancia de UVB se obtiene la tabla 16:

**Tabla 16. Análisis de la variancia de los parámetros densidad de trama y transmitancia UVB**

<b>Análisis de la variancia</b>					
<b>Fuente</b>	Sumas de cuad.	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
<b>Modelo</b>	48,6049	1	48,6049	79,65	0,0000
<b>Residuo</b>	42,1059	69	0,61023		
<b>Total (Corr.)</b>	90,7108	70			

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.01, existe relación estadísticamente significativa entre  $\log(T \text{ UVB})$  y  $\log(\text{Densidad})$  para un nivel de confianza del 99%.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 53,5823% de la variabilidad en  $\log(T \text{ UVB})$ . El coeficiente de correlación es igual a -0,731999, indicando una relación moderadamente fuerte entre las variables. Una vez ajustado el modelo se obtiene el siguiente gráfico:

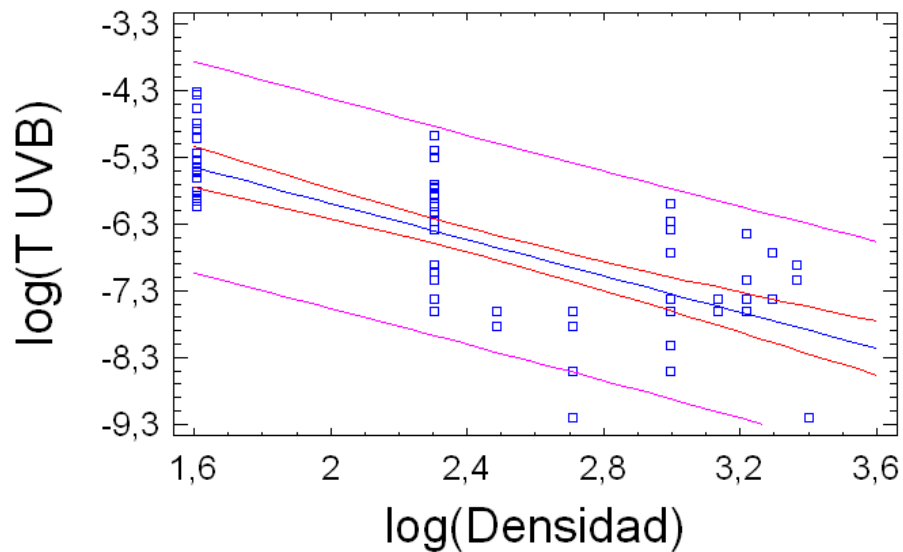


Figura 54. Modelo ajustado para los parámetros densidad de trama y transmitancia UVB.

#### 1.1.4. Influencia del color

Para llevar a cabo los ensayos de radiación se tendrán en cuenta los valores obtenidos de transmitancia ya que todavía no se ha probado el método experimental. La transmitancia se define como la cantidad de radiación que traspasa el tejido sobre la cantidad de radiación que emite la lámpara. De esta forma se puede conocer la cantidad de radiación que es disipada y absorbida por el tejido. Cabe destacar que la transmitancia del tejido es inversamente proporcional al UPF del mismo. Se estudiarán por separado los resultados obtenidos para la radiación en la región del espectro electromagnético UVA y UVB.

El último parámetro intrínseco del tejido a estudiar es el color. Se pretende obtener la relación entre el color amarillo y marrón de los tejidos y los valores obtenidos de transmitancia UVA, UVB. La variable color es cualitativa mientras que las variables radiación son cuantitativas por lo que se realizara el contraste de hipótesis ya que

únicamente existen dos categorías dentro de la variable cualitativa. Para la realización de este análisis se emplean la comparación de medianas y el contraste de Kolmogorv-Smirnov ya que la variable cuantitativa no se comporta como una distribución normal.

1.1.4.1. Análisis de la transmitancia UVA

La comparación de medianas ejecuta el test de Mann-Whitney W para comparar las medianas de las dos muestras. Este test se realiza combinando las dos muestras, ordenando los valores de menor a mayor, y comparando la media de los rangos de las dos muestras en los datos combinados.

Se establece:

Hipótesis nula: Las medianas son similares.

Hipótesis alternativa: Existen diferencias entre las medianas.

Dado que el p-valor es 5,42538E-9, menor que 0,05, existe diferencia estadísticamente significativa entre las medianas para un nivel de confianza del 95,0%.

El test de Kolmogorov-Smirnov para comparar las distribuciones de las dos muestras. Este test se ha realizado calculando la distancia máxima entre las distribuciones acumuladas de las dos muestras. En este caso, la máxima distancia es 0,694444. De particular interés está el p-valor aproximado para el test. Se establece como en la comparación de medias dos Hipótesis:

Hipótesis nula: Las distribuciones son similares.

Hipótesis alternativa: Existen diferencias entre las distribuciones.

Dado que el p-valor es menor que 0,05, existe diferencia estadísticamente significativa entre las dos distribuciones para un nivel de confianza del 95,0%. Esta conclusión se refrenda mediante el gráfico de frecuencia y el de caja y bigotes, en la figura 55.

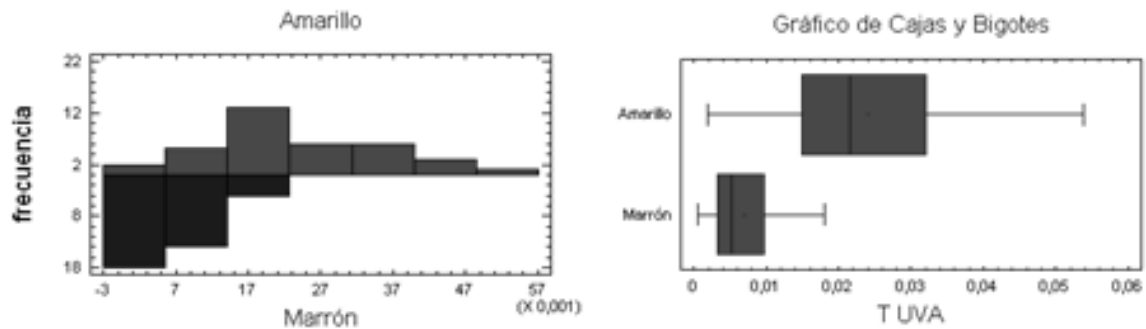


Figura 55. Representación de frecuencia y gráfico de caja y bigotes para UVA según color.

Por lo tanto se puede afirmar que existen diferencias entre la media y la distribución para el color amarillo y para el color marrón por lo tanto existirá una mayor protección frente a la radiación UVA del color marrón ya que la media de transmitancia es inferior a la de los tejidos amarillos como se observa en los gráficos anteriores.

#### 1.1.4.2. Análisis de la transmitancia UVB

Para obtener la relación entre el color y la transmitancia de la radiación ultravioleta B se realizarán los mismos pasos seguidos en el apartado anterior.

En primer lugar se realiza la comparación de medianas mediante el test de Mann-Whitney W. Se establecen las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula: Las medianas son similares.

Hipótesis alternativa: Existen diferencias entre las medianas.



Dado que el p-valor es 0,3430, mayor que 0,05, no existe diferencia estadísticamente significativa entre las medianas para un nivel de confianza del 95,0%.

El test de Kolmogorov-Smirnov se emplea para comparar las distribuciones de las dos muestras. Se establece la comparación de medias mediante dos Hipótesis:

Hipótesis nula: Las distribuciones son similares.

Hipótesis alternativa: Existen diferencias entre las distribuciones.

Dado que el p-valor es 0,3388, mayor que 0,05, no existe diferencia estadísticamente significativa entre las dos distribuciones para un nivel de confianza del 95,0%. En la figura 56 se comprueba el resultado obtenido al realizar el análisis de Kolmogorov-Smirnov.

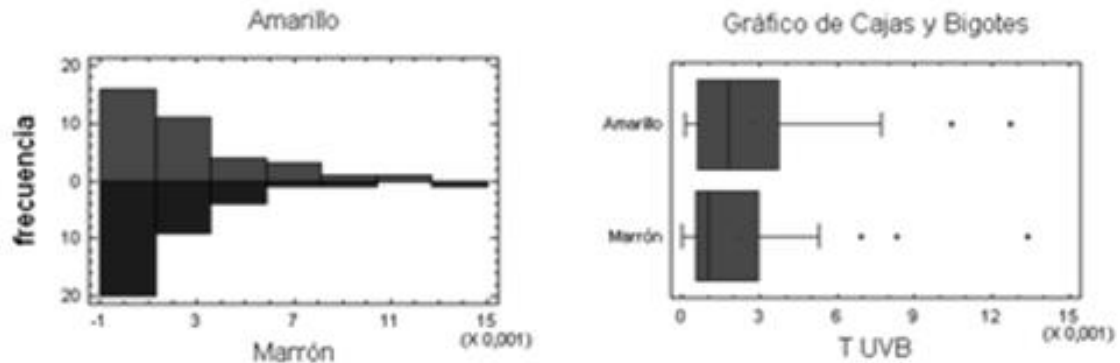


Figura 56. Representación de frecuencia y gráfico de caja y bigotes para UVB según color.

Por lo tanto se puede afirmar que no existen diferencias entre la media y la distribución para el color amarillo y para el color marrón por lo que protegerán de igual forma los tejidos de color amarillo o marrón frente a la radiación ultravioleta B.

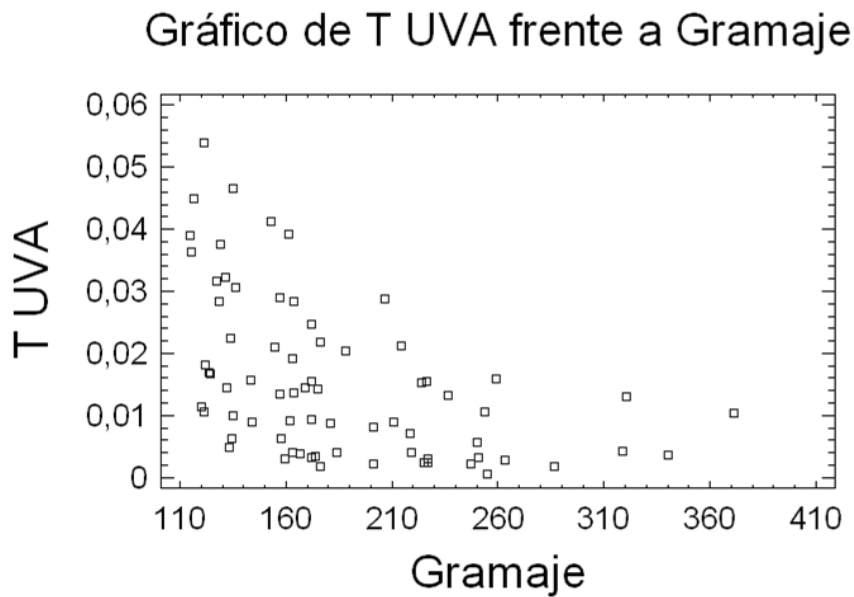
### **1.1.5. Influencia del gramaje**

Para llevar a cabo los ensayos de radiación se tendrán en cuenta los valores obtenidos de transmitancia ya que todavía no se ha probado el método experimental. La transmitancia se define como la cantidad de radiación que traspasa el tejido sobre la cantidad de radiación que emite la lámpara. De esta forma se puede conocer la cantidad de radiación que es disipada y absorbida por el tejido. Cabe destacar que la transmitancia del tejido es inversamente proporcional al UPF del mismo. Se estudiarán por separado los resultados obtenidos para la radiación en la región del espectro electromagnético UVA y UVB.

Al igual que con la densidad de trama, para realizar el análisis estadístico del gramaje en relación con la transmitancia UV se emplea el coeficiente de correlación y el gráfico XY ya que se trata de dos variables cuantitativas. También se realiza la regresión simple.

#### **1.1.5.1. Análisis de la transmitancia UVA**

En primer lugar se realiza el gráfico XY el análisis de los datos para obtener si existe o no relación entre las dos variables y además intuir la naturaleza de esta relación. Como se puede apreciar en el siguiente gráfico de la figura 57, no parece que se ajuste a una regresión lineal por lo que se estudiara tanto una regresión logarítmica como se realizara un análisis para conocer a qué tipo de regresión se ajusta en mayor medida.



**Figura 57. Gráfico XY para Gramaje y Transmitancia UVA.**

Como mediante la regresión lineal no se obtienen resultados satisfactorios, ya que el coeficiente de regresión apenas llega al 27%, se optará por realizar una regresión según el modelo Inverso de X.

Se establecen las siguientes hipótesis para obtener el grado de correlación:

Hipótesis nula: No existe relación

Hipótesis alternativa: Existe relación.

La correlación sirve para medir el grado de correlación lineal por lo que este dato indicará si existe relación entre las dos variables. En la tabla 17 se observan los valores obtenidos al realizar el análisis estadístico.

**Tabla 17. Matriz de correlaciones entre Transmitancia UVA y Gramaje**

		<b>T UVA</b>	<b>Gramaje</b>
<b>T UVA</b>	Correlación		-0,4936
	Tamaño muestral		72
	p-valor		0,0000
<b>Gramaje</b>	Correlación	-0,4936	
	Tamaño muestral	72	
	p-valor	0,0000	

Esta tabla muestra las correlaciones momento producto de Pearson entre cada par de variables. El rango de estos coeficientes de correlación va de -1 a +1 y miden la fuerza de relación lineal entre las variables. También muestra el número de pares de datos utilizados para el cálculo de cada coeficiente. La tercera fila de la tabla es un P-valor que comprueba la importancia estadística de las correlaciones estimadas. P-valores por debajo de 0.05 indican importancia estadística de correlaciones no-cero para un nivel de confianza del 95%. Como el p-valor es 0,0000 se rechaza la hipótesis nula por lo que sí existe relación entre la T UVA y el gramaje.

A continuación se va a modelizar la relación lineal mediante la regresión lineal simple. En primer lugar se realiza el contraste de significatividad global para saber si las variables tienen relación y para ello se establecen las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula: La variable gramaje no sirve para explicar la transmitancia UVA

Hipótesis alternativa: La variable gramaje explica la transmitancia UVA.

Se obtiene la siguiente tabla 18:

**Tabla 18. Análisis de Regresión lineal para gramaje y transmitancia UVA.**

<b>Análisis de regresión: Modelo inverso-X: <math>Y=a + b/X</math></b>				
<b>Variable dependiente: T UVA</b>				
<b>Variable independiente: Gramaje</b>				
<b>Parámetro</b>	<b>Error Estimación</b>	<b>Estadístico estándar</b>	<b>T</b>	<b>p-valor</b>
<b>Ordenada</b>	-0,01133	0,0048268	-2,34733	0,0217
<b>Pendiente</b>	4,5507	0,79081	5,75451	0,0000

El p-valor es inferior a 0,05 por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa por lo que sí existe relación.

Seguidamente se realiza el contraste de significatividad individual estableciéndose las siguientes dos hipótesis:

Hipótesis nula: El parámetro gramaje no es significativo

Hipótesis alternativa: El parámetro gramaje sí es significativo

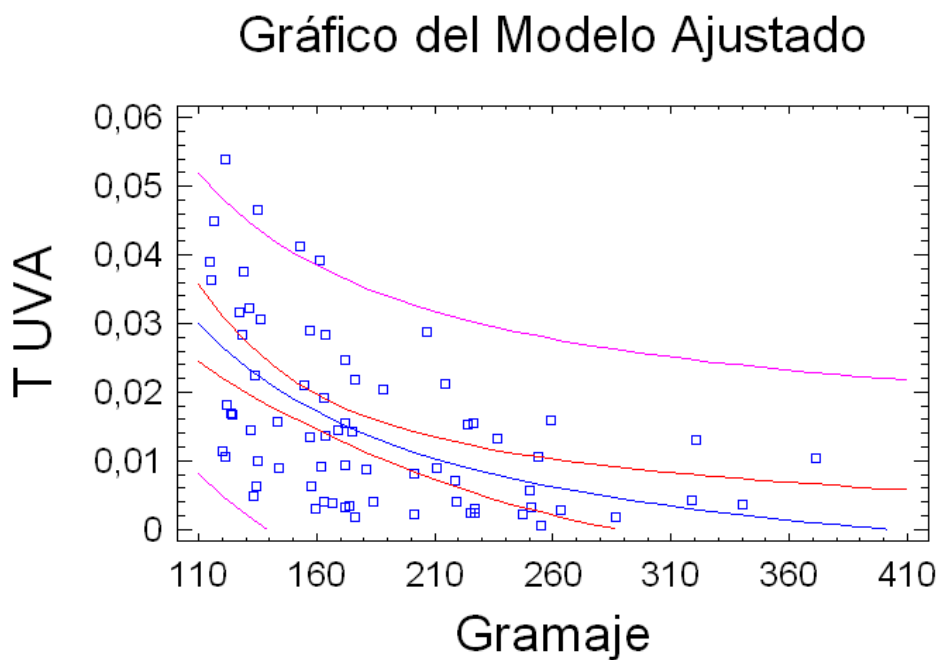
Del análisis de la varianza para el gramaje y la transmitancia de UVA se obtienen los valores recogidos en la tabla 19.

**Tabla 19. Análisis de la varianza de los parámetros gramaje y transmitancia UVA.**

<b>Análisis de la varianza</b>					
<b>Fuente</b>	<b>Sumas de cuad.</b>	<b>GL</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Cociente-F</b>	<b>P-Valor</b>
<b>Modelo</b>	0,0037346	1	0,0037346	33,11	0,0000
<b>Residuo</b>	0,0078945	70	0,0001127		
<b>Total (Corr.)</b>	0,0116292	71			

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.01, existe relación estadísticamente significativa entre T UVA y gramaje para un nivel de confianza del 99%.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 32,1142% de la variabilidad en Transmitancia UVA. El coeficiente de correlación es igual a -0,56669, indicando una relación moderadamente fuerte entre las variables. Una vez ajustado el modelo se obtiene el siguiente gráfico:

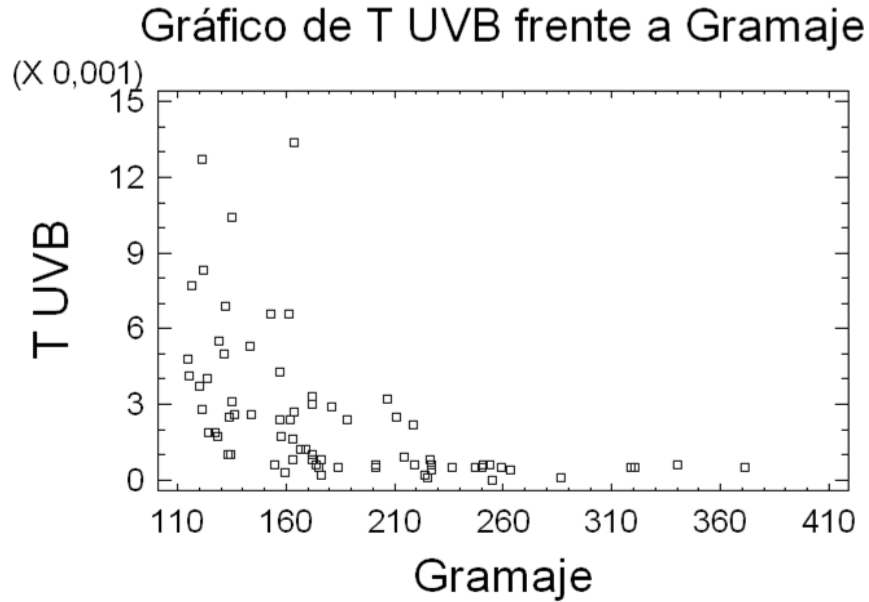


**Figura 58. Modelo ajustado para los parámetros gramaje y transmitancia UVA.**

#### **1.1.5.2. Análisis de la transmitancia UVB**

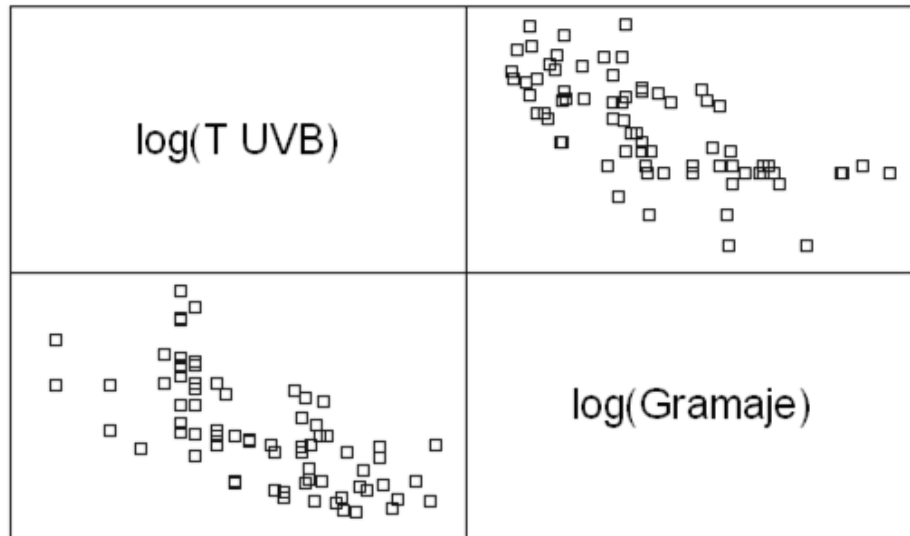
Para la transmitancia UVB se realizan los mismos procedimientos seguidos en el análisis de la transmitancia UVA. En primer lugar se realiza el gráfico XY el análisis de los datos para obtener si existe o no relación entre las dos variables y además intuir la naturaleza de esta relación. Como se puede apreciar en la figura 59 parece que se

ajuste más a una regresión logarítmica que a una lineal, por lo que se optará por realizar el análisis estadístico logarítmico en vez de lineal.



**Figura 59. Gráfico XY de Transmitancia UVB frente a gramaje.**

Como mediante la regresión lineal no se obtienen resultados satisfactorios al igual que ocurría con el ultravioleta A, ya que el coeficiente de regresión apenas llega al 26%, se optará por introducir el logaritmo a las variables obteniéndose el siguiente gráfico de la figura 60:



**Figura 60. Gramaje frente a transmitancia UVB y transmitancia UVB frente a gramaje.**

Ahora sí que se observa una correlación lineal entre los dos tipos de datos por lo que se realizará el estudio estadístico de estas dos variables aplicando una regresión lineal.

Se establecen las siguientes hipótesis para obtener el grado de correlación:

Hipótesis nula: No existe relación

Hipótesis alternativa: Existe relación.

La correlación sirve para medir el grado de correlación lineal por lo que este dato indicará si existe relación entre las dos variables. En la tabla 20 se observan los resultados obtenidos de la correlación entre transmitancia UVB y gramaje



Tabla 20. Matriz de correlaciones entre T UVB y gramaje

	Log(T UVB)	Log(Gramaje)
<b>Log(T UVB)</b>	Correlación	-0,6877
	Tamaño muestral	71
	p-valor	0,0000
<b>Log(Gramaje)</b>	Correlación	-0,6877
	Tamaño muestral	71
	p-valor	0,0000

Esta tabla muestra las correlaciones momento producto de Pearson entre cada par de variables. El rango de estos coeficientes de correlación va de -1 a +1 y miden la fuerza de relación lineal entre las variables. También muestra el número de pares de datos utilizados para el cálculo de cada coeficiente. La tercera fila de la tabla es un P-valor que comprueba la importancia estadística de las correlaciones estimadas. P-valores por debajo de 0.05 indican importancia estadística de correlaciones no-cero para un nivel de confianza del 95%. Como el p-valor es 0,0000 se rechaza la hipótesis nula por lo que sí existe relación entre la log(T UVB )y el log(gramaje).

A continuación se va a modelizar la relación lineal mediante la regresión lineal simple.

En primer lugar se realiza el contraste de significatividad global para saber si las variables tienen relación y para ello se establecen las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula: La variable gramaje no sirve para explicar la transmitancia UVB

Hipótesis alternativa: La variable gramaje explica la transmitancia UVB.

Del análisis de regresión lineal se obtienen los valores recogidos en la tabla 21.

**Tabla 21. Análisis de Regresión lineal para gramaje y transmitancia UVB.**

<b>Análisis de regresión: Modelo lineal <math>Y=a + bX</math></b>				
<b>Variable dependiente: log(T UVB)</b>				
<b>Variable independiente: log(Gramaje)</b>				
<b>Parámetro</b>	<b>Error Estimación</b>	<b>Estadístico estándar</b>	<b>T</b>	<b>p-valor</b>
<b>Ordenada</b>	7,35408	1,78385	4,17866	0,0001
<b>Pendiente</b>	-2,71208	0,34465	-7,86895	0,0000

El p-valor es 0 por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa por lo que sí existe relación.

Seguidamente se realiza el contraste de significatividad individual estableciéndose las siguientes dos hipótesis:

Hipótesis nula: El parámetro gramaje no es significativo.

Hipótesis alternativa: El parámetro gramaje sí es significativo.

Para ello se obtiene la siguiente tabla:

**Tabla 22. Análisis de la varianza de los parámetros gramaje y transmitancia UVB**

<b>Análisis de la varianza</b>					
<b>Fuente</b>	<b>Sumas de cuad.</b>	<b>GL</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Cociente-F</b>	<b>P-Valor</b>
<b>Modelo</b>	42,9028	1	42,9028	61,92	0,0000
<b>Residuo</b>	47,808	69	0,69287		
<b>Total (Corr.)</b>	90,7108	70			

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.01, existe relación estadísticamente significativa entre  $\log(T \text{ UVB})$  y  $\log(\text{Gramaje})$  para un nivel de confianza del 99%.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 47,2962% de la variabilidad en  $\log(T \text{ UVB})$ . El coeficiente de correlación es igual a -0,68772, indicando una relación moderadamente fuerte entre las variables. Una vez ajustado el modelo se obtiene el siguiente gráfico, de la figura 61.

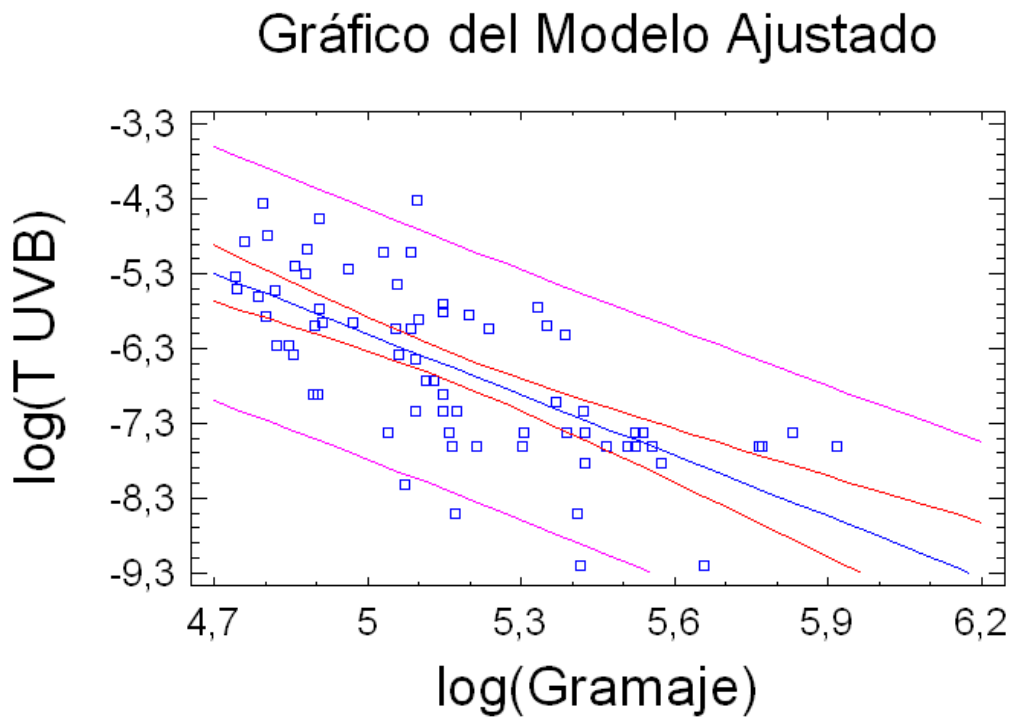


Figura 61. Modelo ajustado para los parámetros gramaje y transmitancia UVB.

### 1.1.6. Conclusiones parciales

Se puede concluir, por tanto, que el ligamento es un parámetro que tiene una gran influencia en la protección frente a la radiación ultravioleta ya que el ligamento que deja menos intersticios como es el tafetán ofrece una mayor protección que el ligamento raso en todos los casos, a excepción del UVA que ofrecen prácticamente el mismo rendimiento los dos ligamentos. Una vez concluido el análisis estadístico de los datos extraídos en las pruebas realizadas en el laboratorio se pueden extraer una serie de conclusiones interesantes en relación a los parámetros que afectan directamente a la transmitancia ultravioleta ya sea en la zona de irradiación A o B.

- La materia empleada no tiene una influencia destacable en la medida de la radiación ultravioleta, por lo que se puede considerar un parámetro a desechar para realizar posteriores estudios.

- El color es un parámetro que genera controversia ya que no posee importancia en la transmitancia UVB pero en cambio sí que se observa que en la transmitancia UVA los tejidos marrones ofrecen una mayor protección frente a la radiación UVA que los tejidos amarillos.

- El ligamento es un parámetro muy importante ya que tiene una gran influencia tanto en la transmitancia de UVB. En la transmitancia de UVA no se ve una influencia directa. El ligamento tafetán ofrece mayor protección que el ligamento raso.

- La densidad y el gramaje tienen una gran influencia en la transmitancia de la radiación ultravioleta tanto A como en B por lo que serán dos parámetros muy relevantes. A mayores densidades de trama, se generan tejidos más tupidos y por tanto con un mayor gramaje ofreciendo a su vez mayor protección frente a la radiación ultravioleta.

## 1.2. Relación entre el método alternativo y espectrofotométrico de obtención del UPF

A continuación, en la tabla 23, se muestran los resultados que se han obtenido al evaluar el UPF de los tejidos al someterlos al estudio espectrofotométrico, según el procedimiento descrito en el apartado anterior “III.2. Técnicas instrumentales y analíticas”

**Tabla 23. Resultado de la medición del UPF espectrofotométricamente.**

<b>Muestra</b>	<b>Media UPF</b>	<b>Desviación</b>
<b>1</b>	103,34	8,77
<b>1.1</b>	204,9	24,7
<b>2</b>	53,74	2,39
<b>3</b>	43,3	3,06
<b>5.1</b>	96,2	21,7
<b>6.1</b>	59,2	9,1
<b>7</b>	143	10,2
<b>7.1</b>	200,5	11,7
<b>8</b>	342,3	61,9
<b>8.1</b>	369,1	27,4
<b>10.1</b>	108,8	18,9
<b>13</b>	84,1	4,4
<b>14</b>	53,8	5,2
<b>15</b>	71,22	2,41
<b>15.1</b>	154,1	9,2
<b>16</b>	49,83	2,08
<b>17</b>	41,07	1,63
<b>18</b>	60,8	2,6
<b>20.1</b>	57	11,4
<b>21.1</b>	148,7	9,2
<b>22</b>	81,9	5,3
<b>24</b>	123,9	7,7
<b>25</b>	95,2	7,3
<b>26</b>	52,1	2,3
<b>27</b>	31,9	4,2
<b>28.1</b>	113,5	7,4
<b>29</b>	49,6	1,7
<b>30</b>	81,5	3,1
<b>31.1</b>	205,2	13,13

<b>32</b>	68,37	2,97
<b>33</b>	49,97	2,46
<b>34</b>	123,7	6,2
<b>35.1</b>	103,8	6,9
<b>36.1</b>	72,9	10,9

Por otro lado, mediante el nuevo método para la determinación del UPF, descrito en el apartado “III.2. Métodos”, se obtiene la transmitancia de las muestras evaluadas. La transmitancia se determina mediante relación entre la irradiancia medida mediante el detector y la irradiancia inicial para cada longitud de onda:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

En la Norma UNE-EN 13758-1 [1] se encuentra descrito el procedimiento para la determinación del UPF, donde se indica que el UPF de cada espécimen se calcula según la siguiente fórmula:

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=290}^{400} E(\lambda) \cdot \mathcal{E}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)}{\sum_{\lambda=290}^{400} E(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \mathcal{E}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)}$$

Para la determinación del UPF mediante el nuevo método, la fórmula anteriormente apuntada quedará modificada ligeramente ya que no se realiza un barrido desde 290 a 400nm de longitud de onda, sino que se realizan dos mediciones puntuales a 312nm que corresponde al ultravioleta B y 365nm que corresponde al ultravioleta A, de modo que la fórmula del factor de protección ultravioleta queda del siguiente modo:

$$UPF = \frac{E(312) \cdot \mathcal{E}(312) \cdot \Delta(\lambda) + E(365) \cdot \mathcal{E}(365) \cdot \Delta(\lambda)}{E(312) \cdot \mathcal{E}(312) \cdot T(312) \cdot \Delta(\lambda) + E(365) \cdot \mathcal{E}(365) \cdot T(365) \cdot \Delta(\lambda)}$$

Tanto la Irradiancia solar ( $E(\lambda)$ ), como el espectro de la acción eritemal según CIE ( $\mathcal{E}(\lambda)$ ) se obtienen de la Norma UNE-EN 13758-1 donde vienen tabulados los valores para cada longitud de onda.

Se ha considerado como irradiancia inicial la correspondiente a la irradiancia medida en verano en Albuquerque y que se denomina como irradiancia solar, y se encuentra tabulada en la norma UNE-EN 13758-1. La eficacia eritemal relativa ( $\epsilon$ ), también se encuentra tabulada en la norma UNE-EN 13758-1. Ambos parámetros se observan en la tabla 24.

**Tabla 24. Eficacia eritemal relativa e Irradiancia solar según la norma UNE-EN 13758-1 para 312 y 365nm.**

Longitud de onda (nm)	W/m <sup>2</sup>	Eficacia eritemal relativa ( $\epsilon$ )
312	0,175	0,0483
365	0,683	0,407·10 <sup>-3</sup>

En la tabla 25 se aprecian los resultados obtenidos en este estudio para todas las muestras tejidas:

**Tabla 25. Resultados de la medición del UPF mediante el nuevo método.**

Muestra	UPF1	UPF2	UPF3	UPF4	UPF5	UPF6	Media UPF	Desviación
<b>1</b>	36,3	34,5	35,3	35,9	33,8	33,9	34,9713	1,03256
<b>1.1</b>	96,5	91,5	95,4	102	94,4	102	96,9907	4,22351
<b>2</b>	11,7	11,8	12,1	12,2	12,3	12	12,003	0,24093
<b>2.1</b>	21,5	21,7	21,1	21,6	21,1	21,7	21,4389	0,26282
<b>3</b>	5,18	5,18	5,18	5,18	5,23	5,26	5,20241	0,0333
<b>3.1</b>	7,8	7,82	7,87	7,9	7,92	7,86	7,86097	0,04527
<b>4</b>	10,9	11,2	11,4	11,2	11,4	11,2	11,201	0,19079
<b>4.1</b>	18,4	18,3	18,7	19,1	19	19,4	18,828	0,43885
<b>5</b>	4,25	4,3	4,29	4,3	4,36	4,33	4,30488	0,03592
<b>5.1</b>	7,12	7,15	7,11	7,06	7,04	7,17	7,10952	0,05148
<b>6</b>	2,78	2,81	2,81	2,82	2,84	2,83	2,81462	0,01978
<b>6.1</b>	5,45	5,47	5,51	5,49	5,5	5,43	5,47373	0,03267
<b>7</b>	33,5	34,4	34,4	33,5	35,9	35,1	34,4549	0,94276
<b>7.1</b>	40	40,1	42,5	41,9	40,5	40,4	40,8865	1,02653
<b>8</b>	172	146	137	147	143	171	152,468	15,1623
<b>8.1</b>	128	133	163	166	156	143	148,307	16,1153
<b>9</b>	45	45,2	42,2	42,4	43,5	42,7	43,5042	1,29604
<b>9.1</b>	37,9	37,7	37,1	38,3	40,7	40,9	38,7786	1,62369
<b>10</b>	8,94	8,98	8,97	9,06	9,14	9,15	9,03995	0,08825

<b>10.1</b>	10	9,95	9,98	10	10,2	10,3	10,0641	0,11781
<b>11</b>	3,25	3,27	3,27	3,27	3,28	3,28	3,27023	0,01235
<b>11.1</b>	1,66	1,66	1,67	1,67	1,68	1,68	1,66861	0,00853
<b>12</b>	43,7	43,3	43,3	40,6	39,5	39,5	41,6691	1,98677
<b>12.1</b>	46,2	51,4	49,9	56,6	54,6	54	52,1091	3,74217
<b>13</b>	26,2	26,2	25,2	24,8	24,5	24,9	25,3028	0,72586
<b>13.1</b>	34,9	36,1	36,7	36	34	33,2	35,1372	1,38119
<b>14</b>	7,73	7,73	7,81	7,82	7,76	7,75	7,76844	0,03793
<b>14.1</b>	7,41	7,51	7,52	7,44	7,44	7,42	7,45679	0,04694
<b>15</b>	31	31,9	32,6	33,9	31,5	32,6	32,2855	1,02839
<b>15.1</b>	46,5	48,5	48	44,4	44,6	46,7	46,4459	1,67774
<b>16</b>	10,4	10,6	10,8	10,8	10,7	10,7	10,6726	0,15991
<b>16.1</b>	20,7	21,4	20,9	20,6	21,1	21	20,9366	0,29147
<b>17</b>	4,35	4,41	4,43	4,45	4,45	4,46	4,42785	0,04243
<b>17.1</b>	6,05	6,06	6,07	6,05	6,01	5,95	6,03035	0,04477
<b>18</b>	8,71	8,61	8,55	8,76	8,68	8,61	8,65341	0,07759
<b>18.1</b>	13	13,3	13,1	13,4	13,5	13,6	13,3257	0,23492
<b>19</b>	3,9	3,93	3,95	3,96	3,97	3,94	3,94072	0,02721
<b>19.1</b>	3,21	3,22	3,23	3,24	3,25	3,26	3,23334	0,01998
<b>20</b>	1,71	1,73	1,73	1,73	1,74	1,74	1,73057	0,01098
<b>20.1</b>	2,66	2,68	2,69	2,7	2,7	2,71	2,68928	0,01943
<b>21</b>	12,9	13	13	13,2	13,5	13,1	13,1078	0,21293
<b>21.1</b>	26,9	26,9	28,4	27,6	27,7	27,9	27,564	0,60817
<b>22</b>	17,4	17,7	17,5	17,4	17,1	17,3	17,3779	0,19924
<b>22.1</b>	34,6	34,7	33,1	35,1	34,2	32,6	34,0522	0,98632
<b>23</b>	20	20,3	20,1	20,4	19,7	19,7	20,0553	0,27696
<b>23.1</b>	29,1	30	28,6	28,4	27,9	29,4	28,9021	0,73149
<b>24</b>	40,4	42,7	41,8	42,4	42,6	44,4	42,3773	1,32571
<b>24.1</b>	33,1	35	33	34,2	34,1	32,3	33,6202	0,97309
<b>25</b>	36,8	36	38,4	38,3	37,6	37,6	37,4421	0,90786
<b>25.1</b>	44,8	45	44,9	42,4	44,5	46,3	44,6497	1,23935
<b>26</b>	6,56	6,58	6,56	6,6	6,6	6,66	6,59148	0,03665
<b>26.1</b>	8,98	8,91	8,99	9,04	9,03	8,87	8,97006	0,06633
<b>27</b>	3,25	3,29	3,31	3,31	3,32	3,31	3,29817	0,02343
<b>27.1</b>	5,03	5,08	5,11	5,1	5,1	5,14	5,09365	0,03825
<b>28</b>	21,1	20,8	21,3	21	20,9	21	21,0134	0,16715
<b>28.1</b>	37,2	37,7	36	36	35,7	40,2	37,1116	1,67491
<b>29</b>	8,69	8,81	8,8	8,82	8,83	8,95	8,81701	0,08001
<b>29.1</b>	8,74	8,86	9,02	9,14	9,17	9,1	9,00571	0,16971
<b>30</b>	35,4	33,9	36,6	39,1	40,3	40,6	37,6223	2,76576
<b>30.1</b>	58,1	53,6	58,7	59,1	56,8	55,6	56,9764	2,08993



<b>31</b>	71,9	67,7	66	69,1	70,8	63,1	68,08	3,2198
<b>31.1</b>	80,2	84	87,3	102	113	103	95,0238	13,0509
<b>32</b>	23,3	22,8	23,6	23,9	23,6	24,2	23,5521	0,45964
<b>32.1</b>	40,8	45,7	43,8	45,7	43,1	42,3	43,5827	1,92406
<b>33</b>	7,91	7,94	7,91	8,09	8	8,05	7,98359	0,07573
<b>33.1</b>	8,17	8,32	8,34	8,33	8,34	9,7	8,53342	0,57655
<b>34</b>	29,9	29,2	29,2	33,9	42,2	41,7	34,3649	6,12612
<b>34.1</b>	30,5	31,5	33,6	46,9	41,6	40,5	37,4397	6,53804
<b>35</b>	5,37	5,47	5,58	7,51	7,9	7,79	6,60245	1,24355
<b>35.1</b>	7,28	7,33	7,36	7,48	7,82	8,07	7,55545	0,31828
<b>36</b>	2,06	2,09	2,1	2,11	2,12	2,13	2,10362	0,0231
<b>36.1</b>	4,04	4,48	5,18	5,19	4,58	2,67	4,35587	0,93587

También se han obtenido los valores de UPF medio y la desviación de cada muestra para el posterior análisis estadístico donde se pretende corroborar la hipótesis de que este nuevo método minimiza la desviación de las muestras. Se puede observar en la figura 62 que existe una cierta correlación entre el UPF obtenido espectrofotométricamente y mediante la metodología alternativa.

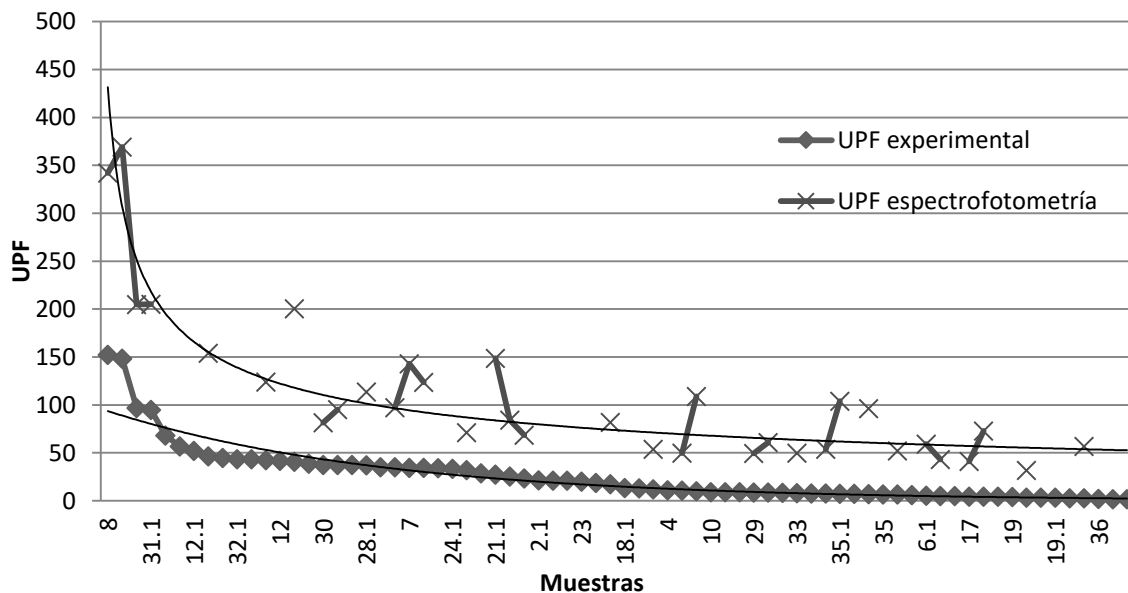


Figura 62. Relación entre el UPF espectrofotométrico y experimental

### **1.2.1. Conclusiones parciales**

Para la validación del método desarrollado en este trabajo se debe conseguir establecer una relación con el UPF obtenido espectrofotométricamente. Si la relación existente entre ambas técnicas es elevada y fiable se podrá validar el nuevo método. De la figura expuesta anteriormente se extrae la conclusión de que existe una relación entre ambas técnicas ya que se encuentran los datos relacionados. Se puede observar que, conforme incrementa el UPF obtenido espectrofotométricamente de las muestras, incrementa el UPF obtenido mediante la técnica definida en el apartado “III.2. Métodos”.

Esta comprobación es el punto de partida para el análisis estadístico que se realiza a continuación en el que se evalúa el modelo estadístico, que ofrecerá datos con los que poder cuantificar la importancia de la relación, así como la robustez del mismo.

### 1.3. Correlación estadística entre ambos métodos

A continuación se evalúan los objetivos parciales de este trabajo como eran en primer lugar, conseguir una correlación estadística entre la espectrofotometría y el nuevo método de determinación del UPF, y en segundo lugar obtener un método cuyo error de medida sea inferior al error de medida espectrofotométrico.

#### 1.3.1. Modelo estadístico de los datos de UPF

Se ha realizado un estudio estadístico con los datos experimentales que se han obtenido al realizar los ensayos mediante la metodología espectrofotométrica y mediante el método alternativo. Se pretende obtener una correlación estadística entre los dos métodos con el fin de poder estimar el valor real de UPF a partir del método alternativo. Para estudiar la correlación estadística entre los dos métodos se ha empleado el programa Statgraphics 5.1.

En primer lugar se realizará un breve estudio para conocer qué modelo de regresión se adecúa más a los datos obtenidos. En la tabla 26 se observan los resultados de aplicar los distintos modelos estadísticos:

Tabla 26. Comparación de modelos de regresión.

Modelo	Correlación	Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> )
Lineal	0,959	92,00%
Raíz cuadrada-Y	0,955	91,21%
Exponencial	0,9312	86,72%
Multiplicativo	0,9199	84,62%
Raíz cuadrada-X	0,9194	84,53%
Doble inverso	0,8783	77,13%
Logarítmico-X	0,8207	67,35%
curva-S	-0,7331	53,74%
Inverso-X	-0,5615	31,52%
Inverso-Y		sin ajuste
Logístico		sin ajuste
Log Probit		sin ajuste

Como se puede apreciar en la tabla superior el modelo curvilíneo que mayor correlación y coeficiente de correlación posee es el modelo de regresión lineal, por lo que será este el modelo estadístico escogido.

A continuación se muestran los resultados del ajuste al modelo lineal para describir la relación entre el UPF y el UPF obtenido mediante el nuevo método.

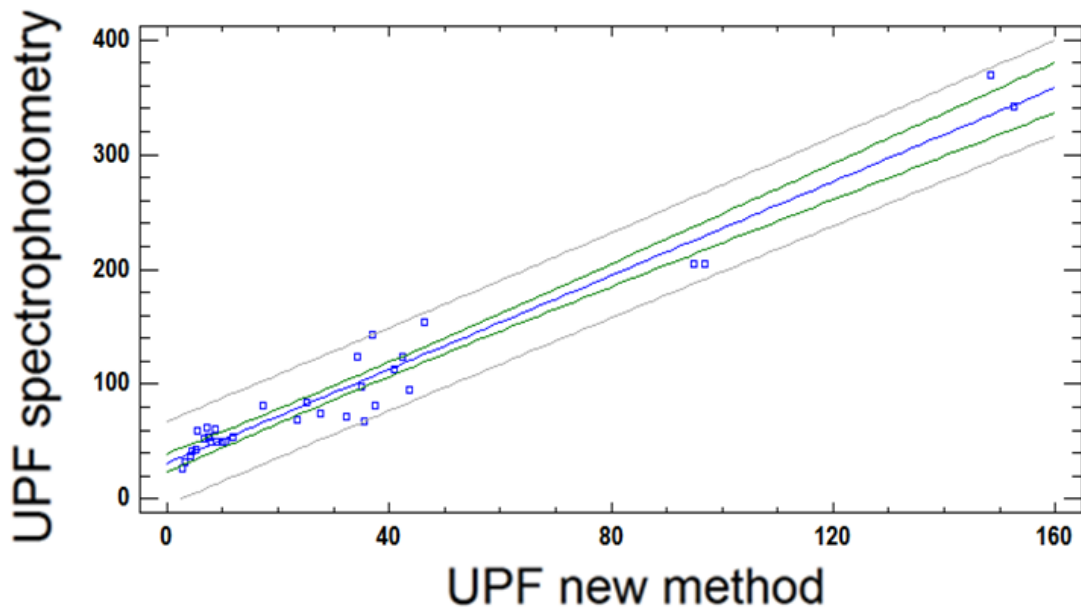


Figura 63. Gráfico del modelo lineal ajustado.

La ecuación del modelo ajustado es la siguiente:

$$UPF = 31,7936 + 2,04437 * UPF \text{ new method}$$

---

Dado que el p-valor en la tabla del análisis de la varianza (ANOVA) es inferior a 0.01, existe relación estadísticamente significativa entre las mediciones de UPF espectrofotométricas y el método alternativo UPF para un nivel de confianza del 99%.

**Tabla 27. Tabla ANOVA del método de medición del UPF espectrofotométrico y alternativo.**

<b>Análisis de la varianza</b>				
<b>Fuente</b>	Sumas de cuad.	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
<b>Modelo</b>	197570	197570	645.52	0,0000
<b>Residuo</b>	9794.07	306.965		
<b>Total (Corr.)</b>	207364			

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 97,61% de la variabilidad en UPF. El coeficiente de correlación es igual a 0,959, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables.

El error absoluto medio (MAE) de 18,4602 es el valor medio de los residuos. El estadístico Durbin-Watson (DW) determina si hay alguna correlación significativa basada en el orden en el que se han introducido los datos en el fichero. Dado que el p-valor es superior a 0.05, no hay indicio de autocorrelación serial en los residuos.

### **1.3.2. Análisis de los residuos.**

El análisis de regresión estadística proporciona una serie de datos acerca de los residuos del modelo que hacen pensar que estos residuos se comportan adecuadamente, pero de todas formas, para evaluar la solidez y robustez del modelo estadístico planteado se llevarán a cabo una serie de comprobaciones adicionales con el fin de conocer con mayor precisión el comportamiento.

En la figura 64 se muestran los resultados del ajuste a distribución normal de los residuos. Se muestran los parámetros estimados de la distribución ajustada.

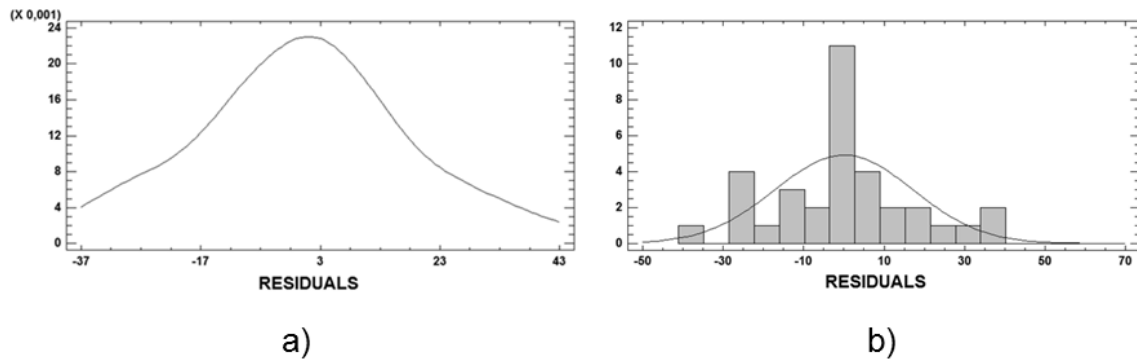


Figura 64. a) Trazas de densidad y b) Histograma de los residuos.

Además se comprueban los siguientes conceptos:

- Residuos se distribuyen normalmente de media 0 y desviación  $\sigma^2$ .  
 $N(0, \sigma^2)$
- Esperanza de los residuos sea igual a 0.
- Residuos tienen un comportamiento homocedástico.
- La covarianza de cualquier residuo del modelo es 0.

#### 1.3.2.1. *Análisis de la normalidad de los residuos*

En primer lugar se pretende comprobar la normalidad de los residuos por lo que se empleará el Test de Shapiro–Wilks. Este test está considerado como uno de los test más potentes para el contraste de la normalidad, sobre todo para muestras pequeñas ( $n < 30$ ). Se plantea como hipótesis nula que una muestra proviene de una población normalmente distribuida. Así pues:

$H_0$ : Los residuos se distribuyen normalmente

$H_1$ : Los residuos no se distribuyen normalmente

El p-valor del test de Shapiro-Wilks es 0,5714, superior o igual a 0.05, y por lo tanto no se puede rechazar que los residuos procedan de una distribución normal con un nivel de confianza de al menos el 95%.

### **1.3.2.2. Análisis de la homocedasticidad de los residuos**

En segundo lugar se estudiará la homocedasticidad de los residuos. La homocedasticidad se presenta en un modelo estadístico cuando los errores presentan en todas las observaciones de la variable endógena la misma varianza. Un modelo estadístico relaciona el valor de una variable a predecir con el de otras. Si el modelo es insesgado, el valor predicho es la media de la variable a predecir. Se dice que existe homocedasticidad cuando la varianza de los errores estocásticos de la regresión es la misma para cada observación. Esta cualidad es necesaria, según el Teorema de Gauss-Márkov, para que en un modelo los coeficientes estimados sean los mejores o eficientes, lineales e insesgados. Cuando no se cumple esta situación, se dice que existe heterocedasticidad, que es cuando la varianza de cada término de perturbación no es un número constante.

Para realizar el análisis se establece la siguiente ecuación:

$$e^2 = \beta_0 + \beta_1 x + U$$

Y las hipótesis nulas siguientes:

$H_0: \beta_1=0 \rightarrow$  No hay heterocedasticidad

$H_1: \beta_1 \neq 0 \rightarrow$  Hay heterocedasticidad

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es mayor a 0.05, no existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 95% o superior, por lo tanto se puede afirmar que no existe heterocedasticidad, por lo que los residuos tienen un comportamiento homocedástico. Como el modelo tiene un comportamiento homocedástico, es posible la determinación del UPF de los tejidos, como se aprecia en la tabla 28.

**Tabla 28. Tabla ANOVA de los residuos del modelo estadístico**

<b>Análisis de la varianza</b>				
<b>Fuente</b>	Sumas de cuad.	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
<b>Modelo</b>	2.88E29	2.88E29	3.18	0,0839
<b>Residuo</b>	3.00E30	9.09E28		
<b>Total (Corr.)</b>	3.29E30			

### **1.3.2.3. Análisis de autocorrelación de los residuos**

Por último se realiza el análisis de autocorrelación de los residuos. Para ello, en primer lugar se realiza el Test de Durbin-Watson que se emplea para detectar la presencia de autocorrelación entre los valores separados entre sí por un intervalo de tiempo dado y los residuos (errores de predicción) de un análisis de regresión. Como se muestra en la figura 65, no existe correlación parcial ni autocorrelación ya que los valores no superan los límites establecidos en ningún caso.



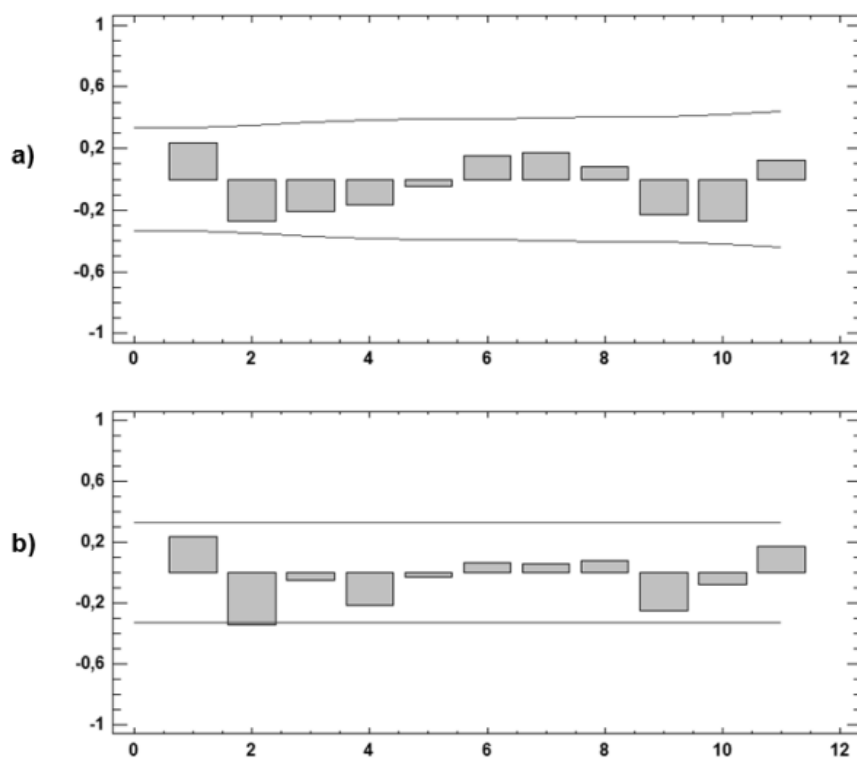


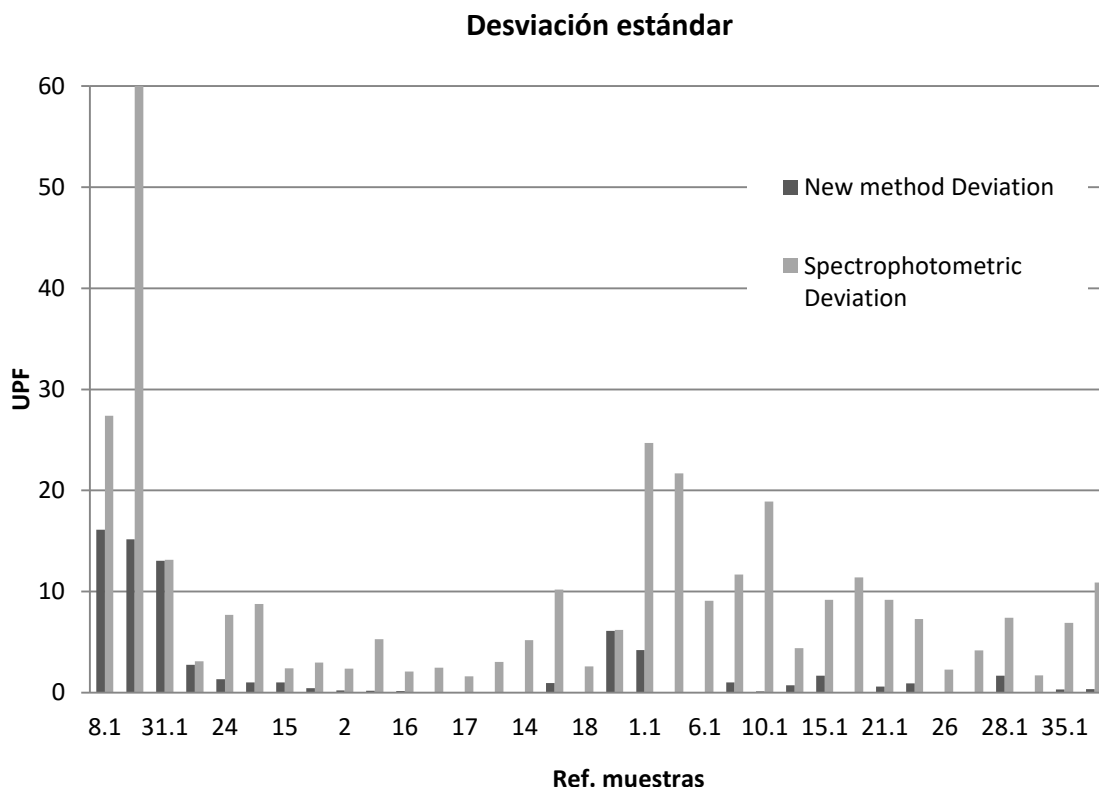
Figura 65. a) Autocorrelación y b) autocorrelación parcial de los residuos del modelo de regresión.

### 1.3.3. Comparación del error de medida de los métodos espectrofotométrico y experimental.

Con el fin de comparar los métodos espectrofotométrico y el método experimental y poder obtener conclusiones de las ventajas e inconvenientes de cada uno se va a realizar un análisis estadístico consistente en la desviación tipo de los tejidos evaluados así como la covarianza de los mismos.

**1.3.3.1. Desviación tipo**

A continuación se evalúa la desviación obtenida mediante el nuevo método de medida del factor UPF, es decir, el error de medida. En la figura 65 se observa la desviación obtenida para cada muestra evaluada.



**Figura 66. Comparación de la desviación de las muestras mediante el método nuevo y la espectrofotometría.**

Como se ha planteado en las hipótesis iniciales, el error de medida conseguido es inferior mediante el nuevo método frente a la espectrofotometría, y esto se debe a que el área de medición es mucho mayor. Mientras en el método espectrofotométrico el área de medición es del tamaño de un haz luminoso con el que se irradia la muestra, en el nuevo método que se plantea en este trabajo el área de medición del equipo es de 1cm<sup>2</sup>.

Adicionalmente se ha realizado un análisis estadístico en el cual se realiza un test de hipótesis donde se definen las siguientes:

$$H_0: \sigma_1 = \sigma_2$$

$$H_1: \sigma_1 < \sigma_2$$

Dado que el p-valor obtenido en el F-Test es 0.00004 se puede rechazar la hipótesis nula por lo que la desviación típica del nuevo método planteado es menor que el obtenido espectrofotométricamente.

Se puede observar que en algunas muestras el error de medida es muy parejo en los dos métodos mientras que en otras muestras la diferencia de errores de medida es muy considerable. También cabe destacar que el nuevo método funciona mejor con tejidos cuyos valores UPF son bajos ya que en esta franja de valores de UPF es donde el error de medida se minimiza a valores que no alcanzan la unidad. A mayores valores de UPF, el error obviamente se incrementa, aunque continúa siendo menor en el nuevo método.

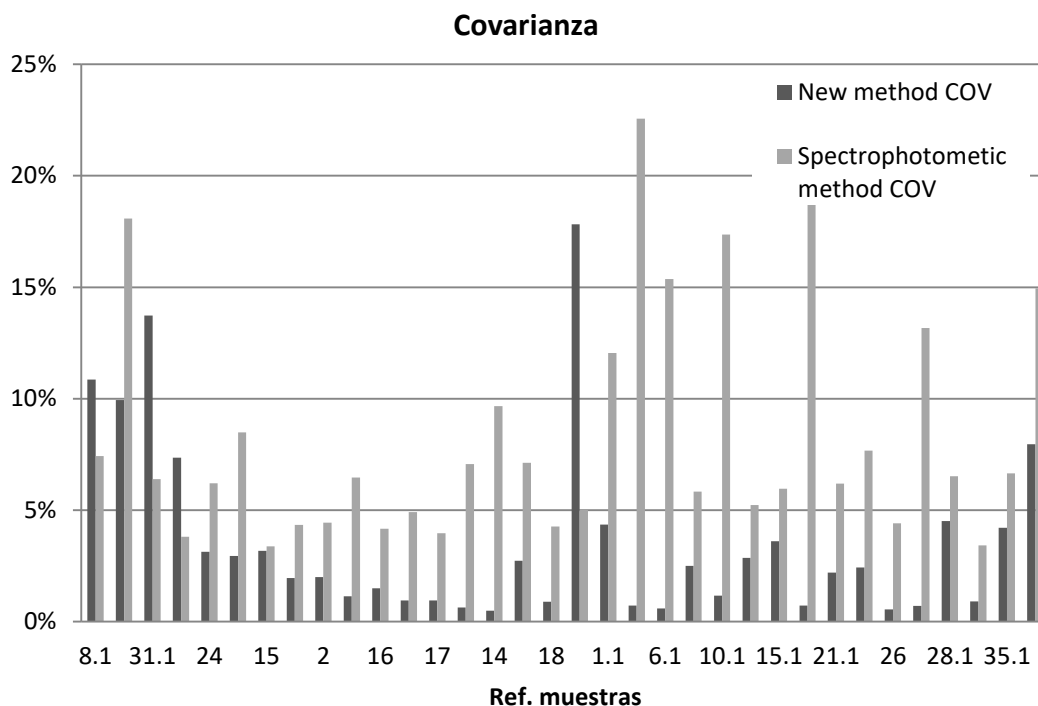
Para completar el análisis del error de medición se plantea el análisis del coeficiente de variación.

Para la obtención del coeficiente de variación se emplea la siguiente fórmula:

$$COV = \frac{\sigma}{Media}$$

Con el coeficiente de variación se puede estudiar con más detalle el error estadístico ya que se define como la desviación de cada tejido respecto a su media.

Se puede observar en el gráfico de la figura 67, que mediante el nuevo método también se obtienen valores inferiores que la espectrofotometría pero en este caso existen tres muestras en las que el nuevo método posee mayor error.



**Figura 67. Comparación de la covarianza de las muestras mediante el método nuevo y la espectrofotometría.**

Las muestras con un error superior al cometido espectrofotométricamente son la 8.1, 31.1, 30 y 34. Tanto la muestra 30 como la 8.1 poseen errores ligeramente superiores al obtenido mediante la espectrofotometría, mientras que las muestras 34 y 31.1 sí que posee un error de aproximadamente el 75% mayor. Se sigue cumpliendo que a valores bajos de UPF donde la importancia de cometer un error ínfimo es importante, el nuevo método obtiene valores muy por debajo del método espectrofotométrico. Esta última consideración es muy importante ya que según la normativa de etiquetado de indumentaria a partir del valor 40 de UPF, los tejidos se califican con protección excelente (UPF 40+), mientras que por debajo de este valor si

es importante distinguir por ejemplo entre un factor 20 o 25 ya que la calificación varía de “buena” a “muy buena”.

Es decir, se puede extraer que el nuevo método ofrece unos errores de medida inferiores a los cometidos espectrofotométricamente en casi cualquier rango de medición del factor UPF, y especialmente sensible se ha mostrado el nuevo método en valores de UPF bajos, donde el tejido es mucho más liviano y los huecos generados en el tejidos son mayores. En valores bajos de UPF el nuevo método comete un error de medida inferior a un punto.

#### **1.3.4. Conclusiones parciales**

La técnica espectrofotométrica es la más empleada en la actualidad para la determinación in vitro del factor de protección ultravioleta (UPF) de los tejidos. Sin embargo, la validez al ser llevada a cabo en laboratorio queda en entredicho e incluso algunos autores han comparado esta técnica con técnicas in vivo simulando la radiación real y se muestran valores muy similares [2]. Además, la técnica espectrofotométrica posee un elevado error de medición por lo que la variabilidad de las mediciones es importante. Esto se debe a que el haz luminoso que incide sobre la muestra posee un área de radiación realmente pequeña que dependiendo de la zona en la que incida del tejido puede ofrecer resultados dispares de un mismo tejido. Mediante el método que se plantea como alternativa, el error de medida disminuye ya que el área de medición es considerablemente mayor que en el método espectrofotométrico.

Las metodologías de determinación del UPF in vivo poseen las desventajas, en primer lugar del empleo de individuos vivos sobre los que incide una radiación nociva, en segundo lugar la necesidad de evaluar las quemaduras producidas en los individuos objetivamente mediante un panel de expertos, y por último, la necesidad de una muestra suficientemente representativa de individuos para llevar a cabo el test.

Por el contrario, el nuevo método planteado para la medición del UPF en los productos textiles solventa todos los inconvenientes que poseen los métodos in vivo y espectrofotométrico siendo una técnica rápida, reproducible y totalmente objetiva. Además, mediante el nuevo método planteado se minimiza el error de medida que posee el método espectrofotométrico por lo que la precisión del resultado es mayor. Adicionalmente, y de forma análoga a los sistemas de medición mediante dosímetros, el nuevo método de medición es extrapolable a la realización de medidas de campo con radiación UV real.

## **2. Funcionalización del algodón mediante la tintura con extractos del té con el fin de incrementar el valor UPF**

En la primera parte de la tesis en la cual se ha desarrollado el nuevo método de análisis UPF de los tejidos, se ha estudiado la influencia de las características propias del tejido, como el gramaje, el ligamento, la materia, o el color, Pero tal y como se ha comentado en el apartado de introducción “1.2.2.4. Acabados posteriores a la tejeduría”, la propiedad de protección UV puede ser incorporada a un textil mediante un proceso de acabado con el empleo de distintos productos.

Por ello en esta segunda parte de la presente tesis se va a estudiar la posibilidad de aumentar el factor UPF de un tejido de algodón mediante el proceso de tintura de tejido de algodón con diversos extractos de distintos tés.

Primeramente se evaluará la influencia que posee la técnica empleada para obtener los extractos de los distintos tipos de tés empleados. Se realizarán extracciones de té verde, rojo, negro y blanco mediante la técnica de ebullición con agua y mediante maceración con etanol como disolvente orgánico. Mediante la comparación de las extracciones, el color de las mismas y la cantidad de polifenoles obtenida se determinará qué técnica de extracción es más conveniente utilizar en función del tipo de té empleado.

La cuantificación y calificación de los polifenoles presentes en las extracciones de los diferentes tipos de tés se realiza mediante la técnica HPLC ya que mediante esta técnica es posible conocer los compuestos químicos presentes en la muestra.

Previamente a la tintura del algodón con los extractos del té se tratarán los tejidos de algodón con un bio-mordiente natural con el fin de incrementar la afinidad entre la sustancia colorante y el algodón. Así mismo, se evaluarán las propiedades conferidas por el quitosano al algodón con el fin de seleccionar el quitosano de peso molecular que mejore la afinidad del algodón con el té pero sin que modifique las propiedades estructurales del tejido en exceso.

Finalmente se evaluará el factor de protección ultravioleta de los tejidos pre-tratados y tintados con el objetivo de conocer en qué medida se incrementa el factor UPF tras haber sometido al tejido al proceso, así como la influencia en el UPF de los polifenoles de las distintas especies de té y extraídos por diferentes técnicas. Se estudiará a su vez la influencia del color proporcionado al tejido en el UPF reproduciendo la tintura del té rojo con colorantes directos.

Por último se corroborará la relación existente entre los valores de UPF obtenidos mediante la técnica espectrofotométrica y el método planteado en la primera parte del trabajo, con los tejidos tintados con extractos naturales.



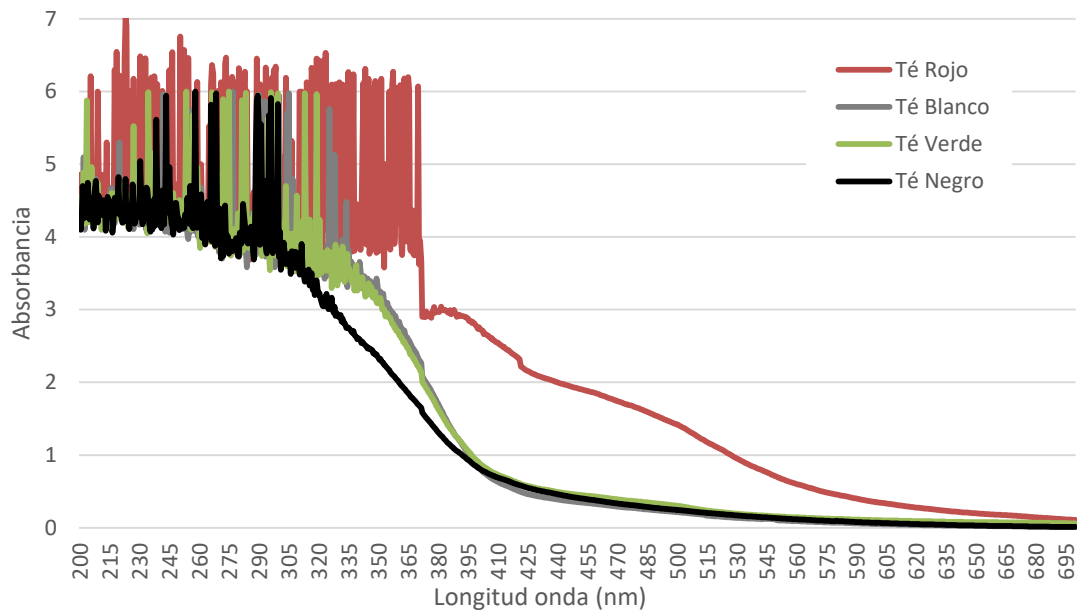
## 2.1. Medida del color de las extracciones

El espectro de absorción es una representación gráfica que indica cantidad de luz absorbida ( $\epsilon$ ) a diferentes valores de  $\lambda$ . Por tanto, todo compuesto diluido en una disolución, cuya máxima absorbancia se encuentre dentro del rango de medida del espectrofotómetro, se podrá obtener el valor de absorbancia a diferentes longitudes de onda en comparación con una solución blanco que contenga el disolvente de la solución de la muestra a caracterizar. El espectro de absorción de un cromóforo depende, fundamentalmente, de la estructura química de la molécula. A continuación se van a observar los espectros de absorción de los extractos de té obtenidos mediante la técnica de ebullición y maceración. Se espera que además de caracterizar los extractos y comparar los métodos de extracción, se vislumbre a capacidad de absorción de radiación ultravioleta de las muestras, y por tanto el posterior incremento de UPF al ser tintado un tejido con ellas.

La parte del espectro visible, tanto en los extractos obtenidos por ebullición como por maceración muestran muy poca absorción mientras que en la zona ultravioleta los valores son muy elevados, por lo que en este momento se supone que los extractos, posteriormente aplicados sobre tejidos convenientemente pueden proporcionar un elevado factor de protección ultravioleta.

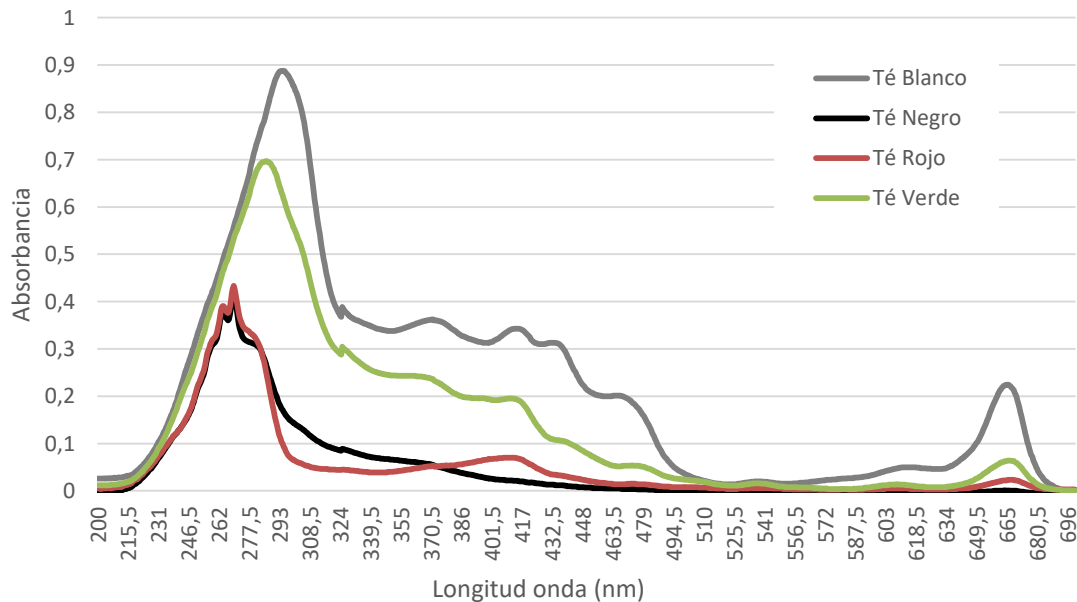
En la figura 68 se observa el espectro entre la longitud de onda de 200 a 700nm., de los extractos obtenidos mediante ebullición.

#### IV. Resultados y discusión



**Figura 68.** Espectro de absorción de los extractos obtenidos mediante ebullición entre la longitud de onda de 200 y 700nm.

Por su parte, en la figura 69 se observa el espectro de los extractos obtenidos mediante maceración.



**Figura 69.** Espectro de absorción de los extractos obtenidos mediante maceración entre la longitud de onda de 200 y 700nm.

Se puede observar la diferencia de espectro que presentan los extractos obtenidos mediante ebullición y maceración y es que presentan colores diferentes. Mientras los extractos obtenidos mediante ebullición presentan un tono rojizo, los extractos obtenidos mediante maceración presentan un tono verdoso.

Si se centra la observación en la zona del ultravioleta ubicado entre 200 y 400nm. se puede apreciar que los extractos obtenidos, tanto por ebullición como por maceración, poseen elevados valores por lo que es de esperar que aplicados en tintura sobre sustratos textiles ofrezcan elevada protección frente a la radiación ultravioleta. Los extractos obtenidos mediante ebullición que mayor absorción presentan son el extracto de té rojo con bastante superioridad frente al resto de extractos que presentan valores similares entre sí. Respecto a los extractos obtenidos por maceración la especie que mayor absorción presenta es el té blanco, seguido de té verde, y en último lugar el té rojo y negro que ofrecen valores similares. Por tanto, es de esperar que aplicados sobre tejidos, el té rojo obtenido por ebullición y los té blanco y verde obtenidos por maceración presenten los mayores valores de protección frente a la radiación ultravioleta, UPF:

### **2.1.1. Conclusiones parciales**

Para conocer el espectro de las extracciones y poder comprobar tanto la influencia del método de extracción de los té, como la absorción que estos presenten en la región del ultravioleta centrada entre 200 y 400nm., se ha empleado la técnica espectrofotométrica de absorción, mediante la que se han extraído las siguientes conclusiones:

- Al realizar un extracto por maceración en frío utilizando como disolvente el etanol se consigue un baño de tonos más verdosos, mientras que si la extracción se ha realizado en caliente, empleando una solución de agua, se consiguen tonos más rojizos.
- La diferencia de color de las extracciones puede ser debida a la oxidación de los compuestos provocado por las altas temperaturas en el proceso de extracción,

o porque al utilizar distinto proceso de extracción se consiguen extraer distintos compuestos.

- Respecto a la absorción que presentan los extractos en la región ultravioleta se aprecia que tanto los extractos obtenidos mediante ebullición como por maceración es considerablemente más elevada que en la región visible del espectro electromagnético. El extracto obtenido por ebullición que mayor absorción presenta es el té rojo, mientras que siendo obtenidos por maceración, los que mayor absorción presentan son el té blanco seguido del té verde.

## 2.2. Análisis y caracterización de las extracciones

El análisis y caracterización de los extractos se ha realizado mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC). Esta técnica se emplea para separar los componentes de los extractos en base a diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica. De cada extracción se han obtenido una serie de polifenoles de los cuales la técnica ofrece la intensidad de medida y el error de medición, en partes por millón (ppm). Se han tenido en cuenta todos los polifenoles presentes en la muestra cuya intensidad es superior a  $5E+05$  y con un error de medida que se encuentre entre 2 y -2 ppm.

A continuación, en las tablas 29 y 30 se observan los polifenoles presentes en los extractos de los diferentes tipos de té, extraídos mediante maceración:

**Tabla 29. Principales polifenoles obtenidos del extracto de té blanco extraído por maceración en etanol.**

Polifenol	Intensidad	Error (ppm)
(+) Gallocatechin	6,50E+05	0,3
Tetramethylscutellarein	8,00E+05	-9,3
(-) Epigallocatechin 3-O gallate	1,60E+06	1
(-)-Gallocatechin 3-O gallate	1,65E+06	1
(+)-Gallocatechin 3-O gallate	1,90E+06	1

**Tabla 30. Principales polifenoles obtenidos del extracto de té verde extraído por maceración en etanol.**

Polifenol	Intensidad	Error (ppm)
(+)-Gallocatechin 3-O gallate	1,35E+06	0,9
(-) Epigallocatechin 3-O gallate	1,35E+06	0,6
Tetramethylscutellarein	1,40E+06	5,4
(+)-Catechin 3-O-gallate	1,40E+06	0,6

Cabe destacar que del té rojo y negro no se han obtenido polifenoles mediante la técnica de HPLC con una intensidad superior a  $5E+05$ .

En las tablas 31, 32 y 33 se observan los polifenoles presentes en los extractos de los diferentes tipos de tés con una intensidad superior a  $5E+05$ , extraídos mediante ebullición:

**Tabla 31. Principales polifenoles obtenidos del extracto de té blanco extraído por ebullición en agua.**

Polifenol	Intensidad	Error (ppm)
Quercetin 3-O-galactoside	6,00E+05	5
Kaempferol 3,7-O-diglucoside	8,00E+05	8,2
Kaempferol 3-O-sophoroside	8,00E+05	8,2
Kaempferol 3-O-glucosyl-rhamnosyl-galactoside	1,15E+06	8,7
3-Hydroxyphloretin	1,25E+06	5,2
Kaempferol 3,7,4'-O triglucoside	1,40E+06	7,2
Kaempferol 3,7,4'-O glucoside	1,45E+06	5,9
Quercetin 3-O-glucosyl-rhamnosyl-galactoside	1,45E+06	7,2
Tetramethylscutellarein	1,65E+06	6,9
(+)-Catechin-3-O-gallate	1,90E+06	5,1
(-) Epigallocatechin 3-O gallate	2,20E+06	3,9
(+) Gallocatechin	2,25E+06	2,1
(-) Epigallocatechin	2,25E+06	2,1
(+)-Galocatechin 3-O gallate	2,50E+06	3,9

**Tabla 32. Principales polifenoles obtenidos del extracto de té negro extraído por ebullición en agua.**

Polifenol	Intensidad	Error (ppm)
Tetramethylscutellarein	5,50E+05	13,2

**Tabla 33. Principales polifenoles obtenidos del extracto de té rojo extraído por ebullición en agua.**

Polifenol	Intensidad	Error (ppm)
(-)-Epigallocatechin	1,25E+06	-1,6
(+)-Galocatechin	3,00E+06	-1,6

Del té verde no se han obtenido polifenoles mediante la técnica de HPLC con una intensidad superior a  $5E+05$ .

En líneas generales se han obtenido un mayor número de polifenoles en las muestras extraídas mediante maceración con etanol que mediante las extraídas mediante ebullición en agua con una intensidad superior a  $5E+05$  y con un error de

medida comprendido entre 2 y -2 ppm. El extracto de té blanco obtenido por maceración en etanol es la especie que más polifenoles muestra con un número total de cuatro seguido del té verde con tres tipos de polifenol. De los extractos obtenidos mediante ebullición con agua únicamente el té rojo obtiene dos polifenoles con una intensidad superior a  $5E+05$  y con un error de medida comprendido entre 2 y -2 ppm.

Es reseñable que los tipos de polifenoles obtenidos son flavanoles y flavonoles, y es que son los tipos de polifenoles que más presencia tienen en el té, como se ha expuesto en el apartado "1.3.2. El té como colorante natural".

Se puede observar también que los polifenoles obtenidos mediante ebullición y mediante maceración son comunes en muchos casos ya que se encuentran catequinas y galocatequinas tanto en los extractos obtenidos mediante ebullición como por maceración. Es reseñable que mediante la técnica de extracción de ebullición se obtienen quercetin y kaempferol cuando no se encuentran en los extractos obtenidos por maceración. Por tanto, mediante la técnica de maceración se obtienen Flavanoles, mientras que mediante la técnica de ebullición se obtiene Flavanoles y Flavonoles.

### **2.2.1. Conclusiones parciales**

Del análisis y caracterización de las extracciones llevada a cabo mediante HPLC se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El mayor número de polifenoles, con intensidad superior a  $5E+05$  y con un error de medida comprendido entre 2 y -2 ppm, se han obtenido mediante la técnica de extracción de maceración con etanol.
- En concreto, el extracto de té rojo obtenido mediante la técnica de ebullición en agua, es la única especie que obtiene polifenoles con intensidad superior a  $5E+05$  y con un error de medida comprendido entre 2 y -2 ppm, no obteniéndose ningún polifenol en el té verde, blanco y negro.

- El extracto de té blanco, seguido del té verde son las especies naturales que mayor número de polifenoles presentan, obtenidos mediante maceración en etanol.
- La tipología de polifenoles obtenidos mediante ambas técnicas de extracción empleadas son principalmente Flavanoles y Flavonoles. Concretamente mediante la técnica de extracción de ebullición se obtienen ambos tipos de polifenoles mientras que mediante maceración únicamente se obtienen Flavanoles.



### 2.3. Estudio del quitosano como bio-mordiente de tejidos de algodón

Se ha escogido el quitosano como bio-mordiente para la funcionalización de los tejidos de algodón y mejorar la adhesión de las tinturas con productos naturales.

A continuación se describe el método seguido para la funcionalización de los tejidos mediante el empleo del quitosano. Se ha empleado quitosano de medio peso molecular<sup>4</sup>, bajo peso molecular<sup>5</sup>, y quitosano proveniente de cáscaras de gamba<sup>6</sup>. Para cada tipo de quitosano empleado se definieron diferentes concentraciones de 3, 5, 10, y 15 g/L. añadiendo 6mL de ácido acético con el fin de obtener un pH ligeramente ácido para favorecer la disolución del quitosano. Para asegurar que el quitosano se disuelve por completo se mantiene la disolución en agitación durante 24 horas según se describe en el trabajo de Gupta et. al. [3].

El algodón empleado es el descrito en el apartado anterior “III.1. Materiales” y ha sido pre-tratado para ser oxidado. El tratamiento con quitosano se ha llevado a cabo en un baño de impregnación, y posteriormente secado a 80°C. Una vez secado se han elaborado varias muestras con el fin de someterlo a diferentes temperaturas de curado siendo estas 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200°C en una estufa de aire forzado WTC Binder 030. El curado de los tejidos tratados con quitosano es necesario para una buena unión entre el quitosano y el algodón.

Posteriormente al tratamiento del tejido de algodón con quitosano se realizarán diversos tests para observar el cambio en las propiedades del tejido. Se han realizado test de blancura del tejido, de resistencia a la tracción, la unión del quitosano y el tejido y dos tests para comprobar la cantidad de grupos aldehído libres del algodón oxidado,

---

<sup>4</sup> Quitosano de peso molecular medio se denomina a lo largo del documento como XM

<sup>5</sup> Quitosano de peso molecular bajo se denomina a lo largo del documento como XL

<sup>6</sup> Quitosano proveniente de cáscaras de gamba se denomina a lo largo del documento como XS

así como la cantidad de grupos amino libres del quitosano. Todas las técnicas empleadas se encuentran descritas en el apartado “III.3 Técnicas instrumentales y analíticas”.

A continuación se describen en profundidad los tests llevados a cabo para la evaluación del proceso de funcionalización del algodón mediante tintura con extractos naturales del té.

##### **2.3.1. Evaluación de la blancura de los tejidos**

El primer ensayo realizado al tejido de algodón tratado con quitosano es el test de blancura del tejido para evaluar el cambio de color sufrido tras el tratamiento al que ha sido sometido, sobre todo debido a que el curado se realiza a elevadas temperaturas.

Como se puede observar en las siguientes figuras, la blancura del tejido disminuye de forma más acusada cuando la temperatura de curado supera los 160°C. Este decremento de la blancura se explica por la descomposición del algodón a elevadas temperaturas. Respecto a la influencia del peso molecular del quitosano en el grado de blancura del tejido, se puede apreciar en las figuras, que no es muy acusada excepto a elevadas temperaturas cuando el quitosano XS es más estable que el quitosano XL y XM tomando como referencia la muestra de algodón sin tratar curada a similares temperaturas.

Los resultados de la muestra sin tratar muestran que el decremento del grado de blancura inicia cerca de los 180°C, por lo que se constata que el efecto del quitosano proveniente de cáscaras de gamba, en el grado de blancura es mínimo, como puede apreciarse en la figura 70.

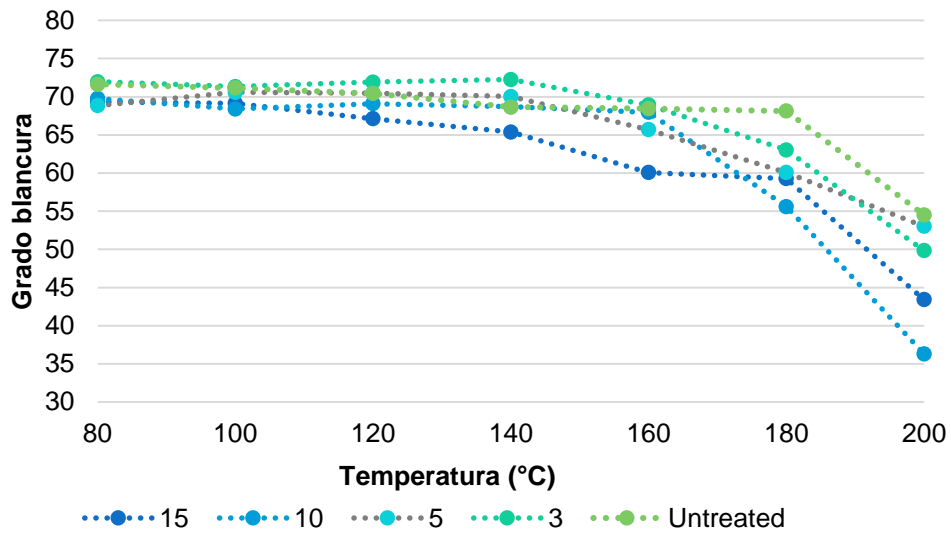


Figura 70. Blancura tras tratamiento con quitosano proveniente de cáscaras de gamba y curado a diferentes temperaturas.

La influencia del quitosano de peso molecular bajo en el grado de blancura del algodón se puede apreciar en la figura 71.

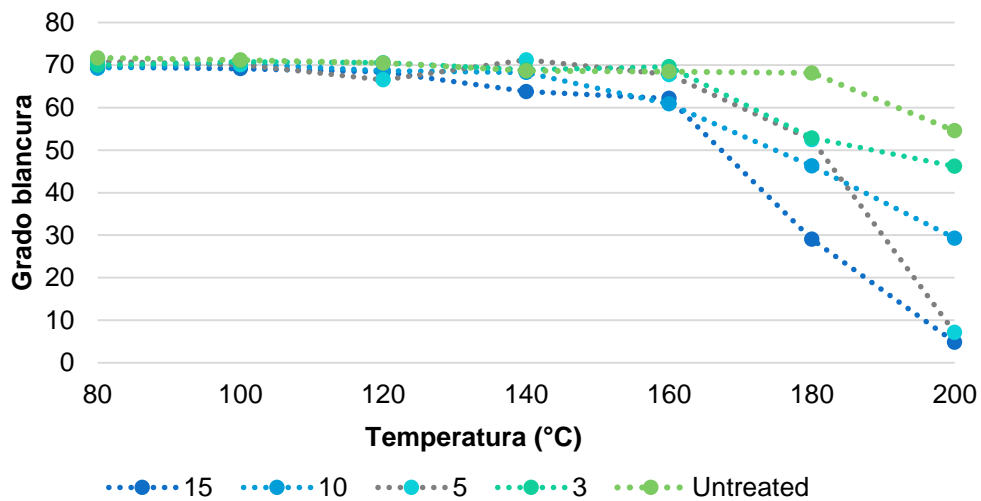


Figura 71. Blancura tras tratamiento con quitosano de bajo peso molecular y curado a diferentes temperaturas.

Por último para evaluar la influencia del quitosano de peso molecular medio en el grado de blancura del algodón se representa la figura 72.

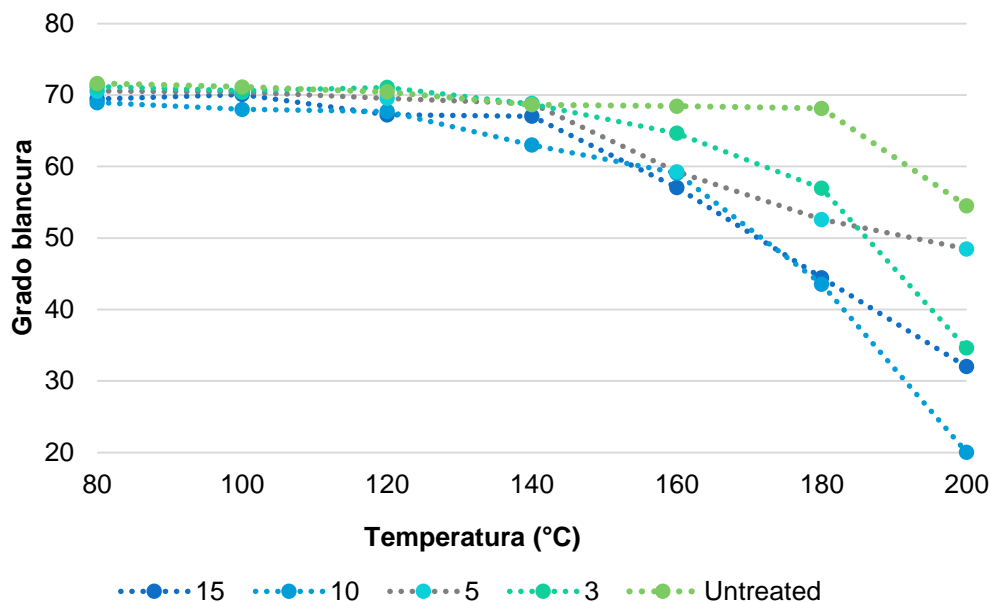


Figura 72. Blancura tras tratamiento con quitosano de medio peso molecular y curado a diferentes temperaturas.

### 2.3.2. Comparación de la unión quitosano-algodón

Con tal de comprobar la presencia de quitosano en el tejido de algodón y analizar la reacción de unión del quitosano de diferentes concentraciones de peso molecular y el origen, con el tejido de algodón se ha empleado la técnica FTIR. Mediante la técnica FTIR es posible determinar diferencias entre moléculas y dado que el quitosano y el algodón poseen estructuras químicas similares estudiando el área comprendida entre  $1800-1400\text{ cm}^{-1}$ , es posible observar las diferencias de unión entre quitosano y la celulosa del algodón.

En primer lugar se ha sometido a la técnica FTIR a los tres tipos de quitosano empleados en el estudio así como el algodón sin tratar, y en la figura 73 se puede observar el espectro de los mismos.

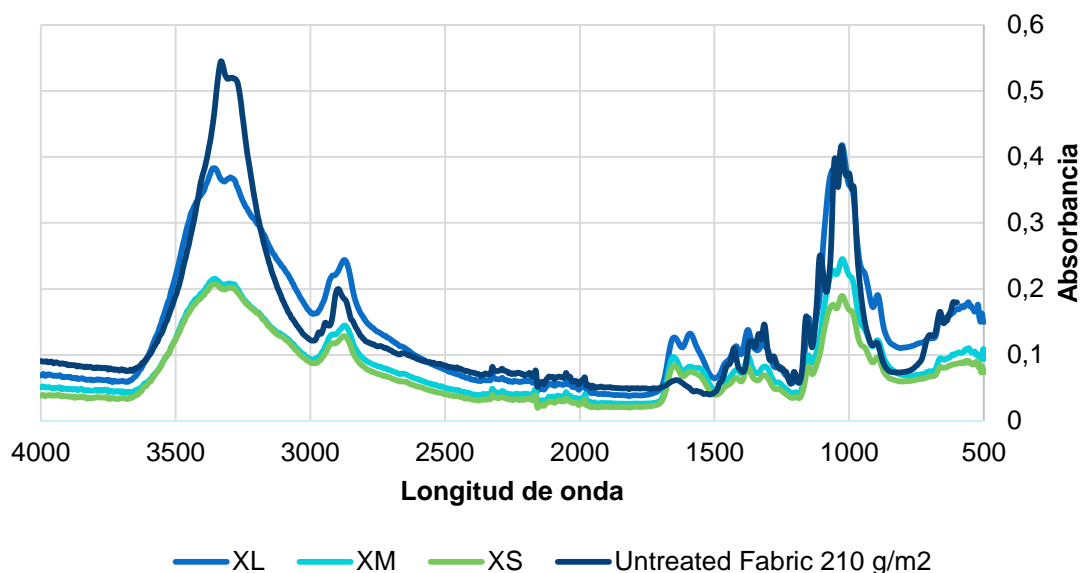
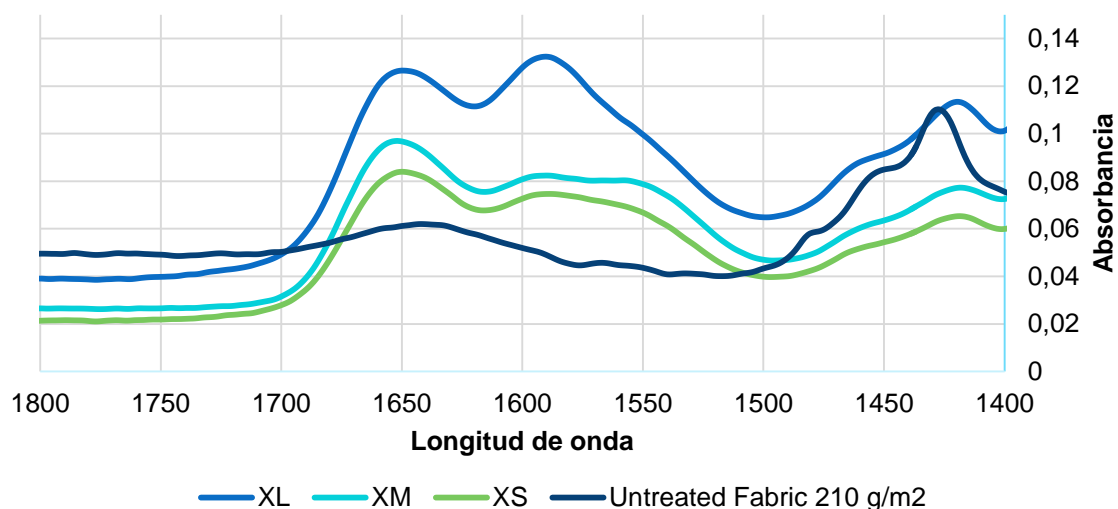


Figura 73. FTIR del quitosano de diferentes pesos moleculares y algodón sin tratar

En la figura 74 se aprecia el detalle del gráfico FTIR entre la longitud de onda de 1800 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  ya que es en esta región donde se encuentran situadas las bandas carbonilo ( $\text{C}=\text{O}-\text{NHR}$ ) y amino ( $\text{NH}_2$ ) del quitosano puro. Concretamente a 1650  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda carbonilo y la banda amino a 1590  $\text{cm}^{-1}$ , según el trabajo desarrollado por Z. Osman y A.K. Arofen [4]. Se puede observar la diferencia de espectro entre los distintos tipos de quitosano y el algodón sin tratar. Se observa como el algodón sin tratar carece de los picos a 1650  $\text{cm}^{-1}$  y 1590  $\text{cm}^{-1}$  que caracterizan el quitosano y que varían en función del peso molecular o precedencia del mismo. De esta forma el quitosano de peso molecular bajo posee el mayor pico en la banda carbonilo y amino seguido del quitosano de peso molecular medio, y del proveniente de cáscaras de gambas.



**Figura 74. Detalle del FTIR entre 1500 y 1800cm<sup>-1</sup> del quitosano de diferentes pesos moleculares y algodón sin tratar**

Con el fin de detectar variaciones en el algodón tratado con quitosano respecto al no tratado, y poder determinar la unión de la celulosa con el quitosano se seleccionan los picos existentes a 1735cm<sup>-1</sup> y a 1650 cm<sup>-1</sup>. Esto se debe a que existe una gran diferencia entre el algodón tratado y sin tratar situada en el pico de 1735cm<sup>-1</sup>, pues existe únicamente si el algodón se encuentra oxidado ya que corresponde con el doble enlace entre el carbono y el oxígeno. Además, el pico de 1650 cm<sup>-1</sup> significativo del quitosano, e inexistente en el algodón, es indicador de la unión del quitosano con la celulosa ya que debe incrementar ligeramente en los tejidos tratados con quitosano, lo que refuerza la hipótesis de que existe unión entre el quitosano y la celulosa.

En la figura 75 se ha centrado la región del FTIR entre 1800 y 1400 cm<sup>-1</sup> para los tejidos tratados con quitosano proveniente de cáscaras de gambas a diferentes concentraciones. Se observa que, tal y como se ha comentado anteriormente, aparece para todas las muestras un pico a 1735cm<sup>-1</sup>, así como se ha incrementado el pico de absorción a 1650 cm<sup>-1</sup>. Por último, se observa que con una concentración de quitosano de 5g/L. se obtiene el mayor pico de absorbancia en las dos regiones mencionadas.

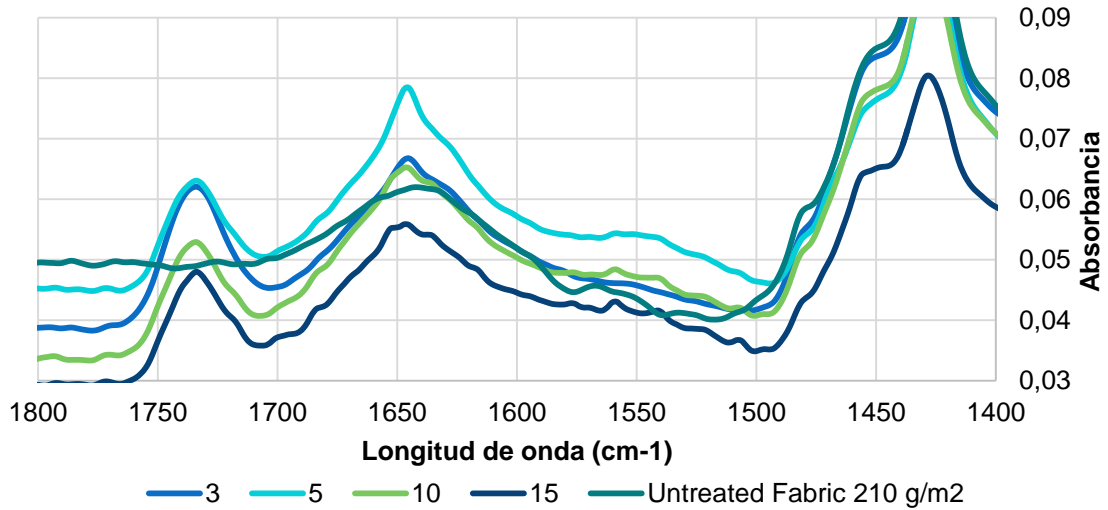


Figura 75. FTIR XS incrementado en la zona alrededor de  $1735\text{cm}^{-1}$

Del mismo modo se ha procedido con el quitosano de peso molecular medio, se ha maximizado la zona donde se pueden ver los picos característicos de las uniones celulosa-quitosano. Se observa que con cualquier concentración de quitosano incrementa la absorbancia en el pico de  $1735\text{cm}^{-1}$  así como en la zona de  $1650\text{cm}^{-1}$ , por lo que indica la existencia de la unión del quitosano con la celulosa del algodón. Se observa que los valores para la concentración de 3 y 5g/L. obtienen valores muy similares. En el caso del quitosano de peso molecular medio, la concentración de 10g/L. ofrece el mayor valor de absorbancia en la región de  $1650\text{cm}^{-1}$ .

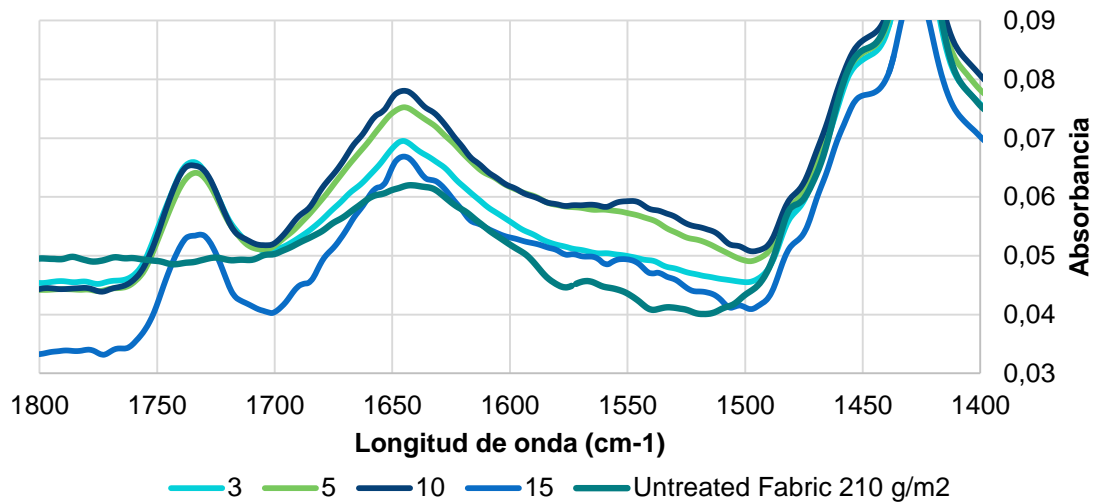


Figura 76. FTIR XM incrementado en la zona alrededor de 1735cm<sup>-1</sup>

En la figura 77 se muestran los valores de la unión del quitosano de peso molecular bajo y la celulosa. Se observa que en la zona cercana a 1735 cm<sup>-1</sup>, los valores son muy similares para el algodón tratado con quitosano a diferentes concentraciones, mientras que el tejido sin tratar posee un valor considerablemente más bajo en esta región. En la zona de 1650cm<sup>-1</sup> la concentración de 5g/L. es la que mayor absorbancia presenta.

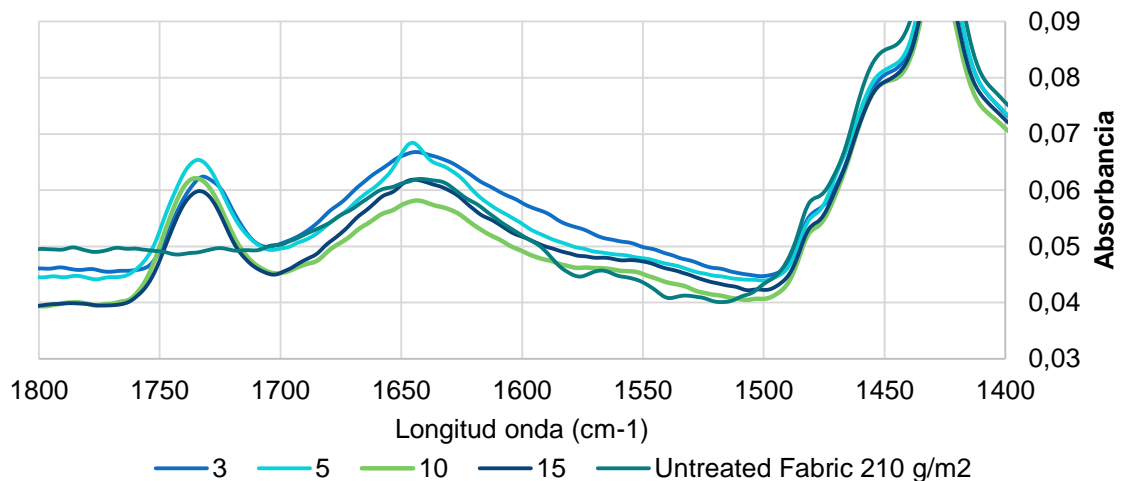


Figura 77. FTIR XL incrementado en la zona alrededor de 1735cm<sup>-1</sup>



En las figuras anteriores, de forma general se puede confirmar la presencia del quitosano en el algodón, ya que el pico a la longitud de onda de  $1650\text{ cm}^{-1}$  incrementa en las muestras tratadas con quitosano mientras que no es muy pronunciado en el tejido sin tratar. Esto ocurre porque hay menos uniones nitrógeno-hidrogeno si el quitosano se encuentra enlazado con el algodón. Además, en todos los tejidos tratados, independientemente del quitosano empleado y de la concentración de quitosano, aparece un pico de absorbancia a  $1735\text{ cm}^{-1}$ , que existe únicamente si el algodón se encuentra oxidado ya que corresponde con el doble enlace entre el carbono y el oxígeno. Por último, una vez tratado el tejido aparece de forma ligera el pico propio de  $\text{NH}_2$  del quitosano a  $1590\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.3.3. Determinación de grupos carboxílicos y amino libres**

Para la cuantificación del número de grupos carboxílicos y amino libres presentes en el tejido, se realiza el método azul de metileno y Acid Orange 7, respectivamente. Mediante el estudio de la cantidad de grupos carboxílicos podemos verificar la unión algodón-quitosano, sin embargo los grupos aminos son propios únicamente del quitosano, con lo que comprobamos la presencia y concentración de quitosano adherido al sustrato de algodón tratado.

#### **2.3.3.1. Método azul de metileno**

El método azul de metileno se emplea para la determinación de la cantidad de grupos aldehídos libres en el algodón. Como se ha comentado en el apartado "1.3.3 Tratamiento del tejido previo a la tintura" cuanto mejor es la unión quitosano-algodón quedan menos grupos aldehído libres para reaccionar el azul de metileno con el algodón. Por tanto cuanto menor sea el azul de la solución después del tratamiento indicará que existen menos grupos aldehído libres. Se determina mediante la siguiente fórmula

$$\text{Grupos aldehído libres} = \frac{(c - c') \times 0.25 \times 100}{p} \frac{\text{mmol}}{100\text{g}} \text{tejido}$$

Donde:

c representa la concentración inicial

c' representa la concentración después del tratamiento.

0.25 es el volumen inicial expresado en litros

p es el peso de la muestra

Mediante la curva de calibración que se observa en la figura 78, es posible determinar la concentración después del tratamiento. La fórmula  $y = 117.66x$ , donde y es la absorbancia y x la concentración de la solución, es usada para el cálculo de la concentración. La fórmula de calibración sigue la ley de Lambert-beer la cual sentencia que  $A = \varepsilon \times l \times c$ , donde A: Absorbancia, c: concentración y  $\varepsilon$  la constante.

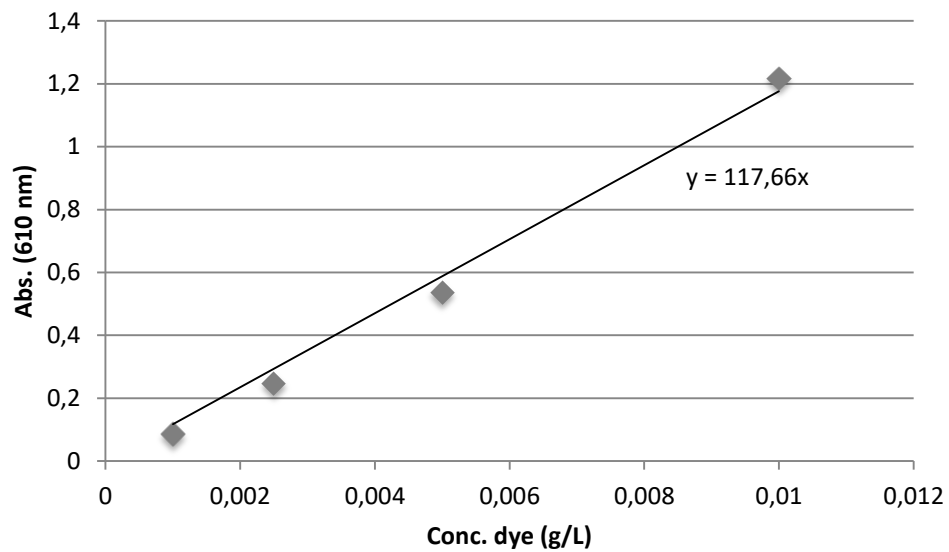
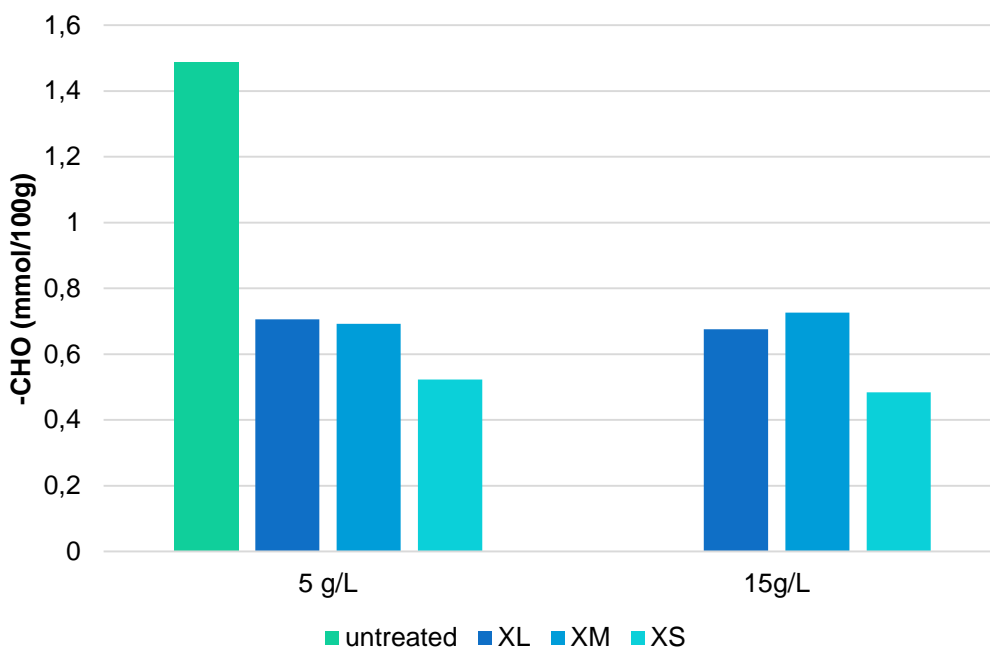


Figura 78. Curva de calibración del azul de metileno

La figura 79 muestra la media de los grupos aldehídos libres con los diferentes tratamientos. El quitosano XL y XM muestran valores similares mientras que XS es el tipo de quitosano que muestra menos grupos aldehídos libres siendo la diferencia con el tejido no tratado significativa. Esto permite demostrar que existen enlaces entre el algodón oxidado y el quitosano siendo mejor la unión del XS que del XM o XL.



**Figura 79. Grupos aldehído libres obtenidos mediante metodología de azul de metileno. Pre-tratamiento con diferentes tipos de quitosano a dos concentraciones distintas**

### 2.3.3.2. Método de Acid Orange 7 (CI 15.510)

El método Acid Orange 7 se ha empleado para la determinación de la cantidad de grupos amino libres, que se encuentran únicamente si el quitosano no se encuentra ligado con el algodón por lo que se podrá determinar la eficiencia de la unión del

quitosano con el algodón. De forma similar al método de azul de metileno, para el cálculo de los grupos amino libres se emplea la siguiente fórmula:

$$\text{Grupos amino libres} = \frac{(c - c') \times 0.05 \times 100}{p} \frac{\text{mmol}}{100\text{g}} \text{tejido}$$

Mediante la fórmula anterior y la recta de calibración  $y = 43.138x + 0.0035$ , donde  $y$  se refiere a la absorbancia y  $x$  a la concentración de la solución, la cantidad de grupos amino libres puede ser determinada.

La tabla 34 muestra que los valores de los grupos amino libres son ligeramente mayores para las muestras tratadas, esto es debido a que los grupos aminos propios del quitosano quedan libres después de la reacción entre el quitosano y la celulosa. Cabe destacar que la cantidad de grupos aminos es mayor cuando se emplea en el tratamiento mayor concentración de quitosano, siendo significativamente mayor cuando se emplea el quitosano XM. Dado que no hay grupos amino libres en el algodón y en las muestras tratadas sí aparecen grupos amino, podría ser indicador de la unión del colorante con otros grupos además de los grupos amino. Sin embargo, no se verifica que haya reacción, ya que el colorante puede haber sido depositado sobre la fibra pero que no se haya fijado. No se puede afirmar tajantemente por tanto, que exista reacción entre la celulosa y el quitosano.

**Tabla 34. Grupos amino libres**

Muestra	Absorbancia 484nm (1/10)	Conc. (g/L)	Conc. (mmol/L)	Peso muestra (g)	Grupos amino (mmol/100 g tejido)
Untreated	0,257	0,05876	0,167899	0,25	4,642006054
XL_5	0,186	0,04230	0,120874	0,25	5,582509289
XL_15	0,191	0,04346	0,124186	0,25	5,516276667
XM_5	0,199	0,04531	0,129484	0,25	5,410304471
XM_15	0,135	0,03048	0,087095	0,25	6,258082036
XS_5	0,21	0,04786	0,136770	0,25	5,264592702
XS_15	0,19	0,04323	0,123523	0,25	5,529523191

### **2.3.4. Resistencia a la tracción**

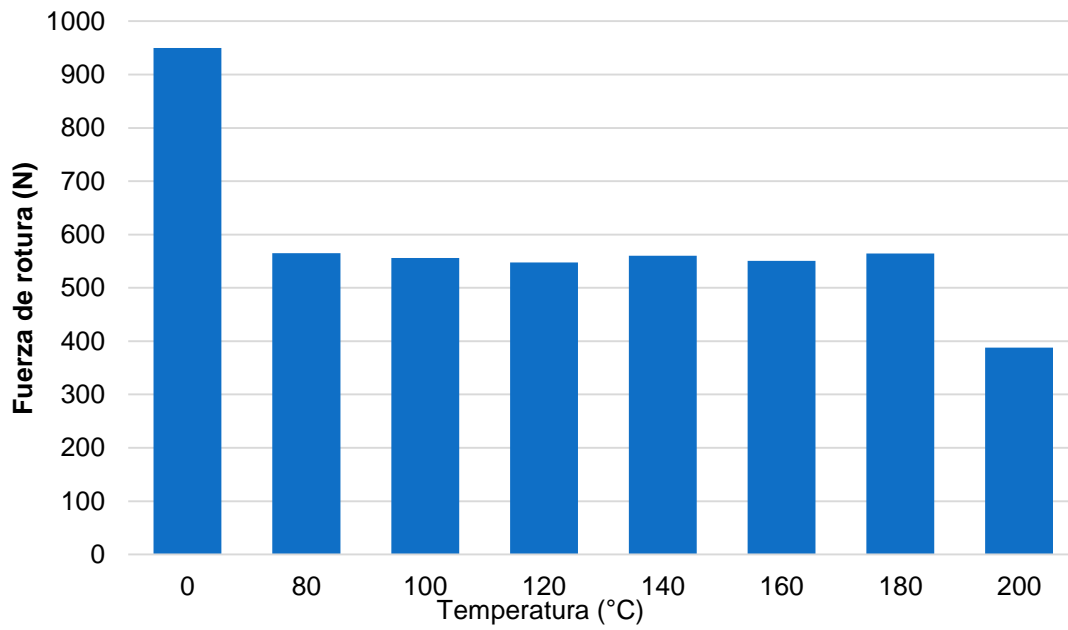
La resistencia a la tracción se calcula desde dos aspectos diferenciados, la fuerza de rotura y la fuerza de elongación. La fuerza de rotura se define como la fuerza necesaria para romper la probeta mientras que la fuerza de elongación es el porcentaje de fuerza necesaria para deformar la probeta sin llegar a romperla.

Mediante este ensayo se pretende evaluar la posible pérdida de tracción del tejido tratado y curado a distintas temperaturas o por si lo contrario, el tratamiento con quitosano aporta al tejido mayor resistencia a la tracción.

#### **2.3.4.1. Fuerza de rotura**

En las siguientes figuras se puede observar la fuerza de rotura para diferentes concentraciones de quitosano comparándola con el algodón sin tratar y tratada a distintas concentraciones de diferentes tipo de quitosano y sometido a diferentes temperaturas.

En la figura 80 se representa la fuerza de rotura del tejido sin tratar y sometido a distintas temperatura, con objeto de comparar este mismo comportamiento con los tejidos tratados.



**Figura 80. Fuerza de rotura de algodón sin tratar y curado a diferentes temperaturas.**

Según el trabajo de Zhu et. al. la descomposición del algodón empieza a los 60°C y se acelera a partir de los 180°C [5], este mismo comportamiento se puede observar según los resultados obtenidos, en cambio se puede ver que la resistencia a la tracción disminuye al someter el tejido a 80 °C y se mantiene similar hasta los 180°C, pero se observa una pérdida de resistencia mayor cuando el tejido sin tratar es sometido a 200°C de temperatura.

En la figura 81 se representa la fuerza de rotura de los tejidos tratados con quitosano a una concentración de 3g/L.

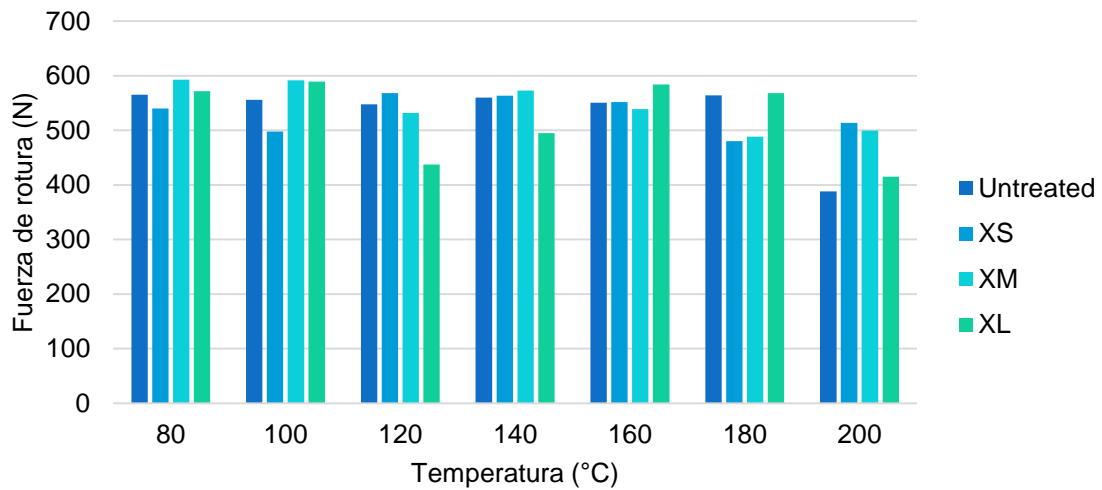


Figura 81. Fuerza de rotura tras tratamiento con quitosano 3g/L

Del mismo modo, empleando una concentración de 3g/L, con una concentración de 5g/L, se puede afirmar que el tratamiento del algodón con quitosano no afecta a la fuerza de rotura.

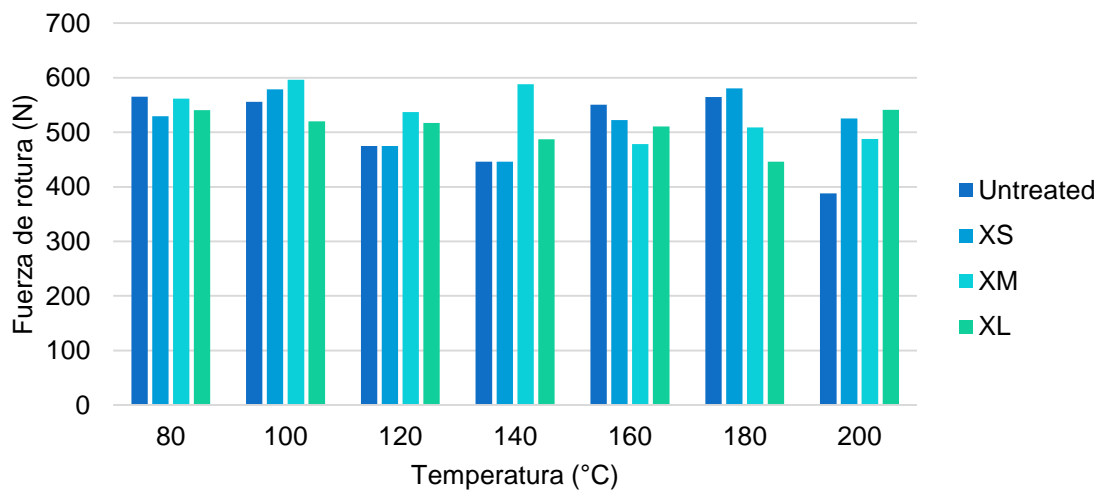


Figura 82. Fuerza de rotura tras tratamiento con quitosano 5g/L

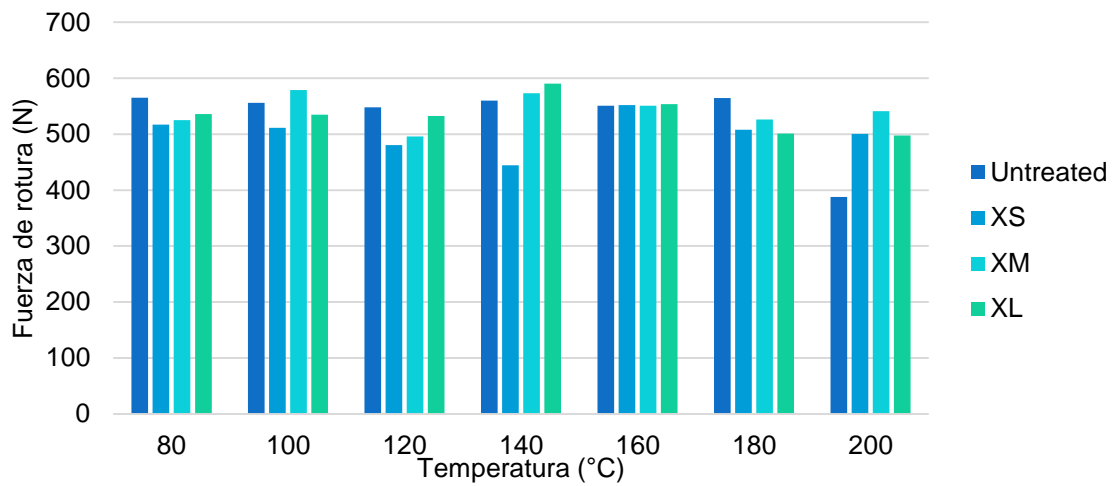


Figura 83. Fuerza de rotura tras tratamiento con quitosano 10g/L

En las figuras 83 y 84 se observa que con 10g/L. así como con 15g/L. los valores de resistencia a la tracción son muy similares por lo que la concentración no poseerá una influencia significativa en la modificación de las propiedades del algodón. Cabe reseñar también, que con el quitosano de peso molecular medio y bajo se obtienen valores superiores de fuerza a la tracción que con el quitosano proveniente de cáscaras de gamba.

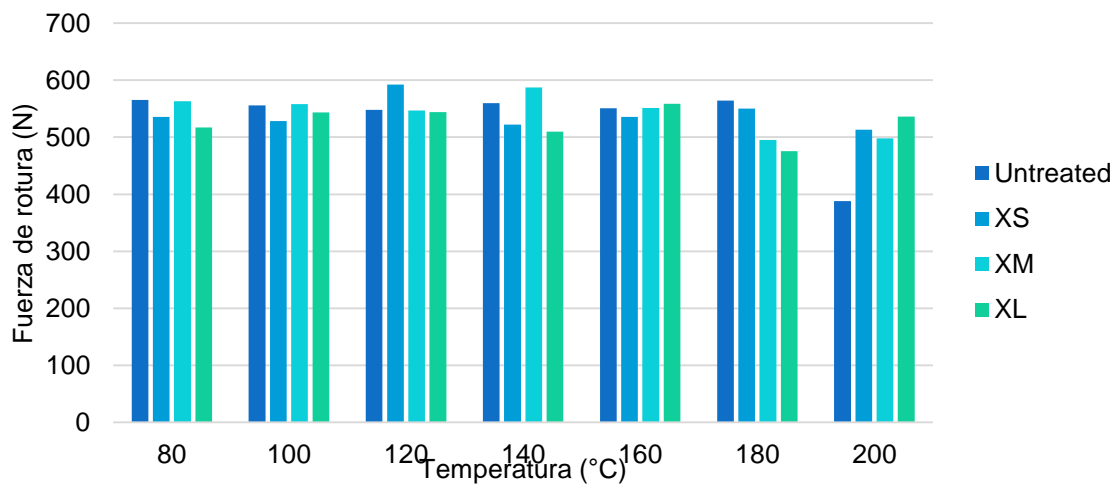


Figura 84. Fuerza de rotura tras tratamiento con quitosano 15g/L



Estos resultados muestran que el tratamiento del algodón con quitosano no causa un daño al tejido ya que la fuerza de rotura se mantiene similar al tejido sin tratar, mientras que sí lo causan elevadas temperaturas de curado.

#### 2.3.4.2. Elongación

Los resultados para las diferentes concentraciones de quitosano se muestran en las siguientes figuras. Como se puede observar, los resultados de las muestras tratadas ofrecen valores más elevados que las muestras sin tratar. Parámetros tales como la temperatura de curado o la concentración de quitosano no tiene prácticamente ninguna influencia sobre la elongación. Sí posee influencia directa el tratamiento del algodón pues como se ve en la figura 85 el algodón sin tratar y curado a diferentes temperaturas posee mayores valores de elongación.

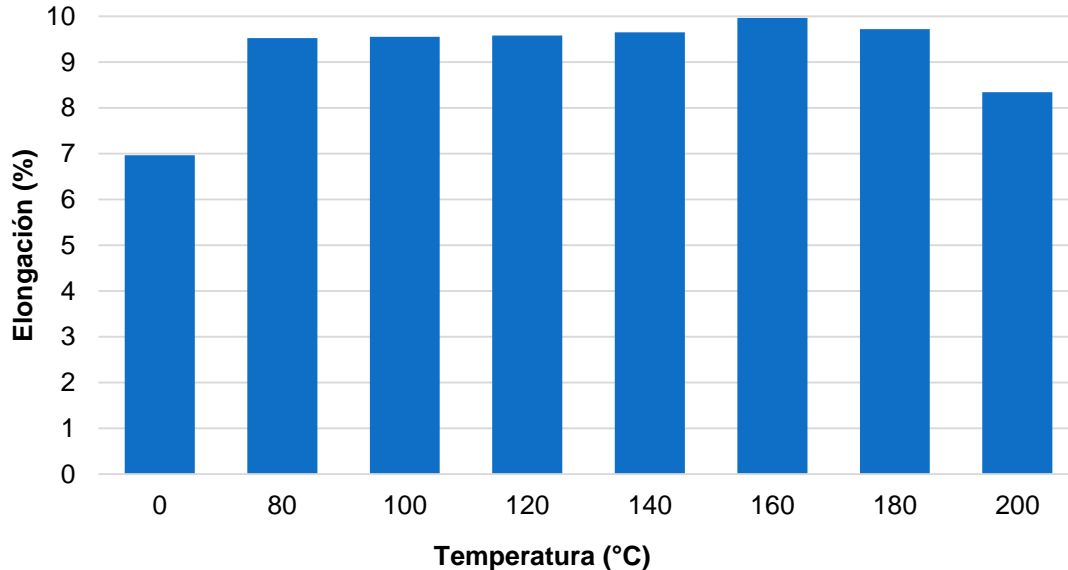


Figura 85. Elongación del algodón sin tratar

El incremento en los valores de elongación se debe a dos razones, el tratamiento térmico y al hecho de que el algodón se encuentra húmedo durante el proceso. Tras el secado al que se somete el algodón el ligamento se contrae después de haber sido mojado, además de la contracción, la pérdida de masa debida a la descomposición después de someterlo a 60°C también tiene influencia directa tal y como explican Sauperl et. al. en su trabajo [6]. El decremento sufrido en la elongación a partir de los 180°C se explica ya que la fuerza de rotura disminuye y por tanto existe una disminución de la elongación. En la figura 86 se observan los resultados obtenidos al tratar el algodón con diferentes tipos de quitosano a una concentración de 3 g/L. Se aprecia que en cualquier caso, el tratamiento del algodón mejora la elongación.

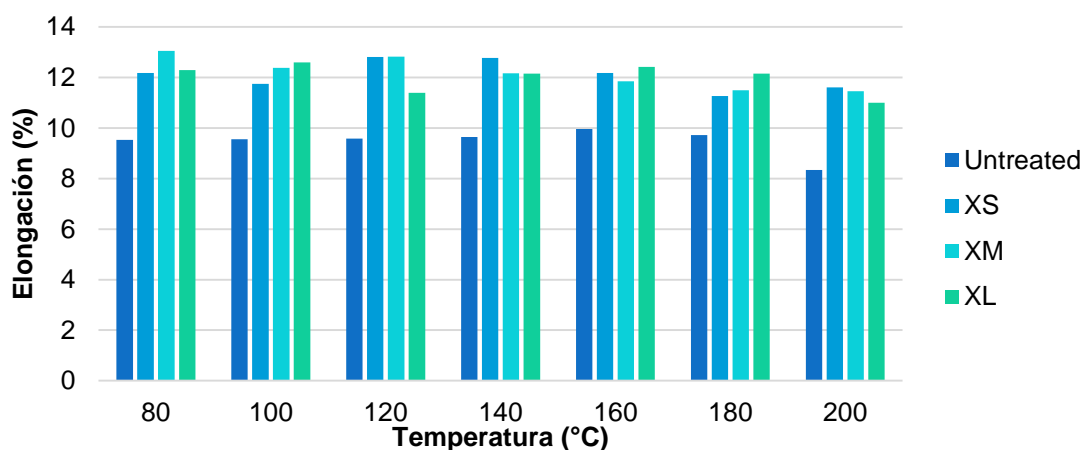


Figura 86. Elongación del algodón tratado con quitosano 3g/L

Al igual que ocurría con 3g/L de quitosano ocurre con 5g/L. como se observa en la figura 87. Se observa que a este concentración los resultados de XM y XS es son muy parejos.

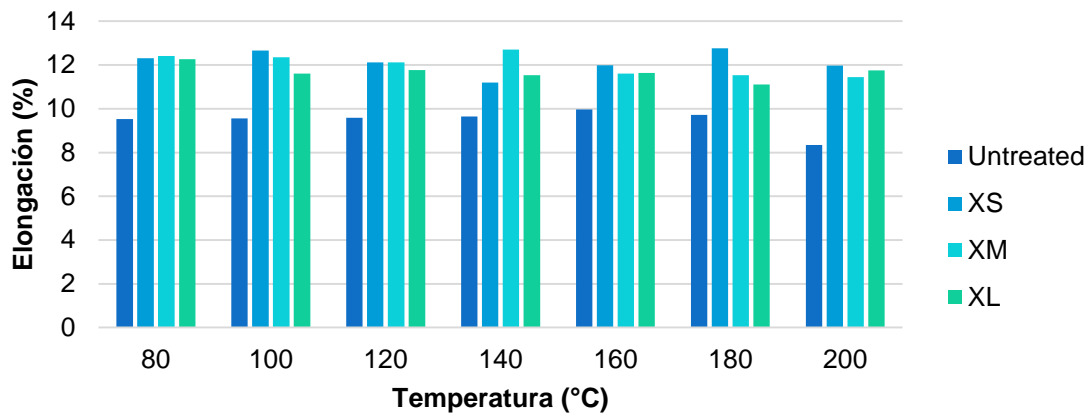


Figura 87. Elongación del algodón tratado con quitosano 5g/L

La figura 88 muestra que incrementado la concentración de quitosano a 10g/L. no se observan prácticamente diferencias en cuanto a porcentaje de elongación del tejido.

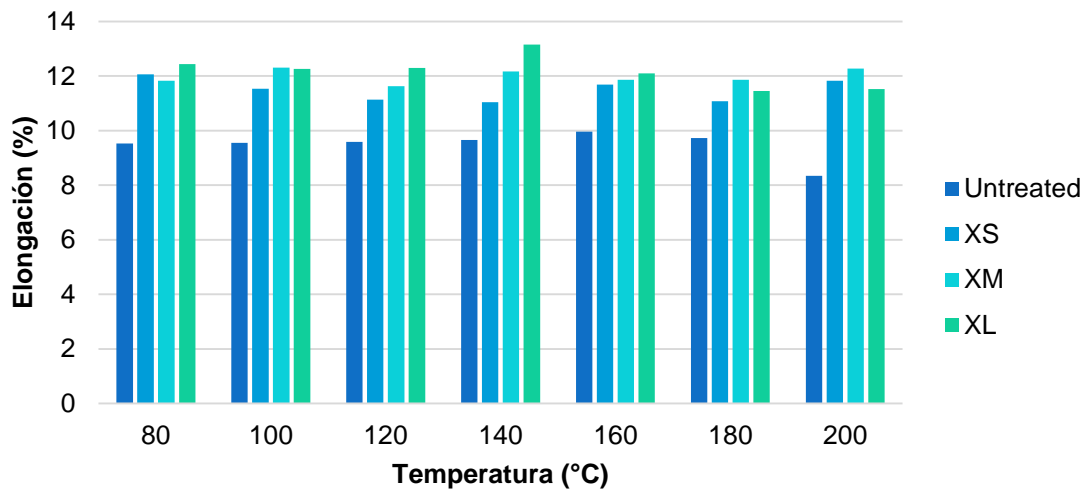


Figura 88. Elongación del algodón tratado con quitosano 10g/L

Por último, la figura 89 en la que se muestran los resultados de elongación del algodón tratado con quitosano a 15g/L. ofrece valores similares al resto de

concentraciones empleadas por lo que no tendrá prácticamente influencia en la modificación de la elongación.

Pese a que la variación de elongación es poco sensible se observa que conforme incrementa la temperatura de secado, el porcentaje de elongación de los tejidos disminuye ligeramente respecto a los valores obtenidos a temperaturas más bajas.

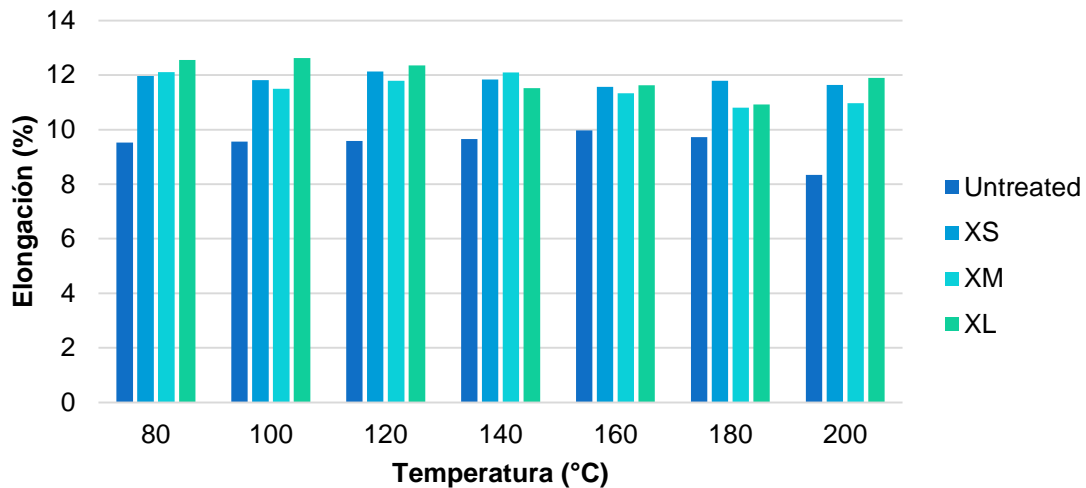


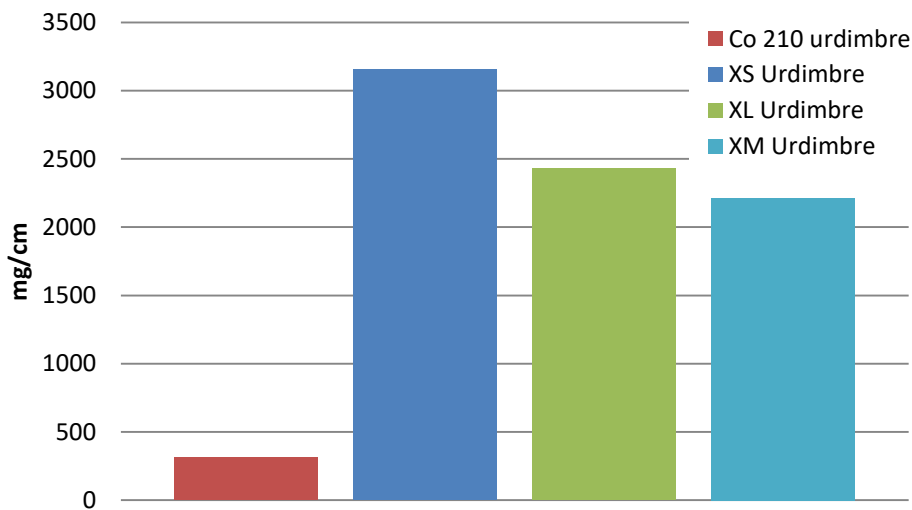
Figura 89. Elongación del algodón tratado con quitosano 15g/L

### 2.3.5. Influencia del tipo de quitosano empleado en la modificación de las propiedades del tejido

Con el fin de comprobar el grado de modificación de las propiedades del algodón de los diferentes tipos de quitosano, se estudia la rigidez a la flexión (norma UNE 40-392-79), para cada una de las muestras, tratadas con quitosano de peso molecular medio, bajo y proveniente de cáscaras de gambas con una concentración de 5 g/L. y una temperatura de curado de 80°C.

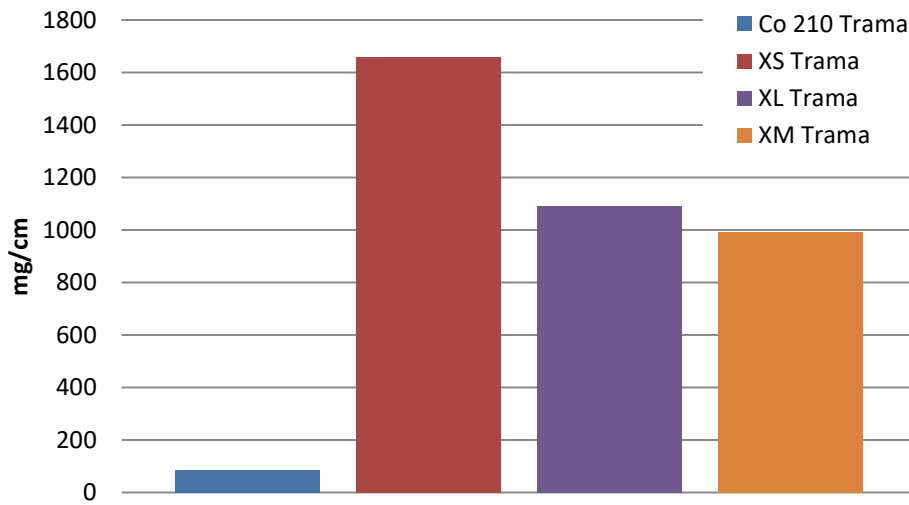
Es importante que el quitosano, al ejercer la función de tratamiento previo del tejido, modifique las propiedades del mismo lo mínimo posible. Por tanto se ha tratado el tejido de algodón con los tres tipos de quitosano para evaluar la rigidez a la flexión obteniéndose los siguientes resultados.

Se ha evaluado, tal y como se indica en la norma, en sentido trama y urdimbre tanto por el haz como por el envés resultando valores más elevados de rigidez a la flexión en sentido urdimbre que en sentido trama para los tres tipos de quitosano como se aprecia en las figuras 90 y 91.



**Figura 90. Rigidez a la flexión en sentido urdimbre del algodón pre-tratado con diferentes tipos de quitosano**

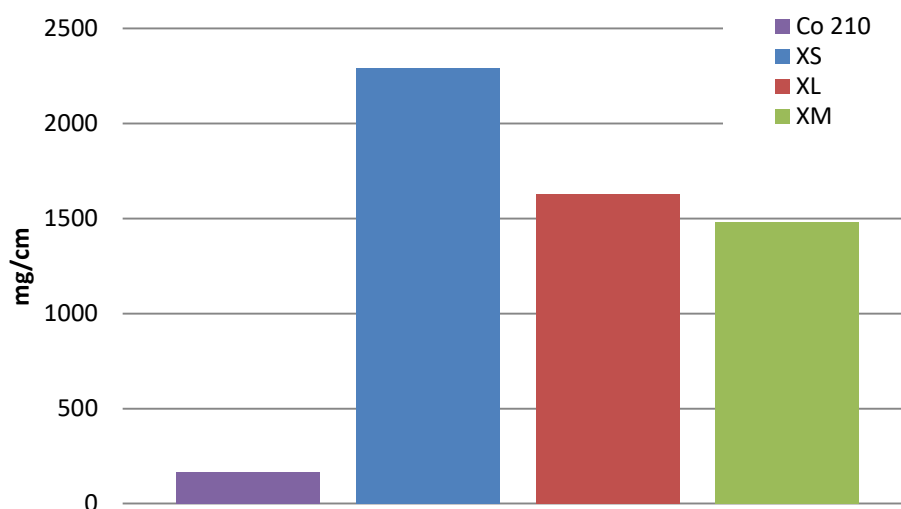
Comparando los resultados de la rigidez a la flexión tanto en sentido trama como en sentido urdimbre del tejido tratado con los tres tipos de bio-mordientes, la especie que mayor rigidez aporta al tejido es el quitosano proveniente de cáscara de gambas, seguido del quitosano de bajo peso molecular siendo el que menos influye en la modificación de las propiedades del algodón el quitosano de peso molecular medio. Si bien es cierto que la diferencia entre el quitosano de peso molecular medio y bajo es ligera tanto en sentido trama y en sentido urdimbre.



**Figura 91. Rigidez a la flexión en sentido trama del algodón pre-tratado con diferentes tipos de quitosano**

Se puede observar que la diferencia entre el quitosano proveniente de cáscaras de gambas y el quitosano de peso molecular medio y bajo, es más acusada en sentido trama que en sentido urdimbre.

Los resultados de la rigidez a la flexión total se obtienen aplicando la media geométrica de la rigidez a la flexión en sentido trama y urdimbre, y se muestran en la figura 92:



**Figura 92. Rigidez a la flexión total del algodón pre-tratado con diferentes tipos de quitosano**

La rigidez a la flexión total que presenta el tejido tratado con diferentes tipos de quitosano refuerza los valores de rigidez a la flexión en sentido trama y en sentido urdimbre. El quitosano proveniente de cáscaras de gambas es el que mayor rigidez aporta al algodón con bastante diferencia del resto de tipos de quitosano empleados. El quitosano de peso molecular medio y bajo apenas ofrece diferencias significativas pues ambos valores se encuentran en torno a 1500 mg/cm. En comparación del algodón sin tratar con los tratados con diferentes tipos de quitosano se observa un incremento notable de rigidez a la flexión en sentido trama, urdimbre y la rigidez total. Por tanto, según los datos obtenidos de rigidez a la flexión del tejido tratado con quitosano proveniente de cáscaras de gambas queda descartado por modificar en exceso las propiedades del algodón.

### 2.3.6. Conclusiones parciales

Tras el tratamiento del tejido de algodón con quitosano a diferentes concentraciones y curado a diferentes temperaturas se muestran las siguientes conclusiones:

- El test de blancura de los tejidos muestra una disminución del grado de blanco tras someter el tejido a elevadas temperaturas por encima de 160°C lo que se explica por la descomposición de la celulosa.
- Tras la realización del test azul de metileno el quitosano XL y XM muestran valores similares mientras que el quitosano XS posee menos grupos aldehídos libres lo que implica que existe una mejor unión quitosano-celulosa. Este es el único test que prueba que existe una diferencia de unión quitosano-celulosa entre los tres tipos de quitosano.
- Los ensayos de colorante anaranjado y FTIR no muestran diferencias significativas en el grado de unión de los distintos tipos de quitosano con la celulosa del algodón. El ensayo FTIR muestra una ligera modificación de los enlaces de la celulosa del algodón tratado con quitosano, pues aparecen picos de absorción a la longitud de onda de  $1650\text{ cm}^{-1}$  y  $1735\text{ cm}^{-1}$ , característicos de la unión del quitosano con la celulosa del algodón, por lo que es lógico pensar que el quitosano ha reaccionado con el tejido.
- La resistencia a la tracción de los tejidos se ve afectada en mayor medida por la temperatura de curado que por el tratamiento con quitosano.
- Por otro lado, la resistencia a la elongación sí se encuentra influenciada por el tratamiento y por la temperatura de curado. En las muestras tratadas, se aprecia un incremento de elongación debido al encogimiento sufrido en el proceso de tratamiento con quitosano.
- La temperatura de curado no posee influencia en la unión del quitosano con la celulosa del algodón pues se obtienen valores similares para las diferentes temperaturas de curado.
- Los resultados obtenidos del ensayo de rigidez a la flexión muestran que el quitosano proveniente de cáscaras de gambas modifica el tejido estructuralmente por lo que se ven afectadas las propiedades del algodón por



lo que quedará descartado. El quitosano de bajo y medio peso molecular ofrecen resultados similares.

- Se puede afirmar por tanto que el quitosano de medio y bajo peso molecular empleando una concentración de 5g/L y una temperatura de curado de 80°C es suficiente para obtener buenos resultados en el tratamiento.

## **2.4. Medida del color de los tejidos**

Las tinturas de los tejidos de algodón se han llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado “III. 2.4. Proceso de tintura” y previamente se han tratado con quitosano según se ha descrito en el apartado “III. 2.3. Pre-tratamiento del tejido”. Según se ha observado en el apartado anterior el quitosano proveniente de cáscaras de gamba ha quedado descartado para su empleo como bio-mordiente para la tintura por lo que se han realizado tinturas con los extractos de té empleando quitosano de medio y bajo peso molecular.

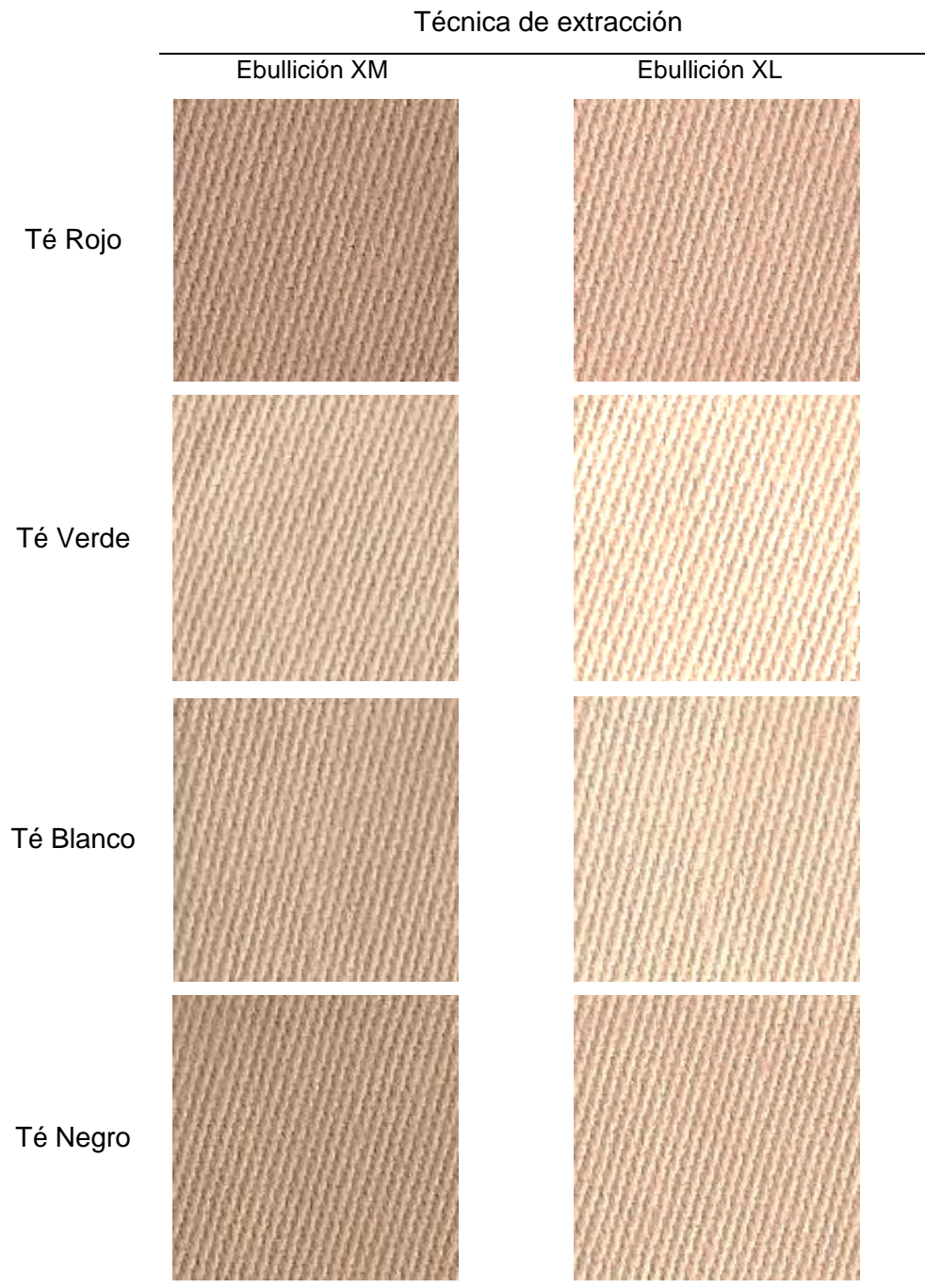
### **2.4.1. Evaluación de la influencia del quitosano como bio-mordiente**

Con el fin de identificar qué quitosano funciona mejor para ser empleado como bio-mordiente de la tintura del té sobre algodón se ha realizado una tintura con extractos obtenidos mediante la técnica de ebullición.

Visualmente se puede observar la diferencia de tonalidad existente entre los tejidos obtenidos mediante el pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y bajo.

En la figura 93 se puede observar en líneas generales, que las tinturas que previamente han sido pre-tratadas con quitosano de peso molecular medio obtienen colores con mayor cromaticidad, es decir, su tonalidad será más oscura y en consecuencia los valores de las coordenadas cromáticas  $a^*$  y  $b^*$  deberían ser más elevados.

A continuación se observan las tinturas realizadas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y bajo con las distintas especies de té:



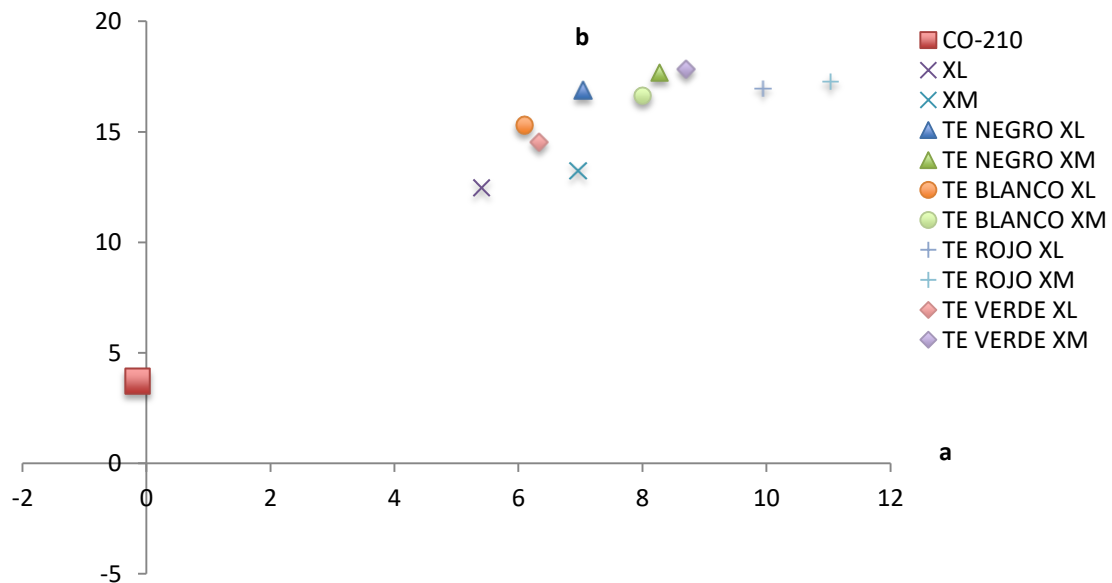
**Figura 93. Tejido de algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y bajo y tintado con extractos de distintos té obtenidos por ebullición.**

Con el fin de obtener una validación cuantitativa, en la tabla 35 se muestran los valores obtenidos mediante el espectrofotómetro de reflexión para la obtención de las coordenadas cromáticas de los tejidos pre-tratados con quitosano de bajo y medio peso molecular y tintados con extractos de té obtenidos mediante ebullición:

**Tabla 35. Coordenadas cromáticas y diferencia de color en el espacio de color CIELAB de las muestras tintadas con té extraído por ebullición y pretratadas con quitosano de medio y bajo peso molecular.**

Muestra	L*	a*	b*	DE*ab
Co-210	95,241	-0,142	3,715	
Co + XL	76,522	5,404	12,474	21,400
Co + XM	72,060	6,957	13,254	26,050
Té Negro XL	69,177	7,040	16,898	30,078
Té Blanco XL	75,022	6,093	15,298	24,122
Té Rojo XL	67,832	9,942	16,959	32,068
Té Verde XL	78,415	6,330	14,532	21,024
Té Blanco XM	69,932	7,999	16,640	29,527
Té Verde XM	75,360	8,696	17,828	25,910
Té Rojo XM	64,447	11,031	17,267	35,412
Té Negro XM	64,478	8,273	17,688	34,781

Los valores de las coordenadas cromáticas a\* y b\* de la tabla anterior se ilustran en el siguiente diagrama de cromacidad:

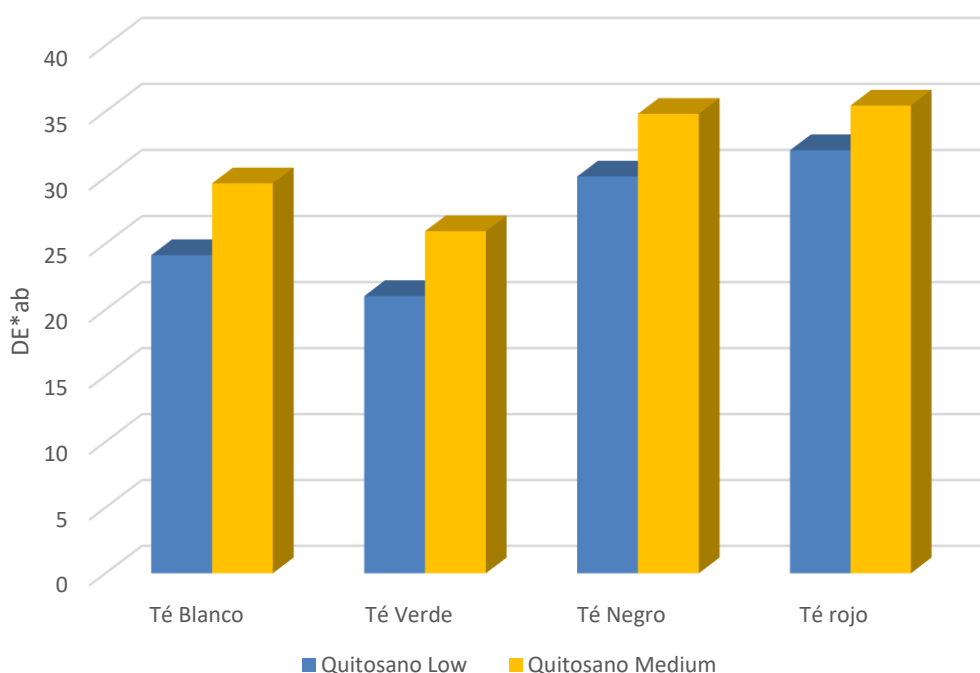


**Figura 94. Diagrama de cromacidad. Evaluación de la influencia del quitosano empleado en la tintura con extractos obtenidos por ebullición. Representación de las coordenadas colorimétricas a\* y b\* para cada una de las muestras analizadas.**

Como se puede observar en el diagrama de cromacidad anterior, todos los extractos de té, sea cual sea su variedad, obtienen valores más elevados tanto en la coordenada cromática  $a^*$  como en  $b^*$  cuando el tejido se ha pre-tratado con quitosano de peso molecular medio. Además, se observa el tejido de algodón pre-tratado previamente a la tintura también ofrece valores cromáticos más elevados para el quitosano de peso molecular medio.

Respecto al algodón en crudo se observa una variación interesante, ya que mientras este muestra valores cercanos al cero en ambas coordenadas, que se correspondería con el color blanco, las coordenadas de los tejidos pre-tratados muestran valores que van virando hacia un tono rojizo en función de la especie de té con que ha sido tintado y el pre-tratamiento sufrido.

Otro parámetro de importancia relevante es la diferencia de color ( $\Delta E$ ) obtenida mediante las tinturas llevadas a cabo. El parámetro indica la diferencia de color o sensación pues la letra griega delta es usada en matemáticas para denotar diferencia mientras que la "E" proviene del término alemán *Empfindung* o Sensación, por lo que indica la diferencia de color que percibimos al exponernos a dos colores. Como se observa en la figura 95, y tal como ocurría en el diagrama de cromacidad los mejores valores se obtienen con la tintura con quitosano de peso molecular medio ya que obtienen una mayor diferencia de color, lo que indica un color más intenso. Este resultado es congruente, pues la diferencia de color se obtiene mediante el cálculo de las coordenadas cromáticas.



**Figura 95. Diferencia de color de los tejidos de algodón pre-tratados con quitosano de peso molecular medio y bajo y tintado con diferentes especies de té extraídos por ebullición.**

Para concluir el estudio de la influencia del quitosano como mordiente en la tintura de algodón con especies naturales se va a comparar la fuerza de color (K/S) que se obtiene al someter a los tejidos pre-tratados con quitosano de medio y bajo peso molecular a tinturas con diferentes especies naturales obtenidos por la técnica de extracción de ebullición.

Como se puede observar en la figura 96, para todas las especies tintóreas se obtiene mayor fuerza de color en los tejidos pre-tratados con quitosano de peso molecular medio que con quitosano de peso molecular bajo. Se observa también que conforme incrementa la longitud de onda se acercan los valores de K/S pero en el pico máximo encontrado en el espectro de 400 a 700, a 400 nm existe una diferencia notable para todas las especies tintóreas.

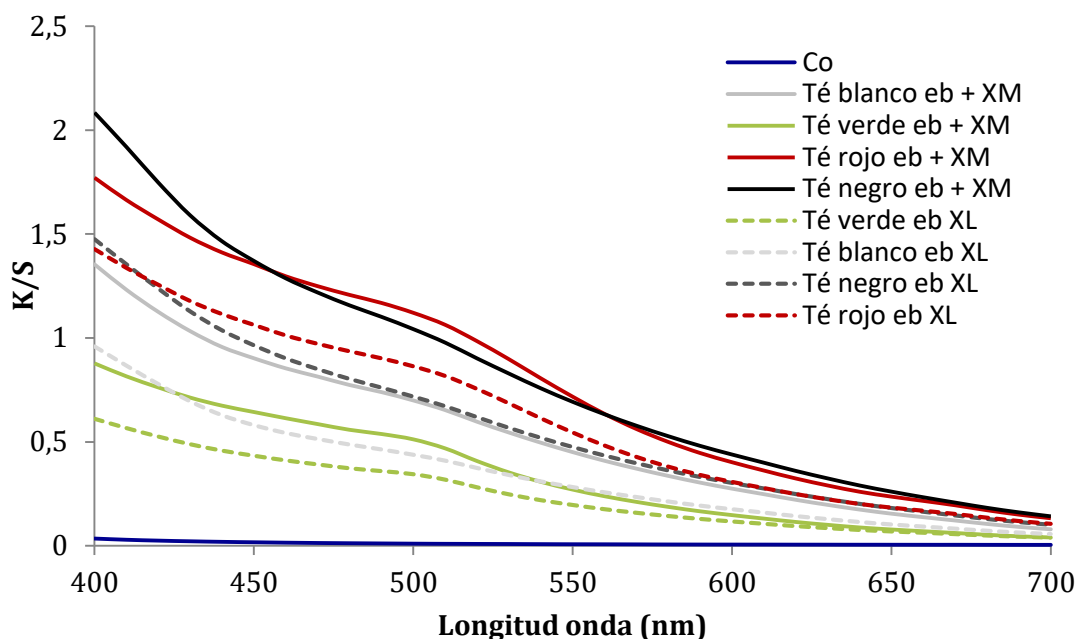


Figura 96. Espectro del valor de fuerza del color (K/S) para cada una de las muestras pre-tratadas con quitosano de medio y bajo peso molecular tintadas con extracto obtenido mediante ebullición utilizando distintos té.

En la tabla 36 se recoge el valor máximo de K/S obtenido por cada especie tintórea y la longitud de onda a la que se alcanza. Se puede observar que de modo general todos los tejidos pre-tratados con quitosano de peso molecular medio obtienen valores superiores a los tejidos pre-tratados con quitosano de peso molecular bajo, siendo el incremento de aproximadamente un 40%, a excepción del té rojo que se cifra en cerca del 30%.

Tabla 36. Máximo valor de K/S de las tinturas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y bajo con especies obtenidas por la técnica de extracción de ebullición

Muestra	Longitud onda (nm)	K/S
Té blanco eb + XM	400	1,354
Té verde eb + XM	400	0,877
Té rojo eb + XM	400	1,771
Té negro eb + XM	400	2,084
Té blanco eb + XL	400	0,960
Té verde eb + XL	400	0,610
Té rojo eb + XL	400	1,426
Té negro eb + XL	400	1,475

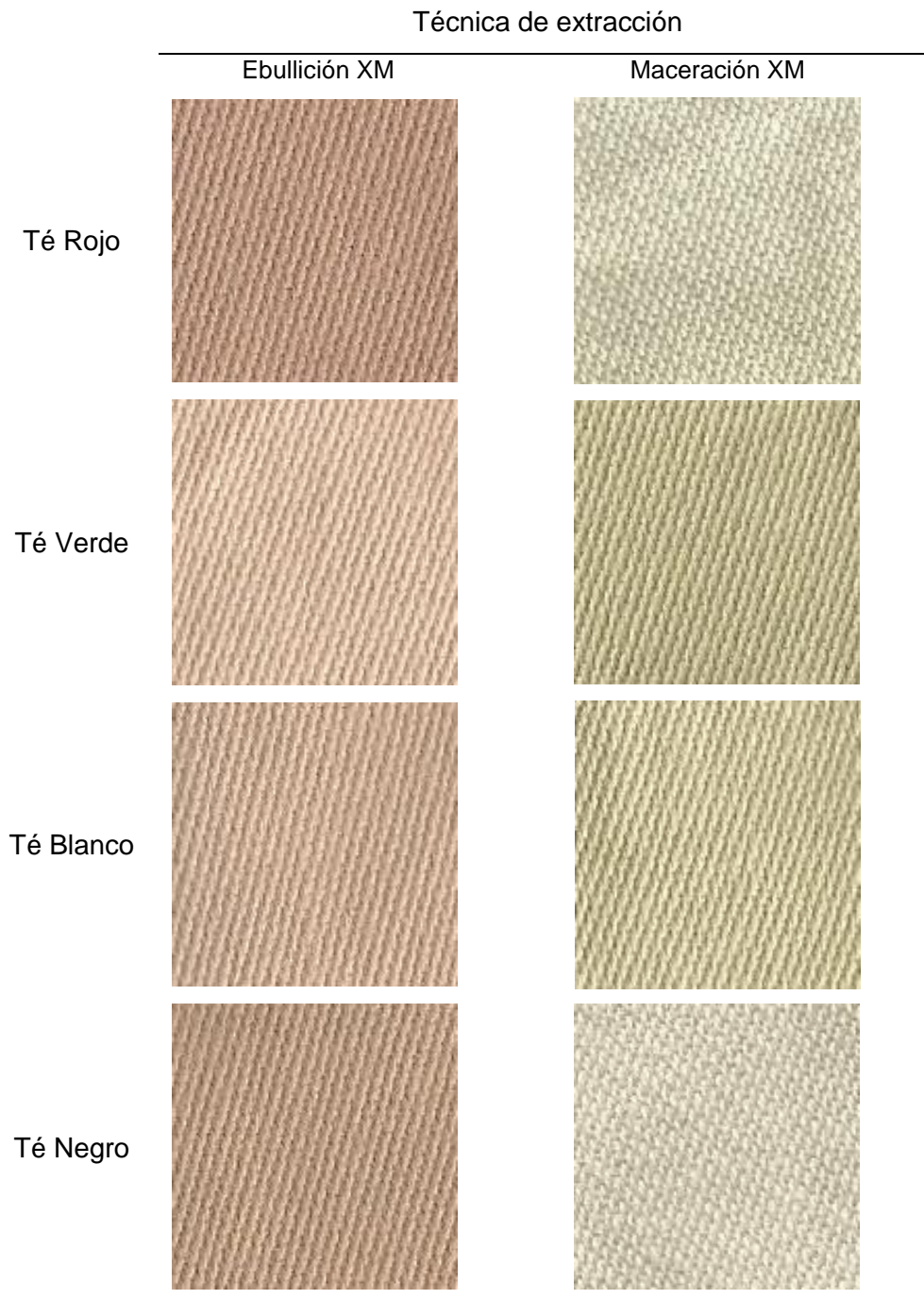
#### **2.4.2. Evaluación de la capacidad tintórea de los extractos de distintas especies de té y de la influencia del método de obtención de los mismos**

En el apartado anterior se ha determinado la influencia que posee el pre-tratamiento del algodón con distintos tipos de quitosano para ser tintado con extractos naturales y se ha concluido que el quitosano de peso molecular medio es el que mejores propiedades colorimétricas presenta.

En el presente apartado se va a evaluar la influencia que poseen los métodos de extracción de las sustancias del té descritos en el apartado “III.2.2. Sistemas de extracción” en las tinturas, así como la especie de té empleada, y posteriormente se evaluará la influencia que posee en el factor de protección ultravioleta. Cabe destacar que se evaluarán las tinturas sobre el tejido de algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio.

En primer lugar se observa la diferencia de color obtenida al tinter los tejidos de algodón con extractos obtenidos mediante la técnica de maceración o en frío y mediante ebullición, como se observa en la figura 97:

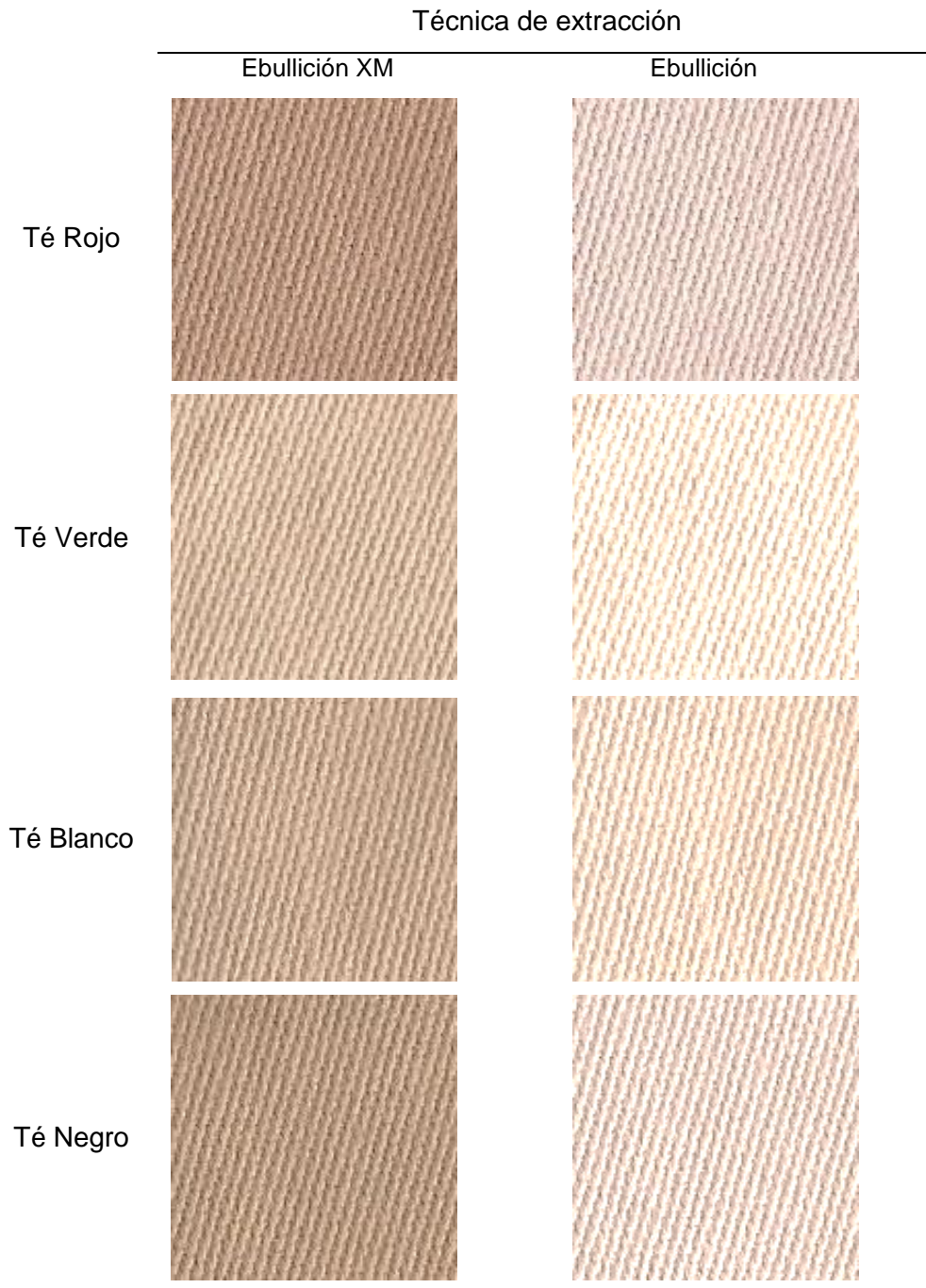




**Figura 97. Tejido de algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y tintado con extractos de distintos té obtenidos por diferentes procedimientos de extracción.**

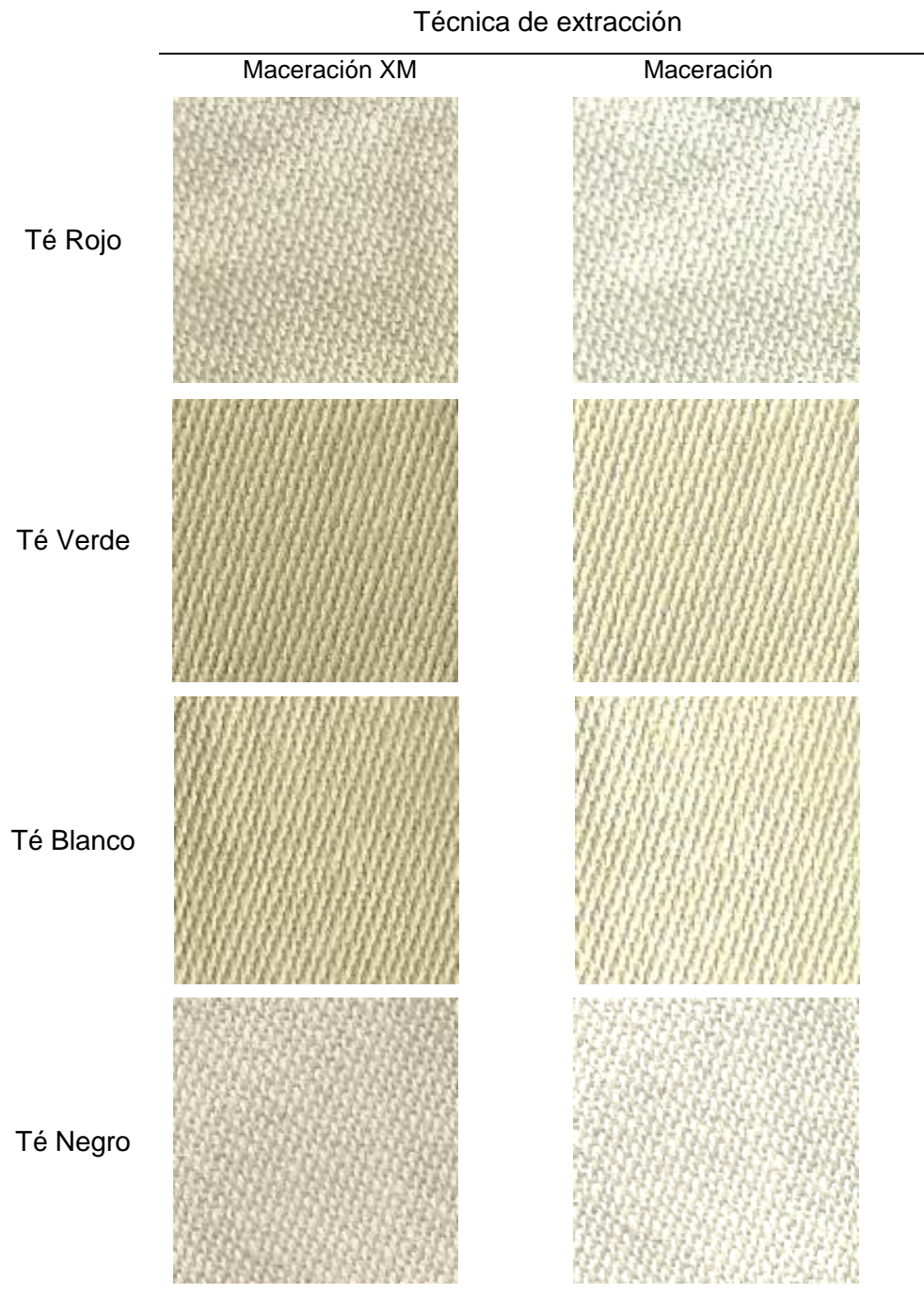
Tal y como se ha comprobado en el apartado “IV.2.1. Medida del color de las extracciones” los extractos obtenidos mediante ebullición poseen un color rojizo mientras que los obtenidos por maceración en frío poseen un color verdoso. Esta

diferencia de color puede ser observada a simple vista. Comparando la tonalidad de los diferentes tipos de té obtenidos mediante las mismas técnicas de extracción se observan diferencias de tonalidad e intensidad de color. En la figura 98 se puede observar que las tinturas llevadas a cabo sin haber pre-tratado el algodón poseen una tonalidad más pálida que aquellas tinturas llevadas a cabo con bio-mordiente:



**Figura 98. Tejido de algodón sin pre-tratar y pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y tintado con extractos de distintos tés obtenidos por ebullición**

Del mismo modo ocurre con los extractos obtenidos mediante maceración, como se aprecia en la figura 99:



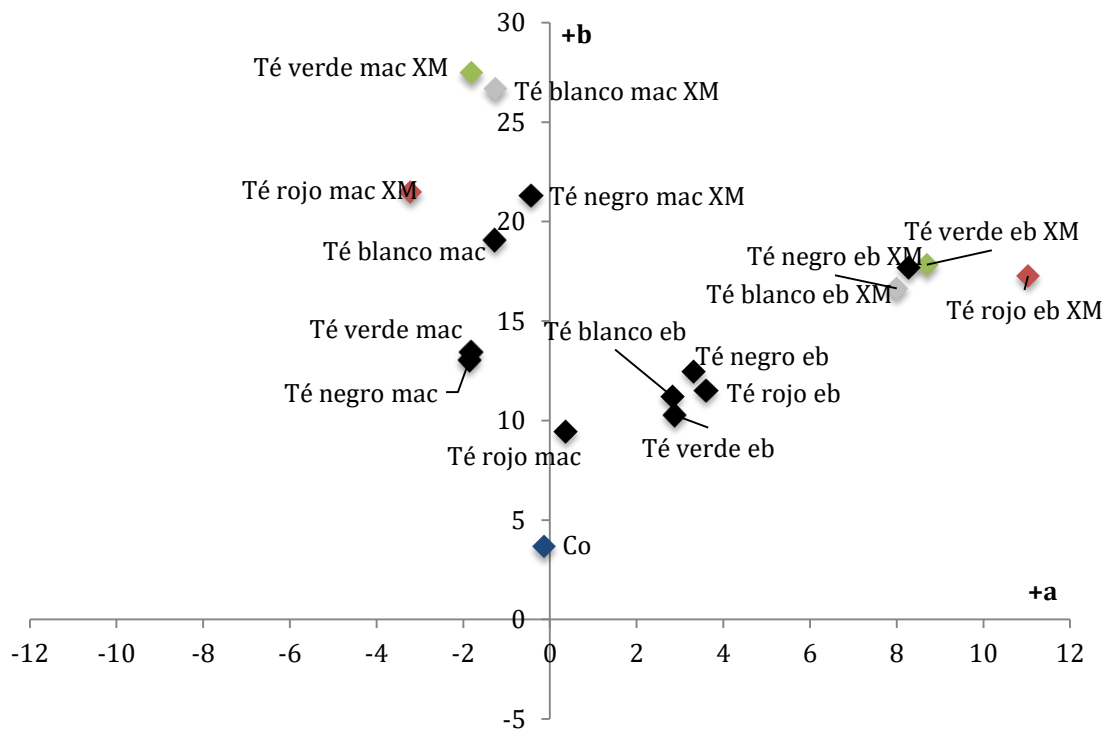
**Figura 99. Tejido de algodón sin pre-tratar y pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y tintado con extractos de distintos téis obtenidos por maceración**

Este estudio de percepción visual del color de las tinturas se completa con el estudio espectrofotométrico descrito en el apartado “III.3. Técnicas instrumentales y analíticas” con el fin de poder valorar objetivamente estos resultados. Mediante la técnica de espectrofotometría de absorción se obtienen las coordenadas cromáticas en el espacio de color CIELAB, pudiendo definir cada uno de los colores resultantes. A partir de estos parámetros se obtiene la diferencia de color de la muestra tintada respecto la muestra sin tintar. En la tabla 37 se observan los valores de las coordenadas cromáticas de las muestras.

**Tabla 37. Coordenadas cromáticas y diferencia de color en el espacio de color CIELAB de las muestras tintadas y sin tintar.**

Muestra	L*	a*	b*	DE*ab
Tejido sin tintar (Co 100%) XM	95,174	-0,132	3,658	
Té blanco ebullición	82,873	2,827	11,209	16,125
Té verde ebullición	85,650	2,880	10,265	13,390
Té rojo ebullición	79,340	3,604	11,531	19,407
Té negro ebullición	80,030	3,313	12,453	19,225
Té blanco frío	82,065	-1,270	19,075	21,764
Té verde frío	84,320	-1,821	13,448	16,166
Té rojo frío	87,680	0,367	9,446	10,935
Té negro frío	86,477	-1,856	13,036	14,376
Té blanco ebullición XM	69,932	7,999	16,640	29,527
Té verde ebullición XM	75,360	8,696	17,828	25,910
Té rojo ebullición XM	64,447	11,031	17,267	35,412
Té negro ebullición XM	64,478	8,273	17,688	34,781
Té blanco frío XM	74,338	-1,252	26,678	30,889
Té verde frío XM	70,669	-1,810	27,477	34,037
Té rojo frío XM	80,598	-3,218	21,480	23,032
Té negro frío XM	77,162	-0,440	21,306	25,046

La principal variación del tono de una muestra, que corresponde a la cromacidad, se debe a las coordenadas cromáticas  $a^*$  y  $b^*$ . El valor de  $L^*$  se corresponde con la claridad o la luminosidad de la muestra por lo que colores claros poseerán valores más elevados mientras que colores oscuros poseerán valores elevados en la coordenada  $L^*$ . En la figura 100 se representan las coordenadas colorimétricas  $a^*$  y  $b^*$ , las cuales forman un plano perpendicular a la claridad ( $L^*$ ).

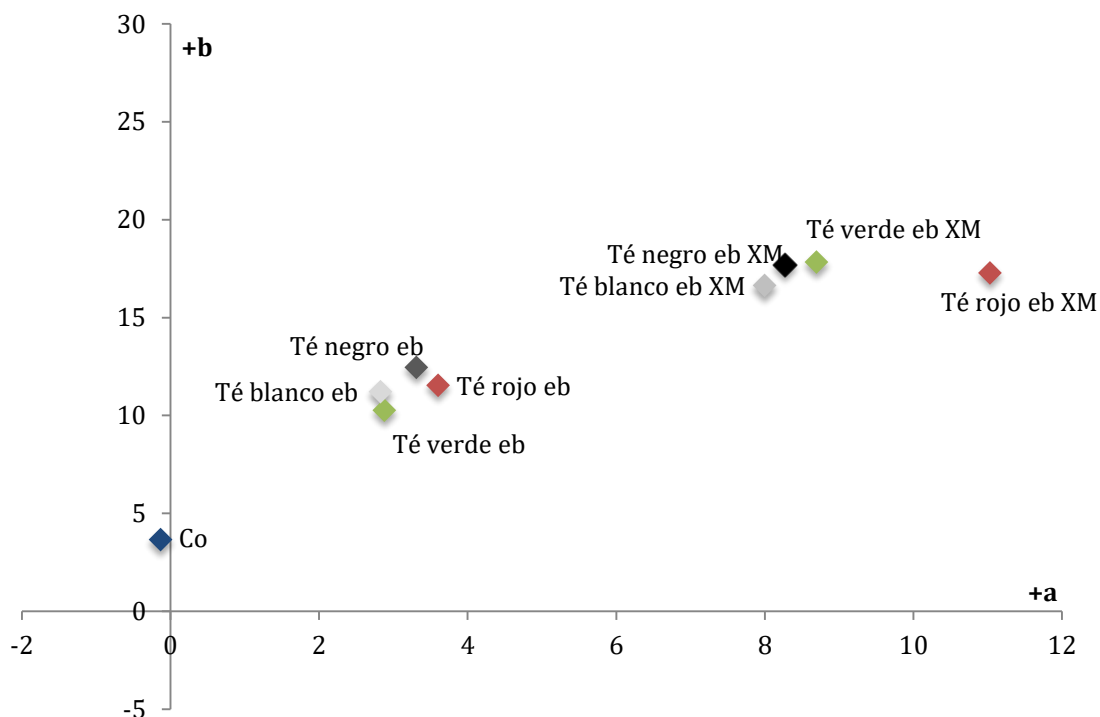


**Figura 100. Diagrama de cromacidad. Representación de las coordenadas colorimétricas  $a^*$  y  $b^*$  para cada una de las muestras tratadas con quitosano medio (XM).**

En el anterior diagrama de cromacidad de la figura 100, la coordenada  $a^*$  define la desviación del punto acromático correspondiente a la claridad, hacia el rojo si  $a^*$  es mayor que cero mientras que si es menor que cero lo hará hacia el verde. De la misma forma, la coordenada  $b^*$  define la desviación hacia el amarillo si es mayor que cero y hacia el azul es menor.

Mediante los resultados obtenidos en el diagrama de cromacidad se corrobora la percepción visual de que las muestras de algodón tintadas con el extracto de los tés obtenido mediante ebullición presenta un tono rojizo mientras que en las tinturas realizadas con el extracto obtenido mediante maceración, el tono que poseen las muestras es verdoso.

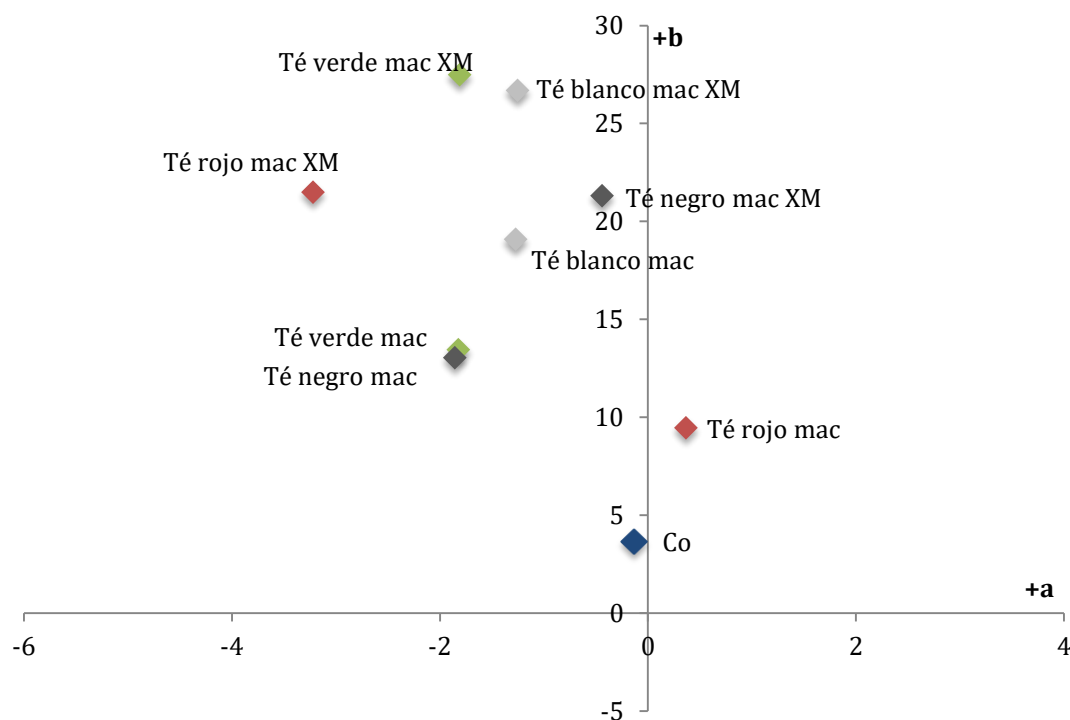
En comparación de las coordenadas cromáticas de las tinturas con distintas especies de té con tejido pre-tratado y sin pre-tratar se observa una diferencia notable pues los tejidos pre-tratados ofrecen mayores valores de cromaticidad que aquellos sin pre-tratar.



**Figura 101. Diagrama de cromacidad. Representación de las coordenadas colorimétricas a\* y b\* para cada una de las muestras pre-tratadas con quitosano de peso molecular medio (XM) y sin pre-tratar tintadas con extractos obtenidos mediante ebullición**

Comparando las tinturas de los extractos obtenidos mediante maceración y ebullición, en las figuras 101 y 102 se observa que aquellos extractos obtenidos mediante ebullición presentan valores positivos tanto en la coordenada a\* como en b\*, mientras que los extractos obtenidos mediante maceración poseen valores positivos en la coordenada b\* pero negativos en la coordenada a\*. Por tanto los extractos obtenidos en frío poseen tonos verdosos y los obtenidos por ebullición tonos rojizos.

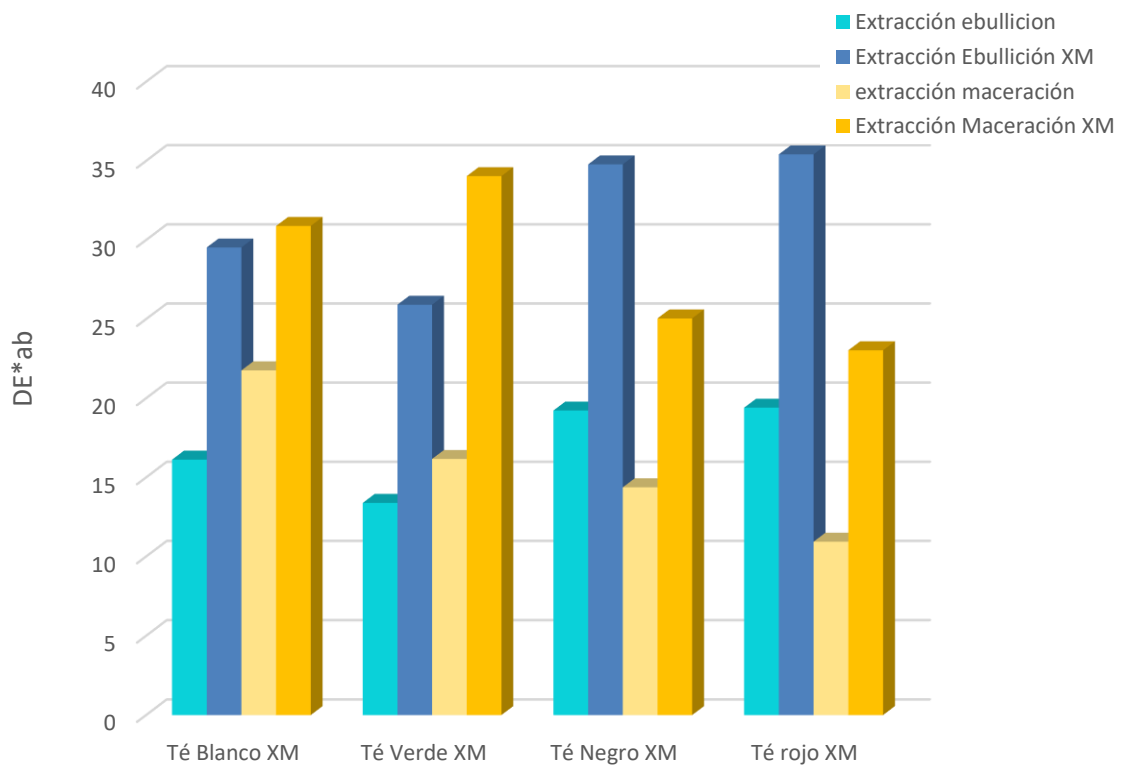




**Figura 102. Diagrama de cromacidad. Representación de las coordenadas colorimétricas  $a^*$  y  $b^*$  para cada una de las muestras pre-tratadas con quitosano de peso molecular medio (XM) y sin pre-tratar tintadas con extractos obtenidos mediante maceración**

Los extractos obtenidos mediante maceración muestran peores propiedades colorimétricas al ser tintados sobre algodón sin pre-tratar que sobre algodón pre-tratado. Sin embargo, cabe destacar el valor considerable obtenido el tejido tintado por el té blanco ya que obtiene valores cercanos a los mostrados por el algodón pre-tratado y tintado con extracto de té negro.

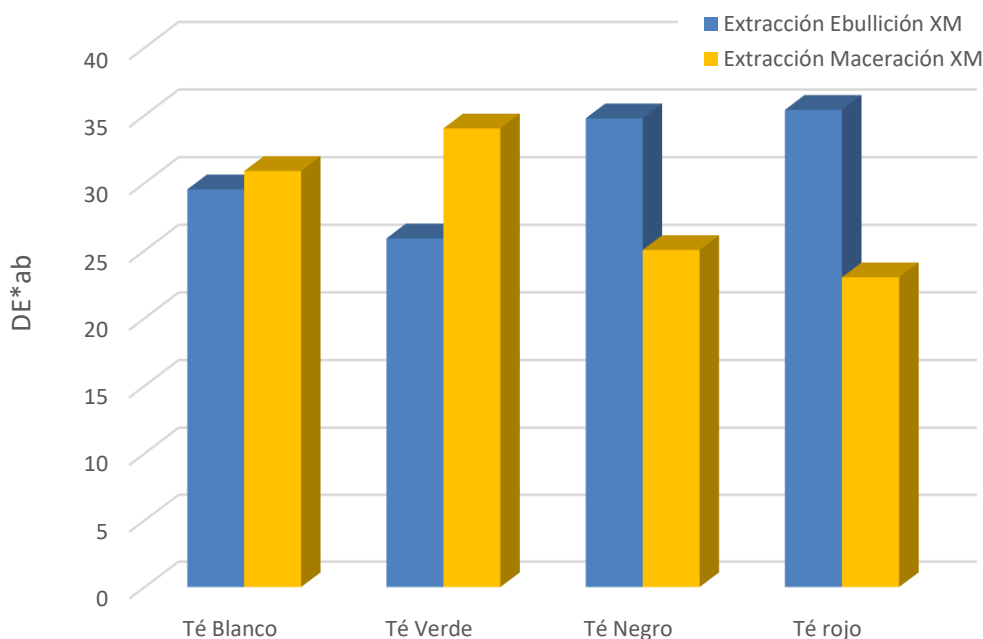
Para ampliar el estudio cromático se realiza la comparación de la diferencia de color ( $\Delta E$ ). Como se puede observar en la figura 103, los mejores valores se obtienen con la tintura con quitosano de peso molecular medio respecto a las tinturas sin pre-tratamiento del algodón con quitosano, por lo que se considera fundamental el pre-mordentado mediante un bio mordiente como el quitosano ya que obtienen una mayor diferencia de color.



**Figura 103. Diferencia de color de las muestras de algodón tintadas con extractos obtenidos mediante ebullición y maceración sobre algodón pre-tratado con XM y sin pre-tratar.**

Respecto al método de extracción, como se observa en la figura 104, se obtienen diferencias significativas en cuanto a qué especies tintóreas presentan valores mayores de diferencia de color ya que los tés negro y rojo son los que mayores valores presentan siendo extraídos por ebullición mientras que al ser obtenidos por maceración los extractos que mayores valores presentan son los tés verde y blanco.





**Figura 104.** Diferencia de color de los tejidos de algodón pre-tratados con quitosano de peso molecular medio y tintado con diferentes especies de té extraídos por ebullición y maceración.

Por otro lado se estudia el valor de la fuerza de color (K/S) según la longitud de onda en la región visible del UV (400 a 700 nm). Se persigue obtener una comparación objetiva al emplear distintos tipos de tés como especie tintórea obtenidos mediante extracción con dos procedimientos distintos.

A continuación, en la figura 105, se presenta el espectro de K/S del tejido de algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y sin pre-tratar y tintado con los extractos obtenidos mediante maceración, observando que la tintura que mayor fuerza de color obtiene es la realizada con el extracto del té verde, seguido de la tintura llevada a cabo con el extracto del té blanco. Respecto a la comparación con los tejidos sin pre-tratar, aquellos que han sufrido un bio-mordentado ofrecen valores más elevados de K/S.

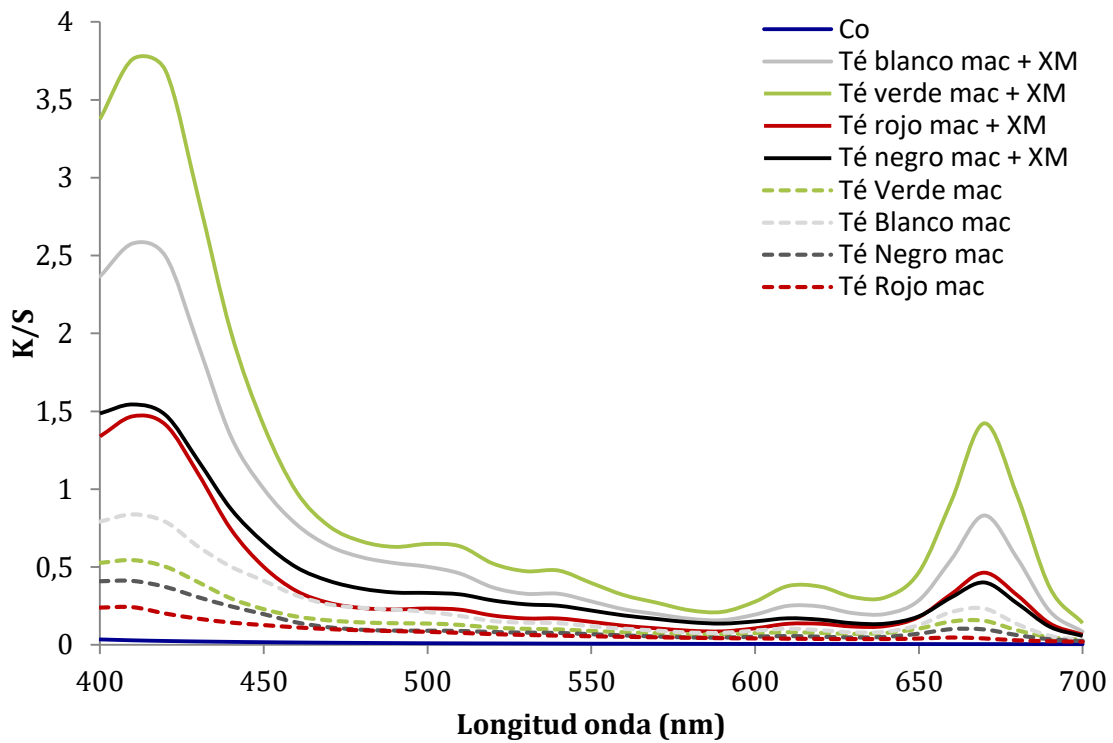


Figura 105. Espectro del valor de fuerza del color (K/S) para cada una de las muestras sin pre-tratar y pre-tratadas con quitosano medio tintadas con extracto en frío utilizando distintos té.

En la tabla 38 se observa el valor máximo de K/S obtenido por cada especie tintórea y la longitud de onda a la que se alcanza ya que de esta forma se indica el valor máximo que se obtiene por cada especie tintórea donde el té blanco y verde son los que mayor valor de K/S máximo ofrecen.

Tabla 38. Máximo valor de K/S de las tinturas sobre algodón con especies obtenidas por la técnica de extracción de maceración

Muestra	Longitud onda (nm)	K/S
Té blanco XM	410	2,578
Té verde XM	410	3,761
Té rojo XM	410	1,468
Té negro XM	410	1,544
Té blanco	410	0,838
Té verde	410	0,544
Té rojo	410	0,241
Té negro	410	0,411

Se puede observar en la tabla anterior que el valor de K/S máximo se obtiene a una longitud de onda de 410nm para las muestras pre-tratadas con quitosano de peso molecular medio así como para los tejidos sin pre-tratar. Respecto al valor máximo mientras que para las que no han sido pre-tratadas el valor máximo de K/S no sobrepasa el valor 1 de K/S, para los tejidos pre-tratados el valor más bajo sobrepasa el valor 1,5 y llegan en algunas especies tintóreas como el té verde a 3,7.

Análogamente al proceso realizado con las tinturas con los extractos obtenidos mediante maceración se han realizado con los obtenidos mediante ebullición. En la figura 106 se representa el valor K/S según la longitud de onda dentro de la región del ultravioleta visible para cada especie de té.

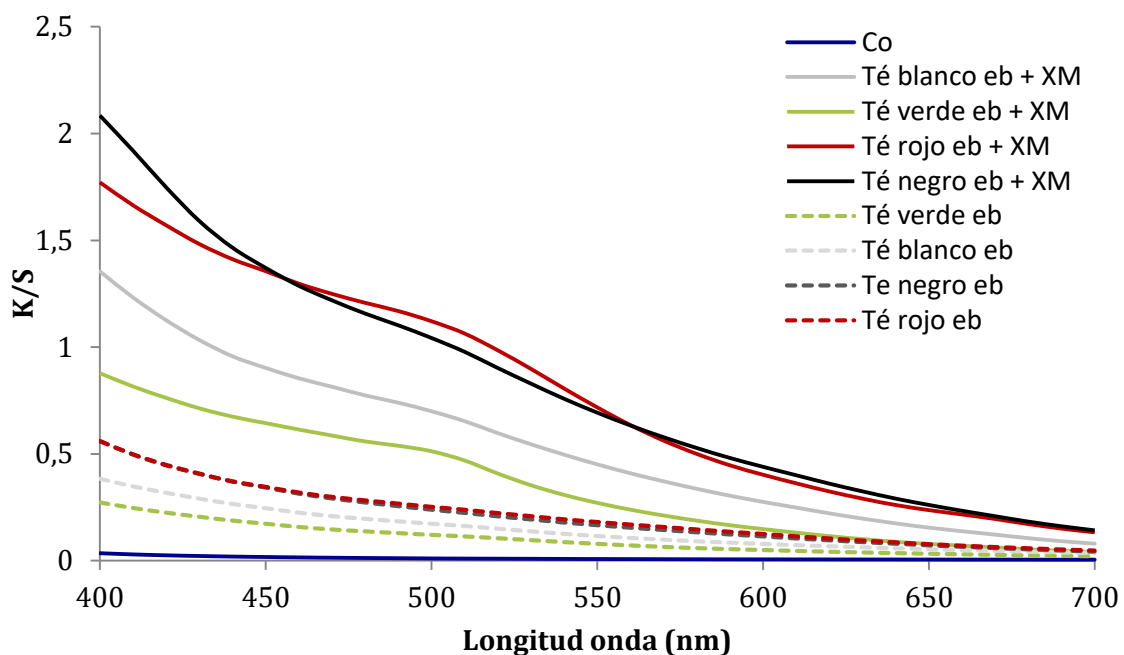


Figura 106. Espectro del valor de fuerza del color (K/S) para cada una de las muestras sin pre-tratar y pre-tratadas con quitosano medio tintadas con extracto obtenido mediante ebullición utilizando distintos té.

Para la obtención del valor máximo que se obtiene por cada especie tintórea se extrae el valor máximo de K/S ofrecido por cada especie tintórea y la longitud de onda a la que se alcanza. A continuación se puede observar que el té negro así como el té rojo son los que mayor valor de K/S ofrecen a 400nm y poseen un espectro muy similar. En la tabla 39 se observa que las muestras pre-tratadas y sin pre-tratar muestran el valor máximo de K/S a 400nm con la diferencia que los tejidos sin pre-tratar ofrecen valores considerablemente más bajos de K/S. Respecto al valor de K/S, las muestras pre-tratadas muestran un incremento mayor de 300% frente a las no pre-tratadas.

**Tabla 39. Máximo valor de K/S de las tinturas sobre algodón con especies obtenidas por la técnica de extracción de ebullición.**

Muestra	Longitud onda (nm)	K/S
Té blanco XM	400	1,355
Té verde XM	400	0,878
Té rojo XM	400	1,771
Té negro XM	400	2,085
Té blanco	400	0,383
Té verde	400	0,273
Té rojo	400	0,560
Té negro	400	0,559

Comparando las gráficas de K/S de los tejidos tintados con extractos obtenidos por ambas técnicas de extracción empleadas. Se observa que las especies tintóreas que de mayor fuerza de color dotan al tejido, obtenidas mediante ebullición, como son el té negro y rojo son las que peor fuerza de color ofrecen al tejido, obtenidas mediante maceración. Contrariamente, las tinturas con aquellas especies que mayor fuerza de color ofrecen mediante maceración son las que menor fuerza de color ofrecen mediante ebullición. En el caso de los extractos obtenidos por maceración, los tejidos tintados que ofrecen mayor fuerza de color, son las muestras tintadas con té verde y blanco.

Respecto al espectro de K/S se observa que los tejidos tintados con los extractos obtenidos mediante maceración presentan una línea prácticamente constante y descendente, mientras que las tinturas llevadas a cabo mediante extractos obtenidos

por ebullición presentan dos picos a 410 y 670nm, estos espectros dependen del tono de color obtenido en la tintura.

Tanto la diferencia de especies que mejores propiedades tintóreas ofrecen en función del método de obtención, así como la diferencia de la curva de K/S puede deberse o bien al disolvente empleado para llevar a cabo las extracciones así como la temperatura empleada en el proceso.

### **2.4.3. Conclusiones parciales**

De la tintura anterior y el estudio de las coordenadas cromáticas, la diferencia e color y la fuerza de color (K/S), se extraen las siguientes conclusiones en cuanto a qué quitosano funciona mejor como bio-mordiente de tejidos de algodón para la tintura con extractos de té obtenidos mediante ebullición:

- A simple vista se observa que el quitosano de peso molecular medio ofrece una tintura más intensa que los tejidos tratados con quitosano de peso molecular bajo para cada especie de té.
- El tejido de algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio, para todas las especies de té obtenidas mediante ebullición, ofrece mayores coordenadas cromáticas que sus homólogos pre-tratados con quitosano de peso molecular bajo.
- Respecto a la diferencia de color obtenida mediante ambos procesos de pre-tratamiento evaluados, el quitosano de peso molecular medio ofrece valores más elevados.
- Por tanto se puede afirmar que el quitosano de peso molecular medio facilita la tintura del algodón con extractos de distintas especies de té ya que los valores

colorimétricos son más elevados que los mostrados por el quitosano de peso molecular bajo.

Respecto a la influencia que posee la variedad de té empleada como especie tintórea, así como el método de extracción mediante el cual se ha obtenido, se extraen las siguientes conclusiones:

- Las especies tintóreas empleadas, como son los distintos tipos de té, influyen directamente en el resultado de la tintura, dando el valor de K/S mayor o menor según el té utilizado y el método de extracción.
- Tanto el té rojo como el negro ofrecen valores cromáticos mayores en la tintura con extracción en caliente
- Con la técnica de extracción en frío son los té blancos y verde los que mejores resultados obtienen de fuerza de color.
- Se puede afirmar desde un punto de vista tintóreo, que el método de extracción posee influencia en función del tipo de té empleado para realizar la tintura, por lo que para cada especie tintórea será más conveniente el empleo de una u otra técnica.
- La diferencia de rendimiento colorimétrico de cada especie tintórea en función de la técnica empleada para su extracción se puede deber o al empleo de diferentes disolventes o bien al empleo de elevada temperatura ya que son ambos parámetros variados en la extracción.

## 2.5. Determinación del UPF de los tejidos

Para la determinación del UPF de las muestras tintadas se ha empleado la metodología validada en el apartado “IV. 1. Desarrollo y validación de un método alternativo para la determinación del UPF”, de la presente tesis, y descrita en profundidad en el apartado “III.2.1.4. Metodología experimental”. Se han sometido al ensayo UPF tanto el tejido de algodón sin tratar, pre-tratado con quitosano de medio y bajo peso molecular, y sometido a tinturas con diferentes extractos obtenidos mediante las técnicas de extracción de ebullición y maceración. De esta forma el espacio muestral es suficientemente amplio y se pueden evaluar tanto la protección ofrecida por las diferentes tinturas con té como la protección ofrecida por el pre-tratamiento con quitosano. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 40:

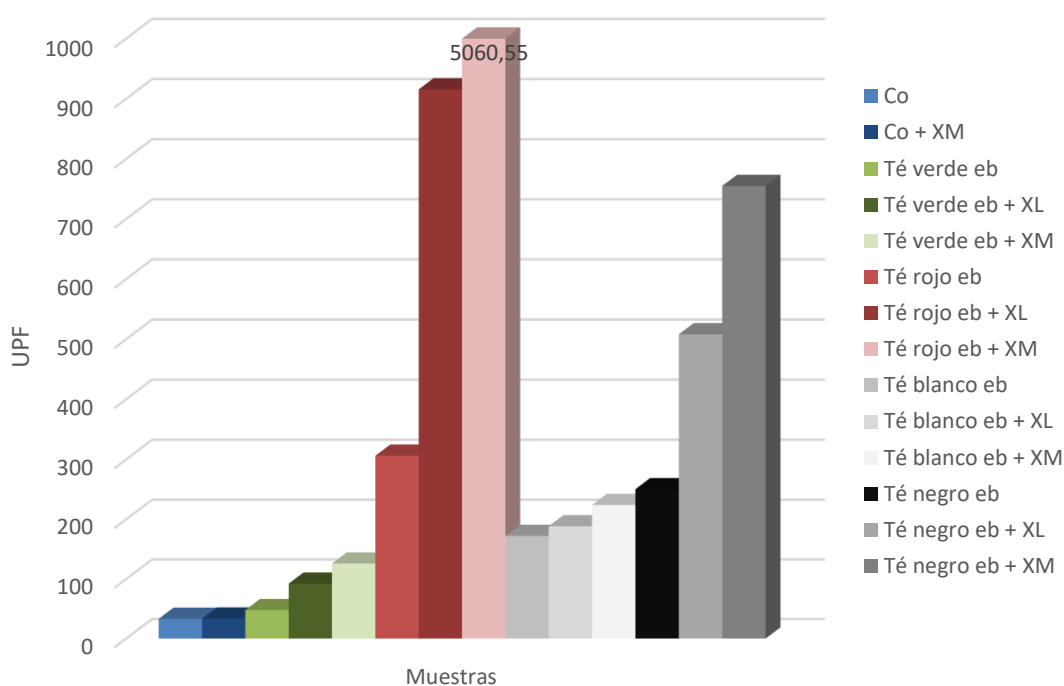
**Tabla 40. Valores de UPF para los tejidos de algodón pre-tratados con XM y XL y tintados con diferentes extractos obtenidos por ebullición.**

Muestra	UPF
Co	33,79
Co + XM	34,17
Té verde eb	48,47
Té verde eb + XM	126,54
Té verde eb + XL	92,70
Té rojo eb	306,71
Té rojo eb + XM	5060,55
Té rojo eb + XL	916,12
Té blanco eb	172,85
Té blanco eb + XM	224,62
Té blanco eb + XL	188,95
Té negro eb	250,98
Té negro eb + XM	755,46
Té negro eb + XL	508,70
Té verde mac	57,83
Té verde mac + XM	166,28
Té rojo mac	51,29
Té rojo mac + XM	63,54
Té blanco mac	107,56
Té blanco mac + XM	176,51
Té negro mac	55,83
Té negro mac + XM	86,98

### 2.5.1. Evaluación de la influencia del quitosano como bio-mordiente

Análogamente al proceso de evaluación llevado a cabo en el apartado “IV.2.4. Medida del color de los tejidos” en primer lugar se va a evaluar la influencia que posee el quitosano como mordentado del tejido de algodón previamente a la tintura.

Para ello se ha evaluado el factor UPF de las extracciones obtenidas mediante ebullición tintado sobre tejido pre-tratado con quitosano de peso molecular medio, bajo a una concentración de 5g/L y sin pre-tratar, empleando una temperatura de curado de 80°C. Los resultados obtenidos se observan en la figura 107:



**Figura 107. Resultados UPF de tinturas con extractos de té obtenidos mediante ebullición. Evaluación de la influencia del pre-tratamiento del tejido de algodón con quitosano de peso molecular medio y bajo.**

Como se puede observar en la gráfica anterior, todas las tinturas independientemente de la especie de té empleado, muestran valores de UPF más elevados cuando se emplea quitosano de peso molecular medio como pre-tratamiento del tejido, que sin pre-tratar o pre-tratado con quitosano de peso molecular bajo.

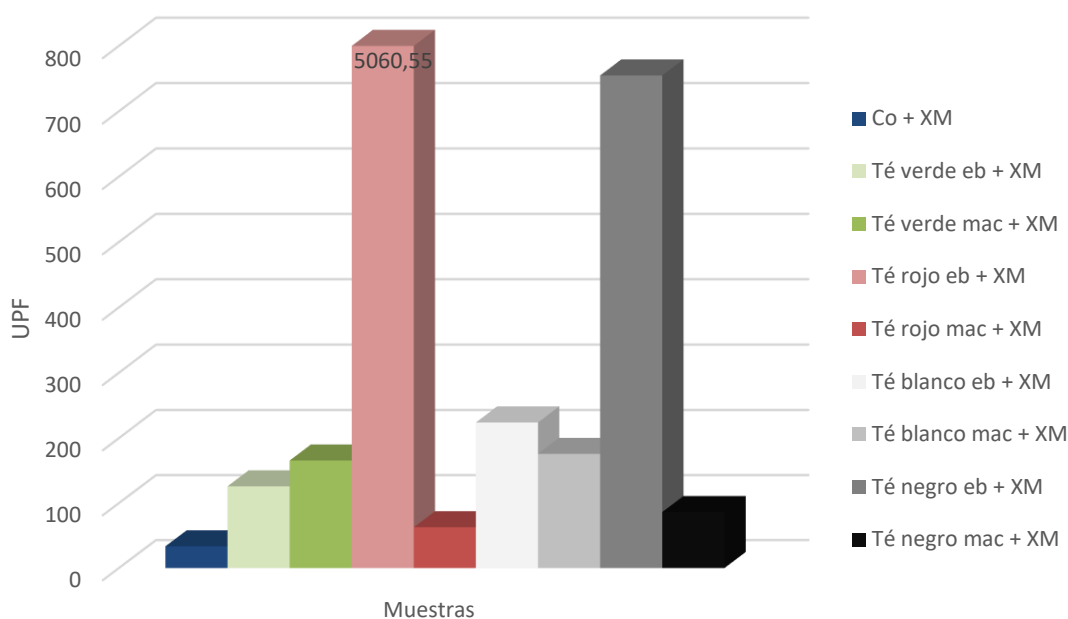


Especialmente relevante es la diferencia de UPF que se obtiene empleando el extracto de té rojo como especie tintórea ya que el pre-tratamiento con quitosano de peso molecular medio ofrece un valor de UPF mayor frente al pre-tratamiento con quitosano de peso molecular bajo, del orden de 5 veces aproximadamente.

### **2.5.2. Influencia del método de extracción de las sustancias tintóreas en el factor de protección ultravioleta**

Para la valoración de la influencia que poseen las dos técnicas de extracción empleadas como son mediante ebullición y maceración, se han realizado tinturas sobre algodón previamente pre-tratado con quitosano de peso molecular medio (XM). Los resultados se observan en la siguiente gráfica, comparados con el UPF obtenido del algodón en crudo.

Se puede observar que la tintura con cualquier tipo de té, independientemente de la técnica de extracción empleada, mejora los valores de UPF del algodón pre-tratado con el bio-mordiente, por lo que todos los té ofrecen mejora del factor de protección ultravioleta considerable. Se observa que todas las especies de té mejoran notablemente el tejido sin tintar superando holgadamente el valor de UPF de 60 por lo que la protección conseguida es calificada de "Muy buena" según la norma europea EN 13758-2. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 108:

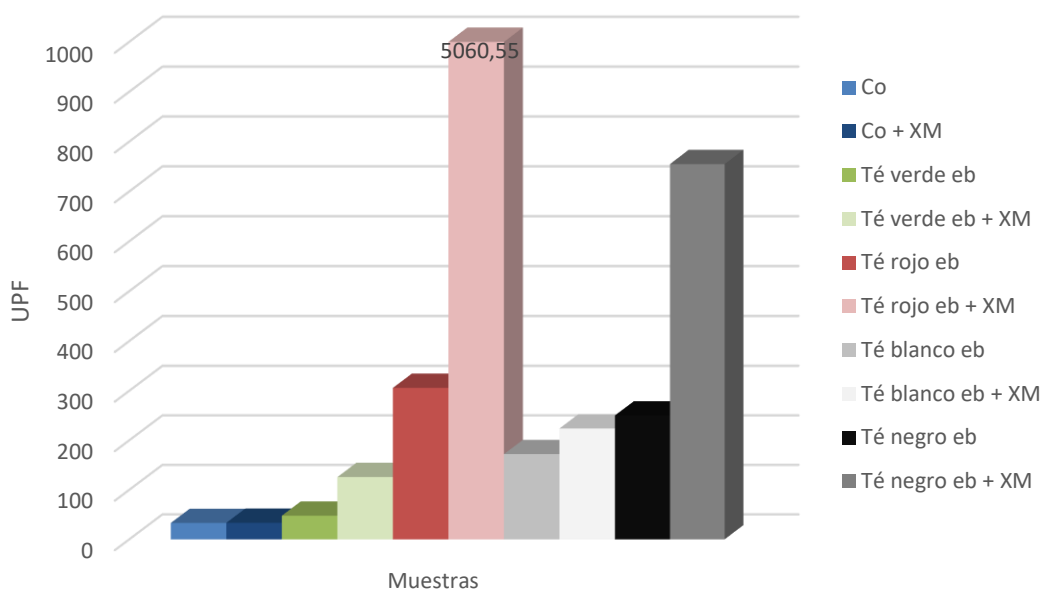


**Figura 108. Comparación del factor UPF en función del método de extracción empleado y con diferentes especies tintóreas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio.**

Cabe reseñar que dependiendo de la especie tintórea empleada se obtienen mejores valores de UPF con el empleo de uno u otro método de extracción. Así, el té rojo, el té blanco y el negro ofrecen valores más elevados de UPF mediante la técnica de extracción de ebullición, mientras que el té verde ofrece mejores resultados mediante la técnica de extracción de maceración. Excepcional es el factor de protección ultravioleta ofrecido por el té rojo mediante la técnica de extracción de ebullición ya que supera valores de UPF de 5000 mientras que el extracto de té negro extraído por ebullición ronda valores de 755, por lo que la especie que mejor protección frente a la radiación ultravioleta presenta es el té rojo extraído mediante ebullición.

Por otro lado, centrando el estudio en los extractos obtenidos por ebullición, se confirma que aquellas tinturas que emplean un pre-tratamiento con un mordiente de origen natural como es el quitosano de peso molecular medio mejora el factor de protección ultravioleta respecto a las tinturas sin pre-tratamiento con mordientes. Se puede observar que la diferencia de UPF del tejido de algodón sin pre-tratar y pre-

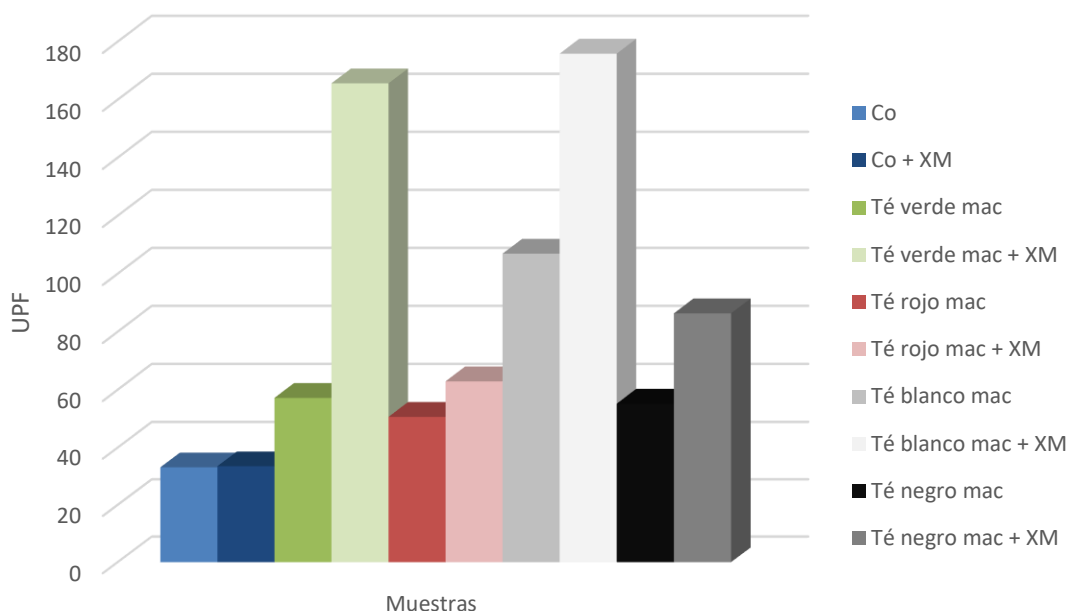
tratado con quitosano de peso molecular medio es prácticamente insignificante por lo que la mejora del factor UPF de los tejidos tintados se debe a que el pre-tratamiento con el bio-mordiente mejora las condiciones de tintura. Observando detenidamente cada especie tintórea, se aprecia que en todos los casos, los tejidos pre-tratados ofrecen incrementos considerables de UPF respecto a los que no han sido pre-tratados.



**Figura 109.** Comparación del factor UPF con diferentes especies tintóreas obtenidas mediante ebullición tintadas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y sin pre-tratar.

Del mismo modo que ocurría con los extractos obtenidos mediante ebullición, es interesante conocer la protección ultravioleta que ofrecen los extractos obtenidos por maceración. Tal y como ocurría con los extractos obtenidos mediante ebullición, las tinturas realizadas con un pre-tratamiento previo mejoran el factor UPF. Como se puede apreciar, el pre-tratamiento con quitosano por sí mismo no ofrece un incremento reseñable en cuanto a la mejora del factor UPF, sino que es cuando se somete a una posterior tintura con las diferentes especies de té cuando se obtienen valores realmente interesantes de protección frente a la radiación ultravioleta. Los extractos obtenidos mediante maceración que mejores valores de UPF presentan son los extractos de té

verde y té blanco, a diferencia de lo que ocurría con los extractos obtenidos mediante ebullición. Esto puede apreciarse en la figura 110.



**Figura 110. Comparación del factor UPF con diferentes especies tintóreas obtenidas mediante maceración tintadas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y sin pre-tratar.**

Para complementar el análisis del UPF se va a estudiar la transmitancia de las muestras tintadas con las especies naturales con extractos de té sobre el algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio que como se ha observado es el mordiente que mejores resultados muestra.

### 2.5.3. Influencia de la transmitancia UVA y UVB en el factor UPF

La radiación solar, tal y como se ha comentado en el apartado “I. 1. Espectro electromagnético”, se compone de una gran cantidad de radiación ultravioleta A, B y C. Prácticamente la totalidad de la radiación ultravioleta C es absorbida por la atmosfera terrestre por lo que únicamente la radiación A y B llegan a la corteza terrestre [7]. La radiación UVA pese a ser menos nociva que la radiación UVB, puede generar las

mismas consecuencias para el ser humano si los tiempos de exposición son prolongados. Además la radiación UVA penetra en las capas más profundas de la piel, pudiendo causar diferentes enfermedades. Por otro lado, la radiación UVB al ser más energética se traduce en mayor nocividad para los seres humanos. Dicha radiación se absorben principalmente en las capas más superficiales de la piel; y son responsables de las quemaduras, desencadenan tumores malignos como el carcinoma y melanoma.

Para profundizar en el análisis de la protección ofrecida por las diferentes especies de té, obtenidas por distintas técnicas de extracción, se va a evaluar la protección en las diferentes regiones del ultravioleta A y B. Para ello se analizará la transmitancia obtenida en cada región del ultravioleta. Los tejidos evaluados serán aquellos que han mostrado mejores resultados de UPF por lo que las muestras serán las pre-tratadas con quitosano de peso molecular medio.

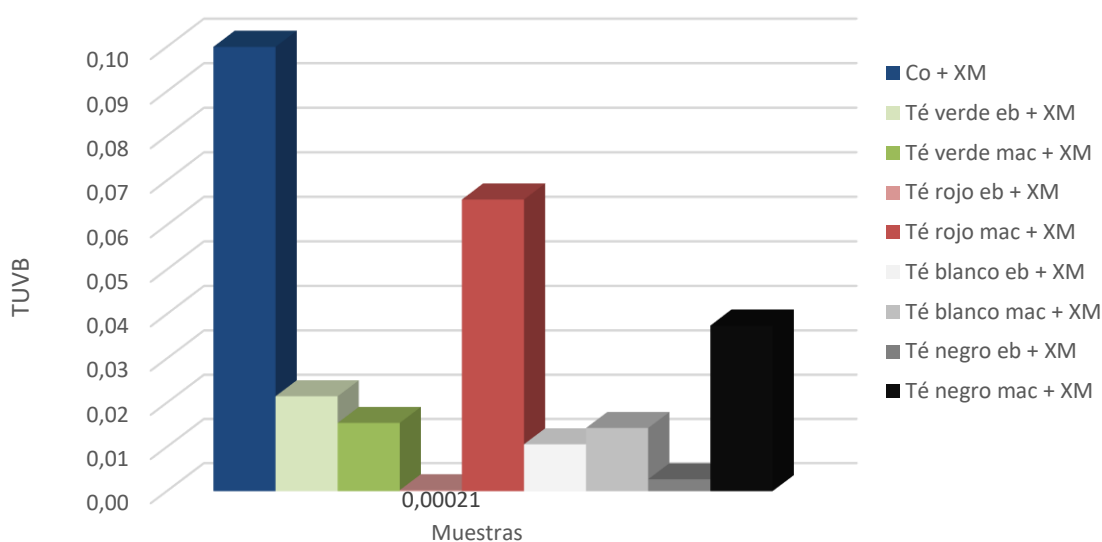
La transmitancia se define como la cantidad de radiación que traspasa la muestra a evaluar, que en este caso será el tejido, que no es absorbida ni reflejada por el mismo. Por tanto, cuanto menor sea el valor de la transmitancia significará que menos radiación traspasa el tejido y en consecuencia incrementará el valor de UPF. A continuación se muestran los resultados de  $T_{UVB}$ ,  $T_{UVA}$  y UPF de cada muestra, en la tabla 41.

**Tabla 41. Valores de  $T_{UVB}$ ,  $T_{UVA}$  y UPF de las muestras pre-tratadas con quitosano de peso molecular medio, tintadas con extractos de té obtenidos por maceración y ebullición**

Muestra	$T_{UVB}$	$T_{UVA}$	UPF
Co	1,0429	0,5063	33,79
Co + XM	0,8741	0,4975	34,17
Té verde eb + XM	0,0215	0,0251	126,54
Té rojo eb + XM	0,0002	0,0063	5060,55
Té blanco eb + XM	0,0106	0,0112	224,62
Té negro eb + XM	0,0027	0,0072	755,46
Té verde mac + XM	0,0154	0,0083	166,28
Té rojo mac + XM	0,0657	0,0242	63,54
Té blanco mac + XM	0,0143	0,0093	176,51
Té negro mac + XM	0,0374	0,0255	86,98

En la siguiente figura se muestran los resultados de transmitancia en la región del ultravioleta UVB. Se puede observar que, obviamente, el algodón pre-tratado con

quitosano obtiene los valores más elevados ya que el UPF de dicho tejido es considerablemente inferior respecto al resto de muestras. Se observa que los tejidos que muestran valores más bajos de transmitancia y por tanto mayores valores de UPF presentarán son el té rojo obtenido por ebullición, seguido del té negro obtenido por ebullición, el té blanco obtenido por ebullición, el té blanco obtenido por maceración y por último el té verde obtenido por maceración. Contrastando estos valores con los valores de UPF obtenidos se observa que todas las especies se encuentran ordenadas en la misma escala que los valores de transmitancia ofrecen. Es decir, los tejidos que muestran valores más bajos de transmitancia en la zona del ultravioleta B, poseen mayores valores de UPF, por lo que se puede decir que el UPF se encuentra íntimamente relacionado con los valores de transmitancia en la zona del ultravioleta B, como se puede apreciar en la figura 111.

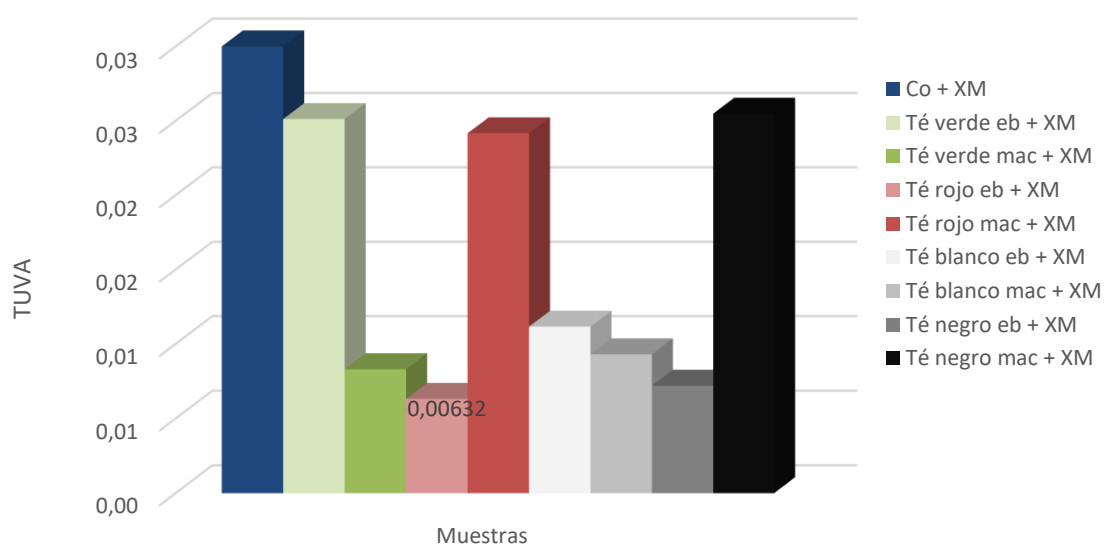


**Figura 111. Comparación de la Transmitancia en la región del ultravioleta B en función del método de extracción empleado y con diferentes especies tintóreas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio.**

Del mismo modo se ha procedido a evaluar la relación existente entre la transmitancia en la zona del ultravioleta A con el factor UPF.

En el caso de la transmitancia de radiación ultravioleta en la región UVA, al igual que ocurría con la transmitancia en la región UVB, la muestra de algodón pre-tratada con quitosano de peso molecular medio es la que mayores valores obtiene ya que el valor UPF es considerablemente más bajo en comparación con los tejidos tintados.

Del resto de muestras, aquellas que presentan valores más bajos de transmitancia son el té rojo obtenido por ebullición, seguido del té negro obtenido por ebullición, el té verde obtenido por maceración, el té blanco obtenido por maceración y por último el té blanco obtenido por ebullición. Comparando estos datos con la transmitancia de radiación ultravioleta en la región UVB se observa alguna diferencia significativa. Tanto en la región UVA como UVB los valores más bajos de transmitancia se encuentran en las muestras de algodón tintadas con té rojo obtenido por ebullición seguido del té negro obtenido por ebullición. La diferencia se obtiene en la tercera muestra con valores más bajos de transmitancia pues mientras que es el té blanco obtenido por ebullición en la transmitancia UVB, lo es el té verde obtenido por maceración en cuanto a transmitancia en la región UVA. La cuarta muestra con menores valores de transmitancia en ambas regiones de UV es el té blanco obtenido por maceración como se observa en la figura 112.



**Figura 112.** Comparación de la Transmitancia en la región del ultravioleta A en función del método de extracción empleado y con diferentes especies tintóreas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio.

Comparando los resultados de transmitancia en la región de ultravioleta UVA con el valor de UPF se observa que existen diferencias entre las muestras que obtienen valores más bajos de transmitancia con las que obtienen valores más elevados de UPF. Las muestras de algodón tintadas con té rojo obtenido por ebullición, seguida del té negro obtenido por ebullición, el té blanco obtenido por ebullición, el té blanco obtenido por maceración y por último el té verde obtenido por maceración obtienen los valores más elevados de UPF mientras que los valores más bajos de transmitancia en la región UVA los muestran el té rojo obtenido por ebullición, seguido del té negro obtenido por ebullición, el té verde obtenido por maceración, el té blanco obtenido por maceración y por último el té blanco obtenido por ebullición.

Se extrae por tanto la conclusión de que la radiación en la región del ultravioleta UVB posee mayor influencia en el UPF que la radiación en la región UVA ya que las muestras presentan valores de UPF acordes a la transmitancia de la región del ultravioleta UVB y no de UVA. La región del ultravioleta UVB determina en mayor grado el valor UPF que la región UVA por lo que las especies que posean una mayor absorción de radiación ultravioleta en la región UVB ofrecerá mejores valores de UPF y mayor protección frente a la radiación.

#### **2.5.4. Influencia de la componente del color y de las sustancias activas del té en el UPF**

En el apartado “IV.1.1.4. Influencia del color” se corroboran los estudios comentados en la introducción, que indican que el color puede influir ligeramente en el factor UPF de los tejidos, especialmente por la absorción de radiación ultravioleta A.

En el siguiente apartado se va a llevar a cabo una comparación del UPF proporcionado al tejido por el extracto de té rojo obtenido por ebullición, ya que es la muestra que mejores resultados ofrece, con una muestra tintada con una combinación de colorantes directos empleando similar intensidad de color. En la figura 113 se



muestra el valor K/S de las tinturas con colorantes directos en comparación con el extracto de té rojo obtenido por ebullición:

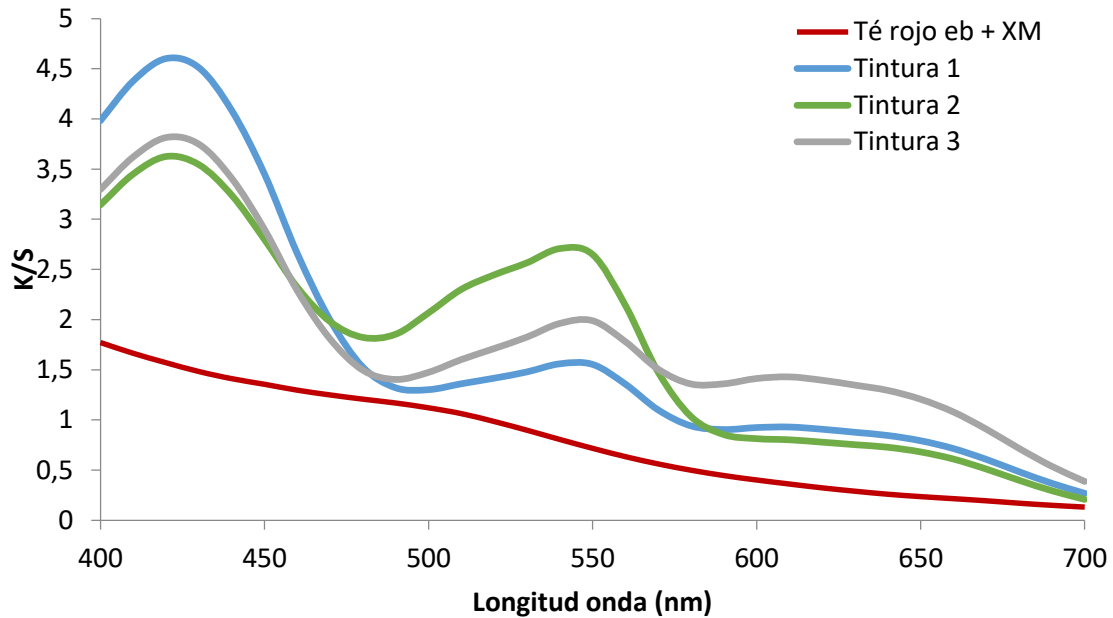


Figura 113. Espectro del valor de fuerza del color (K/S) para cada una de las tinturas con colorantes directos y el té rojo obtenido por ebullición.

En la figura 113 se observa que la fuerza de color de las tinturas es superior al tejido tintado con té rojo por lo que a continuación se evaluará el UPF de las mismas con tal de comprobar la incidencia que posee el color en dicho factor. De esta forma es posible descartar que el incremento de UPF sea debido al color proporcionado al tejido, pudiendo cuantificar el incremento de protección ultravioleta que se debe al proceso de tintado y el incremento debido a las sustancias activas del té rojo. Los resultados de UPF se observan en la tabla 42.

Tabla 42. Valores de UPF de los tejidos de algodón tintados con extracto de té rojo y con colorantes directos.

Muestra	UPF
Té rojo eb + XM	5059,91
Tintura 1	191,81
Tintura 2	259,93
Tintura 3	146,86

Se puede afirmar por tanto, tal y como se observa en la tabla anterior, que el porcentaje de incremento de UPF debido al color, en el caso más desfavorable que es la tintura 2, es de un 5,1% mientras que el porcentaje de incremento de UPF debido a los principios activos del té rojo es de 94,9%.

### **2.5.5. Conclusiones parciales**

A continuación se observan las conclusiones parciales extraídas de la evaluación del factor de protección ultravioleta:

- La tintura con cualquier tipo de té independientemente de la técnica de extracción empleada mejora los valores de UPF del algodón pre-tratado con el bio-mordiente por lo que todos los té ofrecen mejora del factor de protección ultravioleta.
- El pre-tratamiento del algodón con quitosano de peso molecular bajo mejora los resultados de los tejidos sin pre-tratar, así como los pre-tratados con quitosano de peso molecular medio.
- Los tejidos pre-tratados con quitosano de peso molecular medio ofrecen mejores valores de UPF para cualquier especie tintórea empleada que el quitosano de peso molecular bajo.
- Dependiendo de la especie tintórea empleada se obtienen mejores valores de UPF con el empleo de uno u otro método de extracción.
- El té rojo, el té blanco y el negro ofrecen valores más elevados de UPF mediante la técnica de extracción de ebullición.
- El té verde ofrece mejores resultados mediante la técnica de extracción de maceración.

- La especie que mejor protección frente a la radiación ultravioleta presenta es el té rojo extraído mediante ebullición ofreciendo algo más de 6.5 veces protección que el resto de extractos del té.
- La transmitancia obtenida en la región del ultravioleta UVB tiene mayor influencia en el valor UPF que la transmitancia obtenida en la región UVA por lo que aquellas especies que ofrezcan una mayor absorción de la radiación en la región UVB ofrecerán mayor UPF y por tanto mejor protección frente a la radiación ultravioleta.
- Queda descartado que el incremento de UPF de las muestras tintadas con extractos de té sea debido al color adquirido por el tejido, pues en la comparación de tinturas con colorantes directos y el extracto de té rojo obtenido mediante ebullición, el UPF del té rojo es cerca de veinte veces mayor, siendo la fuerza de color de la tintura notablemente inferior.

## 2.6. Corroboración del nuevo método de determinación del UPF de un tejido

Para concluir el estudio de la funcionalización del algodón tratándolo con extractos naturales de té con el fin de dotarlo de protección elevada frente a la radiación ultravioleta se ha considerado oportuno realizar una comparación del factor UPF obtenido espectrofotométricamente y mediante el método alternativo planteado y validado en la presente tesis.

Por tanto, para realizar este análisis se ha seleccionado la especie de té que mejores resultados de protección frente a la radiación ultravioleta ha mostrado, que es el extracto de té rojo obtenido mediante la técnica de ebullición, pre-tratando previamente el tejido con quitosano de peso molecular medio empleando una concentración de 5g/L y una temperatura de curado de 80°C. La tintura seleccionada para evaluar el UPF mediante las dos técnicas mencionadas es la tintura 2 elaborada con la siguiente composición:

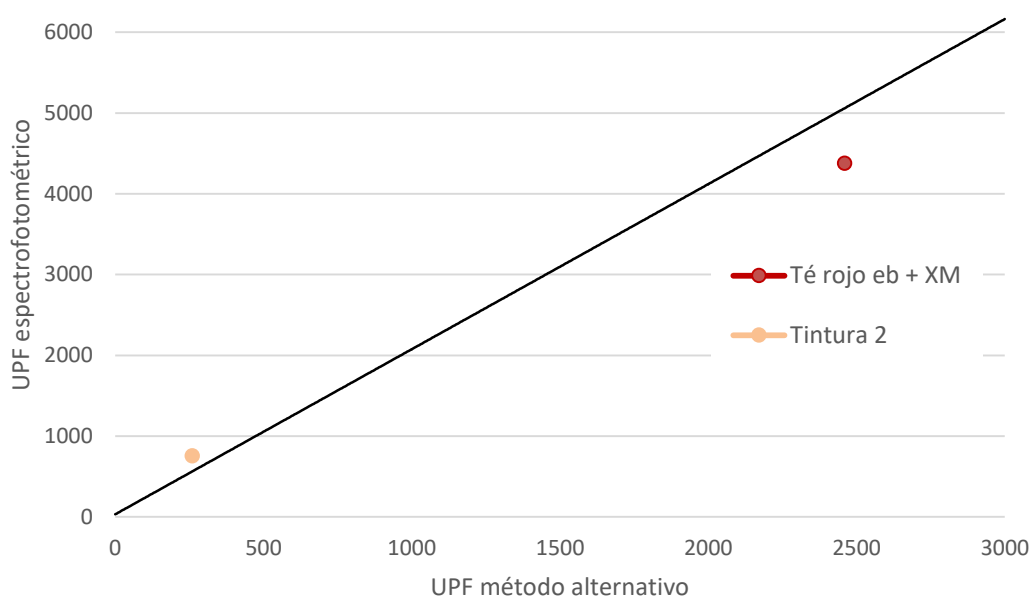
- Colorante Amarillo Solar 3LG 160%: 0,4% s.p.f.
- Colorante Rojo brillante Solar BA (C.I. Direct Red 80): 0,4% s.p.f.
- Colorante Azul Brillante Solar BL (C.I. Direct Blue 106): 0,2% s.p.f.

Los resultados obtenidos de UPF mediante las dos técnicas de medición se observan en la tabla 43. Cabe destacar que el valor de UPF obtenido por el método alternativo empleado es el que se calcula directamente de la transmitancia de la técnica, previo al cálculo con la fórmula desarrollada de la correlación de ambos métodos.

**Tabla 43. Valores de UPF obtenidos mediante espectrofotometría y mediante el método alternativo del tejido tintado con extracto de té rojo y con colorante directo.**

Muestra	UPF espectrofotométrico	UPF método alternativo
Té rojo eb + XM	4379,1	2459,81
Tintura 2	756,9	111,59

Los valores obtenidos se encuentran en consonancia con el método planteado en la fase “IV.1. Desarrollo y validación de un método alternativo para la determinación del UPF” ya que para el tejido tintado con extracto natural de té rojo se obtienen valores muy elevados mientras que el tejido tintado con colorantes directos obtiene valores considerablemente más bajos. Como se puede apreciar en la figura 114, se han ilustrado los valores obtenidos para las dos muestras y a su vez se ha ilustrado la línea de regresión que relaciona ambos métodos de medición. Si el ajuste fuera ideal, con un coeficiente de correlación,  $R^2=1$ , los pares de valores de UPF deberían encontrarse sobre la misma línea de regresión.



**Figura 114. Ajuste a la recta de regresión del UPF obtenido mediante el nuevo método y la técnica espectrofotométrica del té rojo obtenido mediante ebullición y la tintura con colorantes directos.**

Si bien es cierto que existe una diferencia de ajuste a la recta de regresión entre las tinturas llevadas a cabo con colorantes directos y con extractos de té rojo, es razonable ya que la correlación estadística entre los métodos espectrofotométrico y el método alternativo, tal y como se recoge en el apartado del presente trabajo “1.3.3. Comparación del error de medida de los métodos espectrofotométrico y experimental.”, es muy fuerte cuando los valores son bajos y no lo es tanto en valores elevados de UPF.

Esto ocurre ya que el nuevo método funciona mejor con tejidos cuyos valores de UPF son bajos ya que en esta franja de valores de UPF es donde el error de medida se minimiza a valores que no alcanzan la unidad.

##### **2.6.1. Conclusiones parciales**

Para concluir el estudio de la funcionalización del algodón con extractos naturales mejorando el factor UPF del mismo se ha llevado una comparación del valor UPF obtenido mediante el método mundialmente reconocido y aceptado, el método espectrofotométrico, y el método alternativo planteado en el presente trabajo. Los resultados obtenidos corroboran las hipótesis planteadas inicialmente ya que:

- Los resultados de UPF obtenidos por ambos métodos se encuentran relacionados entre sí mediante regresión lineal, aunque existe una diferencia debido a que el ajuste estadístico es óptimo a valores bajos de UPF y conforme incrementan estos, el ajuste es más débil. Por tanto, el ajuste de la tintura con colorantes directos es mejor que el ajuste del tejido tintado con extracto de té ya que el valor de UPF es inferior.
- Se confirma por tanto que la medición del factor de protección ultravioleta medido por la técnica espectrofotométrica así como por el método alternativo ofrece valores acordes entre sí, con una relación estadística muy fuerte.

### 3. BIBLIOGRAFÍA

---

- 1 Propiedades protectoras frente a la radiación solar ultravioleta. Norma UNE-EN 13758-1.
- 2 Wilson, C.A. y Parisi, A.V. Protection from Solar Erythematul Ultraviolet Radiation – Simulated Wear and Laboratory Testing, *Textile Research Journal*, Vol. 76(3), pp.216–225 (2006)
- 3 Gupta, D., & Haile, A. (2007). Multifunctional properties of cotton fabric treated with chitosan and carboxymethyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 69(1), 164-171.
- 4 Osman, Z., & Arof, A. K. (2003). FTIR studies of chitosan acetate based polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 48(8), 993-999.
- 5 Zhu, P., Sui, S., Wang, B., Sun, K., & Sun, G. (2004). A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY–GC–MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 645-655.
- 6 Sauperl, O., & Stana-Kleinschek, K. (2010). Differences Between Cotton and Viscose Fibers Crosslinked with BTCA. *Textile Research Journal*, 80(4), 383-392.
- 7 Ferramola de Sancovich, A. M., & Sancovich, H. A. (2006). Interacciones de las radiaciones electromagnéticas y especies reactivas del oxígeno sobre la piel. *Revista argentina de dermatología*, 87(2), 113-120.





## **V. CONCLUSIONES**



Respecto a los objetivos planteados inicialmente y teniendo en perspectiva los resultados obtenidos se obtienen las conclusiones que a continuación se detallan.

De acuerdo con los objetivos iniciales, la presente tesis doctoral, ha permitido desarrollar un método alternativo para la medición del factor UPF en los tejidos que minimice el error de medida de las técnicas actuales, así como su validación con tejidos de algodón.

Por otro lado, este trabajo de investigación ha permitido la obtención de una tintura siguiendo los parámetros de respeto con el medio ambiente mediante el empleo de té como materia tintórea y el quitosano como pre-tratamiento del tejido para mejorar la tintura.

Las conclusiones obtenidas de la metodología empleada, así como de las técnicas instrumentales y analíticas empleadas se exponen seguidamente siguiendo la estructura empleada en el apartado de resultados, por lo que se dividirán en dos bloques, los cuales se subdividen en diversos estudios.

## **DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA (UPF)**

### **Influencia de los parámetros intrínsecos del tejido en el UPF**

Con el fin de conocer la influencia que poseen los diferentes parámetros intrínsecos del tejido en la protección ultravioleta se ha realizado un análisis variando dichos parámetros y una vez concluido el análisis estadístico, se pueden extraer las siguientes interesantes conclusiones:

- Se ha determinado que la materia empleada en trama no posee una influencia reseñable en cuanto a protección por lo que no se considerará un parámetro a

tener en cuenta para la mejora del factor UPF. Del estudio estadístico se extrae que no es un parámetro significativo.

- El ligamento es básicamente el parámetro más importante en la protección frente a la radiación ultravioleta pues cuanto mayor sea la tupidez del tejido mayor será la protección. El ligamento tafetán ofrece mayor protección que el ligamento raso ya que el coeficiente de ligadura es mayor.
- La densidad de trama y el gramaje tienen una gran influencia en la transmitancia de la radiación ultravioleta tanto A como en B por lo que serán dos parámetros muy relevantes junto con el ligamento del tejido. A mayores densidades de trama, se generan tejidos más tupidos y por tanto con un mayor gramaje ofreciendo a su vez mayor protección frente a la radiación ultravioleta. Estos dos parámetros se encuentran íntimamente relacionados con el ligamento.
- El color del tejido es un parámetro que sí se debe tener en cuenta ya que como se ha extraído del análisis estadístico, no posee influencia en la transmitancia UVB pero en cambio sí que se observa que la transmitancia UVA se ve afectada. Esto se debe a que el color posee una mayor absorción en la región UVA que en la región UVB. Del análisis estadístico se extrae que los tejidos oscuros poseen una mayor protección frente a la radiación UVA que los tejidos claros.

### **Relación entre el método alternativo y espectrofotométrico de obtención del UPF**

Para la comparación de la determinación del UPF se ha establecido una nueva metodología de obtención del UPF mediante lámparas de radiación UV y sondas detectoras de la radiación transmitida a través del tejido. Una vez obtenida la transmitancia se calcula el UPF mediante la fórmula descrita en la norma UNE-EN 13758-1. Se establece por tanto una relación entre los resultados obtenidos mediante el método alternativo y los resultados de UPF obtenidos espectrofotométricamente, extrayéndose las siguientes conclusiones:

- Los datos de UPF obtenidos mediante el método alternativo siguen una distribución exponencial con un coeficiente de ajuste de 0.9735 por lo que se puede considerar que el ajuste es muy bueno.
- Los datos de UPF obtenidos mediante la técnica espectrofotométrica siguen una distribución logarítmica con un coeficiente de ajuste de 0.8289 por lo que el ajuste se considera adecuado.
- La relación entre los resultados obtenidos mediante ambos métodos es notable ya que conforme incrementa el UPF obtenido espectrofotométricamente de las muestras, incrementa el UPF obtenido mediante la técnica definida en el apartado “III.2. Métodos”, por lo que se realizarán los estudios estadísticos pertinentes para cuantificar la importancia de la relación, así como la robustez del mismo.

### **Correlación estadística entre ambos métodos**

Para la evaluación de la robustez y la importancia de la relación entre el método espectrofotométrico y el alternativo de determinación de UPF se ha conseguido determinar la correlación estadística, así como determinar la significatividad de dicha relación. Se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Del análisis estadístico para la comparación de los modelos de regresión se obtiene que la correlación lineal es la que mejor ajuste proporciona con un coeficiente de correlación de 92%. Se obtiene la fórmula que relaciona ambas técnicas de medición, siendo la siguiente:  $UPF = 31,7936 + 2,04437 * UPF_{method\ alternative}$ .
- El análisis de Shapiro-Wilks, indica que los residuos proporcionados por el análisis estadístico se comportan normalmente por lo que el análisis estadístico es adecuado.

- El teorema de Gauss-Márkov para el análisis de la homocedasticidad de los residuos indica que no existe relación estadísticamente significativa entre las variables. Por lo tanto se puede afirmar que el modelo tiene un comportamiento homocedástico, y es posible la determinación del UPF de los tejidos.
- Por último, el análisis de autocorrelación de residuos, llevado a cabo por el Test de Durbin-Watson, indica que no existe correlación parcial ni autocorrelación ya que los valores no superan los límites establecidos en ningún caso.
- La técnica espectrofotométrica, por sus características de medición, y del sustrato textil, posee un elevado error de medición por lo que la variabilidad de las mediciones es importante. Se debe a que el tejido no es una superficie regular y la medición se realiza por la incidencia de un haz luminoso que en función de la zona de incidencia reporta un valor de transmitancia.
- La técnica alternativa posee un error de medida bastante inferior ya que el área de medición es de 1cm de diámetro por lo que las irregularidades del tejido no son tan notorias.
- Tanto la desviación estándar de las muestras como la covarianza, indican que el error de medida del nuevo método es inferior al error cometido por la técnica espectrofotométrica.
- El método alternativo es una técnica de determinación del valor UPF rápida, reproducible y totalmente objetiva.

### **FUNCIONALIZACIÓN DEL ALGODÓN MEDIANTE LA TINTURA CON EXTRACTOS DEL TÉ CON EL FIN DE INCREMENTAR EL VALOR UPF**

#### **Medida del color de las extracciones**

Se ha empleado la técnica espectrofotométrica de absorción con el fin de conocer el espectro de absorción de las extracciones y poder comprobar tanto la influencia del método de extracción de los téis empleado, como la absorción de radiación

ultravioleta que estos presenten en la región comprendida entre 200 y 400nm. Se han extraído las siguientes conclusiones:

- Se obtiene un baño de extracción con tonos verdosos al emplear la técnica de maceración en frío utilizando como disolvente el etanol, mientras que si la extracción se realiza mediante la técnica de ebullición en agua, se consiguen tonos más rojizos. Esta diferencia de color de las extracciones puede ser debida a la oxidación de los compuestos provocado por las altas temperaturas en el proceso de extracción, o porque al utilizar distinto proceso de extracción se consiguen extraer distintos compuestos.
- Por otro lado se observa que tanto la absorción de los extractos obtenidos mediante ebullición como por maceración es considerablemente más elevada que en la región ultravioleta que en la región visible del espectro electromagnético, por lo que se estima que puedan conferir al tejido elevada protección frente a la radiación ultravioleta.
- El extracto obtenido por ebullición que mayor absorción presenta en la región ultravioleta es el té rojo, mientras que siendo obtenidos por maceración, los que mayor absorción presentan son el té blanco seguido del té verde.

### **Análisis y caracterización de las extracciones**

El análisis y caracterización de las extracciones llevada a cabo mediante la técnica experimental HPLC persigue el objeto de cuantificar los polifenoles presentes en las extracciones. De esta forma se puede determinar qué técnica de extracción es la más adecuada para obtener el mayor número de polifenoles. De dicho estudio se extraen las siguientes conclusiones:

- Respecto a la técnica de extracción, el mayor número de polifenoles, con intensidad superior a  $5E+05$  y con un error de medida comprendido entre 2 y -2 ppm, se han obtenido mediante maceración con etanol.

- El extracto de té rojo obtenido mediante la técnica de ebullición en agua, es la única especie que obtiene polifenoles con intensidad superior a  $5E+05$  y con un error de medida comprendido entre 2 y -2 ppm, no obteniéndose ningún polifenol en el té verde, blanco y negro.
- El extracto de té blanco, seguido del té verde son las especies naturales que mayor número de polifenoles presentan, obtenidos mediante maceración en etanol.
- La tipología de polifenoles obtenidos mediante ambas técnicas de extracción empleadas son principalmente Flavanoles y Flavonoles. Mediante la técnica de extracción de ebullición se obtienen ambos tipos de polifenoles mientras que mediante maceración únicamente se obtienen Flavanoles.

Los resultados obtenidos en cuanto a los polifenoles cuantificados de cada muestra de té evaluada muestran una correlación directa con el espectro de absorción obtenido mediante espectrofotometría de absorción, pues aquellas especies que mayor absorción de radiación presentaban en la región ultravioleta, son las que mayor número de polifenoles han obtenido con un valor superior a  $5E+05$  y con un error de medida comprendido entre 2 y -2 ppm. Esto puede ser debido a que la cantidad de polifenoles de cada muestra se encuentra directamente relacionada con la capacidad de absorber radiación ultravioleta.

### **Importancia del quitosano como bio-mordiente de tejidos de algodón**

Con el fin de mejorar la posterior tintura con los extractos del té se ha pre-tratado el tejido de algodón con quitosano de diferentes pesos moleculares, a diferentes concentraciones y curado a diferentes temperaturas obteniéndose las siguientes conclusiones. Se han llevado a cabo diferentes ensayos con tal de evaluar qué parámetros ofrecen una mejor adhesión del quitosano sobre la celulosa del algodón, en función de la concentración de quitosano, o la temperatura de curado:



- Se ha empleado el test de blancura de los tejidos, para conocer si el tejido cambia ligeramente de color al ser tratado mostrando una disminución del grado de blanco tras someter el tejido a elevadas temperaturas por encima de 160°C, por lo que se descompone la celulosa. Por tanto la temperatura de secado en ningún caso alcanzará los 160°C.
- Para evaluar el grado de unión quitosano-celulosa se ha llevado a cabo el test azul de metileno donde el quitosano XL y XM muestran valores similares mientras que el quitosano XS ofrece una mejor unión. Sin embargo, el ensayo de colorante anaranjado no muestra diferencias significativas en el grado de unión de los distintos tipos de quitosano con la celulosa del algodón. El ensayo FTIR sí muestra una ligera modificación de los enlaces de la celulosa del algodón tratado con quitosano, pues aparecen picos de absorción a la longitud de onda de 1650  $\text{cm}^{-1}$  y 1735 $\text{cm}^{-1}$ , característicos de la unión del quitosano con la celulosa del algodón, por lo que es lógico pensar que el quitosano ha reaccionado con el tejido.
- Para evaluar la influencia del tratamiento en la estructura de la celulosa se ha realizado el ensayo de resistencia a la tracción de los tejidos y se ha comprobado que se ve afectada en mayor medida por la temperatura de curado que por el tratamiento con quitosano. También se ha llevado a cabo el ensayo de resistencia a la elongación mostrándose un incremento de elongación debido al encogimiento sufrido por el algodón en el proceso de tratamiento con quitosano.
- Se ha llevado a cabo por último el ensayo de rigidez a la flexión con el fin de determinar la influencia del quitosano en las propiedades estructurales del algodón. El quitosano proveniente de cáscaras de gambas modifica el tejido estructuralmente y es por este motivo que quedará descartado. El quitosano de bajo y medio peso molecular ofrecen resultados similares.
- Se puede afirmar por tanto que la concentración de quitosano de peso molecular medio, de 5g/L y una temperatura de curado de 80°C es suficiente para obtener buenos resultados en el tratamiento del tejido de algodón previo a la tintura.

### **Medida del color de los tejidos**

Con el fin de determinar las tinturas realizadas sobre los tejidos de algodón con las diferentes especies naturales se ha realizado mediante espectrofotometría el ensayo que permita el estudio de las coordenadas cromáticas, obtener la diferencia de color, así como la fuerza de color de las mismas (K/S). Del estudio realizado se extraen las siguientes conclusiones en cuanto a qué quitosano funciona mejor como bio-mordiente de tejidos de algodón para la tintura con extractos de té obtenidos mediante ebullición y maceración:

- A simple vista se puede apreciar ligeramente que los tejidos de algodón pre-tratados con quitosano de peso molecular medio ofrece una tintura más oscura que los tejidos pre-tratados con quitosano de peso molecular bajo para cada especie de té evaluada.
- Además del análisis visual se ha llevado a cabo el estudio espectrofotométrico de las coordenadas cromáticas con tal de cuantificar el color de las tinturas en el espacio de color CIELAB. El tejido de algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio, para todas las especies de té obtenidas mediante ebullición, ofrece mayores valores de las coordenadas cromáticas  $a^*$  y  $b^*$  que sus homólogos pre-tratados con quitosano de peso molecular bajo.
- Seguidamente al estudio de las coordenadas cromáticas  $a^*$  y  $b^*$  se ha llevado a cabo el estudio de la diferencia de color ya que mediante este es posible determinar el color que poseen las tinturas llevadas a cabo respecto al tejido sin tratar. La diferencia de color de las tinturas llevadas a cabo con un pre-tratamiento con quitosano de peso molecular medio y bajo, resulta que todos los tejidos pre-tratados con quitosano de peso molecular medio muestran valores más elevados que los tejidos pre-tratados de peso molecular bajo. Mediante este estudio es posible afirmar que las tinturas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio son mejores que las realizadas con algodón pre-tratado con peso molecular bajo.
- Con el fin de reforzar estos resultados se ha llevado a cabo el estudio de la fuerza de color de las tinturas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso

molecular medio y bajo, que se determina mediante el valor K/S. Los resultados obtenidos determinan que el quitosano de peso molecular medio como pre-mordentado del tejido facilita la tintura del algodón con extractos de distintas especies de té ya que los valores colorimétricos son más elevados que los mostrados por el quitosano de peso molecular bajo.

Se obtiene por tanto, en las tinturas sobre algodón con el pre-tratamiento con quitosano de peso molecular medio, mejores valores de diferencia de color y fuerza de color que las tinturas llevadas a cabo sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular bajo, por lo que se puede concluir que el quitosano de peso molecular medio actúa mejor que el quitosano de peso molecular bajo como bio-mordiente del algodón en tinturas con extractos de especies naturales.

Estos resultados son completamente satisfactorios, pues en el estudio del quitosano como bio-mordiente de tejidos de algodón, se había concluido que el quitosano de peso molecular medio era el que mejores resultados ofrecía ya que era la especie que respetaba en mayor medida las propiedades del algodón, y obtenía un grado de unión tan bueno como el resto de tipos de quitosano empleados.

Respecto a la influencia que posee la variedad de té empleada como especie tintórea, así como el método de extracción mediante el cual se ha obtenido, se extraen las siguientes conclusiones desde el punto de vista colorimétrico:

- Existe una gran diferencia entre las especies tintóreas empleadas, como son los distintos tipos de té, en el resultado de la tintura, pues se obtienen valores diferentes de diferencia de color así como de fuerza de color (K/S). Tanto el té rojo como el negro ofrecen valores cromáticos mayores en la tintura con extracción en caliente mientras que empleando la técnica de extracción en frío son los tés blanco y verde los que mejores resultados obtienen de fuerza de color.

- Los resultados obtenidos de fuerza de color (K/S), refuerzan la afirmación anterior pues los tés rojo y negro obtienen valores mayores mediante la técnica de ebullición y mediante la técnica de maceración los tés que presentan una mayor fuerza de color son los tés blanco y verde. Respecto a las tinturas llevadas a cabo sin pre-tratamiento previo se obtienen valores mucho más elevados por lo que es fundamental el uso de bio-mordientes en la tintura con extractos de té.
- Desde un punto de vista meramente tintóreo es posible concluir que el método de extracción posee una influencia elevada en función del tipo de té empleado para realizar la tintura. De este modo, para cada especie tintórea será más conveniente el empleo de una u otra técnica de extracción.
- La diferencia de rendimiento colorimétrico de cada especie tintórea, en función de la técnica empleada para su extracción, se puede deber a dos factores intrínsecos de las técnicas de extracción. Por un lado al empleo de diferentes disolventes que pueden ser más apropiados para especies determinadas de tés o bien al uso de elevada temperatura, puesto que son los únicos parámetros variados entre las técnicas de extracción de ebullición y maceración.

### **Protección ultravioleta proporcionada por la tintura del algodón con extractos de té.**

Se han llevado a cabo tinturas con extractos de té obtenidos mediante ebullición y maceración sobre tejidos de algodón pre-tratados y sin pre-tratar con quitosano obteniéndose los siguientes resultados en cuanto a protección de los mismos frente a la radiación ultravioleta. A continuación se observan las conclusiones obtenidas:

- Se han obtenido mejores valores de UPF con cualquier tipo de té, independientemente de la técnica de extracción empleada, respecto a los valores de UPF del algodón.
- Es fundamental el pre-tratamiento del con quitosano, especialmente quitosano de peso molecular medio ya que mejora los resultados de UPF de los tejidos sin

pre-tratar. En comparación de los tipos de quitosano de peso molecular medio y bajo, el de peso molecular medio ofrece mejores valores de UPF para cualquier especie tintórea empleada que el quitosano de peso molecular bajo.

- Dependiendo de la especie tintórea empleada se obtienen mejores valores de UPF con el empleo de uno u otro método de extracción. De hecho, el té rojo, el té blanco y el negro ofrecen valores más elevados de UPF mediante la técnica de extracción de ebullición, mientras que el té verde ofrece mejores resultados mediante la técnica de extracción de maceración.
- Cabe destacar el té rojo extraído mediante ebullición como especie tintórea pues es la especie que mejor protección frente a la radiación ultravioleta presenta ofreciendo algo más de 6.5 veces protección que el resto de extractos del té.

Con el fin de complementar el estudio de protección frente a la radiación ultravioleta se ha analizado el comportamiento de las muestras tintadas a la transmitancia. Los resultados muestran que la transmitancia obtenida en la región del ultravioleta UVB tiene mayor influencia en el valor UPF que la transmitancia obtenida en la región UVA por lo que aquellas especies que ofrezcan una mayor absorción de la radiación en la región UVB ofrecerán mayor UPF, y por tanto mejor protección frente a la radiación ultravioleta.

Por último, se puede afirmar que aquellas especies de té que mejores valores de UPF proporcionan al tejido son también aquellas que mayor número de polifenoles han obtenido mediante la técnica HPLC y además son aquellas que, cuyos extractos, mayor absorción de radiación en la región del ultravioleta han mostrado. Se puede descartar que el incremento de UPF de los tejidos tintados sea debido al color adquirido ya que en comparación de tinturas a igualdad intensidad de color con colorante directo y el extracto de té rojo obtenido a ebullición, el UPF del té rojo es cerca de veinte veces mayor, representando únicamente cerca del 5% del UPF total, mientras que el 95% se debe a las sustancias activas del té.

### **Corroboración del UPF obtenido mediante espectrofotometría y mediante el método alternativo planteado, en la tintura del algodón con extracto de té rojo obtenido por ebullición y con colorantes directos**

Se ha llevado una comparación de valor UPF obtenido mediante el método espectrofotométrico y el método alternativo para concluir el estudio de la funcionalización del algodón con extractos naturales mejorando el factor UPF del mismo. Las conclusiones obtenidas se presentan a continuación:

- Dado que existe una relación lineal con un coeficiente de correlación elevado entre ambos métodos, los resultados de UPF obtenidos por ambos métodos se encuentran relacionados entre sí, aunque existe una diferencia debido a que el ajuste estadístico es óptimo a valores bajos de UPF y conforme incrementan estos el ajuste es más débil.
- Se puede afirmar, sin embargo, que el error de medida cometido por el método alternativo que se presenta en este trabajo obtiene valores inferiores a los presentados por el método espectrofotométrico.
- Se confirma por tanto que la medición del factor de protección ultravioleta medido por la técnica espectrofotométrica así como por el método alternativo ofrece valores acordes entre sí, con una relación estadística muy fuerte.

### **METODOLOGÍA Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS**

Se determina la validez de los diferentes métodos y técnicas para evaluar el comportamiento del pre-tratamiento con quitosano y la tintura empleada para la obtención de una mejora considerable de protección frente a la radiación ultravioleta.

- La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite conocer la forma y distribución de tamaños aproximada de los hilos y fibras empleadas, así como la sección transversal de los mismos.
- El grado de blancura y las coordenadas CIE Lab obtenidas mediante espectrofotometría de reflexión determina un valor por el cual poder cuantificar

como comparar el tono de los tejidos así como la pérdida de blancura ocasionada por el tratamiento con quitosano.

- La técnica de HPLC permite conocer los compuestos químicos presentes en una muestra por lo que se puede determinar la cantidad de polifenoles así como el tipo de polifenoles presentes en una muestra.
- El método azul de metileno permite valorar la cantidad de grupos carboxilo libres en mmol/100 g de tejido que posee el sustrato textil permitiendo conocer el grado de reacción del quitosano con la celulosa.
- El método de Acid orange 7 permite valorar la cantidad de grupos amino libres en mmol/100 g de tejido que posee el sustrato textil permitiendo conocer el grado de reacción del quitosano con la celulosa.
- La espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR) es una técnica experimental que permite conocer y corroborar tanto el grado de entrecruzamiento entre la celulosa y el quitosano empleado, como valorar la cantidad de grupos carboxilo libres capaces de reaccionar con otras materias.
- La modificación de las propiedades del tejido de algodón producto de la reacción de la celulosa con el quitosano a través de los ensayos normalizados de resistencia a la tracción y rigidez a la flexión.





## **VI. INVESTIGACIONES FUTURAS**

El desarrollo del presente trabajo ha permitido el establecimiento de una técnica alternativa para la determinación del factor de protección ultravioleta (UPF) de las prendas textiles, con un error de medida inferior a los actuales sistemas existentes en el mercado. Mediante el empleo de las técnicas instrumentales y metodologías expuestas se han conseguido satisfactoriamente los objetivos planteados inicialmente tanto parciales como globales para el desarrollo de la nueva técnica de determinación del UPF, así como la obtención de la relación existente entre los polifenoles presentes en distintas variedades de té y el factor de protección ultravioleta que ofrecen al ser tintados sobre sustratos textiles. Se valida por tanto la metodología llevada a cabo en la presente tesis doctoral, que si bien se considera finalizada, da pie a diversas futuras líneas de investigación con el fin de profundizar en aspectos que no han sido extensamente comentados en este trabajo y otras muchas que complementan los resultados obtenidos. A continuación se exponen las líneas a considerar:

- En la tesis doctoral se concluye que dentro de los parámetros intrínsecos de los tejidos de calada aquellos que mayor influencia poseen en la protección frente a la radiación ultravioleta son los parámetros estructurales ya que son los que aportan el formato físico al sustrato, destacando el ligamento, la densidad de trama y el gramaje del tejido. Sin embargo, los tejidos más empleados cuando la incidencia de la radiación es mayor, poseen parámetros estructurales que generan en tejidos livianos y con baja protección. Se plantea por tanto el empleo de nuevas materias y acabados con elevada protección frente a la radiación ultravioleta como el té. Siguiendo la línea del té como sustancia protectora frente a la radiación ultravioleta existen nuevas fibras con sustratos procedentes de algas o acabados con productos como extractos del vino que pueden ofrecer protección ultravioleta mejorando por tanto el factor UPF.
- En el presente trabajo se establece un método de medición del factor UPF alternativo mediante el empleo de dos bombillas de radiación ultravioleta a dos longitudes de onda concretas en las regiones UVA y UVB. Con el fin de dotar de mayor robustez al nuevo método planteado se deben centrar los esfuerzos en la incorporación de una bombilla de emisión ultravioleta en la región del UVC
- Respecto a la validación del nuevo método llevada a cabo mediante tejidos de calada en la que se han variado diferentes parámetros, y el empleo de fuentes

de radiación UVA y UVB se debería realizar la evaluación del nuevo método modificando los siguientes parámetros:

- Evaluación del nuevo método de medición con el empleo de tejidos realizados mediante punto tanto por trama como por urdimbre, y no tejidos variando el proceso de fabricación empleando técnicas de consolidado físico, químico y térmico. Así mismo evaluación de los principales parámetros de dichos tejidos.
  - Aplicación del nuevo método de medición de radiación ultravioleta en el exterior con radiación natural. Dado que las características del método lo permiten, se someterán a estudio los mismos tejidos que se han realizado en el laboratorio, con luz natural en el exterior.
- El método para la determinación del UPF de los tejidos desarrollado en este trabajo emplea un sistema comercializado con otro fin y mediante un análisis estadístico se consigue establecer una relación con el UPF obtenido espectrofotométricamente. Por lo que con vistas a una futura industrialización del proceso de determinación del factor UPF se debería:
- Rediseñar el aparato de medición de forma que el cambio de fuente de radiación estuviera lo más automatizado posible y el operario se encargara únicamente de la inserción del tejido a evaluar con el fin de facilitar el uso del mismo.
  - Mejorar el análisis matemático mediante la evaluación de más tejidos de forma que se incremente el espacio muestral y se depuren los posibles errores que pueda generar el actual procesado estadístico. El objetivo sería aprovechar el rediseño del método de medición para que ofrezca los resultados de UPF directamente.

Por otro lado se ha planteado establecer la relación existente entre los polifenoles presentes en los extractos de distintos tipos de té y la protección ultravioleta conferida al tejido.

En este sentido se ha establecido la influencia que poseen parámetros como los polifenoles extraídos del té, y tintado sobre tejidos de algodón. Las principales futuras líneas de investigación que derivan de las conclusiones establecidas se exponen a continuación:

- Las extracciones del té se han llevado a cabo mediante los métodos de ebullición en agua y mediante maceración en etanol obteniendo mayor número de polifenoles la extracción en frío. A raíz de los resultados obtenidos se plantea la opción de obtener los extractos del té mediante técnicas más avanzadas como puede ser la extracción soxhlet o el empleo de ultrasonidos para favorecer la extracción mediante maceración o ebullición.
- Como sustancia tintórea se ha escogido el extracto de diversos tipos de té, ya que como se ha confirmado, inicialmente se preveía que al poseer los polifenoles elevada función antioxidante podrían ofrecer protección frente a la radiación ultravioleta. Se plantea por tanto para futuros trabajos el empleo de sustancias naturales ricas en antioxidantes o lo que es lo mismo en polifenoles:
  - De procedencia vegetal se pueden emplear extractos de plantas como la manzanilla, la lawsonia o la piel de naranja.
  - De procedencia natural pueden ser empleados pigmentos extraídos del carmín.
- Las tinturas han sido llevadas a cabo mediante la técnica de proceso por agotamiento y pre-tratado con bio-mordiente por fulardado ofreciendo solidez aceptables, sin embargo, con el fin de mejorar los resultados obtenidos, se presentan otras opciones de tratamiento como posibles métodos alternativos con los que mejorar la tintura como puede ser el empleo de ultrasonidos en el baño de tintura.
- El pre-tratamiento con quitosano de los tejidos de algodón ha resultado mejorar tanto la intensidad de la tintura como, ligeramente, el factor de UPF. El estudio desarrollado en la presente tesis concluye que el pre-tratamiento con una sustancia natural como el quitosano mejora la protección frente a la radiación

ultravioleta. Se abre por tanto un amplio abanico al empleo de bio-mordientes como el ruibarbo o como emblica officinalis.

- Las tinturas con extractos del té llevadas a cabo, se han realizado sobre tejido compuesto 100% de fibras de algodón. Obviamente una de las líneas de investigación futuras se basará en el empleo de fibras de procedencia natural comúnmente empleadas en las prendas textiles a destacar:
  - o Tejidos de procedencia natural animal como la lana o la seda, comúnmente empleadas, o fibras menos empleadas como la alpaca, mohair o cachemir.
  - o Empleo de fibras naturales celulósicas como el lino, yute, cáñamo o fibras procedentes de algas marinas. Al tratarse de fibras de diferentes procedencias se estudiará el UPF que poseen previamente al tratamiento.



## **VII. PUBLICACIONES Y CONGRESOS**





## 1. Capítulos de libro

---

Autores: J. Campos, P. Díaz, I. Montava, M. Bonet

Título: Influencia de los parámetros estructurales de los tejidos de calada en la protección frente a radiación ultravioleta

Editorial: Editorial Marfil

Ref. libro: Avances en Ingeniería Medioambiental ISBN: 978-84-268-1536-1

Clave: CL

Volumen: III

páginas: 87-98

año: 2012

---

## 2. Artículos revistas

---

AUTORES: Payá, J. C., Díaz-García, P., Montava, I., Miró-Martínez, P., Bonet, M

TÍTULO: A new development for determining the ultraviolet protection factor

EDITORIAL: Sage

REF. REVISTA/LIBRO: Journal of Industrial Textiles ISSN: 1528-0837 / Online  
ISSN: 1530-8057

CLAVE: A

DOI: 10.1177/1528083714567238

AÑO: 2015

---

### 3. Congresos

---

Autores: J. Campos, P. Díaz, I. Montava y M.A. Bonet

Título: Influencia de los diferentes parámetros de los tejidos de calada frente a la radiación ultravioleta

Tipo de participación: Ponencia

Congreso: VII congreso. "La investigación ante la sociedad del conocimiento"

Publicación: Actas del VII Congreso ISBN: 978-84-694-9814-9

Lugar de celebración: Alcoy (España)

Año: 2011 (10-11 Noviembre)

---

---

Autores: J. Campos, P. Díaz, I. Montava y M.A. Bonet

Título: ESTUDIO DE UN MÉTODO PARA LA MEDICIÓN DEL FACTOR DE PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA (UPF)

Tipo de participación: Ponencia

Congreso: 38 Symposium de la Asociación Española de Químicos y Coloristas Textiles

Publicación: Revista de AEQCT

Lugar de celebración: Barcelona (España)

Año: 2012 (14-15 Marzo)

---

Autores: J. Campos, P. Díaz, I. Montava y M.A. Bonet

Título: COMPARISON OF TWO METHODS FOR DETERMINING UPF

Tipo de participación: Póster

Congreso: International Scientific Conference: Innovative solutions for sustainable development of textiles industry

Publicación: Annals of the University of Oradea ISSN: 1843-813x.

Lugar de celebración: Oradea (Rumanía)

Año: 2012

---

Autores: J. Campos, P. Díaz, I. Montava, M. Bonet

Título: VALIDATION OF A NEW METHOD FOR DETERMINING THE ULTRAVIOLET PROTECTION FACTOR

Tipo de participación: Póster

Congreso: IFATCC. XXIII International Congress

Publicación: Programme and abstracts ISBN: 978-963-9970-32-8

Lugar de celebración: Budapest (Hungría)

Año: 2013 (8-10 mayo)

---

---

Autores: J. Campos, P. Díaz, I. Montava, M. Bonet, E. Bou

Título: ULTRAVIOLET PROTECTION OF SEAWEED THREADS IN TEXTILES

Tipo de participación: Póster

Congreso: International Scientific Conference: Innovative solutions for sustainable development of textiles industry

Publicación: Annals of the University of Oradea

Lugar de celebración: Oradea (Rumanía)

Año: 2013 (24-25 mayo)

---

---

Autores: J. Campos, P. Díaz, I. Montava, M. Bonet, P. Monllor

Título: Estudio de las opciones de acabados para incrementar el UPF en productos textiles

Tipo de participación: Ponencia

Congreso: I Congreso I+D+i. Campus de Alcoy "Creando Sinergias"

Publicación: Actas del congreso

Lugar de celebración: Alcoy (España)

Año: 2013 (Noviembre)

---

---

Autores: J Campos, P Díaz-García, I Montava, M Bonet-Aracil and E Bou-Belda

Título: CHITOSAN PRETREATMENT FOR COTTON DYEING WITH BLACK TEA

Tipo de participación: Poster

Congreso: AUTEX 2017 WORLD TEXTILE CONFERENCE

Publicación: Actas del congreso

Lugar de celebración: Corfu (Grecia)

Año: 2017 (Mayo)

---

---

Autores: J Campos, P Díaz-García, I Montava, M Bonet-Aracil and E Bou-Belda

Título: MODIFICATION OF COTTON IN CHITOSAN TREATMENT

Tipo de participación: Póster

Congreso: International Scientific Conference: Innovative solutions for sustainable development of textiles and leather industry

Publicación: Actas del congreso

Lugar de celebración: Oradea (Rumanía)

Año: 2017 (26-27 mayo)

---



## **VIII. APÉNDICES**





## 1. Listado figuras

Figura 1. Espectro electromagnético [1].....	25
Figura 2. Penetración de los rayos UV en la piel humana [8]. .....	28
Figura 3. Pictograma para el etiquetado de prendas, según la norma europea EN 13758-2 [15]. .....	34
Figura 4. Etiquetado para prendas y para artículos de sombrero, según la norma Standard UV 801 [16]. .....	34
Figura 5. Determinación del UPF de un tejido mediante la técnica in vivo [17].....	36
Figura 6. Determinación in vitro del UPF de un tejido [17]. .....	37
Figura 7. Comportamiento de la luz UV frente a una materia textil [17].....	38
Figura 8. Espectro de acción eritemal CIE [15]. .....	40
Figura 9. Maniquís empleados para la evaluación de la radiación UVB [20]. .....	41
Figura 10. Parámetros del tejido que afectan al UPF. ....	43
Figura 11. Ligamentos empleados en tejidos de calada. Tafetán, sarga y raso. ....	44
Figura 12. Fibra de Tencel Sun [34].....	47
Figura 13. Mecanismo de actuación del plasma sobre un sustrato textil. ....	53
Figura 14. Evolución de las publicaciones de acabados con óxidos metálicos y quitosano.....	54
Figura 15. Estructura química de la mauveína [61]. .....	57
Figura 16. Estructura básica de los flavonoides [98]. .....	64
Figura 17. Estructuras químicas de las catequinas mayoritarias del té verde [102].....	66

Figura 18. Estructura de las teaflavinas en el té negro [105].....	67
Figura 19. Estructura de las tearrubiginas presentes en el té negro [98].....	68
Figura 20. Estructura química de flavonoles. Estructura de miricitina, quercitina y kaempferol en función de los sustituyentes en R <sub>1</sub> y R <sub>2</sub> [92].....	69
Figura 21. Grupos funcionales importantes para la actividad antioxidante de los polifenoles del té verde [115]. .....	71
Figura 22. Estructura de la celulosa [137]. .....	75
Figura 23. N-deacetilación de la quitina al quitosano [138]. .....	75
Figura 24. Oxidación del algodón (a) y reacción con quitosano (b) [140]. .....	76
Figura 25. Mecanismo de unión entre las estructura típica de la catequina, quitosano y la celulosa [149].....	78
Figura 26. Lámpara de emisión de luz UV. ....	108
Figura 27. Lámpara de emisión de luz UV y tubos de radiación UVA y UVB. ....	109
Figura 28. Sondas de detección y aparato de medición HD2102.2.....	109
Figura 29. Caja opaca.....	110
Figura 30. Metodología experimental.....	111
Figura 31. Secadero de infrarrojos horizontal .....	114
Figura 32. Estufa de aire forzado.....	115
Figura 33. Diagrama del proceso de tintura por agotamiento.....	116
Figura 34. Cortador probetas para determinación del gramaje de los tejidos.....	117
Figura 35. Microscopio electrónico de barrido Phenom Microscope (FEI Company). ..	119

---

Figura 36. Sputter Coater EMITECH mod. SC7620 .....	120
Figura 37. Espectrofotómetro de reflexión MINOLTA 3600d .....	126
Figura 38. Espectrofotómetro Genesys 10 UV .....	131
Figura 39. Estructura química del colorante anaranjado .....	132
Figura 40. Espectrofotómetro.....	134
Figura 41. Dinamómetro Zwick/Roel Z005.....	135
Figura 42. Aparato descrito por norma para la determinación de la rigidez a la flexión de un tejido.....	136
Figura 43. Microfotografía tomada a 1800 aumentos de la sección transversal de las fibras de algodón (1), poliéster (2), viscosa (3) y poliamida (4), mediante SEM. ....	148
Figura 44. Representación por código de nivel y gráfico de caja y bigotes para UVA según materia.....	151
Figura 45. Representación por código de nivel y gráfico de caja y bigotes para UVB según materia.....	152
Figura 46. Representación de frecuencia y gráfico de caja y bigotes para UVA según ligamento.....	154
Figura 47. Representación de frecuencia y gráfico de caja y bigotes para UVB según ligamento.....	155
Figura 48. Trazas de densidad e Histograma para la densidad de trama (pasadas/cm). .....	156
Figura 49. Gráfico XY para Densidad y Transmitancia UVA. ....	157
Figura 50. Densidad de trama frente a transmitancia UVA y transmitancia Uva frente a densidad.....	158

Figura 51. Modelo ajustado para los parámetros densidad de trama y transmitancia UVA. .....	161
Figura 52. Gráfico XY de Transmitancia UVB frente a densidad.....	162
Figura 53. Densidad de trama frente a transmitancia UVB y transmitancia UVB frente a densidad.....	162
Figura 54. Modelo ajustado para los parámetros densidad de trama y transmitancia UVB. .....	166
Figura 55. Representación de frecuencia y gráfico de caja y bigotes para UVA según color.....	168
Figura 56. Representación de frecuencia y gráfico de caja y bigotes para UVB según color.....	169
Figura 57. Gráfico XY para Gramaje y Transmitancia UVA.....	171
Figura 58. Modelo ajustado para los parámetros gramaje y transmitancia UVA.....	174
Figura 59. Gráfico XY de Transmitancia UVB frente a gramaje. ....	175
Figura 60. Gramaje frente a transmitancia UVB y transmitancia UVB frente a gramaje. .....	176
Figura 61. Modelo ajustado para los parámetros gramaje y transmitancia UVB.....	179
Figura 62. Relación entre el UPF espectrofotométrico y experimental .....	185
Figura 63. Gráfico del modelo lineal ajustado. ....	188
Figura 64. a) Trazas de densidad y b) Histograma de los residuos.....	190
Figura 65. a) Autocorrelación y b) autocorrelación parcial de los residuos del modelo de regresión.....	193

---

Figura 66. Comparación de la desviación de las muestras mediante el método nuevo y la espectrofotometría. ....	194
Figura 67. Comparación de la covarianza de las muestras mediante el método nuevo y la espectrofotometría. ....	196
Figura 68. Espectro de absorción de los extractos obtenidos mediante ebullición entre la longitud de onda de 200 y 700nm. ....	202
Figura 69. Espectro de absorción de los extractos obtenidos mediante maceración entre la longitud de onda de 200 y 700nm. ....	202
Figura 70. Blancura tras tratamiento con quitosano proveniente de cáscaras de gamba y curado a diferentes temperaturas.....	211
Figura 71. Blancura tras tratamiento con quitosano de bajo peso molecular y curado a diferentes temperaturas. ....	211
Figura 72. Blancura tras tratamiento con quitosano de medio peso molecular y curado a diferentes temperaturas. ....	212
Figura 73. FTIR del quitosano de diferentes pesos moleculares y algodón sin tratar	213
Figura 74. Detalle del FTIR entre 1500 y 1800cm <sup>-1</sup> del quitosano de diferentes pesos moleculares y algodón sin tratar .....	214
Figura 75. FTIR XS incrementado en la zona alrededor de 1735cm <sup>-1</sup> .....	215
Figura 76. FTIR XM incrementado en la zona alrededor de 1735cm <sup>-1</sup> .....	216
Figura 77. FTIR XL incrementado en la zona alrededor de 1735cm <sup>-1</sup> .....	216
Figura 78. Curva de calibración del azul de metileno.....	218
Figura 79. Grupos aldehído libres obtenidos mediante metodología de azul de metileno. Pre-tratamiento con diferentes tipos de quitosano a dos concentraciones distintas ..	219

Figura 80. Fuerza de rotura de algodón sin tratar y curado a diferentes temperaturas. .....	222
Figura 81. Fuerza de rotura tras tratamiento con quitosano 3g/L .....	223
Figura 82. Fuerza de rotura tras tratamiento con quitosano 5g/L .....	223
Figura 83. Fuerza de rotura tras tratamiento con quitosano 10g/L .....	224
Figura 84. Fuerza de rotura tras tratamiento con quitosano 15g/L .....	224
Figura 85. Elongación del algodón sin tratar .....	225
Figura 86. Elongación del algodón tratado con quitosano 3g/L .....	226
Figura 87. Elongación del algodón tratado con quitosano 5g/L .....	227
Figura 88. Elongación del algodón tratado con quitosano 10g/L .....	227
Figura 89. Elongación del algodón tratado con quitosano 15g/L .....	228
Figura 90. Rigidez a la flexión en sentido urdimbre del algodón pre-tratado con diferentes tipos de quitosano.....	229
Figura 91. Rigidez a la flexión en sentido trama del algodón pre-tratado con diferentes tipos de quitosano.....	230
Figura 92. Rigidez a la flexión total del algodón pre-tratado con diferentes tipos de quitosano.....	231
Figura 93. Tejido de algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y bajo y tintado con extractos de distintos téis obtenidos por ebullición. ....	235
Figura 94. Diagrama de cromacidad. Evaluación de la influencia del quitosano empleado en la tintura con extractos obtenidos por ebullición. Representación de las coordenadas colorimétricas a* y b* para cada una de las muestras analizadas. ....	236

---

Figura 95. Diferencia de color de los tejidos de algodón pre-tratados con quitosano de peso molecular medio y bajo y tintado con diferentes especies de té extraídos por ebullición.....	238
Figura 96. Espectro del valor de fuerza del color (K/S) para cada una de las muestras pre-tratadas con quitosano de medio y bajo peso molecular tintadas con extracto obtenido mediante ebullición utilizando distintos té.....	239
Figura 97. Tejido de algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y tintado con extractos de distintos té obtenidos por diferentes procedimientos de extracción. ....	241
Figura 98. Tejido de algodón sin pre-tratar y pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y tintado con extractos de distintos té obtenidos por ebullición.....	242
Figura 99. Tejido de algodón sin pre-tratar y pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y tintado con extractos de distintos té obtenidos por maceración .	243
Figura 100. Diagrama de cromacidad. Representación de las coordenadas colorimétricas $a^*$ y $b^*$ para cada una de las muestras tratadas con quitosano medio (XM). ....	245
Figura 101. Diagrama de cromacidad. Representación de las coordenadas colorimétricas $a^*$ y $b^*$ para cada una de las muestras pre-tratadas con quitosano de peso molecular medio (XM) y sin pre-tratar tintadas con extractos obtenidos mediante ebullición.....	246
Figura 102. Diagrama de cromacidad. Representación de las coordenadas colorimétricas $a^*$ y $b^*$ para cada una de las muestras pre-tratadas con quitosano de peso molecular medio (XM) y sin pre-tratar tintadas con extractos obtenidos mediante maceración.....	247
Figura 103. Diferencia de color de las muestras de algodón tintadas con extractos obtenidos mediante ebullición y maceración sobre algodón pre-tratado con XM y sin pre-tratar. ....	248

Figura 104. Diferencia de color de los tejidos de algodón pre-tratados con quitosano de peso molecular medio y tintado con diferentes especies de té extraídos por ebullición y maceración. .... 249

Figura 105. Espectro del valor de fuerza del color (K/S) para cada una de las muestras sin pre-tratar y pre-tratadas con quitosano medio tintadas con extracto en frío utilizando distintos té..... 250

Figura 106. Espectro del valor de fuerza del color (K/S) para cada una de las muestras sin pre-tratar y pre-tratadas con quitosano medio tintadas con extracto obtenido mediante ebullición utilizando distintos té..... 251

Figura 107. Resultados UPF de tinturas con extractos de té obtenidos mediante ebullición. Evaluación de la influencia del pre-tratamiento del tejido de algodón con quitosano de peso molecular medio y bajo. .... 256

Figura 108. Comparación del factor UPF en función del método de extracción empleado y con diferentes especies tintóreas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio. .... 258

Figura 109. Comparación del factor UPF con diferentes especies tintóreas obtenidas mediante ebullición tintadas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y sin pre-tratar. .... 259

Figura 110. Comparación del factor UPF con diferentes especies tintóreas obtenidas mediante maceración tintadas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y sin pre-tratar..... 260

Figura 111. Comparación de la Transmitancia en la región del ultravioleta B en función del método de extracción empleado y con diferentes especies tintóreas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio..... 262

Figura 112. Comparación de la Transmitancia en la región del ultravioleta A en función del método de extracción empleado y con diferentes especies tintóreas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio..... 263



Figura 113. Espectro del valor de fuerza del color (K/S) para cada una de las tinturas con colorantes directos y el té rojo obtenido por ebullición. .... 265

Figura 114. Ajuste a la recta de regresión del UPF obtenido mediante el nuevo método y la técnica espectrofotométrica del té rojo obtenido mediante ebullición y la tintura con colorantes directos..... 269

## 2. Listado tablas

Tabla 1. Fototipos de piel y sus características [9].....	29
Tabla 2. Etiquetado y clasificación de los tejidos en función de su factor de protección a la radiación ultravioleta (Norma AS/NZ 4399: 1996) [14] .....	33
Tabla 3. Composición química en peso seco de las hojas de té. [93] .....	62
Tabla 4. Características de las muestras. ....	104
Tabla 5. Características del tejido. ....	106
Tabla 6. Muestras cuyo UPF se ha evaluado espectrofotométricamente .....	122
Tabla 7. Condiciones del equipo HPLC.....	125
Tabla 8. Valores de irradiancia inicial considerados para obtener la transmitancia. ..	146
Tabla 9. Contraste de Kruskal-Wallis para T UVA según materia .....	150
Tabla 10. Contraste de Kruskal-Wallis para T UVB según materia. ....	151
Tabla 11. Matriz de correlaciones entre Transmitancia UVA y Densidad .....	159
Tabla 12. Análisis de Regresión lineal para densidad de trama y transmitancia UVA. ....	160
Tabla 13. Análisis de la varianza de los parámetros densidad de trama y transmitancia UVA. ....	160
Tabla 14. Matriz de correlaciones entre T UVB y Densidad .....	163
Tabla 15. Análisis de Regresión lineal para densidad de trama y transmitancia UVB. ....	164
Tabla 16. Análisis de la varianza de los parámetros densidad de trama y transmitancia UVB .....	165

---

Tabla 17. Matriz de correlaciones entre Transmitancia UVA y Gramaje.....	172
Tabla 18. Análisis de Regresión lineal para gramaje y transmitancia UVA.....	173
Tabla 19. Análisis de la varianza de los parámetros gramaje y transmitancia UVA...	173
Tabla 20. Matriz de correlaciones entre T UVB y gramaje .....	177
Tabla 21. Análisis de Regresión lineal para gramaje y transmitancia UVB.....	178
Tabla 22. Análisis de la varianza de los parámetros gramaje y transmitancia UVB...	178
Tabla 23. Resultado de la medición del UPF espectrofotométricamente.....	181
Tabla 24. Eficacia eritemal relativa e Irradiancia solar según la norma UNE-EN 13758-1 para 312 y 365nm. ....	183
Tabla 25. Resultados de la medición del UPF mediante el nuevo método. ....	183
Tabla 26. Comparación de modelos de regresión.....	187
Tabla 27. Tabla ANOVA del método de medición del UPF espectrofotométrico y alternativo. ....	189
Tabla 28. Tabla ANOVA de los residuos del modelo estadístico.....	192
Tabla 29. Principales polifenoles obtenidos del extracto de té blanco extraído por maceración en etanol.....	205
Tabla 30. Principales polifenoles obtenidos del extracto de té verde extraído por maceración en etanol.....	205
Tabla 31. Principales polifenoles obtenidos del extracto de té blanco extraído por ebullición en agua.....	206
Tabla 32. Principales polifenoles obtenidos del extracto de té negro extraído por ebullición en agua.....	206

Tabla 33. Principales polifenoles obtenidos del extracto de té rojo extraído por ebullición en agua.....	206
Tabla 34. Grupos amino libres .....	220
Tabla 35. Coordenadas cromáticas y diferencia de color en el espacio de color CIELAB de las muestras tintadas con té extraído por ebullición y pretratadas con quitosano de medio y bajo peso molecular. ....	236
Tabla 36. Máximo valor de K/S de las tinturas sobre algodón pre-tratado con quitosano de peso molecular medio y bajo con especies obtenidas por la técnica de extracción de ebullición.....	239
Tabla 37. Coordenadas cromáticas y diferencia de color en el espacio de color CIELAB de las muestras tintadas y sin tinar. ....	244
Tabla 38. Máximo valor de K/S de las tinturas sobre algodón con especies obtenidas por la técnica de extracción de maceración .....	250
Tabla 39. Máximo valor de K/S de las tinturas sobre algodón con especies obtenidas por la técnica de extracción de ebullición.....	252
Tabla 40. Valores de UPF para los tejidos de algodón pre-tratados con XM y XL y tintados con diferentes extractos obtenidos por ebullición. ....	255
Tabla 41. Valores de $T_{UVB}$ , $T_{UVA}$ y UPF de las muestras pre-tratadas con quitosano de peso molecular medio, tintadas con extractos de té obtenidos por maceración y ebullición.....	261
Tabla 42. Valores de UPF de los tejidos de algodón tintados con extracto de té rojo y con colorantes directos.....	265
Tabla 43. Valores de UPF obtenidos mediante espectrofotometría y mediante el método alternativo del tejido tintado con extracto de té rojo y con colorante directo. ....	268

