

**CAPÍTULO 8. NORMAS Y MÉTODOS OPERATIVOS  
PARA LA EVALUACIÓN DE LOS  
PARÁMETROS DETERMINADOS**

## 8.1. DETERMINACIÓN DE LA TRANSMITANCIA ESPECTRAL DIFUSA Y EL UPF DE LOS TEJIDOS

La determinación de la transmitancia espectral difusa y el UPF de los tejidos se ha realizado mediante el método *in vitro*. Esta técnica se basa en la medida de la transmisión de la radiación ultravioleta a través del tejido, que se cuantifica mediante un espectrofotómetro debidamente adaptado. Al contrario que la técnica *in vivo*, la técnica no requiere personas que se sometan a test y la medida se puede realizar fácilmente y en pocos segundos. 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.

En los últimos años han aparecido varias normas que detallan el procedimiento para la determinación *in vitro* del factor de protección de los artículos textiles. Sin embargo, cuando se inició esta tesis doctoral aún no existía una normativa definitiva en el ámbito español o europeo. Por ello, para realizar el cálculo del UPF de los tejidos se han seguido las directrices de la primera norma que apareció en 1996, desarrollada conjuntamente por Australia y Nueva Zelanda, la AS/NZS 4399:1996 <sup>(27)</sup>, que es la más utilizada y la base de otras normas desarrolladas posteriormente.

### 8.1.1. Transmitancia espectral, Transmitancia media UVR, UVA y UVB

Cuando un rayo de luz ultravioleta 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. El porcentaje de energía transmitida con respecto a la energía incidente será diferente para cada longitud de onda. El espectro de transmitancia difusa es la representación del porcentaje de radiación ultravioleta transmitida en función de la longitud de onda (entre 290 y 400 nm). Se puede medir directamente mediante un espectrofotómetro adaptado o un equipo analizador de transmitancia ultravioleta especialmente diseñado para este fin.

La transmitancia UVR a través del tejido se definirá como la media aritmética de las transmitancias en las longitudes de onda del espectro ultravioleta comprendidas entre 290 y 400 nm (tomadas en incrementos de 5 nm).

$$UVR_{AV} = \frac{\sum_{\lambda=290}^{400} T_{\lambda}}{23}$$

donde:

$T_{\lambda}$ : transmitancia espectral a la longitud de onda  $\lambda$



En varias ocasiones en este proyecto, se ha subrayado que existe una gran diferencia en el efecto que tienen los distintos tipos de radiación UVA y UVB. Por lo tanto, puede ser interesante disponer de un parámetro que nos cuantifique la cantidad de radiación de un tipo u otro que atraviesa el tejido. Para ello se definen la transmitancia UVA y la transmitancia UVB, como las medias aritméticas de las transmitancias en las longitudes de onda del UVA y UVB respectivamente (también tomadas en incrementos de 5 nm):

$$UVA_{AV} = \frac{\sum_{\lambda=315}^{400} T_{\lambda}}{18}$$

$$UVB_{AV} = \frac{\sum_{\lambda=290}^{315} T_{\lambda}}{6}$$

Especialmente importante es que la transmisión UVB sea lo más baja posible, ya que la radiación en este intervalo de longitudes de onda es mucho más perjudicial para la piel humana.

### 8.1.2. UPF de una muestra

El parámetro fundamental para expresar la protección contra la radiación ultravioleta que proporciona un tejido es el Factor de Protección Ultravioleta, UPF, de una muestra de dicho tejido. El 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:

$$UPF_i = \frac{\sum_{\lambda=290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta\lambda}$$



donde:

$E_\lambda$ : espectro eritemal según CIE

$S_\lambda$ : irradiancia espectral solar

$T_\lambda$ : transmitancia espectral del tejido

$\Delta\lambda$ : anchura de banda en nm

$\lambda$ : longitud de onda en nm

A continuación se calcula el UPF medio, como la media aritmética de los UPF de cada uno de los especímenes.

$$\overline{UPF} = \frac{\sum_{i=1}^N UPF_i}{N}$$

donde:

$\overline{UPF}$  : UPF medio

$UPF_i$ : UPF de los especímenes

N: número de especímenes

Para evaluar el UPF de la muestra se introduce una corrección estadística, consistente en calcular el extremo inferior del intervalo de probabilidad del 99%. Esta corrección asegura que el verdadero valor del UPF es igual o superior al calculado con una probabilidad del 99,5%. La expresión es la siguiente:

$$UPF = \overline{UPF} - t_{\alpha/2, N-1} \cdot \frac{SD}{\sqrt{N}}$$

donde:

$t_{\alpha/2, N-1}$ : t de Student que deja a su derecha una probabilidad  $\alpha/2 = 0,005$  con N-1 grados de libertad

SD: desviación estándar del UPF

$$SD = \sqrt{\frac{(UPF_1 - \overline{UPF})^2 + (UPF_2 - \overline{UPF})^2 + \dots + (UPF_N - \overline{UPF})^2}{N - 1}}$$

Este valor obtenido es el definitivo si es mayor que cualquiera de las medidas individuales de los especímenes. Si el valor obtenido es menor, el UPF de la muestra será el menor valor del UPF de los especímenes.



### 8.1.3. Índice UPF

La norma australiana/neozelandesa 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 se debe categorizar de acuerdo con el índice UPF, según la Tabla 8.1.

Rango UPF de la muestra	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, 50+	Protección excelente	≤ 2,5	40, 45, 50, 50+

Tabla 8.1. Etiquetado y clasificación de los tejidos en función de su factor de protección a la radiación ultravioleta (Norma AS/NZ 4399: 1996)

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. Por ejemplo, un tejido con un UPF de 39, tendrá un índice UPF de 35 y proporcionará muy buena protección a la radiación ultravioleta. A partir de 50, el índice siempre se señala como 50+.

### 8.1.4. Preparación de las muestras de tejido

Los espectros de transmitancia espectral difusa, las transmitancias medias UVR, UVA y UVB y el UPF de los tejidos se determina sobre 5 especímenes de cada una de las muestras de tejidos. En cada espécimen se llevan a cabo dos medidas, una en la dirección de la urdimbre y otra en la dirección de la trama, dando un total de 10 medidas por muestra de tejido.

Para la medida del UPF de las muestras de tejido en condiciones de relajación y de humedad ambiental no es necesaria ninguna preparación especial del tejido. Únicamente se cortan los especímenes y se ambientan a condiciones estándar de humedad y temperatura. En cambio, la medida de las muestras en estado estirado exige una preparativa especial de las muestras para proporcionar la tensión establecida, así como la medida en mojado de las muestras, que se describe a continuación.



#### **8.1.4.1. Estirado de las muestras de tejidos**

Para proporcionar tensión a las muestras de los tejidos se utiliza un aparato especialmente diseñado en el Forschungsinstitut Hohenstein (Alemania) para la realización de los ensayos necesarios conducentes a la certificación del UV-Standard 801 <sup>(36)</sup>.

El aparato consta de un mecanismo que estira el tejido en las cuatro direcciones a la vez con la tensión definida. Se utiliza una plantilla para fijar las dimensiones del tejido una vez estirado, de forma que se mantenga la tensión dada durante la medida del UPF de las muestras.

En este trabajo experimental se ha utilizado la misma tensión en el sentido de urdimbre y de la trama. Se debe señalar que la tensión será efectiva en la parte central de la muestra, ya que las esquinas no soportan la tensión y los laterales soportan una tensión únicamente en una dirección.

#### **8.1.4.2. Humectación y medida de las muestras de tejidos**

Las muestras de tejido sometido o no a tensión y fijadas a la plantilla se introducen en agua, a la que se añade un humectante, durante 10 minutos hasta que queden completamente empapadas. Posteriormente se extraen y se colocan encima de una rejilla metálica durante 1 minuto hasta que se escurre el agua sobrante. Las muestras quedan así preparadas para su medida en el aparato analizador de transmitancia.

Para las medidas de las muestras en mojado se requiere una mayor distancia (unos 3 mm más) entre la muestra y el cabezal de medida del analizador de transmitancia Labsphere.

#### **8.1.5. Aparato utilizado**

Se ha utilizado un analizador de transmitancia difusa en el ultravioleta, modelo UV-1000F de Labsphere, para la obtención de los espectros de transmitancia difusa en las longitudes de onda de la región ultravioleta.

El instrumento está provisto con una lámpara de xenón de destellos, situada en el interior de una esfera integradora. Dentro de la esfera, la radiación ultravioleta se difunde en todos los ángulos y sale atravesando la muestra de tejido. Por lo tanto, el tejido es irradiado con radiación ultravioleta difusa. Después de la muestra un detector recoge la radiación perpendicular al tejido. Este sistema utiliza una geometría difusa/normal ( $d/0^\circ$ ), que se representa en la Figura 8.1.



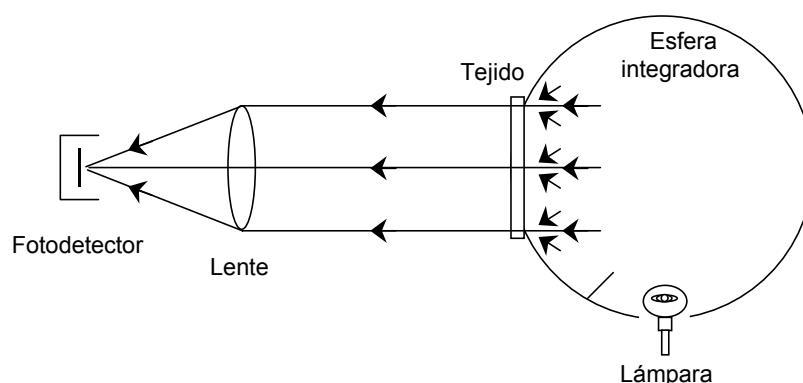


Figura 8.1. Geometría difusa/normal ( $d/0^\circ$ )

El haz de radiación que atraviesa la muestra se corrige con el haz de radiación incidente (recogido por un fotodetector en la esfera integradora) para compensar las variaciones flash a flash y el efecto de la reflectancia de la muestra en la iluminación de la esfera <sup>(14)</sup>.

Las características técnicas del instrumento son las siguientes:

- Rango de longitud de onda 250 a 450 nm con una precisión de  $\pm 2$  nm
- Rango de medida de 0-100% para transmitancia, 0-2,5 para absorbancia, 1-50 para UPF. Precisión en la transmitancia de (nominal  $\pm$  incertidumbre)  $2\% \pm 0,5\%$ ,  $10\% \pm 1,0\%$ ,  $20\% \pm 1,5\%$

Para el procesado de los datos se utiliza el software Ultraviolet Transmittance Analyzer UV1000F Version 1.57 (Labsphere) <sup>(14)</sup>.



## 8.2. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICOS

### 8.2.1. Peso por unidad de superficie

El peso por unidad de superficie se ha calculado según norma ASTM D3776 “Mass per unit area (weight) of woven fabrics” <sup>(69)</sup>, con las condiciones descritas en la opción C – Small Swatch of Fabric.

El peso por unidad de superficie de una probeta se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Peso por unidad de área (g / m}^2\text{)} = \frac{10^6 \cdot G}{L \cdot W}$$

donde:

G: masa del espécimen en g

L: longitud del espécimen en mm

W: ancho del espécimen en mm

El peso de la muestra se calcula como la media aritmética de los valores individuales de 5 probetas.

### 8.2.2. Espesor

El espesor de los tejidos se ha calculado según norma UNE 40-224:1973 “Medida del grueso o espesor de telas y similares” <sup>(70)</sup>.

El espesor es la distancia entre una superficie y su opuesta que, en tejidos y similares, será la distancia entre el haz y el envés, medida bajo una presión especificada. El espesor medio de un material textil se determina observando el desplazamiento lineal que experimenta un plano móvil desde una superficie paralela al material textil, bajo una presión especificada.

Las probetas se colocan en el aparato medidor de espesor (de Adamel-Lhomargy) y se aplica la presión adecuada para el tipo de tejido, que corresponde a un grado de compresibilidad medio usual en los tejidos de Algodón en general, entre 100 y 1000 Pa. La presión va aumentando gradualmente hasta el nivel especificado y se lee la escala del espesor. La medida se repite dos veces en cada probeta. El espesor de la muestra se calcula como la media aritmética de los valores individuales de 5 probetas.





### 8.2.3. Cobertura

La apertura del tejido o porosidad es uno de los factores característicos de un tejido que podría considerarse como parámetro importante que influencia su habilidad de bloquear la radiación solar. Los investigadores se han referido a la porosidad de un tejido mediante una variedad de términos incluyendo, cobertura, factor de cobertura, compactación, tupidez, apertura del tejido o porosidad.

Este factor se considera tan influyente que el científico australiano Pailthorpe <sup>(10)</sup>, en sus trabajos relacionados con el UPF, definió una relación teórica entre el porcentaje de transmisión UVR y la porosidad del tejido para un tejido ideal. Dicha relación para un tejido ideal no tiene en cuenta la mayor o menor opacidad de las diferentes fibras e hilos. La expresión es la siguiente:

$$\text{Transmisión UVR (\%)} = 100 - \text{Factor de cobertura}$$

$$\text{UPF} = \frac{100}{100 - \text{Factor de cobertura}}$$

Pailthorpe calculó una estimación del UPF a partir de la cobertura y determinó que la cobertura del tejido, en un tejido ideal, que contiene hilos opacos a la UVR, debe ser más grande que el 93% para alcanzar un mínimo índice UPF de 15.

La dificultad en la consideración del factor de cobertura como un parámetro que podría predecir la protección que los tejidos ofrecen al paso de radiación ultravioleta estriba en la medida instrumental de este parámetro. No existe un método normalizado que permita la cuantificación del factor de cobertura o bien la porosidad de los tejidos mediante una determinación directa. Tradicionalmente se han venido empleando fórmulas matemáticas que estiman el valor de la cobertura a partir de parámetros como son la densidad de urdimbre y trama, el número de los hilos y el ligamento. Una de estas fórmulas es la que propone Galcerán <sup>(41)</sup>, deducida a partir de consideraciones geométricas:

$$\text{Cobertura (\%)} = \frac{\text{Coeficiente de densidad total}}{\text{Coeficiente de densidad máxima total}} \cdot 100$$

donde:

$$\text{Coeficiente de densidad total} = K_d = K_{d,\text{urdimbre}} + K_{d,\text{trama}}$$

$$K_{d,\text{urdimbre}} = \frac{\text{Densidad de hilos (hilos/cm)}}{\sqrt{\text{Título del hilo (Nm)}}$$

$$K_{d,\text{trama}} = \frac{\text{Densidad de pasadas (pasadas/cm)}}{\sqrt{\text{Título del hilo (Nm)}}$$



Coefficiente de densidad máxima total=  $K_{dm} = K_{dm,urdimbre} + K_{dm,trama}$

$$K_{dm,urdimbre} = \frac{Q}{1 + 0,73 \cdot K_{l,trama}}$$

$$K_{dm,trama} = \frac{Q}{1 + 0,73 \cdot K_{l,urdimbre}}$$

donde:

Q es una constante que varía en función del tipo de fibra

$K_l$  es el coeficiente de ligadura

La constante Q fue determinada experimentalmente por Galcerán <sup>(41)</sup> para las fibras más importantes, teniendo en cuenta el peso específico de los hilos cuando están en el tejido con la densidad máxima de hilos, es decir, en un estado comprimido y tensionado. Los valores que se obtuvieron se presentan en la Tabla 8.2.

Tipo de fibra en el hilo	$\delta$	Q
Viscosa, lino, rayon, cupro	1,27	10,0
Algodón	1,22	9,8
Rhovyl, Tergal, Teriber	1,18	9,6
Lana, acetato	1,14	9,5
Seda	1,07	9,2
Acrilan	1,01	8,9
Nylon, Perlon, Dayan, Orlon	0,98	8,8

Tabla 8.2. Constante Q determinada experimentalmente para los principales tipos de fibras

Los valores de Q para mezclas de fibras estarían entre los obtenidos para las fibras individuales, de acuerdo con la proporción de cada fibra en la mezcla.

El coeficiente de ligadura  $K_l$  puede ser determinado mediante las siguientes fórmulas:

$$K_{l,urdimbre} = \frac{l_{urdimbre}}{C} = \frac{\text{Número de puntos de contacto en la dirección de la urdimbre}}{\text{Número de hilos} \cdot \text{Número de pasadas}}$$

$$K_{l,trama} = \frac{l_{trama}}{C} = \frac{\text{Número de puntos de contacto en la dirección de la trama}}{\text{Número de hilos} \cdot \text{Número de pasadas}}$$

Como ejemplo, en la Tabla 8.3 se presentan los coeficientes de ligadura de algunos ligamentos ampliamente utilizados en la industria textil.



Ligamento	$K_{l,warp}$	$K_{l,weft}$
Tafetán	1	1
Sarga de 3	0,666	0,666
Sarga de 4	0,5	0,5
Sarga de 5	0,4	0,4
Sarga de 6	0,333	0,333

Tabla 8.3. Coeficientes de ligadura para algunos de los principales ligamentos

Como se puede apreciar de lo expuesto anteriormente, el uso de esta fórmula no es sencillo y, aunque útil en la estimación a priori de la cobertura y también como método comparativo en el diseño de tejidos, puede llevar sin embargo a errores importantes en la determinación de la cobertura real que el tejido presenta. No se puede olvidar que su origen se halla en la geometría de los hilos en los tejidos. Una suposición inicial importante es la de que el hilo es un cilindro de sección circular regular y constante en toda su longitud. Sin embargo, la realidad es que los hilos no son nunca regulares, presentan una cierta vellosidad y su sección sufre un mayor o menor aplastamiento cuando forman parte de un tejido.

Otro medio estimatorio de la cobertura que ofrecen los tejidos se realiza mediante una estimación indirecta, a partir de la permeabilidad al aire de los tejidos.

Todo ello hace necesario el desarrollo de nuevos sistemas que permitan una determinación directa de la cobertura. Uno de los métodos que se están estudiando en la actualidad es el uso de técnicas de análisis de imagen.

La determinación de la cobertura en % se ha realizado mediante un método desarrollado en el Department of Textiles de la University of Nebraska- Lincoln (USA), que consiste en el uso de la técnica de análisis de imagen <sup>(17)</sup>. Esta técnica ofrece un medio para estimar el porcentaje de área ocupada por los hilos de urdimbre y trama en un área dada del tejido.

La técnica se basa en la obtención de una imagen monocroma magnificada de cada uno de los tejidos mediante el uso de un microscopio óptico. El modelo de microscopio utilizado es un Olympus Provis. Los parámetros de observación del microscopio se ajustan y se mantienen iguales en la obtención de las imágenes de todos los tejidos. Los parámetros ajustados son los siguientes:

- Magnificación del objetivo: 4x
- Magnificación de la lente del objetivo (eyepiece objective): 10x
- Brillo: 10
- Campo de iluminación: iris totalmente abierto

El microscopio lleva acoplada una cámara de vídeo (modelo Olympus U-SPT) que capta la imagen monocroma, mediante una tarjeta de captura de vídeo modelo Optronics DEI-



750 Acquire, de forma que se puede observar en la pantalla de un monitor digital, modelo Trinitron, de 13 pulgadas con una magnificación total de 130x.



Figura 8.2. Detalle del microscopio óptico y la cámara acoplada en la parte superior

En el monitor se deben ajustar los parámetros de observación de la imagen de forma que se utilicen siempre los mismos para permitir una comparación entre los valores de cobertura obtenidos para todos los tejidos que se estudien. Los valores de dichos parámetros fueron los siguientes:

- Tiempo de exposición: manual a 1/1000
- Contraste: 0
- Brillo: 0
- Perfilado: 0
- Colores: todos fijados en 0

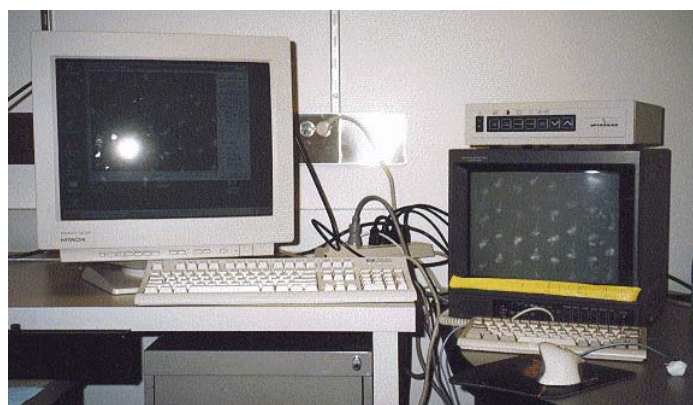


Figura 8.3. Detalle del monitor y software de análisis de imágenes



En el monitor, la imagen monocroma de cada tejido magnificado mediante el microscopio se convierte en píxels (800 x 600 en total) y puede guardarse como un archivo de imagen con extensión .tif en un ordenador.

La imagen monocroma de cada tejido se ha tratado con un programa de análisis de imagen, AnalySIS versión 3.1, de Soft Imaging System, GmbH. Mediante el software, a cada píxel de la imagen se le asigna un valor monocromático entre 0 y 255, que correspondería a una escala de grises donde el valor 0 representa el color negro ideal y el 255 el color blanco ideal.

Usando un software de análisis de imagen, los valores entre 0 y 75 se representan como píxels de color negro y se obtiene una imagen superpuesta representante de la zona ocupada por los hilos de urdimbre y trama, tal como se muestra en la Figura 8.4.

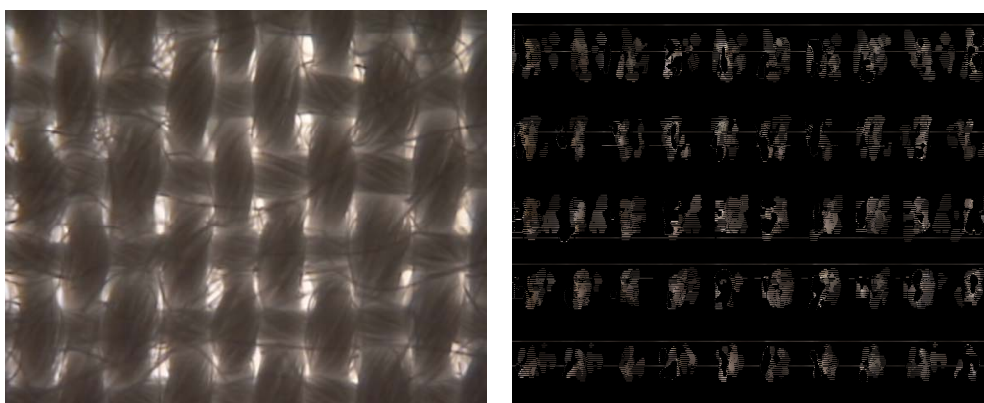


Figura 8.4. Imagen monocroma e imagen superpuesta representando los píxels de color negro

El área de tejido ocupada por los hilos se considera que está formada por las zonas representadas por píxels negros (valores monocromáticos entre 0-75). El porcentaje de cobertura se calcula dividiendo el número de píxels negros por el número total de píxels del área analizada y multiplicando por 100.

$$\text{Cobertura (\%)} = \frac{\text{Número de píxels negros}}{\text{Número de píxels total}} \cdot 100$$

El porcentaje de cobertura se ha calculado como la media aritmética de 10 mediciones. Para ello se han utilizado 5 especímenes de cada uno de los 27 tejidos de cada serie (Algodón, Modal y Modal Sun), y se han realizado dos medidas, una en la dirección de la trama y otra en la dirección de la urdimbre.



## 8.3. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN UV-VIS

### 8.3.1. Espectros de absorción UV-Visible

Al hacer incidir una luz monocromática sobre una probeta con alguna sustancia en disolución, se produce una disminución en la intensidad de la luz incidente debida a la absorción de energía por parte de la materia. La disminución en la intensidad de la luz transmitida será diferente para cada longitud de onda de la luz incidente. El espectro de absorción de una sustancia es la representación de la intensidad de absorción en función de la longitud de onda.

Los espectros de absorción de disoluciones de los colorantes, blanqueadores ópticos y producto de acabado utilizados, se han determinado mediante técnicas espectrofotométricas. Se ha medido la absorbancia A o densidad óptica de las muestras, tanto en el rango de longitudes de onda del ultravioleta como del visible.

### 8.3.2. Agotamiento de los baños de tintura

Para el cálculo de los agotamientos de los baños residuales de las tinturas realizadas se ha seguido el procedimiento que se describe a continuación.

La absorción de colorante por parte de la fibra al final de las tinturas se calcula a partir de la absorbancia del baño inicial y del baño residual de tintura. Las concentraciones de colorante en los baños se calculan a partir de los valores de estas absorbancias y mediante las diferentes rectas de calibración obtenidos a partir de la ley de Beer-Lambert (71).

Según la ley de Beer-Lambert esta diferencia de intensidad es proporcional a la concentración de la sustancia en disolución:

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

donde:

- $I_0$ : intensidad de la luz incidente
- $I_t$ : intensidad de la luz transmitida
- $\varepsilon$ : constante
- c: concentración de la solución
- l: longitud de la cubeta

A partir de estas concentraciones se calcula el agotamiento, mediante la siguiente fórmula:



$$\text{Agotamiento}(\%) = \frac{C_i - C_r}{C_i} \cdot 100$$

donde:

$C_i$ : Concentración de colorante en el baño inicial de tintura

$C_r$ : Concentración de colorante en el baño residual de tintura

### 8.3.3. Aparatos utilizados

Las mediciones se han realizado en un espectrofotómetro UV-Visible, modelo Shimadzu 256 FS/FW, obteniéndose los espectros de absorción en el ultravioleta y visible, las densidades ópticas de baños de concentración conocida para el cálculo de la recta de calibración, así como las densidades ópticas de los baños iniciales y finales de tintura, necesarias para el cálculo del agotamiento de los baños.

El instrumento utiliza un sistema fotométrico de doble haz muestra y referencia. El rango de longitud de onda entre 190 y 900 nm, con una resolución de 0,1 nm y precisión  $\pm 0,3$  nm. La iluminación se consigue con una lámpara halógena de 50 W (ultravioleta) y una lámpara de deuterio (visible). El cambio entre lámparas se realiza automáticamente en una longitud de onda seleccionable entre 322 y 364 nm (por defecto a 360 nm).



## 8.4. MEDIDA INSTRUMENTAL DEL GRADO DE BLANCO DE LOS TEJIDOS

### 8.4.1. Grado de Blanco ISO

El Grado de Blanco ISO se ha determinado según norma UNE-EN ISO 105-J02:2001 “Determinación instrumental del grado de blanco relativo” <sup>(72)</sup>.

El Grado de Blanco W y el matiz del blanco se calculan a partir del valor triestímulo Y y de las coordenadas cromáticas x e y, obtenidos mediante un espectrofotómetro o colorímetro de las características adecuadas. Deben medirse para el iluminante D65 y el observador 10°.

$$W = Y + 800 \cdot (x_0 - x) + 1700 \cdot (y_0 - y)$$

$$T = 900 \cdot (x_0 - x) - 650 \cdot (y_0 - y)$$

donde:

W: grado de blanco

T: tono del blanco

$x_0$ ,  $y_0$ : son las coordenadas cromáticas del difusor perfecto, para el iluminante y observador utilizados en la medición. Para el difusor perfecto el Grado de Blanco es 100 y el matiz 0.

El grado de blanco W da una indicación de lo blanco que un textil parece a un observador medio. El tono del blanco T, si es distinto de cero, indica la apariencia rojiza (desviación negativa) o verdosa (desviación positiva) de la muestra, cuando ésta se ha desviado del matiz azulado (neutro) de longitud de onda dominante 466 nm.

Las fórmulas deben ser utilizadas únicamente para muestras cuyo Grado de Blanco y Matiz estén dentro de los siguientes límites:

$$40 < W < 5 \cdot Y - 280$$

$$-3 < T < 3$$

### 8.4.2. Aparatos utilizados

Para la medida del grado de blanco se ha utilizado un colorímetro Elrepho Mat, de Zeiss. Se trata de un fotómetro de doble haz, que utiliza el método de medición tricromático, con esfera integradora que proporciona una iluminación difusa, siendo la observación dirigida con un ángulo de 8°, con lo que se tiene una geometría difusa/8°. La iluminación se consigue con una lámpara incandescente 24V 100W para el iluminante patrón A y con una lámpara de xenón libre de ozono 150 VA/gs Ofr para el iluminante patrón D65.





## 8.5. ESPECTROSCOPIA FT-IR

### 8.5.1. Preparación de las muestras

Los espectros en el infrarrojo de compuestos se obtienen mediante diferentes métodos de preparación de las muestras, en función del estado de origen de las mismas. Las muestras analizadas en esta tesis son fibras textiles, por lo que se emplea el método de preparación generalmente utilizado para muestras sólidas.

Este método consiste en dispersar y consolidar las muestras sólidas en una pastilla de matriz de bromuro potásico KBr. Para la preparación de la pastilla el procedimiento consiste en pulverizar las muestras de fibras en mortero de ágata, añadiendo una cantidad de bromuro potásico y mezclando bien los componentes hasta su homogeneización. La mezcla se introduce en un molde y se comprime por aplicación de alta presión hasta obtener un disco transparente <sup>(73)</sup>.

### 8.5.2. Aparato utilizado

Para la preparación de las muestras se ha utilizado una prensa Beckman de 16 toneladas, modelo P16M.

Para la técnica de espectroscopia IR-TF se ha utilizado un espectrómetro NICOLET, modelo 510M con óptica de CsI. El sistema óptico es purgable (completamente cerrado) y utiliza el principio de interferómetro de MICHELSON de barrido continuo con conducción de espejo móvil con pivote flexible. El aparato tiene un rango de número de onda entre  $5000\text{ cm}^{-1}$  y  $225\text{ cm}^{-1}$ , rango de ordenadas entre 0-100% T o bien 0-4 de absorbancia, resolución de  $0,75\text{ cm}^{-1}$  y precisión de ordenadas de 0,1% T. o bien mediante detector de mercurio-cadmio-teluro (MCT) de alta sensibilidad a temperatura de nitrógeno líquido.

La detección se realiza mediante bolómetro piroeléctrico a temperatura ambiente de sulfato de triglicina deuterado (DGTS). El registro de los espectros FT-IR se lleva a cabo en el formato de absorbancia, en un rango espectral comprendido entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  de número de onda (longitud de onda entre  $25\text{ }\mu\text{m}$  y  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ ), que corresponde a la zona fundamental de rotación-vibración del espectro FT-IR. Para el registro se utiliza el software denominado "Nicolet Analytical Instruments".

Se utiliza la biblioteca de espectros Hummel para la identificación de las sustancias.



## 8.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

### 8.6.1. Preparación de las muestras

Utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) se ha analizado la superficie de tejidos y fibras de Algodón.

En el vacío, la celulosa se convierte en un buen material aislante. Por ello es necesario hacer a la superficie de la fibra conductora para poder captar su imagen mediante el microscopio electrónico. Esto se consigue mediante el recubrimiento de la fibra, hilo o tejido con una capa de oro-paladio.

Se preparan muestras de tejido, hilo y fibras de una muestra del Algodón utilizado en el proyecto. Las muestras se disponen sobre la superficie del portamuestras de la forma más plana posible, que se introduce en la cámara del aparato recubridor, para posteriormente depositar la capa de oro-paladio en vacío. Es importante que la superficie del recubrimiento sea completa y continua para evitar la formación de una imagen defectuosa en el microscopio. La distancia a la muestra, el tiempo de recubrimiento y la corriente utilizada son los factores que se deben fijar para obtener un determinado espesor de la capa de recubrimiento.

### 8.6.2. Aparatos utilizados

La preparación de las muestras se ha realizado con el aparato Sputter Coater BAL-TEC SCD 005. Los parámetros del proceso de recubrimiento son los siguientes:

- Distancia de la muestra: 50 mm
- Tiempo de recubrimiento: 100 s
- Corriente: 15-20 mA
- Presión: 0,5 bar
- Espesor de la capa: 7-8 nm

El microscopio electrónico utilizado es el Scanning Electron Microscope JSM-5610 (JEOL). Los parámetros se han fijado en los valores siguientes:

- Intensidad 3,0 kV
- Magnificación:
  - Tejidos: x70
  - Fibras: x2000 y x5000



## 8.7. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS ECOTOXICOLÓGICOS

### 8.7.1. Inhibición de la movilidad en *Daphnia*

La determinación de la toxicidad aguda en *Daphnias* (*Daphnia magna*) se ha llevado a cabo según la norma OCDE 202, 1981 “*Daphnia* sp., Acute Immobilisation Test and Reproduction Test”<sup>(74)</sup> y Real Decreto 363/1995, de 10 de marzo, por el que se aprueba el reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas, Parte C.2. Toxicidad agua en *Daphnia* (BOE núm. 133 de 5 de Junio de 1995)<sup>(75)</sup>.

El parámetro determinado ha sido la concentración que produce la inhibición del movimiento del 50% de las *Daphnias* a las 48 horas de ensayo ( $CE_{50}$  48 horas).

La toxicidad se evalúa contando el número de individuos muertos y/o incapaces de moverse una vez transcurridas 48 horas del ensayo. El porcentaje de inhibición de movimiento se representa en función de la concentración en una escala logarítmica y, mediante un procedimiento estadístico normal, se calcula la concentración que causa una inhibición de movimiento del 50% de los individuos utilizados en el test.

### 8.7.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La determinación de la demanda química de oxígeno se ha realizado por el método del dicromato, según la norma UNE 77004:2002 / ISO 6060:1989 “Calidad del agua – Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Método del dicromato”<sup>(76)</sup>.

La Demanda Química de Oxígeno, determinada con el método del dicromato puede considerarse como una medida aproximada de la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de los constituyentes orgánicos de un baño para transformarse en productos finales inorgánicos.

Para ello se procede a la reducción del dicromato por las materias oxidables presentes en la muestra y posteriormente se valora el exceso de dicromato no reducido en la reacción. La DBO se calcula a partir de la cantidad de dicromato reducida. El resultado se expresa en mg/l, redondeando al número entero más próximo. Los valores inferiores a 30 mg/l deben expresarse como “<30 mg/l”.

### 8.7.3. Demanda Biológica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>)

La Demanda Bioquímica de Oxígeno se define como la cantidad de oxígeno necesaria para que una población microbiana heterogénea, estabilice la materia orgánica biodegradable presente en una muestra de agua residual. Por lo tanto, la DBO representa



una medida indirecta de concentración de materia orgánica e inorgánica degradable o transformable biológicamente.

Existen diversas variantes de la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno, entre ellas las que se refieren al periodo de incubación. La más frecuente es la determinación de DBO a los cinco días o DBO<sub>5</sub>: Cantidad de oxígeno consumido por la actividad metabólica de microorganismos, en un período de cinco días, a 20° C, considerando la suma de las concentraciones solubles y en suspensión <sup>(61)</sup>.

La determinación de la demanda biológica de oxígeno se ha realizado según la norma UNE-EN 1899-1:1998 / ISO 5815:1989 “ Calidad del agua. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno después de n días (DBO<sub>n</sub>). Parte 1: Método de dilución y siembra con adición de alil tiourea” <sup>(77)</sup>.

El principio de medida consiste en un pretratamiento de la muestra de agua a analizar y disolución con distintas cantidades de agua de dilución enriquecida en oxígeno disuelto y que contiene un inóculo de microorganismos aerobios. Se determina la concentración de oxígeno disuelto antes y después de 5 días de incubación, por el método electroquímico utilizando un oxímetro equipado con sonda de oxígeno disuelto, calculándose la masa de oxígeno consumida por litro de muestra.

#### **8.7.4. Compuestos Orgánicos Halogenados Adsorbibles (AOX)**

El AOX es un parámetro utilizado en el control de agua, que expresa la cantidad total de cloro y bromo enlazados orgánicamente que puede ser adsorbida sobre carbón activado.

La determinación analítica de los compuestos orgánicos halogenados adsorbibles (AOX) se ha llevado a cabo siguiendo la norma ISO 9562:1989 (E) “Calidad del agua. Determinación de halógenos de compuestos orgánicos adsorbibles (AOX)” <sup>(78)</sup>, mediante un Analizador de Haluros y Sulfuros ECS 2000 de la firma EUROGLAS.

El método incluye dos pasos. En el primero de ellos se produce la separación de los halógenos orgánicos volátiles y combustión de los mismos. En el segundo se produce la adsorción sobre carbón activado de la sustancia orgánica presente en la muestra de agua de forma que se produzca un desplazamiento del halógeno inorgánico. El carbón activado cargado con los compuestos halogenados adsorbibles se somete a combustión en una corriente de oxígeno. Se determina el contenido de halógenos de compuestos orgánicos adsorbibles (AOX) calculado como microgramos o miligramos de cloruro por litro, mediante su medida con un microculombímetro.

#### **8.7.5. Carbono Orgánico Total (COT)**

Este parámetro, como su propio nombre indica, es la medida del contenido total en carbono de los compuestos orgánicos presentes en las aguas. Se refiere tanto a



compuestos orgánicos fijos como volátiles, naturales o sintéticos. Es la expresión más correcta del contenido orgánico total. Para determinar la cantidad de carbono orgánico, las moléculas deben romperse en unidades de carbono simples y convertirse en una forma molecular sencilla que pueda medirse de forma cuantitativa <sup>(61)</sup>.

La determinación analítica del COT se ha realizado mediante el método de combustión-infrarrojo, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 5310-B" <sup>(79)</sup>, con un analizador de Carbono Orgánico Total, marca Shimadzu, modelo TOC 5050.

En este método, una muestra del baño a analizar se inyecta en una cámara de reacción caliente rellena con un catalizador oxidante como el óxido de cobalto. El agua se vaporiza y el carbono orgánico se oxida a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El CO<sub>2</sub> de esta oxidación, tanto del carbono orgánico como inorgánico, se transporta mediante corrientes transportadoras de gas y se mide por medio de un analizador infrarrojo no dispersivo.

El carbono inorgánico se debe medir separadamente, inyectando una muestra en una cámara de reacción rellena de cuentas de cuarzo cubiertas con ácido fosfórico. En estas condiciones únicamente se oxida el carbono inorgánico, mientras que el carbono orgánico permanece inalterado. El CO<sub>2</sub> de la oxidación del carbono inorgánico también se mide por infrarrojos.

El contenido de Carbono Orgánico o COT, expresado en mg/l, se obtiene de la diferencia entre estas dos medidas.

### 8.7.6. Materias en suspensión

Las materias en suspensión se podrían definir como material relativamente fino que permanece en suspensión en el agua fluyente, durante un período de tiempo considerable sin entrar en contacto con el lecho de la corriente o depositarse en él <sup>(61)</sup>.

La determinación analítica de las materias en suspensión se ha realizado mediante el método sólidos totales en suspensión secados a 103-105°C, según el "Standard Methods 2540 D" <sup>(80)</sup>.

Para la medida de las materias en suspensión totales, la muestra se filtra a través de un filtro estándar de fibra de vidrio, y el residuo retenido en el mismo se seca a 103-105°C hasta que su peso se mantiene estable. El filtro seco se pesa y el aumento de peso del filtro representa los sólidos totales en suspensión, expresados en g/l.

### 8.7.7. Cloruros

El procedimiento de ensayo para el análisis del contenido de cloruros se ha realizado siguiendo el método argentométrico, "Standard Methods 4500 Cl<sup>-</sup> B" <sup>(81)</sup>.



El ensayo se basa en la valoración de la muestra con nitrato de plata patrón en presencia de una solución indicadora de dicromato potásico y posterior cálculo del contenido de cloruros.

#### **8.7.8. Fosfatos**

El contenido de fosfatos se ha determinado según el método colorimétrico del ácido vanadomolibdato fosfato (4500-P C del Standard Methods) <sup>(85)</sup>.

El principio del método se basa en que en una solución diluida de ortofosfato el molibdato amónico reacciona en condiciones ácidas para formar ácido molibdofosfórico. En presencia de vanadio, se forma ácido vanadomolibdofosfórico amarillo. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfato.

Para la determinación de fosfatos por el método colorimétrico se debe realizar en primer lugar una recta de calibrado con concentraciones conocidas de fosfatos, que relacionará la absorbancia de la solución en función de la concentración de fosfatos.

#### **8.7.9. Sulfatos**

El contenido de sulfatos se ha determinado según el método turbidimétrico para la determinación de sulfatos “Standard Methods 4500-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> E” <sup>(86)</sup>.

El método consiste en la precipitación del ión sulfato que contiene la muestra del baño de ensayo en un medio de ácido acético con cloruro de bario y agitación constante, de modo que forma cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. Se mide la turbidez de la suspensión de sulfato de bario y se calcula la concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por comparación de la lectura con una curva patrón.

#### **8.7.10. pH**

La determinación del pH se ha realizado según el método electrométrico, “Standard Methods 4500-H<sup>+</sup> B” <sup>(82)</sup>, con un pH-metro marca Crison modelo MicropH 2001.

El principio básico del ensayo es la medida de la actividad de los iones hidrógeno por mediciones potenciométricas, utilizando un electrodo de referencia y un electrodo patrón de hidrógeno. Debido a la dificultad de su uso y a su potencial de intoxicación, se utiliza normalmente el electrodo de vidrio.

#### **8.7.11. Conductividad**

La determinación de la conductividad se ha realizado según el método “Standard Methods 2510 B” <sup>(83)</sup>, utilizando un conductímetro marca EUTECH INSTRUMENTS, modelo EcoScan CON 5.



El dispositivo consiste en una fuente de corriente alterna, un puente de Wheatstone, un indicador de valor nulo y una célula de conductividad u otro instrumento que mida el índice de corriente alterna y su voltaje a través de la célula. La medida se debe realizar a una temperatura de  $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

### **8.7.12. Biodegradación**

El procedimiento de ensayo se ha realizado según la “Norma OCDE 302 B, Prueba Zhan-Wellens”<sup>(84)</sup>, y Real Decreto 363/1995, de 10 de marzo, por el que se aprueba el reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas, Parte C.8. Biodegradación: Prueba Zahn-Wellens (BOE núm. 133 de 5 de Junio de 1995)<sup>(75)</sup>.

El parámetro determinado ha sido la biodegradación de la muestra por fangos activados obtenidos de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas. La eliminación de la sustancia objeto de test se sigue mediante determinaciones del nivel de carbono orgánico total COT hechas diariamente o a cualquier otro intervalo regular, hasta un tiempo final de 28 días.

Una sustancia se considerará suficientemente biodegradable o eliminable en plantas de tratamiento de aguas residuales, si evidencia una degradación de al menos el 70% después de 28 días, al ser evaluada mediante este método.

