

**UNIVERSITAT DE BARCELONA**

**Facultat de Química**

**Departament d'Enginyeria Química**



**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES**

**CIENTÍFICAS**

**Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona (IIQAB)**

**Departamento de Tecnología de Tensioactivos**



# **NUEVOS TRATAMIENTOS DE LANA CON ENZIMAS**

**Susana Vílchez Maldonado**

**Barcelona, Octubre 2005**

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. ENSAYOS PRELIMINARES CON ENZIMAS PROTEOLÍTICOS

Los primeros tratamientos de lana con enzimas se realizaron utilizando tres preparaciones enzimáticas comerciales, Bactosol WO, Esperase 8.0L y Purafect 4000L, y como lana tejido de calada.

#### 4.1.1. Caracterización de los tejidos de lana

Los tejidos de calada que se han utilizado, dos de ellos crudos (TPC1 y TPC2) y uno teñido (TPT), se caracterizaron midiendo el pH del extracto acuoso y la solubilidad en urea bisulfito (UB). Estos parámetros son indicadores de la calidad de los tejidos y orientan si la fibra ha resultado dañada durante su procesado.

**Tabla III** pH del extracto acuoso y solubilidad en UB de los tejidos sin tratar.

TEJIDOS	pH EXTRACTO ACUOSO	SOLUBILIDAD EN UB (%)
TPC1	6,9	36,04
TPC2	5,0	36,54
TPT	3,21	48,81
<i>pH agua destilada</i>	5,8	
Lana no dañada		50-60

El pH del extracto acuoso de los tejidos crudos TPC1 y TPC2 fue neutro, mientras que el del tejido teñido TPT fue ácido (**Tabla III**), debido posiblemente a que la tintura se realizó en medio ácido. La solubilidad en UB de los dos tejidos crudos fue semejante y menor que la lana no dañada, y la del tejido teñido similar la de la lana no dañada. Estos valores indican que los tejidos TPC1 y TPC2 fueron sometidos a tratamientos alcalinos, promoviendo la formación de lantionina y lisinoalanina dando lugar a la formación de enlaces intra e intercatenarios. El hecho de que en el TPT este valor sea superior puede ser debido a que al haber sido teñido en medio ácido se haya producido la rotura de enlaces peptídicos en las cadenas queratínicas dando lugar a un aumento de este parámetro.

Estos tres tipos de tejido de calada se utilizaron para delimitar el tiempo de tratamiento y la concentración de las preparaciones enzimáticas (Bactosol WO, Esperase 8.0L y Purafect 4000L) determinándose los parámetros: pérdida de peso,

grado de blanco y encogimiento. Los tratamientos enzimáticos se realizaron tal y como se explica en el **Apartado 3.4.5.**

#### 4.1.2 Pérdida de peso

Se puede observar en la **Tabla IV** que empleando Bactosol WO no se produce pérdida de peso en ningún tejido, ni siquiera a la concentración más elevada de 4% s.p.f.. Sin embargo, estas concentraciones son excesivas en el caso de Esperase 8.0L y Purafect 4000L ya que se obtienen valores de pérdida de peso superiores al 10 % en los dos tejidos crudos, y son desaconsejables valores superiores al 3-4% (Riva y col., 1993; Levene, 1997). Incluso a la concentración de 0,5%, en el caso de Purafect 4000L, es superior al 5% (**Tabla VI**). No obstante, en el tejido teñido (TPT), no se observa esta tendencia ya que la pérdida de peso a la concentración más elevada de Esperase 8.0L es de 3,2%. Con el fin de conocer a qué eran debidas estas diferencias tan acusadas se midió el pH, en función del tiempo, de la solución reguladora que se empleó en el tratamiento enzimático con el tejido TPT (**Tabla V**).

**Tabla IV** Pérdida de peso de los tejidos tratados con distintas preparaciones enzimáticas en función de la concentración (Tiempo=60 min, temperatura=55°C, pH=9,2).

Preparaciones enzimáticas	Concentración (%s.p.f.)	PÉRDIDA DE PESO		
		TPC1	TPC2	TPT
BACTOSOL WO	2	0	0	0
	4	0	0	0
ESPERASE 8.0L	2	16,9	11,7	2,4
	4	22,5	15,2	3,2
PURAFECT 4000L	2	-	12,0	-
	4	-	14,7	-

**Tabla V** Variación del pH de la solución reguladora ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ ) del tratamiento del tejido TPT en función del tiempo.

Tiempo	pH
0	9,43
15	7,53
30	7,10
45	6,95
60	6,90

Como se puede observar en la **Tabla V** el pH disminuye en función del tiempo y por lo tanto disminuye la actividad del enzima, ya que Esperase 8.0L presenta la máxima actividad a pH 9. Este puede ser el motivo por el cual no se produce una pérdida de peso tan elevada.

También se realizaron ensayos con Purafect 4000L disminuyendo la concentración a 0,5% s.p.f. y variando el tiempo de tratamiento (**Tabla VI**). Tiempos de tratamiento superiores a los 30 minutos no son aconsejables ya que la pérdida de peso es excesivamente elevada.

**Tabla VI** Pérdida de peso del tejido TPC2 tratado con 0,5% s.p.f. Purafect 4000L durante 15, 30, 45 y 60 minutos (Temperatura=55°C, pH=9,2).

TEJIDO	TIEMPO TRATAMIENTO PURAFECT 4000L (min)	PÉRDIDA DE PESO (%)
TPC2	15	1,48
	30	3,32
	45	4,50
	60	5,27

#### 4.1.3. Grado de blanco

Como generalmente el tratamiento enzimático aumenta el grado de blanco de los tejidos (Levene y Shakkour, 1995; Schumacher, 2001) se evaluó este parámetro en los dos tejidos de calada crudos. En la **Tabla VII** se observa que este parámetro aumenta en los dos tejidos tratados con las diferentes preparaciones enzimáticas. Este incremento es menos destacable cuando se utiliza Bactosol WO, sin embargo al emplear Esperase 8.0L o Purafect 4000L el incremento en el grado de blanco es espectacular. No obstante, este incremento va asociado a una elevada pérdida de peso.

**Tabla VII** Grado de blanco de los tejidos TPC1 y TPC2 tratados con diferente concentración de enzima durante 60 minutos.

	Concentración Preparaciones Enzimáticas (%)	GRADO DE BLANCO Cie Ganz 82	
		TPC1	TPC2
BACTOSOL WO	NT	-23,68	-18,93
	2	-18,93	-13,35
	4	-16,86	-10,71
ESPERASE 8.0L	NT	-23,88	-18,24
	2	25,04	32,46
	4	31,68	33,97
PURAFECT 4000L	NT	-	-19,07
	2	-	24,54
	4	-	26,08

En el caso del TPC2 tratado con 0,5% s.p.f. de Purafect 4000L a distintos tiempos también tiene lugar un incremento del grado de blanco (**Tabla VIII**).

**Tabla VIII** Grado de blanco del tejido TPC2 tratado con 0,5% s.p.f. Purafect 4000L durante 15, 30, 45 y 60 minutos.

TEJIDO	TIEMPO TRATAMIENTO PURAFECT 4000L (min)	CIE Ganz 82
TPC2	NT	-18,15
	15	-1,66
	30	4,66
	45	11,12
	60	13,80

#### 4.1.4. Resistencia al encogimiento

En la **Tabla IX** se indican los valores del área de encogimiento después del segundo ciclo de lavado 5A en la lavadora Wascator. El área de encogimiento disminuye en los dos tejidos crudos tratados con Bactosol WO. La reducción del encogimiento es aproximadamente del 70%. Sin embargo, esta reducción no es tan patente cuando se trata del tejido teñido, debido a que a medida que transcurre el tiempo de tratamiento el pH de la solución del TPT disminuye y por lo tanto el enzima no es tan activo a ese pH.

Cuando se emplea Esperase 8.0L o Purafect 4000L, los tejidos crudos (TPC1 y TPC2) presentan valores negativos de encogimiento, esto significa que el tejido en vez de encogerse se estira debido a la pérdida de material que tiene lugar.

Al disminuir la concentración de Purafect 4000L se observa una disminución más moderada del encogimiento aunque el tiempo de tratamiento sea de 60 minutos (Tabla X).

**Tabla IX** Área de encogimiento en el 2º ciclo de lavado de tejidos tratados con distinta concentración de las preparaciones enzimáticas durante 60 minutos.

	CONCENTRACIÓN ENZIMA (% s.p.f.)	ÁREA DE ENCOGIMIENTO (%) (2º ciclo de lavado)		
		TPC1	TPC2	TPT
<b>BACTOSOL WO</b>	NT	12,4	16,3	18,0
	2	3,6	5,0	11,0
	4	2,8	3,4	11,2
<b>ESPERASE 8.0L</b>	NT	15,0	12,7	18,0
	2	-2,8	-2,1	10,8
	4	-9,3	-4,6	7,1
<b>PURAFECT 4000L</b>	NT	-	16,3	-
	2	-	-1,7	-
	4	-	-5,9	-

**Tabla X** Área de encogimiento en el 2º ciclo de lavado de TPC2 tratado con 0,5% s.p.f. Purafect 4000L durante 15, 30, 45 y 60 minutos.

TEJIDO	TIEMPO TRATAMIENTO PURAFECT 4000L (min)	ÁREA DE ENCOGIMIENTO (%) 2º CICLO LAVADO
<b>TPC2</b>	<b>NT</b>	14,56
	<b>15</b>	3,12
	<b>30</b>	2,73
	<b>45</b>	5,04
	<b>60</b>	0,62

A partir de estos resultados preliminares pudimos observar que utilizando Bactosol WO se mejoraba el grado de blanco y el encogimiento y además no se producía pérdida de peso. Se obtuvieron valores similares tanto si se empleaba un 2% o un 4% s.p.f. de este producto, por lo cual se optó por utilizar un 2% s.p.f. en tratamientos posteriores. En el caso de Esperase 8.0L y Purafect 4000L la concentración utilizada era demasiado elevada por lo que se optó por realizar tratamientos con 0,5% s.p.f..

Aunque los tratamientos enzimáticos presentan ventajas respecto a los tratamientos químicos convencionales ya que los enzimas son biodegradables, actúan en condiciones de temperatura suaves, etc. uno de los inconvenientes que muestran es que la acción enzimática debe ser perfectamente controlada a fin de evitar un daño excesivo de la fibra. Por este motivo se optó por utilizar el quitosano (QS), biopolímero natural, para poder conocer su influencia en un posterior tratamiento con enzimas.

## 4.2. EFECTOS DE LOS ENZIMAS PROTEOLÍTICOS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO EN LANA PRETRATADA CON QUITOSANO

Los siguientes tratamientos enzimáticos fueron realizados en tejido de calada crudo TPC3, utilizando una concentración constante de enzima a diferentes tiempos de tratamiento enzimático (2% s.p.f. Bactosol WO, 0,5% s.p.f. Esperase 8.0L y 0,5% s.p.f. Purafect 4000L). Estos tratamientos se llevaron a cabo en lana NT y en lana pretratada con el biopolímero quitosano (QS I).

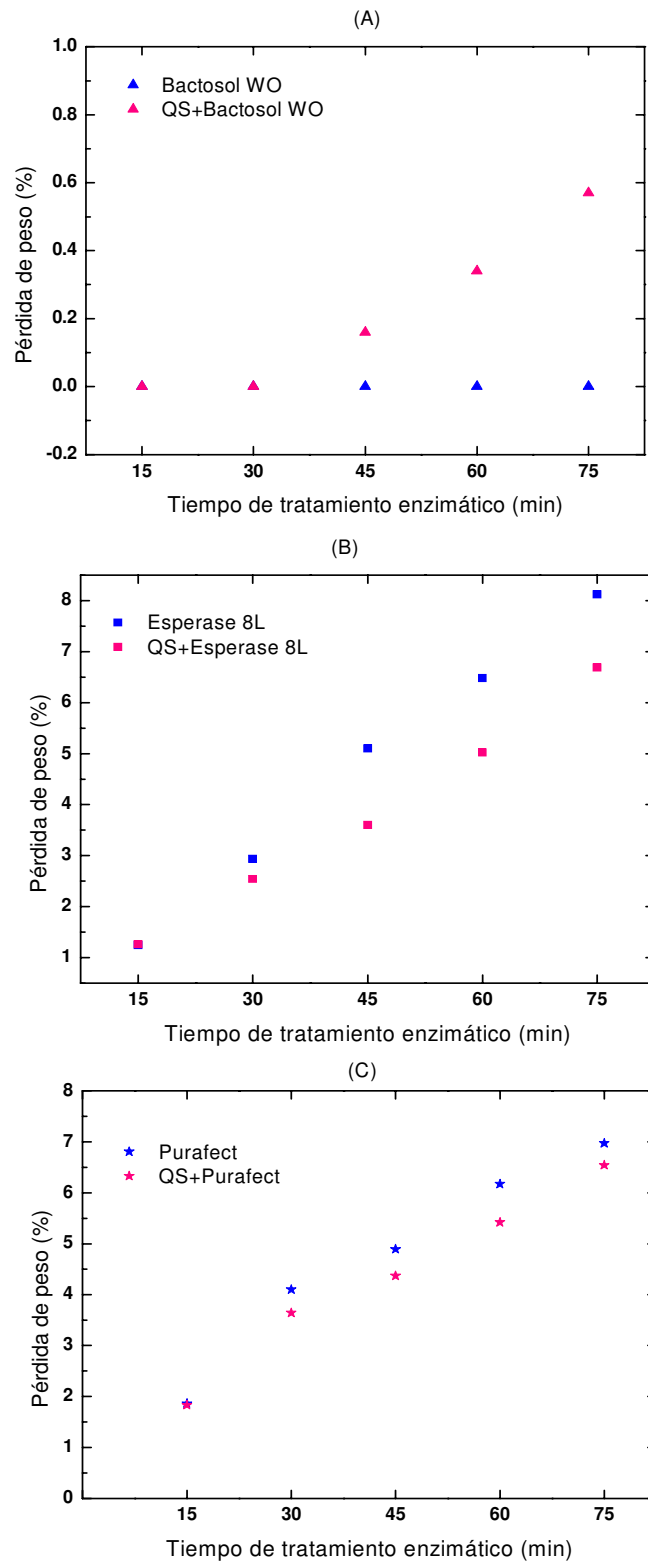
Tanto el pH del extracto acuoso como la solubilidad en UB del tejido TPC3 (Tabla XI) fueron similares al del tejido TPC1 utilizado anteriormente. Por tanto, los resultados que se obtengan con el TPC3 se podrán comparar con los obtenidos con el TPC1.

Tabla XI pH del extracto acuoso y solubilidad en UB del tejido TPC3.

TEJIDOS	pH EXTRACTO ACUOSO	SOLUBILIDAD EN UB (%)
TPC3	6,8	36,24
pH agua destilada	6,1	

### 4.2.1. Pérdida de peso

El tratamiento enzimático con Bactosol WO no provoca pérdida de peso durante el tiempo de tratamiento investigado en este estudio. Sin embargo, si la lana ha sido pretratada con QS se observa una ligera pérdida de peso cuando el tiempo de tratamiento es superior a 45 minutos pero que en ningún caso supera el 1%.



**Figura 4.1.** Pérdida de peso de lana tratada con 2% s.p.f. Bactosol WO (A), 0,5% s.p.f. Esperase 8.0L (B) y 0,5 % s.p.f. Purafect 4000L (C) con o sin pretratamiento con QS en función del tiempo de tratamiento enzimático.



Al emplear Esperase 8.0L o Purafect 4000L tiene lugar una pérdida de peso que aumenta a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento. Al reducir la concentración de Esperase 8.0L a 0,5% se observa una disminución de la pérdida de peso respecto a la que se obtenía en el TPC1 cuando se aplicaba un 2% o 4% s.p.f. Esperase 8.0L (**Tabla IV**), no obstante sigue siendo elevada. Cuando las muestras han sido tratadas con QS también se observa un incremento en la pérdida de peso a medida que se aumenta el tiempo de tratamiento, sin embargo no se alcanzaron valores tan elevados. Este hecho puede indicar que la presencia de QS contribuye a la reducción del dañado de la lana, especialmente cuando los tiempos de tratamiento son elevados.

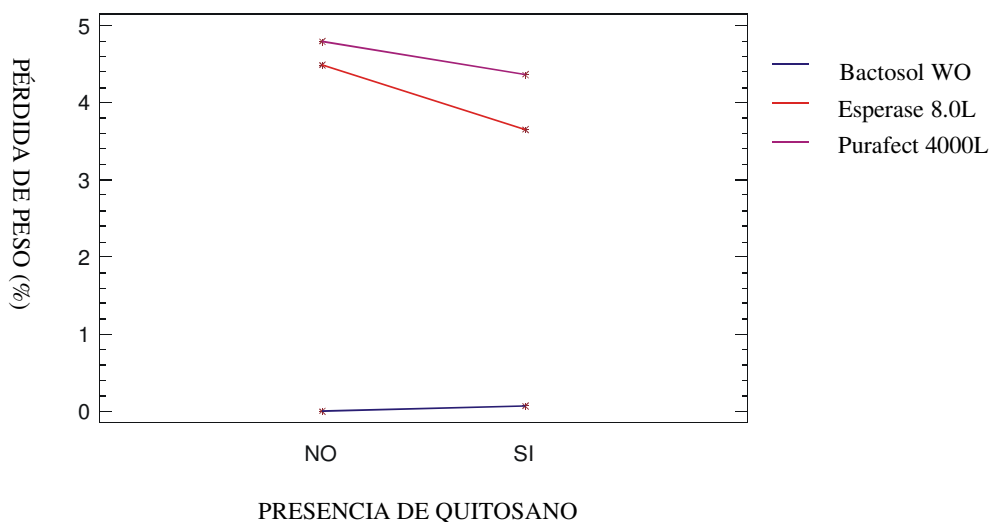
Con el fin de estudiar las relaciones existentes entre la concentración de enzima, el tiempo de tratamiento enzimático y el quitosano se realizó un análisis de la variancia.

**Tabla XII** Análisis de la variancia para la respuesta pérdida de peso de los tejidos tratados con Bactosol WO, Esperase 8.0L y Purafect 4000L con o sin pretratamiento con QS.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F-ratio	P-valor
Efectos principales					
A: enzima	370,09	2	185,045	404,66	0,0000
B: tiempo	131,592	4	32,898	71,94	0,0000
C: quitosano	3,52918	1	3,52918	7,72	0,0071
Interacciones					
AB	64,3652	8	8,04565	17,59	0,0000
AC	3,00883	2	1,50441	3,29	0,0434
BC	1,26793	4	0,316982	0,69	0,5993
Residuo	30,6383	67	0,457288		
Total	602,712	88			

Como se puede observar en la **Tabla XII** tanto las tres variables concentración de enzima, tiempo de tratamiento enzimático y quitosano, como las interacciones enzima-tiempo de tratamiento enzimático y enzima-quitosano son significativas ya que el p-valor es inferior a 0,05. A partir de estos datos se realizó un gráfico donde se representa la pérdida de peso en función de la presencia o no de quitosano. La presencia

de QS reduce la pérdida de peso en el caso de Esperase 8.0L y Purafect 4000L, sin embargo, en el caso de Bactosol WO la aumenta ligeramente.



**Figura 4.2.** Interacción entre enzima y quitosano para la respuesta pérdida de peso.

#### 4.2.2 Grado de blanco y de amarilleamiento

El grado de blanco se mejora ligeramente como consecuencia del tratamiento con Bactosol WO tal y como ocurría con el tejido TPC1. Al tratar previamente la lana con QS el grado de amarilleamiento aumenta como era de esperar (**Tabla XIII**).

Al aplicar Esperase 8.0L o Purafect 4000L el grado de blanco aumenta considerablemente al aumentar el tiempo de tratamiento enzimático, tanto para las muestras NT como para las que han sido tratadas con QS (**Tabla XIV y XV**). Sin embargo, éste es ligeramente inferior cuando la lana ha sido pretratada con QS debido al color natural que presenta este biopolímero. Si comparamos los resultados obtenidos con el tejido TPC3 con los obtenidos con el TPC1, se observa que cuando la concentración de Esperase 8.0L es mayor el grado de blanco aumenta. Para una concentración de 2% s.p.f. Esperase 8.0L y 60 minutos de tratamiento el grado de blanco para el tejido TPC1 era de 25,04 mientras que reduciendo esta concentración a 0,5% s.p.f. el grado de blanco es menor, 5,90.

El incremento de grado de blanco, en el caso de Esperase 8.0L y Purafect 4000L, va asociado con el dañado de la fibra, expresado en términos de pérdida de peso y solubilidad en UB. Teniendo en cuenta que valores de pérdida de peso de 3-4% son

excesivos para la lana (Riva y col., 1993; Levene, 1997) se deben evitar tiempos de tratamiento superiores a 30 minutos para Esperase 8.0L y a 15 minutos para Purafect 4000L para la concentración utilizada. El hecho de que se obtengan valores de grado de blanco más bajos cuando se trata con QS nos sugiere que este polímero permanece en la fibra tras el tratamiento enzimático.

**Tabla XIII** Grado de blanco y amarilleamiento de lana tratada con 2% s.p.f. Bactosol WO y QS+2% s.p.f. Bactosol WO en función del tiempo de tratamiento enzimático.

Muestras	Tratamiento Bactosol WO (min)	Grado de blanco	Grado de amarilleamiento
		CIE Ganz 82	ASTM E313
NT		-22,73	25,40
BACTOSOL WO	15	-20,43	24,28
	30	-20,41	24,29
	45	-21,95	24,61
	60	-20,51	24,33
	75	-20,21	24,34
QS+BACTOSOL WO	15	-21,49	24,39
	30	-21,79	24,39
	45	-21,32	24,35
	60	-20,43	24,13
	75	-21,26	24,25

**Tabla XIV** Grado de blanco y amarilleamiento de lana tratada con 0,5% s.p.f. Esperase 8.0L y QS+0,5% s.p.f. Esperase 8.0L en función del tiempo de tratamiento enzimático.

Muestras	Tratamiento Esperase 8.0L (min)	Grado de blanco	Grado de amarilleamiento
		CIE Ganz 82	ASTM E313
NT		-22,73	25,10
ESPERASE 8.0L	15	-10,12	22,012
	30	-1,64	20,07
	45	3,14	19,10
	60	5,90	18,53
	75	10,06	17,46
QS+ESPERASE 8.0L	15	-15,93	22,796
	30	-11,62	22,20
	45	-8,81	21,55
	60	-4,14	20,47
	75	-1,87	19,98

**Tabla XV** Grado de blanco y amarilleamiento de lana tratada con 0,5% Purafect y QS+0,5 % s.p.f. Purafect en función del tiempo de tratamiento enzimático.

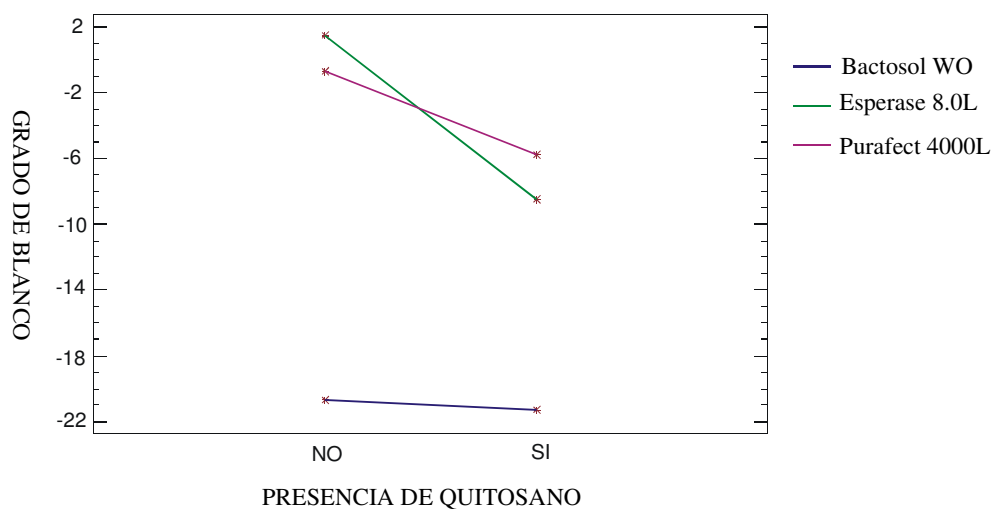
Muestras	Tratamiento Purafect 4000L (min)	Grado de blanco	Grado de amarilleamiento
		CIE Ganz 82	ASTM E313
NT		-22,71	25,35
PURAFECT 4000L	15	-10,62	22,38
	30	-1,66	20,35
	45	-1,02	20,20
	60	2,85	19,28
	75	6,82	18,39
QS+PURAFECT 4000L	15	-12,91	22,55
	30	-8,26	21,53
	45	-4,87	20,81
	60	-1,24	19,92
	75	-1,49	20,11

Se realizó un análisis de la variancia para determinar las variables significativas en la respuesta grado de blanco. En la **Tabla XVI** se puede observar que las tres variables, enzima, tiempo de tratamiento enzimático y quitosano son significativas, así como también la interacción enzima-tiempo de tratamiento enzimático y enzima-quitosano. La interacción tiempo de tratamiento enzimático-quitosano no es significativa puesto que el p-valor es 0,3264.

A partir de los resultados del análisis de la variancia se realizó un gráfico de la interacción entre enzima y quitosano (**Figura 4.3**). En el caso de Bactosol WO la presencia de QS conlleva una ligera disminución del grado de blanco respecto a los tejidos que únicamente fueron tratados con QS, mientras que esta disminución en el grado de blanco es más patente cuando se utilizan Esperase 8.0L o Purafect 4000L.

**Tabla XVI** Análisis de la variancia para la respuesta grado de blanco de los tejidos tratados con Bactosol WO, Esperase 8.0L y Purafect 4000L con o sin pretratamiento con QS.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F-ratio	P-valor
Efectos principales					
A: enzima	6201,93	2	3100,97	357,14	0,0000
B: tiempo	1237,23	4	309,307	35,62	0,0000
C: quitosano	602,554	1	602,554	69,40	0,0000
Interacciones					
AB	596,051	8	74,5063	8,58	0,0000
AC	330,688	2	165,344	19,04	0,0000
BC	41,0661	4	10,2665	1,18	0,3264
Residuo	590,436	68	8,68288		
Total	9599,95	89			



**Figura 4.3.** Interacción entre enzima y quitosano para la respuesta grado de blanco.

#### 4.2.3. Solubilidad en Urea-Bisulfito

Tal y como se puede observar en las **Tablas XVII, XVIII y XIX** la solubilidad en urea bisulfito tiende a aumentar al incrementar el tiempo de tratamiento enzimático. Sin embargo, cuando el tejido ha sido pretratado con QS, la solubilidad es menor. La

solubilidad en UB disminuye tras los tratamientos alcalinos debido a la formación de lantionina y lisinoalanina (Lees y Elsworth, 1955) e incrementa debido al daño causado por ácidos y agentes oxidantes (Maclaren y Milligan, 1981; Coderch y col., 1992). Por lo tanto un incremento en la solubilidad en UB de la lana tratada con enzimas tipo proteasa puede ser debido a la hidrólisis de enlaces peptídicos e isopeptídicos (Jovancic y col., 2002). La disminución en la solubilidad en UB implica un efecto protector por parte del QS. Los efectos observados de reducción de pérdida de peso y solubilidad en UB como consecuencia de un tratamiento previo con QS pueden ser debidos, probablemente, al hecho de que el QS forma una delgada película sobre la superficie de la lana.

**Tabla XVII** Solubilidad en UB de lana NT y de lana tratada con 2% s.p.f. Bactosol WO y QS+2% s.p.f. Bactosol WO en función del tiempo de tratamiento enzimático.

TIEMPO DE TRATAMIENTO (min)		SOLUBILIDAD UB %
NT		36,2
BACTOSOL WO	15	36,8
	30	35,8
	45	39,5
	60	42,6
	75	40,3
QS+ BACTOSOL WO	15	34,5
	30	38,8
	45	37,9
	60	41,0
	75	35,5

**Tabla XVIII** Solubilidad en UB de lana NT y de lana tratada con 0,5% s.p.f. Esperase 8.0L y QS+0,5% s.p.f. Esperase 8.0L en función del tiempo de tratamiento enzimático.

TIEMPO DE TRATAMIENTO (min)		SOLUBILIDAD UB %
NT		36,2
ESPERASE 8.0L	15	44,9
	30	46,9
	45	47,4
	60	49,0
	75	54,1
QS+ ESPERASE 8.0L	15	46,7
	30	43,9
	45	46,9
	60	47,5
	75	46,7

**Tabla XIX** Solubilidad en urea-bisulfito de lana NT y de lana tratada con 0,5% s.p.f. Purafect 4000L y QS+ Purafect 4000L en función del tiempo de tratamiento enzimático.

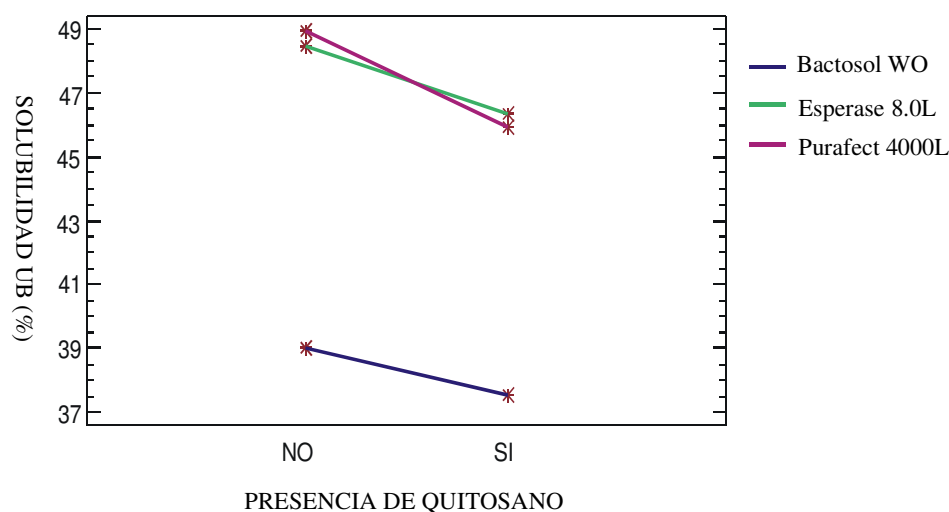
TIEMPO DE TRATAMIENTO (min)		SOLUBILIDAD UB %
NT		36,2
PURAFECT 4000L	15	46,3
	30	46,6
	45	47,5
	60	48,2
	75	56,1
QS+ PURAFECT 4000L	15	42,3
	30	47,3
	45	43,3
	60	48,6
	75	48,1

El análisis de la variancia realizado para la respuesta solubilidad en urea bisulfito (**Tabla XX**) muestra que el enzima, el quitosano y el tiempo de tratamiento enzimático son significativos.

En la **Figura 4.4.** se observa que la presencia de QS disminuye la solubilidad en urea bisulfito para cualquiera de los tres enzimas utilizados. No obstante, esta disminución es ligeramente más importante cuando se ha empleado Esperase 8.0L o Purafect 4000L.

**Tabla XX** Análisis de la variancia para la respuesta solubilidad en urea bisulfito de los tejidos tratados con Bactosol WO, Esperase 8.0L y Purafect 4000L con o sin pretratamiento con QS.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medios	Cociente-F	P-valor
Efectos principales					
A: enzima	557,545	2	278,772	97,98	0,0000
B: tiempo	100,84	4	25,21	8,86	0,0049
C: quitosano	36,3	1	36,3	12,76	0,0073
Interacciones					
AB	46,822	8	5,85275	2,06	0,1639
AC	3,066	2	1,533	0,54	0,6032
BC	42,9933	4	10,7483	3,78	0,0519
Residuo	22,7607	8	2,84508		
Total	810,327	29			



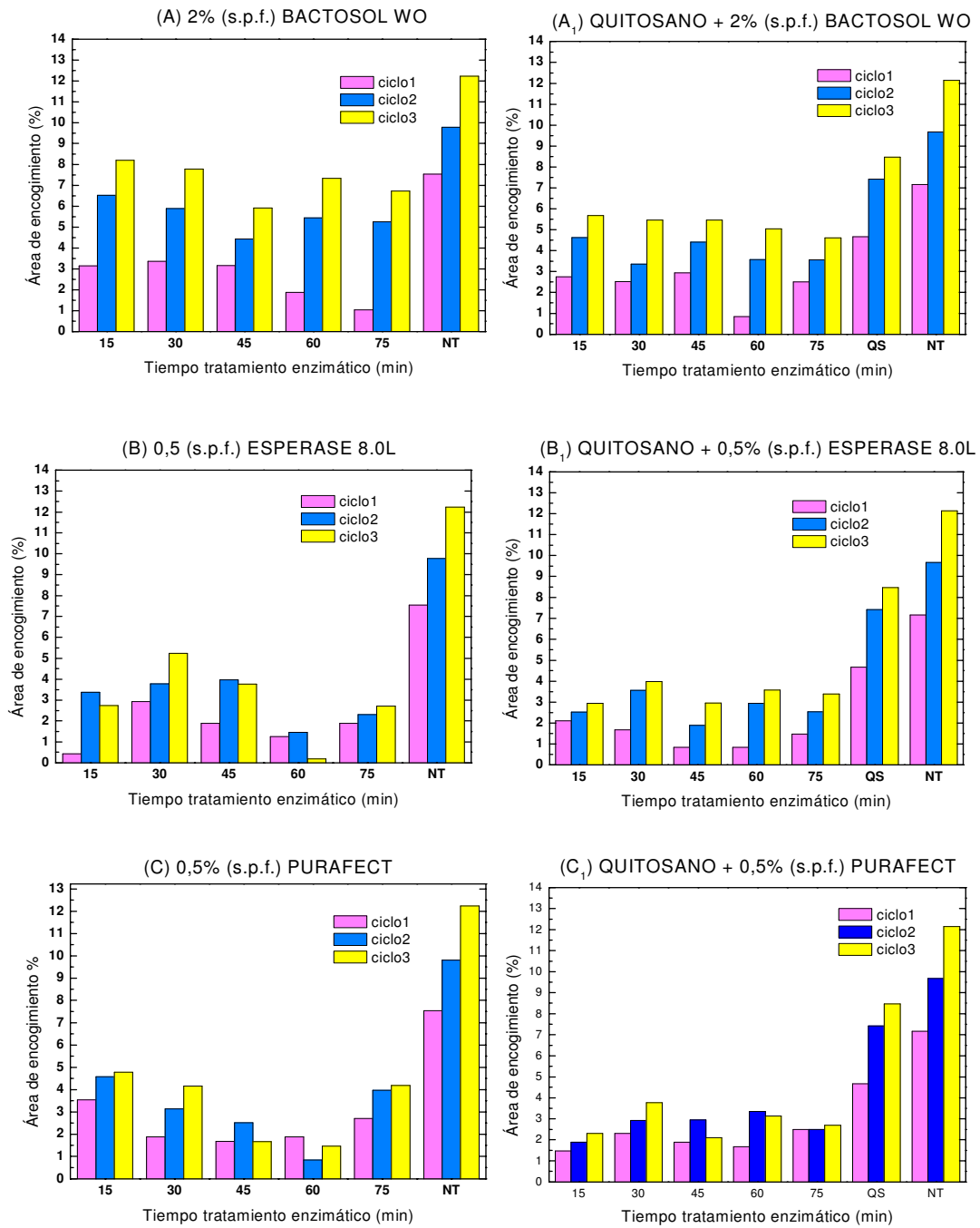
**Figura 4.4.** Interacción entre enzima y quitosano para la respuesta solubilidad en urea bisulfito.

#### 4.2.4. Resistencia al encogimiento

Los tejidos tratados con los diferentes enzimas presentan menor área de encogimiento que el NT tal y como han observado otros autores (Levene y col., 1996; Schumacher y col., 2001). Un tratamiento de 15 minutos con Esperase 8.0L o Purafect 4000L parece ser suficiente para impartir a la lana resistencia al encogimiento sin causar excesivo daño a la fibra (**Figura 4.5., B y C**). El tratamiento con Bactosol WO podría ser más prolongado ya que no tiene lugar pérdida de peso (**Figura 4.5., A**).

El tratamiento con QS apenas influye en la resistencia al encogimiento debido a su escasa adsorción, por este motivo la reducción en el encogimiento respecto a la lana NT no es muy importante tal y como se puede observar en la **Figura 4.5. A, B y C**. A pesar de la pequeña cantidad de QS adsorbido en la superficie de la lana NT, la resistencia al encogimiento tras el posterior tratamiento enzimático mejora (**Figura 4.5. A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>**). Parece ser que tanto la aplicación de QS como la de enzima contribuyen a la resistencia al encogimiento simultáneamente pero de distinta forma. El quitosano refuerza los enlaces interfibras reduciendo así el libre movimiento de una fibra con respecto a otra, mientras que el enzima produce el suavizado de las escamas.



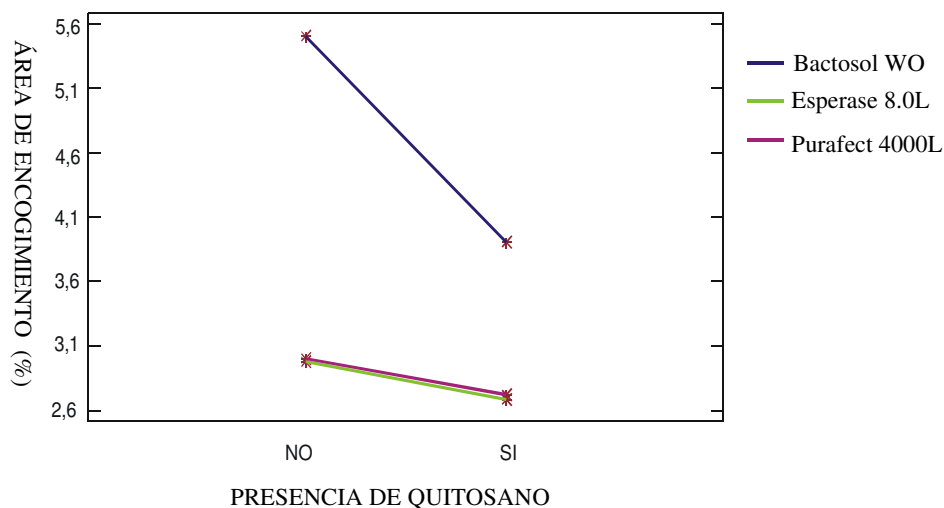


**Figura 4.5.** Área de encogimiento de lana tratada con 2 % s.p.f. Bactosol WO (A y A<sub>1</sub>), 0,5% Esperase 8.0L (B y B<sub>1</sub>), y 0,5 % s.p.f. Purafect 4000L (C y C<sub>1</sub>) con o sin pretratamiento con QS en función del tiempo de tratamiento enzimático.

**Tabla XXI** Análisis de la variancia para la respuesta resistencia al encogimiento de los tejidos tratados con Bactosol WO, Esperase 8.0L y Purafect 4000L con o sin pretratamiento con QS.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F-ratio	P-valor
Efectos principales					
A: enzima	23,0329	2	11,5165	11,61	0,0043
B: tiempo	3,63355	4	0,908387	0,92	0,4993
C: quitosano	3,92408	1	3,92408	3,96	0,0819
Interacciones					
AB	2,68559	8	0,335699	0,34	0,9267
AC	2,90841	2	1,4542	1,47	0,2867
BC	5,12173	4	1,28043	1,29	0,3504
Residuo	7,93313	8	0,991641		
Total	49,2394	29			

Según el análisis de la variancia (**Tabla XXI**) únicamente la variable enzima es significativa al 95% (p-valor <0,05) y la variable quitosano sería significativa al 90% (p-valor <0,1). El tiempo de tratamiento enzimático y las diferentes interacciones no son significativas.



**Figura 4.6.** Interacción entre enzima y quitosano para la respuesta área de encogimiento.

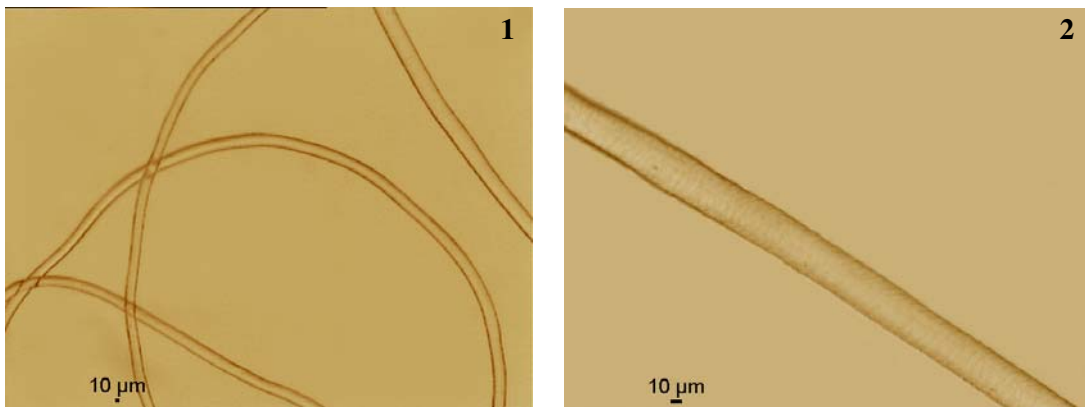
La contribución del QS en la reducción del encogimiento es más importante en los tejidos que han sido tratados con Bactosol WO que en los que se ha aplicado Esperase 8.0L o Purafect 4000L (**Figura 4.6.**).

## **4.2.5. Cambios morfológicos**

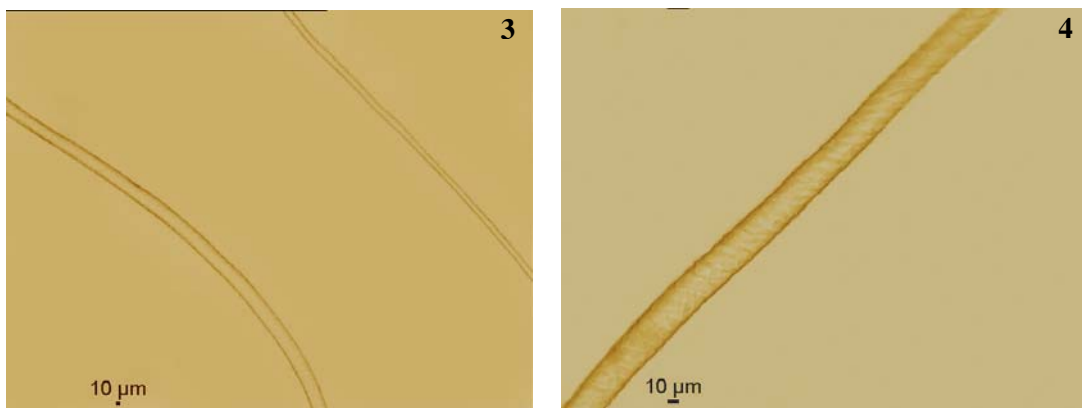
### **4.2.5.1. Microscopía óptica**

La microscopía óptica permitió una valoración del estado de las fibras tras los tratamientos enzimáticos. Las fotografías muestran que las fibras que han sido tratadas con 2% s.p.f. Bactosol WO o con QS+ 2% s.p.f. Bactosol WO (**Figuras 4.7. y 4.8.,** respectivamente) no han resultado dañadas cualquiera que haya sido el tiempo de tratamiento enzimático.

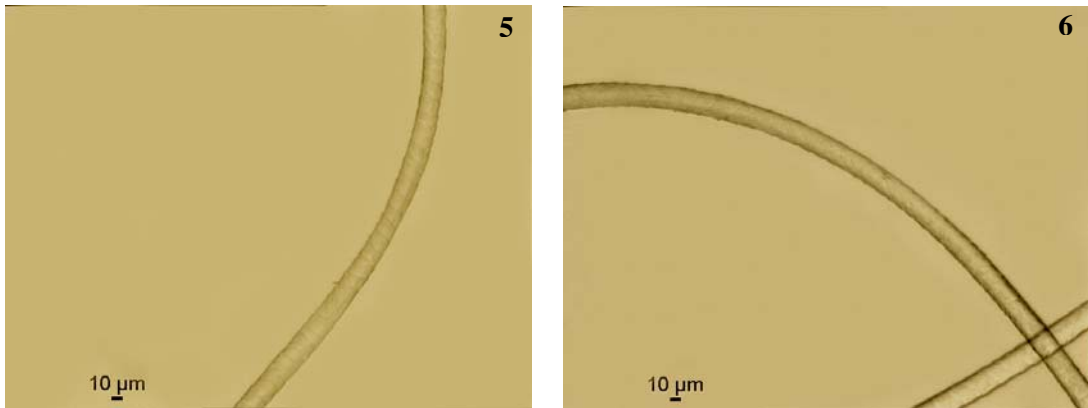
Bactosol WO 15 min



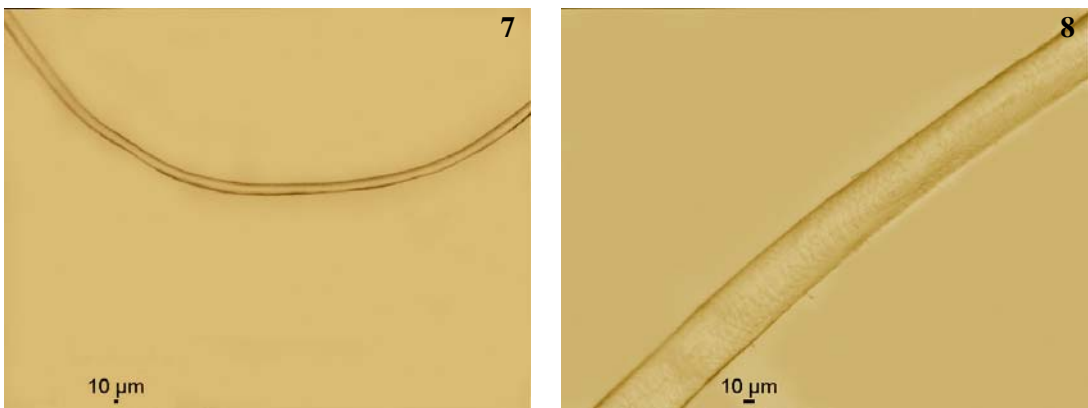
Bactosol WO 30 min



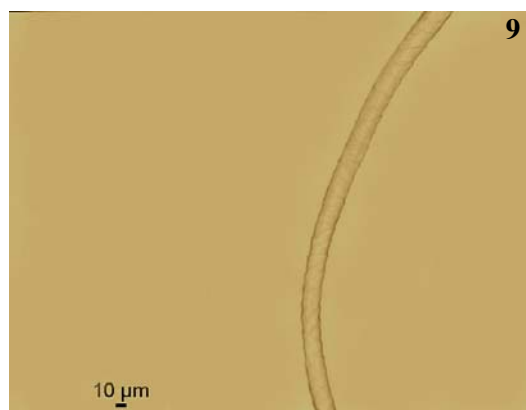
Bactosol WO 45 min



Bactosol WO 60 min

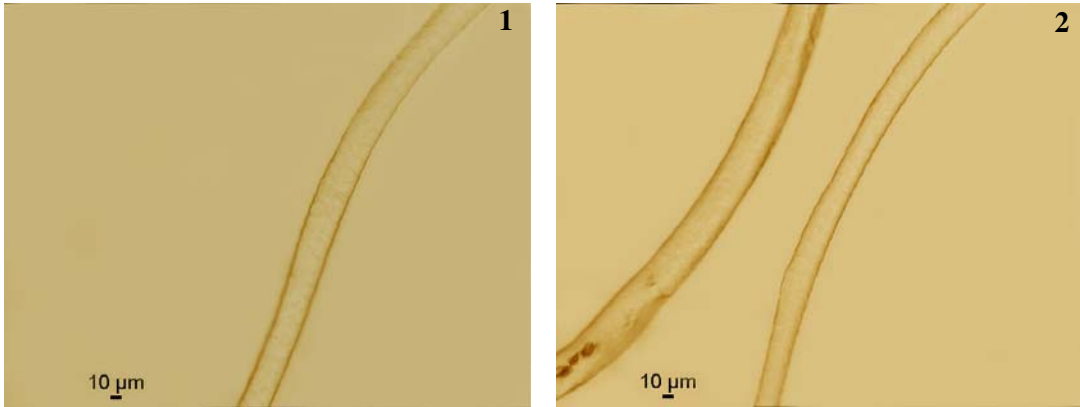


Bactosol WO 75 min

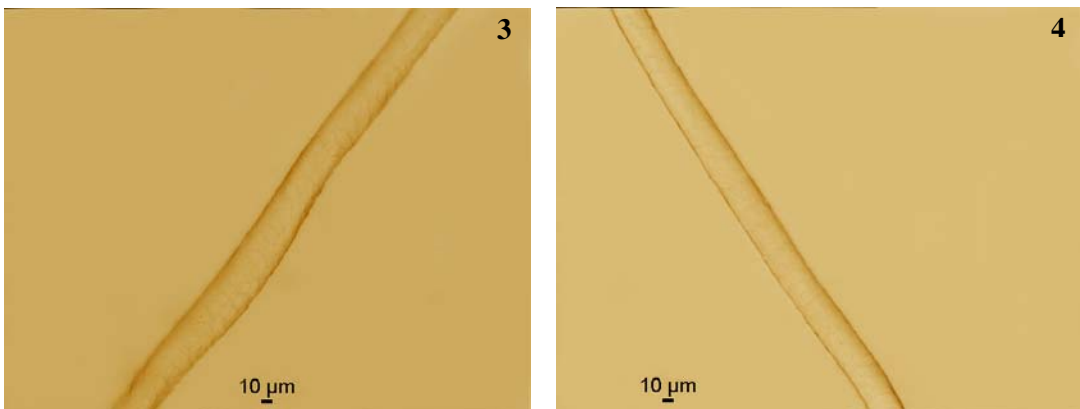


**Figura 4.7.** Fotografías de microscopía óptica de campo claro de fibras de lana tratadas con 2% s.p.f. Bactosol WO a diferentes tiempos.

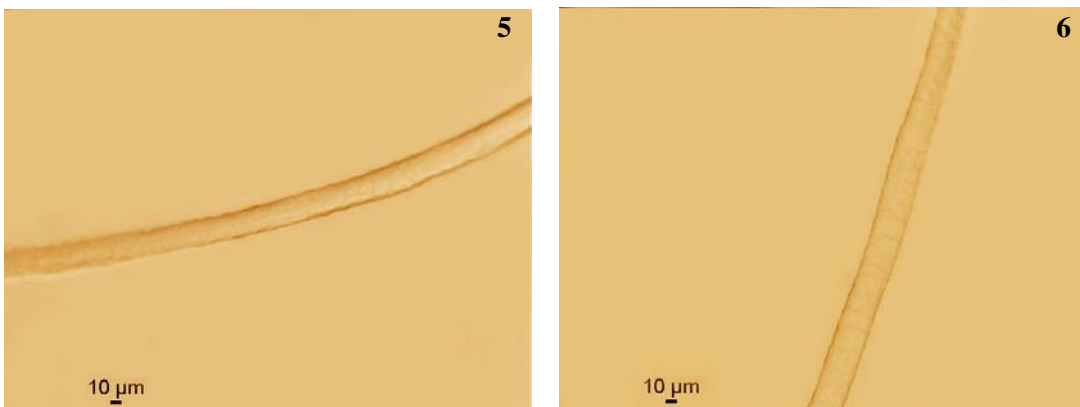
QS+Bactosol WO 15 min



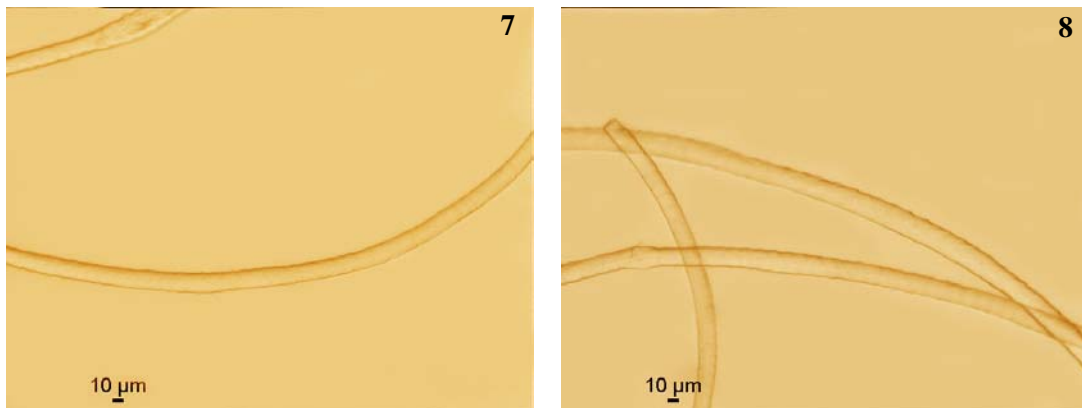
QS+Bactosol WO 30 min



QS+Bactosol WO 45 min



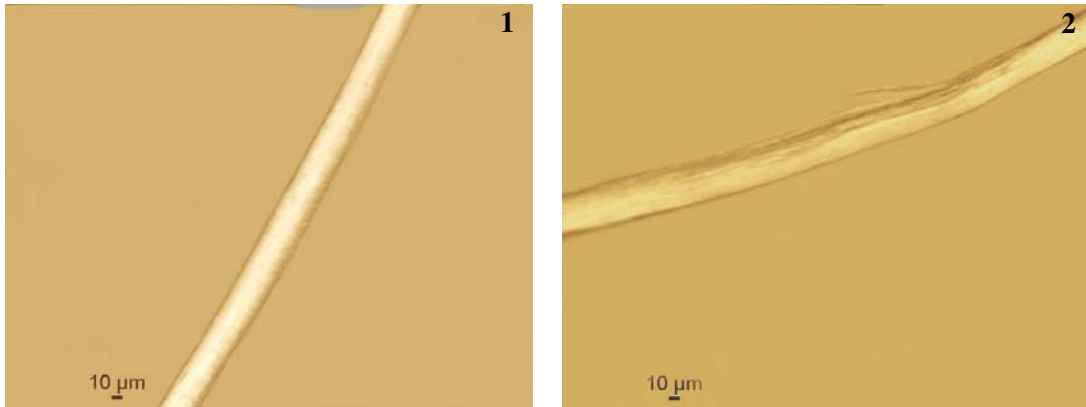
QS+Bactosol WO 60 min



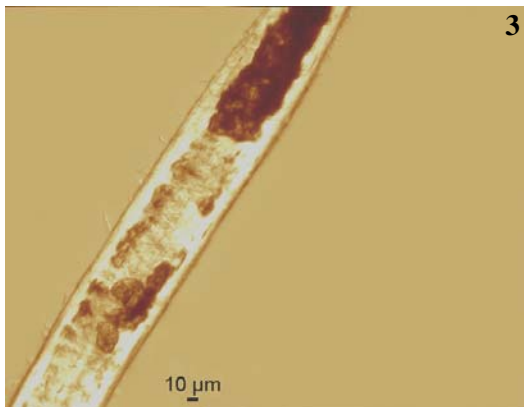
**Figura 4.8.** Fotografías de microscopía óptica de campo claro de fibras de lana tratadas con QS + 2% s.p.f. Bactosol WO a diferentes tiempos.

Cuando el tratamiento enzimático se realiza con 0,5% s.p.f. Esperase 8.0L se observa que la cutícula de alguna fibra está dañada incluso a tiempos de tratamiento cortos (15 min) (**Figura 4.9., 2**). Al incrementar el tiempo de tratamiento enzimático, algunas fibras resultan más afectadas (**Figura 4.9., 4**), mientras otras parece ser que no han perdido la cutícula (**Figura 4.9., 5**). Este hecho pone de manifiesto la irregularidad del tratamiento enzimático. Cuando la lana ha sido pretratada con QS se observa la misma tendencia (**Figura 4.10.**). Aunque en este caso no se observa que la cutícula de las fibras haya sido parcialmente eliminada hasta los 45 min de tratamiento enzimático (**Figura 4.10., 3**). También se observa una irregularidad del tratamiento enzimático ya que para el mismo tiempo de tratamiento enzimático mientras algunas fibras muestran pérdida de cutícula (**Figura 4.10., 6**), otras conservan su integridad (**Figura 4.10., 7**) tal y como habían observado otros autores (Galante y col., 1998).

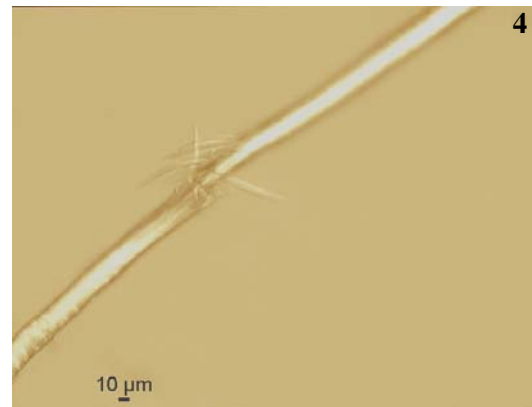
Esperase 8.0L 15 min



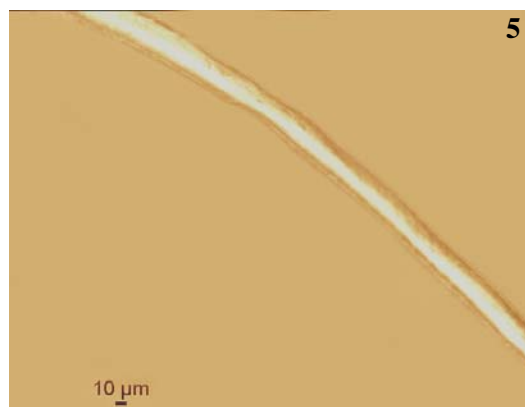
Esperase 8.0L 45 min



Esperase 8.0L 60 min

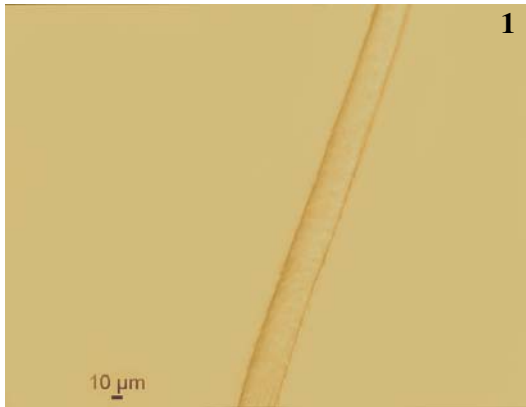


Esperase 8.0L 75 min

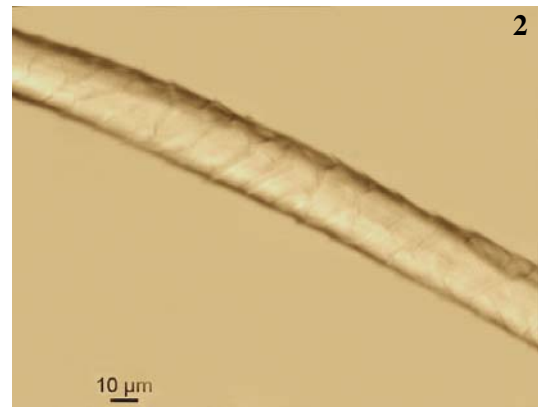


**Figura 4.9.** Fotografías de microscopía óptica de campo claro de fibras de lana tratadas con 0,5% s.p.f. Esperase 8.0L.

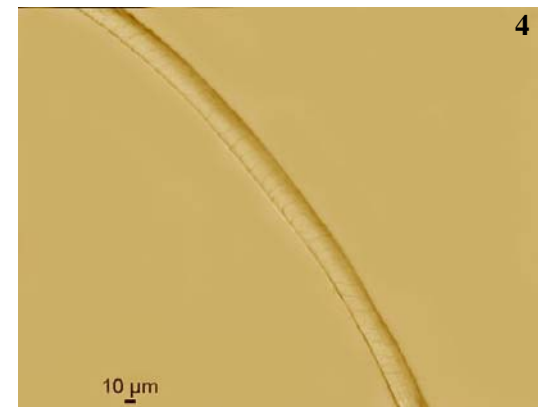
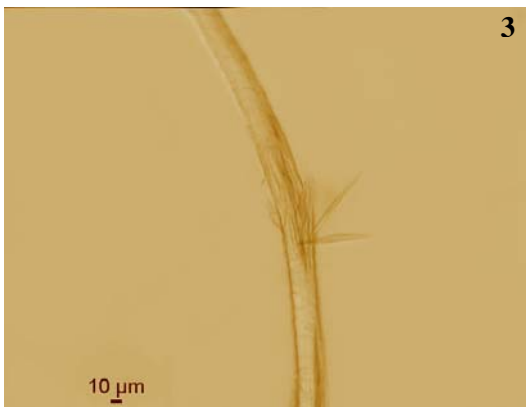
QS+Esperase 8.0L 15 min



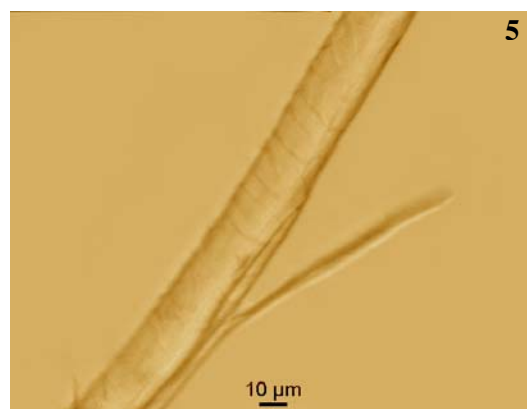
QS+Esperase 8.0L 30 min



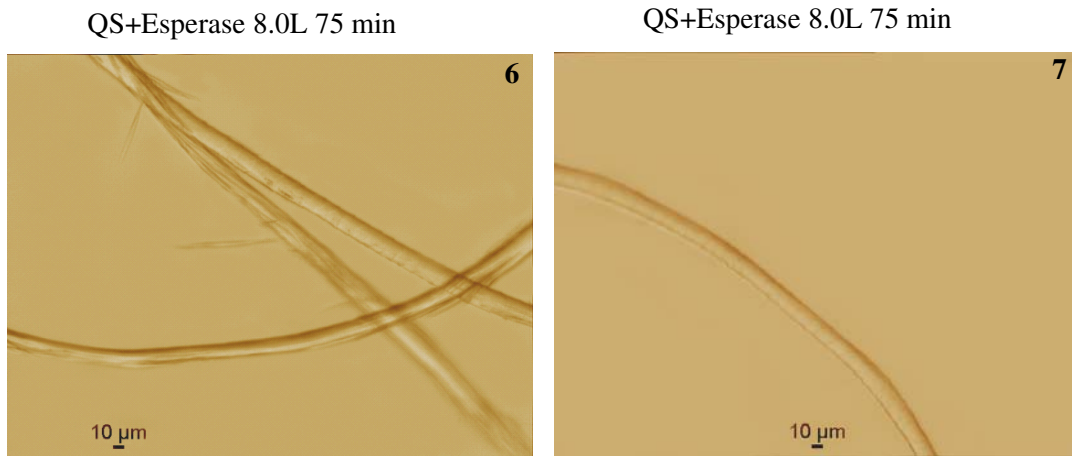
QS+Esperase 8.0L 45 min



QS+Esperase 8.0L 60 min





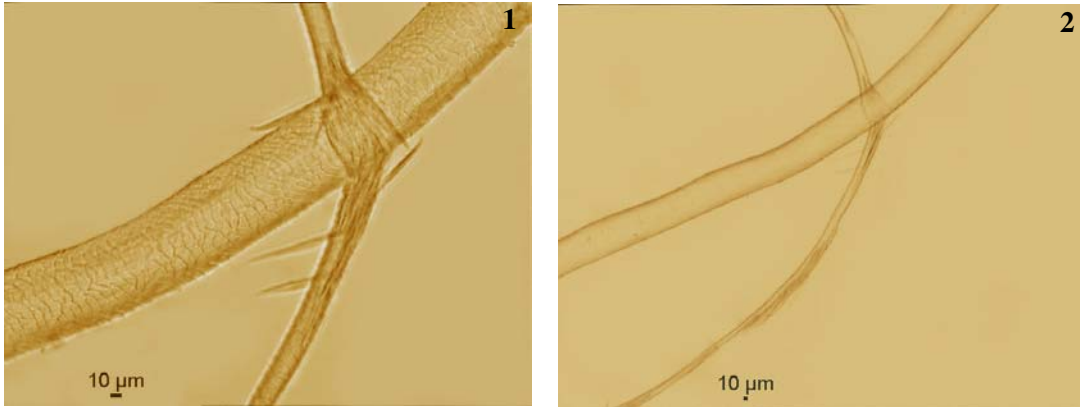


**Figura 4.10.** Fotografías de microscopía óptica de campo claro de fibras de lana tratadas con QS + 0,5% s.p.f. Esperase 8.0L a diferentes tiempos.

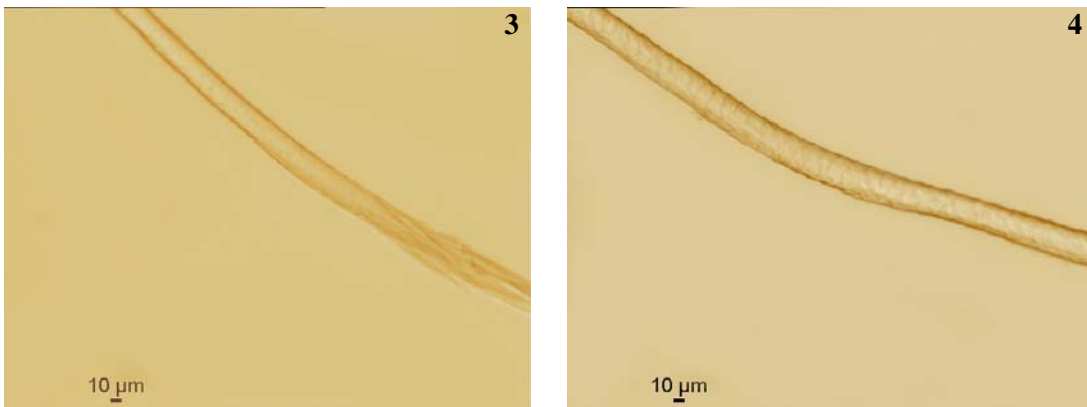
Al aplicar 0,5% s.p.f. Purafect 4000L los resultados son similares a los obtenidos con Esperase 8.0L (**Figura 4.11.**). En este caso a los 15 min de tratamiento enzimático ya tiene lugar la desfibrilación de alguna fibra (**Figura 4.11., 1 y 2**). También se observa que el tratamiento no es regular porque mientras unas fibras resultan dañadas (**Figura 4.11., 3**), otras permanecen intactas (**Figura 4.11., 4**).

Al realizar el pretratamiento con QS se observa la misma tendencia (**Figura 4.12.**), mientras algunas fibras resultan muy dañadas con pérdida de cutícula y desfibrilación (**Figura 4.12., 4**), otras a pesar de que el tratamiento enzimático es más elevado no están afectadas (**Figura 4.12., 7 y 9**).

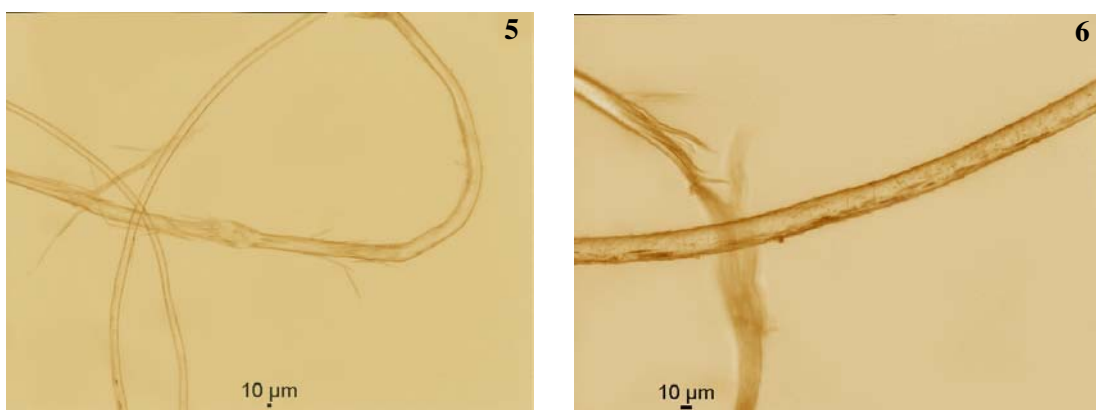
Purafect 4000L 15 min



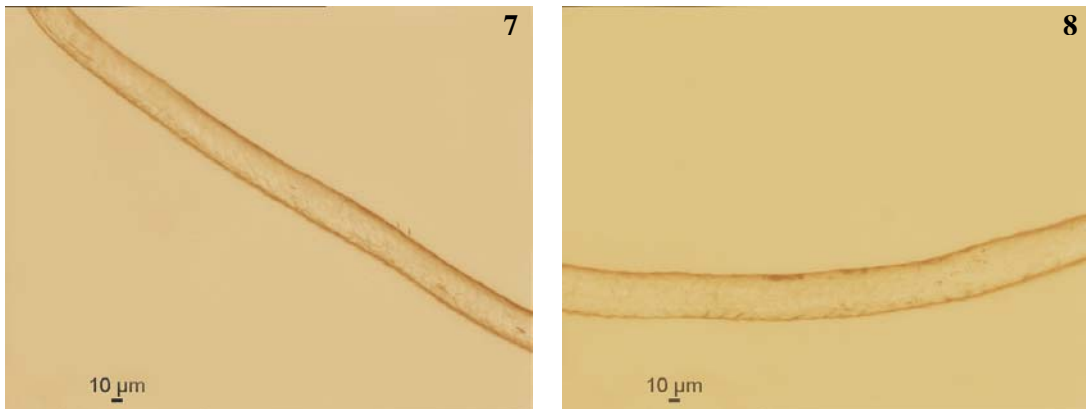
Purafect 4000L 30 min



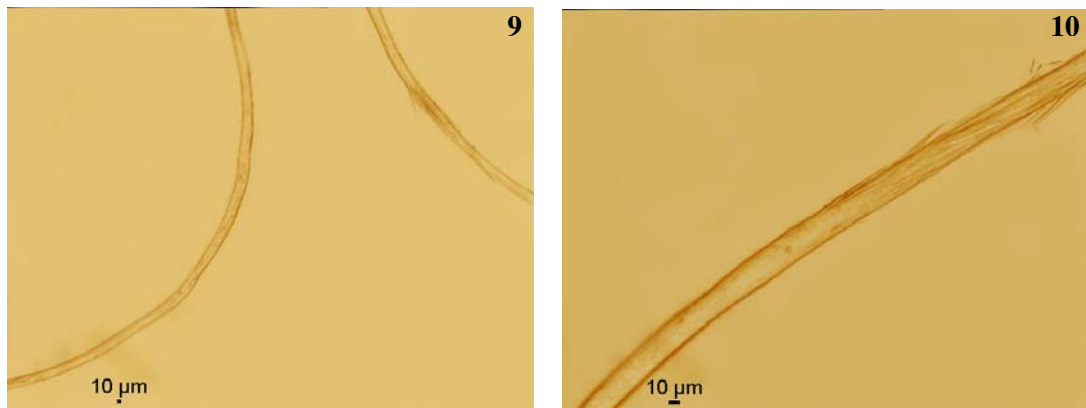
Purafect 4000L 45 min



Purafect 4000L 60 min

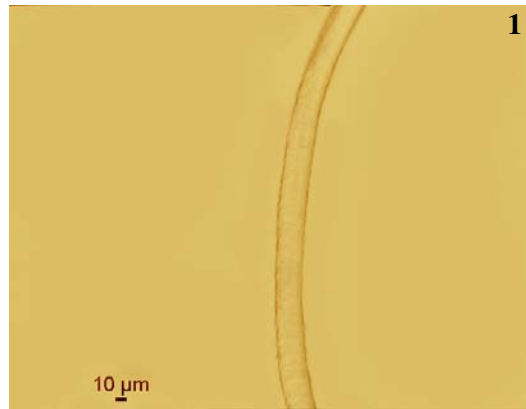


Purafect 4000L 75 min

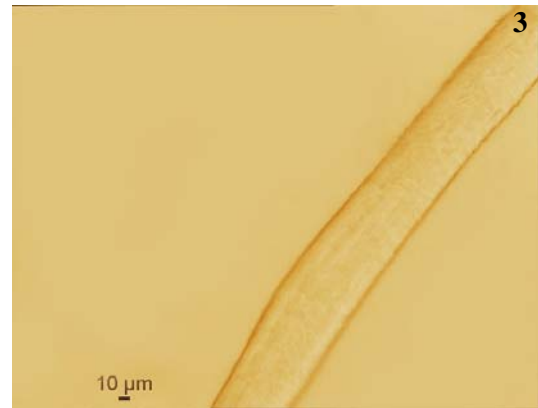
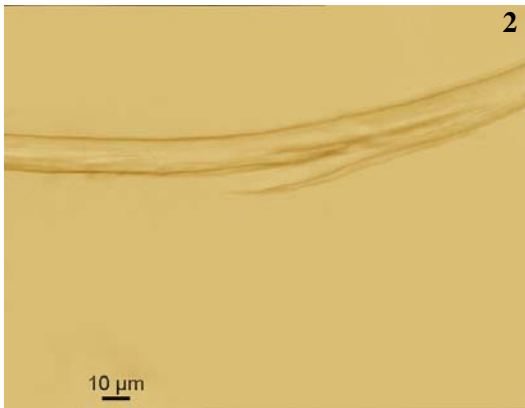


**Figura 4.11.** Fotografías de microscopía óptica de campo claro de fibras de lana tratadas con 0,5% s.p.f. Purafect 4000L a diferentes tiempos.

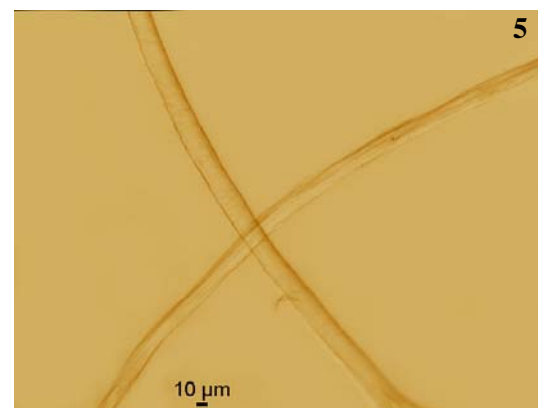
QS+Purafect 4000L 15 min



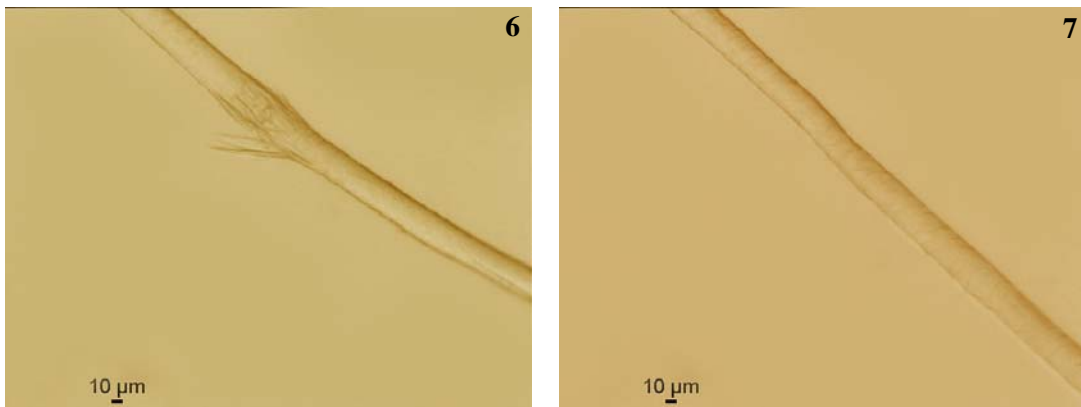
QS+Purafect 4000L 30 min



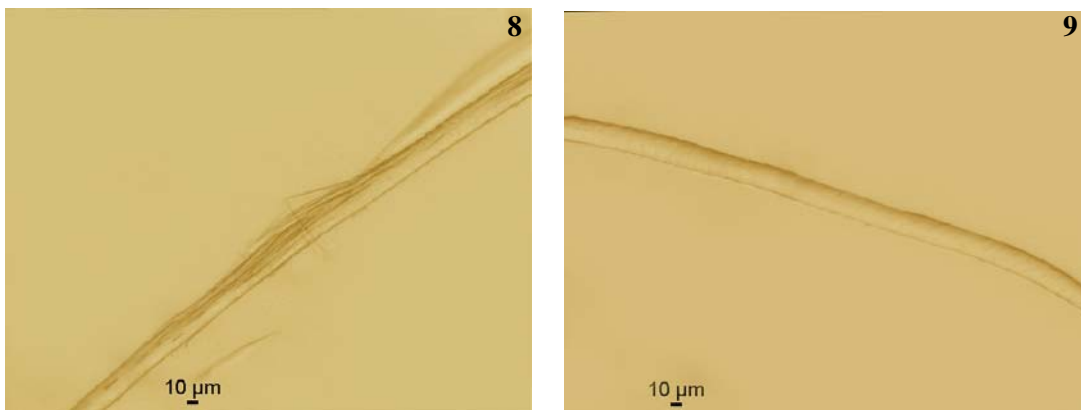
QS+Purafect 4000L 45 min



QS+Purafect 4000L 60 min



QS+Purafect 4000L 75 min



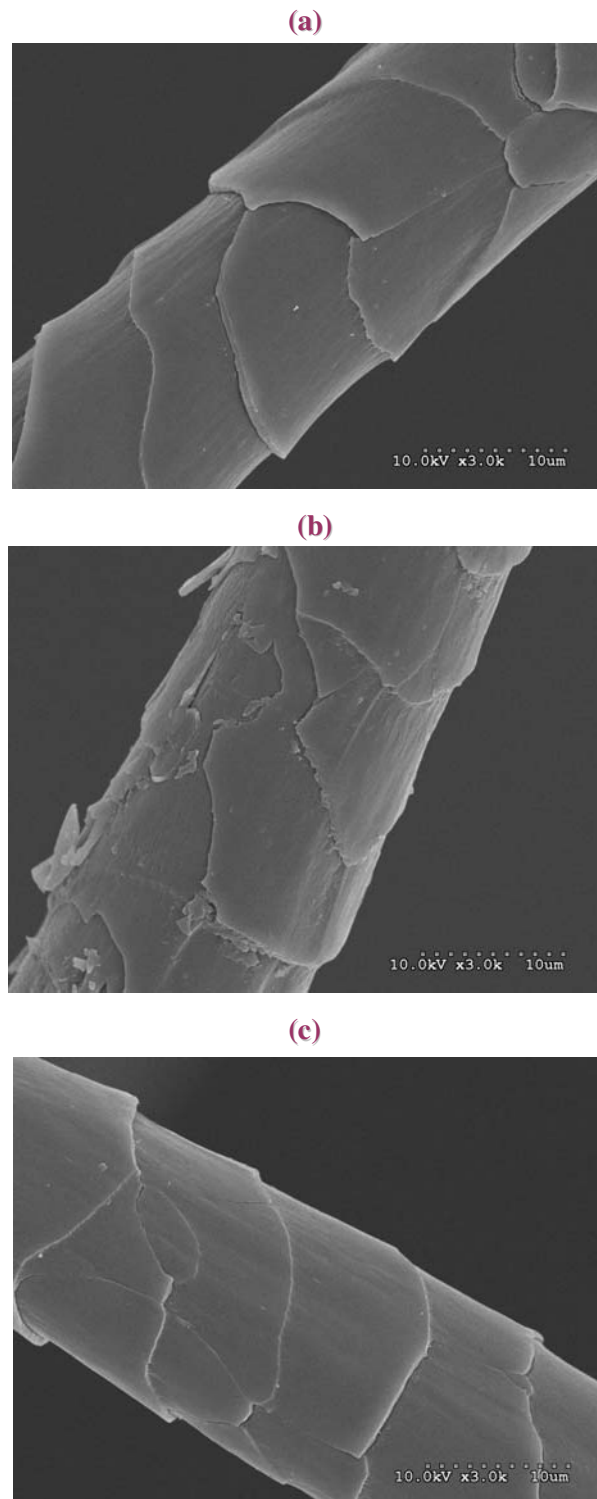
**Figura 4.12.** Fotografías de microscopía óptica de campo claro de fibras de lana tratadas con QS + 0,5% s.p.f. Purafect 4000L a diferentes tiempos

#### 4.2.5.2. Microscopía electrónica de barrido

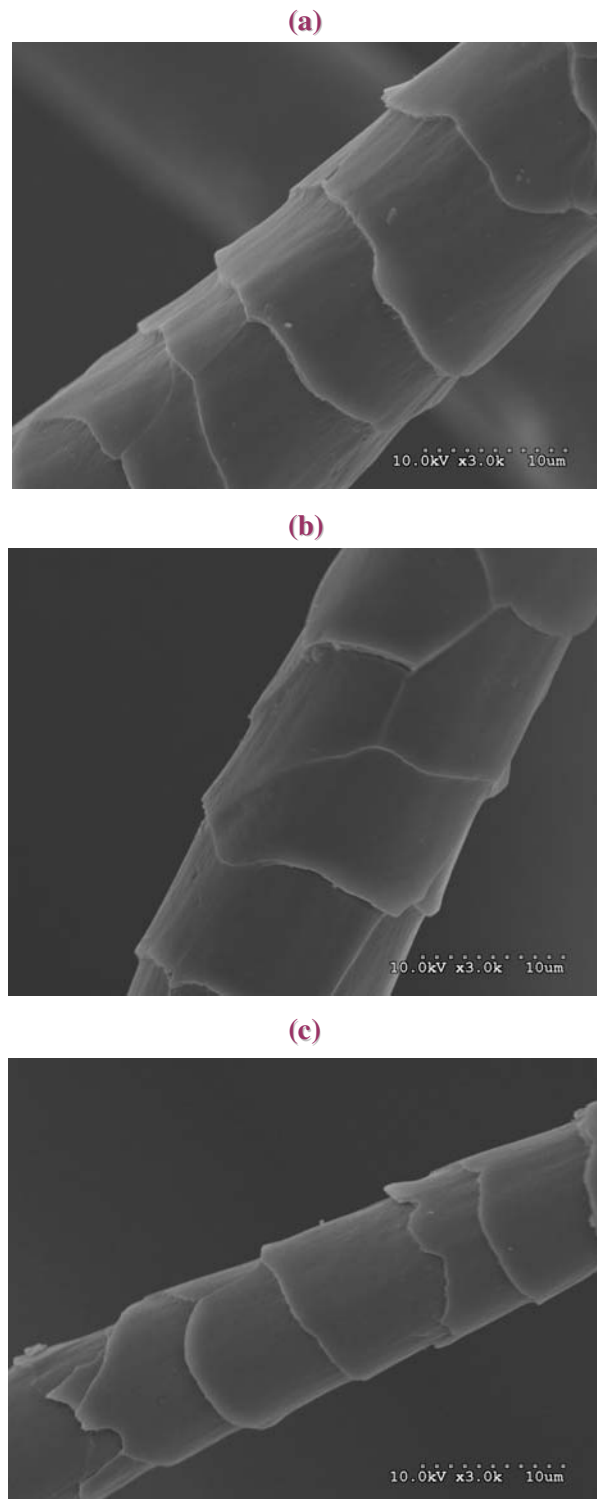
A continuación se muestran unas fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) que se realizaron a los tejidos tratados con Bactosol WO y Esperase 8.0L.

Las microfotografías (**Figura 4.13. y 4.14.**) muestran que las fibras de lana que han sido tratadas con Bactosol WO no están dañadas, pues conservan su cutícula y por tanto no se observan desprendimientos de células cuticulares. En cambio el tratamiento con Esperase 8.0L resulta ser irregular, produciéndose en algunas fibras la liberación de células cuticulares y mostrando las células corticales a tiempos de tratamiento cortos (**Figura 4.15.**). Sin embargo, si la lana ha sido pretratada con QS, solamente algunas fibras muestran un daño excesivo (**Figura 4.16.**) debido, probablemente, a que la

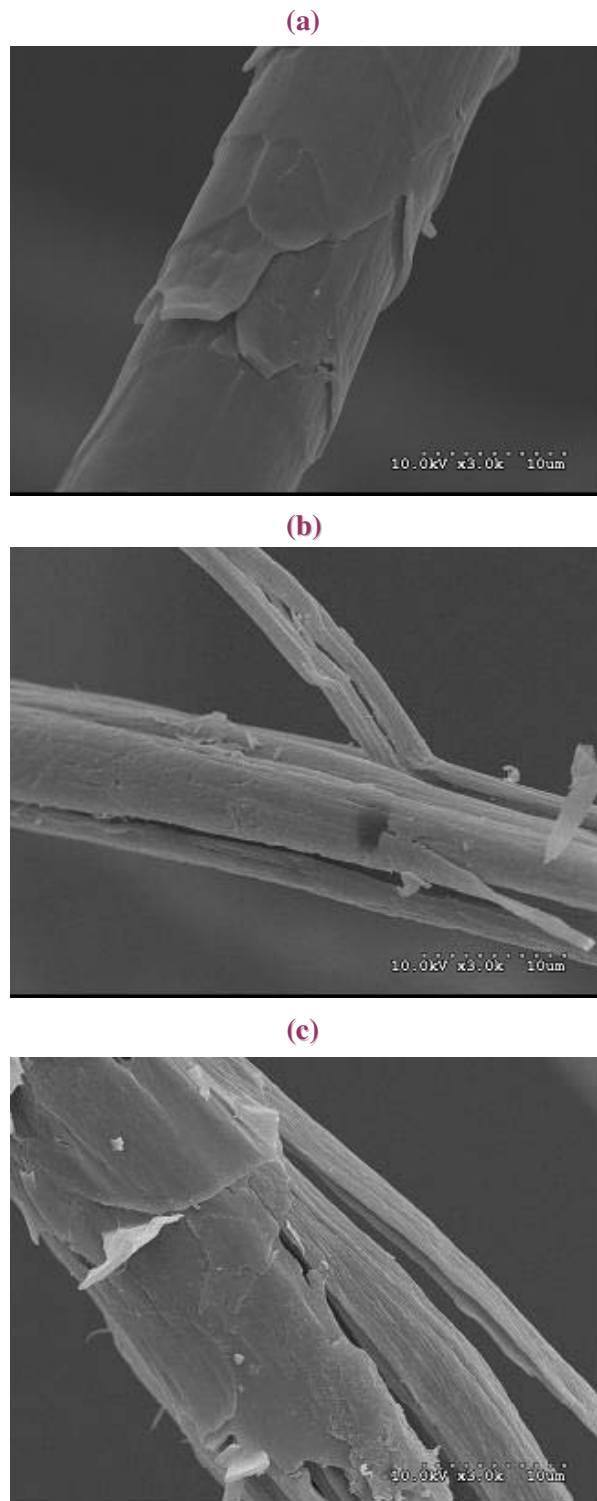
película de QS formada sobre la superficie de la fibra evitaría el desprendimiento de las células cuticulares.



**Figura 4.13.** Fotografías de microscopía electrónica de barrido de fibras de lana tratadas con 2% s.p.f. Bactosol WO durante 15 min (a), 30 min (b) y 60 min (c).

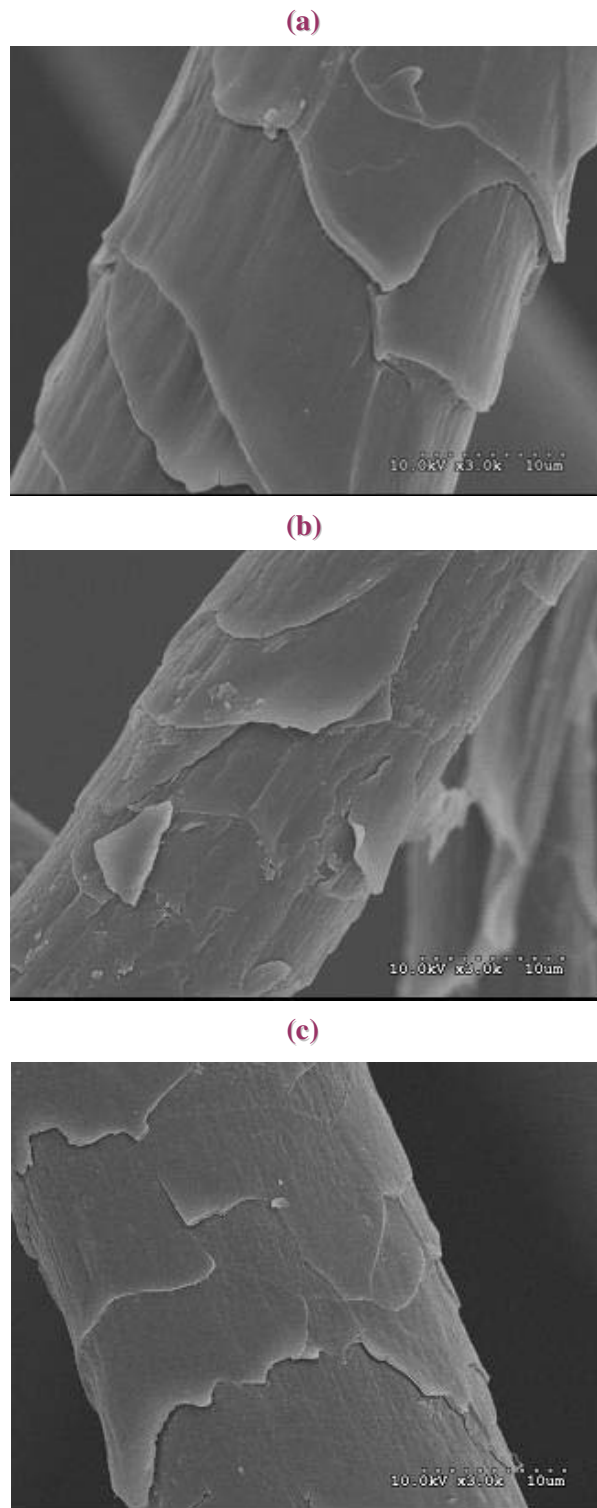


**Figura 4.14.** Fotografías de microscopía electrónica de barrido de fibras de lana tratadas con QS+ 2% s.p.f. Bactosol WO durante 15 min (a), 30 min (b) y 60 min (c).



**Figura 4.15.** Fotografías de microscopía electrónica de barrido de fibras de lana tratadas con 0,5% s.p.f. Esperase 8.0L durante 15 min (a), 30 min (b) y 60 min (c).





**Figura 4.16.** Fotografías de microscopía electrónica de barrido de fibras de lana tratadas con QS +0,5% s.p.f. Esperase 8.0L durante 15 min (a), 30 min (b) y 60 min (c).

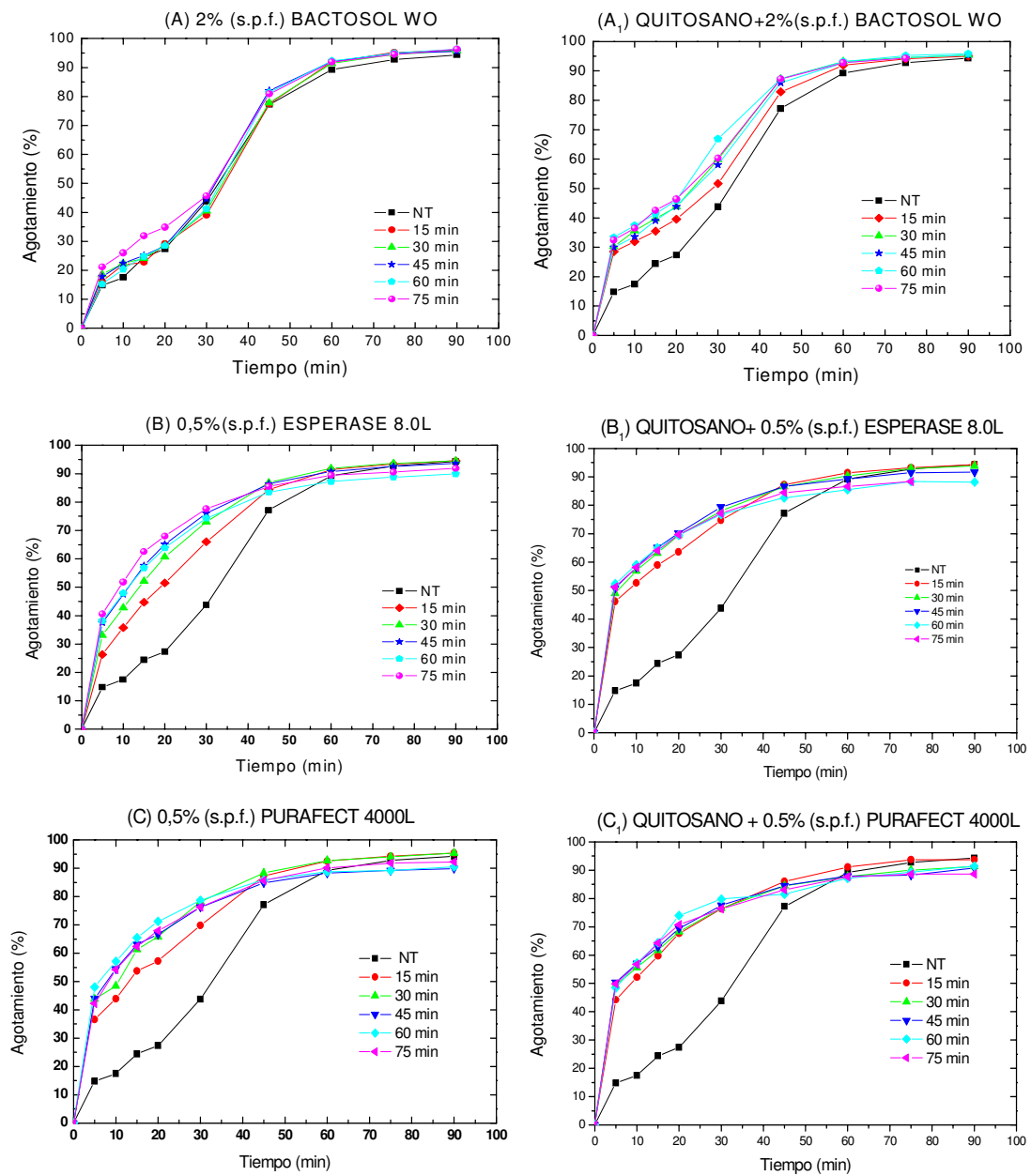
## **4.2.6. Comportamiento tintóreo**

### **4.2.6.1. Cinética de tintura**

Se realizaron tinturas para detectar si se habían producido cambios importantes en la estructura morfológica de las fibras de lana debido a los tratamientos con enzima y QS. Los tejidos tratados con Bactosol WO muestran la misma cinética de tintura y el mismo agotamiento final que el tejido NT (**Figura 4.17., A**). Sin embargo, los tratados con Esperase 8.0L y Purafect 4000L (**Figura 4.17., B y C**) presentan una cinética de tintura diferente al del tejido NT de acuerdo con los hallazgos de otros autores (Schumacher y col., 2001). En los primeros estadios la velocidad de tintura es mayor que en el tejido NT, siendo más destacable en los tejidos que han sido tratados durante más tiempo con enzima.

Cuando las muestras han sido pretratadas con QS (**Figura 4.17., A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> y C<sub>1</sub>**) se observa una mayor diferencia en la cinética de tintura respecto al tejido NT principalmente en los primeros minutos de la tintura. El pretratamiento con QS promueve un incremento del agotamiento de los colorantes ya que la película de QS, con grupos amina, en la superficie de las fibras incrementa la adsorción del colorante en tiempos cortos de tintura, contribuyendo al aumento de la velocidad de tintura. En los estadios posteriores de la tintura, el colorante migra desde la película de QS hacia el interior de la fibra, dejando sitios activos libres donde otras moléculas de colorante pueden ser adsorbidos, aumentando así el agotamiento (Vílchez y col., 2001; Jovic y col., 2005).

El incremento del agotamiento de los colorantes es más elevado en los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L y QS+Purafect 4000L que en los tratados con QS+Bactosol WO como consecuencia de los cambios estructurales de las fibras tratadas con Esperase 8.0L y Purafect 4000L. En estos tejidos el colorante adsorbido por la película de QS puede penetrar en la fibra por dos posibles vías de difusión la intercelular y la intracelular. Estos resultados además confirman que el QS permanece en la fibra de lana tras los tratamientos enzimáticos, indicando la ausencia de hidrólisis del QS por el enzima.



**Figura 4.17.** Agotamiento de la tricromía de colorantes en función del tiempo de tintura de muestras tratadas con 2% s.p.f. Bactosol WO (A y A<sub>1</sub>), 0,5% s.p.f. Esperase 8.0L (B y B<sub>1</sub>) y 0,5% s.p.f. Purafect 4000L (C y C<sub>1</sub>) con o sin pretratamiento con QS a diferentes tiempos de tratamiento enzimático.

#### 4.2.6.2. K/S

El K/S es una medida de la duplicidad del color. Este parámetro nos permite evaluar las diferencias en el color de las muestras tras la tintura. Las medidas se realizaron en los tejidos sometidos al proceso total de tintura.

Los valores de K/S obtenidos en los tejidos tratados con Bactosol WO y QS+Bactosol WO son similares a los obtenidos en el tejido NT (**Tabla XXII**). La intensidad de color es la misma en todas las muestras. Esto nos indica que no ha tenido lugar una modificación muy importante de la estructura de la lana.

Los valores de K/S de las muestras tratadas con Esperase 8.0L y Purafect 4000L son inferiores que los de la muestra NT disminuyendo progresivamente a medida que el tiempo de tratamiento con enzima aumenta (**Tabla XXIII, XXIV**). El mismo efecto se observa en las muestras que han sido pretratadas con QS indicando una modificación similar de la estructura morfológica de las fibras al de las fibras tratadas únicamente con enzima.

Considerando que el agotamiento final es prácticamente el mismo para todos los sistemas investigados, se sugiere que la difusión y migración del colorante hacia el interior de las fibras está facilitado por los tratamientos con Esperase 8.0L y Purafect 4000L.

**Tabla XXII** Valores de K/S de lana NT y de lana tratada con 2% s.p.f. Bactosol WO y QS+2% s.p.f. Bactosol WO en función del tiempo de tratamiento enzimático tras la tintura con la tricromía de colorantes.

Tratamiento	Tiempo de tratamiento Bactosol WO (min)	K/S
NT		13,45
BACTOSOL WO	15	12,79
	30	13,28
	45	13,67
	60	13,83
	75	13,70
QS+BACTOSOL WO	15	13,31
	30	13,27
	45	13,37
	60	13,38
	75	13,60

**Tabla XXIII** Valores de K/S de lana NT y de lana tratada con 0,5% s.p.f. Esperase 8.0L y QS+0,5% s.p.f. Esperase 8.0L a diferentes tiempos de tratamiento enzimático tras la tintura con la tricromía de colorantes.

Tratamiento	Tiempo tratamiento Esperase 8.0L (min)	K/S
NT		13,45
ESPERASE 8.0L	15	11,68
	30	9,49
	45	7,91
	60	7,25
	75	6,65
QS+ESPERASE 8.0L	15	12,60
	30	9,97
	45	8,40
	60	7,37
	75	6,83

**Tabla XXIV** Valores de K/S de lana NT y de lana tratada con 0,5% s.p.f. Purafect 4000L y QS+0,5% s.p.f. Purafect 4000L a diferentes tiempos de tratamiento enzimático tras la tintura con la tricromía de colorantes.

Tratamiento	Tiempo tratamiento Esperase 8.0L (min)	K/S
NT		13,45
PURAFECT 4000L	15	10,23
	30	8,14
	45	7,16
	60	6,24
	75	6,71
QS+PURAFECT 4000L	15	9,42
	30	8,04
	45	7,57
	60	7,11
	75	7,24

#### 4.2.6.3. Solidez al lavado

La solidez al lavado se realizó en los tejidos teñidos que habían sido tratados con enzima durante 15 y 30 minutos de acuerdo con la norma (TM 193). Los valores obtenidos en los tejidos tratados con Bactosol WO, con o sin pretratamiento con QS (Tabla XXV), indican una solidez al lavado semejante al tejido NT, pero con valores de descarga, tanto en algodón como en lana, ligeramente superiores en los pretratados con QS. La misma tendencia se observa en los tejidos tratados con los otros dos enzimas (Tabla XXVI y XXVII).

**Tabla XXV** Solidez al lavado (TM 193) de lana NT y de lana tratada con 2% s.p.f. Bactosol WO y QS+2% s.p.f. Bactosol WO teñidas con la tricromía de colorantes.

Tratamiento	Tiempo de tratamiento Esperase 8.0L(min)	Escala de grises	Descarga	
			algodón	lana
<b>Bactosol WO 2% s.p.f.</b>	15	2	2/3	4
	30	2	1/2	4
	45	2/3	2/3	4
	60	2	1/2	4
	75	2	3	5
<b>QS+Bactosol WO 2% s.p.f.</b>	15	2	3/4	5
	30	2	3/4	4/5
	45	2	4	4/5
	60	2	4	4/5
	75	2	3/4	4/5
<b>NT</b>		3	1/2	3/4

**Tabla XXVI** Solidez al lavado (TM 193) de lana NT y de lana tratada con 0,5% s.p.f. Esperase 8.0L y QS+0,5 % s.p.f. Esperase 8.0L durante 15 y 30 minutos teñidas con la tricromía de colorantes.

Tratamiento	Tiempo de tratamiento Esperase 8.0L(min)	Escala de grises	Descarga	
			algodón	lana
<b>Esperase 8.0L 0,5% s.p.f.</b>	15	2	4	5
	30	2	4	4/5
	45	2	3/4	4/5
	60	2	4/5	4/5
	75	2	4/5	4/5
<b>QS+Esperase 8.0L 0,5% s.p.f.</b>	15	2	3	4/5
	30	2	4	4/5
	45	2	4	4/5
	60	2	4	4/5
	75	2	4	5
<b>NT</b>		3	1/2	3/4

**Tabla XXVII** Solidez al lavado (TM 193) de lana NT y de lana tratada con 0,5% s.p.f. Purafect 4000L y QS+0,5% s.p.f. Purafect 4000L teñidas con la tricromía de colorantes.

Tratamiento	Tiempo de tratamiento (min)	Escala de grises	Descarga	
			algodón	lana
<b>Purafect 4000L 0,5% s.p.f.</b>	15	2	2/3	2
	30	2/3	2	3/4
	45	2	1/2	4/5
	60	2	2/3	4/5
	75	1/2	2	4
<b>QS+Purafect 4000L 0,5% s.p.f.</b>	15	3	5	5
	30	2/3	5	5
	45	2	4	5
	60	2	5	5
	75	2	4/5	5
<b>NT</b>		3	1/2	3/4

De los resultados obtenidos en este apartado se deduce que Bactosol WO mejora ligeramente el grado de blanco y el encogimiento y además no provoca pérdida de peso. Cuando se ha realizado un pretratamiento con QS la resistencia al encogimiento es sensiblemente mejor. Las observaciones de microscopía óptica y electrónica muestran que las fibras no han resultado dañadas. Los tejidos tratados con Bactosol WO muestran

la misma cinética y el mismo agotamiento final de tintura que el tejido NT, aumentándose la velocidad de tintura cuando el tejido ha sido pretratado con QS. Por tanto dicho proceso puede ser transferido a la industria ya que no es necesario un control exhaustivo del tratamiento enzimático.

Esperase 8.0L y Purafect 4000L son más agresivos que Bactosol WO. Se obtienen mejores resultados de grado de blanco y encogimiento pero van asociados a una elevada pérdida de peso, especialmente cuando el tiempo de tratamiento enzimático es superior a 15 minutos. No obstante, al realizar un pretratamiento con QS los valores de pérdida de peso son inferiores. Este hecho puede indicar que el QS contribuye a la reducción del dañado de la lana cuando los tiempos de tratamiento enzimático son elevados.

La solubilidad en urea bisulfito tiende a aumentar al incrementar el tiempo de tratamiento enzimático. Sin embargo, cuando el tejido ha sido pretratado con QS, la solubilidad es menor, por tanto el QS protegería a la fibra.

El análisis de la variancia muestra que para las respuestas pérdida de peso, grado de blanco, solubilidad en urea-bisulfito y resistencia al encogimiento, las tres variables estudiadas, enzima, tiempo de tratamiento enzimático y quitosano son significativas. Lo que indica que las diferencias observadas no se deben al error experimental sino al efecto de estas variables.

Las fotografías de microscopía óptica y electrónica muestran que algunas fibras resultan dañadas mientras otras permanecen intactas, poniendo de manifiesto la irregularidad del tratamiento enzimático.

Esperase 8.0L y Purafect 4000L presentan una cinética de tintura diferente al tejido NT. El incremento del agotamiento de los colorantes es más elevado en los tejidos pretratados con QS. La difusión y migración del colorante hacia el interior de la fibra está facilitada por los tratamientos con Esperase 8.0L y Purafect 4000L.

De los ensayos realizados se deduce que el QS permanece en la superficie de la fibra tras el posterior tratamiento enzimático ya que el grado de blanco y la solubilidad en UB sólo disminuyen ligeramente y la velocidad de tintura aumenta respecto a los tejidos que no han sido pretratados con QS.

Parece ser que el QS y el enzima reducen el encogimiento, simultáneamente pero de distinta forma. El QS reduciría el libre movimiento de una fibra respecto a otra, mientras que el enzima suavizaría las escamas de las fibras.

Con el fin de profundizar en el efecto que causa el QS y el enzima en las fibras se amplió el estudio utilizando el enzima Esperase 8.0L variando la concentración.

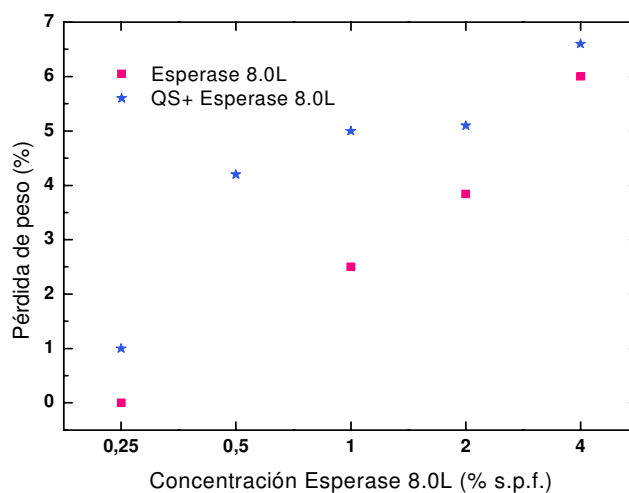


### 4.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ESPERASE 8.0L EN LANA PRETRATADA CON QUITOSANO

Los tratamientos se realizaron a distinta concentración durante 30 minutos en tejido de calada denominado TPC3. Además, previamente al tratamiento enzimático se realizaron tratamientos con el biopolímero quitosano (QS I) con el fin de continuar estudiando su efecto sobre la actividad del enzima.

#### 4.3.1. Pérdida de peso

La pérdida de peso aumenta al incrementar la concentración de Esperase 8.0L tanto de la lana NT como la pretratada con QS (**Figura 4.18.**). Para una misma concentración de Esperase 8.0L la pérdida de peso es superior en el tejido tratado con QS indicando una mayor actividad enzimática. Teniendo en cuenta que no es conveniente que la pérdida de peso supere valores de 3-4% se deberían evitar tratamientos en los que se utiliza una concentración superior de Esperase 8.0L del 0,25% para 30 minutos de tiempo de tratamiento enzimático.



**Figura 4.18.** Pérdida de peso del tejido en función de la concentración de Esperase 8.0L durante 30 minutos con o sin pretratamiento con quitosano.

### 4.3.2 Grado de blanco y amarilleamiento

Si comparamos la muestra NT con la tratada con Esperase 8.0L podemos apreciar una mejora importante del grado de blanco, en todas las concentraciones utilizadas a pesar del tratamiento con QS (**Tabla XXVIII**). El mayor valor de grado de blanco se obtiene al aplicar la concentración más elevada de Esperase 8.0L. Esto puede ser debido a la mayor eficiencia al eliminar los pigmentos naturales de la superficie de la lana los cuales están unidos a la proteína y se encuentran principalmente en la cutícula (Fornelli, 1994; Jovancic y col., 2001). El tratamiento con QS provoca sólo una ligera disminución del grado de blanco debido al color natural que presenta este biopolímero. Por lo tanto se deduce que el enzima afecta a las fibras de lana mientras el quitosano permanece en la superficie de las mismas.

**Tabla XXVIII** Grado de blanco y amarilleamiento de tejido NT, pretratado con QS y ambos tratados con Esperase 8.0L a distinta concentración durante 30 minutos.

Muestras	Concentración Esperase 8.0L (% s.p.f.)	Grado de blanco	Grado de amarilleamiento
		CIE Ganz 82	ASTM E313
NT	0	-27,43	26,36
ESPERASE 8.0L	0,25	-17,91	23,64
	0,5	-	21,12
	1	-1,49	19,79
	2	1,92	19,26
	4	5,35	18,53
QS+ESPERASE 8.0L	0,25	-15,19	22,63
	0,5	-2,62	19,94
	1	0,20	19,86
	2	-2,65	19,92
	4	2,65	18,22

### 4.3.3. Resistencia al encogimiento

El área de encogimiento de las muestras tratadas enzimáticamente es menor, en cada uno de los ciclos de lavado, que el que presenta la muestra NT (**Figura 4.19., A**). Al aumentar la concentración de Esperase 8.0L el área de encogimiento tiende a disminuir de acuerdo con los hallazgos de otros autores (Jovancic y col., 2001). Sin embargo, a

concentraciones elevadas la pérdida de peso es bastante importante indicando así el posible dañado de la fibra. Los enzimas proteolíticos promueven el suavizado de la cutícula, y la eliminación de la endocutícula (Hollfelder y col., 2000). Debido a estos efectos se reduce la tendencia natural de la lana a enfieltrarse.

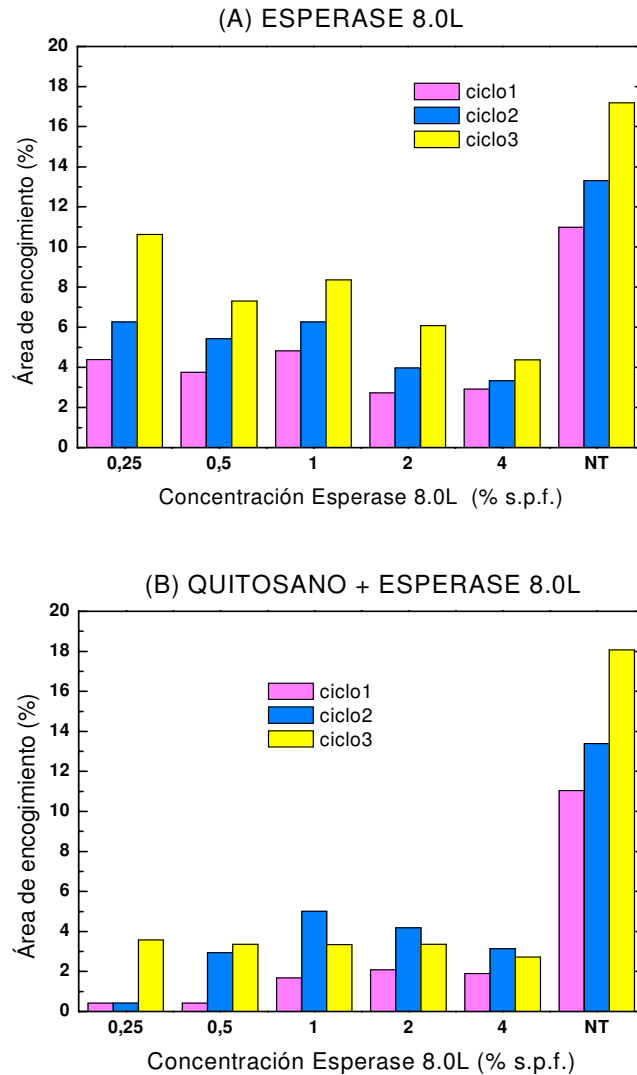
Al igual que la lana NT el área de encogimiento tiende a aumentar al incrementar el número de ciclos de lavado.

En la lana pretratada con QS (**Figura 4.19., B**), los valores del área de encogimiento son menores que los que presentan las muestras de lana que han sido solamente tratadas con Esperase 8.0L, incluso a la menor concentración (0,25%). Por lo tanto la presencia de QS resulta positiva para reducir el encogimiento. Este efecto del QS se puede atribuir a la unión entre fibras promovida por dicho polímero evitando el desplazamiento entre ellas cuando se somete al tejido a un lavado acuoso con agitación o al hinchamiento del QS depositado sobre la superficie de la fibra, reduciendo así la fricción entre ellas. A pesar de que el QS no se ha podido visualizar sobre la superficie de las fibras, mediante microscopía electrónica de barrido, se ha podido observar la presencia de una película entre fibras, con lo cual se evitaría el movimiento de las fibras unas respecto a otras y por lo tanto se reduciría el encogimiento (**Figura 4.20.**).



**Figura 4.20.** *Fotografía de microscopía electrónica de barrido de fibras de lana tratadas con plasma de aire (100 W, 2 min) y posteriormente tratada con 10% s.p.f. QS (Erra y col., 1999b).*

Es conocido que el QS confiere resistencia al encogimiento cuando es aplicado sobre lana que previamente ha sido tratada con un agente oxidante como peróxido de hidrógeno (Pascual y Julià, 2001), ácido permonosulfúrico (Pascual y col., 2003) o que ha sido sometida a un tratamiento de plasma de aire, oxígeno o vapor de agua (Erra y col., 1999b; Molina y col., 2002).



**Figura 4.21.** Área de encogimiento de lana en función de la concentración de Esperase 8.0L durante 30 minutos con o sin pretratamiento con quitosano.

### 4.3.4. Propiedades mecánicas

#### 4.3.4.1. Fricción

La fricción se puede definir como la resistencia al desplazamiento que tiene lugar cuando un cuerpo se desliza sobre otro. El coeficiente de fricción se expresa utilizando la Ecuación 4.1..

$$\mu = \frac{F}{N} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

dónde,

$\mu$  el coeficiente de fricción

F la fuerza requerida para vencer la fricción

N la fuerza normal.

Se pueden distinguir dos coeficientes utilizando esta ecuación:

- Coeficiente de fricción estático: fuerza necesaria para que empiece a moverse el cuerpo.
- Coeficiente de fricción dinámico: fuerza requerida para que el cuerpo se desplace una vez se ha empezado a mover.

El coeficiente de fricción no es simplemente una característica de los dos materiales que están en contacto, también influyen otros parámetros como pueden ser los tratamientos superficiales.

Así, las propiedades superficiales de un tejido se pueden representar mediante su coeficiente de fricción que se determina a partir del efecto friccional de sus fibras e hilos así como también por la rugosidad de la superficie (Jeong y col., 2002). El coeficiente de fricción se determinó poniendo en contacto tejido tratado con Esperase 8.0L o con QS+Esperase 8.0L con una lámina de aluminio o teflón tal y como se explica en el **Apartado 3.4.16.** Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla XXIX.** El tratamiento en blanco, que corresponde a un tratamiento realizado en las mismas condiciones de tiempo y temperatura pero en ausencia de Esperase 8.0L, genera un aumento del coeficiente de fricción en comparación con el tejido NT. Sin embargo, cuando la lana ha sido pretratada con QS el aumento es menor. El coeficiente de fricción frente a la lámina de teflón tiende a aumentar a medida que se aumenta la concentración de enzima. Sin embargo, esta tendencia no es tan clara cuando la lana ha sido pretratada con QS. Frente a la lámina de aluminio se obtienen resultados similares

que con la de teflón pero las diferencias entre las distintas muestras son menos acusadas, siendo más conveniente la utilización de la lámina de teflón.

**Tabla XXIX** Coeficiente de fricción de tejido NT, pretratado con QS y ambos tratados con Esperase 8.0L a distinta concentración durante 30 minutos.

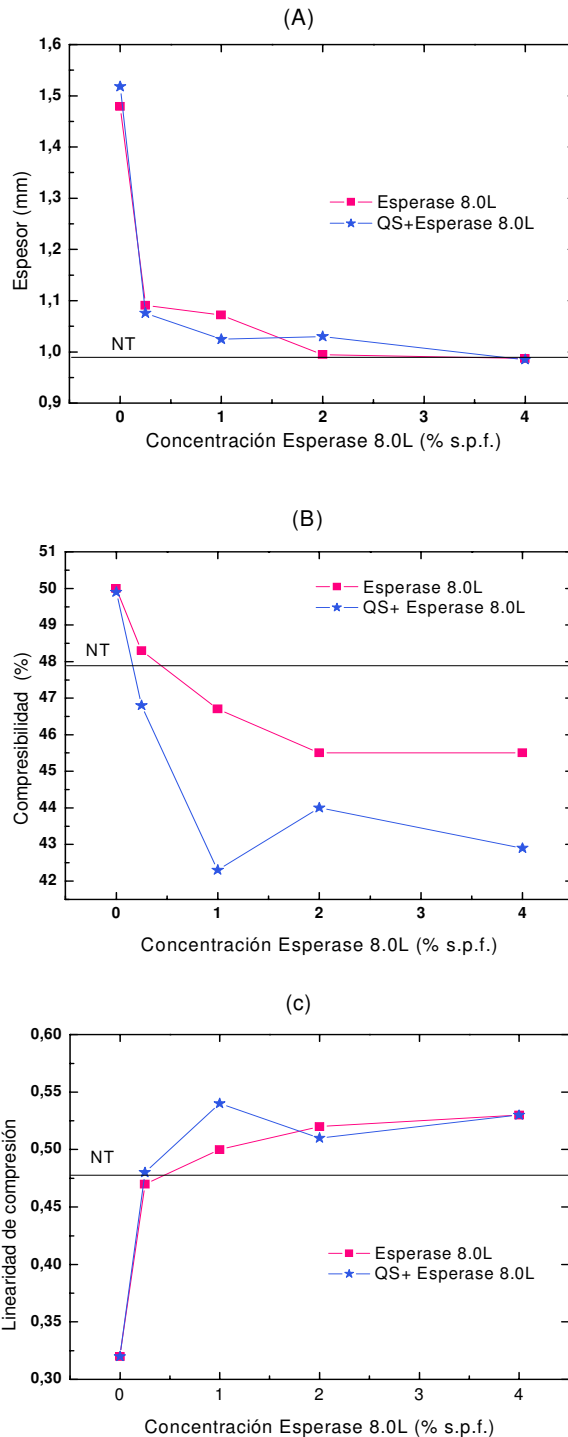
Muestras	Concentración Esperase 8.0L (% s.p.f.)	Superficie de fricción	
		Teflón	Aluminio
NT	0	0,2345	0,2274
NT+QS	0	0,2850	0,2552
ESPERASE 8.0L	0	0,3007	0,2555
	0,25	0,2367	0,2316
	0,5	-	-
	1	0,2602	0,2333
	2	0,2638	0,2357
	4	0,2564	0,2366
QS+ESPERASE 8.0L	0	0,2778	0,2600
	0,25	0,2403	0,2281
	0,5	0,2395	0,2309
	1	0,2586	0,2347
	2	0,2564	0,2372
	4	0,2626	0,2350

#### 4.3.5.2. Espesor, Compresibilidad y Linealidad de compresión

El espesor es la distancia comprendida entre la zona superior e inferior de un tejido medido como la distancia entre dos superficies planas paralelas de un cierto tamaño entre las cuales se coloca el tejido y se mide bajo una cierta presión. El espesor del tejido disminuye al aumentar la concentración de Esperase 8.0L a pesar del tratamiento con QS (**Figura 4.22., A**). El tratamiento en blanco provoca un aumento del espesor que puede ser debido a una relajación de la tensión y a un efecto de fieltrado. Los valores de espesor tras el tratamiento enzimático son comparables a los obtenidos en la lana NT (representada con una línea en la gráfica) y ésto puede ser debido al hinchamiento o a la eliminación de proteína durante el transcurso del tratamiento.

Algunas propiedades mecánicas, incluyendo la compresibilidad, pueden influir en la interpretación que las personas tienen del tacto de los tejidos (Long y col. 2000). La compresibilidad evalúa el porcentaje de compresión de un tejido cuando se somete a un peso fijo en relación con una medida inicial de espesor. La compresibilidad de los

tejidos tratados con Esperase 8.0L disminuye gradualmente a medida que se aumenta la concentración hasta un valor de 2% s.p.f. (**Figura 4.22., B**).

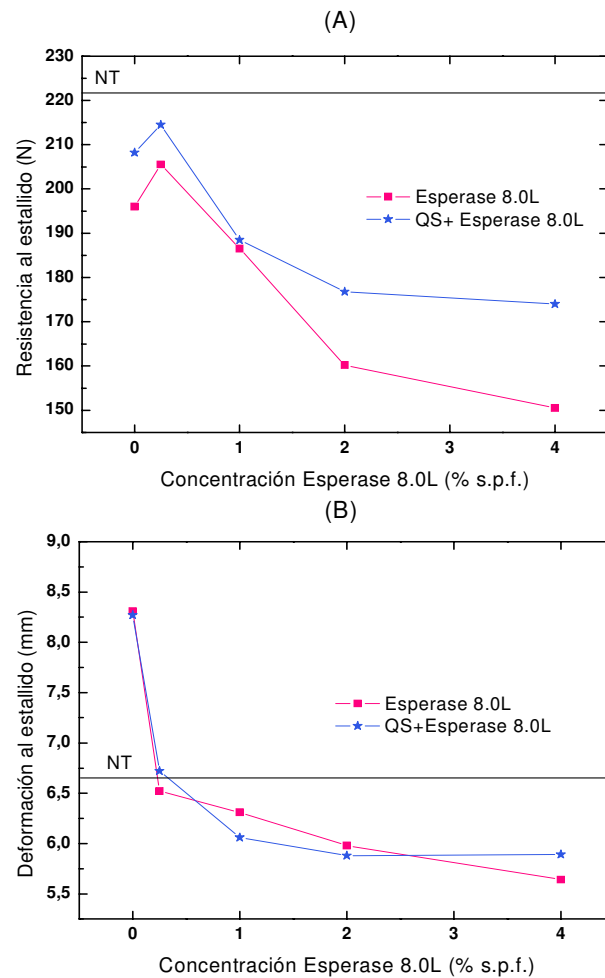


**Figura 4.22.** Espesor (A), compresibilidad (B) y linealidad de compresión (C) en función de la concentración de Esperase 8.0L, con o sin pretratamiento con QS, siendo el tratamiento con Esperase 8.0L de 30 min.

Esta disminución de la compresibilidad es más acusada cuando la lana ha sido pretratada con QS mostrando un aumento de su rigidez. La linealidad de compresión (**Figura 4.22., C**) confirma estos resultados ya que aumenta al incrementar la concentración de Esperase 8.0L indicando que la estructura del tejido es más homogénea y compacta.

#### 4.3.5.3. Resistencia al estallido y a la deformación

La resistencia al estallido se puede definir como la resistencia multidireccional a la rotura de una muestra de tejido circular. El ensayo se realizó bajo dos tensiones dimensionales aplicando un peso perpendicular a la superficie a ensayar. La resistencia al estallido se midió en newtons (N) y la resistencia a la deformación en longitud (mm).



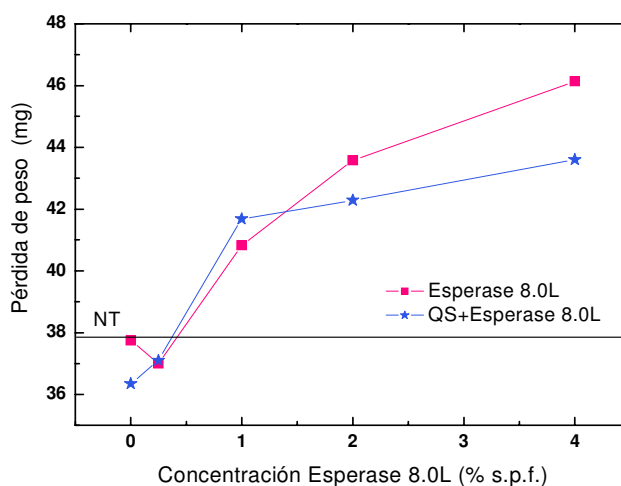
**Figura 4.23.** Resistencia al estallido (A) y deformación al estallido (B) en función de la concentración de Esperase 8.0L, con o sin pretratamiento con QS, siendo el tiempo de tratamiento con Esperase 8.0L de 30 min.



Tal y como se puede observar en la **Figura 4.23.**, la resistencia al estallido está afectada de forma negativa por el tratamiento en blanco así como también por el incremento en la concentración de Esperase 8.0L. Sin embargo, se observa un efecto protector por parte del QS ya que el tejido tratado con este biopolímero muestra mayor resistencia a la rotura debido a la unión que puede producir entre fibras. La resistencia a la deformación aumenta tras el tratamiento en blanco pero disminuye al aumentar la concentración de Esperase 8.0L, incluso cuando la lana ha sido tratada con QS. Los tratamientos por encima de un 0,25 % s.p.f. causan una disminución de la resistencia al estallido y a la deformación indicando el deterioro del tejido de lana.

#### 4.3.5.4. Abrasión

El rozamiento de los tejidos, ya sea con ellos mismos o con otras superficies, produce abrasión. La abrasión modifica la superficie de la fibra afectando también a la estructura interna del tejido. Este parámetro se puede medir siguiendo diferentes criterios (Manich y col., 2001) en este trabajo se ha determinado midiendo la pérdida de peso tras 30000 ciclos de abrasión (**Figura 4.24.**).



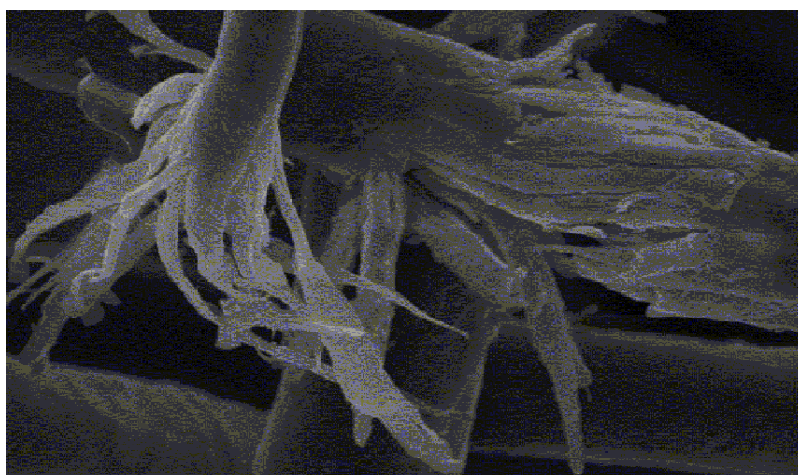
**Figura 4.24.** Pérdida de peso, tras 30000 ciclos de abrasión, en función de la concentración de Esperase 8.0L, con o sin pretratamiento con QS, siendo el tiempo de tratamiento con Esperase 8.0L de 30 min.

Teniendo en cuenta que la resistencia a la abrasión está directamente relacionada con la vida útil de los tejidos, los tratamientos con Esperase 8.0L inferiores al 1% serían los aconsejables.

#### **4.3.6. Análisis térmico**

Se han utilizado dos técnicas de análisis térmico, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido, para dilucidar si el tratamiento con QS, con Esperase 8.0L o el tratamiento combinado QS+Esperase 8.0L afectaban al comportamiento térmico de las fibras de lana a causa de la presencia de QS y/o de la acción del enzima. Los ensayos se realizaron en fibras de tejidos sin abrasonar y abrasonadas. En la **Figura 4.25.** se muestra un aspecto parcial de fibras abrasonadas mostrando las fibrillas del córtex.

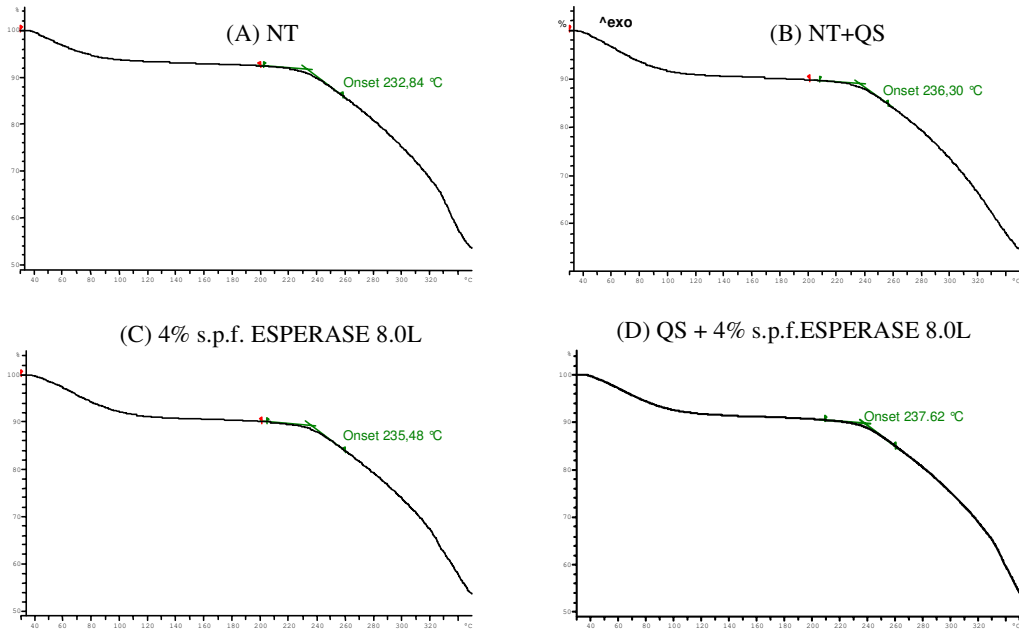
Teniendo en cuenta que tanto la deposición de QS en las fibras como el tratamiento enzimático son irregulares y que la toma de muestra para realizar la calorimetría es pequeña y al azar, los resultados que se presentan a continuación deben considerarse como una medida global.



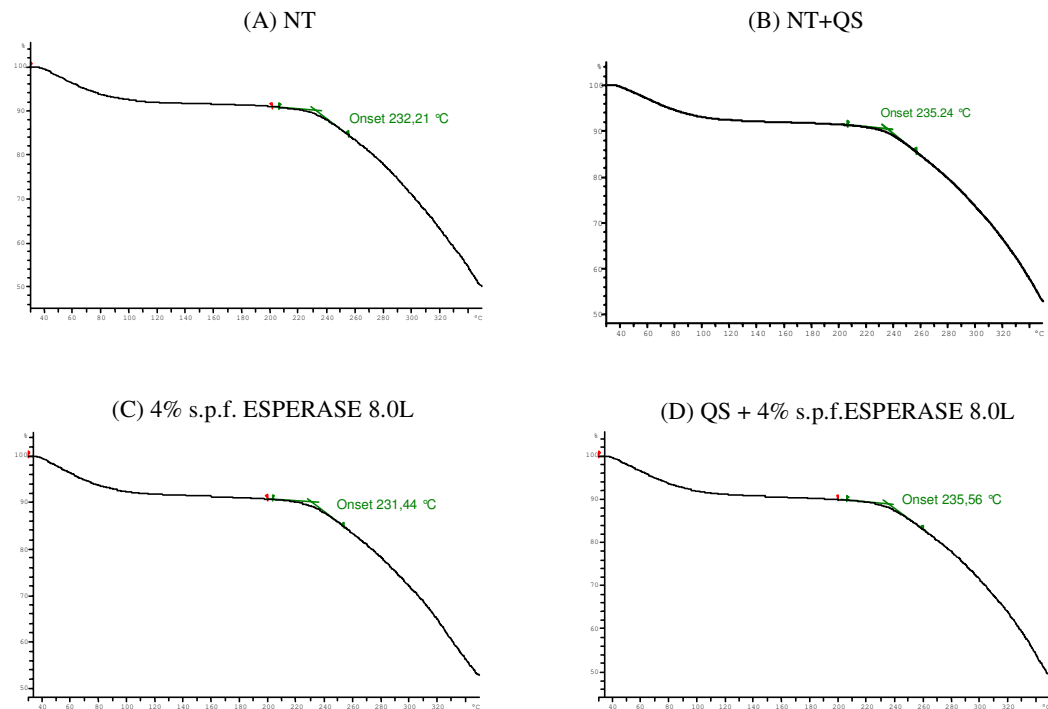
*Figura 4.25. Fotografía de microscopía electrónica de barrido de fibras de lana abrasonadas.*

##### **4.3.6.1. Termogravimetría**

Los ensayos de termogravimetría se efectuaron en muestras sin abrasionar, **Figura 4.26.**, y abrasionadas, **Figura 4.27.**, original, tratada con QS y sometida al tratamiento enzimático más intenso con y sin pretratamiento con QS.



**Figura 4.26.** Curvas TG de lana NT (A), tratada con QS (B), Esperase 8.0L 4% s.p.f.(C) y QS+Esperase 8.0L (D).



**Figura 4.27.** Curvas TG de lana NT (A), tratada con QS (B), 4% s.p.f. Esperase 8.0L (C) y QS+4% s.p.f. Esperase 8.0L (D) tras la abrasión.

En las curvas de termogravimetría se aprecia una primera pérdida de peso alrededor de 60°C que corresponde a la evaporación del agua retenida por las fibras y otra por encima de 230°C que corresponde al inicio de la descomposición térmica de las mismas.

En la **Tabla XXX** se indican los valores de pérdida de peso debido a la evaporación de agua, los cuales presentan ligeras diferencias entre ellas tanto en las fibras sin abrasionar como las abrasionadas. Dichas diferencias revelan que la absorción de agua en las fibras no cambia excesivamente ni a causa de los tratamientos ni de la abrasión sufrida.

**Tabla XXX** Pérdida de peso debido a la evaporación de agua de la muestra NT, tratada con QS, tratada con 4% s.p.f. Esperase 8.0L y con QS+4% s.p.f. Esperase 8.0L.

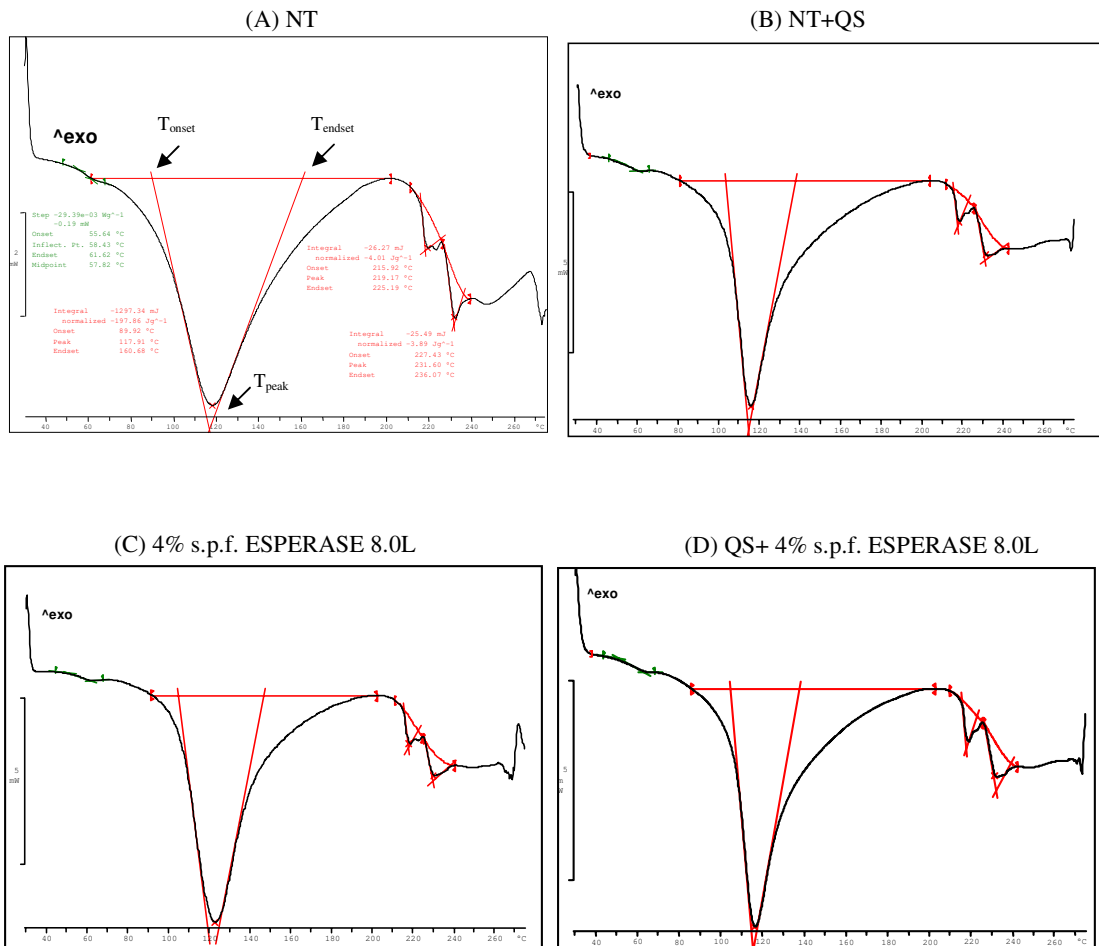
Muestras	Pérdida de peso (%) (sin abrasionar)	Pérdida de peso (%) (abrasionadas)
NT	7,48	9,12
NT+QS	10,29	8,61
Esperase 8.0L 4% s.p.f.	9,96	9,13
QS+Esperase 8.0L 4% s.p.f.	9,38	10,06

Por otro lado, la temperatura del inicio de la descomposición (ver **Figuras 4.26 y 4.27**) es similar en las muestras ensayadas lo que parece indicar que tanto el tratamiento con QS como el tratamiento con Esperase 8.0L no modifican sustancialmente la estabilidad térmica de las fibras.

#### 4.3.6.2. Calorimetría diferencial de barrido

La técnica DSC permite analizar los cambios de entalpía en función de la temperatura y por tanto las modificaciones experimentadas por las fibras características de su composición. A través de la evaluación de los picos de la curva DSC se pueden obtener diferentes parámetros característicos de la muestra a estudiar.

En la **Figura 4.28., A**, a modo de ejemplo, se indican los diferentes parámetros que se pueden obtener ( $T_{onset}$ ,  $T_{peak}$ ,  $T_{endset}$  y la entalpía asociada) en cada uno de los picos endotérmicos detectados en fibras de lana. De entre ellos destacan: a) la temperatura “onset” que corresponde a la intersección de la tangente trazada desde el punto de inflexión de la primera parte del pico con la línea base, b) la temperatura “endset” que corresponde a la intersección con la tangente de la segunda parte del pico, c) la temperatura en la que el proceso alcanza la máxima velocidad “peak” y d) la integración del pico que proporciona la entalpía asociada al proceso. En las **Figuras 4.28. y 4.29.** se muestran las curvas DSC de las muestras indicadas en el apartado anterior y en las **Tablas XXXI y XXXII** los parámetros obtenidos.



**Figura 4.28.** Curvas DSC de lana NT (A), tratada con QS (B), 4% s.p.f. Esperase 8.0L (C) y QS+4% s.p.f. Esperase 8.0L sin abrasionar (D).



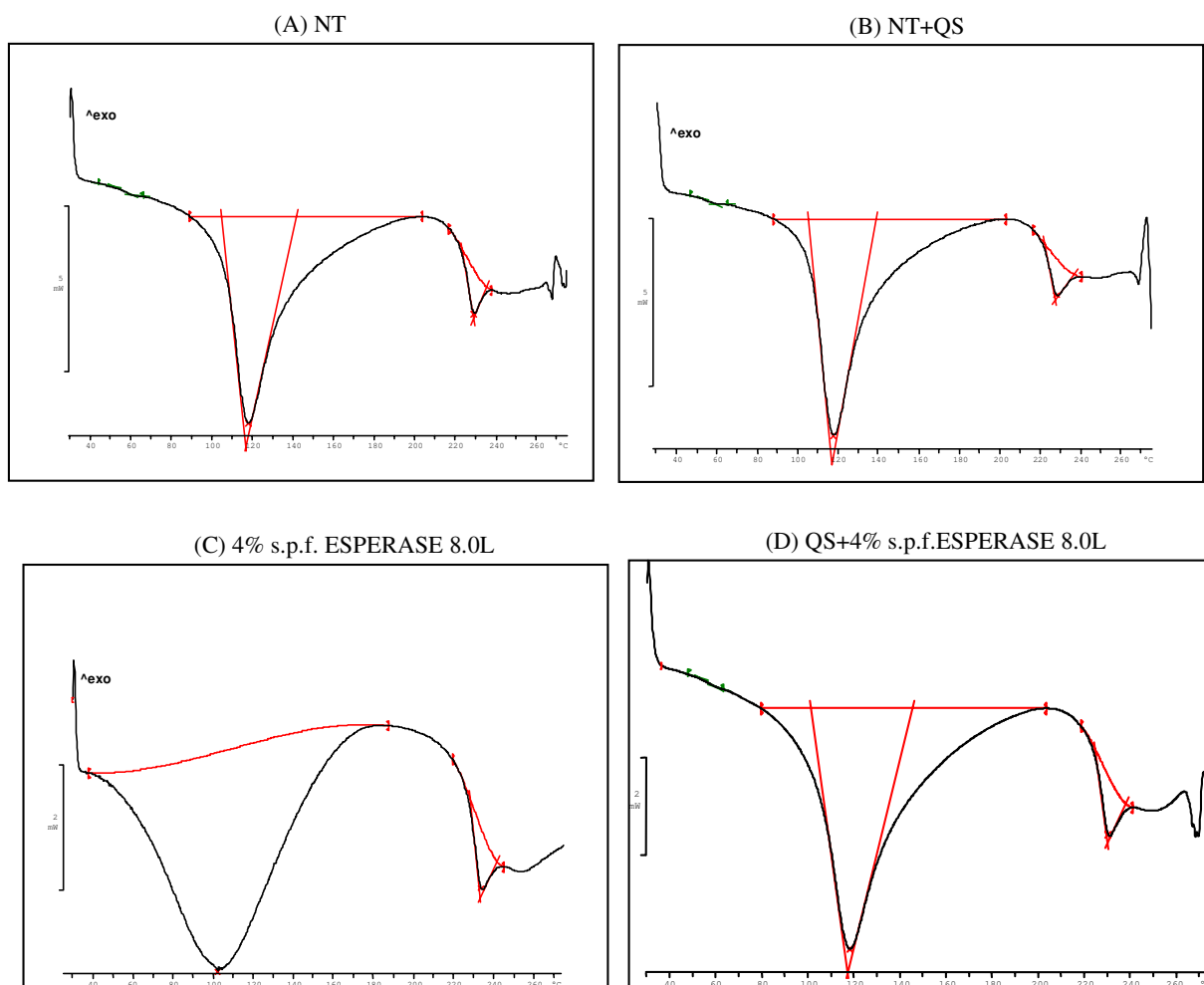
**Tabla XXXI** Temperatura de transición vítrea  $T_g$  (°C), temperatura onset de evaporación  $T_{onset}$  (°C), temperatura de pico de evaporación  $T_{peak}$  (°C), temperatura endset de evaporación  $T_{endset}$  (°C), diferencia entre  $T_{onset}$  y  $T_{endset}$  ( $T_{endset} - T_{onset}$ ) (°C), entalpía de evaporación del agua  $\Delta H_{ev}$  (J/g), temperatura onset del primer pico de desnaturalización  $T_{onset}$  (°C), temperatura de pico del primer pico de desnaturalización  $T_{peak}$  (°C), temperatura endset del primer pico de desnaturalización  $T_{endset}$  (°C), entalpía correspondiente  $\Delta H_{des1}$  (J/g), temperatura onset del segundo pico de desnaturalización  $T_{onset}$  (°C), temperatura de pico del segundo pico de desnaturalización  $T_{peak}$  (°C), temperatura endset del segundo pico de desnaturalización, entalpía correspondiente  $\Delta H_{des2}$  (J/g).

MUESTRAS	Pico evaporación						Pico desnaturalización 1				Pico desnaturalización 2			
	$T_g$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$T_{endset} - T_{onset}$ (°C)	$\Delta H_{ev}$ (J/g)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$\Delta H_{des1}$ (J/g)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$\Delta H_{des2}$ (J/g)
NT+QS	NT	58,4	90,4	117,9	160,4	70	164,4	215,9	219,2	225,2	227,4	231,6	236,1	3,9
	NT+QS	58,9	70,0	114,3	169,0	99	226,1	216,4	220,2	226,4	229,0	233,1	236,8	1,8
Esperase 8.0L	0	54,3	103,2	116,9	140,1	36,9	177,3	216,2	219,0	223,9	227,5	231,8	239,1	5,3
	0,25	57,4	80,3	112,8	165,6	85,3	175,0	216,7	218,7	225,8	229,3	234,5	243,6	6,2
	1	62,0	103,6	116,4	137,4	33,8	176,2	215,8	218,6	222,7	226,7	231,0	240,3	4,7
	2	58,4	104,7	116,0	136,6	31,9	177,2	215,5	218,8	224,6	226,5	230,9	240,7	6,0
QS + Esperase 8.0L	4	57,9	104,3	122,6	146,9	42,6	218,8	215,4	218,1	222,7	225,9	229,8	238,9	4,0
	0	55,9	103,3	115,4	137,6	34,3	189,1	215,6	218,5	222,9	226,9	231,2	240,4	5,5
	0,25	58,1	99,0	116,8	142,7	43,7	185,2	216,2	218,0	223,4	227,6	232,0	241,2	5,8
	0,5	51,6	104,9	115,3	134,7	29,8	183,6	215,7	218,5	222,4	226,4	230,6	240,2	4,6
Esperase 8.0L	1	58,3	96,6	115,4	145,2	48,6	184,0	216,1	217,7	221,9	227,8	232,5	241,7	7,2
	2	53,9	102,3	114,7	136,0	33,7	198,1	215,7	217,7	222,2	226,7	231,1	240,0	5,6
	4	58,8	104,7	116,0	137,5	32,8	206,1	215,5	218,5	223,0	226,8	231,3	238,8	6,2

**Tabla XXXII** Temperatura de transición vítrea  $T_g$  (°C), temperatura onset de evaporación  $T_{onset}$  (°C), temperatura de pico de evaporación  $T_{peak}$  (°C), temperatura endset de evaporación  $T_{endset}$  (°C), diferencia entre  $T_{onset}$  y  $T_{onset}$  (°C), entalpía de evaporación del agua  $\Delta H_{ev}$  (J/g), temperatura onset del primer pico de desnaturalización  $T_{onset}$  (°C), temperatura de pico del primer pico de desnaturalización  $T_{peak}$  (°C), temperatura endset del primer pico de desnaturalización  $T_{endset}$  (°C), temperatura onset del segundo pico de desnaturalización  $T_{onset}$  (°C), temperatura de pico del segundo pico de desnaturalización  $T_{peak}$  (°C), temperatura endset del segundo pico de desnaturalización  $T_{endset}$  (°C), entalpía correspondiente  $\Delta H_{des1}$  (J/g) tras la abrasión.

MUESTRAS	Pico evaporación						Pico desnaturalización 2					
	$T_g$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$T_{endset} - T_{onset}$ (°C)	$\Delta H_{ev}$ (J/g)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$\Delta H_{des1}$ (J/g)		
Esperase 8.0L	NT	56,6	104,8	117,6	141,4	36,6	175,8	223,5	228,9	235,1	8,2	
	NT+QS	58,6	68,2	113,7	170,1	101,9	258,6	226,8	232,3	239,2	8,7	
	0	57,3	91,9	115,8	155,1	63,2	211,0	225,4	230,9	239,2	10,8	
	0,25	55,8	88,5	117,6	161,5	73,0	236,8	225,8	231,1	238,5	10,4	
QS +Esperase 8.0L	1	58,3	84,2	114,0	163,6	79,4	211,4	226,3	231,5	239,5	10,1	
	2	55,6	93,2	117,9	154,0	60,8	207,4	225,2	230,6	238,4	10,8	
	4		37,9	102,3	187,6	149,7	200,6	227,8	233,5	241,4	9,0	
	0	57,6	105,1	117,5	139,0	33,9	180,6	221,8	227,8	236,4	8,7	
QS +Esperase 8.0L	0,25	57,9	97,5	117,5	149,9	52,4	185,9	224,3	229,8	236,7	12,4	
	0,5	57,3	102,0	122,2	150,5	48,5	179,4	223,5	228,3	236,4	12,7	
	1	52,6	97,6	116,0	145,8	48,2	196,3	224,1	229,6	237,9	13,5	
	2		72,4	111,9	160,0	87,6	249,3	226,2	231,9	240,1	11,7	
QS +Esperase 8.0L	4	57,8	101,1	117,9	145,7	44,6	221,1	224,7	230,1	237,8	9,8	





**Figura 4.29.** Curvas DSC de lana NT (A), tratada con QS (B), 4% s.p.f. Esperase 8.0L (C) y QS+4% s.p.f. Esperase 8.0L tras la abrasión (D).

En las fibras sin abrasionar se puede apreciar: i) un cambio de pendiente en la línea base alrededor de 60°C que puede asociarse a la transición vítrea de la matriz, la cual está formada por proteínas con elevado contenido en azufre y proteínas ricas en glicina y tirosina (Feughelman, 1997); ii) un pico endotérmico muy intenso correspondiente a la evaporación del agua absorbida por la fibra, la cual está homogéneamente distribuida entre los filamentos y la matriz (Wortmann, 2005); iii) dos picos endotérmicos menos intensos a temperaturas superiores a 210°C. A estas temperaturas tiene lugar la desnaturalización de los filamentos intermedios. El primero de ellos se puede atribuir, según la bibliografía, a la desnaturalización de una variante de  $\alpha$ -queratina y, el segundo a otra variante más estable de  $\alpha$ -queratina. De acuerdo con Wortmann y Deutz la

primera se asocia a la queratina contenida en el ortocórtex, con menor contenido en enlaces disulfuro entre cadenas, y la segunda a la desnaturalización de la queratina contenida en el paracórtex, la cual es más reticulada y por consiguiente, más estable (Wortmann y Deutz, 1998).

La temperatura de transición vítrea tiene lugar en todas las muestras ensayadas a una temperatura similar sin apreciarse ninguna tendencia en función de la concentración de enzima, ni a causa de la presencia de quitosano. Igualmente las temperaturas de pico, correspondientes a la evaporación del agua, son muy similares en todas las muestras. Se aprecian ligeras diferencias en las  $T_{\text{onset}}$ ,  $T_{\text{endset}}$  y en el  $\Delta H_{\text{ev}}$  pero sin apreciarse ninguna tendencia, aunque el intervalo de temperatura entre  $T_{\text{endset}}$  y  $T_{\text{onset}}$  es algo menor en las muestras que han sufrido el tratamiento en blanco (0% enzima) o el tratamiento enzimático respecto a la muestra NT y NT+QS.

Claramente se aprecian dos picos de desnaturalización cuyas  $T_{\text{onset}}$ ,  $T_{\text{endset}}$  y  $T_{\text{peak}}$  y sus correspondientes entalpías asociadas son muy parecidas entre sí indicando la ausencia de cambios estructurales de los filamentos intermedios a causa de los tratamientos.

Tras la abrasión, la temperatura de transición vítrea de las muestras es la misma que en las muestras sin abrasionar y en relación al pico de evaporación observamos el mismo comportamiento que en las fibras que no han sufrido abrasión. Por lo tanto no se producen cambios estructurales internos de las fibras que sean importantes, globalmente, a causa del tratamiento enzimático. Además, observamos que la  $T_g$  y los parámetros asociados al pico de evaporación del agua no cambian a causa de la abrasión. Sin embargo, debido a la abrasión, desaparece en todas las muestras el primer pico de desnaturalización, indicando que la queratina contenida en el ortocórtex ha sido eliminada.

Dichos resultados obtenidos mediante DSC han sido confirmados mediante la técnica de análisis termomecánico (TMA), que no se incluye en esta Tesis. Sin embargo los resultados obtenidos con la muestra NT han sido recientemente publicados (Manich y col., 2005).

A partir de los resultados obtenidos en este apartado se deduce que la pérdida de peso aumenta al incrementar la concentración de Esperase 8.0L y que para una misma concentración de Esperase 8.0L, la pérdida de peso es mayor en los tejidos tratados con quitosano.

El grado de blanco mejora, especialmente cuando se emplean concentraciones elevadas de enzima. El tratamiento con quitosano provoca sólo una ligera disminución del grado de blanco debido al color natural que presenta este biopolímero. Por lo tanto se deduce que el enzima afecta a las fibras de lana mientras el quitosano permanece en la superficie de las mismas.

Al aumentar la concentración de Esperase 8.0L el área de encogimiento tiende a disminuir siendo aún menor en los tejidos que habían sido pretratados con quitosano poniendo de manifiesto que la presencia de quitosano resulta positiva para reducir el encogimiento.

El coeficiente de fricción tiende a aumentar a medida que se aumenta la concentración de enzima.

El espesor del tejido disminuye al aumentar la concentración de Esperase 8.0L.

La compresibilidad de los tejidos tratados con Esperase 8.0L disminuye gradualmente a medida que se aumenta la concentración hasta un valor de 2% s.p.f.. Esta disminución de la compresibilidad es más acusada cuando la lana ha sido pretratada con quitosano mostrando un aumento de su rigidez.

La resistencia al estallido está afectada de forma negativa por el incremento en la concentración de Esperase 8.0L. Sin embargo, se observa un efecto protector por parte del quitosano ya que el tejido tratado con este biopolímero muestra mayor resistencia a la rotura debido a la unión que puede producir entre fibras.

Respecto a la pérdida de peso tras la abrasión se observa un efecto protector del quitosano cuando la concentración de Esperase 8.0L es elevada.

Los resultados de análisis térmico muestran que no se producen cambios estructurales internos en las fibras a causa del tratamiento con enzima o con quitosano. Sin embargo, debido a la abrasión, desaparece en todas las muestras el primer pico de desnaturalización indicando que la queratina contenida en el ortocórtex ha sido eliminada.

#### 4.4. EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL QUITOSANO Y ESPERASE 8.0L EN DIFERENTES PARÁMETROS DE LA LANA APLICANDO UN DISEÑO EXPERIMENTAL

Para evaluar la influencia de la concentración de Esperase 8.0L, el tiempo de tratamiento enzimático y la concentración de quitosano (QS II) en diferentes propiedades químicas, físico-mecánicas y estructurales se realizó un diseño híbrido para tres variables (ver 3.4.6). Las variables se estudiaron a 5 niveles (**Tabla XXXIII**) y el diseño se distribuyó de tal forma que fue posible estudiar las interacciones entre las variables con el mínimo número de experiencias. Para estudiar el error experimental se realizaron tres réplicas en el punto central.

**Tabla XXXIII:** Variables y niveles experimentales del diseño híbrido para tres variables.

Variables	Niveles codificados						
	-2	-1.414	-1	0	1	1.414	2
x <sub>1</sub> = Concentración Esperase 8.0L (%s.p.f.)	0	0.073	-	0.25	-	0.427	0.5
x <sub>2</sub> =Tiempo tratamiento enzimático (min)	15	23.79	-	45	-	66.21	75
x <sub>3</sub> =Concentración quitosano (% o.w.f.)	0	-	0.25	0.5	0.75	-	1

A partir de los resultados experimentales se realizó un análisis de la variancia para determinar las variables significativas sobre cada propiedad o respuesta y obtener la ecuación óptima que nos ajusta el modelo (Ecuación 4.2.). El ajuste se realizó por el método de mínimos cuadrados.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij} x_i x_j \quad \text{Ecuación 4.2.}$$

El principal problema respecto a la adsorción del QS en la lana es su débil unión debido al carácter hidrófobo de la superficie de las fibras de lana. Se supone que la adsorción del QS se favorece cuando éste puede interactuar electrostáticamente con grupos aniónicos del sustrato. Por lo tanto, para mejorar la unión del QS con la lana es conveniente promover la formación de nuevos grupos aniónicos en la fibra (Julià y col., 1998). Es conocido que el plasma de baja temperatura puede modificar la superficie de un material de forma física y química sin alterar las propiedades propias del interior del material. La composición química de la superficie de las fibras de lana cambia al tratarlas con plasmas oxidantes, volviéndose más hidrofílica debido a la formación de

grupos polares en la superficie de la fibra (Molina y col. 2003) los cuales pueden interactuar con los grupos amino e hidroxilo del QS favoreciendo la adsorción del mismo.

#### 4.4.1 Pérdida de peso

En la **Tabla XXXIV** se presentan los valores de la respuesta pérdida de peso de acuerdo con el diseño híbrido para tres variables de los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o con Plasma+QS+Esperase 8.0L.

**Tabla XXXIV** Pérdida de peso de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L según el diseño híbrido para tres variables.

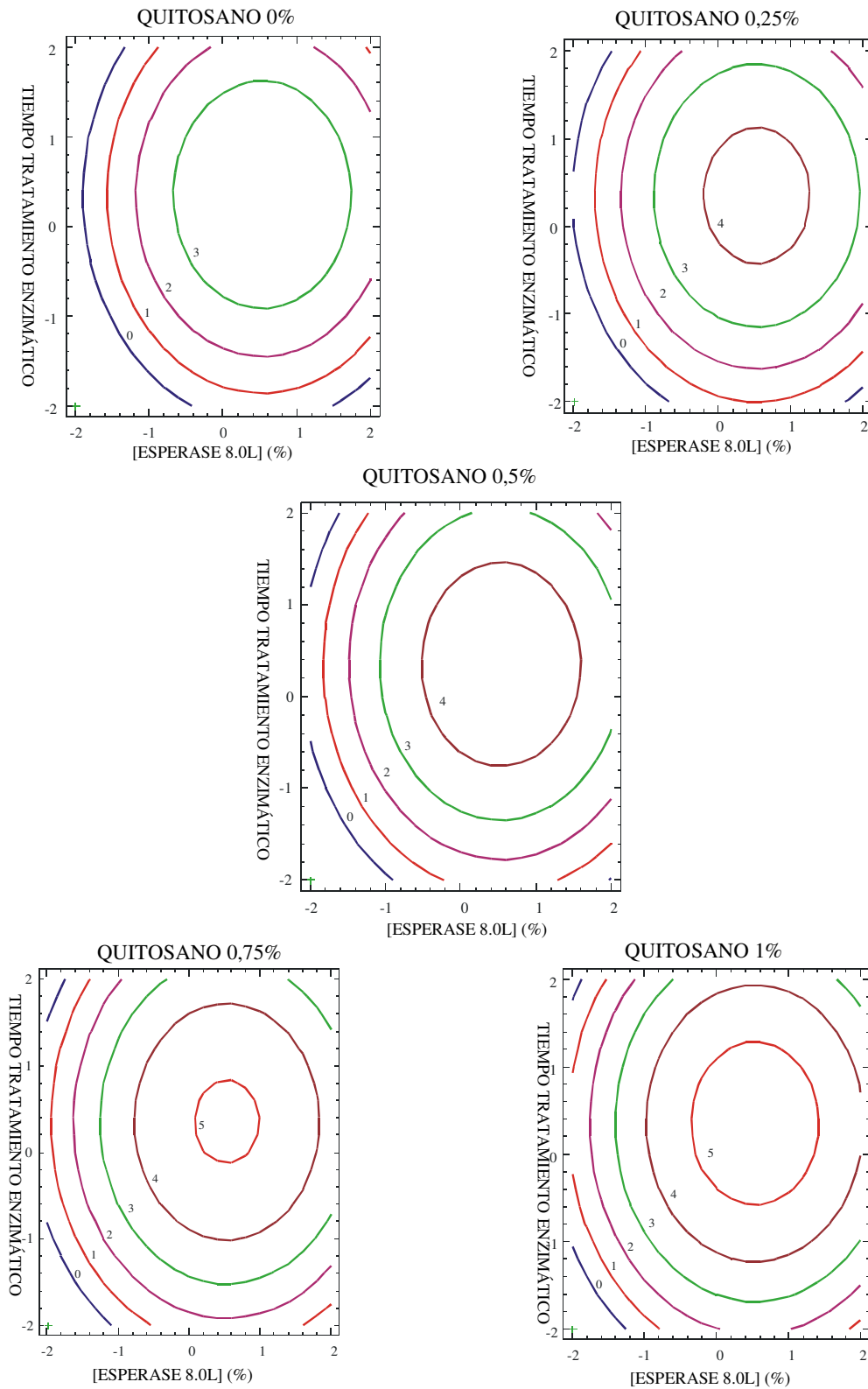
N° experiencia	Pérdida peso %	
	QS+Esperase 8.0L	Plasma+QS+Esperase 8.0L
1	4,65	2,92
2	4,13	3,25
3	1,01	0,57
4	2,80	2,79
5	1,70	1,29
6	4,78	4,62
7	2,30	4,45
8	0,00	0,00
9	2,18	3,46
10	0,64	1,66
11	4,47	3,17
12	4,71	3,65
13	4,49	3,32

Analizando los datos experimentales se obtiene un modelo empírico que relaciona la pérdida de peso de los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L en función de las variables independientes estudiadas, mostrando que las variables concentración de Esperase 8.0L, tiempo de tratamiento enzimático y concentración de quitosano actúan de manera independiente y que no existe interacción entre ellas.

$$\text{Pérdida de peso} = 4,49 + 0,72 \text{ enzima} + 0,43 \text{ tiempo} + 0,39 \text{ quitosano} - 0,67 \text{ enzima}^2 - 0,61 \text{ tiempo}^2$$

$$R^2 = 94,67\%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,52$$



**Figura 4.30.** Gráficos de contorno de la respuesta pérdida de peso de los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L en función de la concentración de Esperase 8.0L y tiempo de tratamiento enzimático a los diferentes niveles de quitosano (0%-1%).

En los gráficos de contorno (**Figura 4.30.**) a los diferentes niveles de QS podemos observar que a medida que aumenta la concentración de Esperase 8.0L y el tiempo de tratamiento se incrementa la pérdida de peso. Además, cuanto mayor es la concentración de QS mayor es la pérdida de peso. Asimismo, existe una zona a tiempos de tratamiento largos y a elevadas concentraciones de Esperase 8.0L en la cual la pérdida de peso ya no incrementa, indicando que se ha alcanzado la máxima pérdida de peso.

En estudios anteriores se ha observado que el tratamiento con QS incrementa la hidrofília de la superficie de la lana (Julià y col., 1998; Jovancic y col., 2001). Debido a ello la energía superficial de las fibras disminuye, lo cual puede facilitar la interacción con el enzima. Ello explicaría que a mayor concentración de QS, mayor pérdida de peso.

En el caso de los tejidos tratados previamente con plasma de vapor de agua, la ecuación que nos ajusta el modelo muestra que existe una interacción entre la concentración de Esperase 8.0L y la concentración de QS y que el tratamiento con QS no tiene una influencia decisiva.

$$\text{Pérdida de peso} = 3,26 + 1,05 \text{ enzima} + 0,45 \text{ tiempo} - 0,27 \text{ enzima}^2 + 0,14 \text{ enzima} \cdot \text{tiempo} - 0,18 \text{ tiempo}^2$$

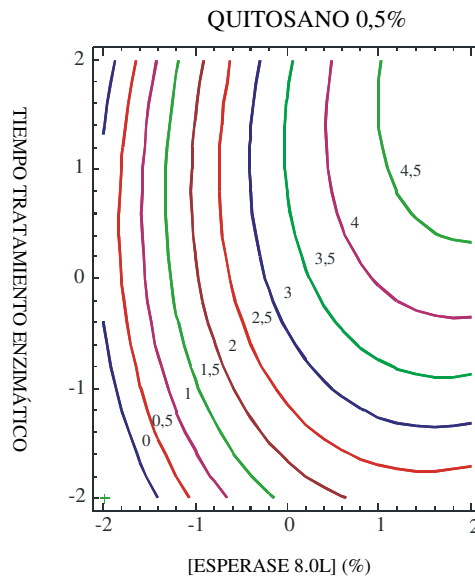
$$R^2 = 98,5\%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,23$$

Debido a la escasa influencia de este biopolímero el gráfico de contorno para la respuesta pérdida de peso para cualquier nivel de QS es prácticamente el mismo. Esto significa que la aplicación de QS apenas influye en la pérdida de peso causada por el tratamiento enzimático.

En el gráfico de contorno (**Figura 4.31.**) podemos observar que la pérdida de peso aumenta cuando se incrementa la concentración de Esperase 8.0L y el tiempo de tratamiento enzimático pero no se observa un máximo en la pérdida de peso tal y como ocurría en la lana tratada con QS+Esperase 8.0L. Esto se podría atribuir al hecho de que el tratamiento con plasma de vapor de agua disminuye en gran medida la energía superficial de las fibras, modificando la barrera natural hidrófoba de la lana (Molina y col., 2003). Por lo tanto, la interacción del enzima con la superficie de las

fibras y su difusión hacia el interior de las mismas puede ser mayor que en las tratadas con QS+Esperase 8.0L.



**Figura 4.31.** Gráfico de contorno de la respuesta pérdida de peso al nivel 0,5% de QS de tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L.

#### 4.4.2. Grado de blanco

Los resultados de grado de blanco de las distintas experiencias del diseño se muestran en la **Tabla XXXV**.

**Tabla XXXV** Grado de blanco de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L según el diseño híbrido para tres variables.

Nº experiencia	Grado de blanco (CIE Ganz 82)	
	QS+Esperase 8.0L	Plasma+QS+Esperase 8.0L
1	-2,11	-9,519
2	0,544	0,58
3	-8,115	-12,182
4	-6,693	-8,292
5	-9,037	-7,033
6	-4,704	-2,163
7	-0,916	0,429
8	-7,333	-12,844
9	-2,903	-3,486
10	-6,333	-7,227
11	-1,723	-6,496
12	-2,088	-6,534
13	-1,443	-7,807



NT

-9,573

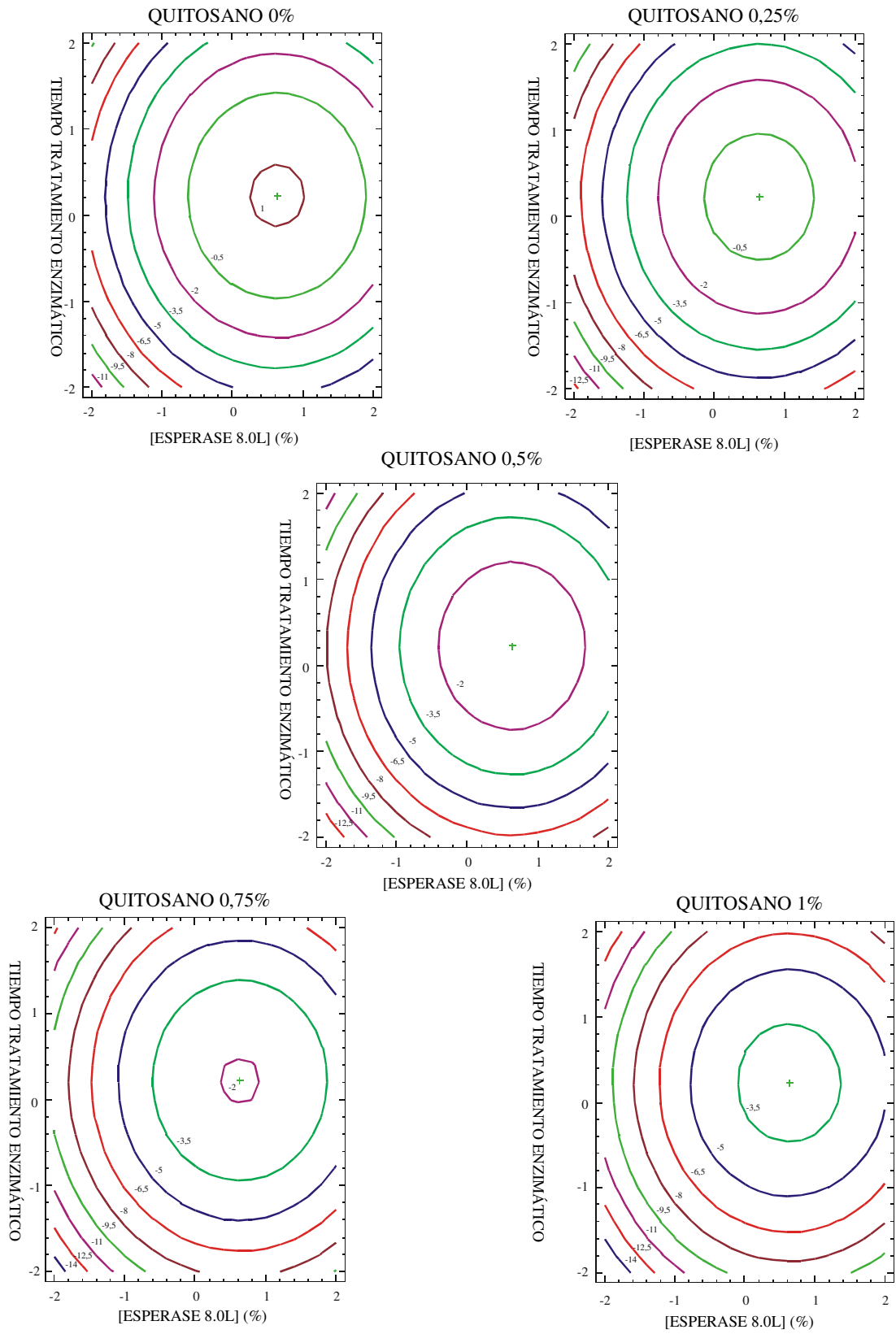
En la respuesta grado de blanco para los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L, la ecuación que nos ajusta el modelo muestra que son significativos la concentración de Esperase 8.0L, el tiempo de tratamiento enzimático y la concentración de quitosano, así como también el efecto cuadrático del enzima y del tiempo. Además, no se observan interacciones entre las tres variables concentración de Esperase 8.0L, tiempo de tratamiento enzimático y concentración de QS.

$$\text{Grado de blanco} = -1,36 + 1,31 \text{ enzima} + 0,52 \text{ tiempo} - 1,02 \text{ quitosano} - 1,04 \text{ enzima}^2 - 1,16 \text{ tiempo}^2$$

$$R^2 = 92,56\%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 1,11$$

Los gráficos de contorno a los diferentes niveles de QS muestran que a medida que aumentamos la concentración de Esperase 8.0L y el tiempo de tratamiento enzimático aumenta el grado de blanco (**Figura 4.32.**). Como era de esperar el grado de blanco disminuye al aumentar la concentración del QS debido a que este polímero muestra un ligero color amarillento. El enzima elimina los pigmentos coloreados de la lana, los cuales están unidos a la proteína y se encuentran principalmente en la cutícula (Fornelli, 1994), hecho que provoca un aumento en el grado de blanco.



**Figura 4.32.** Gráficos de contorno de la respuesta grado de blanco de los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L a los diferentes niveles de quitosano.

Cuando los tejidos han sido previamente tratados con plasma la ecuación que nos ajusta el modelo indica que las tres variables, concentración de Esperase 8.0L, tiempo de tratamiento enzimático y concentración de quitosano son significativos, además de la interacción enzima·quitosano y el efecto cuadrático del quitosano.

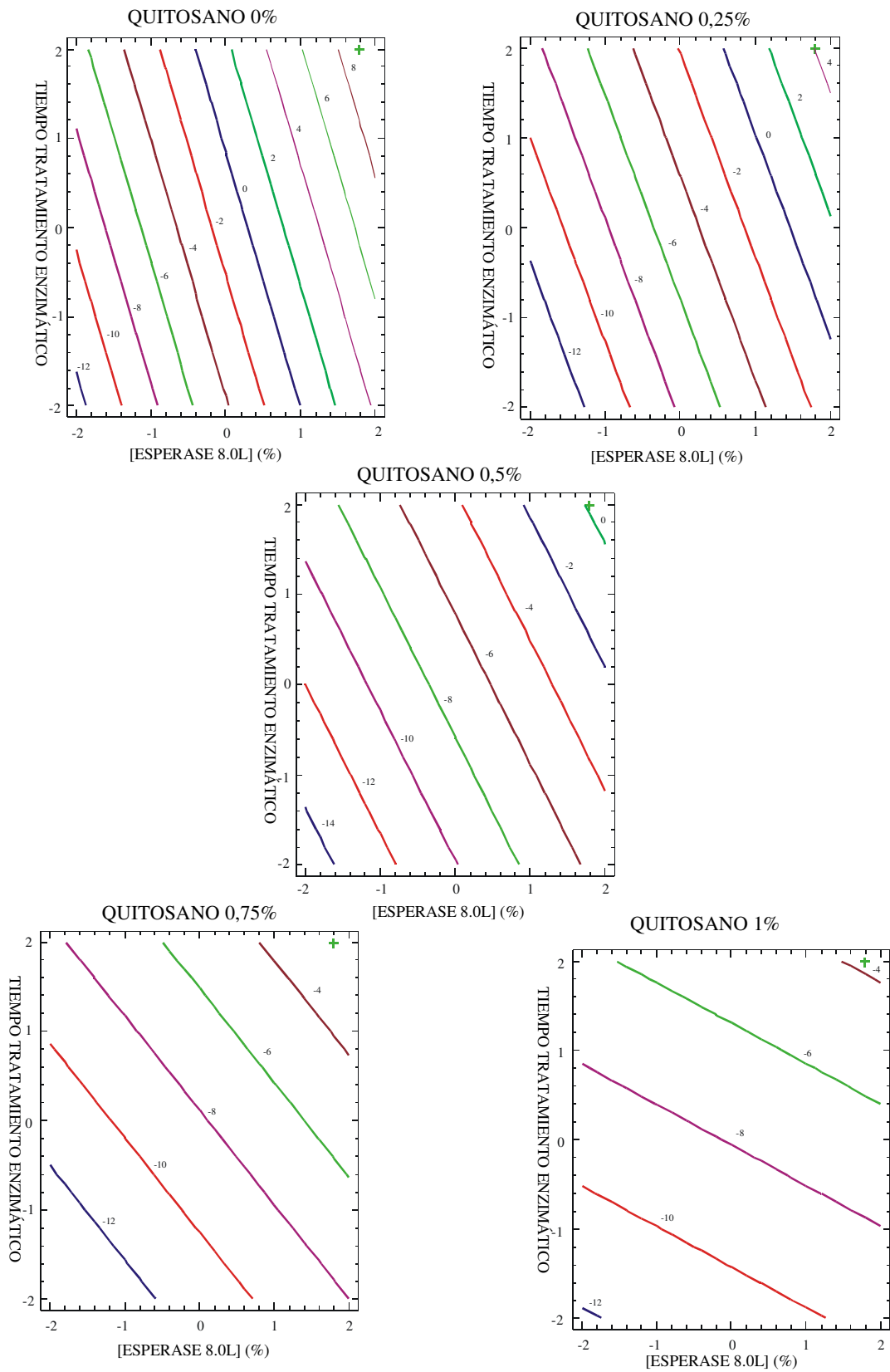
$$\text{Grado de blanco} = -7,14 + 2,43 \text{ enzima} + 1,46 \text{ tiempo} - 1,67 \text{ quitosano} - 0,88 \text{ enzima} \cdot \text{quitosano} + 0,64 \text{ quitosano}^2$$

$$R^2 = 91,35\%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 1,62$$

Los valores de grado de blanco son mayores al nivel de 0% de QS, alcanzándose el óptimo cuando el tiempo de tratamiento enzimático y la concentración de Esperase 8.0L son máximos. Al ir incrementando la concentración de QS el valor máximo de grado de blanco va disminuyendo.

Cuando el QS está a una concentración más elevada el efecto del enzima es menor debido probablemente a la mayor cantidad de polímero depositado sobre la fibra. A un nivel de 0% de QS existe una diferencia de 14 unidades de grado de blanco entre la mínima y la máxima concentración de Esperase 8.0L. Sin embargo, a una concentración de 1% de QS la diferencia entre la mínima y máxima concentración de Esperase 8.0L es tan solo de 2 unidades. Ello sugiere que el QS permanece en la superficie de las fibras y por tanto no es afectado por el enzima.



**Figura 4.33.** Gráficos de contorno de la respuesta grado de blanco de los tejidos tratados con Plasma+ QS+Esperase 8.0L a los diferentes niveles de quitosano.

#### 4.4.3. Resistencia al encogimiento

En la **Tabla XXXVI** se presentan los resultados de encogimiento después del segundo ciclo de lavado de las distintas experiencias.

**Tabla XXXVI** Área de encogimiento después del 2º ciclo de lavado 5A de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L según el diseño híbrido para tres variables.

Nº experiencia	Área de encogimiento (2º ciclo de lavado) %	
	QS+Esperase 8.0L	Plasma+QS+Esperase 8.0L
1	13,0	2,8
2	33,0	7,7
3	24,0	4,9
4	17,1	5,3
5	21,5	7,3
6	19,5	0,2
7	31,4	3,5
8	47,4	3,0
9	36,3	5,5
10	39,3	4,9
11	28,4	3,3
12	29,8	3,6
13	28,4	3,8

NT

53,1

El área de encogimiento de las muestras tratadas con QS+Esperase 8.0L parece ser independiente del tiempo de tratamiento enzimático tal y como indica la ecuación que nos ajusta el modelo.

$\text{Área de encogimiento} = 28,4 - 2,8 \text{ enzima} - 7,0 \text{ quitosano}$

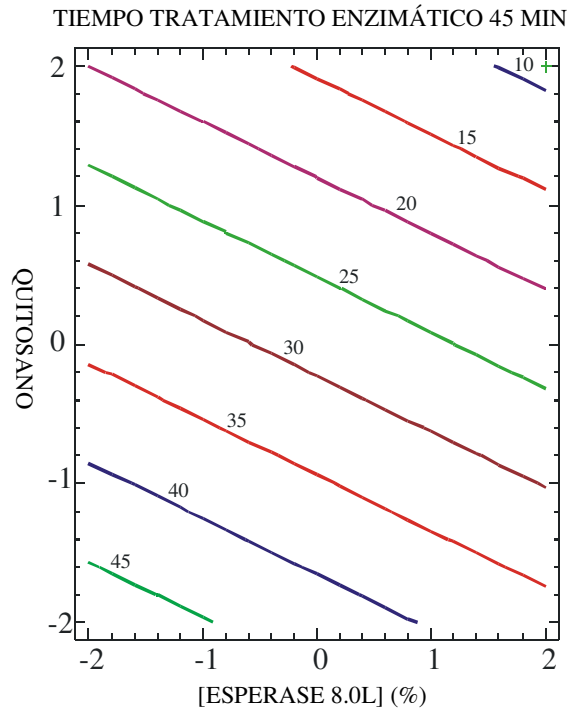
$R^2 = 84,2$

$\text{Error estándar de la estimación} = 4,15$

Esto significa que el área de encogimiento no cambiará en función del tiempo de tratamiento enzimático para las mismas condiciones de concentración de Esperase 8.0L y QS. Por este motivo en la **Figura 4.34.** solamente se muestra el área de encogimiento de la lana tratada con Esperase 8.0L durante 45 minutos.

El gráfico de contorno refleja que la contribución del QS en la reducción del área de encogimiento es más importante que el efecto de la concentración de Esperase 8.0L. El

área de encogimiento cambia de 45% a bajos niveles de QS, hasta 20% a niveles elevados de QS, mientras que Esperase 8.0L solamente produce ligeros cambios en el área de encogimiento, ya que cambia de 45% a baja concentración de Esperase 8.0L hasta 35% a elevadas concentraciones.



**Figura 4.34.** Gráfico de contorno de la respuesta área de encogimiento a 45 min de tratamiento enzimático de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L.

Cuando la lana ha sido pretratada con plasma de vapor de agua de baja temperatura el área de encogimiento disminuye considerablemente (de 58% a 10% tras el segundo ciclo de lavado 5A), debido al incremento de hidrofilia superficial de las fibras causada por el tratamiento con plasma (Molina y col., 2003). A partir de la ecuación que nos ajusta el modelo se puede deducir que existe una interacción entre la concentración de Esperase 8.0L y el tiempo de tratamiento enzimático y entre la concentración de Esperase 8.0L y la concentración de QS.

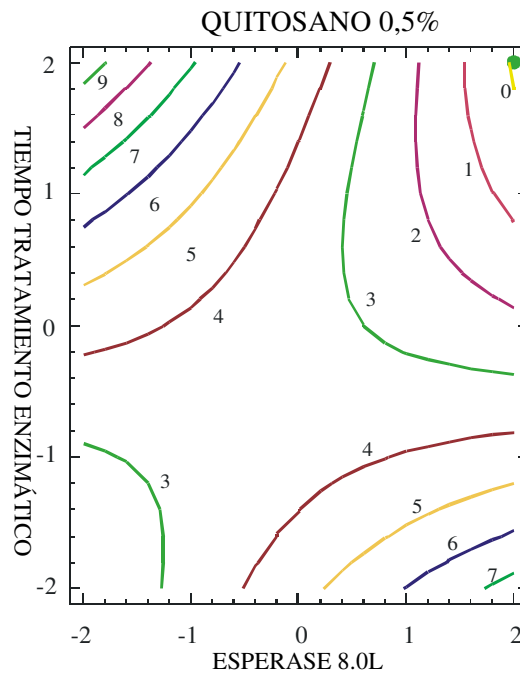
$$\text{Encogimiento} = 3,32 - 0,53 \text{ enzima} - 0,57 \text{ quitosano} - 0,93 \text{ enzima-tiempo} - 0,66 \text{ enzima-quitosano} + 0,34 \text{ tiempo}^2 + 0,44 \text{ quitosano}^2$$

$$R^2 = 79\%$$

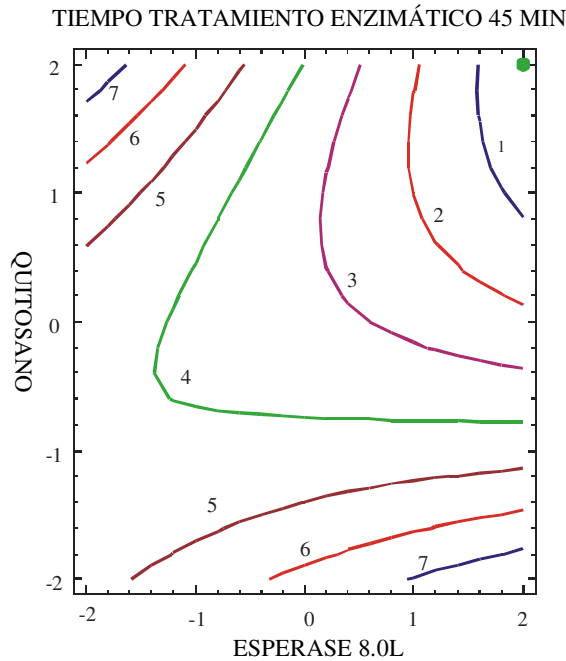
$$\text{Error estándar de la estimación} = 1,28$$

La **Figura 4.35.** muestra que a baja concentración de Esperase 8.0L (0 a 0,125% que corresponde a los niveles -2 y -1), el área de encogimiento tiende a aumentar cuando el tiempo de tratamiento enzimático es superior a 45 min (que corresponde al nivel 0). Sin embargo, cuando la concentración de Esperase 8.0L es superior a 0,25%, el área de encogimiento disminuye al incrementar el tiempo de tratamiento enzimático para tiempos superiores a 45 minutos.

El gráfico de contorno para la respuesta área de encogimiento a 45 minutos de tiempo de tratamiento enzimático (**Figura 4.36.**) muestra que el efecto del QS en la reducción del área de encogimiento es algo más efectivo cuando la concentración de Esperase 8.0L es elevada.



**Figura 4.35.** Gráfico de contorno de la respuesta área de encogimiento al nivel de 0,5% de QS de tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L.



**Figura 4.36.** Gráfico de contorno de la respuesta área de encogimiento al nivel de 45 min de tratamiento enzimático de tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L.

#### 4.4.4. Optimización conjunta de pérdida de peso y área de encogimiento

Se ha realizado la optimización conjunta de las respuestas pérdida de peso y área de encogimiento debido a que consideramos que son dos de los parámetros más importantes a analizar tras los tratamientos. Para ello hemos utilizado la función de conveniencia, en inglés “desirability”. Para calcular la conveniencia en primer lugar se debe convertir cada respuesta,  $y$ , en una función individual de conveniencia  $d_i$ , que variará en el rango de  $0 \leq d_i \leq 1$  donde  $d_i=1$  si la respuesta  $y_i$  se encuentra en su óptimo y  $d_i=0$  en el valor más alejado del óptimo. Para calcular la conveniencia total se realizará la media geométrica de las conveniencias de cada respuesta (Montgomery, 2001).

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_m)^{\frac{1}{m}} \quad \text{Ecuación 4.3.}$$



En las **Tablas XXXVII** y **XXXVIII** se muestran las condiciones óptimas para obtener simultáneamente valores bajos de área de encogimiento y de pérdida de peso para tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L, respectivamente. En ambos casos, dicho valor se encuentra a niveles bajos de Esperase 8.0L y de tiempo de tratamiento enzimático. En los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L (**Tabla XXXVII**) la concentración óptima de Esperase 8.0L y de QS corresponde a 0,0925% y 1% respectivamente, mientras que en los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L (**Tabla XXXVIII**) a 0% y 0,3% respectivamente. Como se ha comentado anteriormente, el plasma de vapor de agua reduce de forma considerable el área de encogimiento de los tejidos de punto, por este motivo el tratamiento con Esperase 8.0L tan solo contribuye parcialmente en la obtención de los valores deseados de área de encogimiento. Sin embargo, el tratamiento enzimático mejora el tacto de los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L tal y como se verá más adelante.

En las **Figuras 4.37.** y **4.38.** se ha indicado el valor óptimo de conveniencia con un punto verde para tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L, respectivamente.

**Tabla XXXVII** Concentración de Esperase 8.0L, tiempo de tratamiento enzimático y concentración de QS óptimos para los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L.

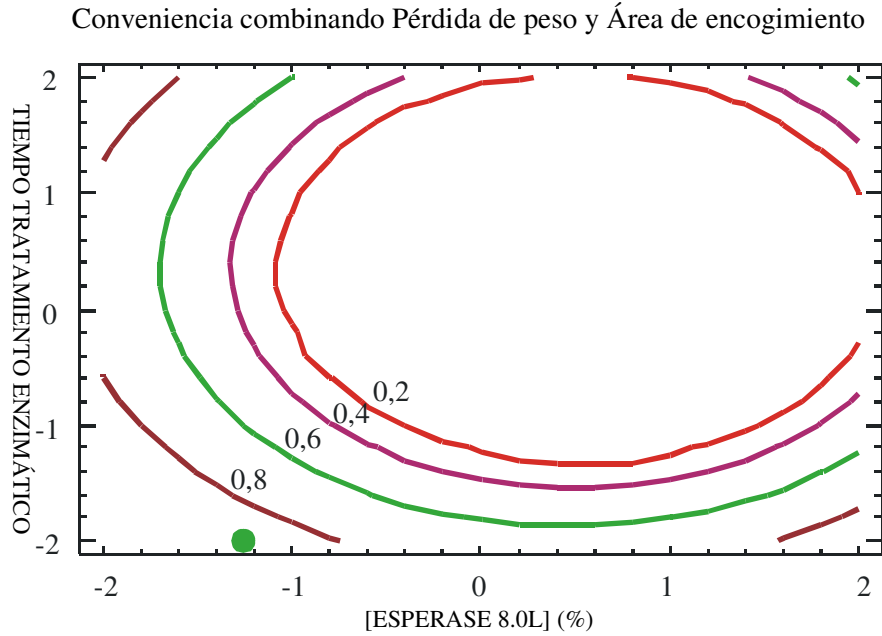
	Variable codificada	Variable sin codificar
Concentración de Esperase 8.0L (%)	-1,26	0,0925
Tiempo de tratamiento enzimático (min)	-2	15
Concentración de QS (%)	2	1

**Tabla XXXVIII** Concentración de Esperase 8.0L, tiempo de tratamiento enzimático y concentración de QS óptimos para los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L.

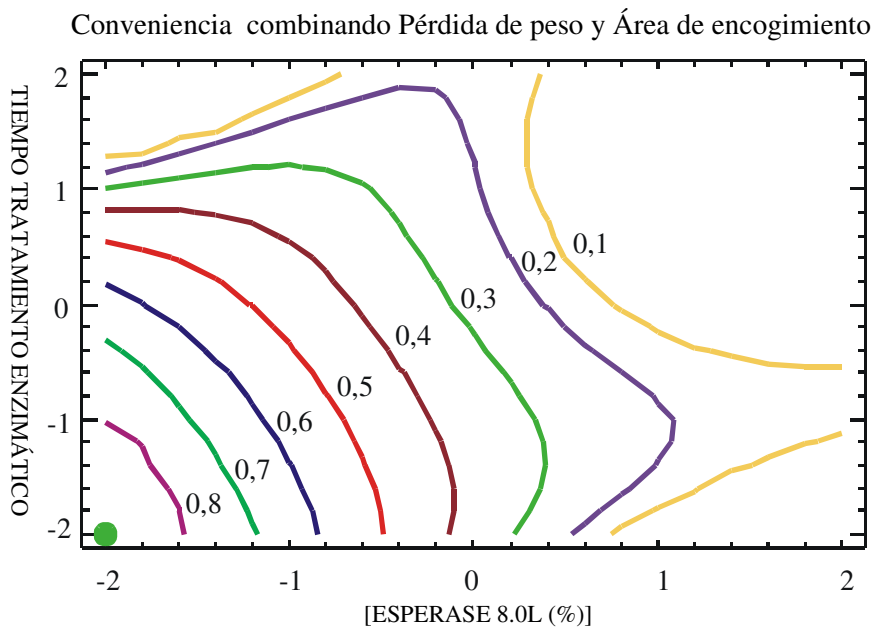
	Variable codificada	Variable sin codificar
Concentración de Esperase 8.0L (%)	-2	0
Tiempo de tratamiento enzimático (min)	-2	15
Concentración de QS (%)	-0,8	0,3

En las condiciones óptimas de tratamiento la pérdida de peso y el área de encogimiento de los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L corresponde a 0% y 18%

respectivamente y en los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L a 0% y 1,7% respectivamente.



**Figura 4.37.** Conveniencia para las respuestas pérdida de peso y área de encogimiento de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L.



**Figura 4.38.** Conveniencia para las respuestas pérdida de peso y área de encogimiento de tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L.

### 4.3. Estudio de las propiedades hidrófilas

Los cambios de hidrofília de las diferentes muestras tratadas según el diseño experimental se han determinado sobre tejidos según el método de la gota (**Apartado 3.4.12.**). En la **Tabla XXXIX** se indica el tiempo de humectación necesario para que la gota sea absorbida por el tejido.

**Tabla XXXIX** Tiempo de humectación de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o con Plasma+QS+Esperase 8.0L.

Nº experiencia	Tiempo de humectación (s)	
	QS+Esperase 8.0L	Plasma+QS+Esperase 8.0L
1	>3600 ± 0	173 ± 48
2	>3600 ± 0	2 ± 0
3	>3600 ± 0	583 ± 1099
4	>3600 ± 0	1005 ± 819
5	>3600 ± 0	1310 ± 1237
6	>3600 ± 0	390 ± 289
7	>3600 ± 0	414 ± 5
8	>3600 ± 0	132 ± 53
9	>3600 ± 0	49 ± 28
10	>3600 ± 0	56 ± 31
11	>3600 ± 0	138 ± 171
12	>3600 ± 0	79 ± 22
13	>3600 ± 0	323 ± 545
NT		>3600 ± 0
Plasma		2 ± 0

En los tejidos tratados con QS + Esperase 8.0L la gota de agua después de 1 hora (3600s) permanece sobre el tejido al igual que en el tejido NT, indicando que el ángulo de contacto, agua-tejido, es posiblemente superior a 90°C. En cambio, en los tejidos que previamente han sido tratados con plasma, el tiempo de humectación varía de un tejido a otro siendo en todos ellos inferior a los obtenidos en los tejidos sin pretratamiento con plasma. Las medidas de las experiencias 3, 4, 5 y 6 tienen asociado un elevado error, indicando que en algunas zonas del tejido la gota de agua se absorbe más rápidamente que en otras. Ello pone de manifiesto una cierta irregularidad del proceso. Puesto que las muestras tratadas con plasma presentan en toda la zona expuesta al plasma tiempo de humectación prácticamente cero, creemos que la irregularidad del tiempo de

humectación observado puede ser debida, principalmente, a una deposición irregular del QS en los tejidos. Cabe mencionar que el incremento de la humectabilidad va asociado con una reducción del encogimiento, dichos resultados concuerdan con los valores de resistencia al encogimiento obtenidos ya que los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L se encogen menos que los tratados con QS+Esperase 8.0L (**Tabla XXXVI**). Ello estaría de acuerdo con resultados de nuestro grupo que ha evidenciado que a medida que se incrementa la hidrofília de las fibras menor es el encogimiento de los tejidos (Molina y col., 2005; Canal y col., 2005).

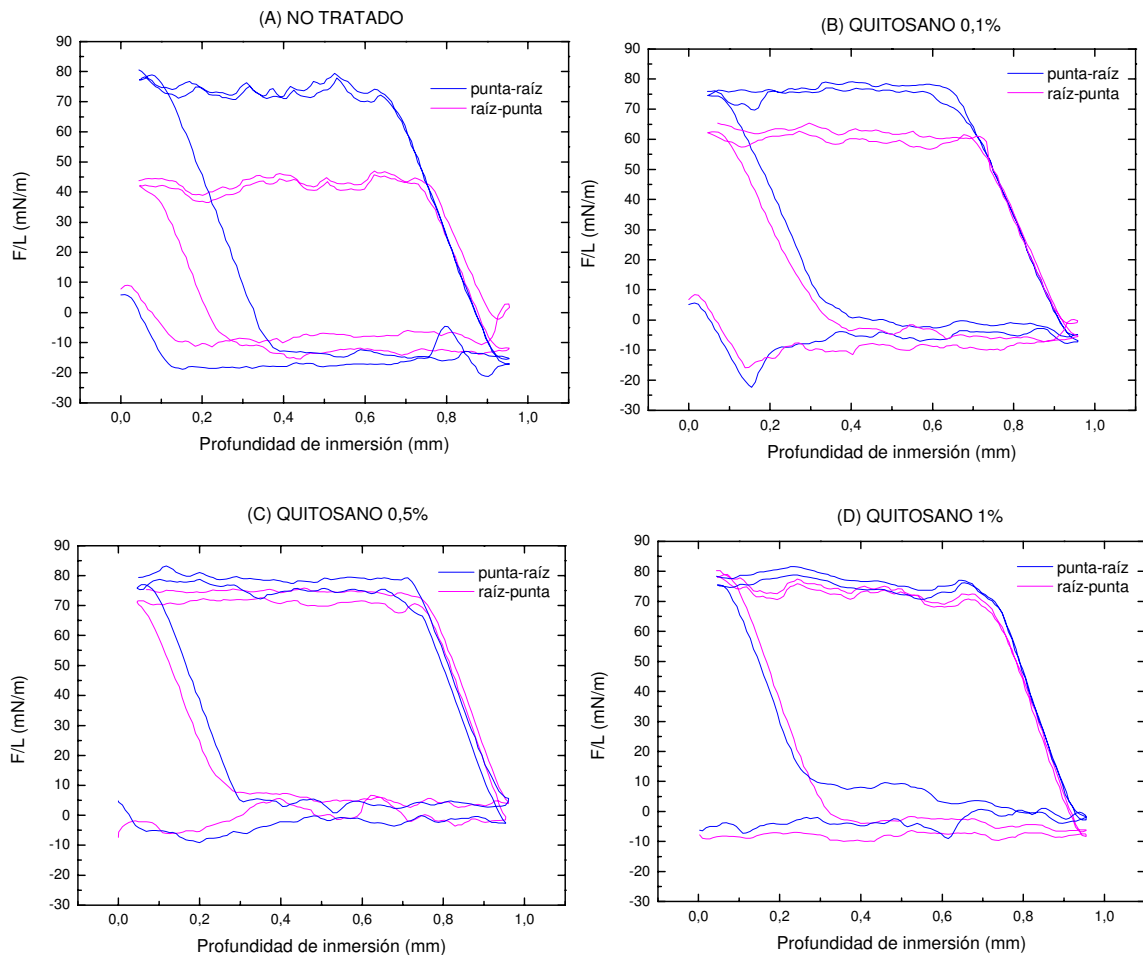
A fin de profundizar en el conocimiento sobre cómo puede influir el QS en el posterior tratamiento con enzima se ha determinado en fibras queratínicas individuales, sin tratar y tratadas con QS, el ciclo de histéresis, el ángulo de avance y el ángulo de retroceso. Dichas determinaciones se han realizado en fibras de cabello humano en lugar de fibras de lana. Pues estas últimas a causa de su finura y ondulaciones no penetran verticalmente en el líquido de mojado generando elevados errores. Sin embargo, las fibras de cabello por ser más rígidas y gruesas no presentan dicho problema. Además la composición química superficial de la epicutícula en ambas fibras es similar dando ciclos de histéresis y ángulos de contacto de avance y retroceso semejantes (Molina, 2002).

Los ciclos de histéresis de las fibras de cabello se obtuvieron a partir de los valores experimentales de la fuerza registrada por la electrobalanza ( $F$ ) y del perímetro de la fibra ( $L$ ) (obtenido a partir de la fuerza de mojado en decano) representando la tensión de adhesión ( $F/L$ ) en función de la profundidad de inmersión de la fibra.

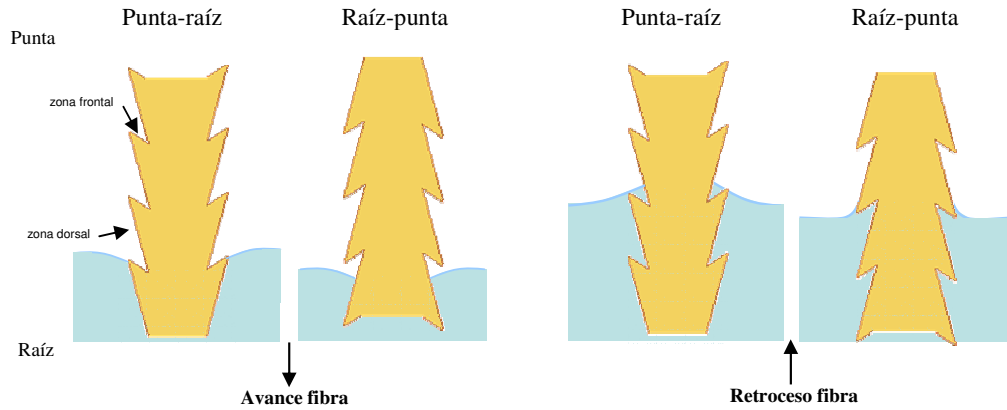
En la **Figura 4.39**, se presenta, a modo de ejemplo, el ciclo de histéresis de una misma fibra, correspondiente a una NT y tratadas con QS a diferente concentración, en las dos direcciones de escama. En el ciclo de histéresis de mojado de la fibra no tratada (**Figura 4.39., A**) se observa que mientras el valor de la tensión de adhesión ( $F/L$ ) de avance es independiente de la dirección raíz-punta o punta-raíz de la escama en la inmersión de la fibra en el líquido de mojado, agua, la tensión de adhesión de retroceso depende de la dirección de la escama. Ello está de acuerdo con el modelo propuesto por Kamath (**Figura 4.40.**) que supone que la zona frontal de las escamas, poseen mayor proporción de material hidrófilo que la zona dorsal de las mismas. Así, en el retroceso para la dirección raíz-punta, la zona frontal de la escama escapa del mojado debido a que el menisco del líquido intercepta sólo con los bordes, y como la zona dorsal es más

hidrófoba, el valor de la tensión de adhesión de retroceso es menor. En cambio para la dirección punta-raíz el líquido puede contactar con la zona frontal de la escama, o sea, con los grupos hidrófilos y por consiguiente el valor de la tensión de adhesión de retroceso es mayor (Kamath, 1978).

Curiosamente se observa en las fibras tratadas con QS (**Figura 4.39.**) que la tensión de adhesión de retroceso de la dirección raíz-punta incrementa hasta valores de tensión de adhesión de retroceso de la dirección punta-raíz a medida que incrementa la concentración de QS, indicando que la zona dorsal de las escamas ha incrementado su hidrofília. Ello se confirma si tenemos en cuenta que la tensión de adhesión de avance es de  $-20$  mN/m en la fibra NT y de  $-10$  mN/m o superior en las tratadas con QS.



**Figura 4.39.** Ciclos de histéresis de mojado en agua de una misma fibra de cabello, en las dos direcciones de escama, no tratado (A) y tratado con 0,1% (B), 0,5% (C) y 1% (D) de QS.



**Figura 4.40.** Efecto de la dirección de escama en la inmersión de la fibra en el líquido de mojado (Adaptado de Kamath, 1978).

A partir de los ciclos de histéresis se calcularon los ángulos de contacto de avance y de retroceso que se indican en la **Tabla XL**. Los valores corresponden a la media de 3 medidas.

**Tabla XL** Ángulos de contacto de avance y retroceso en el 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> ciclo de mojado de fibras de cabello NT y tratadas con distinta concentración de QS en dirección punta-raíz y raíz-punta.

Muestras	Avance				Retroceso			
	1 <sup>er</sup> ciclo		2 <sup>o</sup> ciclo		1 <sup>er</sup> ciclo		2 <sup>o</sup> ciclo	
	Punta-raíz	Raíz-punta	Punta-raíz	Raíz-punta	Punta-raíz	Raíz-punta	Punta-raíz	Raíz-punta
NT	102,5±2,1	97,7±8,7	100,2±10,3	99,4±1,7	14,3±54,2	51,2±16,1	13,16	50,3±17,5
0,1% QS	91,8±8,5	94,0±7,6	88,9±14,1	90,3±6,9	0	31,8±14,7	0	27,2±19,8
0,5% QS	89,5±8,8	91,5±6,9	81,8±7,3	87,3±3,5	0	14,5±3,5	0	8,8±11,1
1% QS	92,6±14,5	93,7±15,2	86,8±5,5	86,5±29,9	9,7*	31,5*	0	29,9*

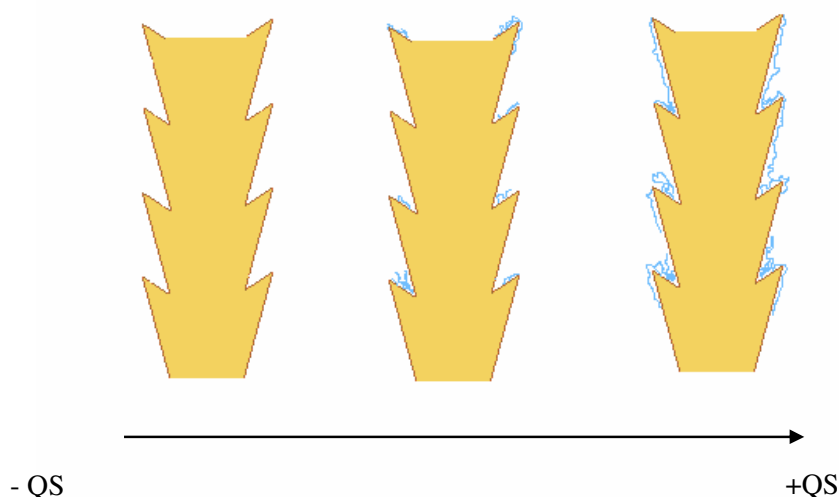
\*Este valor corresponde a una fibra, el valor de las otras dos era cero

Los ángulos de contacto de avance de las fibras de cabello tratadas con QS a distinta concentración tienden a disminuir ligeramente en ambas direcciones, siendo más patente en el segundo ciclo de avance. Se ha observado que a medida que aumenta la concentración de QS tiene lugar un hinchamiento del polímero depositado en la fibra,

por este motivo cabría esperar valores menores del ángulo de avance. Consecuentemente, la hidrofília de la fibra aumenta. El ángulo de contacto de retroceso tiende a disminuir respecto a la fibra NT en ambas direcciones de escama.

Cuando la lana ha sido tratada con plasma la superficie hidrófoba de la lana se convierte en hidrófila, pudiendo facilitar la interacción entre el enzima y las proteínas de la lana, y por tanto acelerar la iniciación de la acción del enzima. Los resultados sugieren que el papel principal del QS es conferir hidrofília a la superficie de la fibra de forma similar al plasma pero en menor grado.

En la **Figura 4.41**, se presenta un modelo esquemático del recubrimiento de la fibra con el biopolímero QS al aumentar la concentración del mismo. A bajas concentraciones el QS se deposita preferentemente en la parte frontal de la escama por ser más hidrófila, pero a medida que aumenta la concentración se recubriría la parte dorsal hidrofóbica de la escama.



**Figura 4.41.** Posible deposición del biopolímero QS sobre la fibra a medida que aumenta su concentración.

Dado que los enzimas proteolíticos hidrolizan enlaces peptídicos provocando la eliminación de material (cutícula) y pueden modificar la estructura del córtex se han evaluado diferentes parámetros químicos y físico-mecánicos como veremos a continuación.

#### 4.4.5. Solubilidad en Urea-Bisulfito

Es conocido que la solubilidad en urea bisulfito de la lana disminuye tras los tratamientos alcalinos debido a la formación de lantionina y lisinoalanina (Maclaren y Milligan, 1981) pero aumenta al incrementar la rotura de enlaces peptídicos. Ambos efectos pueden ocurrir cuando la lana ha sido tratada con proteasa a pH alcalino. Con el fin de conocer el dañado sufrido por el tejido tras los tratamientos se realizó el test de solubilidad en UB de algunos tejidos tratados a diferentes condiciones experimentales (**Tabla XLI**). El QS y el tratamiento con plasma apenas influyen en la solubilidad en UB ya que muestran prácticamente el mismo valor de solubilidad en UB que la lana no tratada (**Tabla XLI, n° experiencia 8**). Este resultado implica que tanto el QS como el tratamiento con plasma de baja temperatura apenas influyen en la solubilidad en UB de la lana como cabrá esperar por causas de las modificaciones superficiales. Por consiguiente, los cambios en la solubilidad en UB pueden ser atribuidos principalmente a la acción del enzima. Evidentemente, la solubilidad en UB aumenta al incrementar la concentración de Esperase 8.0L (**Figura 4.42., A**). Sin embargo, para una misma concentración de enzima de 0,25% dicho parámetro disminuye en los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L al aumentar la concentración de QS (**Figura 4.42., B**). Esto, puede ser debido al hecho de que el biopolímero QS interacciona con las proteínas de la lana reduciendo su solubilización.

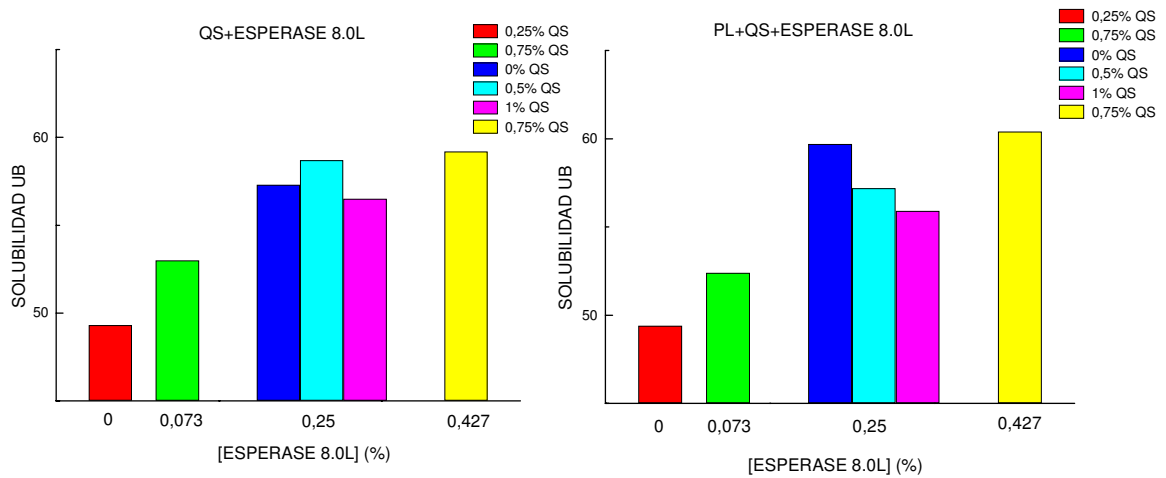
**Tabla XLI** Solubilidad en UB de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L.

N° experiencia	Variables sin codificar			Solubilidad UB (%)	
	[Esperase 8.0L] % spf	Tiempo min	[QS] % spf	QS+Esperase 8.0L	Plasma+QS+Esperase 8.0L
1	0,25	45	1	56,53	55,96
2	0,25	45	0	57,34	59,74
5	0,073	66,21	0,75	53,02	52,38
6	0,427	66,21	0,75	59,18	60,38
8	0	75	0,25	49,33	49,4
12	0,25	45	0,5	58,79	57,21

NT

50,42





**Figura 4.42.** Solubilidad en UB de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L (A) o Plasma+QS+Esperase 8.0L (B).

#### 4.4.7. Propiedades mecánicas

##### 4.4.7.1. Resistencia a la rotura

En la **Tabla XLII** se presentan los valores de resistencia a la rotura de hilos de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o con Plasma+QS+Esperase 8.0L. Globalmente, la resistencia de los hilos es superior en los tejidos pretratados con plasma.

**Tabla XLII** Resistencia a la rotura de hilos de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L según el diseño híbrido para tres variables.

Nº experiencia	Resistencia a la rotura (N)	
	QS+Esperase 8.0L	Plasma+QS+Esperase 8.0L
1	7,52	8
2	7,42	8,29
3	8,55	9,76
4	7,77	9,07
5	8,85	9,44
6	7,08	8,41
7	8,15	8,1
8	8,95	9,58
9	7,44	8,54
10	8,2	9,41
11	7,34	8,26
12	7,03	8,81
13	8,49	8,35

NT

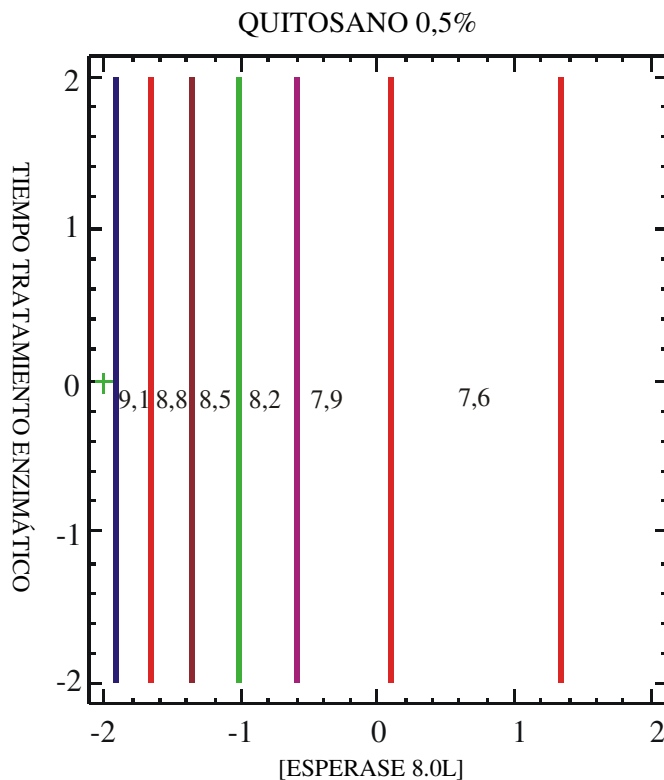
8,85

A partir de la ecuación que ajusta el modelo, en la respuesta resistencia a la rotura, sólo son significativos la variable enzima y su efecto cuadrático en los hilos pertenecientes a tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L. Sin embargo el coeficiente de determinación no es muy elevado debido a que el error experimental inherente a las determinaciones de las propiedades mecánicas acostumbra a ser elevado.

$$\text{Resistencia a la rotura} = 7,63 - 0,32 \text{ enzima} + 0,22 \text{ enzima}^2$$

$$R^2 = 59,5$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,46$$



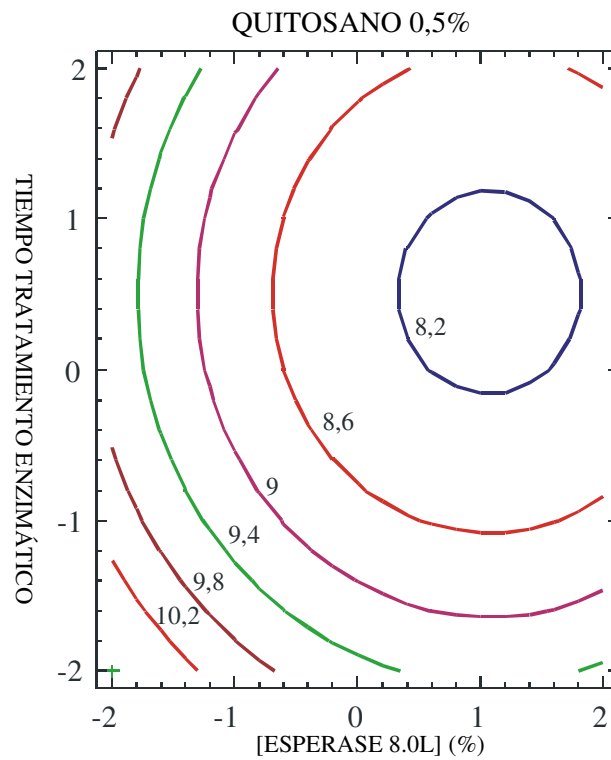
**Figura 4.43.** Gráfico de contorno de la respuesta resistencia a la rotura de hilos de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L.

Cuando los tejidos han sido pretratados con plasma el coeficiente de determinación es más elevado que en el caso anterior, 88,0%. La ecuación que nos ajusta el modelo indica que el quitosano no es significativo, en cambio influye la concentración de enzima, el tiempo de tratamiento enzimático y los efectos cuadráticos de la concentración de enzima y del tiempo de tratamiento enzimático.

Resistencia a la rotura=  $8,34 - 0,34 \text{ enzima} - 0,19 \text{ tiempo} + 0,16 \text{ enzima}^2 + 0,19 \text{ tiempo}^2$

$R^2 = 88,0$

Error estándar de la estimación= 0,26



**Figura 4.44.** Gráfico de contorno de la respuesta resistencia a la rotura de hilos de tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L.

El gráfico de contorno (**Figura 4.44.**) se ha realizado para el nivel central de quitosano ya que esta variable no es significativa y se obtendría el mismo gráfico para cualquier nivel de quitosano. La respuesta resistencia a la rotura disminuye a medida que aumenta la concentración de Esperase 8.0L, alcanzándose un punto en el que ya no disminuye más, es decir un mínimo. Los valores más elevados de esta respuesta se obtienen para niveles bajos de concentración de Esperase 8.0L y tiempos cortos de tratamiento enzimático.

#### 4.4.7.2. Deformación a la rotura

La **Tabla XLIII** muestra los resultados de deformación a la rotura de hilos de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L y Plasma+QS+Esperase 8.0L.

**Tabla XLIII** Deformación a la rotura de hilos de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L según el diseño híbrido para tres variables.

Nº experiencia	Deformación en la carga máxima (mm)	
	QS+Esperase 8.0L	Plasma+QS+Esperase 8.0L
1	22,32	28,01
2	21,32	29,22
3	26,83	34,48
4	23,32	32,16
5	28,56	33,62
6	15,62	29,11
7	25,88	30,58
8	31,61	33,19
9	22,01	30,2
10	28,73	35,09
11	23,32	26,38
12	19,9	31,67
13	25,14	29,03

NT

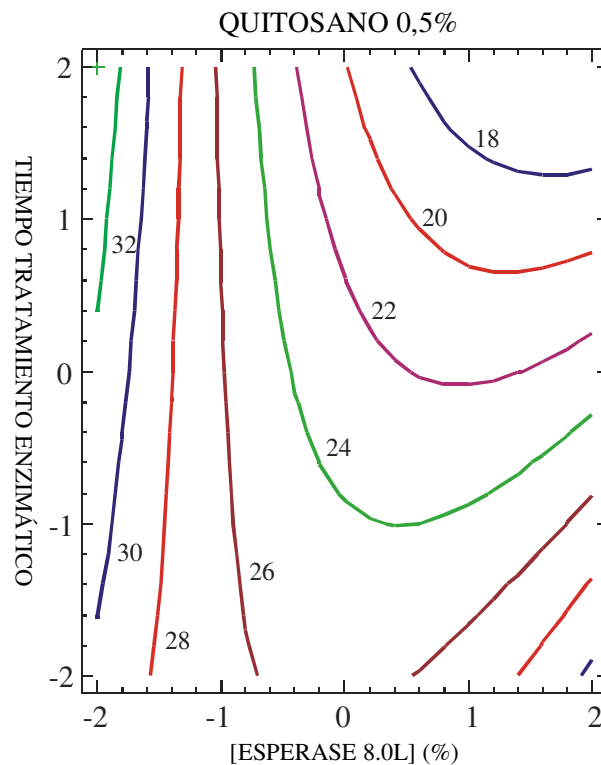
28,33

La ecuación que nos ajusta el modelo para la respuesta deformación a la rotura de hilos de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L indica que son significativos la concentración de enzima, el tiempo de tratamiento enzimático, el efecto cuadrático del enzima y la interacción enzima-tiempo, siendo el coeficiente de determinación de 75,46%. En este caso la concentración de quitosano no es significativa y por este motivo se ha realizado el gráfico de contorno para el nivel central de quitosano que corresponde a 0,5%.

*Deformación a la rotura* =  $22,8 - 2,2 \text{ enzima} - 1,4 \text{ tiempo} + 1,1 \text{ enzima}^2 - 1,2 \text{ enzima-tiempo}$

$R^2 = 75,5$

Error estándar de la estimación = 2,6



**Figura 4.45.** Gráfico de contorno de la respuesta de deformación a la rotura de hilos de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L.

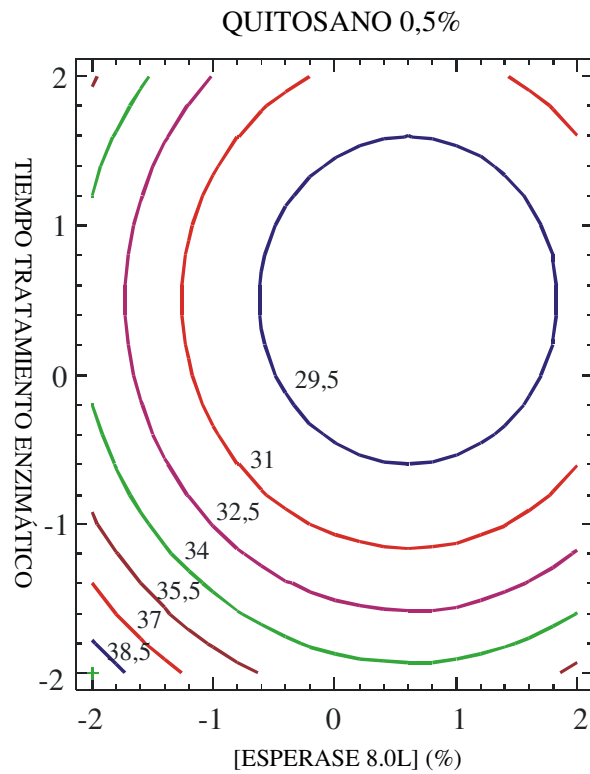
En el gráfico de contorno (**Figura 4.45.**) se puede observar que la máxima deformación se obtiene a niveles bajos de Esperase 8.0L y que a medida que se va incrementando la concentración de Esperase 8.0L la deformación a la rotura va disminuyendo. A pesar de que el efecto del enzima es la variable más importante en la reducción de la deformación a la rotura, el tiempo de tratamiento enzimático también influye cuando la concentración de Esperase 8.0L es de 0,5% (valor que corresponde al nivel 0) o mayor, ya que a niveles inferiores el tiempo de tratamiento no influye.

A partir de la ecuación que nos ajusta el modelo para tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L se observa que el quitosano tampoco es significativo, como ocurría en los tejidos que no habían sido pretratados con plasma. En este caso son significativos la concentración de enzima, el tiempo de tratamiento enzimático, así como también los efectos cuadráticos de estas dos variables.

Deformación a la rotura=  $28,9 - 0,93 \text{ enzima} - 0,96 \text{ tiempo} + +0,77 \text{ enzima}^2 + 0,96 \text{ tiempo}^2$

$R^2 = 78,0\%$

Error estándar de la estimación= 1,52



**Figura 4.46.** Gráfico de contorno de la respuesta de deformación a la rotura de hilos de tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L.

En el gráfico de contorno (**Figura 4.46.**) realizado al nivel central de quitosano (0,5%), se observa que la deformación a la rotura va disminuyendo a medida que aumenta la concentración de Esperase 8.0L y el tiempo de tratamiento enzimático. Si comparamos este gráfico con el obtenido para los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L (**Figura 4.45.**) se puede apreciar que se alcanzan valores más elevados de deformación a la rotura.

#### 4.4.7.3. Coeficiente de fricción dinámico

La determinación del coeficiente de fricción se realizó poniendo en contacto los tejidos sometidos a los distintos tratamientos con una lámina de teflón tal y como se explica en el **Apartado 3.4.16.** En esta ocasión no se utilizó la lámina de aluminio porque anteriormente se comprobó que con la lámina de teflón los resultados eran más precisos. En la **Tabla XLIV** se muestran los valores del coeficiente de fricción dinámico de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L.

**Tabla XLIV** Coeficiente de fricción dinámico de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L según el diseño híbrido para tres variables.

Nº experiencia	Coeficiente de fricción dinámico	
	QS+Esperase 8.0L	Plasma+QS+Esperase 8.0L
1	0,3026	0,3221
2	0,2981	0,3498
3	0,3026	0,324
4	0,3027	0,3308
5	0,2954	0,3283
6	0,289	0,3333
7	0,3016	0,3203
8	0,3228	0,328
9	0,297	0,3126
10	0,3086	0,3089
11	0,3239	0,2964
12	0,3033	0,2995
13	0,3099	0,3081

NT

0,2880

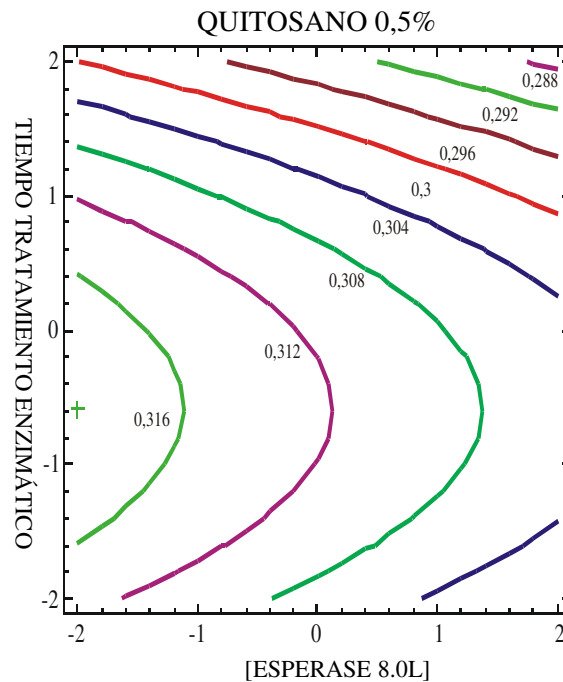
Para los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L, la ecuación que nos ajusta el modelo indica que la variable quitosano no es significativa y que no existen interacciones entre las distintas variables. En este caso, el coeficiente de determinación es de 56,09%.

$$\text{Fricción} = 0,3114 - 0,0032 \text{ enzima} - 0,0033 \text{ tiempo} - 0,0028 \text{ tiempo}^2 - 0,0029 \text{ quitosano}^2$$

$$R^2 = 56,09\%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,008$$

En el gráfico de contorno (**Figura 4.47.**) se observa que la máxima fricción se obtiene a niveles bajos de Esperase 8.0L. No obstante, las diferencias entre el máximo valor de fricción y el mínimo, obtenido a niveles elevados de Esperase 8.0L y quitosano son poco importantes.



**Figura 4.47.** Gráfico de contorno de la respuesta fricción al nivel de 0,5% de quitosano de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L.

Al realizar el tratamiento previo con plasma, la ecuación indica que solamente es significativo el efecto cuadrático del enzima y del quitosano. Siendo en este caso el coeficiente de determinación de 66,35%.

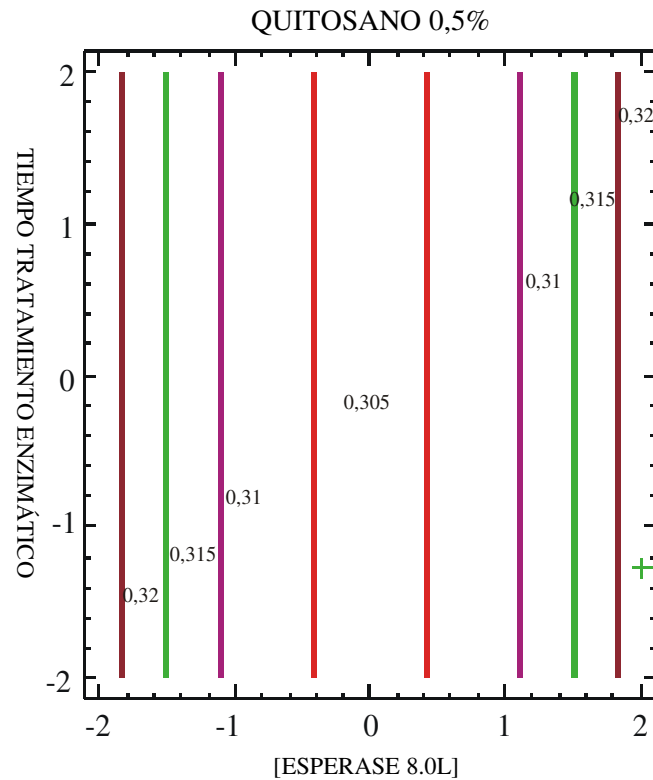
$$\text{Fricción} = 0,3041 + 0,0047 \text{ enzima}^2 + 0,0083 \text{ quitosano}^2$$

$$R^2 = 66,35\%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,009$$

El gráfico de contorno (**Figura 4.48.**) no nos ofrece prácticamente información, ya que al no ser significativa ninguna de las variables, concentración de Esperase 8.0L, tiempo de tratamiento enzimático y concentración de quitosano se obtienen líneas rectas. Se obtienen los mismos valores de fricción para niveles bajos de concentración de Esperase 8.0L que para niveles elevados. El tiempo de tratamiento enzimático tampoco tiene influencia tal como indica la ecuación que nos ajusta el modelo, ya que se obtiene el mismo valor de fricción para cualquier tiempo de tratamiento.





**Figura 4.48.** Gráfico de contorno de la respuesta fricción al nivel de 0,5% de quitosano de tejidos tratados con Plasma+ QS+Esperase 8.0L.

#### 4.4.7.4 Compresibilidad

La compresibilidad es un parámetro que mide la “blandura” del tejido y está relacionado con la cantidad de aire almacenado en el interior del tejido y por consiguiente con las características de confort térmico y transpirabilidad.

En la **Tabla XLV** se presentan los valores de compresibilidad de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L.

**Tabla XLV** Compresibilidad de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L según el diseño híbrido para tres variables.

Nº experiencia	Compresibilidad	
	QS+Esperase 8.0L	Plasma+QS+Esperase 8.0L
1	8,4	14,97
2	18,19	15,83
3	17,98	15,32
4	16,92	13,68
5	16,32	13,37
6	11,89	12,79
7	17,42	12,32
8	18,3	10
9	17,57	9,49
10	17,38	13,85
11	14,03	12,24
12	16,04	13,7
13	16,43	12,63

NT

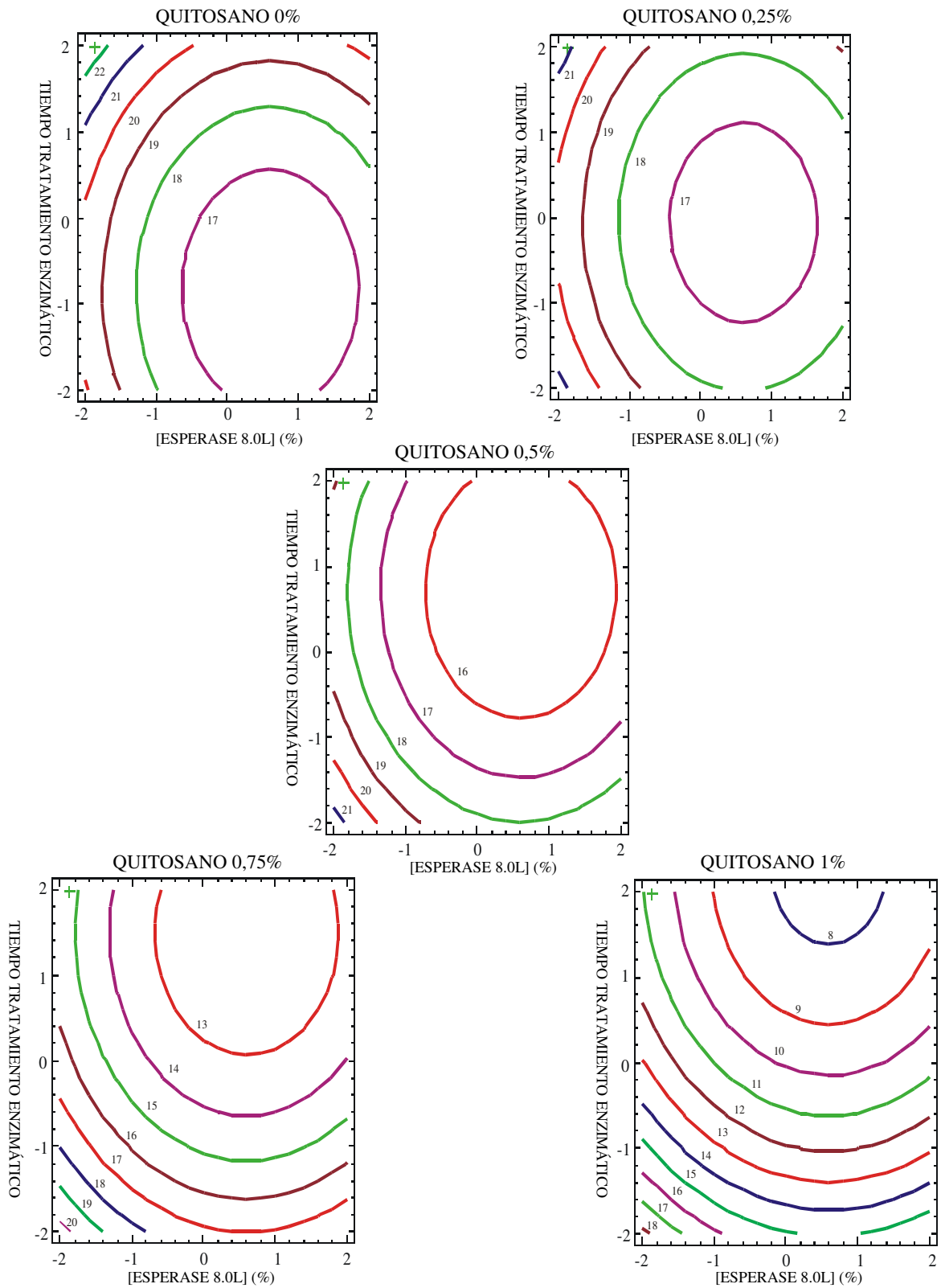
17,26

La ecuación que nos ajusta el modelo para la respuesta compresibilidad de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L muestra que son significativas las variables: concentración de enzima, tiempo de tratamiento enzimático y concentración de quitosano, así como sus efectos cuadráticos y la interacción tiempo-quitosano. Tanto la concentración de Esperase 8.0L, como el tiempo de tratamiento enzimático y el quitosano tienen un efecto negativo en la compresibilidad, ya que la disminuyen.

$$\text{Compresibilidad} = 15,50 - 0,60 \text{ enzima} - 0,57 \text{ tiempo} - 1,70 \text{ quitosano} + 0,49 \text{ enzima}^2 + 0,40 \text{ tiempo}^2 - 0,62 \text{ tiempo-quitosano} - 0,55 \text{ quitosano}^2$$

$$R^2 = 82,55\%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 1,87$$



**Figura 4.49.** Gráficos de contorno de la respuesta compresibilidad de los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L a los diferentes niveles de quitosano.

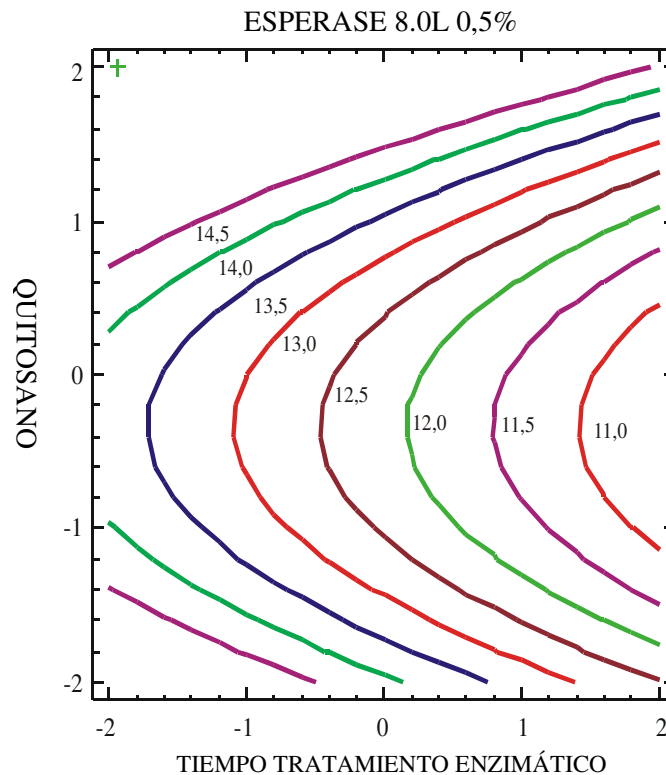
Los gráficos de contorno a los diferentes niveles de quitosano (**Figura 4.49.**) muestran que a medida que se aumenta la concentración de quitosano la compresibilidad va disminuyendo. También disminuye al incrementar la concentración de Esperase 8.0L. El efecto del tiempo de tratamiento en la disminución de la compresibilidad se hace más patente al aumentar la concentración de quitosano.

En los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L la variable enzima no es significativa, es decir no influyen en la compresibilidad. En cambio influyen el tiempo de tratamiento enzimático, el quitosano, la interacción enzima-quitosano y el efecto cuadrático del quitosano.

$$\text{Compresibilidad} = 12,21 - 0,80 \text{ tiempo} + 0,49 \text{ quitosano} - 0,49 \text{ enzima-quitosano} + 0,72 \text{ quitosano}^2$$

$$R^2 = 67,77\%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 1,29$$



**Figura 4.50.** Gráficos de contorno de la respuesta compresibilidad de los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L.

#### 4.4.7.5. Linealidad de compresión

La linealidad de compresión es un parámetro que oscila entre 0 y 1, correspondiendo el valor 1 a un sólido homogéneo y cristalino. Este parámetro nos informa sobre la variación de la dificultad que ofrece un material al ser comprimido. La linealidad de compresión es un parámetro que nos indica qué está ocurriendo mientras estamos comprimiendo el tejido. Nos interesa una linealidad de compresión baja.

En la **Tabla XLVI** se muestran los valores de linealidad de compresión de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L.

**Tabla XLVI** Linealidad de compresión de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L según el diseño híbrido para tres variables.

Nº experiencia	Linealidad de compresión	
	QS+Esperase 8.0L	Plasma+QS+Esperase 8.0L
1	0,295	0,250
2	0,288	0,288
3	0,268	0,240
4	0,280	0,258
5	0,292	0,270
6	0,293	0,283
7	0,283	0,315
8	0,293	0,280
9	0,290	0,313
10	0,280	0,293
11	0,267	0,300
12	0,288	0,273
13	0,283	0,298

NT 0,305

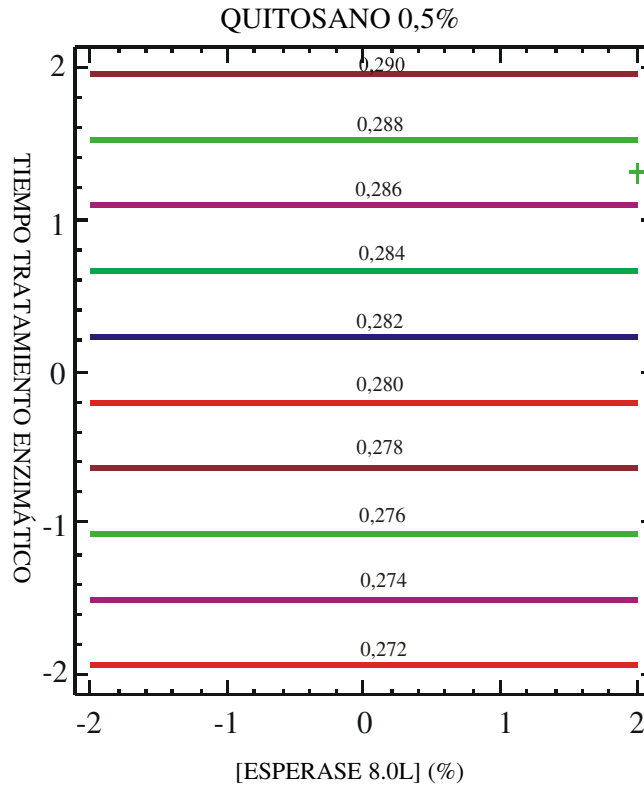
Para los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L la ecuación que nos ajusta el modelo para la respuesta linealidad de compresión indica que el tiempo de tratamiento enzimático, la interacción enzima-quitosano y el efecto cuadrático del quitosano son significativos. El coeficiente de determinación es 58,87% que significa que el modelo así ajustado indica el 58,87 % de la variabilidad de esta respuesta.

$$\text{Linealidad de compresión} = 0,281 + 0,005 \text{ tiempo} + 0,002 \text{ enzima-quitosano} + 0,003 \text{ quitosano}^2$$

$$R^2 = 58,87$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,007$$

El gráfico de contorno (**Figura 4.51.**) muestra que la linealidad de compresión aumenta ligeramente al incrementar el tiempo de tratamiento enzimático. La concentración de Esperase 8.0L no tiene ningún efecto ya que se obtiene el mismo valor para cualquier concentración.



**Figura 4.51.** Gráficos de contorno de la respuesta linealidad de compresión de los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L al nivel central de quitosano (0,5%).

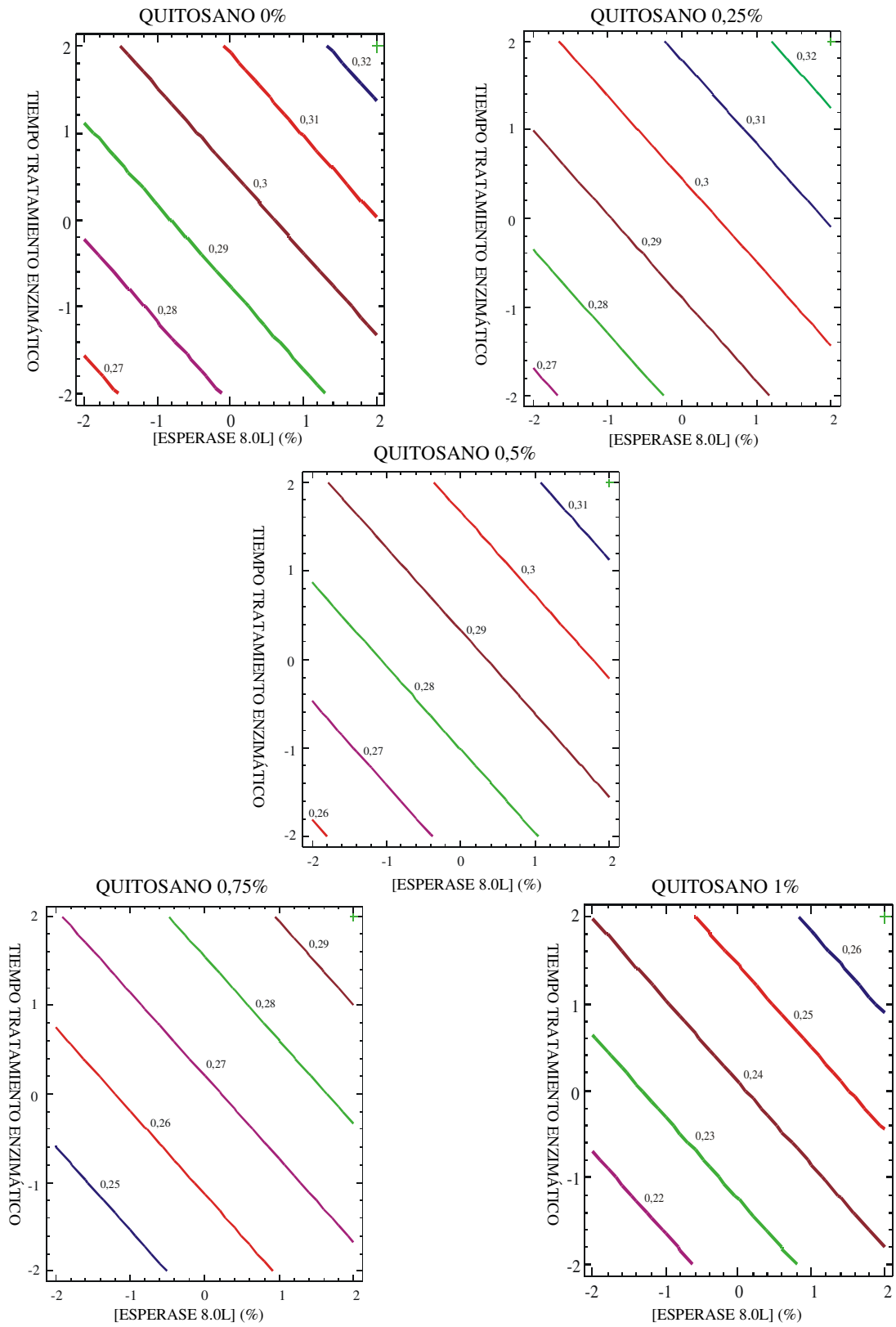
La ecuación que nos ajusta el modelo para los tejidos tratados con Plasma + QS + Esperase 8.0L indica que son significativas las variables concentración de enzima, tiempo de tratamiento enzimático y concentración de quitosano, además del término cuadrático del quitosano. En este caso el factor de determinación es más elevado que en el caso anterior explicando el 84,07% de la variabilidad de la respuesta linealidad de compresión.

*Linealidad de compresión= 0,288 + 0,007 enzima + 0,007 tiempo – 0,014 quitosano – 0,005 quitosano<sup>2</sup>*

*R<sup>2</sup> = 84,07*

*Error estándar de la estimación= 0,011*

Al ser significativas las tres variables, se han realizado los gráficos de contorno a los diferentes niveles de quitosano. Se observa que al incrementar la concentración de Esperase 8.0L y el tiempo de tratamiento enzimático aumenta ligeramente la linealidad de compresión. Sin embargo, al aumentar la concentración de QS, la linealidad de compresión disminuye (**Figura 4.52.**).





**Figura 4.52.** Gráficos de contorno de la respuesta linealidad de compresión de los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L a los diferentes niveles de quitosano.

#### 4.7.7.6. Suavidad

La suavidad de los diferentes tejidos fue evaluada por personal no experto en realizar dichas valoraciones. La determinación se realizó tal y como se explica en el **Apartado 3.4.11.**, asignando un valor de 1 a 14 a los diferentes tejidos, siendo el 1 el valor que corresponde al tejido menos suave y el 14 al más suave.

**Tabla XLVII** Valor promedio de suavidad de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L o Plasma+QS+Esperase 8.0L según el diseño híbrido para tres variables.

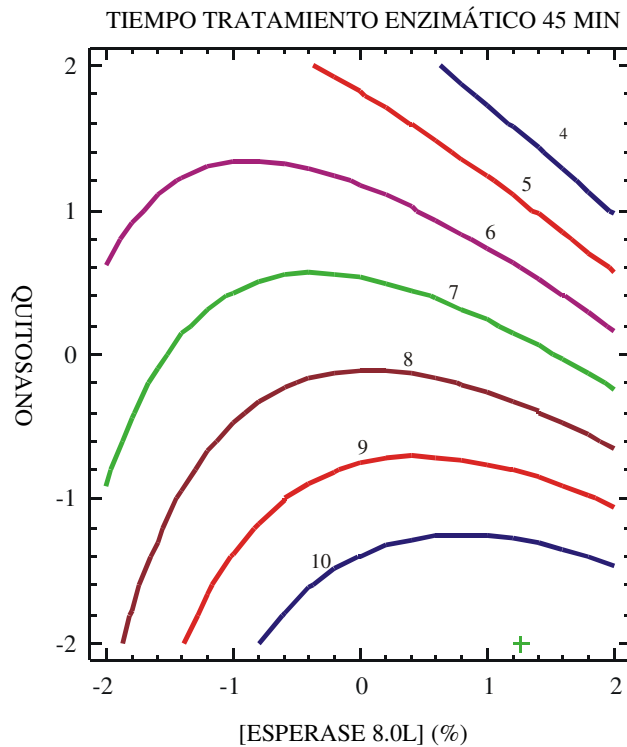
Nº experiencia	Suavidad	
	QS+Esperase 8.0L	Plasma+QS+Esperase 8.0L
1	4,3	4
2	9,4	12,8
3	6,6	3,5
4	5	2,7
5	5,5	4,8
6	4,4	4,1
7	9	10,7
8	7,3	5,8
9	10,5	10,1
10	9,4	10,9
11	6,5	6,1
12	8,8	7
13	9,4	8,2
NT	8,9	13,8

La ecuación que nos ajusta el modelo indica que el quitosano, el enzima al cuadrado y la interacción quitosano-enzima son significativos. El quitosano influye de forma negativa en la suavidad ya que la disminuye. En este caso el tiempo de tratamiento enzimático no es significativo por este motivo se ha optado por realizar el gráfico al nivel central de tiempo de tratamiento enzimático que corresponde a 45 minutos.

$$\text{Suavidad} = 7,8 - 1,6 \text{ quitosano} - 0,36 \text{ enzima}^2 - 0,45 \text{ enzima} \cdot \text{quitosano}$$

$$R^2 = 82,05$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 1,05$$



**Figura 4.53.** Gráfico de contorno de la respuesta suavidad de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L.

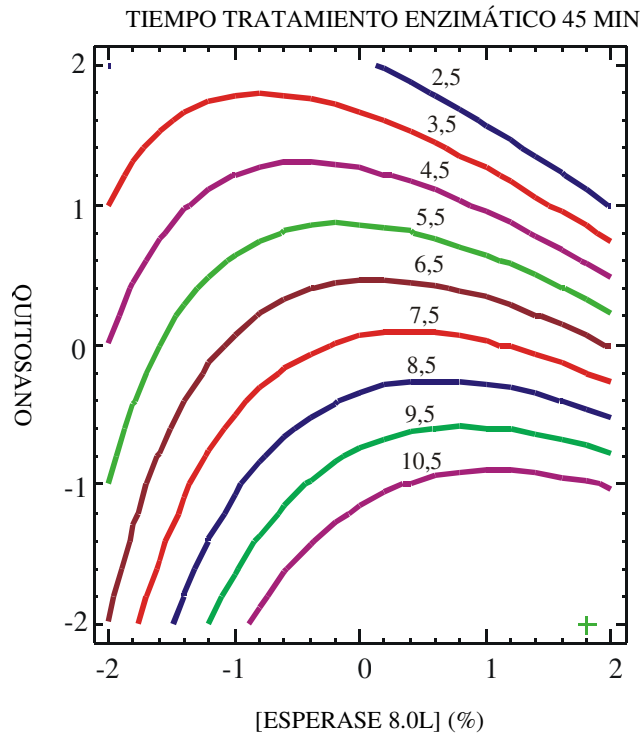
Como se puede observar en los gráficos (**Figura 4.53.** y **4.54.**) los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L son más suaves ya que presentan los valores de las curvas de nivel más altos que los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L. El tratamiento con plasma modifica la superficie de la fibra eliminando la monocapa lipídica confiriendo aspereza. Además el tratamiento con QS de por si también confiere aspereza al tejido. Cuando se realiza un tratamiento con plasma y posteriormente con QS, la deposición del biopolímero sobre la superficie de la fibra es mayor y por lo tanto es aún más acentuada la disminución de la suavidad. Sin embargo, el posterior tratamiento con Esperase 8.0L les confiere suavidad.

La ecuación que nos ajusta el modelo indica que el enzima tiene una influencia positiva en cuanto a conferir suavidad, mientras que la del quitosano es negativa ya que la reduce.

$$\text{Suavidad} = 7,65 + 0,48 \text{ enzima} - 2,5 \text{ quitosano} - 0,55 \text{ enzima}^2 - 0,75 \text{ enzima} \cdot \text{quitosano}$$

$$R^2 = 93,91$$

Error estándar de la estimación = 0,99



**Figura 4.54.** Gráfico de contorno de la respuesta suavidad de tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L.

Para estudiar si existe alguna relación entre la suavidad, evaluada por métodos subjetivos, y parámetros físicos como la fricción, compresibilidad y linealidad de compresión, evaluados de forma objetiva, se realizó un análisis de regresión múltiple. En la **Tabla XLVIII** se muestran los resultados del ajuste a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre suavidad y las tres variables independientes compresibilidad, fricción y linealidad de compresión para tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L.

**Tabla XLVIII** Análisis de regresión múltiple para los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L considerando los parámetros físicos compresibilidad, fricción y linealidad de compresión.

Parámetro	p-valor
constante	0,6526
compresibilidad	0,0305

fricción	0,7697
linealidad de compresión	0,6567

Según los resultados de la **Tabla XLVIII**, ni la fricción, ni la linealidad de compresión son significativos ya que el p-valor es mayor que 0,05. Por este motivo se realizó de nuevo el ajuste eliminando las variables no significativas. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla XLIX**. La variable compresibilidad presenta un p-valor inferior a 0,05 y por lo tanto existe una relación estadísticamente significativa para un nivel de confianza del 95%.

**Tabla XLIX** *Análisis de regresión múltiple para los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L considerando el parámetro físico compresibilidad.*

Parámetro	p-valor
constante	0,9202
compresibilidad	0,0168

El estadístico  $R^2$  indica que el modelo explica un 41,85% de la variabilidad. La ecuación del modelo ajustado es la siguiente:

$$\text{Suavidad} = -0,28 + 0,48 \text{ compresibilidad}$$

$$R^2 = 41,85 \%$$

El análisis de regresión múltiple para los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L se muestra en la **Tabla L**.

**Tabla L** *Análisis de regresión múltiple para los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L considerando los parámetros físicos compresibilidad, fricción y linealidad de compresión.*

Parámetro	p-valor
constante	0,0105
compresibilidad	0,0394
fricción	0,5218
linealidad de compresión	0,0006

Como el p-valor de la variable fricción es superior a 0,05 se realizó de nuevo el análisis de regresión sin considerar esta variable.

**Tabla LI** *Análisis de regresión múltiple para los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L considerando los parámetros físicos compresibilidad y linealidad de compresión.*

Parámetro	p-valor
constante	0,0020
compresibilidad	0,0242
linealidad de compresión	0.0004

La ecuación del modelo ajustado es la siguiente:

$$\text{Suavidad} = -47,97 + 0,95 \text{ compresibilidad} + 150,84 \text{ linealidad de compresión}$$

$$R^2 = 73,28 \%$$

Tras realizar los análisis de regresión múltiple se observa que el parámetro físico que tiene relación con la suavidad es la compresibilidad para los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L y la compresibilidad y la linealidad de compresión para los tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L. A partir de las ecuaciones se deduce que la compresibilidad influye de manera positiva en la suavidad. Así que un tejido más compresible sería más suave.

#### 4.4.8. Permanencia del quitosano en los tejidos

Los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L y Plasma+QS+Esperase 8.0L fueron tintados con el colorante ácido Rojo Procilan según el procedimiento indicado en el **Apartado 3.4.13.4.** Con el fin de determinar la presencia de quitosano en los diferentes tejidos se midió posteriormente la intensidad de color de las muestras, determinándose el parámetro K/S a la longitud de onda de máxima absorción (540 nm). La tinción se realizó en dos ocasiones: a) después de los tratamientos enzimáticos y b) tras realizar el ensayo de encogimiento para comprobar si el QS permanecía sobre el tejido después de los lavados. Los valores obtenidos se indican en las **Tablas LII y LIII.**

Los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L que presentan un valor de K/S más elevado son aquellos en los que se ha aplicado mayor cantidad de quitosano (0,75-1%), experiencias número 1, 3, 4, 5 y 6. Tal y como era de esperar la lana que muestra menor valor de K/S es la que corresponde a la experiencia número 2, en la que no se aplicó QS.

Durante el ensayo de encogimiento parece ser que se produce una pequeña pérdida de QS ya que los valores de K/S tras este ensayo son inferiores a los obtenidos después de realizar el tratamiento enzimático. Estos resultados ponen de manifiesto que el QS permanece en el tejido a pesar del tratamiento enzimático y que después de someter los tejidos a tres ciclos de lavado 5A todavía se detecta la presencia del biopolímero.

Con el fin de ilustrar estos resultados y hacer más comprensible la interpretación de los valores de K/S, se han realizado fotografías de los tejidos tras la tinción con el colorante Rojo Procilan (**Figuras 4.55. y 4.56.**). Se puede observar que los tejidos que presentan mayor K/S son aquellos cuyo color es más intenso.

**Tabla LII** Valores de K/S de los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L después del tratamiento enzimático y una vez realizado el 3<sup>er</sup> ciclo de lavado 5A del ensayo de encogimiento.

Nº experiencia	K/S	
	Después tratamiento	Después encogimiento
1	1,90	1,06
2	0,59	0,77
3	1,60	1,03
4	1,98	1,13
5	1,75	1,04
6	1,66	1,05
7	1,48	0,98
8	1,53	0,43
9	1,14	0,92
10	1,16	0,82
11	1,41	0,92
12	1,37	0,96
13	1,23	0,98

1% QS 0,25 % Esperase 8.0L 45 min



0% QS 0,25 % Esperase 8.0L 45 min



0,75% QS 0,073 % Esperase 8.0L 23,79 min



0,75% QS 0,427% Esperase 8.0L 23,79 min



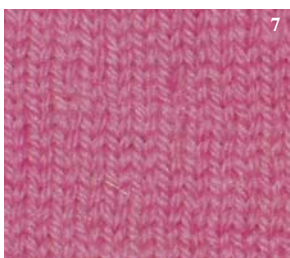
0,75% QS 0,073% Esperase 8.0L 66,21 min



0,75% QS 0,427% Esperase 8.0L 66,21 min



0,25% QS 0,5% Esperase 8.0L 45 min



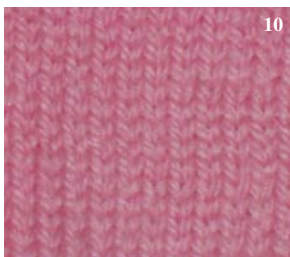
0,25% QS 0% Esperase 8.0L 75 min



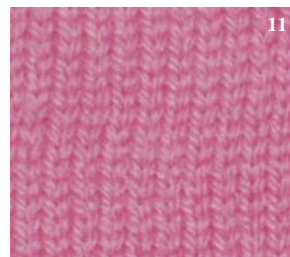
0,25% QS 0,25% Esperase 8.0L 75 min



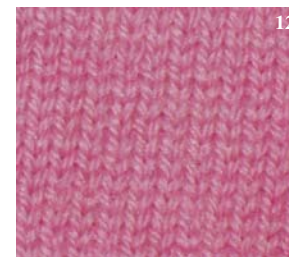
0,25% QS 0,25% Esperase 8.0L 15 min



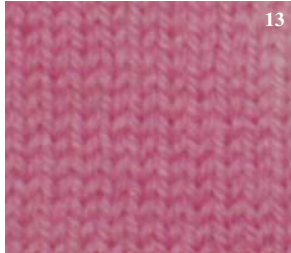
0,5% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



0,5% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



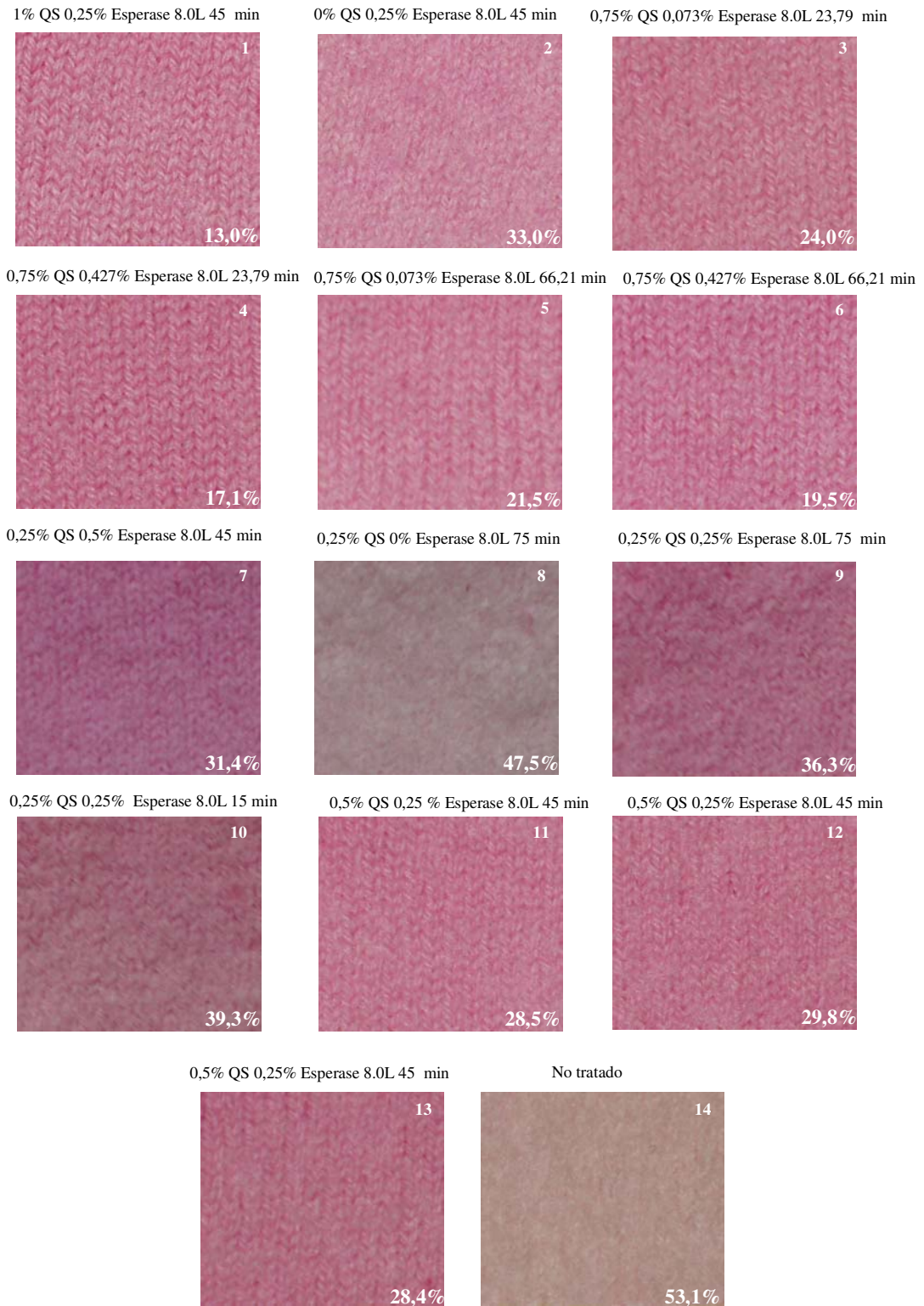
0,5% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



No tratado



**Figura 4.55.** Fotografías de los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L teñidos con Rojo Procilan después de realizar los tratamientos enzimáticos ordenados según n° de experiencia.





**Figura 4.56.** Fotografías de los tejidos tratados con QS + Esperase 8.0L teñidos con Rojo Procilan después de realizar el ensayo de encogimiento ordenados según n° de experiencia. Se indica el porcentaje de encogimiento tras el 2° ciclo de lavado 5 A.

En la **Figura 4.56.** se han añadido los valores de encogimiento correspondientes a cada experiencia. Se puede observar que algunos tejidos presentan bajos valores de encogimiento, experiencias n° 1 y 4, en comparación con la lana NT que sufre enfieltramiento.

Los tejidos tratados con Plasma + QS + Esperase 8.0L presentan valores de K/S más elevados que los tratados con QS + Esperase 8.0L. Esto es debido a la modificación de la superficie de la fibra por el tratamiento con plasma que facilita la posterior adhesión del biopolímero. Se observa la misma tendencia que en los tejidos tratados con QS+ Esperase 8.0L, ya que los tejidos a los que se les ha aplicado mayor concentración de QS son los que muestran valores más elevados de K/S. También hay que destacar que a pesar de que la deposición de QS es mayor en los tejidos pretratados con plasma, la pérdida de QS durante los lavados parece ser también mayor, siendo los valores de K/S similares a los tejidos que no han sido tratados con plasma (**Tabla LII y LIII**).

**Tabla LIII** Valores de K/S de los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L después del tratamiento enzimático y una vez realizado el 3<sup>er</sup> ciclo de lavado 5A del ensayo de encogimiento.

N° experiencia	K/S	
	Después tratamiento	Después encogimiento
1	2,358	1,347
2	0,537	0,536
3	2,375	1,386
4	2,364	1,252
5	2,404	1,160
6	2,558	1,262
7	1,830	0,855
8	2,087	0,589
9	1,735	0,730
10	1,573	0,818
11	1,924	0,966
12	2,123	0,933
13	1,947	1,000

1% QS 0,25% Esperase 8.0L 45min



0% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



0,75% QS 0,073% Esperase 8.0L 23,79 min



0,75% QS 0,427% Esperase 8.0L 23,79 min



0,75% QS 0,073% Esperase 8.0L 66,21 min



0,75% QS 0,427% Esperase 8.0L 66,21 min



0,25% QS 0,5% Esperase 8.0L 45 min



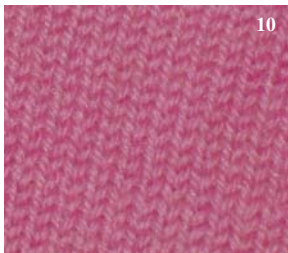
0,25% QS 0% Esperase 8.0L 75 min



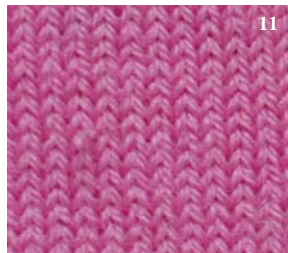
0,25% QS 0,25% Esperase 8.0L 75 min



0,25% QS 0,25% Esperase 8.0L 15 min



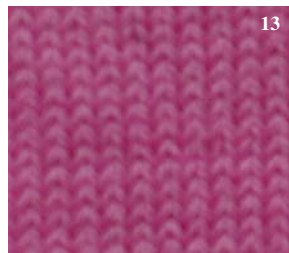
0,5% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



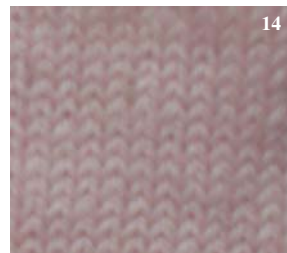
0,5% QS 0,25 Esperase 8.0L 45 min



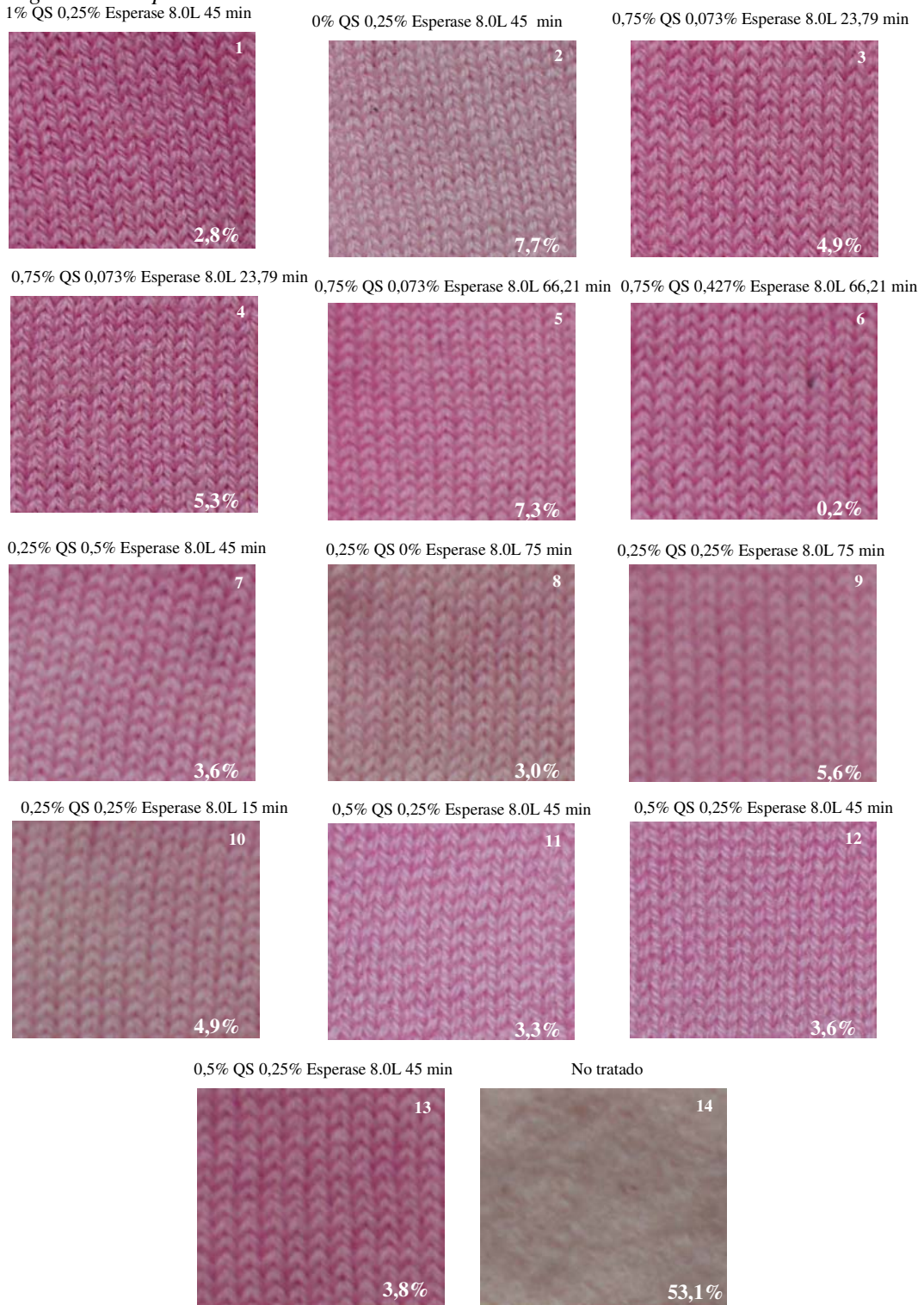
0,5% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



No tratado



**Figura 4.57.** Fotografías de los tejidos tratados con Plasma+ QS + Esperase 8.0L teñidos con Rojo Procilan después de realizar los tratamientos enzimáticos ordenados según n° de experiencia.



**Figura 4.58.** Fotografías de los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L teñidos con Rojo Procilan después de realizar el ensayo de encogimiento ordenados según n° de experiencia. Se indica el porcentaje de encogimiento tras el 2° ciclo de lavado 5 A.

#### 4.4.9. Cambios morfológicos de fibras de tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L

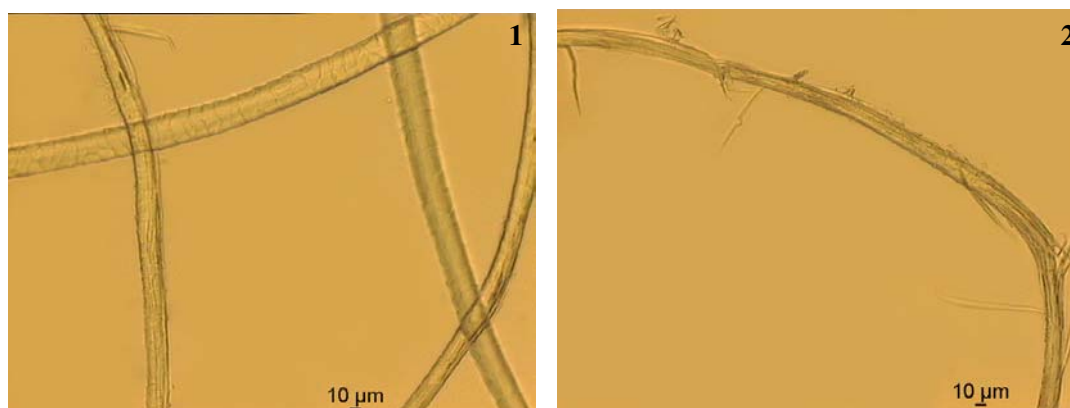
##### 4.4.9.1. Microscopía óptica

Con el fin de conocer el estado de las fibras tras los diferentes tratamientos se realizaron observaciones de las mismas con el microscopio óptico de campo claro. Podemos observar que a pesar del pretratamiento con QS a la concentración más elevada (1%), el posterior tratamiento enzimático es irregular, ya que mientras algunas fibras no están dañadas otras muestran la pérdida de la cutícula (**Figura 4.59.**).

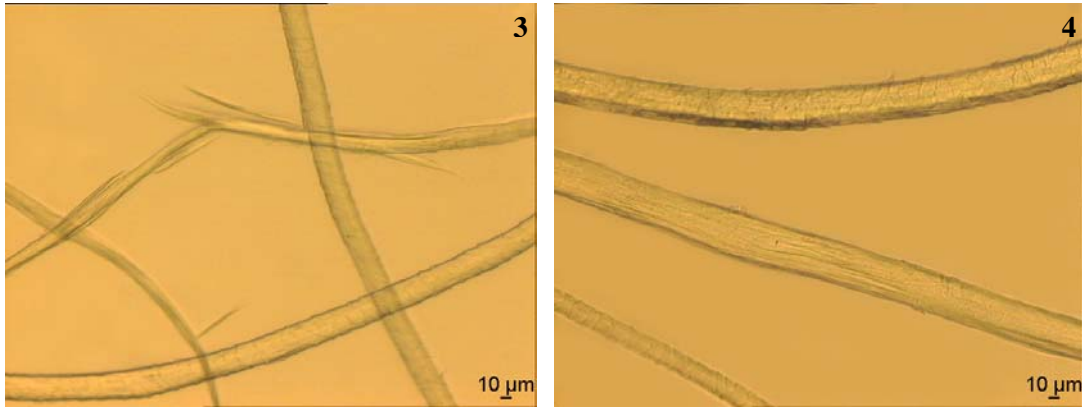
Las fibras que han resultado más afectadas han sido aquellas tratadas con mayor concentración de Esperase 8.0L durante un periodo de tiempo más largo, 0,427% y 66,21 min respectivamente (**Figura 4.59., 11**). A pesar de que estas fibras en general resultan más dañadas, algunas fibras permanecen intactas.

Al utilizar bajas concentraciones de Esperase 8.0L, 0,073%, no se observa ninguna modificación superficial de las fibras aunque el tiempo de tratamiento enzimático fuera uno de los más elevados, 66,21 min (**Figura 4.59., 8 y 9**). Ocurre lo mismo cuando se utiliza una concentración más elevada, 0,427% Esperase 8.0L pero el tiempo de tratamiento enzimático es corto, de 23,79 min (**Figura 4.59., 6 y 7**).

1% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



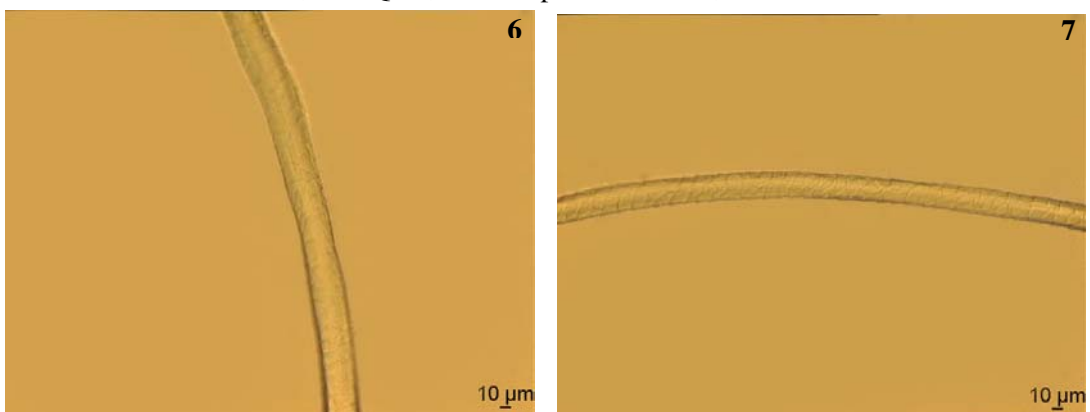
0% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



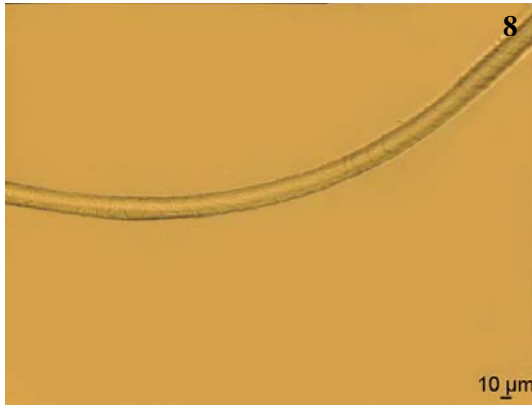
0,75% QS 0,073% Esperase 8.0L 23,79 min



0,75% QS 0,427% Esperase 8.0L 23,79 min



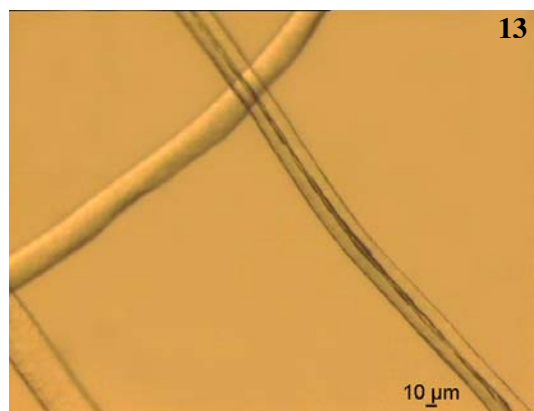
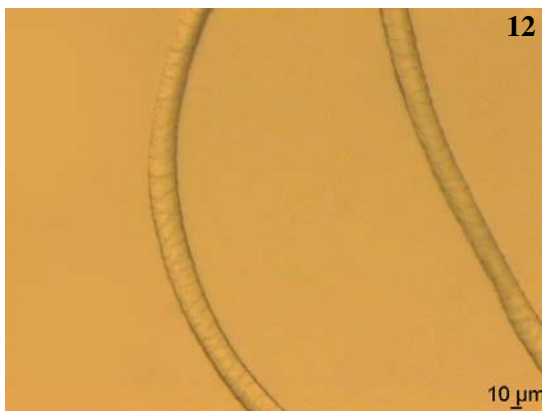
0,75% QS 0,073% Esperase 8.0L 66,21 min



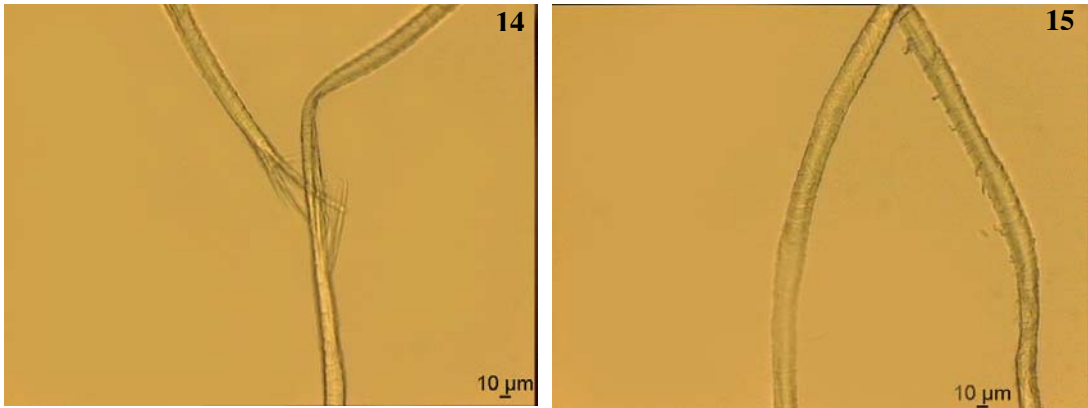
0,75% QS 0,427% Esperase 8.0L 66,21 min



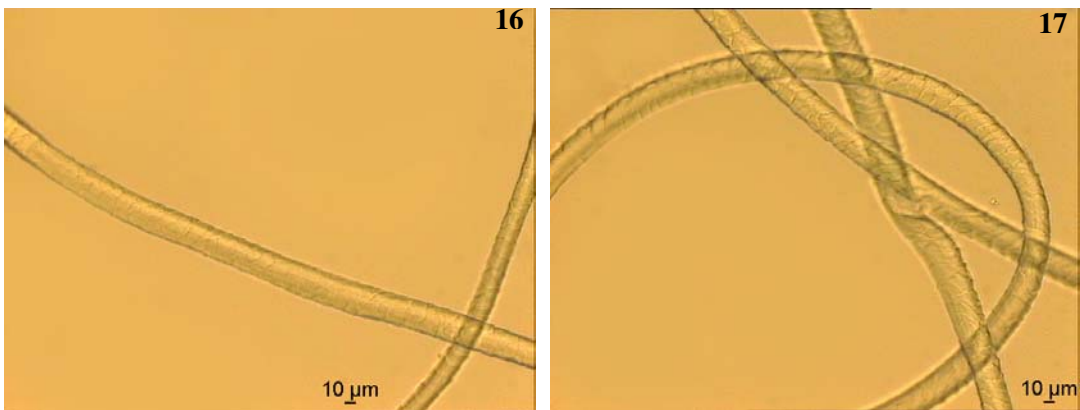
0,25% QS 0,25% Esperase 8.0L 15 min



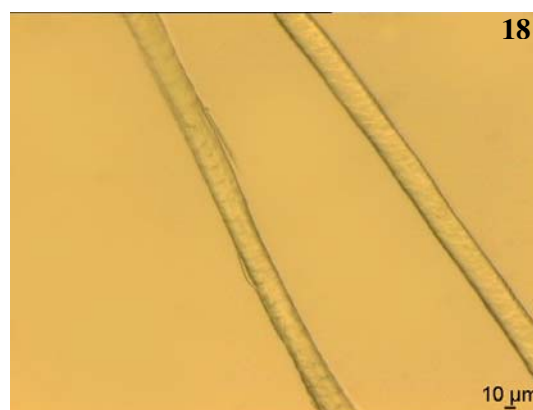
0,25% QS 0,5% Esperase 8.0L 45 min



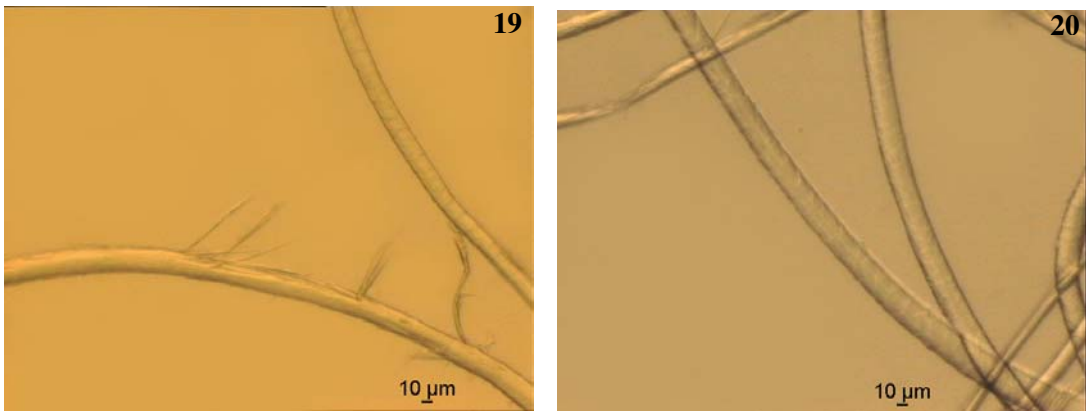
0,25% QS 0% Esperase 8.0L 75 min



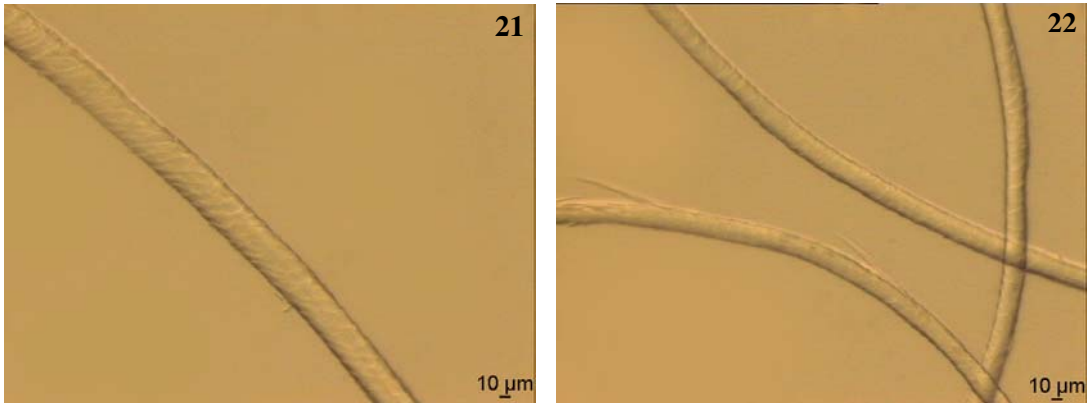
0,25% QS 0,25% Esperase 8.0L 75 min



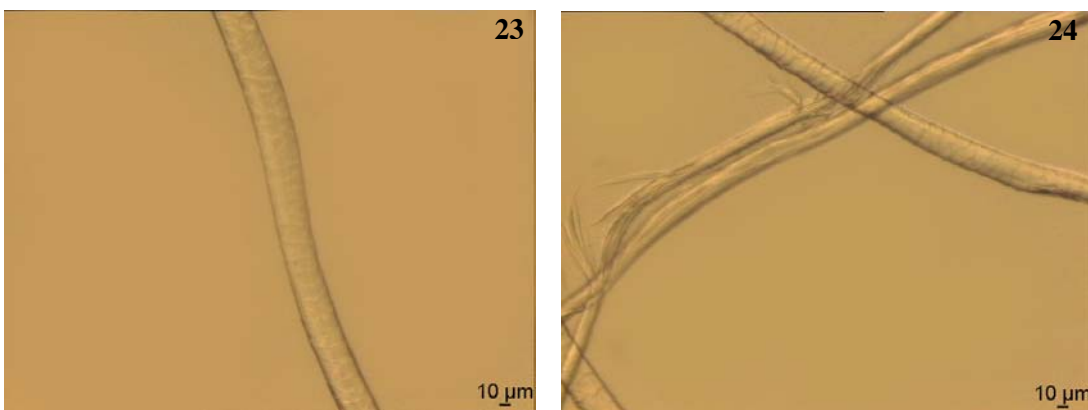
0,5% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



0,5% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



0,5% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



**Figura 4.59.** Fotografías de microscopio óptico de campo claro de lana tratada con QS+Esperase 8.0L.

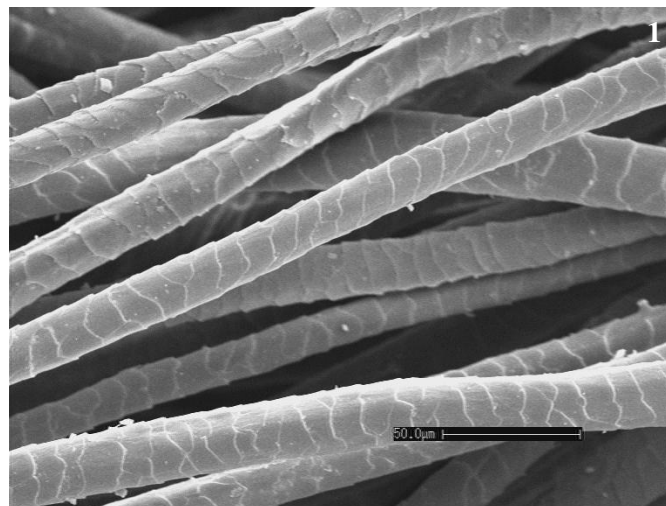


#### 4.4.9.2. Microscopía electrónica de barrido

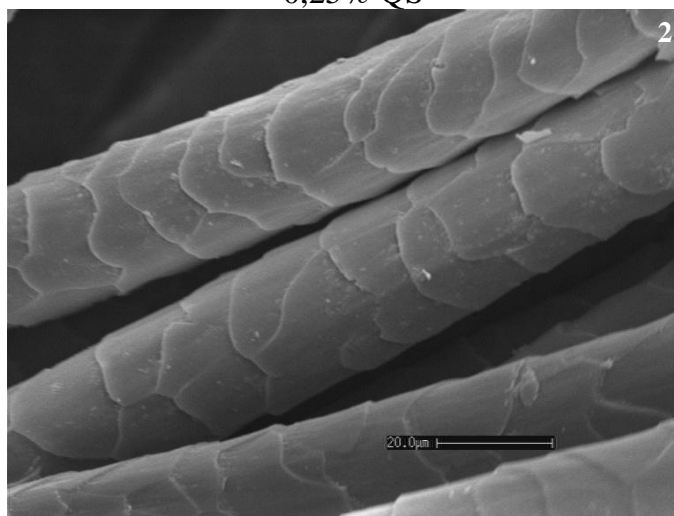
Se realizaron fotografías con el microscopio electrónico de barrido de algunos tejidos para examinar con más precisión la superficie de la fibra. La lana tratada con 0,25% QS muestra un aspecto similar a la NT. Al aplicar 0,25% Esperase 8.0L durante 45 minutos se observan fibras intactas y fibras que han perdido completamente la cutícula, debido a que el enzima ataca el complejo membranoso celular y provoca la disgregación de las fibras (**Figura 4.60., 3**). El tratamiento con 1% QS no evitó que algunas fibras resultasen dañadas ya que se observa que algunas fibras han perdido la cutícula **Figura 4.60., 4**. Posiblemente ello es debido a la deposición irregular del QS sobre la superficie de las fibras.

En las **Figuras 4.37. y 4.38.** se ha indicado el valor óptimo de conveniencia con un punto verde.

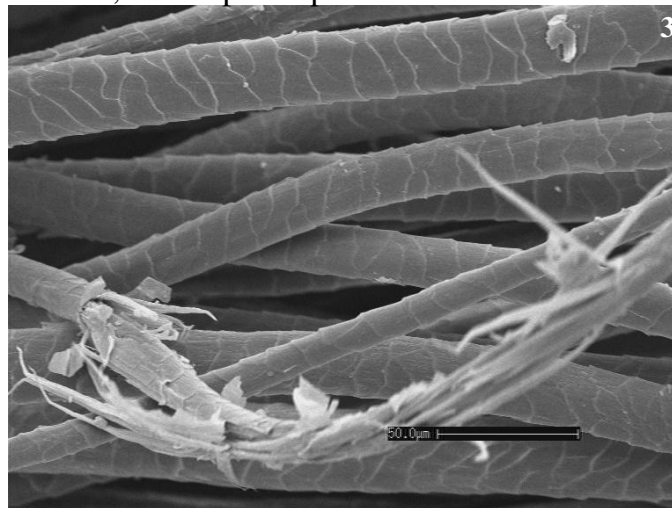
No tratada



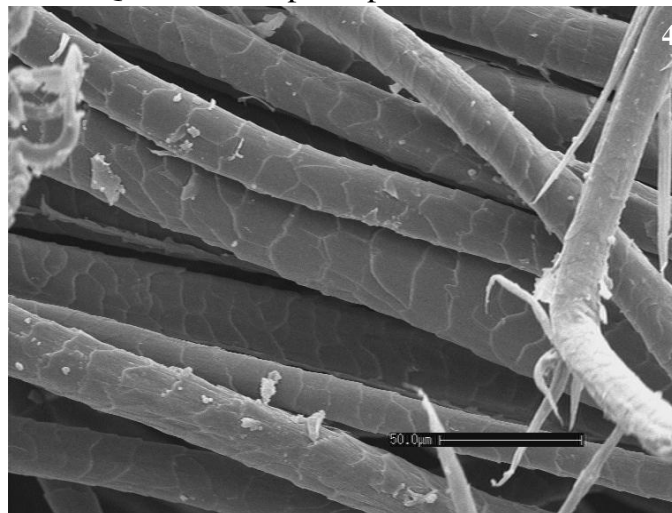
0,25% QS



0,25 % s.p.f. Esperase 8.0L 45 min



1% QS+ 0,25% s.p.f. Esperase 8.0L 45 min



**Figura 4.60.** Fotografías de microscopía electrónica de barrido de fibras NT (1), tratada con 0,25% QS (2), tratada con 0,25% s.p.f. Esperase 8.0L durante 45 min (3) y tratada con 1% QS+0,25% s.p.f. Esperase 8.0L durante 45 min (4).

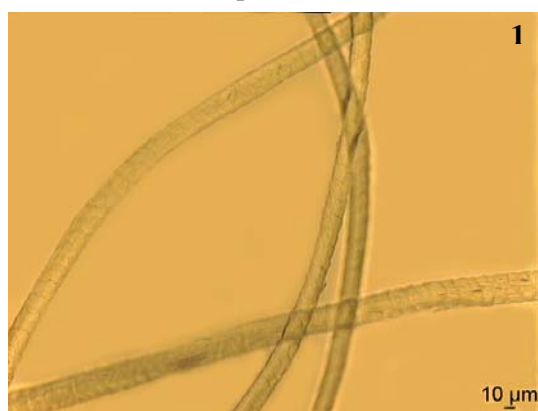
#### 4.4.10. Cambios morfológicos de fibras de tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L

##### 4.4.10.1. Microscopía óptica

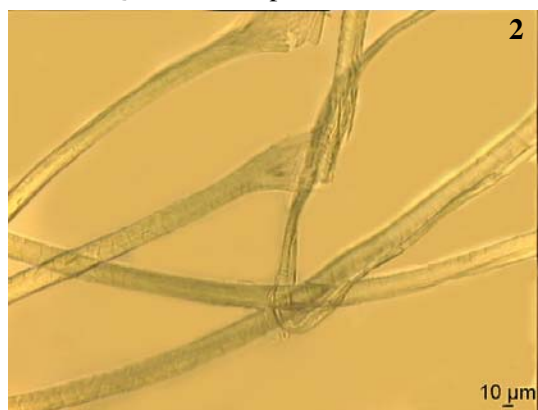
En los tejidos tratados con plasma, a pesar de que la deposición de QS es mayor no se observa que éste proteja a la fibra frente al posterior tratamiento con Esperase 8.0L ya que algunas fibras también resultan dañadas (**Figura 4.61**). Tejidos a los cuales se les ha aplicado 0,75% QS y 0,427% Esperase 8.0L durante 23,79 minutos muestran fibras desfibriladas y otras intactas, tal y como ocurría en los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L.

El QS no limita la acción enzimática a la superficie de la fibra ya que el enzima sigue actuando, muestra de ello son las fibras que han perdido la cutícula y parte de células corticales. Además, los resultados de pérdida de peso apoyan esta hipótesis, ya que tejidos tratados con plasma en los que la presencia de QS es mayor, sigue habiendo pérdida de peso incluso más elevada que en los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L.

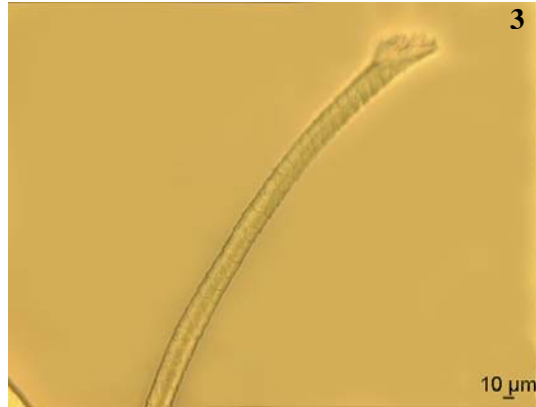
1% QS 0,25 % Esperase 8.0L 45 min



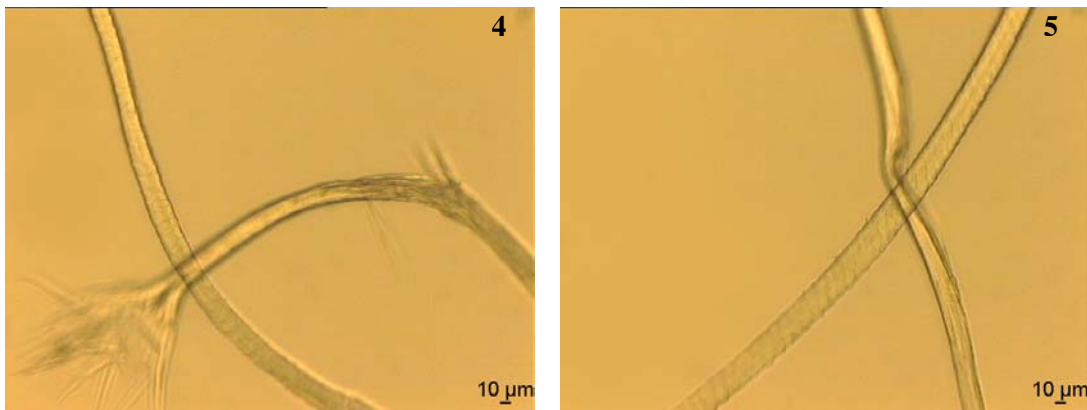
0% QS 0,25 % Esperase 8.0L 45 min



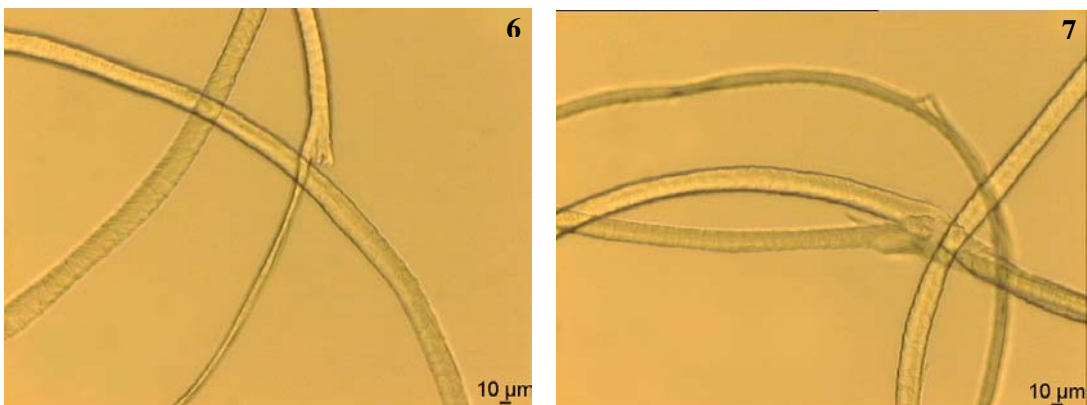
0,75% QS 0,073% Esperase 8.0L 23,79 min



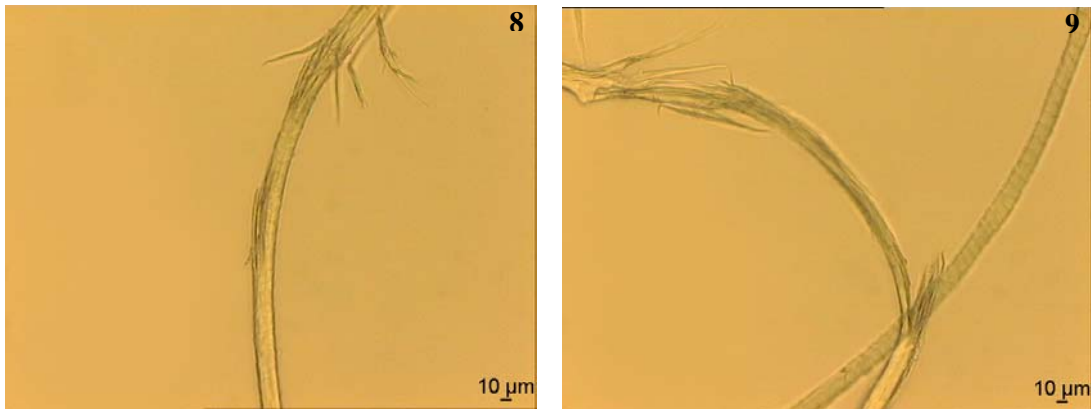
0,75% QS 0,427% Esperase 8.0L 23,79 min



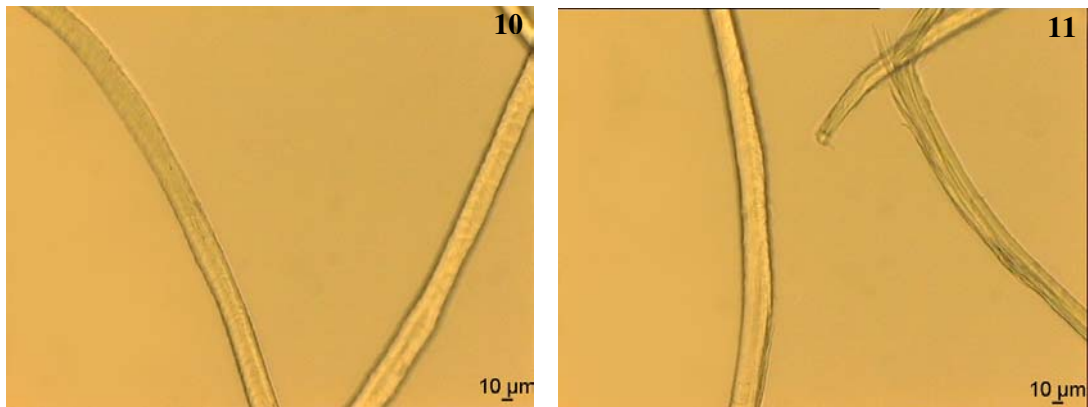
0,75% QS 0,073% Esperase 8.0L 66,21 min



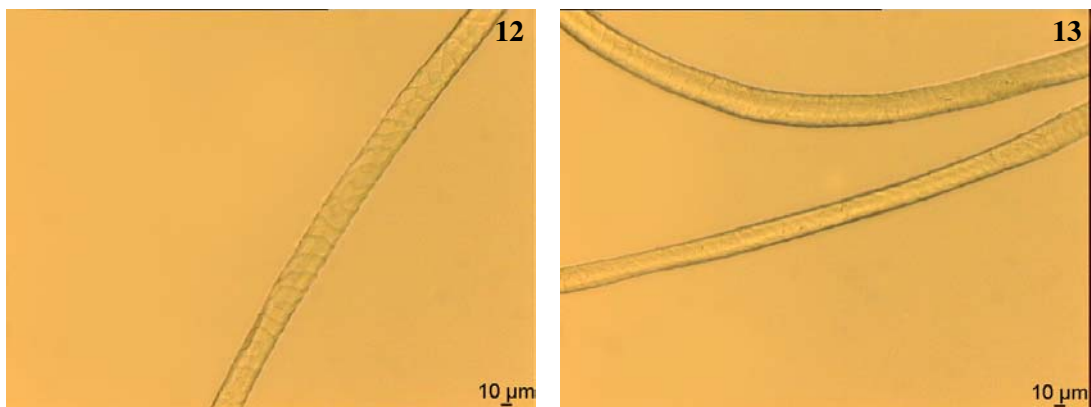
0,75% QS 0,427% Esperase 8.0L 66,21 min



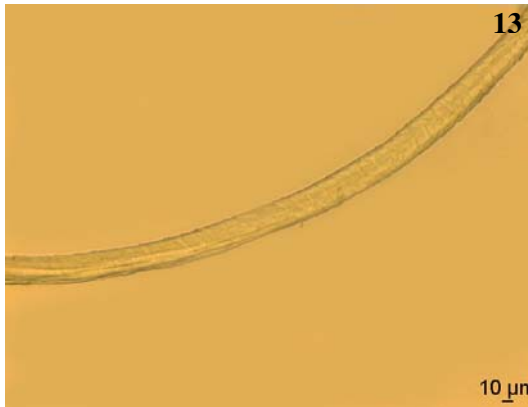
0,25% QS 0,5% Esperase 8.0L 45 min



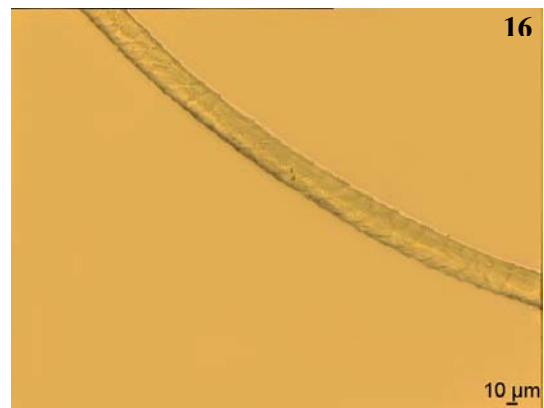
0,25% QS 0% Esperase 8.0L 75 min



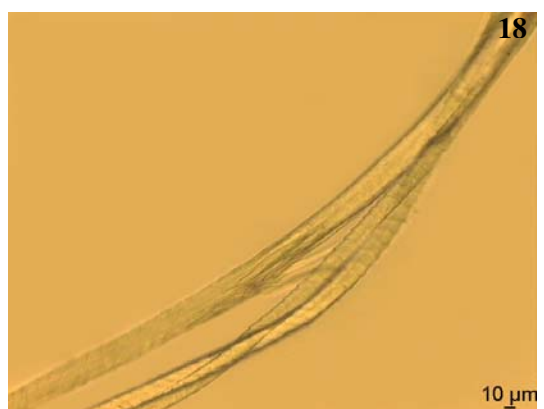
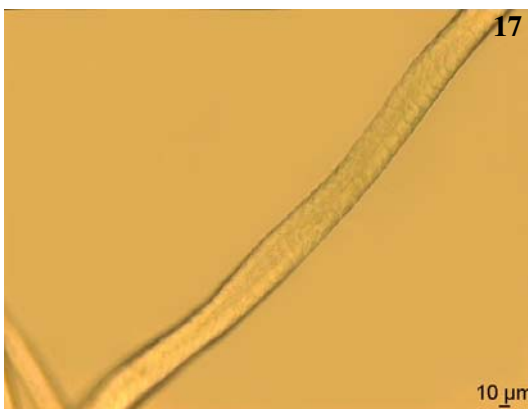
0,25% QS 0,25% Esperase 8.0L 75 min

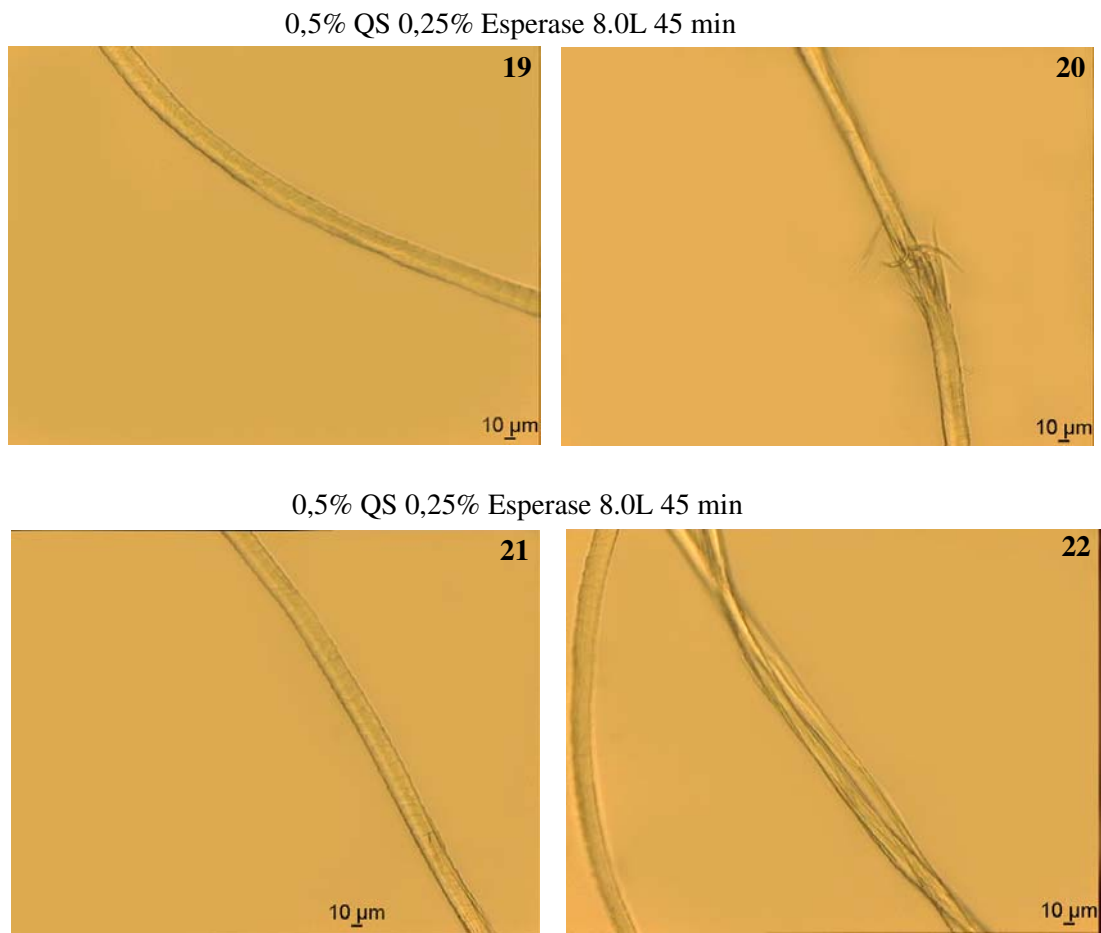


0,25% QS 0,25% Esperase 8.0L 15 min



0,5% QS 0,25% Esperase 8.0L 45 min



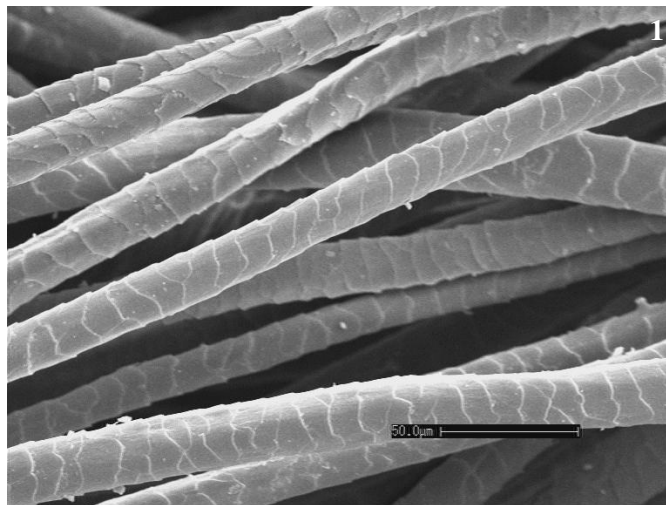


**Figura 4.61.** Fotografías de microscopio óptico de campo claro de fibras de tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L.

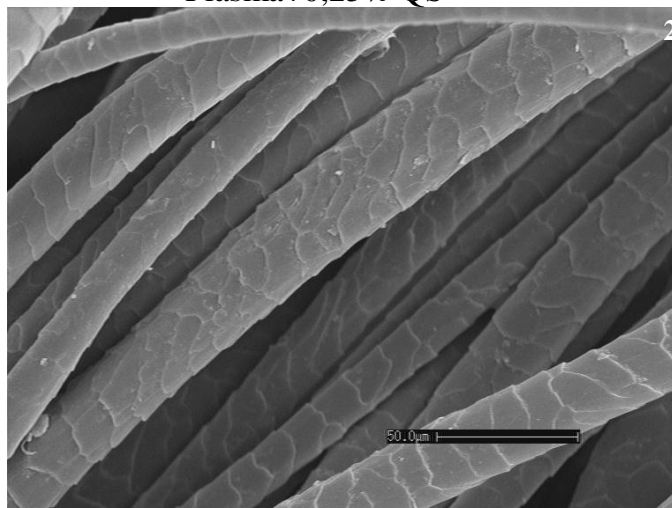
#### 4.4.10.2. Microscopía electrónica de barrido

La apariencia de la lana tratada con Plasma+QS es similar a la no tratada (**Figura 4.62., 1 y 2**). En cambio, en la lana tratada con Plasma+1% QS+0,25% s.p.f. Esperase 8.0L se observan fibras que han perdido la cutícula (**Figura 4.62., 4**). Sorprendentemente, la lana tratada con plasma y Esperase 8.0L sin QS no resulta excesivamente dañada (**Figura 4.62, 3**).

No tratada

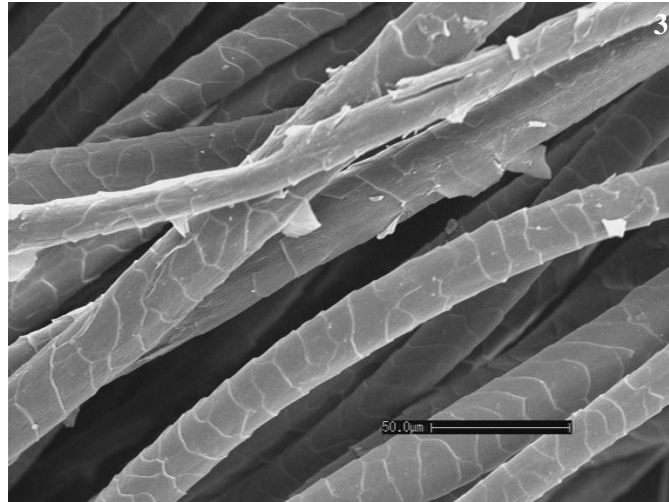


Plasma+0,25% QS

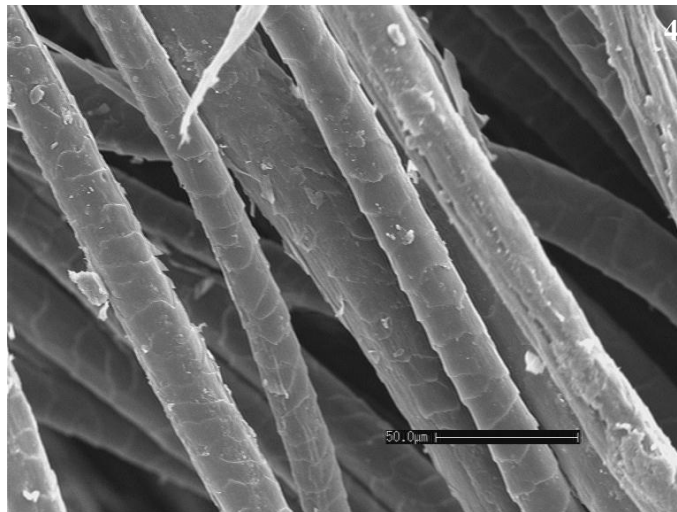




Plasma+0,25% s.p.f. Esperase 8.0L 45 min



Plasma+1% QS+0,25% s.p.f. Esperase 8.0L 45 min



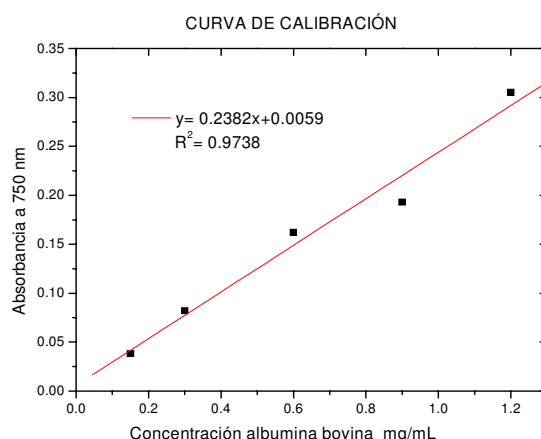
**Figura 4.62.** Fotografías de microscopía electrónica de barrido de fibras NT (1), tratada con Plasma+ 0,25% QS (2), tratada con Plasma+0,25% s.p.f. Esperase 8.0L durante 45 min (3) y tratada con Plasma+1% QS+0,25% s.p.f. Esperase 8.0L durante 45 min (4).

Todo ello revela que el QS favorece la actividad del enzima posiblemente en mayor extensión que el pretratamiento con plasma.

#### 4.4.11. Cortes transversales

A fin de profundizar en los efectos que causa el QS en relación con la actividad del enzima se ha investigado la posible difusión del enzima, presente en Esperase 8.0L, hacia el interior de la fibra. Para ello, se optó marcar el enzima con un compuesto fluorescente, FITC, a fin de visualizar su presencia en cortes transversales mediante observación con un microscopio de fluorescencia. Previamente al marcaje se determinó el contenido de proteína presente en la solución enzimática para conocer si era recomendable realizar el marcaje. Pues si el contenido en proteína es inferior al 10% surgen problemas de separación en la columna de Sephadex por ser necesario añadir demasiado producto en la misma.

El contenido proteico se determinó mediante el método colorimétrico de Lowry utilizando como proteína estándar albúmina bovina. En la **Figura 4.63**, se muestra la correspondiente curva de calibración obtenida en función de la concentración.

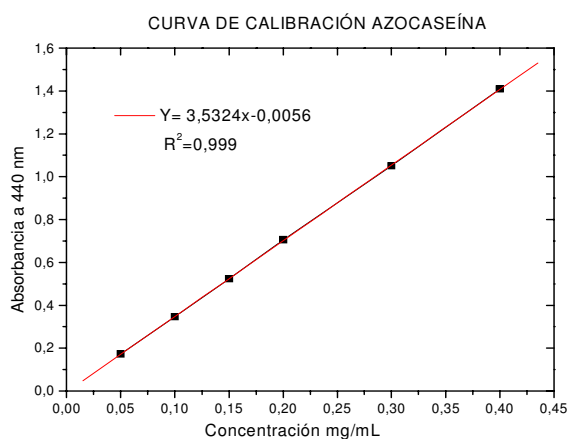


**Figura 4.63.** Curva de calibración del contenido de proteína en diferentes soluciones de albúmina bovina mediante el método de Lowry.

Como la preparación enzimática, Esperase 8.0L, presentó un contenido de proteína de 7,9%, inferior a 10%, se utilizó el enzima subtilisina en lugar de Esperase 8.0L para el marcaje y sucesivos experimentos por ser Esperase 8.0L una subtilisina modificada.

Asimismo se determinó la actividad enzimática de Esperase 8.0L, subtilisina y subtilisina-marcada según el procedimiento indicado en el **Apartado 3.4.20**. Para cuantificar los valores de absorción se realizó una curva de calibración con azocaseína (**Figura 4.64**). La actividad proteolítica (1 unidad de actividad (U)) se expresa como la

cantidad de enzima que cataliza la ruptura equivalente a 1  $\mu\text{mol}$  de azocaseína por minuto.



**Figura 4.64.** Curva de calibración de azocaseína.

En la **Tabla LIV** se muestran los resultados de actividad enzimática de Esperase 8.0L, subtilisina y subtilisina marcada. La actividad enzimática de Esperase 8.0L es aproximadamente 10 veces inferior a la que presenta la subtilisina debido, posiblemente, a que Esperase 8.0L es una preparación comercial y contiene otros componentes a parte de la proteína. Cuando un enzima es marcado o inmovilizado disminuye su actividad enzimática, por este motivo la subtilisina marcada muestra menor actividad enzimática que la subtilisina.

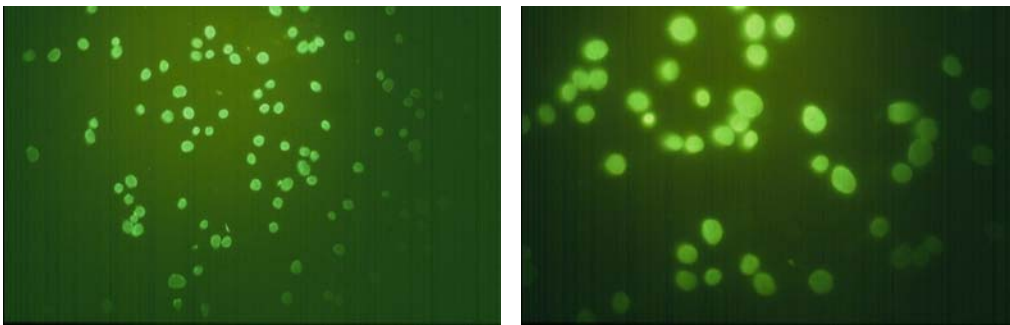
**Tabla LIV** Actividad enzimática de Esperase 8.0L, subtilisina y subtilisina marcada con FITC.

	Actividad enzimática (U)
Esperase 8.0 L	0,113
Subtilisina	1,304
Subtilisina marcada	0,691

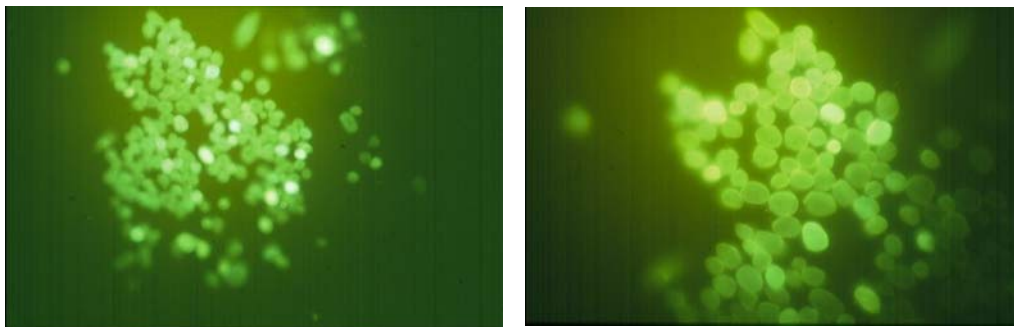
Una vez conocida la actividad enzimática de la subtilisina marcada y de Esperase 8.0L, se trataron tejidos de punto pretratados con plasma y con QS con la subtilisina marcada a una concentración equivalente a 0,25% s.p.f. Esperase 8.0L.

Tras los tratamientos enzimáticos se realizaron los cortes transversales de hilos extraídos del tejido. En la **Figura 4.65.** se muestran los cortes transversales correspondientes a tejido de lana NT sometido al tratamiento enzimático en blanco (0% enzima) durante 45 minutos y a tejido tratado con Plasma+QS+ 0,25% subtilisina marcada durante 45 minutos, respectivamente. En la **Figura 4.65., A** se puede apreciar que los cortes transversales de fibras del tejido sin tratar con enzima presentan una cierta fluorescencia como era de esperar, típica de las fibras sin tratar. En los cortes de fibras del tejido tratado con subtilisina marcada se pueden observar que algunos de ellos presentan una fluorescencia destacable y que abarca todo el corte. Ello indica que el enzima penetra en el córtex de las fibras. Creemos que si el QS realizara una cierta función de barrera frente al enzima los cortes transversales presentarían fluorescencia únicamente alrededor de la cutícula y ésto no se observa en dicho experimento.

(A) NT



(B) Plasma+QS



**Figura 4.65.** Fotografías de cortes transversales de hilos de tejidos (A) NT sometido al tratamiento en blanco (0% enzima) durante 45 minutos y (B) Plasma+QS tratado con 0,25% subtilisina marcada con FITC durante 45 minutos.

A partir de los resultados obtenidos en este apartado se deduce que a medida que aumenta la concentración de Esperase 8.0L y el tiempo de tratamiento enzimático se incrementa la pérdida de peso, tanto para los tejidos pretratados con quitosano como para los pretratados con plasma y quitosano. Debido al incremento de la hidrofilia de la superficie de la lana se puede facilitar la interacción con el enzima y por lo tanto se aumentaría la pérdida de peso.

El grado de blanco de blanco de los tejidos también aumenta al incrementar la concentración de Esperase 8.0L y el tiempo de tratamiento enzimático. Sin embargo, disminuye al aumentar la concentración de quitosano debido a que este polímero presenta un ligero color amarillento.

En los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L respecto a la reducción del encogimiento es más importante el efecto del quitosano que el efecto del enzima. No obstante, para los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L la contribución de estas dos variables, quitosano y enzima, es similar, siendo más efectivo el quitosano en la reducción del área de encogimiento cuando la concentración de Esperase 8.0L es elevada. Para obtener una reducción del encogimiento sin excesiva pérdida de peso en los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L sería necesario aplicar una concentración baja de enzima durante tiempos cortos de tratamiento, 15 minutos, con un pretratamiento previo de 1% QS. Para los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L no sería necesaria la aplicación de enzima para reducir el encogimiento pero si la aplicación de QS, 0,3%. Sin embargo, la aplicación de enzima podría ser necesaria para incrementar la suavidad del tejido que empeora tras el tratamiento con plasma y quitosano.

A medida que aumenta la concentración de quitosano se incrementa la hidrofília de la zona dorsal de las escamas. Los gráficos de ciclos de histéresis y los ángulos de contacto obtenidos sugieren que el papel principal del quitosano es conferir hidrofílicidad a la superficie de la fibra.

La solubilidad en urea bisulfito aumenta al incrementar la concentración de Esperase 8.0L, sin embargo, en los tejidos que presentan mayor cantidad de quitosano, la solubilidad es menor, indicando la posible interacción del quitosano con las proteínas de la lana, reduciendo así su solubilización.

Respecto al análisis de las propiedades mecánicas el modelo empírico obtenido a partir del análisis de los datos mostraba un coeficiente de determinación bajo debido a que el error experimental inherente en las determinaciones de las propiedades mecánicas acostumbra a ser elevado. La máxima deformación a la rotura se obtiene a niveles bajos de Esperase 8.0L y a medida que se incrementa su concentración la deformación a la rotura va disminuyendo. Las tres variables estudiadas, concentración de Esperase 8.0L, tiempo de tratamiento enzimático y concentración de quitosano tienen un efecto negativo en la compresibilidad ya que la disminuyen.

El quitosano influye de manera negativa en la suavidad de los tejidos pues éstos son menos suaves tras su aplicación. No obstante, en los tejidos tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L este efecto negativo del quitosano puede ser reducido por el efecto positivo del enzima. Al intentar relacionar la suavidad, evaluada de forma subjetiva, con parámetros físicos, determinados de forma objetiva, se ha observado que en los tejidos tratados con QS+Esperase 8.0L únicamente la compresibilidad tiene una cierta relación, mientras que en los tratados con Plasma+QS+Esperase 8.0L también influye la linealidad de compresión.

El tratamiento con quitosano no evitó el dañado de algunas fibras ni siquiera en los tejidos pretratados con plasma donde la deposición del biopolímero es mayor. Por tanto, el quitosano no limita la acción enzimática a la superficie de la fibra, muestra de ello son las fibras que han perdido la cutícula y parte de células corticales. Además, los cortes transversales de fibras de tejidos tratados con subtilisina marcada con fluorescencia muestran algunas fibras muy fluorescentes que indican que el enzima ha penetrado en el córtex de las fibras.