

CAPÍTULO V

INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO DE FIBRILACIÓN Y DESFIBRILACIÓN ENZIMÁTICA EN LAS PROPIEDADES, ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO DE LAS FIBRAS DE LYOCELL

CAPÍTULO V. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO DE FIBRILACIÓN Y DESFIBRILACIÓN ENZIMÁTICA EN LAS PROPIEDADES, ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO DE LAS FIBRAS DE LYOCELL

V.1. INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores se han estudiado aspectos estructurales de la fibra lyocell, así como su comportamiento frente a la adsorción de colorantes e hidrólisis enzimática con celulasas. En el presente capítulo se analiza la influencia de los tratamientos industriales de fibrilación mecánica en húmedo y desfibrilación enzimática posterior sobre las propiedades y estructura de este tipo de fibras.

El estudio se ha centrado en la evaluación de los cambios morfológicos y estructurales producidos sobre la fibra, mediante la aplicación de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrofotometría FT-IR, y calorimetría diferencial (DSC) y termogravimetría (TG). También se han determinado los cambios respecto a las propiedades físico-mecánicas, accesibilidad a moléculas de colorante y reactividad a la hidrólisis con enzimas de celulasa.

V.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

V.2.1. Materiales

Para el desarrollo de la parte experimental se utilizarán muestras tejidas (283 g/m² de superficie específica) formadas por hilos de 54,8 tex (g/1000m) de densidad lineal media, constituidos por fibras de lyocell de 1,7 dtex (0,17g/1000m) de denominación comercial Tencel[®]. Como tratamiento previo, se procedió a purificar las fibras mediante un lavado en una disolución conteniendo un detergente no iónico. El lavado se realizó con 1 g/L de Sandozina NIA (Clariant), a 60 °C durante 60 minutos, con una relación de baño 1/12 (kg de fibra/L de baño). Se efectuaron varios aclarados y finalmente se secaron las muestras a temperatura ambiente.

V.2.2. Tratamientos sobre las muestras

Fibrilación

Las muestras tejidas fueron sometidas industrialmente al proceso de fibrilación, por acción mecánica y en húmedo, en una máquina Jet modelo AirTint-Evo de ATYC, durante 90 minutos, a la temperatura de 100°C, con una relación de baño 1:10 y en medio alcalino, (Na₂CO₃) a pH =10.

Desfibrilación enzimática

Posteriormente al tratamiento de fibrilación mecánica de las muestras, en la misma máquina Jet, se realizó el tratamiento de desfibrilación enzimática. Se utilizó una enzima de celulasa comercial, Cellusoft Plus L de Novozymes A/S. La concentración de enzima utilizada fue del 3 % s.p.f. y la temperatura y el pH se ajustaron a 55 °C y 5,5, respectivamente. La duración del tratamiento fue de 90 minutos. Finalmente, se desactivó el complejo enzimático por incremento de la temperatura hasta 85 °C, manteniéndola constante durante 10 minutos.

Descristalización mecánica

Para el estudio de caracterización estructural, las muestras de lyocell se sometieron a un proceso de descristalización mecánica con bolas de acero en un molino vibratorio de laboratorio MikroDismembrator II (B.Braun). Para ello se prepararon 0,100 g de fibra, cortada en pequeñas porciones, que se sometió al proceso de degradación mecánica durante diferentes intervalos de tiempo correspondientes a 5, 15 y 30 minutos.

V.2.3. Técnicas de caracterización

Los equipos y condiciones utilizadas para las técnicas de espectroscopía FT-IR, calorimetría diferencial (DSC) y termogravimetría (TG) son las mismas que se detallaron en el apartado II.2.3. Debido a la heterogeneidad del tratamiento de fibrilación, que afecta en mayor medida a las fibras superficiales que a las fibras

más internas, en este caso las muestras analizadas se prepararon a partir de las fibrillas superficiales aparecidas después de los tratamientos efectuados.

A continuación se han descrito las condiciones de trabajo de otras técnicas utilizadas.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha estudiado la morfología de las fibras. Se ha analizado la superficie de las fibras, así como la sección transversal de las mismas. El equipo utilizado ha sido el microscopio electrónico de barrido Hitachi S4100, utilizando un voltaje de aceleración de 1 kV y una distancia de trabajo de 5 mm, para diferentes aumentos útiles.

Para la preparación de las secciones transversales de las fibras se dispusieron éstas en un tubo de plástico de pequeño diámetro. Se efectuó una contracción del tubo, mediante aplicación de aire caliente sobre el material, manteniendo las fibras rígidas y paralelas. Posteriormente, con una cuchilla se corta una longitud de 2 mm del tubo lleno de fibras y éste se dispone en el portamaterias del equipo SEM. Previamente, las muestras obtenidas fueron recubiertas superficialmente con una capa de carbono de 250 Å, utilizando la unidad de recubrimiento Dynavac CS300, con el objetivo de reducir las interferencias que pudiesen producirse por electricidad estática durante el barrido.

Para el análisis de la sección longitudinal y superficie se dispusieron las fibras sobre la superficie del portamuestras de la forma más plana posible, recubriéndolas superficialmente por una capa de carbono de 250 Å mediante el aparato Dynavac CS300.

Distribución y diámetro de las fibras

El diámetro medio de las fibras y su distribución se han determinado con el equipo Sirolan Laserscan 1.24. La radiación de una fuente láser de He-Ne pasa a través de una celda de vidrio, por la que circulan las fibras cortadas (≈ 2 mm de longitud) en una disolución al 8% en volumen de isopropanol en agua. Las fibras producen la dispersión y difracción de la radiación láser. La reducción de la potencia de la fuente láser, así como el análisis de los rayos de difracción por medio del detector, proporciona directamente el valor del diámetro de las fibras.

Para el análisis, 0,03 g de fibras fueron cortadas mediante una guillotina a una longitud de 2 mm y dispersadas en una disolución al 8% en volumen de isopropanol en agua mediante agitación magnética y en estado acondicionado

Propiedades mecánicas

La caracterización de las propiedades mecánicas de tracción se ha realizado con una máquina de ensayos Instron 4501 en ambiente acondicionado a 21 °C y 65 % de humedad relativa, utilizando una carga máxima de 100 N, una longitud de la probeta de 50 mm y una velocidad del cabezal de 10 mm/min. Las probetas fueron acondicionadas a 21 °C y 65 % de humedad relativa, durante 24 horas, realizándose 5 ensayos para cada una de las muestras.

Las propiedades de tracción se han calculado a partir de la realización de las curvas carga/alargamiento de tracción de las muestras, determinando: el módulo de Young (N/tex), deformación a rotura (%), esfuerzo a rotura (N/tex) y la energía de rotura (J/g).

Cinéticas de absorción

Para el estudio de la accesibilidad de las muestras se han realizado las cinéticas de absorción del colorante directo^{1,2} C.I. Direct Blue 1 sobre las muestras de lyocell sometidas a los tratamientos. El colorante se utilizó en su forma comercial. Las cinéticas se realizaron en un baño con recirculación como el esquematizado en la Figura V. 1, con una concentración inicial de colorante que permitiese una lectura directa de la absorbancia ya que el baño circula continuamente a través de la cubeta del espectrofotómetro. Las concentraciones iniciales de colorante y electrolito (NaCl) son de 0,05 g/L ($5,04 \cdot 10^{-5}$ mol/L) y de 2g/L ($3,42 \cdot 10^{-2}$ mol/L), respectivamente. Las cinéticas se realizaron a 80 °C, durante 20 minutos y con una relación de baño (kg fibra/L baño) de 1/70.

Se ha utilizado un aparato con circulación de baño que permite la medición continua de la concentración de colorante en solución, a través de la lectura de absorbancia proporcionada por un espectrofotómetro. El esquema del aparato se muestra en la Figura V. 1, cuya descripción es la siguiente:

- | | |
|---|----------------------------------|
| A: Recipiente para el baño de adsorción | E: Vaso de expansión. |
| B: Bomba peristáltica. | F: Termómetro de 0-100 °C. |
| C: Refrigerante. | G: Termostato de inmersión. |
| D: Medidor de caudal. | H: Cubeta del espectrofotómetro. |

El recipiente y el vaso de expansión están sumergidos en el baño termostatizado. El funcionamiento es el siguiente: el baño es aspirado de A por la bomba B y enviado al vaso de expansión E, desde donde, por permanecer completamente cerrado, se ve obligado a pasar a través de la cubeta H, para volver al recipiente que contiene el baño de absorción, circulando, por lo tanto, a través del sustrato.

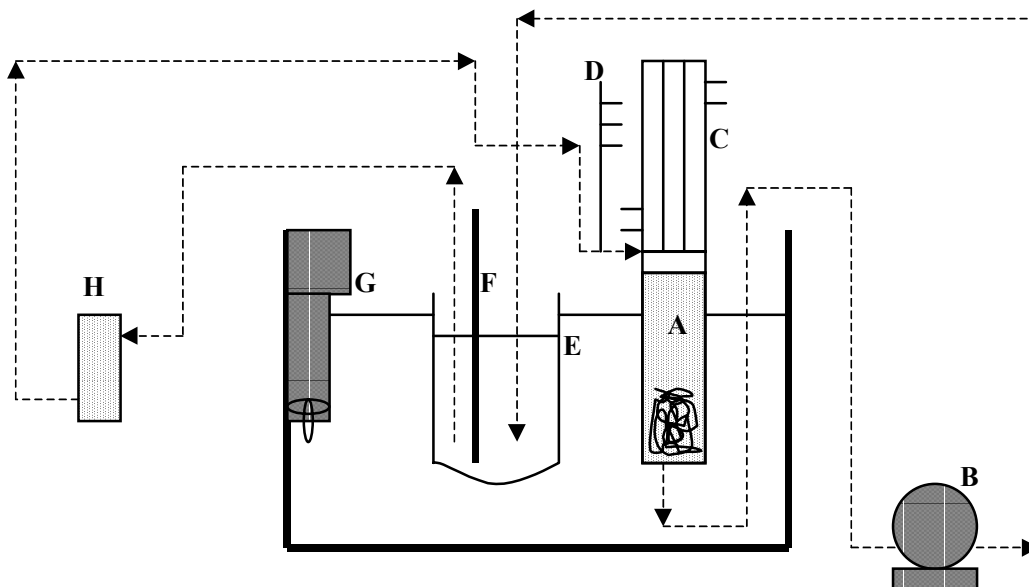


Figura V. 1. *Aparato de circulación para las cinéticas de absorción de colorante.*

El método consiste en introducir 250 mL de disolución de colorante en el recipiente de absorción, dejándolos circular libremente durante unos 45 minutos para que se homogeneice la temperatura de todo el sistema, lo cual puede controlarse por la constancia de la lectura del termómetro F del vaso de expansión. En este momento se introduce el sustrato, lo que puede producir un

pequeño enfriamiento del baño, habiéndose comprobado que el descenso de temperatura es despreciable debido al bajo calor específico de la fibra celulósica y la elevada relación de baño de trabajo.

Para poder evaluar cuantitativamente las cinéticas realizadas se determinaron las curvas de calibrado del colorante empleado de acuerdo con la ley de Beer para luz monocromática. Para ello se prepararon disoluciones de concentraciones conocidas del colorante que se hicieron circular por el aparato. La recta de calibrado y el ajuste lineal correspondiente se muestran en la Figura V. 2.

Tabla V. 1. *Valores de absorbancia (análisis por triplicado) a 620 nm para la curva de calibrado del colorante C.I. Direct Blue 1 con 2 g/L de electrolito.*

2 g/L NaCl	
D _{sc} (g/l)	A
0,0012	0,0270
0,0020	0,0405
0,0040	0,0945
0,0060	0,1486
0,0100	0,2365
0,0200	0,4190

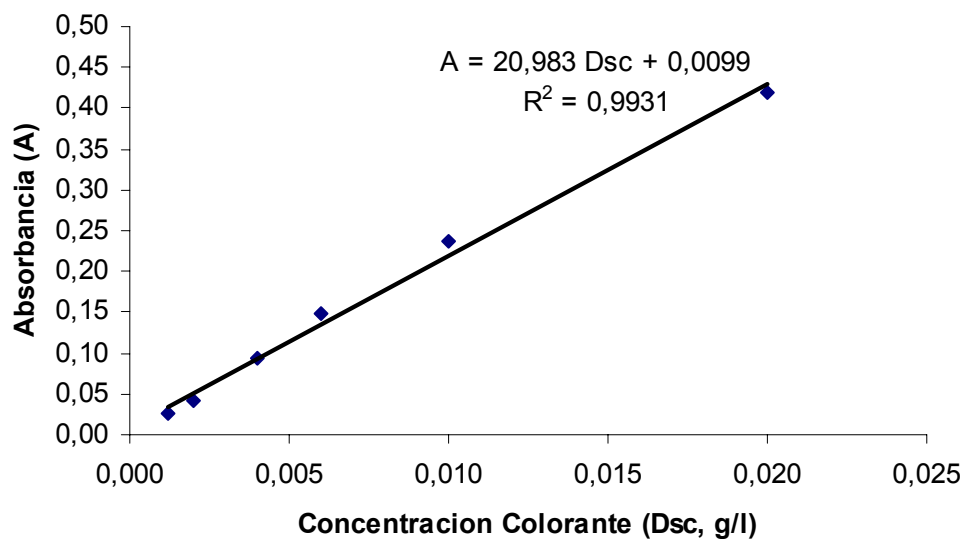


Figura V. 2. Curva de calibrado para la determinación de la concentración de colorante durante las cinéticas de absorción.

Cinéticas de hidrólisis enzimática

Las consideraciones para el desarrollo experimental de las cinéticas de hidrólisis enzimática, se han descrito en el apartado IV.2. de la presente Tesis.

V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.3.1. Propiedades físicas

Finura de las fibras: diámetro y distribución

En la Figura V. 3, Figura V. 4 y Figura V. 5 se muestran las curvas de distribución del diámetro de las fibras de lyocell en estado acondicionado, obtenidas mediante el aparato Sirolan – Laserscan, para la muestra de referencia sin tratamiento (muestra A), la fibrilada (muestra B) y la sometida al tratamiento de desfibrilación enzimática (muestra C).

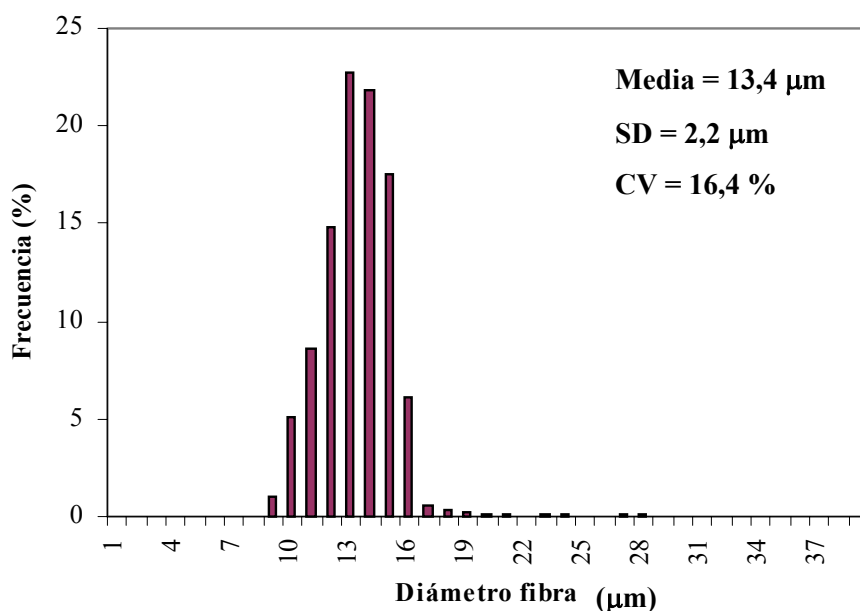


Figura V. 3. Distribución del diámetro de la fibra de lyocell sin tratamiento (A).

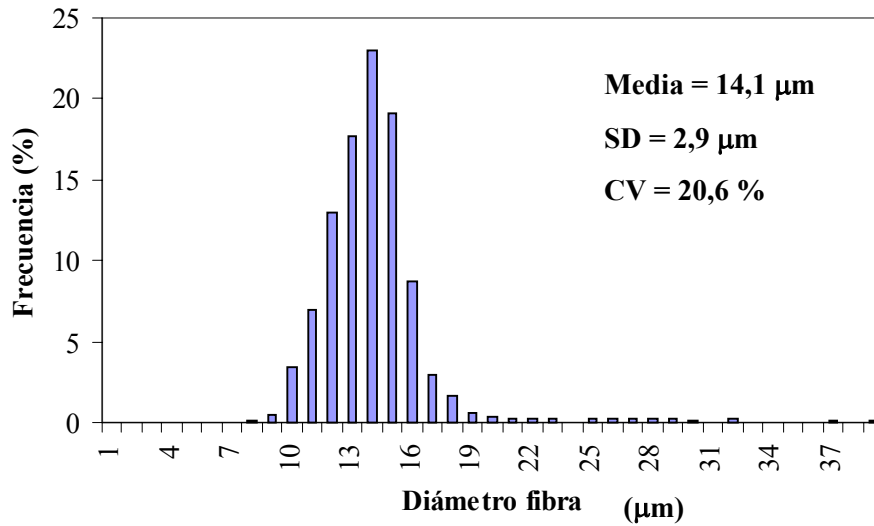


Figura V. 4. Distribución del diámetro de la fibra de lyocell fibrilada (B).

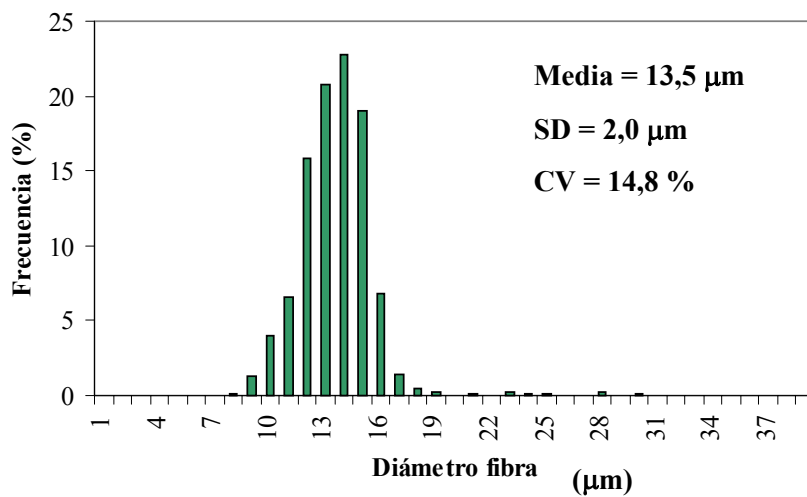


Figura V. 5. Distribución del diámetro de la fibra de lyocell desfibrilada enzimáticamente (C).

Los resultados indican que las fibras de la muestra sin tratamiento (A), tienen un diámetro medio de 13,4 μm , con una desviación estándar (SD) de 2,2 μm y un coeficiente de variación (CV) del 16,4 %. Después del tratamiento mecánico de fibrilación, muestra B, se observa un incremento aparente del diámetro a 14,1 μm (SD = 2,9 μm , CV = 20,6 %). Las muestras sometidas al tratamiento de desfibrilación enzimática presentan un diámetro medio de las fibras de 13,5 μm (SD = 2,0 μm , CV = 14,8 %).

Estas diferencias de diámetro obtenidas no pueden considerarse significativas estadísticamente y por lo tanto, puede decirse que el diámetro de las fibras se recupera totalmente después de los tratamientos en húmedo. A pesar de esto, se observa un aumento aparente del diámetro de las fibras en la muestra B que podría ser consecuencia de la aparición de fibrillas a lo largo de la superficie de las fibras durante la etapa de fibrilación. Después del tratamiento enzimático, muestra C, el diámetro se reduce a valores similares al de la muestra sin tratamiento (A), lo que constataría la reducción del número de fibrillas superficiales por acción de la hidrólisis enzimática durante el tratamiento de desfibrilación con celulasas.

A pesar del hinchamiento producido por los tratamientos en húmedo realizados debe destacarse el hecho de que las fibras prácticamente recuperan su diámetro inicial en seco.

Peso específico de las muestras

Se ha examinado el peso específico de las muestras tejidas sometidas a los tratamientos industriales, con objeto de evaluar de forma indirecta si se produce encogimiento longitudinal de las fibras de lyocell.

En la Tabla V. 2 y Figura V. 6 se presentan los resultados obtenidos de la determinación del peso específico de las muestras.

Tabla V. 2. Determinación del peso específico de las muestras (g/m^2)

	Muestras de lyocell*		
	A	B	C
Peso específico (g/m^2)	282,80	315,18	306,57
	282,98	314,44	305,54
	283,47	312,52	304,55
Media	283,08	314,05	305,55
Desviación estándar	0,3467	1,3729	1,0101

* A: Muestra original de lyocell, B: fibrilada mecánicamente, C: Desfibrilación con enzimas de celulosa

En la figura anterior se observa como ambos tratamientos incrementan el valor del peso específico respecto al obtenido para la muestra sin tratamiento (A). Este comportamiento indica que se produce un encogimiento de las fibras, debido al aumento de peso significativo de las muestras B-C respecto a la muestra A. Teniendo en cuenta que las fibras mantienen su diámetro después de los tratamientos, como se demostró en el apartado anterior, el encogimiento detectado indica que se produce una disminución irrecuperable de la longitud de las fibras de lyocell, como consecuencia del hinchamiento producido durante los tratamientos.

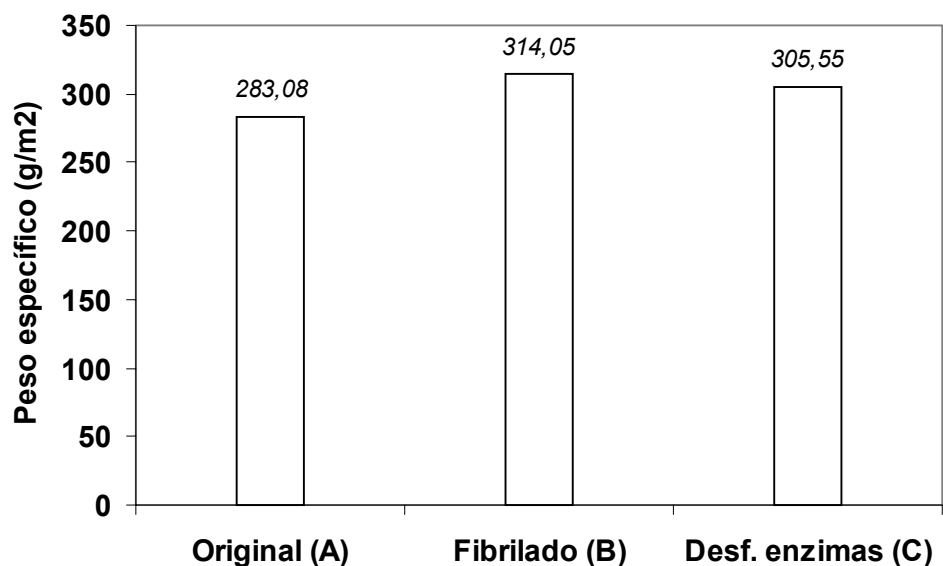


Figura V. 6. Evolución del peso específico de las muestras de lyocell.

Por lo tanto, estos procesos producen simultáneamente el hinchamiento y la disminución de longitud de las fibras de lyocell. Después del secado las fibras recuperan prácticamente su diámetro original, mientras que no se produce la recuperación de su longitud inicial. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que durante los tratamientos en húmedo de las fibras, las moléculas de agua pueden introducirse a través de las regiones amorfas de las microfibrillas de la fibra, combinándose con los grupos $-OH$ de la celulosa. Este proceso aumenta la distancia entre las microfibrillas, produciendo un hinchamiento radial de la sección transversal de la fibra. Como consecuencia las tensiones de unión entre las fibrillas elementales de las microfibrillas se reducen, impidiendo la distribución simétrica de las mismas. De esta forma, las microfibrillas se curvan,

disminuyendo la longitud de las fibras. Después de secar la fibra, las moléculas de agua asociadas con los grupos –OH de las regiones amorfas desaparecen y la distancia entre las microfibrillas decrece hasta recuperar parcialmente el estado inicial, ya que la longitud de la fibra no vuelve a recuperarse totalmente.

Por otra parte, si comparamos los resultados obtenidos para las muestras B y C, la disminución del peso específico, como consecuencia del tratamiento enzimático, nos indica una pérdida de peso significativa asignable al tratamiento enzimático y que se ha calculado expresando el resultado en %:

$$\% \text{ pérdida de peso} = [(314,05 - 305,55) / 314,05] * 100 = 2,7 \%$$

Esta pérdida de peso es atribuible a la hidrólisis catalítica producida por el complejo enzimático de celulasas utilizado, provocando la rotura del enlace β -1,4-glucosídico de las cadenas de celulosa, eliminándose las fibrillas generadas durante el tratamiento de fibrilación.

V.3.2. Propiedades mecánicas

Se ha estudiado el comportamiento mecánico de tracción de los hilos de lyocell de las muestras sometidas a los procesos de degradación. De esta forma puede evaluarse de forma indirecta la influencia de los tratamientos en las propiedades mecánicas de las fibras lyocell. Para ello, se ha determinado experimentalmente la curva esfuerzo/deformación que representa la deformación producida en función del esfuerzo aplicado. A partir de estos resultados se han calculado las propiedades mecánicas de tracción características: tenacidad, deformación a la rotura, módulo de Young y energía de rotura.

Los resultados obtenidos de los 5 ensayos efectuados sobre cada una de las muestras se representan gráficamente en las curvas carga (mN) / alargamiento (mm) de la Figura V. 7, Figura V. 8 y Figura V. 9.

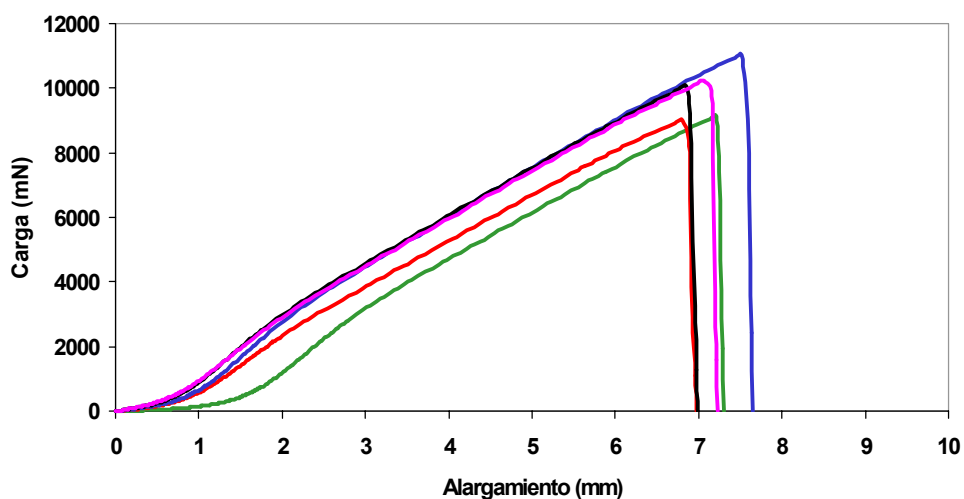


Figura V. 7. Curvas esfuerzo/deformación de la muestra original (A).

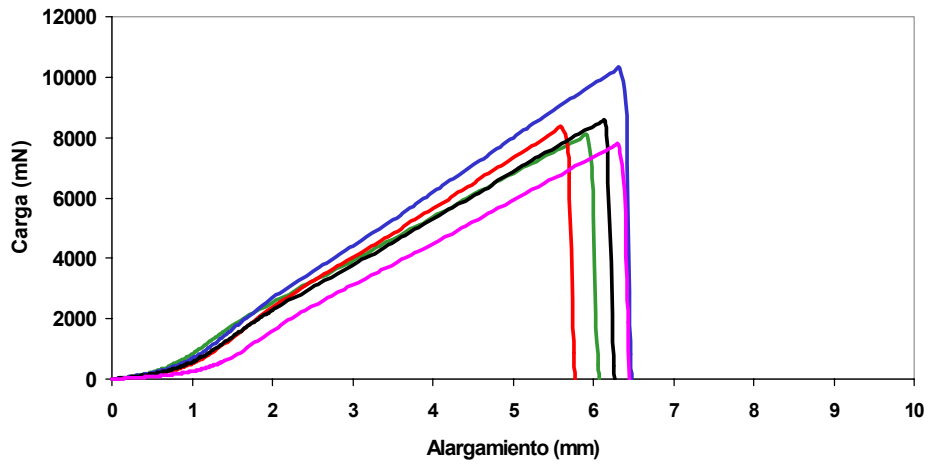


Figura V. 8. Curvas esfuerzo/deformación de la muestra fibrilada (B).

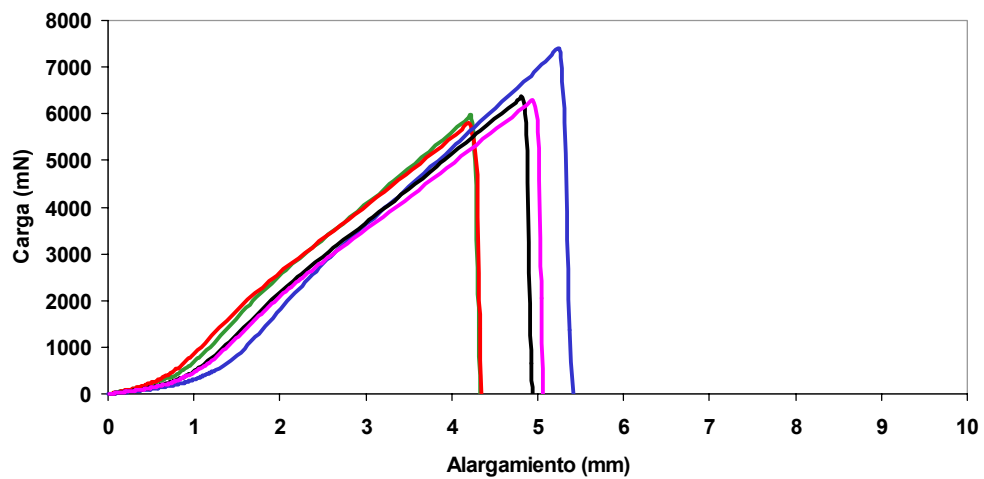


Figura V. 9. Curvas esfuerzo/deformación de la muestra tratada enzimáticamente (C).

Normalización de las curvas y cálculo de propiedades de tracción

A partir de los resultados experimentales pueden cuantificarse los parámetros de la curva carga/alargamiento correspondientes a la información esquematizada en la Figura V. 10.

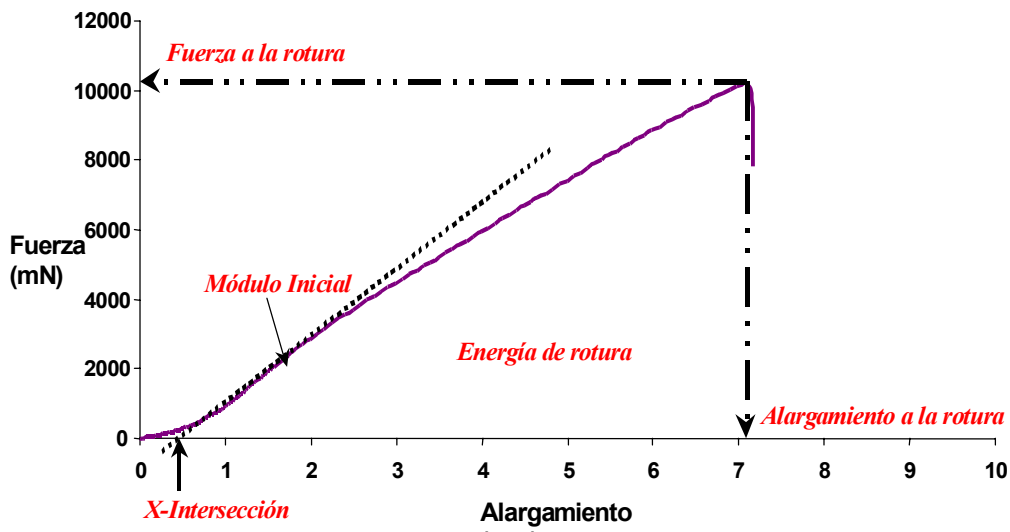


Figura V. 10. Parámetros de la curva carga/alargamiento.

El módulo inicial (mN/mm) corresponde a la pendiente de la recta tangente que puede trazarse en el tramo inicial recto de la curva carga/alargamiento, es decir nos indica la relación entre la variación de la carga aplicada y la variación de alargamiento. Las coordenadas del punto de rotura corresponden al alargamiento a la rotura (abscisa) y fuerza a la rotura (ordenada). La energía de rotura se calcula midiendo el área de la superficie delimitada por la curva carga/alargamiento, expresada en μJ . El punto correspondiente a la intersección

de la recta, que tiene como pendiente el valor del módulo inicial, con el eje de abscisa se ha denominado X-intersección (X-int, mm). Este valor se tomará como referencia en todas las curvas y será la base del proceso de normalización de los resultados para poder comparar los resultados obtenidos.

El proceso manual de disposición de la muestra entre las mordazas del aparato Instron 4501, dificulta la reproducibilidad de las condiciones iniciales en lo que a longitud de muestra se refiere. Por lo tanto, para poder comparar los resultados es necesario la normalización de las curvas tomando una referencia común que elimine el error aleatorio de disposición de la muestra. Por este motivo se ha tomado como referencia para la corrección, una recta de pendiente igual al valor del módulo inicial hasta el corte con el eje de abscisas. El valor de la abscisa obtenido por la intersección (X-intersección) se ha escogido para la corrección de los valores de alargamiento. Teniendo en cuenta los resultados experimentales y las condiciones iniciales del ensayo:

- Ensayo en aire acondicionado a 21 ° C y 65 %.
- Aparato Instron 4501.
- Velocidad de extensión de 10 mm/min.
- Espacio entre mordazas de 50 mm.
- Celda de carga de 100 N de capacidad.

se han calculado las propiedades características de tracción de las muestras estudiadas según las siguientes expresiones de cálculo:

- Deformación (%)

$$\text{Deformación}(\%) = \frac{(\text{Alargamiento (mm)} - X_{\text{int}})}{(\text{Longitud entre mordazas (mm)} + X_{\text{int}})} * 100$$

- Esfuerzo (N/tex)

$$\text{Esfuerzo (N / tex)} = \frac{\text{Carga (mN)}}{1000 * \text{densidad lineal (tex)}}$$

- Módulo de Young (N/tex)

$$\text{Módulo Young (N / tex)} = \frac{\text{Módulo inicial (mN / mm)} * [\text{Longitud entre mordazas (mm)} + X_{\text{int}}]}{1000 * \text{densidad lineal (tex)}}$$

- Deformación a la rotura (%)

$$\text{Deformación a la rotura (\%)} = \frac{\text{Alargamiento a rotura (mm)} - X_{\text{int}}}{(\text{Longitud entre mordazas (mm)} + X_{\text{int}})} * 100$$

- Esfuerzo a la rotura (N/tex)

$$\text{Esfuerzo a la rotura (N / tex)} = \frac{\text{Carga a rotura (mN)}}{1000 * \text{densidad lineal (tex)}}$$

- Energía a la rotura (J/g)

$$\text{Energía a la rotura (J / g)} = \frac{\text{Energía a rotura (\mu J)}}{[\text{Longitud entre mordazas (mm)} + X_{\text{int}}] * \text{densidad lineal (tex)}}$$

La información numérica extraída de las curvas carga/alargamiento realizadas y los resultados del cálculo de las propiedades mecánicas se especifican en la Tabla V. 3.

Tabla V. 3. Resultados del cálculo de las propiedades mecánicas de tracción. (A: Muestra Original; B: fibrilada; C: Tratamiento enzimático; Desv. Est.: Desviación Estándar; CV: coeficiente de variación)

DATOS PRELIMINARES								PROPIEDADES CALCULADAS			
Muestra N°	Curva	X-int. (mm)	Módulo Inicial (mN/mm)	Alarg. rotura (mm)	Esfuerzo rotura (mN)	Energía rotura (uJ)	Densidad Lineal (tex)	Módulo Young (N/tex)	Deformación rotura (%)	Esfuerzo rotura (N/tex)	Energía rotura (J/g)
A											
1	A1	1,4270	2085	7,220	9147	29590	58,0	1,85	11,26	0,158	9,92
2	A2	0,6959	1787	6,878	9062	30490	54,0	1,68	12,19	0,168	11,14
3	A3	0,6946	2113	7,571	11090	42080	62,0	1,73	13,56	0,179	13,39
4	A4	0,5446	2075	6,891	10110	35270	56,0	1,87	12,56	0,181	12,46
5	A5	0,5109	1972	7,148	10320	37420	54,0	1,84	13,14	0,191	13,72
Media		0,775	2006,4	7,14	9945,8	34970,0	56,8	1,79	12,54	0,175	12,13
Desv. Est		0,3744	133,76	0,284	850,79	5139,54	3,35	0,0862	0,8882	0,0128	1,5879
CV (%)		48,3	6,7	4,0	8,6	14,7	5,9	4,8	7,1	7,3	13,1
B											
1	B1	0,4572	1688	5,974	8113	23530	46,0	1,85	10,93	0,176	10,14
2	B2	0,8262	2042	5,679	8451	21720	56,0	1,85	9,55	0,151	7,63
3	B3	0,6500	1988	6,395	10380	31000	62,0	1,62	11,34	0,167	9,87
4	B4	0,6789	1734	6,172	8598	24610	48,0	1,83	10,84	0,179	10,12
5	B5	1,0710	1718	6,365	7839	21970	48,0	1,83	10,37	0,163	8,96
Media		0,737	1834,0	6,12	8676,20	24566,00	52,0	1,80	10,61	0,167	9,34
Desv. Est		0,2284	167,15	0,298	997,23	3785,19	6,78	0,0977	0,6858	0,0113	1,0707
CV (%)		31,0	9,1	4,9	11,5	15,4	13,0	5,4	6,5	6,7	11,5
C											
1	C1	0,6876	2006	4,249	5960	11660	54,0	1,88	7,03	0,110	4,26
2	C2	0,5526	1900	4,265	5855	11810	46,0	2,09	7,34	0,127	5,08
3	C3	1,149	2117	5,288	7432	16730	62,0	1,75	8,09	0,120	5,28
4	C4	0,8151	1851	4,852	6391	13910	52,0	1,81	7,94	0,123	5,26
5	C5	0,8456	1838	4,989	6357	14200	52,0	1,80	8,15	0,122	5,37
Media		0,810	1942,4	4,73	6399,0	13662,0	53,2	1,86	7,71	0,121	5,05
Desv. Est		0,2222	117,88	0,459	624,01	2073,73	5,76	0,1340	0,4988	0,0063	0,4540
CV (%)		27,4	6,1	9,7	9,8	15,2	10,8	7,2	6,5	5,2	9,0

* *tex*: g/1000 m

Se ha realizado el análisis estadístico de los resultados con el objetivo de establecer en qué casos las diferencias obtenidas son significativas, respecto a las propiedades mecánicas calculadas para las tres muestras estudiadas (A, B, C). Para ello, se utilizarán las técnicas estadísticas necesarias aplicadas mediante el programa informático STATGRAPHICS 6.1 y cuyos resultados se muestran en el apartado V.4.1. Previamente, considerando las hipótesis de normalidad e igualdad de varianzas, se realizará el análisis de la varianza (ANOVA). De esta forma podremos establecer si el efecto de los tratamientos realizados produce diferencias significativas respecto a cada una de las propiedades mecánicas calculadas: módulo de Young y deformación, esfuerzo y energía en el punto de rotura. Esta técnica tendrá validez en el caso de que se cumplan las hipótesis aceptadas inicialmente. En caso contrario, se recurrirá a pruebas de hipótesis específicas.

En el apartado V.4.1. “Propiedades mecánicas: análisis estadístico de los resultados”, se indican los resultados estadísticos obtenidos. Los resultados del ANOVA sólo son aplicables para el estudio de la variable del módulo de Young, puesto que es el único caso en el que puede considerarse varianzas constantes e iguales. Aunque en todos los casos el gráfico probabilístico normal garantiza la normalidad de las muestras, no ocurre lo mismo con la hipótesis necesaria de constancia e igualdad de la varianza. Estas desviaciones se pueden estudiar mediante el análisis del gráfico de residuos que excepto para el módulo de Young, en los demás casos se observa un patrón definido (gráfico de trompeta) que nos indica la desigualdad de las varianzas que no garantizan los resultados del ANOVA.

Por lo tanto, para las otras tres variables se ha aplicado una prueba de hipótesis específica, que puede utilizarse para el caso de desigualdad de las varianzas entre dos muestras con distribución normal. Esta prueba de hipótesis utiliza como estadístico la distribución t de Student, y los resultados del análisis estadístico se muestran en el apartado V.4.1 “ Propiedades mecánicas: Análisis estadístico: prueba de hipótesis sobre la media para varianzas diferentes”. Estos resultados confirman que la influencia de los diferentes tratamientos en las variables estudiadas es significativa, excepto para el caso en el que se estudia la influencia del tratamiento de fibrilación sobre el esfuerzo de rotura. En este último caso, estadísticamente (con un nivel de confianza del 95%) la diferencia entre la muestra A y B no es significativa, mientras que entre éstas y C si pueden considerarse significativas.

En la Figura V. 11 y Figura V. 12 puede apreciarse como los tratamientos modifican significativamente las propiedades mecánicas de tracción en el punto de rotura, disminuyendo la tenacidad, mientras que no se observan cambios apreciables del módulo de Young.

La acción de ambos tratamientos provoca una disminución de las propiedades mecánicas de la fibra. Durante el tratamiento de fibrilación la acción mecánica produce una rápida aparición de fibrillas sobre la superficie de la fibra que modifican su aspecto superficial. Esto provoca una reducción del alargamiento a rotura (15,4 %), aunque el módulo de Young y el esfuerzo a rotura se mantienen sin cambios significativos, aunque se aprecia una ligera disminución.

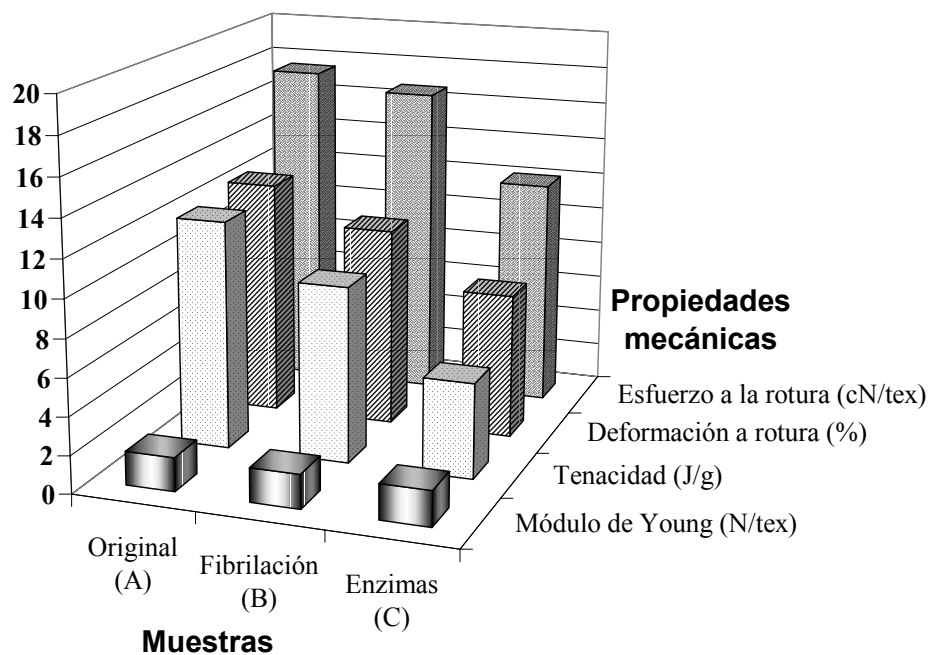


Figura V. 11. Efecto de los tratamientos sobre las propiedades mecánicas de tracción.

Durante el tratamiento enzimático, la acción sinérgica de los componentes que constituyen el enzima de celulasa produce la hidrólisis específica del enlace β -1,4-glicosídico de las macromoléculas que componen el polímero de celulosa^{3,4} (apartado IV.1). Este ataque provoca un acortamiento de las cadenas del polímero y por lo tanto, es de esperar una disminución del grado de polimerización. Este efecto se traduce en una disminución considerable de la tenacidad.

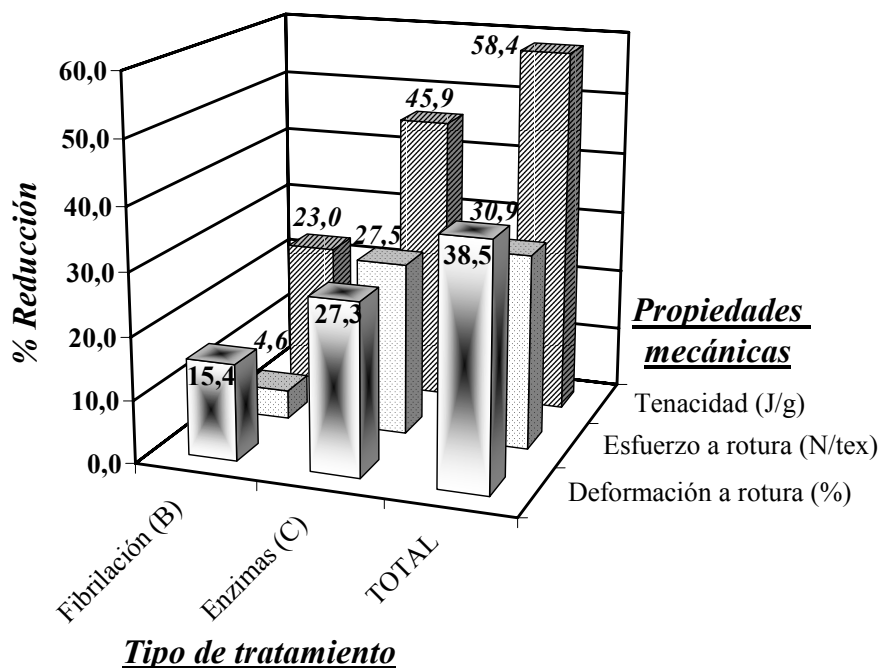


Figura V. 12. Efecto de los tratamientos sobre las propiedades mecánicas de tracción.

En la Figura V. 12 se ha representado el porcentaje de disminución parcial y total de las propiedades mecánicas producido como consecuencia de los tratamientos aplicados. Como podemos observar, la influencia del proceso de desfibrilación enzimática es mayor, reduciendo los valores de deformación y esfuerzo a rotura un 27,3 y 27,5 %, respectivamente, frente a una reducción del 15,4 % del esfuerzo a rotura después de la fibrilación previa.

Esta diferencia de comportamiento es debida a que la acción degradativa del proceso de fibrilación actúa principalmente sobre la superficie de las fibras más externas, provocando la rotura física de fibrillas. Por el contrario, la hidrólisis enzimática provoca una degradación más específica en la que se ven afectadas directamente las macromoléculas de celulosa de una forma más homogénea.

La acción conjunta de estos tratamientos produce una reducción total de la tenacidad del 58,4 %, indicando nuevamente el elevado efecto degradativo de los mismos sobre las propiedades mecánicas de tracción. Por lo tanto, a partir de la combinación de ambos tratamientos es necesario llegar a un compromiso que permita conseguir el efecto final deseado sin degradar excesivamente sus propiedades mecánicas, teniendo en cuenta que la acción específica del enzima las puede reducir considerablemente.

V.3.3. Propiedades morfológicas

La fibra de lyocell presenta una sección transversal poliédrica (penta y/o hexagonal), con presencia reducida de secciones circulares, tal y como puede observarse en las microfotografías de la Figura V. 13 y Figura V. 14.

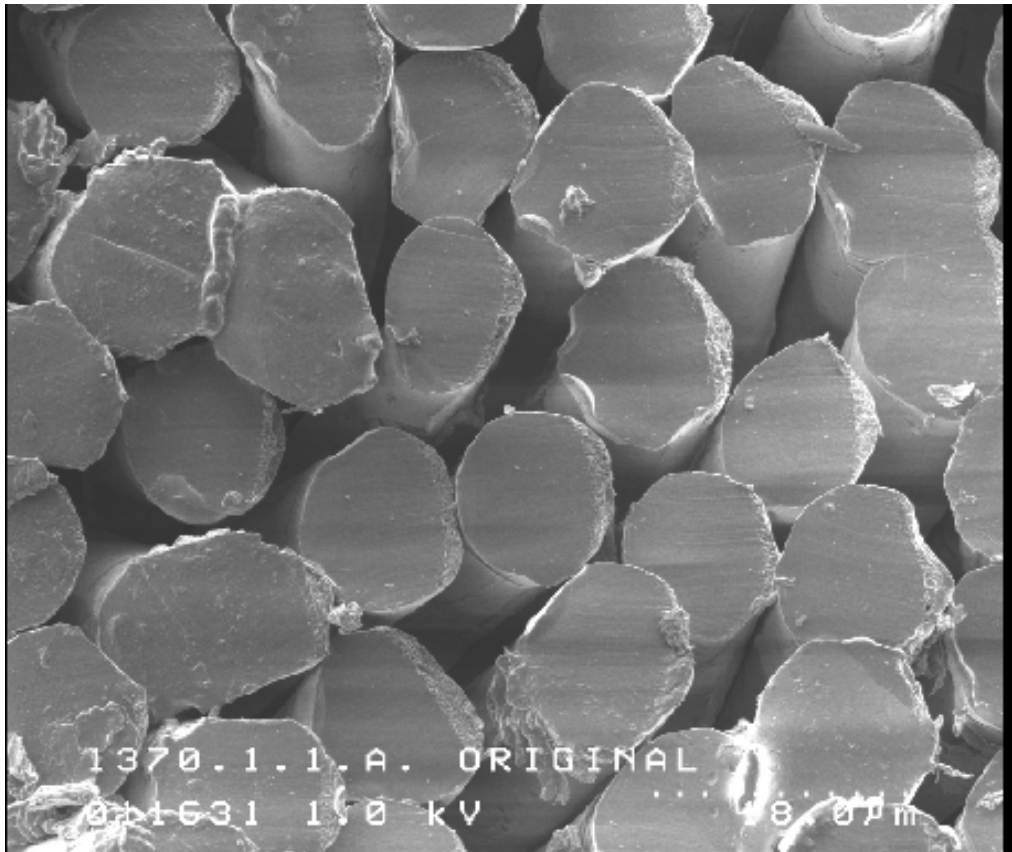


Figura V. 13. Microfotografía SEM (ampliación 1x1000) correspondiente a la sección transversal de fibras de lyocell de 1,7 dtex.

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido indica que los tratamientos de fibrilación y desfibrilación realizados no modifican significativamente la sección transversal de las fibras, como puede observarse si comparamos las microfotografías de la Figura V. 14, Figura V. 15 y Figura V. 16.

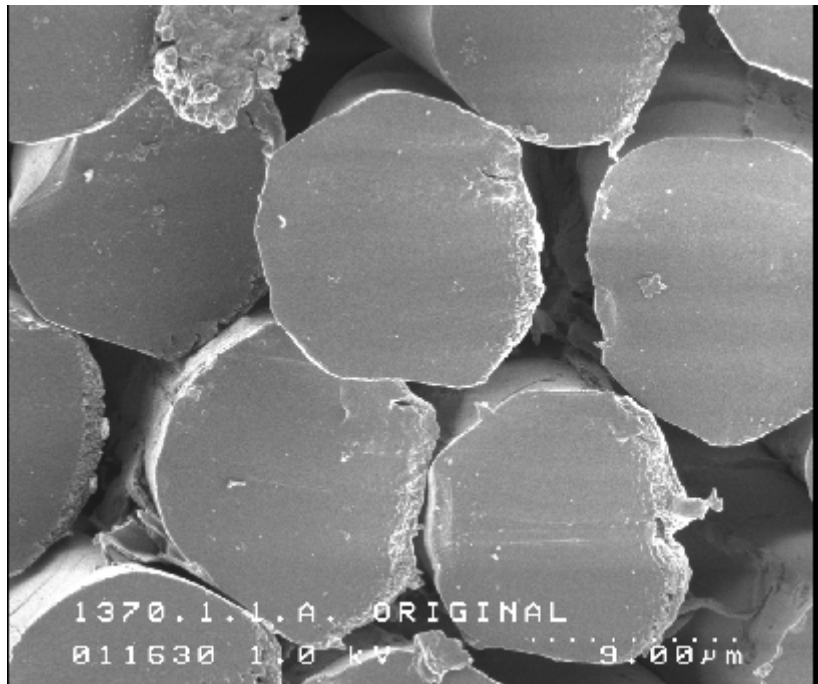


Figura V. 14. Microfotografía SEM (ampliación 1x 2000) correspondiente a la sección transversal de fibras de lyocell 1,7 dtex sin tratar (A).

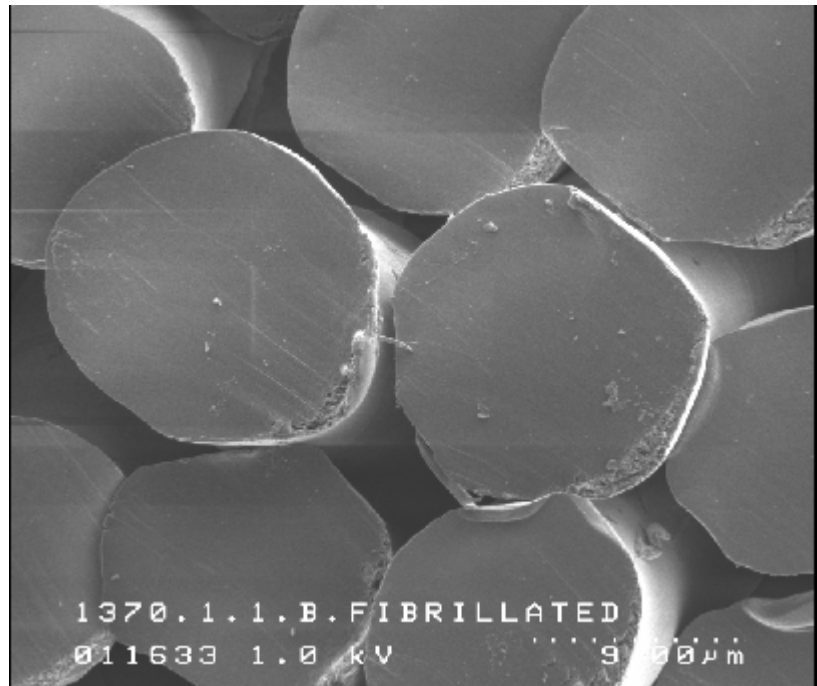


Figura V. 15. Microfotografía SEM (ampliación 1x 2000) correspondiente a la sección transversal de fibras de lyocell 1,7 dtex después del tratamiento de fibrilación (B).

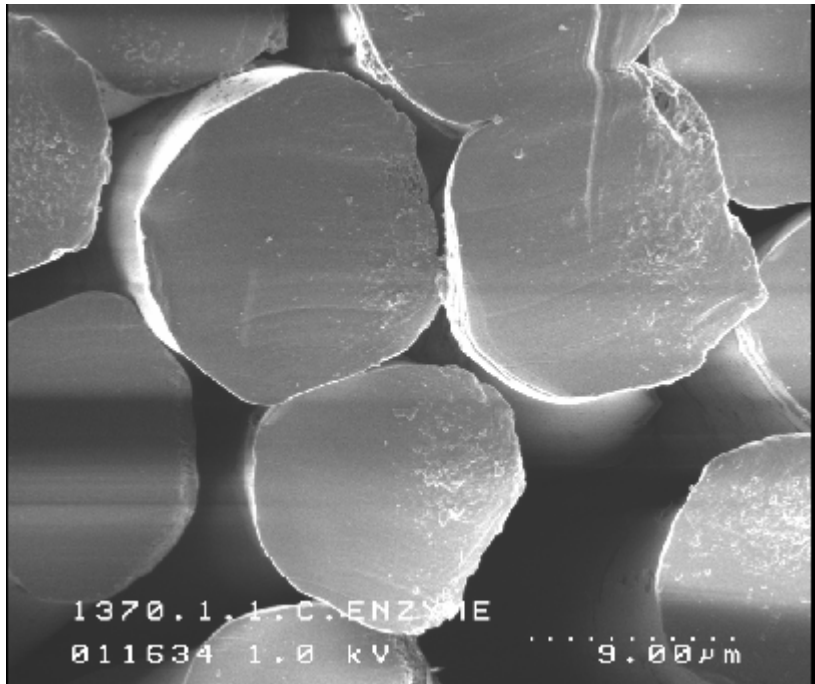


Figura V. 16. *Microfotografía SEM (ampliación 1x 2000) correspondiente a la sección transversal de fibras de lyocell 1,7 dtex desfibriladas enzimáticamente (C).*

Longitudinalmente, la fibra muestra un aspecto superficial liso con algunas imperfecciones superficiales en forma de hendiduras o agujeros formadas por desprendimiento de las fibrillas en la dirección del eje de la fibra, debido a la orientación preferencial en esta dirección de las macrofibrillas componentes (Figura V. 17).

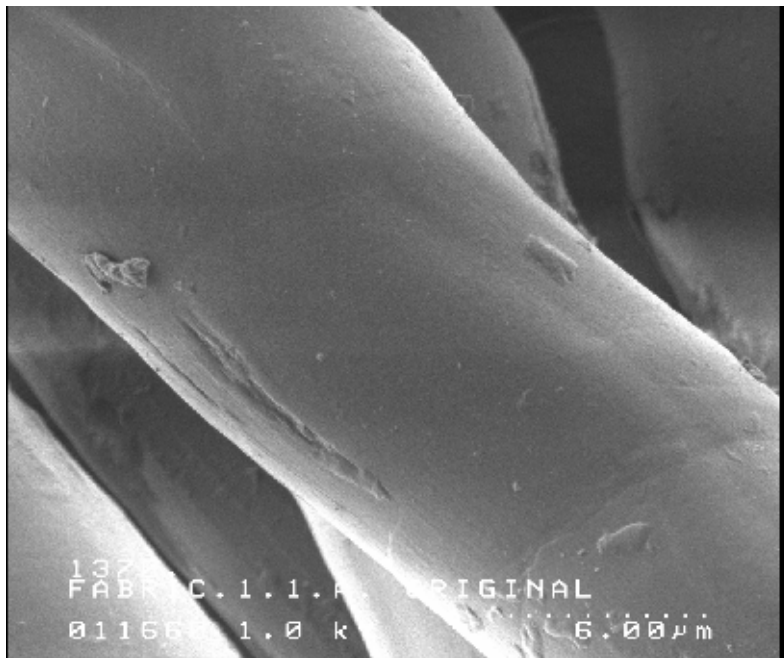


Figura V. 17. Microfotografía SEM (ampliación 1x 3000) correspondiente a la superficie de la fibra de lyocell 1,7 dtex sin tratar (A).

Los tratamientos modifican la superficie de la fibra produciendo hendiduras y marcas, principalmente en la dirección del eje longitudinal de la fibra, provocadas por el desgarro de las macrofibrillas durante el proceso de fibrilación. El tratamiento enzimático elimina un gran número de estas fibrillas formadas en el tratamiento anterior, aunque mantiene la degradación superficial heterogénea producida sobre la fibra. Con este tratamiento se consigue un efecto visual de pulido superficial, manteniendo el desgaste y la abrasión superficial de la fibra, prácticamente irrecuperables. Estos efectos pueden observarse si comparamos las microfotografías de la Figura V. 17, Figura V. 18 y Figura V. 19.

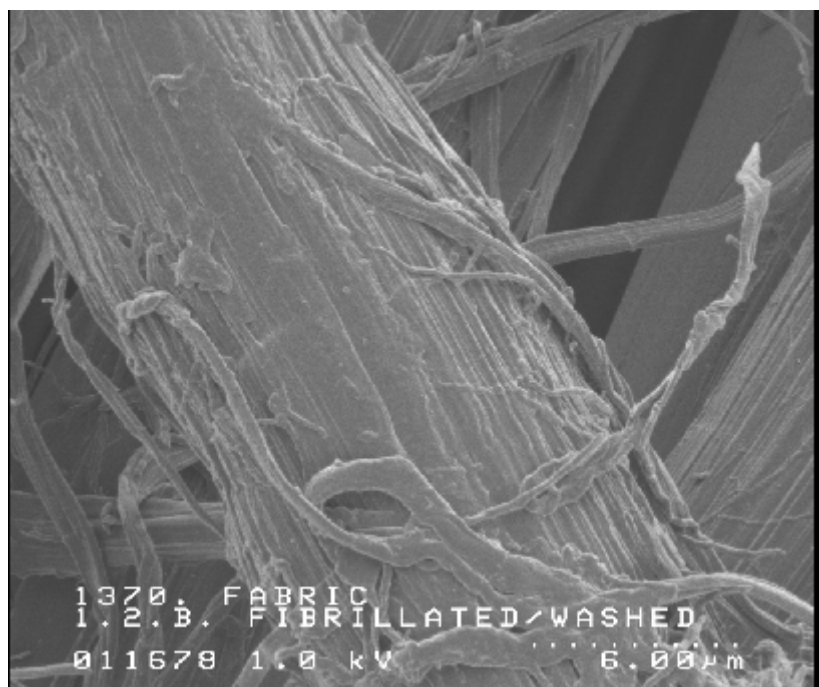


Figura V. 18. Microfotografía SEM (ampliación 1x 3000) correspondiente a la superficie de la fibra de lyocell 1,7 dtex después del tratamiento de fibrilación (B).

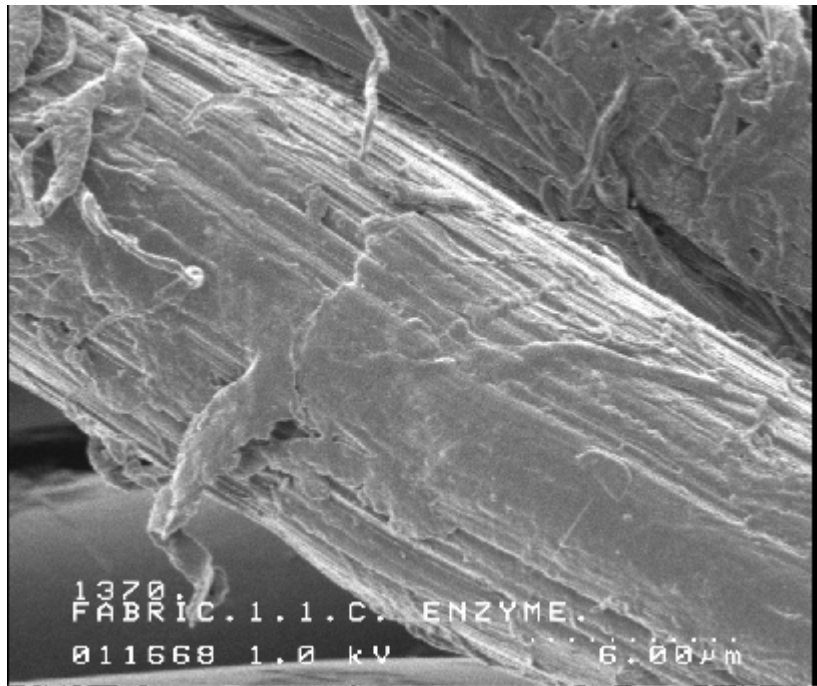


Figura V. 19. Microfotografía SEM (ampliación 1x 3000) correspondiente a la superficie de la fibra de lyocell 1,7 dtex desfibrilada enzimáticamente (C).

En la Figura V. 20, Figura V. 21 y Figura V. 22 se muestran las microfotografías 1x1000 de la superficie de las muestras antes y después de los tratamientos. Las irregularidades superficiales que se observan en la Figura V. 20 corresponden al recubrimiento superficial del ensimaje aplicado sobre las fibras antes de iniciar las operaciones posteriores a la hilatura. En este caso puede apreciarse como las fibras presentan una superficie lisa y homogénea.

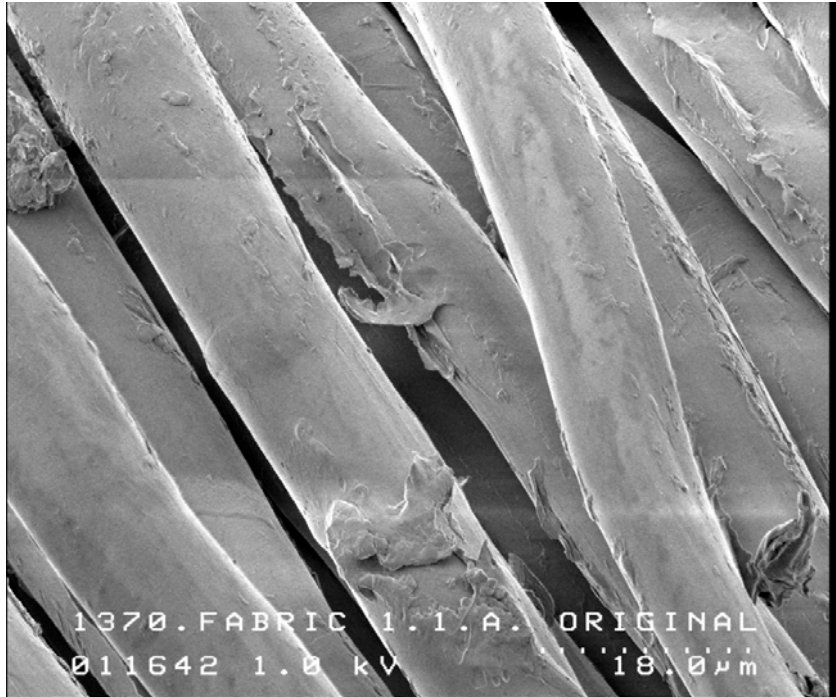


Figura V. 20. Microfotografía SEM (1x1000) de fibras de lyocell, 1,7 dtex, (A).

Después del tratamiento de fibrilación se observa un extenso grado de fibrilación superficial sobre las fibras, como consecuencia de la aparición irregular de un gran número de fibrillas (Figura V. 21).

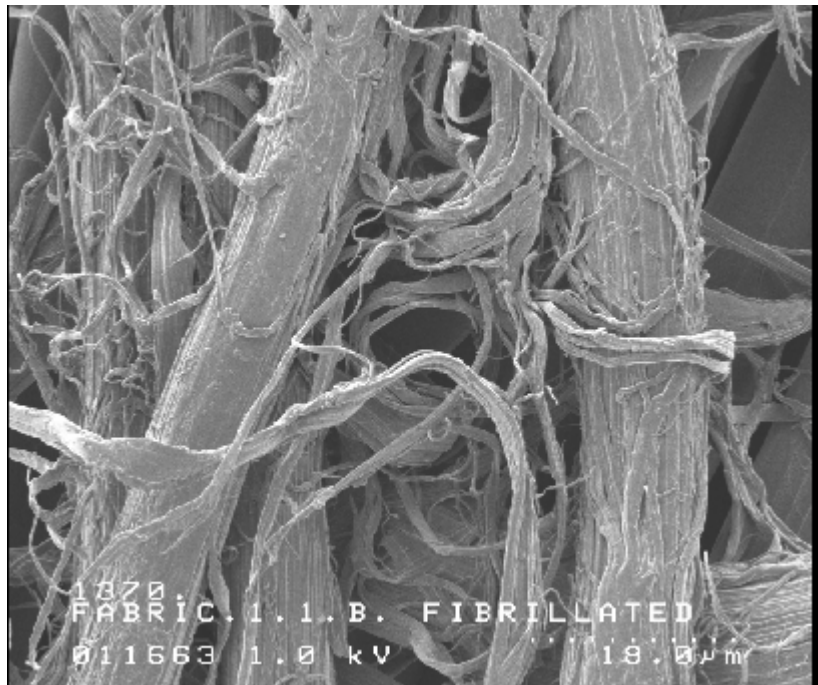


Figura V. 21. Microfotografía SEM (1x 1000) de fibras de lyocell, 1,7 dtex, fibriladas, (B).

El tratamiento de desfibrilación enzimático mejora la regularidad superficial de las fibras, como consecuencia del efecto de biopulido de la hidrólisis catalítica, produciéndose la eliminación de una gran parte de las fibrillas que han aparecido durante el tratamiento previo de fibrilación.

Se debe destacar el carácter superficial de la fibrilación ya que se produce principalmente sobre las fibras superficiales más externas, sin que este efecto pueda considerarse significativo para las fibras más internas, protegidas de la acción directa del tratamiento por las primeras. En la Figura V. 22, puede apreciarse la fibrilación diferencial entre las fibras internas y las más externas superficiales.

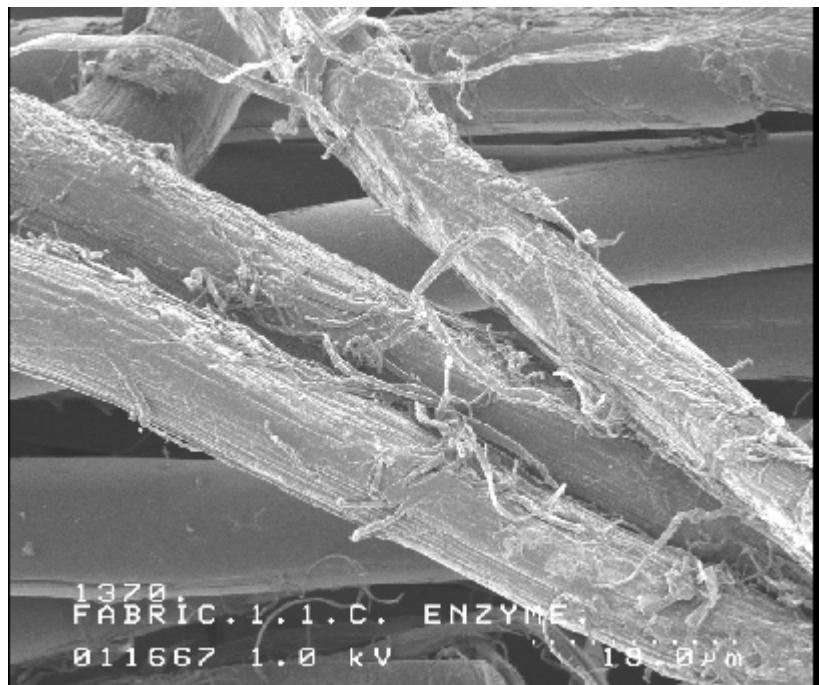


Figura V. 22. Microfotografía SEM (1x1000) de fibras de lyocell, 1,7 dtex, desfibrilada enzimáticamente (C).

V.3.4. Caracterización estructural mediante FT-IR

En la Figura V. 23 y Figura V. 24 se han representado las regiones espectrales FT-IR características de las fibras de lyocell sin tratar (A) y de las sometidas a los tratamientos de fibrilación (B) y desfibrilación enzimática (C).

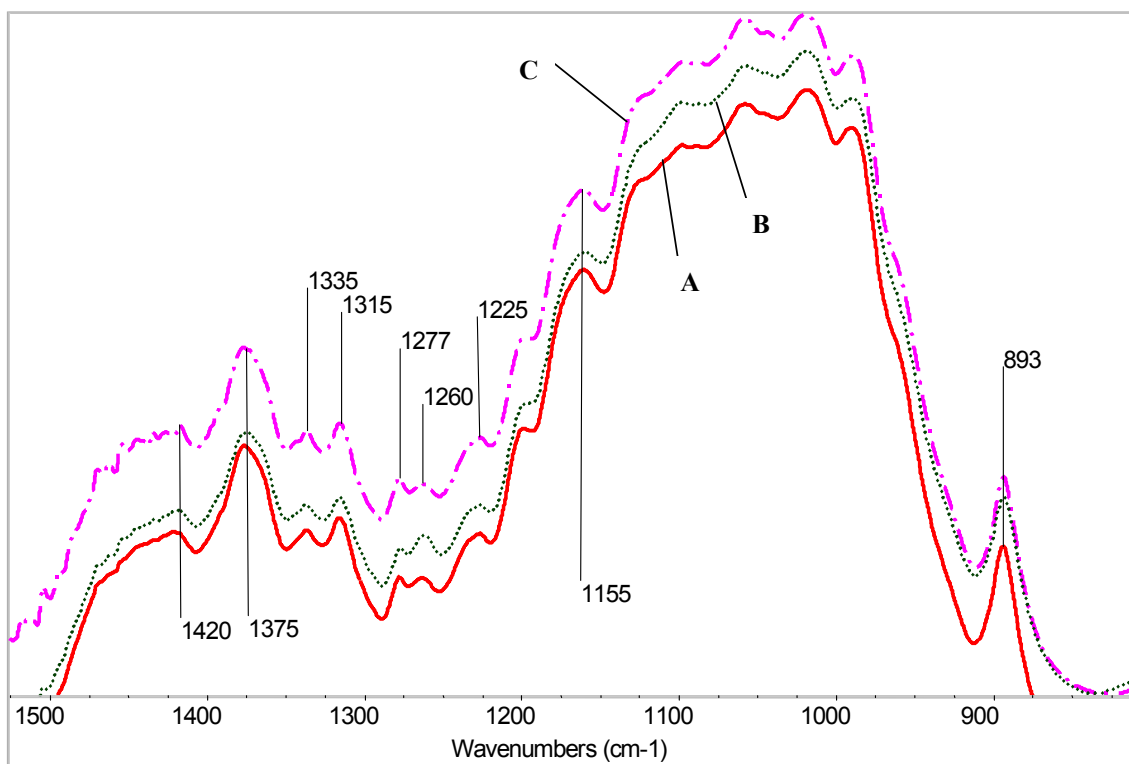


Figura V. 23. Zona espectral FT-IR, 1500 – 850 cm⁻¹, de la fibra de lyocell sin tratar (A), fibrilada (B) y desfibrilada enzimáticamente (C).

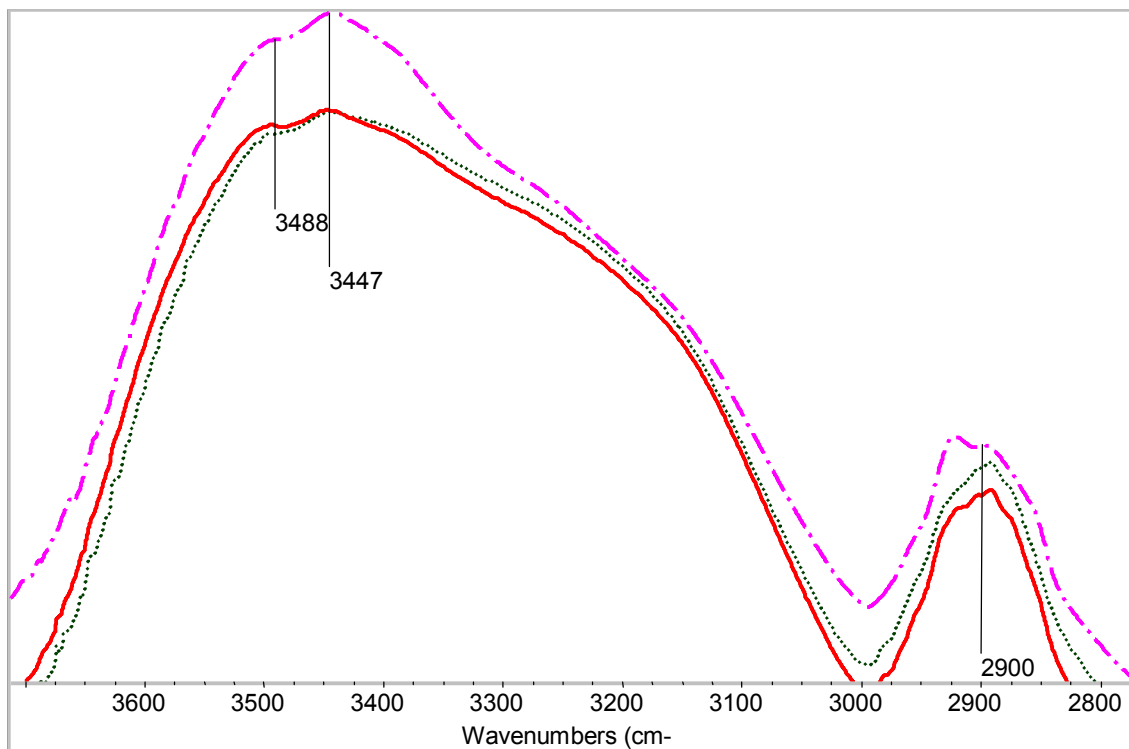


Figura V. 24. Zona espectral FT-IR, $3600 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, de la fibra de lyocell sin tratar (A), fibrilada (B) y desfibrilada enzimáticamente (C).

En los espectros de las tres muestras aparecen las intensas bandas características de la celulosa cristalizada II, localizadas a 893 cm^{-1} , 1155 , 1225 , 1277 , 1315 , 1335 , 1375 y 1420 cm^{-1} , y las de 3488 y 3447 cm^{-1} , particulares de los puentes de hidrógeno intramoleculares de los grupos -OH.

Teniendo en cuenta las consideraciones necesarias expuestas en el capítulo II, para el análisis del grado de cristalinidad mediante FT-IR, se han calculado los índices de cristalinidad correspondientes a las relaciones de banda $1420/893 \text{ cm}^{-1}$ (IOL) y $1375/2900 \text{ cm}^{-1}$ (ICT). En la Tabla V. 4 se muestran los resultados obtenidos para los mismos.

Tabla V. 4. Índices de cristalinidad FT-IR: IOL, ICT.

Índices de cristalinidad FT-IR		
Muestras	IOL ($a_{1420 \text{ cm}^{-1}}/a_{893 \text{ cm}^{-1}}$)	ICT ($a_{1375 \text{ cm}^{-1}}/a_{2900 \text{ cm}^{-1}}$)
Lyocell sin tratar (A)	$0,355 \pm 0,01464$	$0,762 \pm 0,00814$
Lyocell fibrilado (B)	$0,341 \pm 0,01595$	$0,748 \pm 0,00058$
Lyocell desfibrilado (C)	$0,345 \pm 0,00702$	$0,727 \pm 0,00751$

El análisis de la varianza (ANOVA) de los resultados anteriores, desarrollado en el apartado V.4.2, indica que las diferencias entre los índices de cristalinidad IOL calculados para las tres muestras no son significativas, y por lo tanto, no puede considerarse relevante el efecto de los tratamientos sobre el grado de cristalinidad de las fibras. Por otra parte, mediante el índice ICT calculado se aprecian diferencias significativas. El aumento de este índice (ICT) corrobora una disminución de cristalinidad como consecuencia de ambos tratamientos. Por lo tanto debe destacarse la mayor sensibilidad del índice ICT frente al índice IOL para el análisis de diferencias de cristalinidad para estas fibras, constituidas fundamentalmente por celulosa cristalizada II.

Para el análisis más detallado del efecto de los tratamientos realizados sobre las propiedades de la fibra lyocell, se ha estudiado su comportamiento frente a un proceso de degradación consistente en la descristalización mecánica con bolas de acero en un molino vibratorio. Este tipo de degradación no produce transformaciones de la estructura cristalina de la celulosa, sino que garantiza exclusivamente la transformación de la celulosa cristalizada a celulosa amorfa.

Los resultados obtenidos indican que el grado de degradación es diferente dependiendo del tratamiento realizado sobre estas fibras. La Figura V. 25, Figura V. 26 y Figura V. 27 muestran los espectros FT-IR de las fibras de lyocell sin tratar (A), fibrilada (B) y desfibrilada enzimáticamente (C) para diferentes tiempos de degradación mecánica (5, 15, y 30 minutos). Para las muestras B y C no ha podido obtenerse el espectro FT-IR a 30 minutos debido a que se produce la degradación total de la muestra.

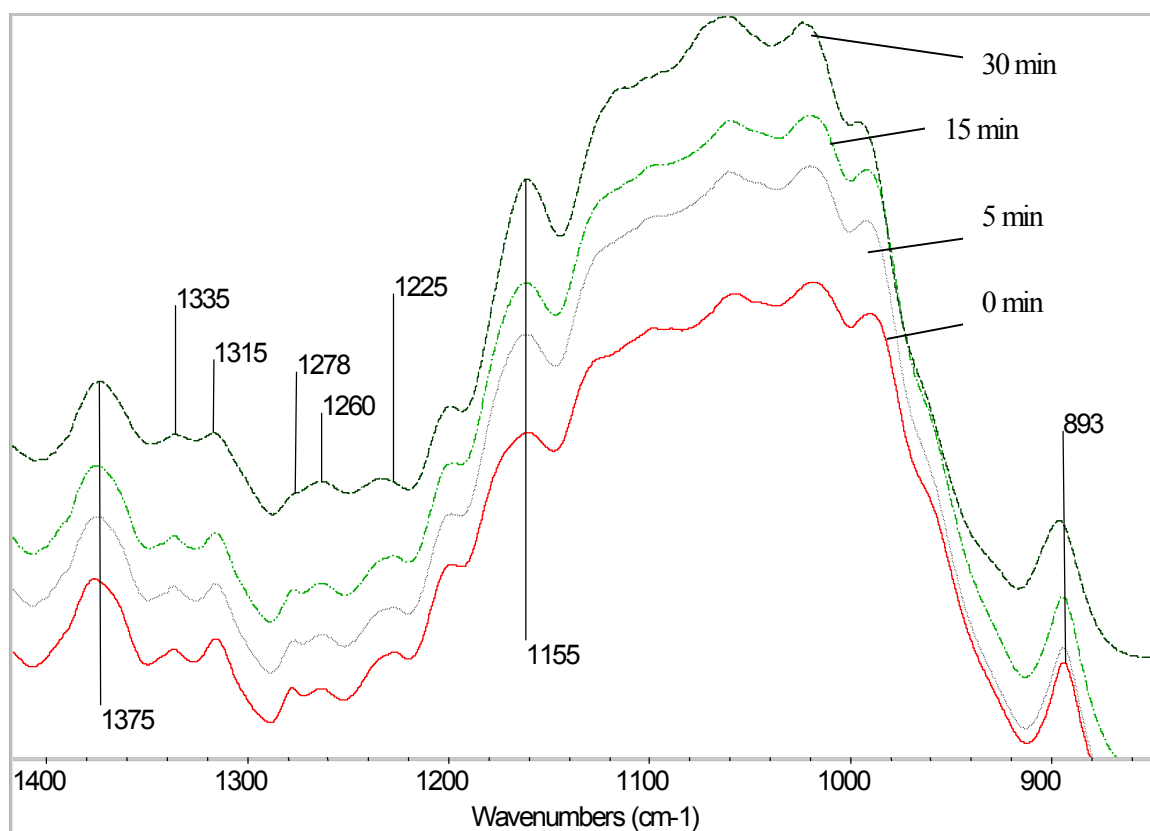


Figura V. 25. Zona espectral FT-IR 1400 – 850 cm⁻¹ de la fibra de lyocell sin tratar (A), sometida a descristalización mecánica durante 0, 5, 15 y 30 minutos.

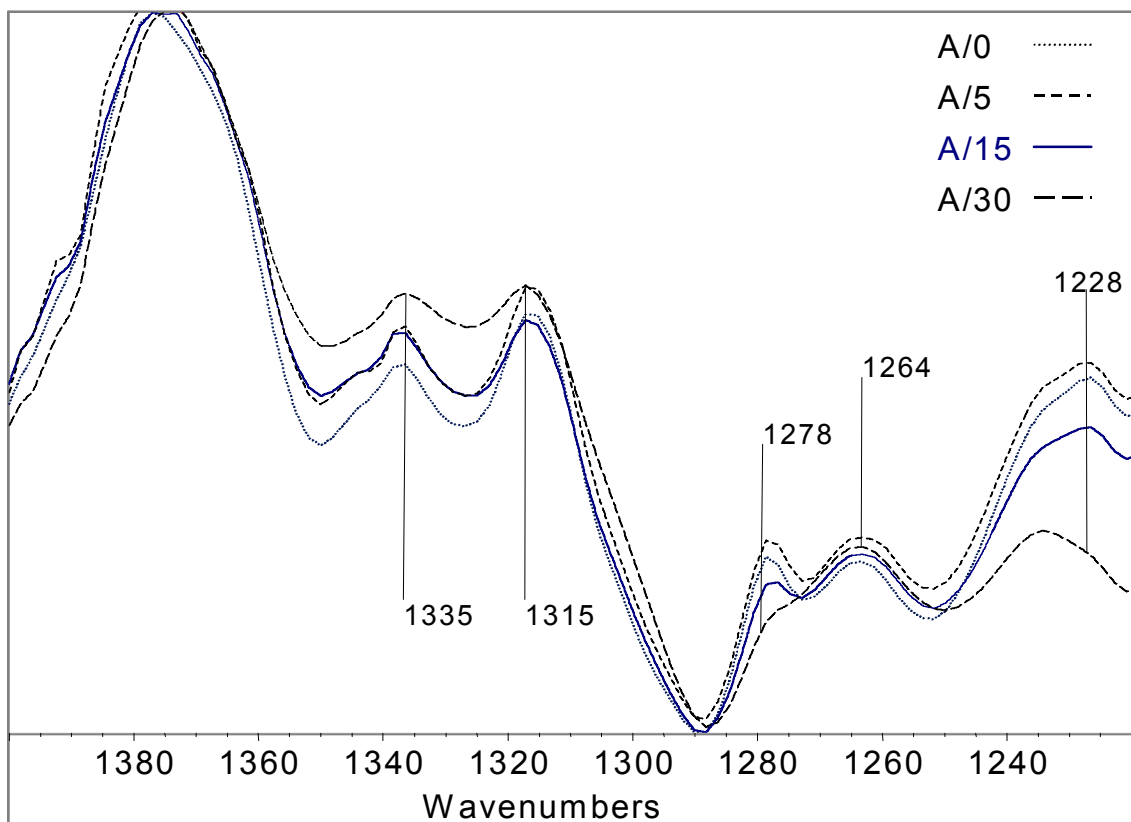


Figura V. 26. Zona espectral FTIR, $1400 - 1240 \text{ cm}^{-1}$, de la fibra de lyocell sin tratar (A) sometida a desulfurización mecánica durante 0, 5, 15 y 30 minutos.

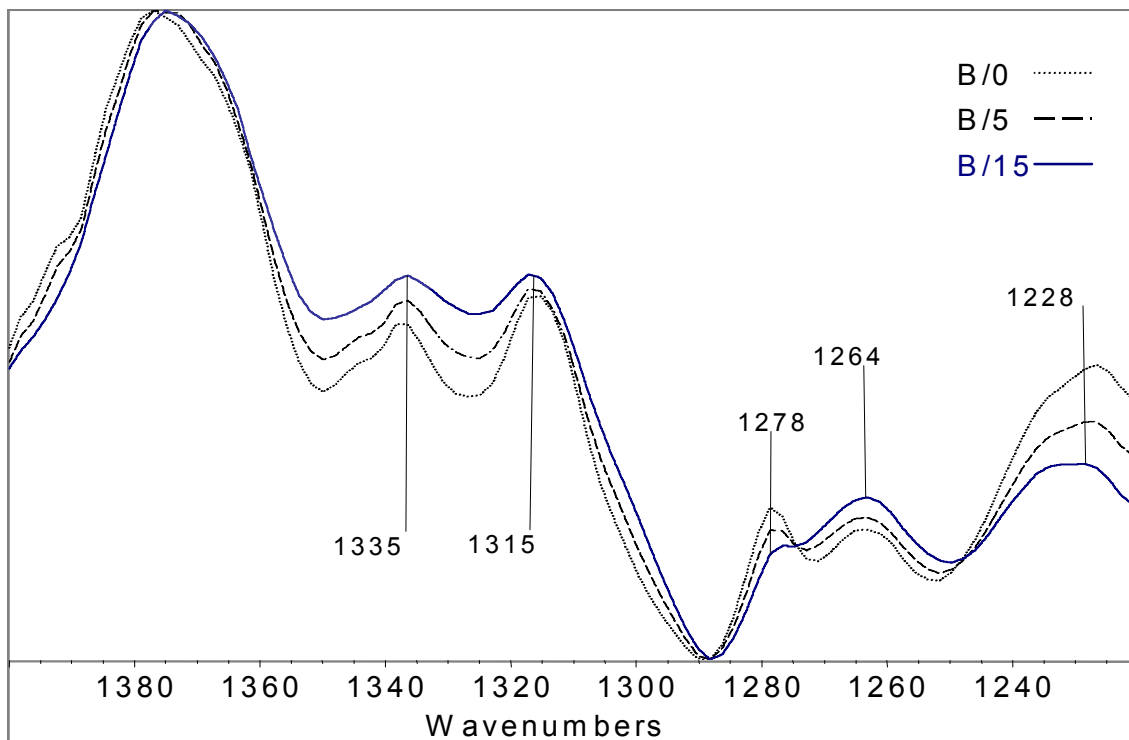


Figura V. 27. Zona espectral FT-IR, $1400 - 1240 \text{ cm}^{-1}$, de la fibra de lyocell fibrilada (B) sometida a decristalización mecánica durante 0, 5, 15 minutos.

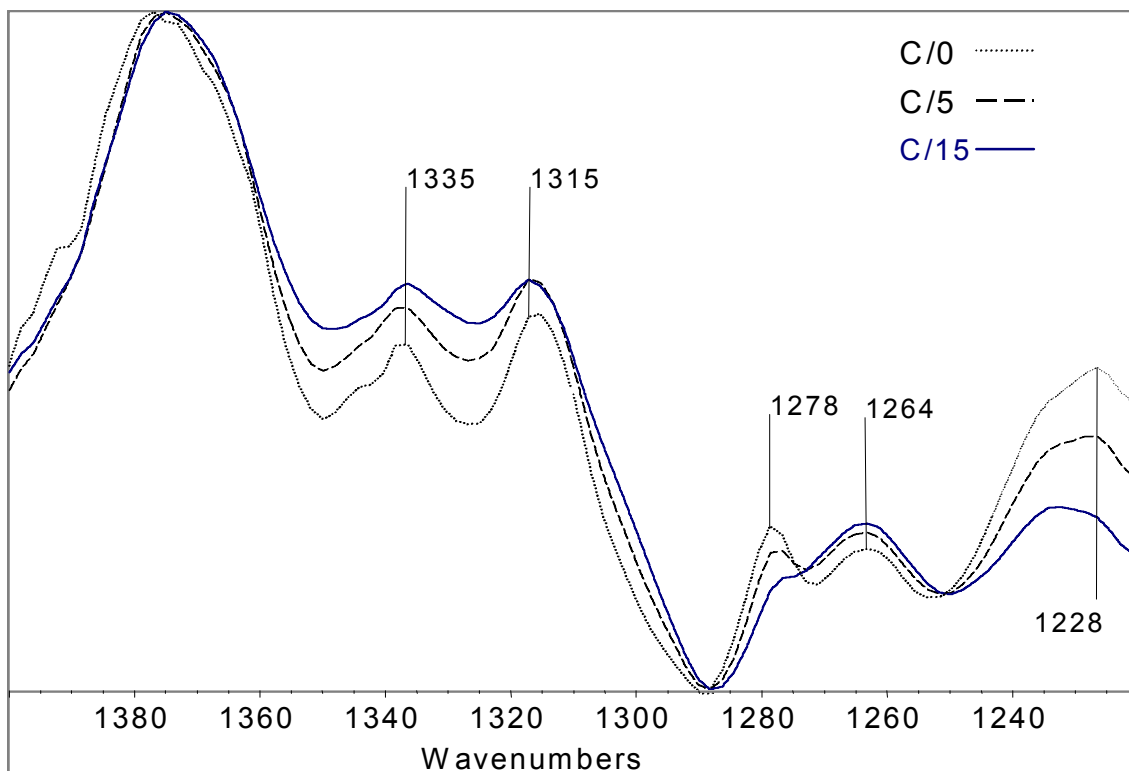


Figura V. 28. Zona espectral FT-IR, $1400 - 1240 \text{ cm}^{-1}$, de la fibra de lyocell desfibrilada con enzimas de celulasa (C), sometida a descristalización mecánica durante 0, 5, 15 minutos.

Como puede observarse en la Figura V. 26, Figura V. 27 y Figura V. 28 el proceso de descristalización mecánica vibratorio produce la transformación de celulosa cristalizada II a celulosa amorfa en todas las muestras analizadas. Las bandas de absorción a 1335 cm^{-1} , asignada a la vibración por flexión en el plano del grupo -OH de la celulosa II, 1315 cm^{-1} , asignada al aleteo de grupo -CH₂ y la de 1278 cm^{-1} asignada a la flexión del grupo C-H, así lo indican. Estas bandas están bien definidas para el caso de la celulosa cristalizada II, pero en la celulosa

amorfa las de 1335 y 1315 cm^{-1} aparecen fusionadas y difuminadas sobre la de 1310 cm^{-1} y también la de 1277 es muy débil y difusa en la celulosa amorfa. En la Figura V. 26, analizando la zona correspondiente a estas bandas, se observa como a medida que aumenta el tiempo de tratamiento mecánico las bandas de 1335 cm^{-1} y 1315 cm^{-1} tienden a fusionarse, mientras que la de 1277 cm^{-1} se va debilitando hasta desaparecer. Estas evoluciones son más destacables para el tiempo de 30 minutos.

En la Tabla V. 5, se han calculado los índices de cristalinidad FT-IR a partir de las relaciones de las intensidades de bandas 1420/893 y 1375/2900 cm^{-1} .

Tabla V. 5. Índices FT-IR: 1420 cm^{-1} /893 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} /2900 cm^{-1} .

Muestras	IOL (1420 cm^{-1} /893 cm^{-1})			ICT (1375 cm^{-1} /2900 cm^{-1})		
	Lyocell (A)	Lyocell (B)	Lyocell (C)	Lyocell (A)	Lyocell (B)	Lyocell (C)
0	0,355 ± ±0,01464	0,341 ± ±0,01595	0,345 ± ±0,00702	0,762 ± ±0,00814	0,748 ± ±0,00058	0,727 ± ±0,00751
5	0,370 ± ±0,00264	0,330 ± ±0,00287	0,354 ± ±0,00493	0,733 ± ±0,00361	0,746 ± ±0,0010	0,704 ± ±0,00306
15	0,386 ± ±0,00513	0,430 ± ±0,0250	0,417 ± ±0,00451	0,729 ± ±0,04163	0,671 ± ±0,00833	0,661 ± ±0,00656
30	0,455 ± ±0,00643	-	-	0,629 ± ±0,00608	-	-

Los resultados estadísticos del análisis de la varianza (ANOVA) de los dos factores analizados, tiempo de descrystalización y tratamiento sobre la fibra, se exponen en el apartado V.4.2. Estos resultados confirman nuevamente la menor sensibilidad del índice IOL para la evaluación de los cambios observados frente a la obtenida a partir del ICT. Si se analizan los gráficos de los intervalos de confianza de la media de cada uno de los factores estudiados, se puede ver como para el IOL (Figura V. 29 y Figura V. 30) las diferencias no son significativas, mientras que para el ICT el efecto de los tratamientos es significativo en ambos casos (Figura V. 31 y Figura V. 32). Por lo tanto, tomando como referencia los valores ICT calculados se puede decir que tanto la influencia de los tratamientos de fibrilación y desfibrilación como la de los tiempos de descrystalización con bolas de acero son significativos, confirmándose así una disminución apreciable de la cristalinidad por ambos factores.

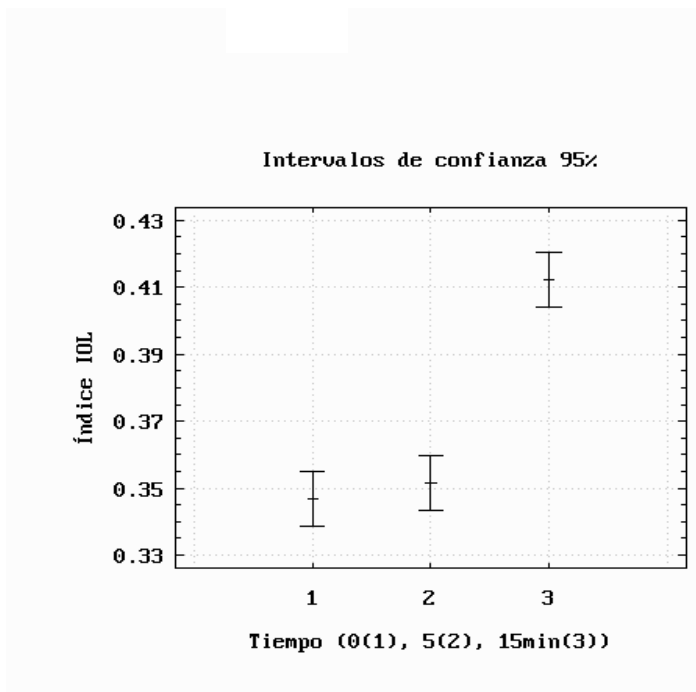


Figura V. 29. Intervalos de confianza para la media del índice IOL de A, B y C en función del tiempo de tratamiento mecánico en el molino de bolas vibratorio (0, 5 y 15 minutos).

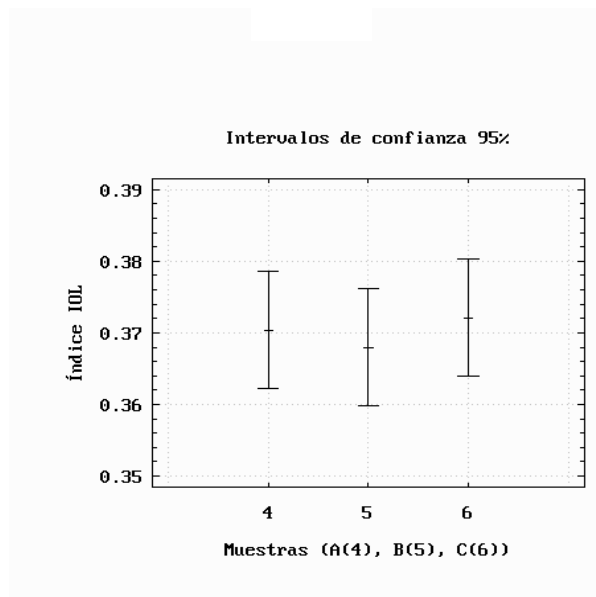


Figura V. 30. Intervalos de confianza para la media del índice IOL a 0, 5 y 15 minutos en función del tipo de tratamiento industrial sobre la fibra (A, B, C).

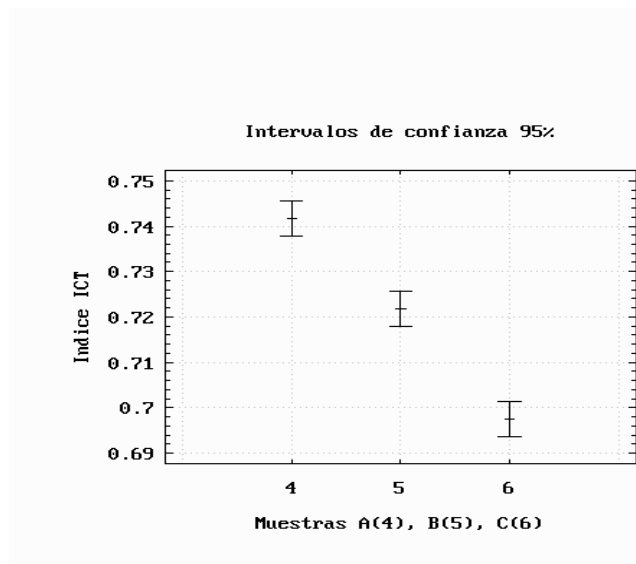


Figura V. 31. Intervalos de confianza para la media del índice ICT a 0, 5 y 15 minutos en función del tipo de tratamiento industrial sobre la fibra (A, B, C).

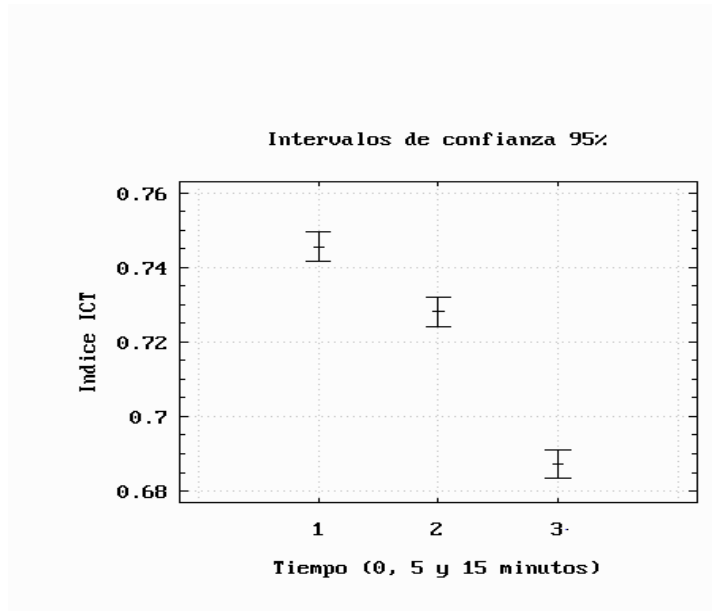


Figura V. 32. Intervalos de confianza para la media del índice ICT de A, B y C en función del tiempo de tratamiento mecánico en el molino de bolas vibratorio (0, 5 y 15 minutos).

V.3.5. Análisis térmico por calorimetría diferencial (DSC) y termogravimetría (TG)

Análisis Calorimétrico (DSC)

En la Figura V. 33 se comparan los termogramas DSC obtenidos para las fibras de lyocell sin tratar y sometidas a los tratamientos de fibrilación y desfibrilación enzimática.

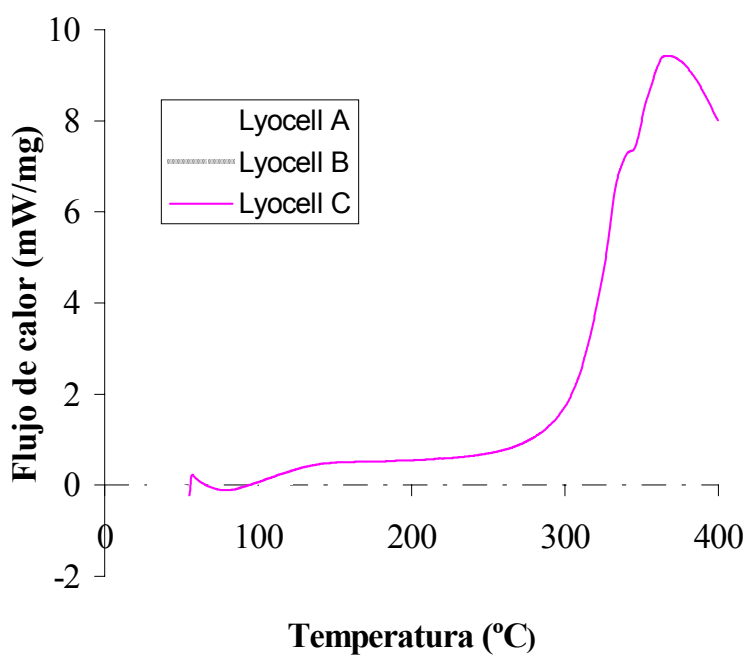


Figura V. 33. Termogramas DSC de las fibras de lyocell tratadas y sin tratar.

En los tres casos los termogramas obtenidos presentan un pico endotérmico inicial de características similares que corresponde al proceso de deshidratación inicial de las muestras.

A partir de estos termogramas se han calculado los valores de temperatura inicial de degradación (T_{dDSC}) y de las condiciones correspondientes al máximo de la curva: temperatura ($T_{dmáx}$) y flujo de calor máximo por unidad de masa ($Q_{dmáx}$). En la Tabla V. 6 se comparan los valores característicos obtenidos.

Tabla V. 6. Características térmicas (DSC) de las muestras de lyocell A, B y C.

Tipo de fibra	T_{dDSC} (°C)	$Q_{dmáx}$ (mW/mg)	$T_{dmáx}$ (°C)
Lyocell A	305	7,37	375
Lyocell B	297	7,70	367
Lyocell C	296	9,42	366

Los resultados obtenidos muestran que como consecuencia de los tratamientos se disminuye la resistencia a la degradación térmica de la fibra, ya que se reduce la temperatura de inicio de la degradación alrededor de 10 °C. Se observa también que el tratamiento de desfibrilación con enzimas no modifica significativamente las temperaturas características aunque el flujo de calor máximo es considerablemente mayor. Este incremento del flujo de calor con los tratamientos indica la formación de una estructura más fácilmente degradable térmicamente, sobre todo después del tratamiento enzimático.

Análisis Termogravimétrico

En la Figura V. 34 se han representado los termogramas TG obtenidos en función de los tratamientos realizados sobre las fibras de lyocell.

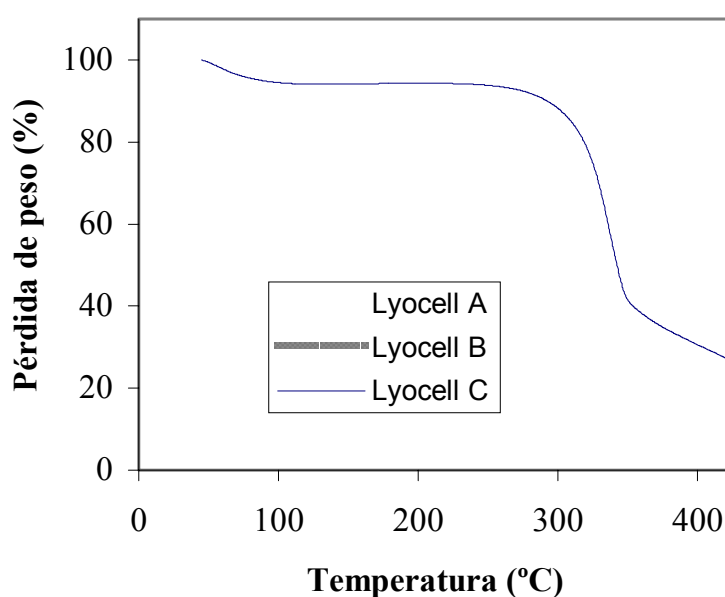


Figura V. 34. Termogramas TG de las fibras de lyocell tratadas y sin tratar.

En la Tabla V. 7 se comparan las temperaturas de inicio de la degradación de las muestras, indicándose también la composición másica de los productos obtenidos durante el proceso de degradación térmica.

Tabla V. 7. *Temperatura de inicio de la degradación y composición másica de los productos de degradación para las muestra de lyocell A, B, C.*

Tipo de fibra	T_{dTG} (°C)	% H₂O	% gases	% cenizas
Lyocell A	315	6	72	28
Lyocell B	309	6	74	21
Lyocell C	308	5	72	23

Los resultados obtenidos indican nuevamente que el tratamiento de fibrilación produce una disminución de la resistencia térmica de la fibra, mientras que el tratamiento enzimático no produce ningún efecto significativo. El análisis porcentual de los productos de degradación no sufre variaciones apreciables.

V.3.6. Cinéticas de absorción de colorante

En la Figura V. 35 se muestran las cinéticas de absorción hasta 20 minutos del colorante C.I. Direct Blue 1 sobre las fibras de lyocell sin tratar y de las sometidas a los tratamientos de fibrilación (B) y desfibrilación con celulasa (C).

Se observa que un aumento de la absorción de colorante para las muestras sometidas a los tratamientos.

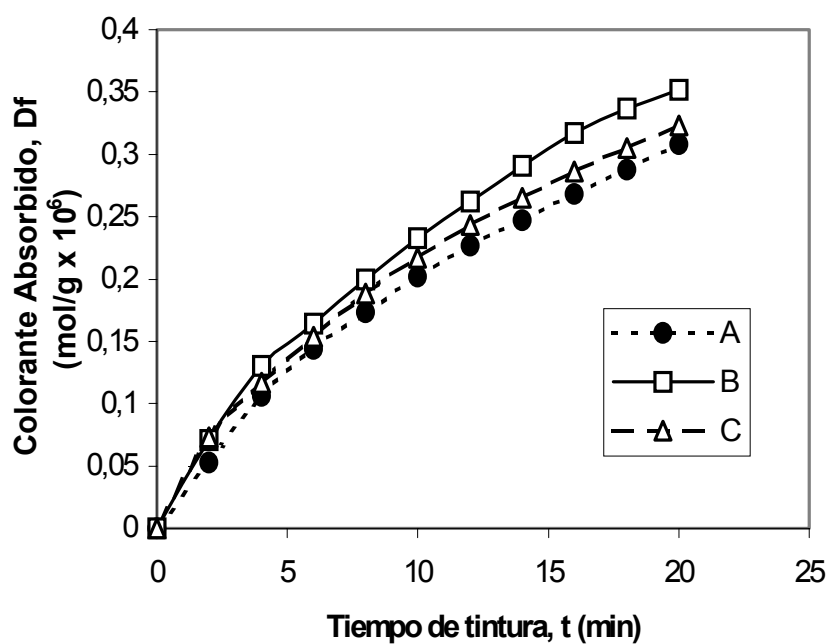


Figura V. 35. Cinéticas de absorción de fibras lyocell: A: sin tratar, B: fibrilada, C: desfibrilación enzimática. ($T= 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R/B:1/70$, $[D_0]=5,04 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$, $[\text{NaCl}]=3,42 \cdot 10^{-2}\text{ mol/L}$).

La relación entre la cantidad de colorante absorbido (D_f , mol/g) y la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$), que se muestra en la Figura V. 36, proporciona una medida de la velocidad de absorción del colorante, donde la pendiente de la línea recta representa la constante de velocidad de absorción de colorante (k , mol/L.min^{1/2}).

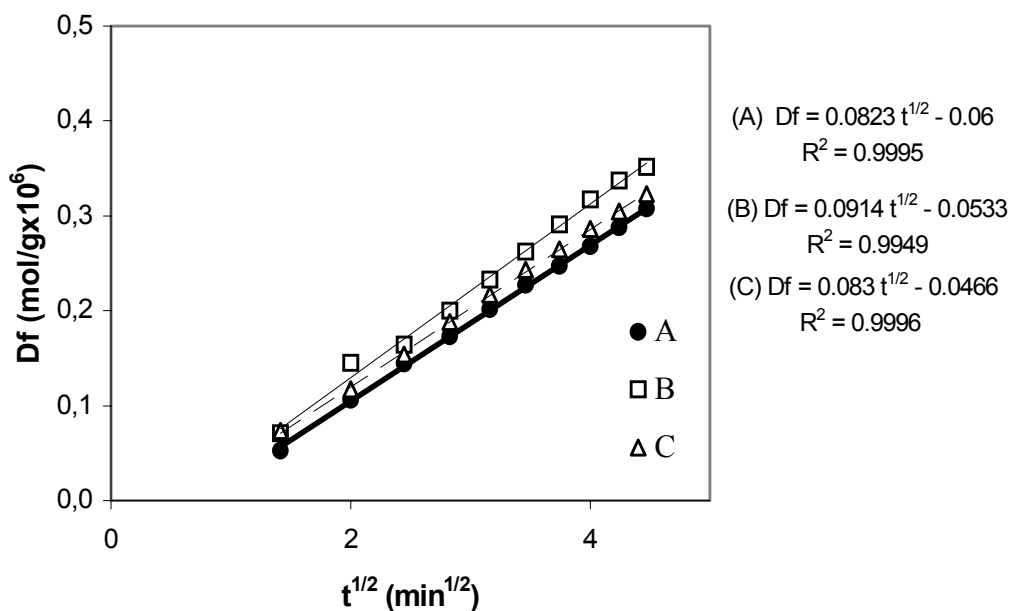


Figura V. 36. Relación entre D_f y $t^{1/2}$ de fibras de lyocell: A: sin tratar, B: fibrilada, C: desfibrilación enzimática. ($T= 80$ °C, $R/B:1/70$, $[D_o]=5,04 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $[NaCl]=3,42 \cdot 10^{-2}$ mol/L).

Las constantes de velocidad de absorción, calculadas a partir del análisis de regresión, disminuyen en el orden siguiente: fibrilado (B, $k = 0,0914$) > desfibrilación enzimática (C, $k = 0,0830$) > referencia (A, $k = 0,0823$). Por lo tanto, la absorción de colorante de las fibras tratadas es mayor que la correspondiente a las fibras no tratadas. Este incremento de absorción puede ser explicado por la descristalización que se produce durante la acción de los tratamientos, aunque principalmente debe relacionarse con el incremento de accesibilidad de las fibras producido por los cambios morfológicos superficiales, constatados por microscopía electrónica de barrido. Ambos tratamientos aumentan el contenido de regiones amorfas de la estructura de la fibra, por lo que es de esperar que se creen mayor cantidad de microporos y/o poros de gran tamaño, que facilitan la migración de las moléculas de colorante dentro de los microporos llenos de agua, produciendo así un incremento de absorción de colorante. La disminución de la absorción después del tratamiento enzimático, puede justificarse teniendo en cuenta que durante esta etapa las fibrillas superficiales generadas durante el tratamiento primario de fibrilación, son eliminadas de la superficie, reduciéndose la superficie específica accesible de la fibra y por lo tanto, los espacios para la penetración de las moléculas de colorante. A pesar de esto, la absorción sigue siendo superior a la de la fibra sin tratar debido al aumento de accesibilidad, producido por la apertura de la compacta estructura fibrilar, que facilita el acceso a las regiones amorfas distribuidas entre las microfibrillas constituyentes.

V.3.7. Cinética de hidrólisis enzimática

En este apartado se ha realizado el estudio de la influencia del tratamiento de fibrilación en la hidrólisis enzimática con enzimas de celulasa de las fibras de lyocell. El comportamiento de la etapa de absorción de la enzima sobre la muestra de referencia y la sometida a fibrilación se muestra de forma comparativa en la Figura V. 37, cuyos resultados se indican en la Tabla V. 8.

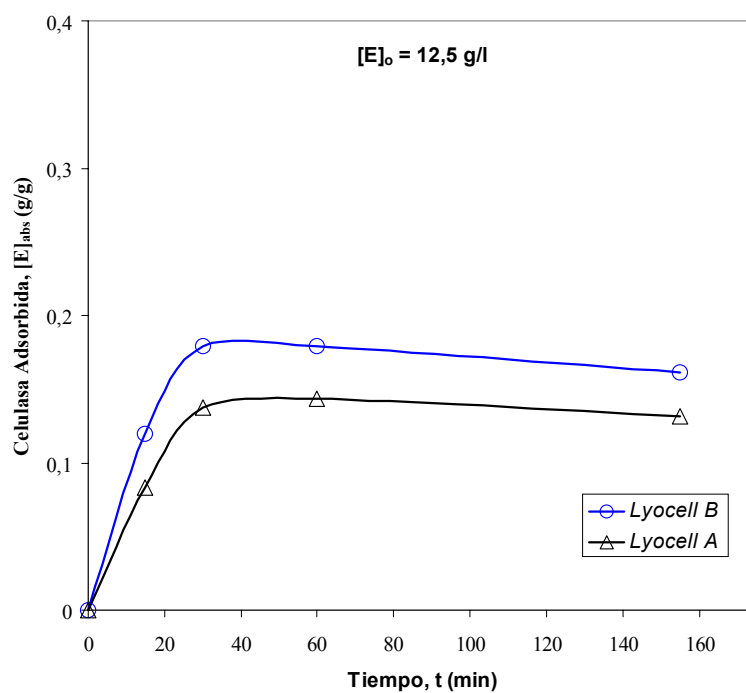


Figura V. 37. Adsorción de proteína enzimática sobre fibras de lyocell sin tratar y sometidas a fibrilación enzimática: $[E]_0=12,5$ g/L, pH 5.0, 50 °C, R/B 1/80.

Tabla V. 8. Concentración de enzima adsorbida sobre la fibra de lyocell para una concentración inicial de celulasa, $[E]_0=12,5$ g/L: pH 5.0, 50 °C, R/B 1/80.

	Concentración de enzima adsorbida, en g/g de fibra				
	0 min	15 min	30 min	60 min	155 min
Lyocell A	0,000	0,084 ±0,0084	0,137 ±0,0422	0,143 ±0,0338	0,131 ±0,0169
Lyocell B	0,000	0,119 ±0,0000	0,179 ±0,0422	0,179 ±0,0422	0,161 ± 0,0000

Puede observarse como el tratamiento de fibrilación sobre las fibras de lyocell incrementa la adsorción de enzima debido al incremento del área superficial provocado por el efecto de fibrilación.

Los resultados de las cinéticas de hidrólisis enzimática, expresados como concentración de azúcares reductores (P, g/L), para las concentraciones de 6, 12,5 y 25 g/L de enzima, se indican en la Tabla V. 9, Tabla V. 10, Tabla V. 11 y se han representado en la Figura V. 38, Figura V. 39 y Figura V. 40.

Tabla V. 9. Resultados de la cinética de hidrólisis enzimática con celulosas de fibras de lyocell: $[E]_0 = 6$ g/L, $[S]_0 = 12,5$ g/L.

$[E]_0= 6$ g/L	Concentración de azúcares reductores, P (g/L)				
	0 min	15 min	30 min	60 min	155 min
Lyocell A	0,000	0,155 ±0,0000	0,164 ±0,0028	0,215 ±0,0000	0,232 ±0,0028
Lyocell B	0,000	0,155 ±0,0014	0,171 ±0,0028	0,172 ±0,0000	0,234 ±0,0014

Tabla V. 10. Resultados de la cinética de hidrólisis enzimática con celulasas de fibras de lyocell: $[E]_0 = 12,5 \text{ g/L}$, $[S]_0 = 12,5 \text{ g/L}$.

$[E]_0 = 12,5 \text{ g/L}$	Concentración de azúcares reductores, P (g/L)				
	0 min	15 min	30 min	60 min	155 min
Lyocell A	0,000	0,153 ±0,0007	0,176 ±0,0042	0,225 ±0,0141	0,372 ±0,0000
Lyocell B	0,000	0,201 ±0,0099	0,213 ±0,0042	0,269 ±0,0042	0,426 ±0,0057

Tabla V. 11. Resultados de la cinética de hidrólisis enzimática con celulasas de fibras de lyocell: $[E]_0 = 25 \text{ g/L}$, $[S]_0 = 12,5 \text{ g/L}$.

$[E]_0 = 25 \text{ g/L}$	Concentración de azúcares reductores, P (g/L)				
	0 min	15 min	30 min	60 min	155 min
Lyocell A	0,000	0,243 ±0,0071	0,281 ±0,0141	0,317 ±0,0071	0,691 ±0,0071
Lyocell B	0,000	0,278 ±0,0014	0,337 ±0,0042	0,361 ±0,0071	0,863 ±0,0042

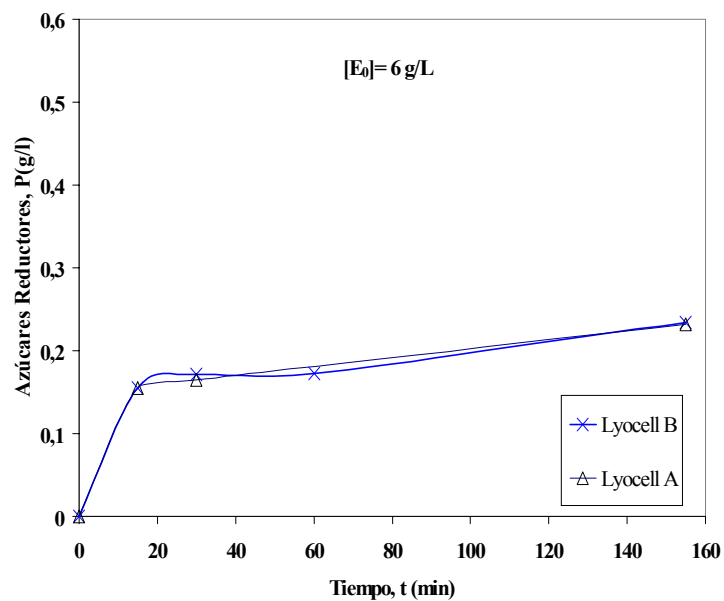


Figura V. 38. Cinética de hidrólisis enzimática con celulasas de fibras de lyocell sin tratar y sometidas al tratamiento de fibrilación: $[E_0] = 6,0 \text{ g/L}$, $[S]_0 = 12,5 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

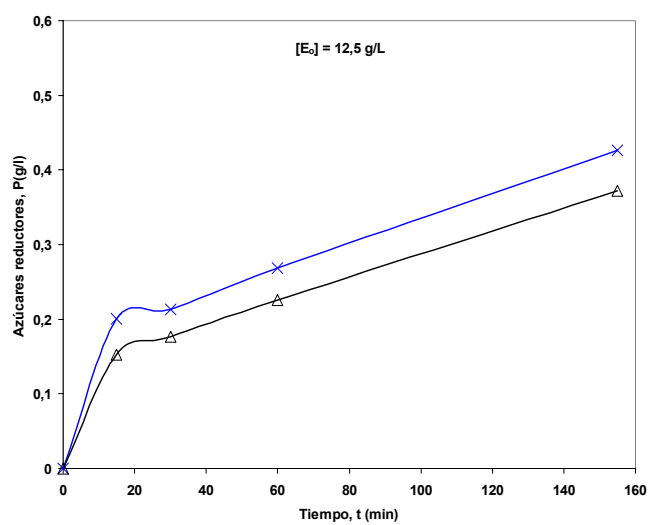


Figura V. 39. Cinética de hidrólisis enzimática con celulasas de fibras de lyocell sin tratar y sometidas al tratamiento de fibrilación: $[E_0] = 12,5 \text{ g/L}$, $[S]_0 = 12,5 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

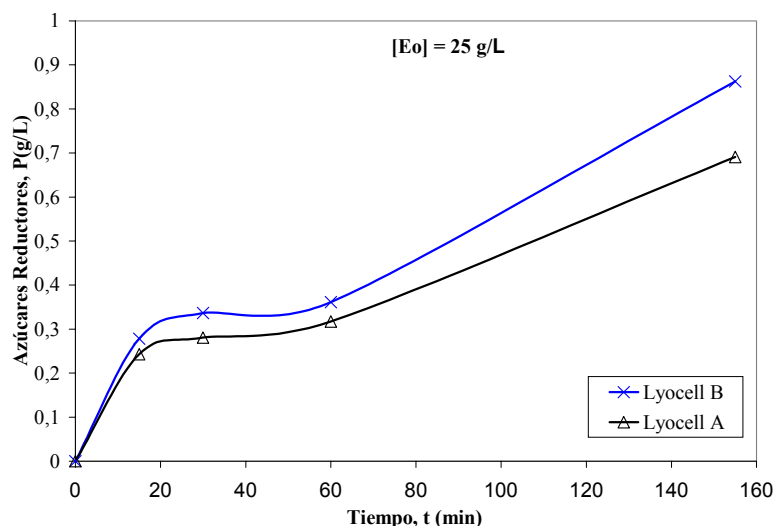


Figura V. 40. Cinética de hidrólisis enzimática con celulasas de fibras de lyocell sin tratar y sometidas al tratamiento de fibrilación: $[E_o] = 25 \text{ g/L}$, $([S]_o = 12,5 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Comparando los resultados obtenidos para la hidrólisis de las fibras lyocell de referencia originales y tratadas se puede observar un mayor grado de hidrólisis después del tratamiento de fibrilación, aunque se constata un aumento del grado de degradación hidrolítica a mayores concentraciones de enzima inicial. Estas diferencias pueden ser explicadas fundamentalmente por el incremento de superficie específica y apertura superficial obtenidos durante la fibrilación que posibilita una mayor adsorción de enzima y una superficie más fácilmente accesible.

En la Tabla V. 12 se muestran los resultados del grado de hidrólisis obtenidos a 155 minutos (%H), constatándose una mayor degradación con el aumento de la concentración de enzima inicial para una misma fibra.

Tabla V. 12. Grado de hidrólisis (%) de las fibras lyocell sin tratar (A) y fibrilada (B) a diferentes concentraciones iniciales de enzima: $[S]_0 = 12,5$ g/L, $pH = 6$, 50 °C.

Sustratos	$[E_0] = 6$ g/L	$[E_0] = 12,5$ g/L	$[E_0] = 25$ g/L
Lyocell A	1,67	2,68	4,98
Lyocell B	1,68	3,07	6,21

En la Figura V. 41, se ha representado la velocidad máxima de hidrólisis (v_0 , g/L.h) en función de la concentración inicial del complejo enzimático para cada una de las muestras analizadas. La velocidad inicial máxima se incrementa con el aumento de la concentración inicial de enzima. Sin embargo, este incremento en la velocidad de reacción no es proporcional a la concentración de enzima por saturación de la superficie del sustrato.

A partir de estos resultados y mediante linealización de la Ecuación IV.5, pueden calcularse los parámetros cinéticos de velocidad máxima $V_{em\acute{a}x}$ (a saturación de sustrato) y la constante de media saturación K_e relativa a los lugares específicos del sustrato, cuyos resultados se muestran en la Tabla V. 13.

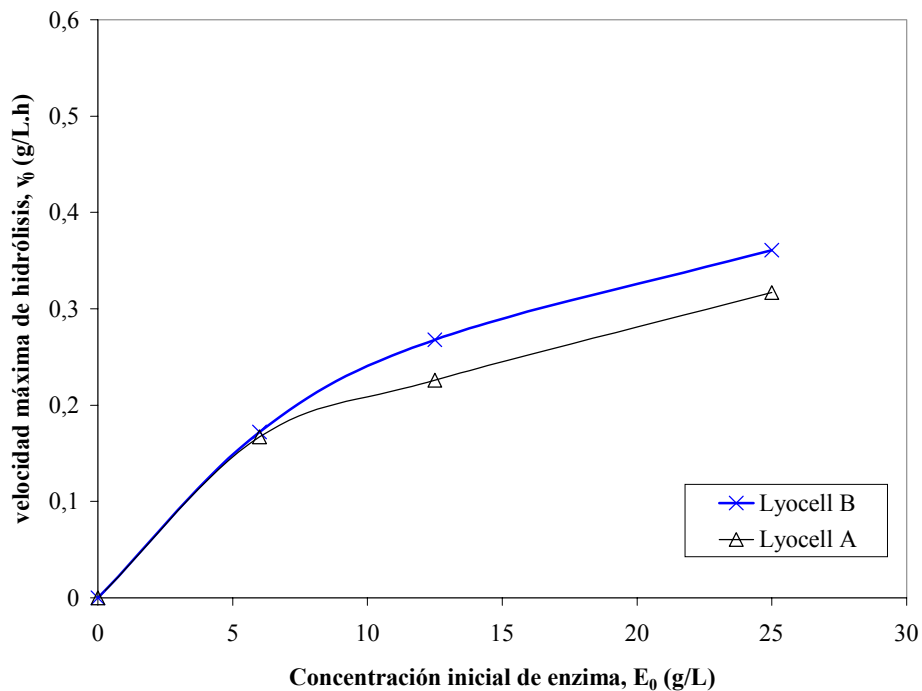


Figura V. 41. Relación entre la velocidad máxima de hidrólisis (v_0) y la concentración de enzima inicial ($[E_0]$) para fibras de lyocell sin tratar y sometidas al proceso de fibrilación..

Tabla V. 13. Valores de $V_{em\acute{a}x}$ y K_e calculados.

Sustratos	$V_{em\acute{a}x}$ (g/L.h)	K_e (g/L)	$V_{em\acute{a}x}/K_e$ (L/h)
Lyocell A	0,407	8,787	0,0463
Lyocell B	0,553	13,284	0,0416

La constante de media saturación, K_e , es mayor para la fibra de lyocell fibrilada (B) que presenta una estructura de celulosa regenerada más accesible o ligeramente descristalizada por el tratamiento. Este hecho indica que existe una mayor proporción de enzima en la forma no asociada (ES) preparada para la catálisis posterior.

La constante $V_{em\acute{a}x}$ obtenida estima la degradación máxima inicial que podría obtenerse a altas concentraciones, correspondiente a la saturación del sustrato por el enzima. En este caso se observa como el tratamiento de fibrilación favorece la hidrólisis del mismo.

Por otra parte las fibras lyocell fibriladas presentan una especificidad catalítica ($V_{em\acute{a}x}/K_e$) ligeramente inferior que las no tratadas. Este hecho indica que es necesaria una mayor adsorción de enzima para conseguir un pequeño incremento en la velocidad de hidrólisis.

V.4. ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se desarrolla el estudio estadístico de los resultados experimentales a los que se hace referencia en el apartado V.3, correspondientes a las propiedades mecánicas e índices de cristalinidad FT-IR. El análisis estadístico se ha realizado con la ayuda del programa informático Statgraphics 6.1, y ha consistido en el análisis de la varianza (ANOVA) y en pruebas de hipótesis específicas.

V.4.1. Propiedades mecánicas

Análisis de la varianza

En este apartado se exponen los resultados del análisis de la varianza obtenidos mediante el programa STATGRAPHICS 6.1 de las variables correspondientes a las propiedades de tracción determinadas experimentalmente en el apartado V.3.2: módulo de Young, deformación, esfuerzo, y energía de rotura. Se pretende evaluar si la influencia de los tratamientos de fibrilación y desfibrilación enzimática es significativa. Para ello se planteó para cada variable la siguiente hipótesis nula: $H_0 : m_1 = m_2 = m_3$ (m es la media de cada población)

Esta hipótesis nula se corroboró por medio de la aplicación de las ecuaciones desarrolladas para la técnica de análisis de la varianza (ANOVA), obteniendo la denominada tabla del ANOVA. En este caso, si el nivel de confianza es mayor que 0,05 (asumiendo un nivel de confianza del 95%) se puede aceptar la hipótesis nula. En caso contrario (confianza $< 0,05$) se rechaza la hipótesis nula.

Esta técnica se aplica con las suposiciones iniciales de normalidad de las muestras, varianza constante y común e independencia de los ensayos. El procedimiento experimental garantiza la independencia de los ensayos, mientras que la normalidad y constancia de la varianza se corroborará mediante el gráfico probabilístico normal de los residuos y el gráfico de residuos, respectivamente. En el caso de que alguna de estas condiciones no se cumplan se realizarán pruebas de hipótesis específicas correspondientes.

Los resultados obtenidos para cada variable de estudio se indican a continuación:

- 1. Módulo de Young:

1.a) Tabla del ANOVA

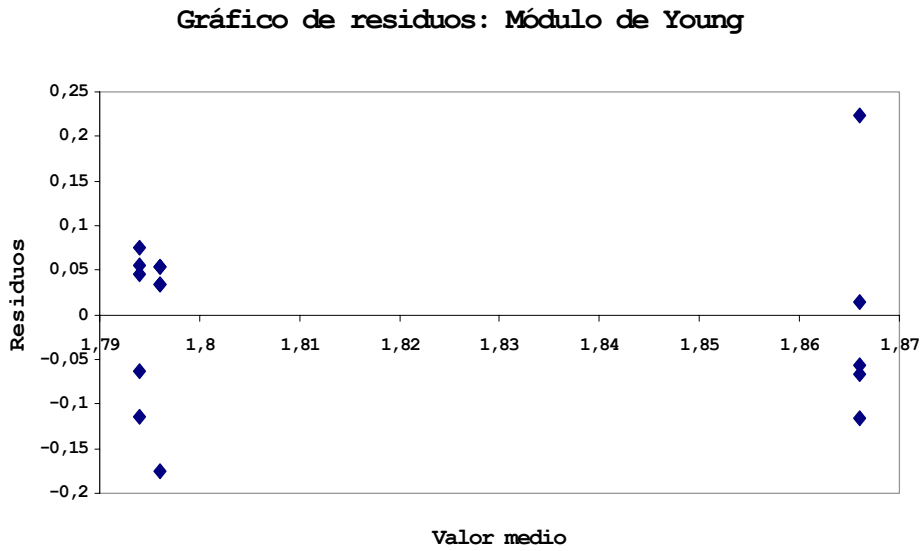
Análisis de la varianza (Nivel de confianza: 95%)

	Suma de cuadrados	g.d.l.	Cuadrados de medias	F-ratio	Nivel de sig.
Lineas	.0168133	2	.0084067	.728	.5030
Residual	.1385600	12	.0115467		
Total	.1553733	14			

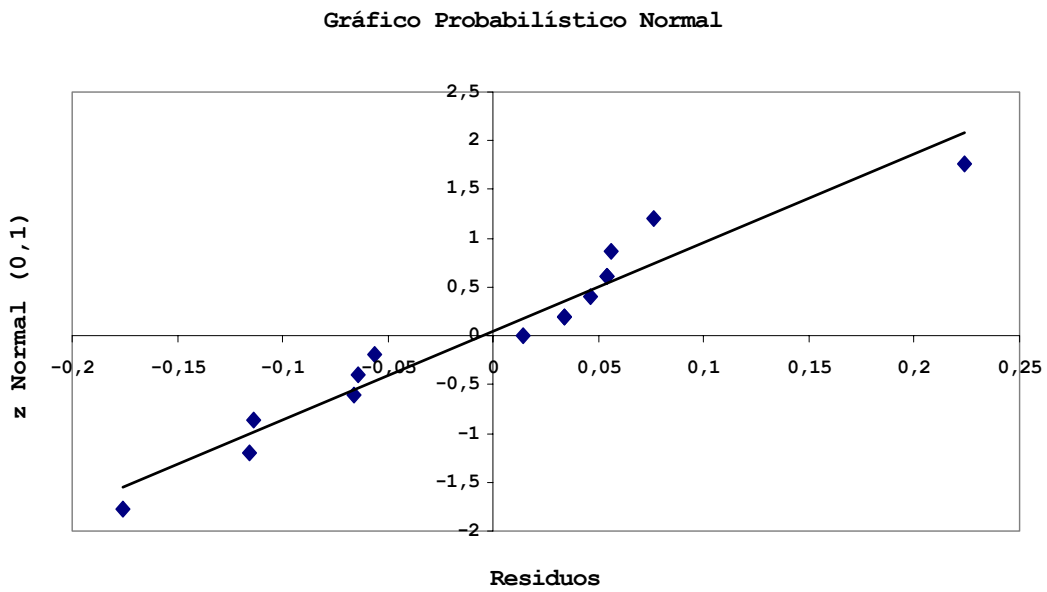
1.b) Intervalos de confianza al 95%

Nivel	Nº	Media	Intervalo de confianza al 95% para la media	
1	5	1.7940000	1.6892690	1.8987310
2	5	1.7960000	1.6912690	1.9007310
3	5	1.8660000	1.7612690	1.9707310
Total	15	1.8186667	1.7582002	1.8791332

1.c) Gráfico de residuos



1.d) Gráfico Probabilístico Normal



- 2. Deformación a la rotura:

Considerando los resultados experimentales, del análisis de la varianza se obtienen los siguientes resultados:

2.a). Tabla del ANOVA

Análisis de la varianza (Nivel de confianza: 95%)

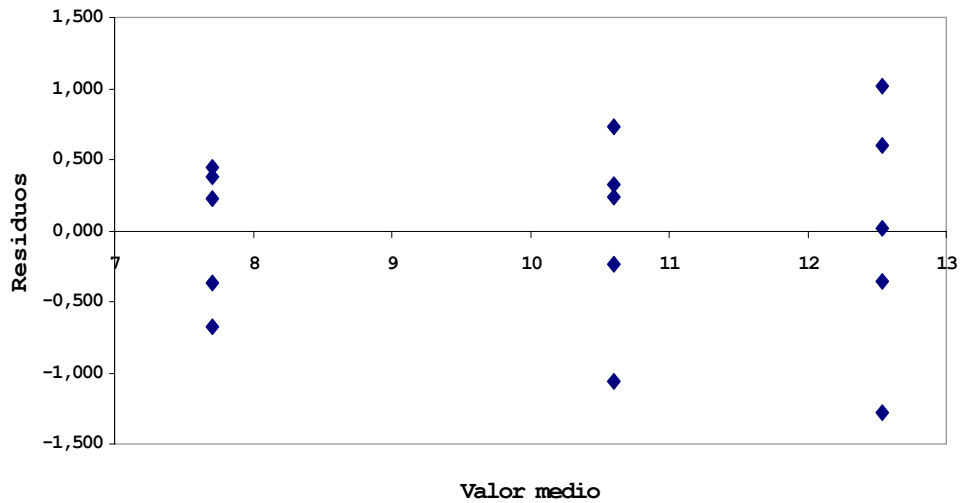
	Suma de cuadrados	g.d.l.	Cuadrados de medias	F-ratio	Nivel de sig.
Lineas	59.138560	2	29.569280	58.930	.0000
Residual	6.021200	12	.501767		
Total	65.159760	14			

2.b) Intervalos de confianza al 95%

Nivel	Nº	Media	Intervalo de confianza al 95% para la media	
1	5	12.542000	11.851604	13.2323961
2	5	10.606000	9.915604	11.296396
3	5	7.710000	7.019604	8.400396
Total	15	10.286000	9.887400	10.684600

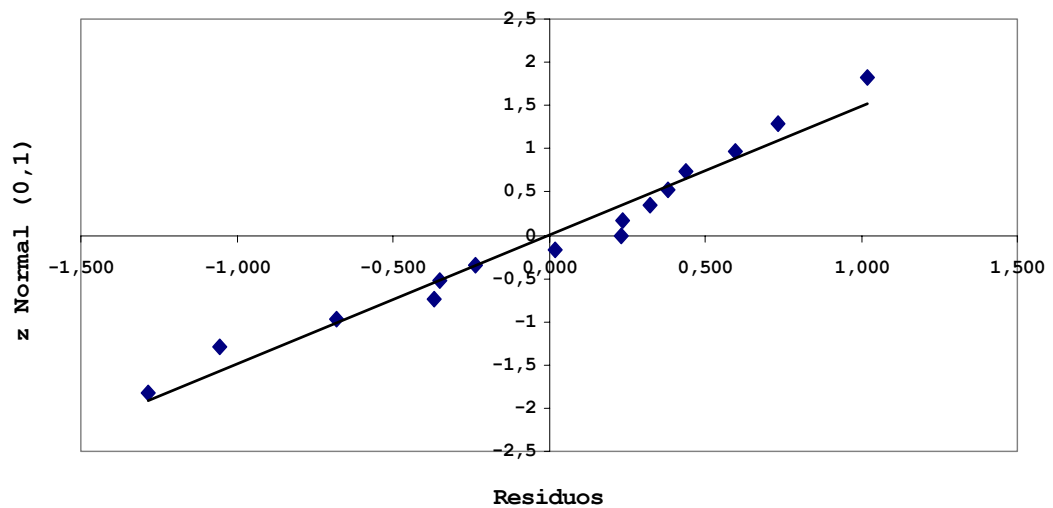
2.c.) Gráfico de residuos

Gráfico de residuos: Deformación a la rotura



2.d.) Gráfico Probabilístico Normal

Gráfico Probabilístico Normal



- 3. Esfuerzo a la rotura:

Considerando los resultados experimentales, del análisis de la varianza se obtienen los siguientes resultados:

3.a) Tabla del ANOVA

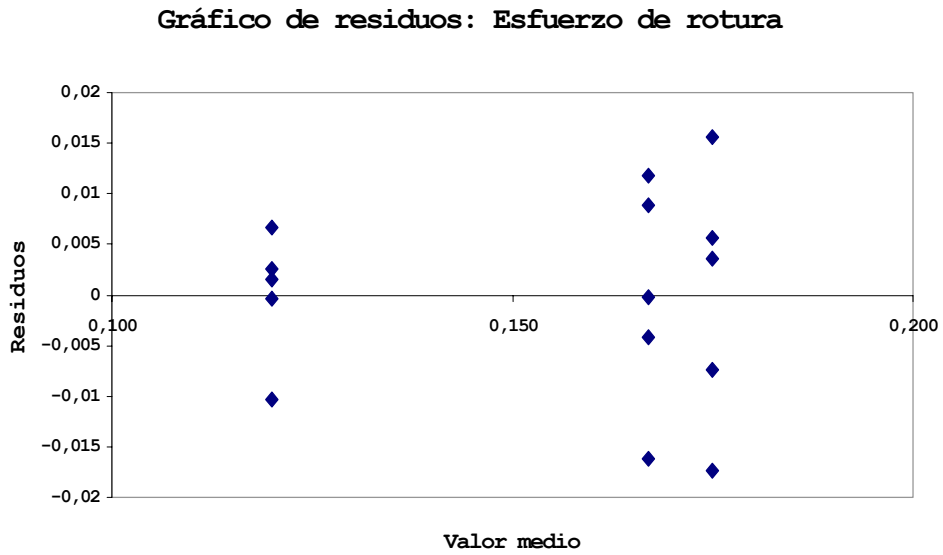
Análisis de la varianza (Nivel de confianza: 95%)

	Suma de cuadrados	g.d.l.	Cuadrados de medias	F-ratio	Nivel de sig.
Lineas	.0088041	2	.0044021	40.535	.0000
Residual	.0013032	12	.0001086		
Total	.0101073	14			

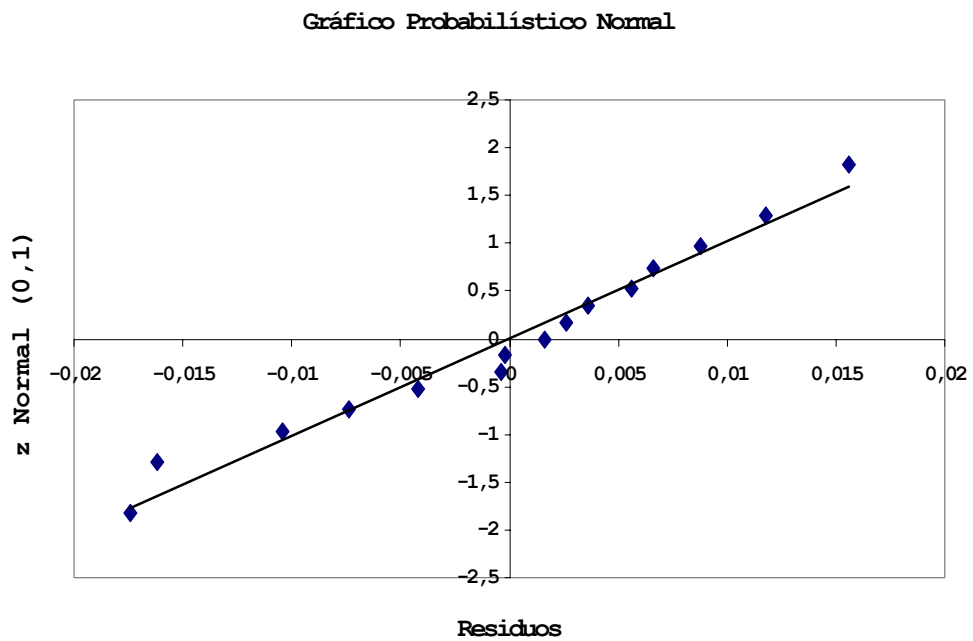
3.b.) Intervalos de confianza al 95%

Nivel	Nº	Media	Intervalo de confianza al 95% para la media	
1	5	.1754000	.1652431	.1855569
2	5	.1672000	.1570431	.1773569
3	5	.1204000	.1102431	.1305569
Total	15	.1543333	.1484692	.1601974

3.c.) Gráfico de residuos



3.d) Gráfico Probabilístico Normal



- 4. Energía de rotura

Considerando los resultados experimentales, del análisis de la varianza se obtienen los siguientes resultados:

4.a) Tabla del ANOVA

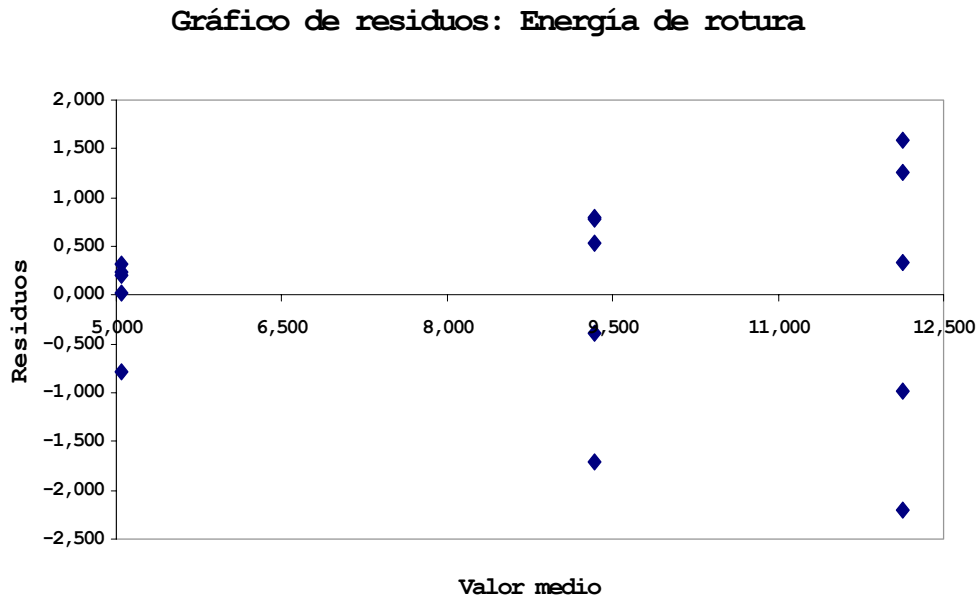
Análisis de la varianza (Nivel de confianza: 95%)

	Suma de cuadrados	g.d.l.	Cuadrados de medias	F-ratio	Nivel de sig.
Lineas	127.07956	2	63.539780	49.158	.0000.
Residual	15.51084	12	1.292570		
Total	142.59040	14			

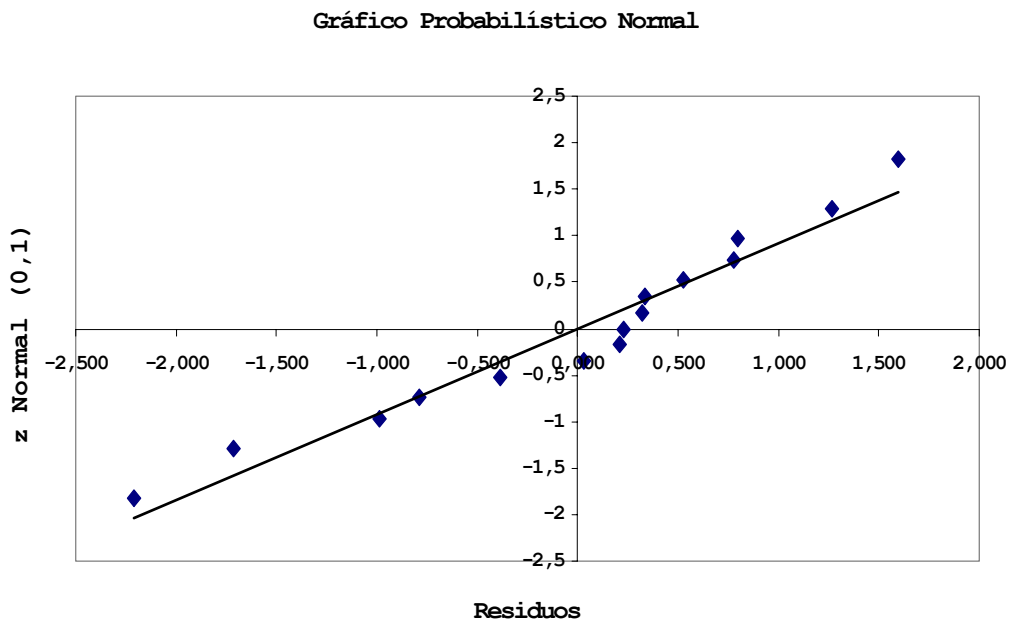
4.b) Intervalos de confianza al 95%

Nivel	Nº	Media	Intervalo de confianza al 95% para la media	
1	5	12.126000	11.017912	13.234088
2	5	9.344000	8.235912	10.452088
3	5	5.050000	3.941912	6.158088
Total	15	8.840000	8.200245	9.479755

4.c) Gráfico de residuos



4.d) Gráfico Probabilístico Normal



Pruebas de Hipótesis sobre la media para varianzas diferentes

Los resultados del análisis del ANOVA nos indican que excepto para la variable del módulo de Young, no se cumple la hipótesis inicial de constancia de la varianza. Esto puede observarse mediante el análisis del gráfico de residuos. Mientras para el módulo de Young el gráfico de residuos no está definido por ningún patrón concreto (por ejemplo gráficos tipo trompeta, etc...), en los demás casos podemos observar una cierto patrón regular, por lo que en este caso la hipótesis de constancia de la varianza no puede admitirse. Por ello se han realizado pruebas de hipótesis mediante el programa STATGRAFICS 6.1 para establecer si existen diferencias significativas entre las medias. Las variables analizadas han sido aquéllas en las que el gráfico de residuos verifica la desigualdad de varianzas: deformación, esfuerzo y energía de rotura. Los diferentes sustratos se han diferenciado con la codificación A, B y C, correspondiente a las muestras original, fibrilada, tratada enzimáticamente.

En todos los casos el párrafo final de resultados corresponde a la prueba de hipótesis de igualdad de las medias, donde la hipótesis nula (H_0) se basa en el estudio de si la media de una de las muestras (m_1) puede considerarse significativamente diferente a la media de la segunda muestra (m_2), considerando un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0,05$). El estadístico utilizado para la prueba de hipótesis es la t de Student. En este caso si el estadístico calculado (t) es mayor que el nivel de significación se rechaza la hipótesis nula H_0 y por lo tanto existirán diferencias significativas entre las medias de las variables. En caso contrario aceptaremos la hipótesis nula.

1. Deformación a la rotura:

- Muestra A (Original) y B (Fibrilada):

Resultados del análisis de 2 muestras

		<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Total</i>
<i>Muestras:</i>	Número de obser:	5	5	10
	Media:	12.542	10.606	11.574
	Varianza:	0.79042	0.46733	0.628875
	Desviación estándar:	0.889056	0.683615	0.793016
	Mediana:	12.56	10.84	11.3

Diferencia entre Medias = 1.936

Intervalo de confianza para la diferencia entre Medias: 95%
 (Varianzas iguales) Muestra 1 - Muestra 2 0.779105 3.09289 8 D.F.
 (Varianzas diferentes) Muestra 1 - Muestra 2 0.765677 3.10632 7.5 D.F.

Relación de varianzas = 1.69135

Prueba de hipótesis para H_0 : Diferencia = 0 Estadístico t= 3.86005
 frente Alternativa: NE Nivel de sig.= 4.80856E-3
 para $\alpha = 0.05$ **RECHAZAR H_0 .**

- Muestra B (Fibrilada) y C (Enzimas)

Resultados del análisis de 2 muestras

		<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Total</i>
<i>Muestras:</i>	Número de obser:	5	5	10
	Media:	10.606	7.71	9.158
	Varianza:	0.46733	0.24755	0.35744
	Desviación estándar:	0.683615	0.497544	0.597863
	Mediana:	10.84	7.94	8.85

Diferencia entre Medias = 2.896

Intervalo de confianza para la diferencia entre Medias: 95%
 (Varianzas iguales) Muestra 1 - Muestra 2 2.02381 3.76819 8 D.F.
 (Varianzas diferentes) Muestra 1 - Muestra 2 2.00924 3.78276 7.3 D.F.

Relación de varianzas = 1.88782

Prueba de hipótesis para H_0 : Diferencia = 0 Estadístico t= 7.65891
 frente Alternativa: NE Nivel de sig.= 5.96731E-5
 para $\alpha = 0.05$ **RECHAZAR H_0 .**

- Muestra A (Fibrilada) y C (Enzimas)

Resultados del análisis de 2 muestras

		<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Total</i>
<i>Muestras:</i>	Número de obser:	5	5	10
	Media:	12.542	0.1204	6.3312
	Varianza:	0.79042	4.03E-5	0.39523
	Desviación estándar:	0.889056	6.34823E-3	0.628673
	Mediana:	12.56	0.122	5.6935

Diferencia entre Medias = 12.4216

Intervalo de confianza para la diferencia entre Medias:		95%		
(Varianzas iguales)	Muestra 1 - Muestra 2	11.5045	13.3387	8 D.F.
(Varianzas diferentes)	Muestra 1 - Muestra 2	11.3173	13.5259	4.0 D.F.

Relación de varianzas = 19613.4

<i>Prueba de hipótesis para H0:</i>	Diferencia = 0	Estadístico t= 31.2408
	frente Alternativa: NE	Nivel de sig.= 1.1986E-9
	para $\alpha = 0.05$	RECHAZAR H0.

2. Esfuerzo de rotura:

- Muestra A y B:

Resultados del análisis de 2 muestras

		<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Total</i>
<i>Muestras:</i>	Número de obser:	5	5	10
	Media:	0.1754	0.1672	0.1713
	Varianza:	1.613E-4	1.242E-4	1.4275E-4
	Desviación estándar:	0.0127004	0.0111445	0.0119478
	Mediana:	0.179	0.167	0.172

Diferencia entre Medias = 8.2E-3

Intervalo de confianza para la diferencia entre Medias:		95%		
(Varianzas iguales)	Muestra 1 - Muestra 2	-9.23009E-3	0.0256301	8 D.F.
(Varianzas diferentes)	Muestra 1 - Muestra 2	-9.28148E-3	0.0256815	7.9 D.F.

Relación de varianzas = 1.29871

<i>Prueba de hipótesis para H0:</i>	Diferencia = 0	Estadístico t= 1.08517
	frente Alternativa: NE	Nivel de sig.= 0.309464
	para $\alpha = 0.05$	NO RECHAZAR H0.

- Muestra B y C:

Resultados del análisis de 2 muestras

		<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Total</i>
<i>Muestras:</i>	Número de obser:	5	5	10
	Media:	0.1672	0.1204	0.1438
	Varianza:	1.242E-4	4.03E-5	8.225E-5
	Desviación estándar:	0.0111445	6.34823E-3	9.06918E-3
	Mediana:	0.167	0.122	0.139

Diferencia entre Medias = 0.0468

Intervalo de confianza para la diferencia entre Medias:	95%		
(Varianzas iguales) Muestra 1 - Muestra 2	0.0335694	0.0600306	8 D.F.
(Varianzas diferentes) Muestra 1 - Muestra 2	0.0329454	0.0606546	6.3 D.F.

Relación de varianzas = 3.08189

Prueba de hipótesis para H_0 : Diferencia = 0 Estadístico t= 8.15921
 frente Alternativa: NE Nivel de sig.= 3.78829E-5
 para $\alpha = 0.05$ **RECHAZAR H_0 .**

- Muestra A y C:

Resultados del análisis de 2 muestras

		<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Total</i>
<i>Muestras:</i>	Número de obser:	5	5	10
	Media:	0.1754	0.1204	0.1479
	Varianza:	1.613E-4	4.03E-5	1.008E-4
	Desviación estándar:	0.0127004	6.34823E-3	0.0100399
	Mediana:	0.179	0.122	0.1425

Diferencia entre Medias = 0.055

Intervalo de confianza para la diferencia entre Medias:	95%		
(Varianzas iguales) Muestra 1 - Muestra 2	0.0403532	0.0696468	8 D.F.
(Varianzas diferentes) Muestra 1 - Muestra 2	0.0393815	0.0706185	5.9 D.F.

Relación de varianzas = 4.00248

Prueba de hipótesis para H_0 : Diferencia = 0 Estadístico t= 8.66169
 frente Alternativa: NE Nivel de sig.= 2.45388E-5
 para $\alpha = 0.05$ **RECHAZAR H_0 .**

3. Energía de rotura:

- Muestra A y B:

Resultados del análisis de 2 muestras

		Muestra 1	Muestra 2	Total
Muestras:	Número de obser:	5	5	10
	Media:	12.126	9.344	10.735
	Varianza:	2.52218	1.14943	1.83581
	Desviación estándar:	1.58814	1.07211	1.35492
	Mediana:	12.46	9.87	10.13

Diferencia entre Medias = 2.782

Intervalo de confianza para la diferencia entre Medias:	95%		
(Varianzas iguales) Muestra 1 - Muestra 2	0.805372	4.75863	8 D.F.
(Varianzas diferentes) Muestra 1 - Muestra 2	0.756209	4.80779	7.0 D.F.

Relación de varianzas = 2.19429

Prueba de hipótesis para H_0 : Diferencia = 0	Estadístico t= 3.24649
frente Alternativa: NE	Nivel de sig.= 0.0117628
para $\alpha = 0.05$	RECHAZAR H_0.

- Muestras B y C

Resultados del análisis de 2 muestras

		Muestra 1	Muestra 2	Total
Muestras:	Número de obser:	5	5	10
	Media:	9.344	5.05	7.197
	Varianza:	1.14943	0.2061	0.677765
	Desviación estándar:	1.07211	0.453982	0.823265
	Mediana:	9.87	5.26	6.5

Diferencia entre Medias = 4.294

Intervalo de confianza para la diferencia entre Medias:	95%		
(Varianzas iguales) Muestra 1 - Muestra 2	3.09298	5.49502	8 D.F.
(Varianzas diferentes) Muestra 1 - Muestra 2	2.98374	5.60426	5.4 D.F.

Relación de varianzas = 5.57705

Prueba de hipótesis para H_0 : Diferencia = 0	Estadístico t= 8.24693
frente Alternativa: NE	Nivel de sig.= 3.50628E-5
para $\alpha = 0.05$	RECHAZAR H_0.

- Muestras A y C

Resultados del análisis de 2 muestras

		<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Total</i>
<i>Muestras:</i>	Número de obser:	5	5	10
	Media:	12.126	5.05	8.588
	Varianza:	2.52218	0.2061	1.36414
	Desviación estándar:	1.58814	0.453982	1.16796
	Mediana:	12.46	5.26	7.645

Diferencia entre Medias = 7.076

Intervalo de confianza para la diferencia entre Medias:		95%		
(Varianzas iguales)	Muestra 1 - Muestra 2	5.37211	8.77989	8 D.F.
(Varianzas diferentes)	Muestra 1 - Muestra 2	5.13261	9.01939	4.6 D.F.

Relación de varianzas = 12.2377

<i>Prueba de hipótesis para</i> H_0 : Diferencia = 0	Estadístico t= 9.57918
frente Alternativa: NE	Nivel de sig.= 1.16899E-5
para $\alpha = 0.05$	RECHAZAR H_0.

V.4.2. Índices de cristalinidad

Aplicando la misma metodología que en el caso anterior se ha realizado el ANOVA, para la evaluación de la influencia de los tratamientos de fibrilación y desfibrilación enzimática en los índices de cristalinidad FT-IR determinados en el apartado V.3.4. A continuación se presentan los resultados obtenidos por medio del programa informático Statgraphics 6.1. Las hipótesis de normalidad e igualdad de varianzas se cumplen.

Índice de cristalinidad ICT (Tabla V. 4)

- Tabla del ANOVA:

Análisis de la varianza (Nivel de confianza: 95%)

	Suma de cuadrados	g.d.l.	Cuadrados de medias	F-ratio	Nivel de sig.
Lineas	.0017882	2	8.94111E-004	21.808	.0018
Residual	.0002460	6	4.10000E-005		
Total	.0020342	8			

- Intervalos de confianza al 95%

Nivel	Nº	Media	Intervalo de confianza al 95% para la media	
1	3	.7616667	.7552683	.7680650
2	3	.7476667	.7412683	.7540650
3	3	.7273333	.7209350	.7337317
Total	9	.7455556	.7418615	.7492496

Índice de cristalinidad IOL (Tabla V. 4)

- Tabla del ANOVA:

Análisis de la varianza (Nivel de confianza: 95%)

	Suma de cuadrados	g.d.l.	Cuadrados de medias	F-ratio	Nivel de sig.
Lineas	.0003120	2	1.56000E-004	.903	.4540
Residual	.0010360	6	1.72667E-004		
Total	.0013480	8			

- Intervalos de confianza al 95%:

Nivel	Nº	Media	Intervalo de confianza al 95% para la media	
1	3	.3546667	.3415362	.3677971
2	3	.3406667	.3275362	.3537971
3	3	.3446667	.3315362	.3577971
Total	9	.3466667	.3390858	.3542475

Proceso de descristalización mecánica

Se ha realizado el análisis de la varianza de dos factores para estudiar la influencia del tiempo de descristalización mecánica y del tipo de tratamiento previo sobre los índices de cristalinidad IOL y ICT. Considerando los resultados experimentales obtenidos en la Tabla V. 5, del análisis de la varianza de dos factores se obtienen los siguientes resultados:

Descristalización mecánica: IOL (Tabla V.5)

- Tabla del ANOVA:

Análisis de la varianza de 2 factores (Nivel de confianza: 95%)

	Suma de cuadrados	g.d.l.	Cuadrados de medias	F-ratio	Nivel de sig.
<i>EFECTOS PRINCIPALES</i>					
A:TIEMPO (0,5,15min)	.0240056	2	.0120028	87.945	.0000
B:TRATAMIENTOS (A,B,C)	.0000765	2	.0000383	.280	.7588
<i>INTERACCIONES</i>					
AB	.0060146	4	.0015036	11.017	.0001
RESIDUAL	.0024567	18	1.36481E-004		
<i>TOTAL</i>	.0325534	26			

- Intervalos de confianza al 95%:

Nivel	Nº	Media	Intervalo de confianza para la media	
Media General	27	.3701481	.3654235	.3748728
A:Tiempo				
1	9	.3466667	.3384833	.3548500
2	9	.3515556	.3433722	.3597389
3	9	.4122222	.4040389	.4204056
B:Tratamientos				
4	9	.3703333	.3621500	.3785167
5	9	.3680000	.3598166	.3761834
6	9	.3721111	.3639277	.3802945
AB				
1 4	3	.3546667	.3404927	.3688407
1 5	3	.3406667	.3264927	.3548407
1 6	3	.3446667	.3304927	.3588407
2 4	3	.3700000	.3558260	.3841740
2 5	3	.3303333	.3161593	.3445073
2 6	3	.3543333	.3401593	.3685073
3 4	3	.3863333	.3721593	.4005073
3 5	3	.4330000	.4188260	.4471740
3 6	3	.4173333	.4031593	.4315073

Descristalización mecánica: ICT (Tabla V.5)

- Tabla del ANOVA

Análisis de la varianza de 2 factores (Nivel de confianza: 95%)

	Suma de cuadrados	g.d.l.	Cuadrados de medias	F-ratio	Nivel de sig.
<i>EFFECTOS PRINCIPALES</i>					
A:TIEMPO (0,5,15min)	.0161370	2	.0080685	263.103	.0000
B:TRATAMIENTOS (A,B,C)	.0087814	2	.0043907	143.175	.0000
<i>INTERACCIONES</i>					
AB	.0039073	4	9.76815E-004	31.853	.0000
RESIDUAL	5.52000E-004	18	3.06667E-005		
TOTAL	.0293776	26			

- Intervalos de confianza al 95%

Nivel	Nº	Media	Intervalo de confianza para la media	
Media General	27	.7202963	.7180567	.7225359
<i>A:Tiempo</i>				
1	9	.7455556	.7416765	.7494346
2	9	.7281111	.7242320	.7319902
3	9	.6872222	.6833431	.6911013
<i>B:Tratamientos</i>				
4	9	.7416667	.7377876	.7455457
5	9	.7216667	.7177876	.7255457
6	9	.6975556	.6936765	.7014346
<i>AB</i>				
1 4	3	.7616667	.7549479	.7683854
1 5	3	.7476667	.7409479	.7543854
1 6	3	.7273333	.7206146	.7340521
2 4	3	.7340000	.7272812	.7407188
2 5	3	.7460000	.7392812	.7527188
2 6	3	.7043333	.6976146	.7110521
3 4	3	.7293333	.7226146	.7360521
3 5	3	.6713333	.6646146	.6780521
3 6	3	.6610000	.6542812	.6677188

V.5. BIBLIOGRAFÍA

¹ Aspland J. R., *Direct Dyes and Their Application*, Textile Chemist and Colorist, 23, 11, 1991.

² *Development and Optimization of Diagnostic Tests for Dyeability Variations of Rayon*, Textile Chemist and Colorist, 20, 1, 1988.

³ Walker L.P., Wilson D. B., *Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: an Overview*, *Bioresource Technology*, 36, 3-14, 1991.

⁴ Nidetzky B., Steiner W., *A New Approach for Modelling Cellulase-Cellulose Absorption and the Kinetics of the Enzymatic Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose*, *Biotechnology Bioengineering*, Vol.42, 469-479, 1993.