

TRATAMIENTOS DE TEJIDOS DE
ALGODÓN CON OZONO: ANÁLISIS DE
LAS VARIABLES DE PROCESO,
APROXIMACIÓN CINÉTICA, ESTUDIO
DEL ENVEJECIMIENTO Y
CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

TESIS DOCTORAL



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Doctorando: LORENZO BAUTISTA PÉREZ
Director de tesis: DR. ANTONIO NAVARRO SANTAÑES

PROGRAMA DE DOCTORAT DE POLÍMERS I BIOPOLÍMERS
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

30 de Julio de 2012

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	6
1.1. EL ALGODÓN.....	6
1.1.1. Introducción.....	6
1.1.1.1. Definición y propiedades	6
1.1.1.2. Historia y mercado actual del algodón	7
1.1.1.3. Proceso productivo del algodón.....	7
1.1.2. Estructura de la fibra de algodón	11
1.1.2.1. Cutícula	12
1.1.2.2. Pared primaria	12
1.1.2.3. Pared secundaria	13
1.1.2.4. Lumen.....	14
1.1.3. Composición química de la fibra de algodón.....	14
1.1.3.1. Celulosa.....	15
1.1.3.2. Hemicelulosas.....	18
1.1.3.3. Pectinas.....	19
1.1.3.4. Proteínas	20
1.1.3.5. Ceras.....	20
1.1.3.6. Materia coloreada	21
1.1.3.7. Metales.....	21
1.2. GRADO DE BLANCO	22
1.2.1. Definición de blancura	22
1.2.2. Determinación del grado de blanco.....	23
1.2.3. Reversión de la blancura. Envejecimiento	24
1.3. GRADO DE POLIMERIZACIÓN	25
1.4. RESISTENCIA MECÁNICA.....	27
1.5. SITUACIÓN ACTUAL DEL BLANQUEO DE ALGODÓN	28
1.5.1. Procesos de blanqueo convencionales. Problemática ambiental.....	29
1.5.2. Alternativas a los procesos de blanqueo convencionales	30
1.5.3. Blanqueo de textiles con ozono.....	33
1.6. EL OZONO.....	36
1.6.1. Definición y propiedades	36
1.6.2. Generación de ozono	37
1.6.3. Descomposición de ozono en agua y en aire. Solubilidad en agua ..	37
1.6.4. Mecanismos de reacción	40
1.6.5. Reactividad de ozono con compuestos de la fibra de algodón.....	41
1.6.6. Aplicaciones del ozono	46
1.7. TENSIOMETRÍA.....	47
1.7.1. Tensión superficial y ecuación de Young	47
1.7.2. Trabajo de adhesión.....	50
1.7.3. Método de Hüttinger	51
1.7.4. Métodos de determinación de la tensión superficial	52
1.7.5. Métodos de determinación del ángulo de contacto	54
1.7.6. Mojabilidad de sustratos textiles	60
1.8. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS).....	62
1.8.1. Fundamentos teóricos	62
1.8.2. Aplicaciones	67

1.9. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER ASOCIADA A UN ACCESORIO DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)	68
1.9.1. Fundamentos teóricos	68
1.9.2. Aplicaciones	70
1.10. MICROSCOPIA DE FUERZAS ATOMICAS (AFM)	75
1.10.1. Fundamentos teóricos	75
1.10.2. Modos de operación	78
1.10.3. Aplicaciones	80
1.11. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNETICA (EPR)	81
1.11.1. Fundamentos teóricos	81
1.11.2. Aplicaciones	83
1.12. POTENCIAL ζ	84
1.12.1. Fundamentos teóricos	84
1.12.2. Aplicaciones	86
1.13. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE. ENSAYOS DE TINCIÓN	89
1.13.1. Fundamentos. Ley de Beer-Lambert	89
1.13.2. Proceso de tintura. Tinturas de algodón	91
2. OBJETIVOS	96
2.1. JUSTIFICACIÓN	96
2.2. OBJETIVOS	97
3. EXPERIMENTAL	102
3.1. MATERIALES	102
3.1.1. Tejidos de algodón	102
3.1.2. Tratamientos de algodón	102
3.1.2.1. Tratamientos anteriores a la ozonización	103
3.1.2.2. Tratamientos de algodón con ozono	103
3.1.2.3. Tratamientos posteriores a la ozonización	103
3.1.2.3.1. Físicos	104
3.1.2.3.2. Químicos	104
3.1.3. Determinación de la concentración de ozono por iodometría.....	104
3.1.4. Determinación del grado de polimerización.....	105
3.1.5. Líquidos de mojado para la determinación del ángulo de contacto	105
3.1.6. Determinación de los radicales libres	105
3.1.7. Determinación del potencial ζ	105
3.1.8. Baños de tintura	106
3.2. INSTRUMENTACIÓN	107
3.2.1. Equipo de blanqueo de algodón con ozono	107
3.2.2. Grado de blanco. Colorímetro	108
3.2.3. Grado de polimerización. Viscosímetro	108
3.2.4. Resistencia mecánica. Dinamómetro	109
3.2.5. Tensiómetro	109
3.2.6. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS)	109
3.2.7. Espectrómetro infrarrojo (FTIR-ATR)	110
3.2.8. Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)	110
3.2.9. Espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica (EPR)....	110
3.2.10. Equipo de medida del potencial ζ	110
3.2.11. Espectrofotómetro ultravioleta-visible	110
3.3. METODOLOGÍA	111

3.3.1. Equipo de blanqueo de algodón con ozono	111
3.3.1.1. <i>Control de la concentración de ozono</i>	113
3.3.1.2. <i>Comprobación de la concentración de ozono generada</i>	113
3.3.2. Tratamientos posteriores al blanqueo de algodón con ozono	114
3.3.2.1. <i>Tratamientos posteriores físicos</i>	114
3.3.2.2. <i>Tratamientos posteriores químicos</i>	115
3.3.2.3. <i>Almacenamiento de las muestras</i>	117
3.3.3. Extracción de grasas y ceras de tejidos de algodón	117
3.3.4. Porcentaje de humedad de tejidos de algodón	118
3.3.5. Grado de blanco	118
3.3.6. Grado de polimerización	119
3.3.7. Resistencia mecánica	120
3.3.8. Cinética de reacción	120
3.3.8.1. <i>Efectos de la transferencia externa de materia</i>	120
3.3.8.2. <i>Determinación de las constantes de velocidad</i>	122
3.3.8.3. <i>Determinación de la energía de activación</i>	124
3.3.9. Tensiometría. Tensión superficial y ángulo de contacto	125
3.3.9.1. <i>Métodos de medida de la tensión superficial de líquidos</i>	125
3.3.9.1.1. <i>Método de Wilhelmy (o de la placa)</i>	125
3.3.9.1.2. <i>Método de Du Noüy (o del anillo)</i>	126
3.3.9.1.3. <i>Acondicionamiento de la placa y el anillo</i>	127
3.3.9.2. <i>Métodos de medida del ángulo de contacto de algodón</i>	127
3.3.9.2.1. <i>Método dinámico de Wilhelmy</i>	127
3.3.9.2.2. <i>Método de Washburn (o de sorción)</i>	132
3.3.9.3. <i>Método de medida del tiempo de absorción de una gota de agua (drop test)</i>	134
3.3.10. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	135
3.3.10.1. <i>Composición elemental</i>	135
3.3.10.2. <i>Distribución en profundidad</i>	136
3.3.10.2.1. <i>Electrones internos</i>	136
3.3.10.2.2. <i>Electrones Auger</i>	136
3.3.10.3. <i>Grupos funcionales</i>	137
3.3.10.4. <i>Banda de Valencia</i>	137
3.3.11. Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)	137
3.3.11.1. <i>Tratamientos enzimáticos con pectato liasas</i>	138
3.3.11.2. <i>Análisis superficial</i>	139
3.3.11.3. <i>Análisis del efecto del blanqueo sobre la materia coloreada utilizando un compuesto modelo</i>	139
3.3.11.4. <i>Estructura cristalina de la celulosa e índice de cristalinidad</i>	139
3.3.12. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	139
3.3.12.1. <i>Topografía tridimensional</i>	140
3.3.12.2. <i>Rugosidad superficial</i>	140
3.3.13. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) 141	
3.3.14. Potencial ζ	142
3.3.15. Espectroscopía ultravioleta-visible. Ensayos de tinción	143
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	146
4.1. ANÁLISIS DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE BLANQUEO DE TEJIDOS DE ALGODÓN CON OZONO	147
4.1.1. Efecto del tiempo de tratamiento	147
4.1.1.1. <i>Grado de blanco</i>	147

4.1.1.2. Grado de polimerización.....	148
4.1.1.3. Resistencia mecánica	149
4.1.2. Efecto del pH de las soluciones de impregnación	150
4.1.2.1. Grado de blanco	150
4.1.2.2. Grado de polimerización.....	154
4.1.2.3. Pérdida de peso.....	155
4.1.3. Efecto del contenido en agua	156
4.1.3.1. Grado de blanco	156
4.1.3.2. Pérdida de peso.....	159
4.1.4. Efecto de la temperatura	161
4.1.5. Efecto de la concentración de ozono	162
4.1.6. Efecto del caudal de gas	162
4.1.7. Efecto del tratamiento previo a la ozonización	164
4.1.7.1. Extracción de grasas y ceras.....	164
4.1.7.2. Descrudado alcalino.....	165
4.1.8. Efecto del tratamiento posterior a la ozonización.....	166
4.1.8.1. <i>Postratamientos físicos</i>	166
4.1.8.1.1. Efecto del lavado en frío y del secado	166
4.1.8.1.2. Efecto del lavado en caliente y del aire comprimido.....	167
4.1.8.2. <i>Postratamientos químicos</i>	169
4.1.8.2.1. Efecto del lavado alcalino	169
4.1.8.2.2. Efecto del lavado reductor	170
4.1.8.2.3. Efecto del lavado con tensioactivo aniónico SDS	171
4.1.9. Comparación con procesos de preparación convencionales	172
4.1.9.1. Grado de blanco	172
4.1.9.2. Grado de polimerización.....	173
4.1.9.3. Humedad de los tejidos.....	173
4.1.10. Conclusiones.....	173
4.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DE TEJIDO DE ALGODÓN CON OZONO	177
4.2.1. Modelo de reacción	178
4.2.2. Análisis de los efectos de la transferencia externa de materia.....	180
4.2.3. Determinación de la energía de activación	182
4.2.4. Conclusiones.....	184
4.3. ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO (AMARILLEAMIENTO) DE TEJIDOS DE ALGODÓN BLANQUEADOS CON OZONO	185
4.3.1. Efecto del tiempo de tratamiento en el envejecimiento de tejidos..	186
4.3.2. Efecto del pH en el envejecimiento de tejidos	187
4.3.3. Efecto del contenido en agua en el envejecimiento de tejidos	188
4.3.4. Efecto de la temperatura en el envejecimiento de tejidos	189
4.3.5. Efecto del tratamiento previo a la ozonización en el envejecimiento de tejidos	191
4.3.6. Efecto del tratamiento posterior a la ozonización en el envejecimiento de tejidos	192
4.3.6.1. <i>Postratamientos físicos</i>	192
4.3.6.1.1. Efecto del lavado en frío y secado.....	193
4.3.6.1.2. Efecto del lavado en caliente y del aire comprimido.....	195
4.3.6.2. <i>Postratamientos químicos</i>	197
4.3.6.2.1. Efecto del lavado alcalino	197
4.3.6.2.2. Efecto del lavado reductor	199

4.3.6.2.3. Efecto del lavado con tensioactivos.....	200
4.3.6.2.4. Efecto del lavado enzimático.....	202
4.3.6.2.5. Efecto del lavado con inhibidores de radicales libres	204
4.3.7. Efecto de las condiciones de conservación y del olor	206
4.3.8. Comparación con procesos de preparación convencionales	207
4.3.9. Posibles causas del envejecimiento.....	209
4.3.9. Conclusiones.....	211
4.4. ESTUDIO DE LA MOJABILIDAD DE FIBRAS, HILO Y TEJIDO DE ALGODÓN.....	214
4.4.1. Determinación de la tensión superficial de líquidos.....	214
4.4.1.1. <i>Análisis de la tensión superficial de líquidos de referencia.....</i>	<i>214</i>
4.4.1.2. <i>Análisis de la tensión superficial de aguas de lavado de tejidos de algodón</i>	<i>215</i>
4.4.2. Método de la gota (<i>drop test</i>).....	216
4.4.3. Método dinámico de Wilhelmy	217
4.4.3.1. <i>Estudio y justificación de la metodología utilizada.....</i>	<i>218</i>
4.4.3.1.1. Tiempo de secado mínimo y profundidad de inmersión óptima	218
4.4.3.1.2. Orden de etapas de medida óptimo	222
4.4.3.2. <i>Resultados obtenidos.....</i>	<i>223</i>
4.4.3.2.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono	223
4.4.3.2.2. Efecto del pH en los tratamientos con ozono.....	226
4.4.3.2.3. Estudio del carácter ácido/básico superficial de fibras ozonizadas	228
4.4.3.2.4. Efecto del contenido en agua en los tratamientos con ozono...	232
4.4.3.2.5. Estudio del envejecimiento de muestras de algodón ozonizadas	233
4.4.3.2.6. Comparación con procesos de preparación convencionales....	238
4.4.4. Método de Washburn	241
4.4.4.1. <i>Estudio y justificación de la metodología utilizada.....</i>	<i>241</i>
4.4.4.1.1. Utilización de cilindro de sorción	241
4.4.4.1.2. Geometría óptima de la muestra	242
4.4.4.2. <i>Resultados obtenidos.....</i>	<i>243</i>
4.4.4.2.1. Ángulo de contacto	243
4.4.4.2.2. Absorción de líquidos.....	244
4.4.5. Conclusiones.....	245
4.5. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE TEJIDOS DE ALGODÓN MEDIANTE XPS.....	247
4.5.1. Composición elemental de fibras de algodón.....	247
4.5.1.1. <i>Efecto del tiempo de tratamiento con ozono</i>	<i>247</i>
4.5.1.2. <i>Estudio del envejecimiento de muestras de algodón ozonizadas ...</i>	<i>250</i>
4.5.1.3. <i>Comparación con procesos de preparación convencionales</i>	<i>252</i>
4.5.2. Perfiles de composición en profundidad	254
4.5.2.1. <i>Según los picos principales.....</i>	<i>254</i>
4.5.2.1.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono.....	254
4.5.2.1.2. Comparación con procesos de preparación convencionales....	255
4.5.2.2. <i>Según los picos Auger</i>	<i>256</i>
4.5.2.2.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono	256
4.5.2.2.2. Comparación con procesos de preparación convencionales....	257
4.5.3. Análisis de grupos funcionales	259
4.5.3.1. <i>Asociados a diferentes átomos.....</i>	<i>259</i>

4.5.3.1.1. Asociados al átomo de carbono	259
4.5.3.1.2. Asociados al átomo de oxígeno	262
4.5.3.1.3. Asociados al átomo de nitrógeno	265
4.5.3.1.4. Asociados al átomo de silicio	266
4.5.3.2. <i>Estudio de los grupos funcionales del carbono</i>	267
4.5.3.2.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono	267
4.5.3.2.2. Estudio del envejecimiento de muestras de algodón ozonizadas	269
4.5.3.2.3. Comparación con procesos de preparación convencionales....	270
4.5.4. Análisis de los espectros XPS de la banda de valencia	274
4.5.4.1. <i>Efecto del tiempo de tratamiento con ozono</i>	274
4.5.4.2. <i>Comparación con procesos de preparación convencionales</i>	275
4.5.5. Conclusiones	276
4.6. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE TEJIDOS DE ALGODÓN MEDIANTE FTIR-ATR	279
4.6.1. Estudio y justificación de la metodología utilizada	279
4.6.1.1. <i>Tipo de sustrato de algodón</i>	279
4.6.1.2. <i>Ángulo de incidencia</i>	280
4.6.1.3. <i>Tipo de cristal ATR</i>	281
4.6.1.4. <i>Presión aplicada</i>	281
4.6.1.5. <i>Humedad durante el ensayo</i>	282
4.6.1.6. <i>Condiciones óptimas de ensayo</i>	283
4.6.2. Identificación de las bandas principales	284
4.6.2.1. <i>Variabilidad de los espectros de FTIR-ATR</i>	284
4.6.2.2. <i>Bandas principales del algodón</i>	284
4.6.2.3. <i>Comparación con otros sustratos celulósicos</i>	287
4.6.3. Análisis de las modificaciones superficiales	289
4.6.3.1. <i>Efecto del tiempo de tratamiento con ozono</i>	289
4.6.3.2. <i>Efecto del pH en los tratamientos con ozono</i>	292
4.6.3.3. <i>Efecto del contenido en agua en los tratamientos con ozono</i>	294
4.6.3.4. <i>Comparación con diversos procesos de preparación</i>	297
4.6.3.4.1. <i>Procesos de preparación convencionales</i>	297
4.6.3.4.2. <i>Procesos de extracción específica de impurezas</i>	300
4.6.3.4.3. <i>Procesos de lavado</i>	303
4.6.3.5. <i>Efecto del blanqueo sobre la materia coloreada utilizando un compuesto modelo</i>	306
4.6.4. Estudio de la cristalinidad	309
4.6.5. Conclusiones	310
4.7. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE TEJIDOS DE ALGODÓN MEDIANTE AFM	313
4.7.1. Estudio y justificación de la metodología utilizada	313
4.7.2. Topografía tridimensional	313
4.7.3. Rugosidad	315
4.7.4. Conclusiones	316
4.8. ESTUDIO DE LOS RADICALES LIBRES DE TEJIDOS DE ALGODÓN MEDIANTE EPR	317
4.8.1. Estudio y justificación de la metodología utilizada	317
4.8.2. Análisis de los radicales libres en la fibra de algodón crudo	319
4.8.3. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono	319

4.8.4. Análisis de los radicales libres durante el envejecimiento de tejidos de algodón ozonizados	322
4.8.5. Comparación con diversos procesos de preparación	323
4.8.6. Conclusiones	324
4.9. DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ζ DE TEJIDOS DE ALGODÓN	326
4.9.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono	326
4.9.2. Comparación con diversos procesos de preparación	328
4.9.3. Efecto de la concentración de electrolito	330
4.9.4. Conclusiones	330
4.10. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TINTÓREAS DE TEJIDOS DE ALGODÓN	332
4.10.1. Cinéticas de tinción	333
4.10.2. Valores de K/S corregido	335
4.10.3. Conclusiones	338
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	341
5.1. ANÁLISIS DE LAS VARIABLES DEL PROCESO	341
5.2. APROXIMACIÓN A LA CINÉTICA DE REACCIÓN	343
5.3. ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO	343
5.4. PROPIEDADES DE MOJADO	345
5.5. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE XPS	346
5.6. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE FTIR-ATR	347
5.7. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE AFM	349
5.8. ESTUDIO DE LOS RADICALES LIBRES MEDIANTE EPR	349
5.9. ANÁLISIS DEL POTENCIAL ζ	350
5.10. ESTUDIO DE PROPIEDADES TINTÓREAS	351
6. BIBLIOGRAFÍA	355
7. PUBLICACIONES RELACIONADAS	383
7.1. CONGRESOS	383
7.2. PUBLICACIONES	384
8. AGRADECIMIENTOS	386

RESUMEN / *ABSTRACT*

RESUMEN

Los tejidos de algodón se someten a procesos de preparación (desencolado, descruado y blanqueo) basados en la eliminación de impurezas presentes en la superficie de la fibra. Actualmente se blanquean con peróxido de hidrógeno, lo que comporta la generación de aguas residuales y un gran consumo energético y de productos químicos. Las principales alternativas a los procesos de blanqueo de algodón se basan en catalizadores del peróxido, cócteles enzimáticos u ozono. El blanqueo con ozono se trata de una alternativa respetuosa con el medio ambiente, ya que tiene lugar a temperatura ambiente. Se han realizado estudios de blanqueo de algodón con ozono mayoritariamente en fase acuosa sobre tejidos desencolados y descruados. En el presente trabajo se estudian procesos de ozonización en fase gas directamente sobre tejidos crudos, así como las modificaciones superficiales introducidas en la fibra de algodón.

Las condiciones de operación adecuadas para obtener un grado de blanco aceptable ($WI_{CIE} \geq 80$) sin modificar las propiedades mecánicas del algodón son: 10-20 min de ozonización, 5-15 gO_3/m^3 , 10-50 L/h; pH 4-5 (del tejido), 50-60% H_2O y 30°C. Los grados de blanco obtenidos en tejidos ozonizados son similares a los de tejidos blanqueados con peróxido de hidrógeno. Sin embargo, los tratamientos con ozono comportan una reducción del grado de polimerización del algodón. Esto indica que las fibras ozonizadas quedan dañadas químicamente, aunque no se hayan observado pérdidas de resistencia mecánica significativas.

La reacción global de blanqueo de algodón con ozono sigue una cinética de segundo orden y presenta una energía de activación de 16.2 kJ/mol.

Se ha observado un fenómeno de pérdida de grado de blanco con el tiempo (envejecimiento) en los tejidos de algodón ozonizados en húmedo. Los lavados con tensioactivo aniónico (SDS) en caliente o con proteasa en frío consiguen reducir significativamente el envejecimiento. No se ha observado una relación clara entre el envejecimiento y la mojabilidad, la composición química o la presencia de radicales libres en algodón.

Los tejidos de algodón blanqueados con peróxido o descruados presentan una hidrofilia muy superior a la de los tejidos ozonizados. La hidrofilia aumenta a medida que se incrementa el tiempo de ozonización. Los resultados de ángulo de contacto

de retroceso sugieren que las fibras ozonizadas poseen una primera capa superficial hidrófoba seguida de una segunda capa altamente hidrófila.

Se han analizado tejidos de algodón por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia infraroja (FTIR-ATR). Los tratamientos con ozono modifican la composición química superficial de fibras de algodón crudo, incrementando el porcentaje de grupos oxigenados. La eliminación de grasas y ceras presentes como impurezas en la fibra de algodón crudo es mayor cuanto mayor es el tiempo de tratamiento y/o más básico el pH.

Los tratamientos de algodón con ozono consiguen alcanzar valores de carga superficial (potencial ζ) similares al descrudado alcalino o al blanqueo con peróxido, siendo la carga superficial más negativa cuanto mayor haya sido el tiempo de ozonización. Los incrementos de potencial ζ negativo se deben mayoritariamente a la introducción de grupos oxigenados en superficie. Los resultados de mojabilidad y propiedades electrocinéticas se han validado con ensayos de tinción.

El análisis de la morfología superficial de fibras de algodón por microscopía de fuerza atómica (AFM) indica que los procesos de ozonización no parecen eliminar la capa fina hidrófoba al completo.

En resumen, mediante el blanqueo de tejidos de algodón con ozono se pueden conseguir grados de blanco aceptables a temperatura ambiente para tiempos de tratamiento cortos y consumiendo pequeñas cantidades de agua. Sin embargo, es necesario estudiar sistemas de protección del daño químico producido en la fibra de algodón, así como posibles sinergias obtenidas entre la ozonización en fase gas y otros procesos de blanqueo.

ABSTRACT

Cotton fabrics are properly prepared (i.e. desizing, scouring and bleaching processes) in the textile industry in order to remove impurities present in the surface of cotton fibres. Bleaching of cotton fabrics are currently carried out by using hydrogen peroxide, what involves generation of wastewaters and a high consumption of chemicals and energy. The main alternatives to cotton bleaching by hydrogen peroxide are based on peroxide catalysts, enzyme cocktails or ozone. Ozone bleaching is an environmentally friendly approach because it is carried out at room temperature. Several studies about ozone bleaching of desized and/or scoured cotton fabrics mainly in water solutions have been carried out previously. In this work gas phase ozonation of raw cotton fabrics together with associated surface modifications has been studied.

Optimum operational parameters to obtain an appropriate whiteness degree ($WI_{CIE} \geq 80$) without modifying mechanical properties of cotton are: 10-20 min of ozonation, 5-15 gO_3/m^3 , 10-50 L/h; pH 4-5 (of the fabric), 50-60% H_2O y $30^\circ C$. Whiteness degree obtained for ozonated fabrics are similar from those obtained for peroxide bleached ones. However, ozone treatments involve a significant reduction of the degree of polymerization of cotton. Ozonated fibres are chemically damaged, although not any decrease of mechanical resistance have been observed.

Global chemical reaction for ozone cotton bleaching follows a second-order kinetic. It has a mean activation energy of $E_a=16.2$ kJ/mol.

A phenomena based on decreasing of whiteness degree along time has been observed (ageing) for wet ozonated cotton fabrics. Hot anionic surfactant (SDS)-based or cold protease-based washing post-processes achieve a significant lower ageing for ozonated cotton. Not any correlation between ageing and wettability, surface chemical composition and/or the presence of free radicals in cotton fibres have been identified.

Peroxide bleached or alkaline scoured cotton fabrics show much better hydrophilic properties than ozone-treated ones. Hydrophilic properties increase when ozonation time also increases. Results obtained for receding contact angle suggest that ozonated fibres have a hydrophobic outermost layer followed by a second highly hydrophilic superficial layer.

Surface analysis of cotton fabrics have been done by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR). Ozone treatments modify the chemical composition on the surface of raw cotton fibres. Percentage of superficial oxygenated functional groups is increased. The elimination of impurities based on waxes and fats from the surface of cotton fibres is higher when time of ozonation and/or the alkaline pH are higher.

Ozone treatment of cotton fabrics achieves similar values of superficial charge (ζ potential) than those obtained for alkaline scouring or peroxide bleaching processes. Superficial charge is more negative when ozonation time increases. Negative increases of ζ potential are associated to the introduction of new oxygenated functional groups onto surface. Results of wettability and electrokinetic properties have been validated by supplementary dyeing tests.

Analysis of the surface morphology of cotton fibres by Atomic Force Microscopy (AFM) shows than ozone treatments do not eliminate the thin hydrophobic layer completely.

To sum up, ozone bleaching of cotton achieves satisfactory whiteness degrees at room temperature for short time of treatment and a few consumption of water. However, additional research about protection of chemical damage for cellulose together with possible synergies between gas phase ozonation and other bleaching processes are needed.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL ALGODÓN

Este primer apartado se divide en tres subapartados distintos. El primero se trata de una breve introducción sobre la fibra de algodón, mientras que los siguientes consisten en un estado del arte tanto de su estructura como de su composición química.

1.1.1. Introducción

La historia de la humanidad está ligada desde hace miles y miles de años a los tejidos, ya que la vestimenta constituye una de las necesidades básicas de los seres humanos junto a la alimentación y vivienda, entre otras. Los tejidos son sistemas bidimensionales formados por elementos unidimensionales, las fibras. Existen distintos tipos de fibras: las fibras naturales, elaboradas a partir de materia animal (Jana, seda, etc.) o vegetal (algodón, lino, sisal, etc.); las fibras artificiales (viscosa, etc.) y las fibras sintéticas (poliéster, poliamida, acrílica, etc.). Actualmente, el algodón es la fibra natural más utilizada en todo el mundo.

1.1.1.1. Definición y propiedades

El algodón es una fibra de origen natural que proviene de las semillas del algodonero. Pertenece al género botánico *Gossypium*, de la familia de las malváceas (Rouette, 2001). Las cápsulas de algodón en estado maduro contienen alrededor de 30 semillas y cada semilla posee entre 2000 y 7000 fibras de algodón. Dependiendo del tipo de algodón y de las condiciones de crecimiento, el color de la fibra puede ser blanco cremoso o amarillento. La calidad de la fibra de algodón depende de su finura, pureza, brillo, color y, en especial, de la longitud de la fibra. Cuanto mayor es la longitud de la fibra tanto más fino, resistente y regular es el hilo que se obtiene. La longitud de la fibra promedio para distintos tipos de algodón varía entre 22 y 50 mm, y su diámetro entre 18 y 25 μm . El algodón de fibra corta se emplea para sábanas, ropa de trabajo, ropa interior, camisas deportivas, tela para vestidos y el de fibra larga para batistas, popelines, adamascados. El algodón de fibra larga es más caro que el de fibra media y corta. Los tejidos de algodón son resistentes al rasgado y al frote. Poseen un gran poder absorbente, resistencia al

calor, son lavables (puede hervirse), no se apelmazan, no se apolillan. Su contacto con la piel comporta una sensación de frescura. Es flexible. Prácticamente no acumula electricidad estática. Sus principales inconvenientes son su tendencia a arrugarse, su poca resistencia a la estabilidad dimensional así como su elevada inflamabilidad. Estas desventajas pueden mejorarse ampliamente mediante un tratamiento de acabado adecuado (web de la AITPA).

1.1.1.2. Historia y mercado actual del algodón

La palabra “algodón” proviene de la palabra árabe “qutun” o “kutun”, utilizada para describir cualquier tipo de tejido fino. Se han encontrado tejidos de algodón con aproximadamente 5000 años de antigüedad en “Mohenjo Daro”, una ciudad antigua situada en el valle del río Indus de India (actualmente oeste de Pakistán) (web del NCCA). Hoy en día, el algodón es la fibra más utilizada en el mundo. La figura 1.1 muestra los datos de la producción mundial de algodón para los años 2005-2006 (USDA, 2007).

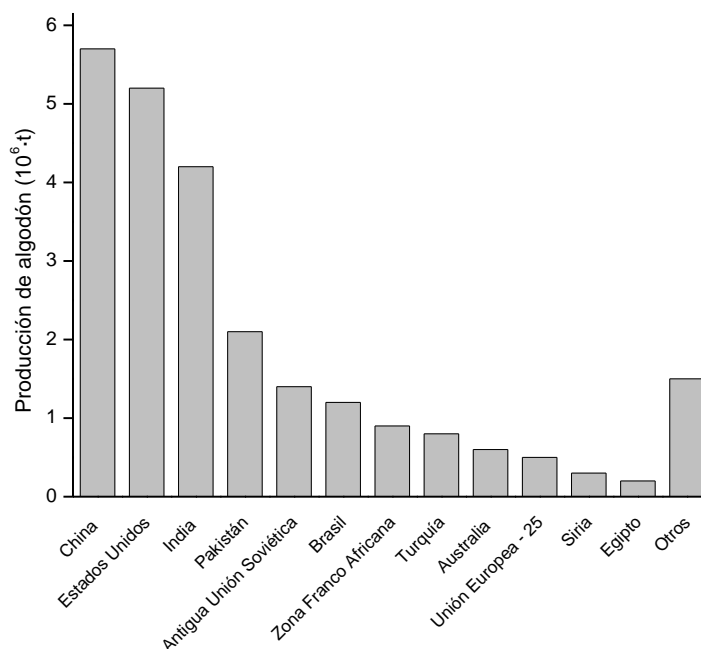


Fig. 1.1.- Producción mundial de algodón durante el año 2005-2006 (*United States Department of Agriculture, 2007*)

1.1.1.3. Proceso productivo del algodón

La industria textil moderna abarca diferentes sectores de consumo, como los textiles para ropa en general, los textiles médicos, los textiles del hogar y los textiles

técnicos. La producción de tejidos de algodón incluye diversas etapas (Fig. 1.2), iniciándose con la recolección del capullo de la planta de algodón y continuando con un desmotado, donde se separan las semillas y otros residuos de la fibra de algodón. Posteriormente se fabrican los hilos de algodón, a los que se les añaden productos lubricantes para incrementar su resistencia mecánica y disminuir la fricción durante el posterior proceso de tejeduría (Rouette, 2001). En caso de fabricar tejidos de calada (o planos), estos lubricantes son colas basadas en polisacáridos naturales y/o agentes encolantes sintéticos. En caso de fabricar tejidos de punto, los productos lubricantes son generalmente ceras de parafina. Durante la etapa de tejeduría los hilos de algodón pueden contaminarse con productos lubricantes y aceites del telar. Los tejidos fabricados se denominan tejidos de algodón crudo (Karmakar, 1999). Estos tejidos poseen naturaleza hidrófoba (son repelentes al agua) y un color marrón amarillento característico y no deseado como consecuencia del alto contenido en impurezas de las fibras de algodón crudo (Karmakar, 1999; Rouette, 2001). Estas impurezas pueden causar problemas durante diversas etapas del procesado textil basadas en procesos de absorción de líquidos como la tintura/estampación y los procesos de acabado (Salaskar, 2004). Debido a esto, es necesario realizar una etapa previa de purificación química de las fibras de algodón (Peters, 1967; Freytag y Donzé, 1983). Esta etapa comporta un cambio de naturaleza hidrófoba a hidrófila así como el incremento de la blancura de los tejidos (Rouette, 2001). La etapa de purificación química, también conocida como etapa de pretratamientos en húmedo, se trata de la fase más importante en la cadena de procesado textil. Se denominan tratamientos “en húmedo” porque utilizan agua como medio de transporte de materia y energía a través de los materiales textiles. Consiste en una serie de operaciones consecutivas, que son el desencolado, el descruado y el blanqueo (Karmakar, 1999; Rouette, 2001). Algunos de estos tratamientos se pueden realizar conjuntamente en un único paso con la finalidad de reducir el tiempo de producción y la maquinaria utilizada (web de la AITPA).

Desencolado:

Se usa para eliminar del tejido los componentes de encolado, generalmente almidón, aplicados con anterioridad. Las técnicas aplicadas son diferentes dependiendo del tipo de cola utilizada. Si se trata de cola insoluble en agua se utilizan frecuentemente

procesos enzimáticos basados en α -amilasas (Nierstrasz y Warmoeskerken, 2003). Si la cola es soluble en agua se suele realizar un lavado con agua y detergente. Si la cola a eliminar es parcialmente insoluble se aplica un desengomado junto al blanqueo impregnando el tejido en una solución que contiene peróxido de hidrógeno y sosa cáustica.

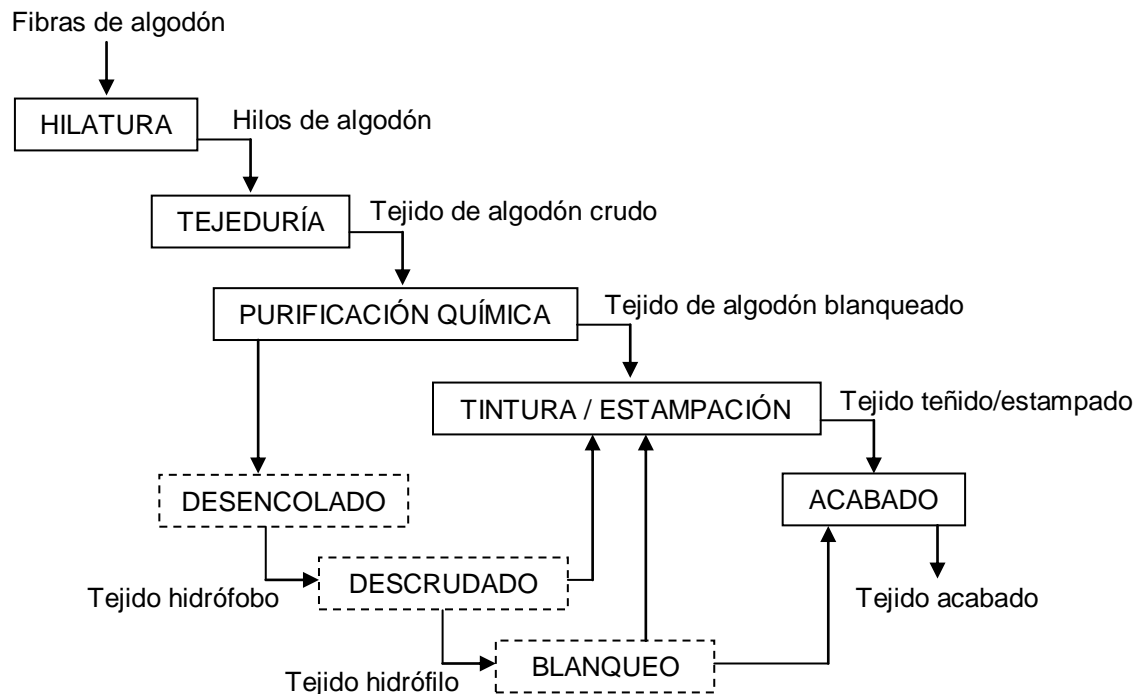


Fig. 1.2.- Esquema del procesado de tejidos de algodón

Descrudado:

El objetivo de este proceso es conseguir tejidos de algodón hidrófilos antes de iniciar los procesos de blanqueo, tintura o estampado (Fig. 1.2). El grado de hidrofiliidad deseado en la etapa de descrudado se obtiene mediante la eliminación de material no celulósico (impurezas) propias de la fibra de algodón, principalmente situadas en la cutícula (grasas y ceras) y en la pared primaria (pectinas, proteínas y ácidos orgánicos). Los procesos de descrudado no sólo eliminan impurezas de la fibra de algodón, sino que también destruyen sustancias que se han adherido a las fibras durante los procesos de hilatura y/o tejeduría, como suciedad, pelusa, pesticidas, aceites, agentes encolantes añadidos para facilitar la tejeduría (Karmakar, 1999; Rouette, 2001). Estos procesos utilizan álcalis (generalmente sosa cáustica y/o carbonato sódico) y sustancias auxiliares (humectantes, emulsificantes y agentes quelantes) en solución. La Tabla 1.1 resume los mecanismos de eliminación de

impurezas presentes en la fibra de algodón que tienen lugar durante los procesos de descrudado alcalino. Los agentes humectantes reducen la tensión superficial de la solución acuosa, mejorando la penetración de los productos químicos en la fibra de algodón. Los agentes emulsificantes participan en la eliminación de materiales céreos. Por último, los agentes quelantes atrapan los iones metálicos calcio, magnesio y hierro, entre otros, que pueden influir negativamente en los procesos de blanqueo desarrollados posteriormente (Throtman, 1984; Carr, 1995; Menachem y Pearce, 1998). Recientemente han aparecido alternativas al descrudado alcalino respetuosas con el medio ambiente como el descrudado con disolventes orgánicos y el descrudado enzimático (Agrawal, 2005).

Blanqueo:

El blanqueo de algodón tiene como misión la eliminación o destrucción por oxidación de las sustancias coloreadas que acompañan a la fibra. Su ejecución será óptima cuando, además de conseguir el grado de blanco deseado, se consiga respetar al máximo la integridad de las cadenas celulósicas y la de los anillos de anhidroglucosa que las forman (Gacén y Maillo, 1987). Actualmente, los procesos de blanqueo utilizan altas concentraciones de peróxido de hidrógeno y sosa cáustica, junto a productos estabilizadores, secuestrantes y humectantes, a temperaturas relativamente elevadas (90-100 °C). En algunos casos particulares se emplea peróxido de hidrógeno en combinación con clorito sódico. También en casos muy específicos se utiliza hipoclorito sódico.

Tabla 1.1.- Eliminación de impurezas de la fibra de algodón durante el proceso de descrudado alcalino (Throtman, 1984; Carr, 1995; Menachem y Pearce, 1998; Karmakar, 1999; Rouette, 2001)

Impurezas	Mecanismo de eliminación de impurezas
Ceras y grasas	<p>Saponificación: Las partes saponificables de las ceras (ácidos grasos, glicéridos y ésteres) se hidrolizan formando jabón.</p> <p>Emulsificación: Las partes no saponificables de las ceras (alcoholes, hidrocarburos) se separan con el jabón formado anteriormente.</p> <p>Alta temperatura: Fusión de algunos materiales céreos y/o transformación parcial a su forma soluble en agua.</p> <p>Uso de disolventes necesario en casos extremos.</p>
Pectinas	<p>Solubilización: Mediante la acción del álcali, que también actúa como agente de hinchamiento, facilitando la eliminación de pectinas. Formación de sales solubles en agua.</p>
Proteínas	<p>Hidrólisis: Formación de sales de sodio del aminoácido solubles en agua.</p>

Hemicelulosas	Disolución: En sosa cáustica para hemicelulosas de bajo peso molecular.
Sales minerales y metales pesados	Disolución: Parcial en sosa. Acción secuestrante: Usando agentes quelantes.

Al finalizar los pretratamientos en húmedo, los tejidos de algodón se tiñen o estampan. Finalmente se les aplica un proceso de acabado o ennoblecimiento, se confeccionan, se almacenan y se comercializan, obteniendo un producto textil final apto para el consumidor (Fig. 1.2).

1.1.2. Estructura de la fibra de algodón

La estructura de la fibra de algodón consiste en una serie de cilindros concéntricos (cutícula, pared primaria, pared secundaria) y una cavidad central conocida como lumen (Fig. 1.3).

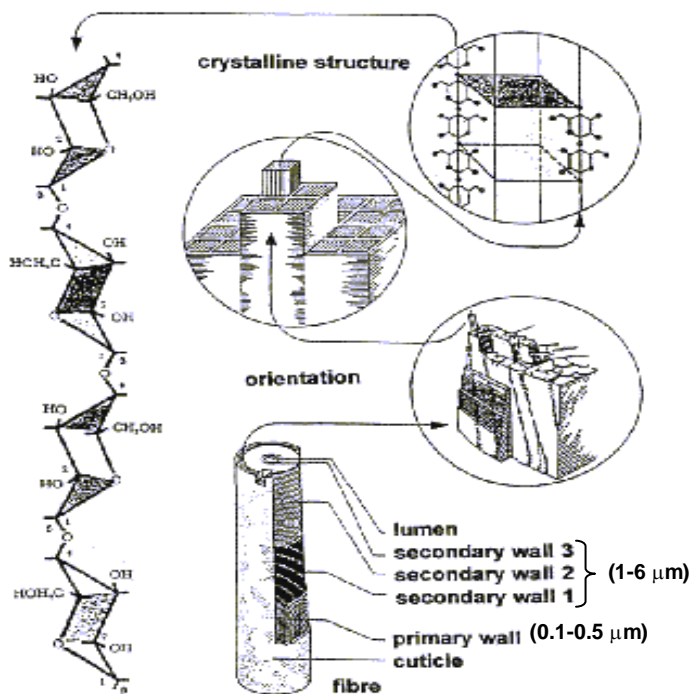


Fig. 1.3.- Estructura y morfología de la fibra de algodón (Schurz, 1985)

La Tabla 1.2 muestra el número de cadenas celulósicas macromoleculares de la estructura de una fibra de algodón (Gacén, 1997).

Tabla 1.2.- Entidades estructurales de la fibra de algodón

	Número de cadenas celulósicas
Molécula	1
Fibrilla elemental	100
Microfibrilla	2,000
Macrofibrilla	500,000
Fibra	20,000,000,000

Las fibrillas de celulosa natural contienen cadenas macromoleculares dispuestas de forma regular paralelamente a su longitud dando lugar a regiones ordenadas en retículos (Fig. 1.3) que poseen una elevada cristalinidad. Entre estas regiones ordenadas existen zonas amorfas (Gacén y Maillo, 1987).

1.1.2.1. Cutícula

La **cutícula** es la capa más externa de todas (Fig. 1.3). La cutícula contiene alcoholes primarios, ácidos grasos, hidrocarburos, aldehídos, glicéridos, esteroides, grupos acilo, resinas, cutina y suberina. Todos estos compuestos se engloban como ceras (Kerstiens, 1996). Las ceras dan a la fibra suavidad, reduciendo las fuerzas de fricción durante el proceso de hilatura. Al mismo tiempo, la presencia de ceras confiere a la fibra un alto grado de hidrofobicidad (resistencia al agua) sirviéndole así de capa protectora frente a agresiones físicas, químicas y biológicas (Samuels y Kunst, 2003).

1.1.2.2. Pared primaria

La **pared primaria** es la fina pared original de la fibra. Tiene un grosor de 100-500 nm (Fig. 1.3). Contiene principalmente celulosa amorfa donde las fibrillas se disponen de forma entrecruzada (Rollins, 1965). También contiene materiales no celulósicos (o impurezas) como pectinas, proteínas, hemicelulosas y compuestos coloreados (Karmakar, 1999; Rouette, 2001). Está cubierta e impregnada con los compuestos céreos que componen la cutícula.

Para conseguir atacar componentes específicos (pectinas, materia coloreada, etc.) que desestabilicen la pared primaria de forma eficiente es importante estudiar su composición química y su estructura. Hoy en día todavía no se conoce con exactitud

la estructura de la pared primaria de la fibra de algodón. Existen diversos modelos que proponen posibles estructuras. El modelo más aceptado se esquematiza en la figura 1.4.

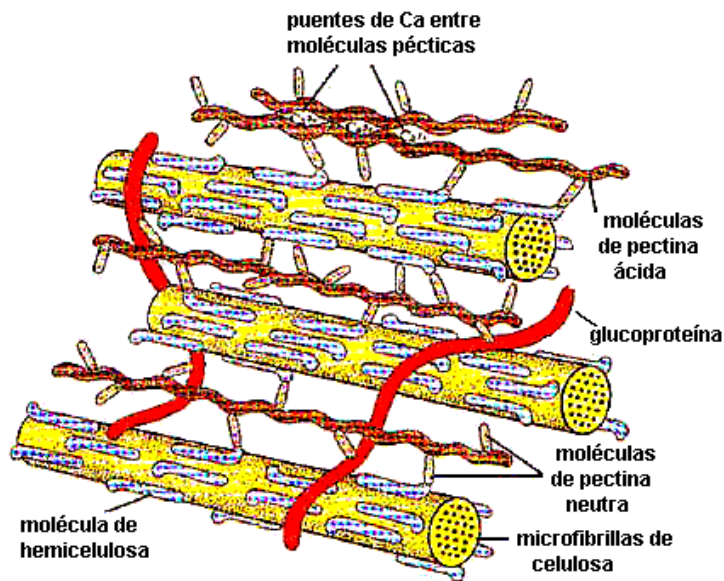


Fig. 1.4.- Modelo de estructura de la pared primaria de la fibra de algodón (Raven et al., 1991)

Las microfibrillas de celulosa están embebidas en una matriz que contiene hemicelulosa, pectinas ácidas, pectinas neutras (o esterificadas) y glucoproteínas fibrosas (extensinas). Las moléculas de hemicelulosa (por ejemplo, xiloglucanos) están enlazadas mediante puentes de hidrógeno a la superficie de las microfibrillas de celulosa. Las moléculas de pectina ácida (por ejemplo, ácidos galacturónicos y rhamnogalacturonano) se disponen en paralelo entre sí y respecto a las microfibrillas de celulosa. Las moléculas de pectina neutra (por ejemplo, arabinogalactano) están unidas por uno de sus extremos a las pectinas ácidas. Las cadenas de glucoproteína se encuentran entrelazadas en la matriz sin una orientación determinada. Parece ser que el catión Ca^{2+} forma puentes que enlazan moléculas de pectina ácida entre sí. Estos enlaces son tan fuertes que consiguen prevenir la expansión de la pared secundaria (Thakur et al., 1997; Bradow et al., 1998; Jocelyan y Bennett, 1999; Grant, 2000; Gamble, 2003).

1.1.2.3. Pared secundaria

La **pared secundaria** consiste en diversas capas concéntricas de celulosa cristalina que constituyen la parte principal de la fibra de algodón. Su grosor va de 1 a 6 μm

(Fig. 1.3), dependiendo de la madurez de la fibra (Tripp y Rollins, 1952). La característica distintiva más importante de la pared secundaria de la fibra de algodón son las inversiones o *reversals*. Se trata de cambios de dirección de la hélice espiral propia de las fibras en intervalos al azar que tienen lugar a lo largo de la longitud de la fibra. A veces se manifiestan mediante arrugas en la pared primaria. Estudios realizados en variedad de algodones indican que hay de 20 a 31 inversiones por cm de fibra (Rollins, 1965). Las inversiones están íntimamente ligadas con la dirección de los repliegues o *convolutions*, que son torsiones de 180° de la fibra que tienen lugar cuando está seca (Balls, 1928). Recientemente se han determinado una serie de parámetros estructurales, morfológicos y físicos que describen la diferencia de comportamiento entre las paredes primaria y secundaria de la fibra de algodón. La cristalinidad de la pared primaria, determinada por difracción de rayos X (Segal et al., 1959), es del 30% mientras que la del conjunto pared primaria/pared secundaria es del 70% (Hebert, 1993; Boylston y Hebert, 1995). La resistencia de la pared secundaria es más de seis veces superior a la de la pared primaria. Esta diferencia no es aún más elevada debido a que las microfibrillas de celulosa de la pared primaria están orientadas en forma de matriz (Hebert, 1993). La resistencia mecánica a tracción o a compresión depende fundamentalmente de la regularidad y del número de interacciones físicas no covalentes (puentes de hidrógeno y/o fuerzas de van der Waals) entre fibrillas elementales de celulosa (Menachem y Pearce, 1998; Rouette, 2001).

1.1.2.4. *Lumen*

El **lumen** es la cavidad o canal situado en el centro de la fibra. Varía en forma y tamaño según el tipo de fibra y su posición en la misma. En algunas muestras aparecen en el lumen grandes cantidades de residuo protoplásmico, en otras, el lumen aparece virtualmente vacío (Rollins, 1965; Gacén y Maillo, 1987).

1.1.3. **Composición química de la fibra de algodón**

El algodón es una fibra natural compuesta principalmente de celulosa y, en menor medida, de proteínas, pectinas, ceras, sales minerales y cutina. En la tabla 1.3 se presenta la composición química promedio de la fibra de algodón (Tripp et al., 1951;

Rollins, 1965; Trotman, 1985; Batra, 1985; Cegarra, 1997; Clarke, 1997; Buchert et al., 2000; Rouette, 2001; Buchert et al., 2001).

Tabla 1.3.- Composición química promedio de fibras de algodón (%s.p.s.; Humedad = 6.0-8.0% en fibra, 0.0% en pared primaria)

Componente	Fibra	Pared primaria	Soluble en agua
Celulosa y hemicelulosas	89.5 – 98.9	52-54	NO
Proteínas (sustancias nitrogenadas)	1.1 – 2.1	12-14	8-30%
Sustancia péctica	0.6 – 1.3	9-12	NO
Aceites, ceras y grasas	0.1 – 1.0	7-8	NO
Sales minerales (cenizas, metales)	0.2 – 1.9	3	ALGO
Pigmentos, cutina, etc.	0.5 – 1.0	4-14	NO

1.1.3.1. Celulosa

La **celulosa** es el componente principal de la membrana de las células vegetales (vegetales superiores, musgos, algas, hongos, etc.). Se trata del producto natural orgánico más abundante y constituye el 33% de la materia vegetal mundial. La celulosa nunca se encuentra en estado puro. Por ejemplo, la madera contiene (% en peso) un 40-50%, el lino un 60-85% y el algodón un 90-95%, aproximadamente (Gacén y Maillo, 1987).

La estructura de la celulosa consiste en cadenas poliméricas de alto peso molecular basadas en unidades estructurales de anhidroglucosa (Fig. 1.5a) ligadas entre sí mediante enlaces β -glucosídicos entre los carbonos 1 y 4 que conforman unidades repetidas de celobiosa. Cada unidad estructural contiene tres grupos hidroxilo (uno primario y dos secundarios). No todos los enlaces de la cadena celulósica tienen lugar entre los carbonos 1 y 4 ni poseen configuración β , sino que la macromolécula de celulosa contiene irregularidades (existencia de α -glucosa, presencia de un grupo carboxílico cada 50 unidades de anhidroglucosa, etc.). Las moléculas de celulosa tienen una fuerte tendencia a formar puentes de hidrógeno intra e intermoleculares. La existencia de estos enlaces tiene un efecto importante en la morfología, orientación, resistencia y reactividad que presentan las cadenas celulósicas. Los puentes de hidrógeno intermoleculares permiten una estructura fibrilar de alta cristalinidad. Las zonas que presentan elevada cristalinidad son difíciles de penetrar

por disolventes y reactivos. Por el contrario, las zonas relativamente más desordenadas (amorfas) son más accesibles y susceptibles a todas las reacciones químicas (Ott et al., 1963; Gacén y Maillo, 1987). En general, los grupos hidroxilo primarios son más reactivos que los secundarios, pero en el caso particular de la celulosa, la reactividad de los hidroxilos primario (en el carbono 6) y secundario (en el carbono 2) es muy similar. El hidroxilo secundario situado en el carbono 3 es el menos reactivo debido a que, aunque sea de tipo secundario, es más probable que intervenga en puentes de hidrógeno que el situado en el carbono 2 (Gacén y Maillo, 1987).

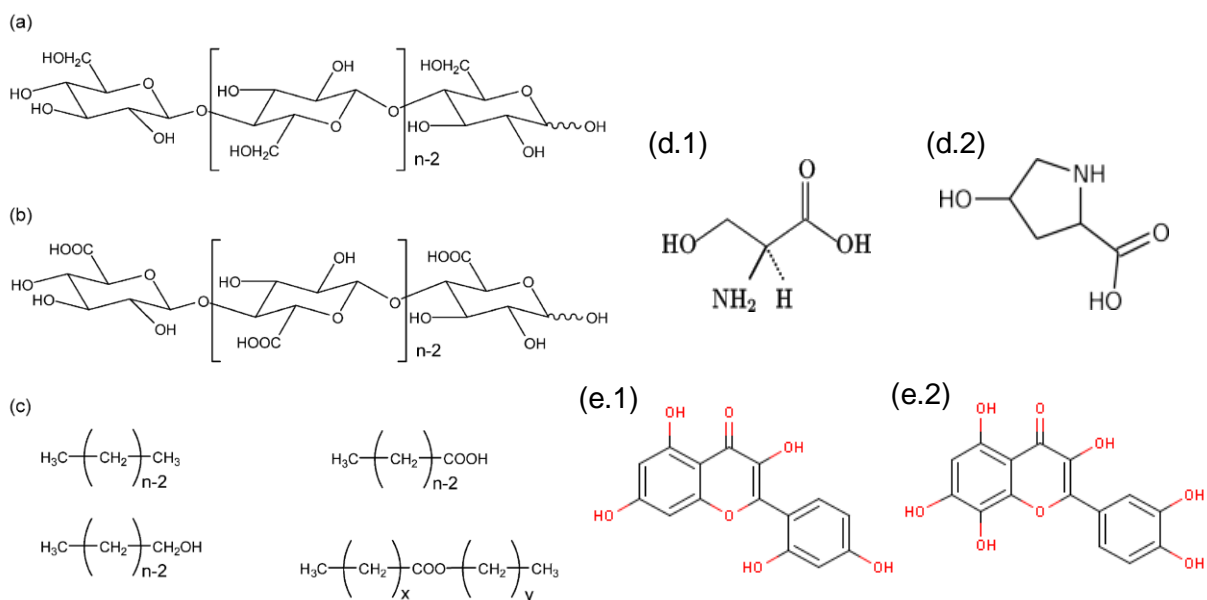


Fig. 1.5.- Estructura química de (a) celulosa; (b) pectina; (c) ceras; (d) proteínas (aminoácidos): d.1) serina, d.2) hidroxiprolina (Raven et al., 1991); (e) materia coloreada: e.1) morina, e.2) gosipetina. Para las pectinas y las ceras en forma de ácido carboxílico sólo se muestran las estructuras de ácido libre. En estado natural, estos compuestos existen como mezclas de carboxilatos, ácidos libres y metilésteres (Chung et al., 2004).

La celulosa puede cristalizar al menos de cuatro formas polimórficas diferentes: celulosas I, II, III y IV (Marchessault y Sarko, 1967). En la celulosa tienen lugar tres tipos de enlaces: covalentes (C—C, C—H, C—O, O—H), puentes de hidrógeno (O...H) y fuerzas de Van der Waals (entre capas supermacromoleculares¹). Las fuerzas cohesivas covalentes son 10 veces mayores a los puentes de hidrógeno y

¹ Una capa supermacromolecular es un conjunto de cadenas celulósicas unidas por puentes de hidrógeno que forman una superficie pseudobidimensional.

estos 10 veces más energéticas que las fuerzas de Van der Waals. El método más empleado para determinar la cristalinidad y orientación de fibras celulósicas es la difracción de rayos X, ya que es la única técnica que aporta parámetros cuantitativos (dimensiones de los cristalitas y ángulos de orientación, entre otros) fiables (Gacén y Maillo, 1987). En el caso de la celulosa nativa, la malla cristalina es monocíclica (Fig. 1.6).

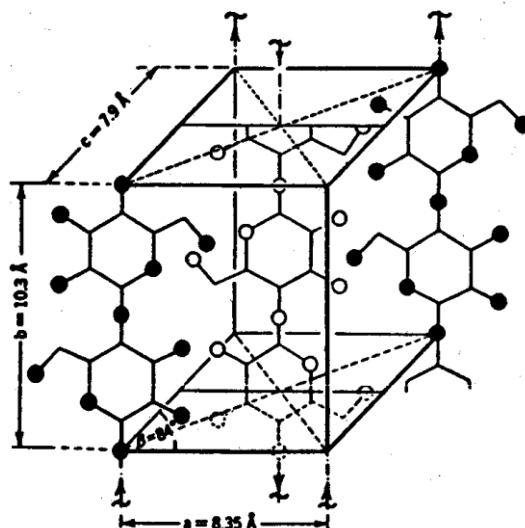


Fig. 1.6.- Celdilla unitaria de celulosa (Misch y Meyer, 1937).

Posteriormente se han propuesto otros modelos diferentes al de Misch y Meyer (1937). Por ejemplo, Sugiyama et al. (1991) propusieron un modelo también monocíclico para la celulosa I ($a = 0.801\text{nm}$, $b = 0.817\text{nm}$, $c = 1.036\text{nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 97.3^\circ$) en el que cambió la designación de planos cristalográficos. A parte de la difracción de rayos X, otros métodos que se han empleado para determinar la cristalinidad y orientación de fibras celulósicas son la microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) y de transmisión (*Transmission Electron Microscopy, TEM*) (De Gruy et al., 1973; Atalla, 1999), la resonancia magnética nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance, NMR*) (Larsson et al., 1997; Pethrick, 2003; Atalla, 1999), el factor de pérdida dieléctrica (Borisova et al., 1979), la dependencia de la temperatura en función de la conductividad eléctrica (Sekkina et al., 1983), la espectroscopía de infrarrojos por transformada de fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*) (Michell, 1990; Atalla, 1999; Pethrick, 2003),

la espectroscopía Raman (Atalla, 1999; Pethrick, 2003) y la sorción de yodo (Elesini et al., 2002).

La estructura superficial de la celulosa se puede determinar a partir de estas otras técnicas (Pethrick, 2003): espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*), la espectroscopía de masas de iones secundarios (*Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS*) y la microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy, AFM*) (Baker et al., 2000), entre otras.

La celulosa presente en la pared primaria de la fibra de algodón tiene un grado de polimerización bajo (alrededor de 2000) comparado con la celulosa de la pared secundaria (cerca de 5000) (Hsieh y Hu, 1996). La celulosa amorfa de la fibra de algodón se caracteriza por su facilidad para hincharse en agua (Hsieh y Hu, 1996; Rouette, 2001). Las microfibrillas de celulosa de la pared primaria están embebidas en una matriz que gran cantidad de compuestos no celulósicos (Fig. 1.4).

El peróxido de hidrógeno es un oxidante no específico de la celulosa utilizado en los procesos de blanqueo de algodón. Se ha observado que un aumento del tiempo de tratamiento con peróxido conduce a mayores contenidos de grupos carboxílicos y carbonilos. La medida de la concentración de grupos carboxílicos en celulosa se realiza de forma precisa mediante la absorción del colorante básico azul de metileno. La evaluación de las propiedades reductoras de la celulosa se lleva a cabo a partir del índice de cobre. Se trata de una técnica laboriosa que requiere muchas disoluciones y en la que se tiene un 30% de variabilidad. No mide con precisión el número de grupos aldehído y puede no tener en cuenta los grupos cetónicos (Gacén y Maillo, 1987).

1.1.3.2. Hemicelulosas

Las **hemicelulosas** son una serie de polisacáridos de naturaleza heterogénea (ácido glucurónico, manosa, fucosa y xilosa, entre otros) que forman una matriz polimérica ramificada. Las hemicelulosas se enlazan de forma no covalente a la superficie de las microfibrillas de celulosa presentes en la pared primaria de la fibra de algodón (Fig. 1.4), siendo capaces de enlazar estas microfibrillas entre sí

mediante enlaces cruzados (Jocelyan y Bennett, 1999). Las hemicelulosas poseen un promedio de 50 unidades de glucosa enlazadas linealmente entre sí mediante enlaces de tipo β entre los carbonos 1 y 4. La diferencia entre los diversos tipos de compuestos de las hemicelulosas se expresa en función de las cadenas laterales de oligosacáridos.

1.1.3.3. Pectinas

Las **pectinas** son polisacáridos de naturaleza ácida y estructura en cadena similar a la celulosa. Las sustancias pécticas se encuentran en frutos, fibras y vegetales, siendo esenciales en la formación de jaleas de todo tipo (Thakur et al., 1997). En la fibra de algodón, las pectinas actúan como agente hidratante (Thakur et al., 1997) y como adhesivo de la red celulósica de la pared primaria (Grant, 2000).

Las pectinas presentan una estructura compleja. Consisten principalmente en residuo de ácido α -(1, 4)-D-galacturónico en disposición lineal (Fig. 1.5b) interrumpido ocasionalmente por residuo de ácido α -(1, 2)-L-rhamnospiranósico en disposición ramificada. La celulosa descompone a glucosa, mientras que las pectinas descomponen para dar: galactosa, algunas pentosas, ácido poligalacturónico, arabinosa, D-xilosa, L-fucosa, ácido D-glucurónico, D-apiosa y alcohol metílico. En las fibras de algodón, el 60% de los residuos de ácido galacturónico están en forma de metilésteres (Pérez et al., 2000). Las pectinas esterificadas se encuentran en las capas más externas de la pared primaria, mientras que las pectinas no esterificadas (o ácidas) se sitúan en la llamada capa envolvente (*winding layer*), localizada entre la pared primaria y la secundaria (Ridley et al., 2001). La degradación de las pectinas se produce mediante rotura de los enlaces glucosídicos por β -eliminación. Este tipo de reacciones tienen lugar especialmente en enlaces glucosídicos adyacentes a grupos carboxílicos metilesterificados. En consecuencia, la velocidad de degradación de las pectinas será mayor cuanto mayor sea su grado de metilación (Sajjaanantakul et al., 1989).

Prácticamente todas las pectinas se extraen de la fibra de algodón mediante ebullición en autoclave o hervido *Kier* (30 min con NaOH 1%), no se extraen sólo con agua (Gacén y Maillo, 1987). La resistencia a la tracción y la fluidez

(1/viscosidad) en hidróxido cuproamoniacal prácticamente no se alteran al extraer pectinas de la fibra de algodón (Rollins, 1965).

1.1.3.4. *Proteínas*

Las **proteínas** de la fibra de algodón se encuentran en la pared primaria, en forma de glucoproteínas (o extensinas), y en el lumen. El contenido en carbohidratos de las glucoproteínas es de un 65%, aproximadamente, sobre el total de su estructura. Las glucoproteínas de la fibra de algodón contienen unos 300 aminoácidos, siendo la hidroxiprolina uno de los más abundantes. Otros aminoácidos presentes en la fibra de algodón crudo son estos: serina (Raven et al., 1991), tirosina, material xantoproteico, leucina y trazas de histamina en forma cristalina (Gacén y Maillo, 1987). Las proteínas de la pared primaria de la fibra de algodón se encuentran enlazadas a polisacáridos (arabinosa y galactosa, principalmente) mediante enlaces glucosídicos (Johnson et al., 2003). Estos polisacáridos están interconectados con otros polisacáridos de la pared primaria de la fibra de algodón. El hervido kier del algodón reduce el contenido de nitrógeno al 10% del valor original (Rollins, 1965). Por otro lado, un estudio revela que hay un 4.5% de nitrógeno en el residuo del lumen (Catlett et al., 1951). El residuo sólido se puede extraer del lumen por digestión con las enzimas proteolíticas tripsina o papaína. No se han detectado aminoácidos libres en el residuo del lumen. En cambio, en una muestra hidrolizada del material se observa la presencia de ácido glutámico y aspártico, valina, alanina y, probablemente, serina y arginina (Rollins, 1965).

1.1.3.5. *Ceras*

Las **ceras** (Fig. 1.5c) presentes en la superficie de las fibras de algodón contienen alcoholes primarios y ácidos grasos de alto peso molecular, hidrocarburos, aldehídos, glicéridos, esteroides, grupos acilo, resinas, cutina y suberina. El alcohol presente en mayor cantidad es el n-triacontanol ($C_{30}H_{61}OH$). También contienen todos los ácidos grasos de C_{24} a C_{34} , siendo el de mayor proporción el ácido n-tetracosanoico ($C_{24}H_{48}O_2$). Las ceras de la fibra de algodón presentan puntos de fusión entre $64^{\circ}C$ y $214^{\circ}C$. Aproximadamente el 40% del total de las ceras se trata de productos saponificables, mientras que el 60% restante es insoluble en álcali (Varadarajan et al., 1990). Los ácidos grasos contribuyen en casi un 50% de la

cantidad total de ceras. Otros constituyentes presentes en las ceras de algodón son: sitosterol, sitosterolin, glicerol, amyryn e hidrocarburos (C_{27} - C_{32}). También se han encontrado pequeñas cantidades de ácidos grasos como: palmítico, esteárico y oleico; pero pueden haber llegado a la fibra de algodón a partir de las semillas rotas en el proceso de recolección (Guthrie, 1955; Bradow et al., 1998; Agrawal, 2003).

1.1.3.6. Materia coloreada

En estado natural, el algodón es de color blanco, cremoso, marronoso o verde grisáceo, dependiendo del origen y las condiciones de crecimiento. Algunos autores afirman que la principal causa de la coloración del algodón son las proteínas (Freytag y Donzé, 1983; Lange, 1998; Okada et al., 1998; Buchert et al., 2000). Sin embargo, la fibra de algodón también contiene pigmentos (o **materia coloreada**) propios. La morina (3, 5, 7, 2', 4'-pentahidroxiflavona, Fig. 1.5e.1) y la gosipetina (3, 5, 7, 8, 3', 4'-hexahidroxiflavona, Fig. 1.5e.2) son dos compuestos que forman parte de la materia coloreada del algodón (Sadov et al., 1973). La fibra de algodón posee una cantidad considerable de compuestos polifenólicos como el gosipol [2, 2'-bis (8-formil-1, 6, 7-trihidroxi-5-isopropil-3-metilnaftaleno)], las flavonas y los taninos, cuyo contenido depende de la madurez de la fibra y a los que también se les considera responsables del color del algodón (Sadov et al., 1973).

La lignina es un compuesto que se presenta típicamente en las fibras de pulpa de papel y al que se le atribuye gran parte del color de dichas fibras. Sin embargo, en las fibras de algodón no se ha detectado lignina (Buchert et al., 2001).

Actualmente todavía no está suficientemente claro qué compuestos son los que producen el color de las fibras de algodón. Por lo tanto, se trata esta de un área de conocimiento en la que se requieren aportar mayores esfuerzos de investigación.

1.1.3.7. Metales

A partir de las cenizas obtenidas al calcinar una muestra de algodón se determina su contenido en **metales** (Gacén y Maillo, 1987). Las cenizas presentes en la fibra de algodón están compuestas principalmente de carbonatos (predominantes), fosfatos, sulfatos y cloruros de magnesio, calcio y potasio. Los carbonatos son

mayoritariamente propios de la fibra, mientras que el resto de compuestos se deben probablemente a fragmentos de hojas y cápsulas, arena del campo adherida a la fibra e impurezas de la maquinaria. El potasio es el ión metálico más abundante en las fibras de algodón crudo, seguido por el magnesio y el calcio (McCall y Jurgens, 1951). La eliminación del calcio durante el proceso de descrudado es esencial para conseguir desestabilizar mejor la estructura de la pared primaria (Fig. 1.4). Sin embargo, la eliminación del resto de metales de las fibras de algodón también es importante, ya que pueden contribuir negativamente durante posteriores procesos desarrollados en húmedo como el blanqueo oxidante (Rouette, 2001). El descrudado de algodón en autoclave (o hervido *kier*) junto al blanqueo reducen las cenizas del algodón de 0.2-1.9% (Tabla 1.3) a menos de un 0.1% sobre peso seco. Por extracción con agua se puede eliminar aproximadamente el 85% de las cenizas, pero la mayoría de calcio, hierro y aluminio permanecen en la fibra (Rollins, 1965).

1.2. GRADO DE BLANCO

Este apartado se divide en tres partes. En primer lugar se realiza una definición del concepto de blancura. Posteriormente se muestran las metodologías más comúnmente utilizadas para determinar el grado de blanco de textiles. Por último se analiza la problemática del envejecimiento o reversión de la blancura haciendo especial hincapié en el caso de los tejidos de algodón.

1.2.1. Definición de blancura

La blancura (*whiteness*) es un atributo psicológico a un estímulo de color y, por lo tanto, el “blanco” puede considerarse un color más. La sensación final de blancura depende de la contribución del matiz (*hue*), la cromaticidad (*chroma*) y la luminosidad (*lightness*). La principal característica de los tonos “blanco” o “cercano al blanco” es que en ambos casos hay valores de luminosidad altos y valores de cromaticidad bajos (Jocić, 1997).

Por otro lado, para obtener buenos resultados en el proceso de tintura es necesario tener un sustrato textil con una blancura determinada. El efecto de color producido por un determinado colorante se debe a la absorción selectiva de luz a una

determinada longitud de onda. Por tanto, para un sustrato que ya absorbe una proporción considerable de luz incidente habrá una gama de colores imposibles de obtener mediante procesos de tintura (Jocić, 1997). El método más habitual de tener una indicación del grado de decoloración (es decir, de grado de blanco de un sustrato) es medir su espectro de reflectancia (porcentaje de reflectancia respecto el rango de longitudes de onda en el visible, 400-700nm). Si el espectro de reflectancia muestra que el grado de decoloración es insatisfactorio, se deberá aumentar el grado de blanco de dicha muestra. Hay diferentes métodos para aumentar el grado de blanco:

- *Blanqueo (bleaching)*. Acción de determinados agentes químicos que incrementan la reflectancia para todo el rango de longitudes de onda.
- *Tonalidad (shading)*. Aplicación de pequeñas cantidades de colorante azul o violeta.
- *Aplicación de blanqueadores ópticos (Fluorescent Brightening Agent, FBA)*. Se obtiene un efecto de blancura por absorción de radiación en el ultravioleta cercano y emisión en el espectro del visible.

En la mayoría de ocasiones, sólo se obtienen resultados satisfactorios mediante la combinación de los tres métodos anteriores (Jocić, 1997).

1.2.2. Determinación del grado de blanco

Existen dos maneras de medir el grado de blanco: la estimación visual y la medida instrumental. La connotación de color blanco es subjetiva. Por tanto, para el método de estimación visual se crearon escalas de blanco estándares. La escala de blanco más utilizada es la CGPW (Ciba Geigy Plastic White), basada en 12 sustratos de melamina de blancura creciente (Jocić, 1997). La medición instrumental del grado de blanco se basa en el espectro de reflectancia. Existen diferentes definiciones del grado de blanco de un sustrato. En la industria papelera, los sistemas de color más habituales son el CIE y el TAPPI (Burak et al., 2003). En el ámbito textil se pueden encontrar diferentes fórmulas para medir el grado de blanco (Harrison, Stephansen, Taube, Hunter, Croes, Berger, Ganz y Stensby, entre otras). Con el propósito de estandarizar la medida del grado de blanco, CIE aprobó en 1982 la fórmula CIE-

Ganz (Ganz, 1979), que se estableció a la práctica como la medida de grado de blanco estándar para uso industrial (Jocić, 1997).

1.2.3. Reversión de la blancura. Envejecimiento

El grado de blanco de tejidos de algodón sometidos a procesos de blanqueo puede disminuir progresivamente a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento o de uso. A esta disminución del grado de blanco con el tiempo se le conoce también como reversión de la blancura, envejecimiento o amarilleamiento, ya que estos tejidos suelen pasar de tener un tono blanco intenso a adquirir una tonalidad amarilla (Gacén y Maillo, 1987).

Algunos autores (Roncero, 2001) relacionan las pérdidas del grado de blanco de fibras celulósicas tratadas con ozono con la generación de grupos carbonilo y grupos carboxílicos, la presencia de iones metálicos, de hemicelulosas y de extractos; indicando que el grado de amarilleamiento depende de la humedad de la muestra, el pH, la presencia de oxígeno, el tipo de blanqueo y el tipo de algodón. Otros autores relacionan el envejecimiento con reacciones de reversión de la blancura que involucran proteínas (Okada et al., 1998); con reacciones con compuestos presentes en el aire (Perincek et al., 2009), especialmente los óxidos de nitrógeno (NO_x) (Bangee et al., 1995); con la isomerización de polihidroquinonas (amarillas) (Cegarra et al., 1981); o con la oxidación de radicales fenoxilo a quinonas y radicales cetilo a cetonas aromáticas (Leary, 1994).

Se ha observado que el envejecimiento del algodón está asociado principalmente al contenido en grupos aldehído en la celulosa. Los grupos cetónicos y carboxílicos presentes en la celulosa no intervienen en los procesos de amarilleamiento (Lewin et al., 1965). Estos procesos se basan principalmente en reacciones de deshidratación de los aldehídos terminales en el carbono C1 y de autohidrólisis debidas a los grupos carboxílicos (Lewin, 1965). La formación de sustancias de color amarillo parece deberse a la eliminación (*peeling-off*) de las últimas unidades de anhidroglucosa presentes en las cadenas de celulosa seguida de procesos de isomerización, fragmentación de las unidades de glucosa y condensación de estos

fragmentos para formar derivados del furano y sustancias coloreadas que contienen grupos carbonilo (Lewin, 1965; Lewin et al., 1965).

Los radicales libres formados durante procesos de oxidación, como son los procesos de blanqueo, también pueden causar envejecimiento sobre los tejidos de algodón. Estos radicales libres son muy inestables, altamente reactivos y poco selectivos, de manera que son capaces de oxidar fácilmente los grupos hidroxilo de la celulosa, formando grupos aldehído que, posteriormente, pueden provocar procesos de amarilleamiento del algodón (Lewin et al., 1965). Se ha observado que la cantidad de radicales libres presentes en muestras de algodón tratadas con plasma de oxígeno, proceso donde se produce una oxidación localizada en la superficie de la fibra, es menor cuanto mayor son la temperatura y el tiempo de almacenamiento (Wakida et al., 1989).

Recientemente se ha observado que los lavados con tensioactivos no iónicos, con reductores o con catalasa pueden mejorar la estabilidad del grado de blanco durante el almacenamiento después de tratamientos de algodón con ozono en fase gas (Perincek et al., 2009).

Por otro lado, el principal inconveniente del uso de productos libres de formaldehído, como los ácidos policarboxílicos (ácido 1, 2, 3, 4-butano-tetracarboxílico o BTCA, ácido cítrico y ácido maléico, entre otros), utilizados como agentes entrecruzantes (*crosslinking agents*) para fabricar tejidos de algodón de fácil cuidado (*easy-care*) y fácil planchado es que producen amarilleamiento en los tejidos de algodón. En este caso, se ha demostrado que la principal causa de amarilleamiento es la formación de ácidos policarboxílicos insaturados (Lu y Yang, 1999).

1.3. GRADO DE POLIMERIZACIÓN

El grado de polimerización (*Degree of Polymerization, DP*) se define como el número de unidades repetidas promedio que tiene una determinada cadena polimérica. El método utilizado en la determinación del DP de algodón es la viscosimetría (*fluidity*). En el Reino Unido se emplea una solución de hidróxido cuproamoniacal (*cuam*) como disolvente de la celulosa y los resultados se expresan como la recíproca de la

viscosidad (fluidez, F). En el resto de Europa se utiliza como disolvente la cuproetilendiamina (*cuen*) y se relaciona directamente la viscosidad con el grado de polimerización (DP) de la celulosa. El grado de polimerización de algodón, lino y ramio es de 2300-3000. Si el algodón se ha blanqueado correctamente, su DP tiene un valor de 1800-2000. Las fibras de rayón viscosa (celulosa regenerada) tienen grados de polimerización entre 250 y 400 (Cegarra, 1997).

La pérdida de resistencia (o tenacidad) que experimenta un sustrato es la alteración física que más interesa desde el punto de vista industrial textil. Las causas que establecen una dependencia entre alteración química y pérdida de resistencia son varias y complejas. En general, un aumento de la fluidez de fibra o hilado produce una pérdida de resistencia del tejido, pero esta disminución no es proporcional. A partir de un determinado valor límite para algodón (DP = 800, aprox.), la resistencia decae considerablemente. En términos muy generales, se puede indicar que son admisibles pérdidas de tenacidad o resistencia en seco del orden del 10-25% (Cegarra, 1997).

Los peróxidos, que se utilizan industrialmente como agentes de blanqueo de fibras celulósicas, pueden degradar la celulosa. Se ha sugerido que los responsables de los procesos de degradación son tanto los radicales libres como los aniones perhidroxilo formados como intermedios de las reacciones entre celulosa y peróxido de hidrógeno (Zeronian e Inglesby, 1995). Otros estudios sobre procesos de blanqueo de pulpa de papel de alta consistencia con ozono indican que la degradación de la celulosa se debe fundamentalmente a reacciones en cadena de radicales libres (Johansson, 2003).

El ozono ataca los compuestos celulósicos mediante dos mecanismos diferenciados. Por un lado, los radicales libres oxidan los compuestos celulósicos de manera no selectiva mediante un mecanismo en cadena formando peróxido, grupos carbonilo, grupos carboxílicos y, presumiblemente, grupos lactona. En presencia de oxígeno, se han medido longitudes de cadena de hasta 100 unidades. Si las reacciones con ozono tienen lugar en atmósfera de nitrógeno, la oxidación del sustrato depende de la cantidad de ozono consumido. Por otro lado, el segundo mecanismo consiste en la rotura del enlace glucosídico de la cadena de celulosa mediante una reacción de

hidrólisis catalizada con ozono. Esta reacción de degradación de las cadenas de polisacáridos ocurre tanto en presencia como en ausencia de oxígeno y para cualquier valor de pH del medio de reacción. Los incrementos del grado de blanco de los compuestos celulósicos se deben a un ataque electrófilo de los dobles enlaces y, por lo tanto, es consecuencia directa de la cantidad de ozono aplicada tal y como ocurre con la disminución del DP. En principio, el uso de un rango de temperatura distinto no debe modificar los niveles de incremento del grado de blanco y de disminución del DP de sustratos celulósicos, ya que las reacciones entre el ozono y los compuestos celulósicos están controladas por procesos de difusión (o de transferencia interna de materia) (Katai y Schuerch, 1966).

Las disminuciones del DP de cadenas de celulosa de fibras de algodón producidas como consecuencia de tratamientos con ozono tienen lugar únicamente cuando los tejidos de algodón se tratan en humedo y son mayores cuanto mayor sea la concentración de ozono (Bogaty et al., 1952) y el tiempo de tratamiento (Samuelson et al., 1953) utilizados. Se ha observado que el ozono ataca de forma preferente al enlace glucosídico presente en fibras celulósicas y, en menor grado, oxida a los grupos hidroxilo de las unidades de anhidroglucosa (Lemeune et al., 2004).

1.4. RESISTENCIA MECÁNICA

El comportamiento de una fibra a la tracción puede resumirse en un diagrama carga/alargamiento, donde se representa la tenacidad (cN/tex) respecto a la elongación (porcentaje del alargamiento experimentado). Los parámetros más importantes de las curvas carga/alargamiento de textiles se definen detalladamente en Gacén, 1991.

El algodón es una fibra moderadamente fuerte. Tiene una tenacidad de 26.5-44.1 cN/tex, una resistencia a la tracción (*tensile strength*) de 2800-8400kg/cm² (Gordon, 1993), un módulo inicial de 350-700 cN/tex y una densidad de 1.54 g/cm³ (Gacén y Maillo, 1987). La energía (o tensión) a rotura es la capacidad de un material de absorber energía hasta que rompe. Se trata de una propiedad importante de las fibras textiles, particularmente en tejidos industriales. La tensión a rotura de fibras de algodón depende la longitud de las cadenas moleculares (peso molecular), la rigidez

natural de las cadenas de celulosa, la cristalinidad (puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals) y la orientación de las cadenas de celulosa respecto al eje de la fibra (Betrabet et al., 1963). Se ha estudiado la resistencia de la pared celular de la fibra y se concluyó que la resistencia de la pared secundaria es 2.5 veces superior a la ejercida por la pared primaria (Bradow et al., 1998). La resistencia a rotura de fibra o hilo de algodón depende en gran medida de su contenido en agua y de las condiciones en las que se realice el test (velocidad de carga, longitud de la fibra o del hilo analizado, humedad ambiental, etc.) (Gordon, 1993). Por ejemplo, se han obtenido valores de resistencia a rotura de hilos de algodón 100% de 14.5 tex que van de 206 a 218 cN/tex en función de si la longitud de hilo analizado ha sido de 500 o 200 mm, respectivamente (Shi y Hu, 2001).

Por otro lado, la cera natural del algodón disminuye la tendencia de las fibras a adherirse unas a otras, reduce la fricción entre fibras y, por lo tanto, disminuye la resistencia a la tracción de hilo y tejido. Se han obtenido aumentos de más del 25% de resistencia a la tracción cuando se extraen ceras con disolventes del hilo de algodón crudo (Gacén y Maillo, 1987).

Se ha observado que los tratamientos con ozono sobre fibras celulósicas (John et al., 1978) o sobre tejidos de lana (Thorsen et al., 1979b) hacen disminuir la resistencia de la fibra. Sin embargo, los efectos del ozono son mayores en las zonas más superficiales de la fibra de modo que incrementan la adhesión interfibrilar lo suficiente para aumentar la resistencia mecánica de los hilos formados a partir de estas fibras.

1.5. SITUACIÓN ACTUAL DEL BLANQUEO DE ALGODÓN

Este apartado se divide en tres partes. En la primera se presentan los procesos de blanqueo convencionales haciendo énfasis en la problemática ambiental que suponen. En la segunda parte se enumeran las principales alternativas económicas y ecológicas que existen en la actualidad para complementar o substituir a los procesos de blanqueo convencionales presentados anteriormente. Finalmente se muestra un estado del arte de los procesos de blanqueo con ozono de sustratos textiles de distinta naturaleza.

1.5.1. Procesos de blanqueo convencionales. Problemática ambiental

Tradicionalmente el blanqueo de tejidos de algodón se ha realizado utilizando hipoclorito sódico, que puede producir reacciones secundarias formando compuestos orgánicos halogenados adsorbibles (AOX) y extraíbles (EOX) generando emisiones atmosféricas de dioxinas y cloro. Otro compuesto oxidante utilizado habitualmente ha sido el clorito sódico, que también puede generar AOX y EOX en las aguas residuales, aunque en una proporción muy inferior al hipoclorito. Existe una gran preocupación sobre el impacto ambiental producido por los compuestos organoclorados derivados de los procesos de blanqueo textil. En el procesado de algodón, el blanqueo es la fuente principal de AOX. La concentración de AOX disminuye cuando el algodón presenta pocas impurezas y si se le aplica un tratamiento alcalino previo al blanqueo (Müller, 1992).

Actualmente, el blanqueo de tejidos de algodón se realiza industrialmente utilizando baños que contienen una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), sosa cáustica (NaOH) y estabilizadores. De esta manera se evita la formación de compuestos orgánicos halogenados en las aguas residuales. Sin embargo, el blanqueo con peróxido requiere de una activación inicial y de la aplicación de agentes estabilizadores. Estos compuestos pueden formar complejos estables con metales y, normalmente, presentan una baja biodegradabilidad (Ministerio de Medio Ambiente, 2004).

La activación y la estabilización son etapas críticas en los procesos de blanqueo con peróxido. La activación se produce incrementando la temperatura del baño, la alcalinidad y/o la concentración de peróxido. Se utiliza para iniciar y acelerar el proceso de blanqueo. Sin embargo, favorece el desarrollo de reacciones secundarias indeseables, especialmente la rotura de cadenas de celulosa. La estabilización previene la formación de radicales como consecuencia de la descomposición del peróxido de hidrógeno. Los estabilizadores más comúnmente utilizados en el blanqueo con peróxido son el silicato sódico (Na_2SiO_3), las sales de magnesio, agentes dispersantes, agentes acomplejantes y sales de fósforo ($Na_2H_2P_2O_7$), entre otros (Reiche et al., 1994; Cegarra, 1997).

Los procesos de blanqueo de algodón con peróxido requieren de elevadas temperaturas en caliente (95°C, 1-2h) o de largos tiempos de tratamiento en frío (30°C, 16-30h) (Zeronian e Inglesby, 1995; Topalović et al., 2005). Para mejorar la blancura final, en el blanqueo de algodón con H₂O₂ se suelen aplicar abrillantadores ópticos, los cuales contribuyen al aumento de DQO de las aguas residuales y son potencialmente irritantes (Ministerio de Medio Ambiente, 2004). Se ha estudiado el impacto ambiental que produce el uso de hipoclorito sódico en el proceso industrial de blanqueo de algodón en comparación con el producido por el peróxido de hidrógeno, observándose que aunque el blanqueo con hipoclorito produce compuestos organohalogenados (AOX y EOX), los valores de TOC², DQO³ y DBO₅⁴ de los efluentes de blanqueo con peróxido son superiores a los obtenidos en los efluentes de blanqueo con hipoclorito, mientras que los ensayos toxicológicos han sido muy similares para ambos tipos de efluentes (Riva y López, 2001).

1.5.2. Alternativas a los procesos de blanqueo convencionales

Debido tanto a una concienciación medioambiental en auge como al necesario cumplimiento de una normativa ambiental cada vez más estricta, actualmente están surgiendo una serie de alternativas a los procesos de blanqueo de algodón convencionales que presentan la ventaja adicional de conseguir un ahorro de energía térmica, agua y productos químicos. Algunos de estos procesos son los siguientes:

- Desencolado, descrudado y blanqueo en un único paso mediante el sistema *Flash Steam* (Ministerio de Medio Ambiente, 2004).
- Blanqueo de algodón convencional con utilización de oxígeno en fase gas u oxígeno/ozono con un porcentaje bajo de ozono del 0.5 al 6% (Malandruccolo et al., 1989).
- Uso de ácido peracético a temperaturas bajas o moderadas (30-60 °C) (Rucker y Cates, 1988; Kirk et al., 1994; Winkler et al., 1997; Gürsoy y Dayioğlu, 2000; Sayed et al., 2002; Križman et al., 2005).
- Uso de ácido hidroxipercarboxílico (Fuminori, 2004).

² TOC: Carbono Orgánico Total.

³ DQO: Demanda Química de Oxígeno.

⁴ DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días.

- Blanqueo de algodón con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) junto a activadores del blanqueo. Los más comunes son los siguientes: tetraacetiletilendiamina (TAED) (Wang y Washington, 2002), sulfonato de nonanoiloxibenceno (NOBS) (Cai et al., 2001) y los activadores catiónicos (Lim et al., 2004). Recientemente se ha utilizado TAED junto a complejos metálicos de quitosano utilizados como catalizador para descomponer el ácido peracético formado in-situ (Hashem et al., 2003).
- Uso de H_2O_2 con ultrasonidos o H_2O_2 con tratamiento de choque (Sayed et al., 2002; Mistik y Yükseloğlu, 2005).
- Uso de permanganato potásico (Gol'tsev et al., 1979; Sayed et al., 2002).
- Blanqueo de algodón con perborato sódico tetrahidratado ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$). No se ha utilizado industrialmente por razones económicas. Sin embargo, se emplea habitualmente como compuesto oxidante en detergentes domésticos (Reiche et al., 1994).
- Blanqueo con oxígeno obtenido por la desproporción de compuestos peroxo mediante un catalizador basado en hidróxido cálcico. Se desarrolla a baja temperatura (15-35 °C) (Reiche et al., 1994).
- Blanqueo fotoquímico con solución de peroxocarbonato sódico (Ouchi, 2006).
- Blanqueo con peróxido, oxígeno y/u ozono utilizando aditivos basados en guanidina (N-C(NH)-N) substituida como activadores/aceleradores de las reacciones de blanqueo (Yun, 2004).
- Blanqueo con compuestos oxigenados generados en un electrodo de Pt (Fukatsu et al., 1999).
- Blanqueo de tejidos de algodón a baja temperatura utilizando persulfato potásico ($K_2S_2O_8$) como activador del peróxido de hidrógeno en medio alcalino (Sarma et al., 1989).
- Proceso de blanqueo con H_2O_2 generado enzimáticamente con glucosa oxidasa (Tzanko et al., 2002).
- Blanqueo reductor de tejidos de algodón con glucosa (Aly et al., 2004)
- Blanqueo enzimático de tejidos de algodón con mezcla de celulasas y hemicelulasas (Heine y Hocker, 1995) o con lacasa (Tzanov et al., 2003; Aly et al., 2004).
- Combinación de los tratamientos con lacasa y con ultrasonidos en el

blanqueo convencional con H_2O_2 (Basto et al., 2007).

- Proceso combinado de desencolado, descrudado y blanqueo con enzimas (Sayed et al., 2002).
- Blanqueo con H_2O_2 utilizando aniones tipo “sandwich” de polioxometalato (POM) $[\text{WZn}_3(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$. Se han realizado estudios que han analizado aspectos prácticos relevantes para la aplicación industrial de este tipo de procesos como la preparación, la manipulación y el reciclaje del catalizador (Nardello et al., 2006).
- Blanqueo con H_2O_2 utilizando compuestos organometálicos basados en magnesio como catalizador (Hage et al., 1994; Topalovic et al., 2004; Topalovic et al., 2005a; Topalovic et al., 2005b; Hage et al., 2006). Este proceso consigue reducir los tiempos de tratamiento del blanqueo con H_2O_2 convencional y se desarrolla a temperatura ambiente. Actualmente existe la posibilidad de reemplazar el H_2O_2 por O_2 como reactivo oxidante en el sistema de blanqueo catalítico (Topalovic et al., 2006a).
- Blanqueo con ozono disuelto en agua (columna de borboteo) utilizando una corriente de aire y de oxígeno (Cho et al., 1993).
- Proceso combinado de desencolado, descrudado y blanqueo con ozono en fase gas (Prabaharan et al., 2000; Prabaharan y Rao, 2001; Prabaharan y Rao, 2003).

El blanqueo catalítico con peróxido se plantea como una de las posibilidades más interesantes a corto plazo de innovación en tecnología de blanqueo, ya que se trata únicamente de modificar los procesos de blanqueo con peróxido actuales sin necesidad de sustituir la maquinaria disponible. Para conseguir industrializar estos procesos de blanqueo, los catalizadores deben ser relativamente baratos, de fácil separación de la fibra para evitar su contaminación y no deben interferir negativamente en las aguas residuales generadas. Los mayores inconvenientes de las oxidaciones catalíticas en fase líquida son los siguientes:

- 1) Requieren cantidades de catalizador relativamente elevadas, ya que su actividad es baja en comparación a otros catalizadores como, por ejemplo, los reductores utilizados en reacciones de hidrogenación (Nardello et al., 2006).
- 2) En caso de contener enlazantes orgánicos, los catalizadores pueden ser susceptibles a reacciones oxidativas en función de las condiciones de

reacción (Nardello et al., 2006).

- 3) Los catalizadores utilizados para el blanqueo requieren una mayor conocimiento de los mecanismos de reacción para evitar dañar al producto final (Reinhardt, 2006).

De todas las tecnologías emergentes comentadas anteriormente, una de las más novedosas y respetuosas con el medio ambiente es el tratamiento de algodón con ozono (Kobayashi, 2000).

1.5.3. Blanqueo de textiles con ozono

El ozono se ha utilizado como agente oxidante en procesos de blanqueo sobre numerosos tipos de fibras textiles diferentes.

Se ha empleado ozono para blanquear e incrementar la resistencia al encogimiento de la **lana**, aplicándolo en fase gas (Thorsen, 1965; Thorsen y Kodani, 1967; Thorsen et al., 1979a) o disuelto en agua (Thorsen, 1979). También se ha usado ozono en fase gas junto a radiación UV para incrementar la absorción de colorantes en tejidos de lana (El-Zaher y Micheal, 2002).

Se ha utilizado ozono en fase gas como alternativa al peróxido de hidrógeno para blanquear e incrementar la flexibilidad en tejidos de **seda**. Se han determinado las condiciones de tratamiento óptimas, que son estas: 10 minutos de ozonización, pH 4, contenido en agua de los tejidos del 50% (Sargunamani y Selvakumar, 2007).

Se han estudiado procesos de blanqueo de tejidos de **yute** en crudo con ozono en fase gas, obteniéndose como condiciones óptimas un contenido en agua del 60%, pH 7, temperatura ambiente (23-25 °C). Se ha observado que los tiempos de tratamiento dependen de la concentración de ozono en fase gas utilizada y del grado de blanco requerido (Perincek et al., 2007).

También se ha usado ozono en fase gas para incrementar la velocidad de tintura y del rendimiento tintóreo tanto para tejidos de **poliamida 6** como de **poliéster** (Lee et al., 2006).

El blanqueo de tejidos de **algodón** con ozono constituye una de las alternativas más interesantes para complementar o sustituir los procesos de blanqueo convencionales con peróxido, ya que dicho proceso se desarrolla en fase gas, opera a temperatura ambiente para tiempos de tratamiento cortos y únicamente requiere que el tejido posea un contenido en agua no superior a su propio peso (Sando et al., 1995a, b; Prahakaran et al., 2000; Prahakaran y Rao, 2001, 2003; Navarro et al., 2003).

A principios del siglo XX se iniciaron los primeros estudios sobre procesos de blanqueo de fibras celulósicas con ozono en fase gaseosa mezclado con aire o con oxígeno (Cunningham y Dorée, 1912). Estos procesos se presentaron por primera vez durante la década de 1930 como una opción económica y ecológica que podría sustituir los procesos de blanqueo convencionales (Martin, 1930; Mann, 1932; Dorée y Healey, 1938). Actualmente existen diversas patentes sobre sistemas de blanqueo de algodón con ozono (Wade, 1967; Tanida, 1975a; Tanida, 1975b; Nakano y Umiga, 1995; Hirano et al., 2002), aunque se trata de un proceso que se encuentra todavía en fase de estudio y, hasta la fecha, no se conocen desarrollos de esta tecnología a escala industrial. Sin embargo, existen gran cantidad de estudios relacionados con el proceso de blanqueo de pasta de papel con ozono (Soteland, 1971; Kamishima et al., 1984; Jackson et al., 1994; Dimmel et al., 1994; Sonnenberg, 1996; King y Van Heiningen, 2000). De hecho, este proceso ya se aplica a escala industrial en la actualidad (Roncero, 2002).

Los procesos de blanqueo de algodón con ozono se han estudiado tanto en fase gas (Bauer, 1932; Wade, 1967; Chermanowicz y Kalinowski, 1988; Prabaharan et al., 2000; Prabaharan y Rao, 2001; Hirano et al., 2002; Prabaharan y Rao, 2003) como en fase acuosa (Samuelson et al., 1953; Tanida, 1975a; Cho et al., 1993; Nakano y Umiga, 1995; Yamashiro, 1997; Yamashiro, 1998; Yamashiro, 2000; Navarro et al., 2003; Johansson y Lind, 2005) e, incluso, utilizando disolventes orgánicos (Tanida, 1975b). En todos los casos se utiliza ozono como agente de blanqueo de los tejidos de algodón. Sin embargo, existe una clara discrepancia en cuanto al efecto de los tratamientos con ozono sobre la resistencia mecánica de los tejidos tratados. Mientras algunos autores han descrito que produce incrementos en la resistencia

mecánica (Wade, 1967; Tanida, 1975a; Mader y Rakowski, 1990), otros han observado que esta se mantiene constante (Wade, 1967; Chermanowicz y Kalinowski, 1988) o que disminuye en función de las condiciones de tratamiento con ozono (Cho et al., 1993; Prabaharan y Rao, 2001; Prabaharan y Rao, 2003).

Diversos estudios han analizado la influencia del tiempo de tratamiento utilizado en el proceso de blanqueo de algodón con ozono (Chermanowicz y Kalinowski, 1988; Cho et al., 1993; Yamashiro, 2001; Prabaharan y Rao, 2001; Prabaharan y Rao, 2003), de la concentración de ozono en fase gas (Chermanowicz y Kalinowski, 1988; Yamashiro, 2002) y del contenido en agua de los tejidos de algodón durante el proceso de blanqueo (Cunningham y Dorée, 1912; Dorée y Healey, 1938; Chermanowicz y Kalinowski, 1988; Cho et al., 1993; Prabaharan y Rao, 2000; Prabaharan y Rao, 2001; Yamashiro, 2002). Las condiciones óptimas de blanqueo difieren considerablemente entre los diferentes estudios, dependiendo principalmente del tejido de algodón y del sistema de blanqueo utilizado (Tabla 1.4).

Tabla 1.4.- Condiciones óptimas del blanqueo de tejidos de algodón con ozono en fase gas según diferentes autores

Tratamiento	Contenido en agua (%)	Tiempo de tratamiento (min)	[O ₃] (gO ₃ /Nm ³)	T (°C)	pH	Referencia
O ₃	50	-	-	T _{amb}	-	Cunningham y Dorée, 1912; Dorée y Healey, 1938
O ₃	100	30	4-6	T _{amb}	4-7	Chermanowicz y Kalinowski, 1988
O ₃	60	60	20	20	≤ 3	Nakano y Umiga, 1995
O ₃	24	5	100	30, aprox.	5	Prabaharan y Rao, 2001
O ₃ + H ₂ O ₂	50-200	5-30	10-200	15-50	-	Hirano et al.,

						2002
$O_3 + H_2O_2$	24	1-7	100	30, aprox.	5	Prabaharan y Rao, 2003

1.6. EL OZONO

En primer lugar, en este segundo apartado se define y se describen las principales propiedades del ozono. Posteriormente se exponen las diversas posibilidades de generarlo, se muestran algunas características físicoquímicas interesantes (descomposición en aire y agua, solubilidad en agua) y sus posibles mecanismos de reacción. A continuación se detallan la reactividad del ozono con cada uno de los componentes presentes en la fibra de algodón. Finalmente se indican sus principales aplicaciones en la actualidad.

1.6.1. Definición y propiedades

El ozono, O_3 , es una variedad alotrópica del oxígeno. Su configuración espacial (Fig. 1.7) se caracteriza por una longitud de enlace (ρ) y un ángulo de enlace (α) determinados (Durrant, P.J. y Durrant, B., 1970).

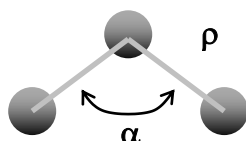


Fig. 1.7.- Configuración espacial de la molécula de ozono ($\rho = 0.126 \pm 0.002$ nm, $\alpha = 127 \pm 3^\circ$)

El ozono es un gas de elevado poder oxidante (Tabla 1.5) que se obtiene a partir de oxígeno mediante la siguiente reacción química:



Se trata de una reacción altamente endotérmica ($\Delta H = +284.5$ kJ/mol) no espontánea ($\Delta G^0 = +161.3$ kJ/mol > 0) (Rodríguez, 2003).

Tabla 1.5.- Potencial redox de compuestos oxidantes (Horváth et al., 1985; Rodríguez, 2003)

Sistema Redox	F_2 / F^-	O_3 / O_2	H_2O_2 / H_2O	MnO_4^- / MnO_2	Cl_2 / Cl^-	ClO_2 / Cl^-
---------------	-------------	-------------	-----------------	-------------------	---------------	----------------

Potencial Redox Normal (V)	+2.85	+2.07	+1.76	+1.69	+1.36	+1.25
----------------------------	-------	--------------	-------	-------	-------	-------

La toxicidad del ozono se debe principalmente al elevado carácter oxidante de esta molécula. Existen un gran número de sistemas biológicos que pueden verse afectados por las interacciones del ozono con componentes celulares, siendo el efecto de su inhalación y absorción en los pulmones el que supone mayores efectos tóxicos (Mehlman y Borek, 1987).

1.6.2. Generación de ozono

Existen varios métodos de generación de ozono: la electrólisis del agua, el método térmico, la generación fotoquímica, la generación radioquímica y el método de descarga eléctrica de alto voltaje (Horváth et al., 1985; Gottschalk et al., 2000; Rodríguez, 2003). Este último es el que se utiliza más habitualmente en la producción de ozono. Consiste en aplicar un alto voltaje (del orden de kV) entre dos electrodos por los que se hace pasar oxígeno (o aire). Se produce una descarga eléctrica que rompe moléculas de oxígeno formando oxígeno monoatómico. Posteriormente, éste se recombina con el oxígeno atómico para formar la molécula de ozono. Las variables más importantes del proceso son las siguientes: tipo de gas aplicado, caudal de gas, temperatura, humedad e intensidad de la descarga eléctrica.

1.6.3. Descomposición de ozono en agua y en aire. Solubilidad en agua

El ozono tiene una vida media muy corta debido a su rápida descomposición térmica. Por tanto, se ha de generar in-situ (no suele almacenarse). La descomposición térmica de ozono en aire puede describirse mediante la siguiente reacción de segundo orden (Horváth et al., 1985).

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2.04 \times 10^{20} \cdot e^{-13 \times 10^4 / RT} \cdot [O_3]^2 \quad \text{Ec. 1.2}$$

Existen diferentes métodos para medir la concentración de ozono en fase gas, entre los que se encuentran los siguientes (Langlais et al., 1991): método yodométrico, coulometría o detección amperométrica, calorimetría, cambios de la presión

isotérmica de gas, quimiluminiscencia, colorimetría, absorción infrarroja y fotometría ultravioleta. Este último método es el que se aplica más comunmente (Rodríguez, 2003).

Las formas más utilizadas para descomponer el ozono residual de efluentes gaseosos son las siguientes (Quesada et al., 1998): aumentar la temperatura (el ozono descompone totalmente a 300-350 °C durante 2-4 segundos) o utilizar catalizadores apropiados (industrialmente se emplea óxido de aluminio con paladio y Cu/MnO₂ sobre aluminosilicato; otras vías de destrucción son el uso de carbón activo, hidróxidos o peróxidos).

La solubilidad de ozono en agua disminuye a mayor sea la temperatura (Fig. 1.8). Por otro lado, el ozono es un gas inestable en agua o soluciones acuosas. Su vida media en agua destilada a pH=7 y 20°C se encuentra en el rango 20-160 minutos.

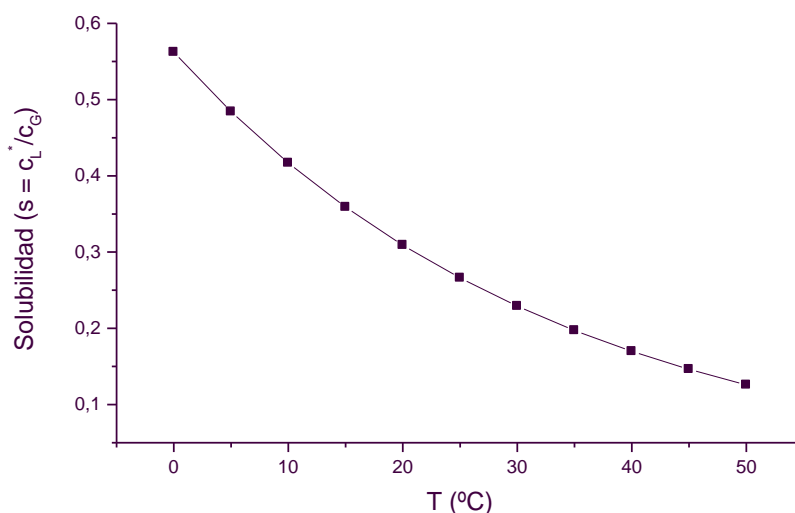


Fig. 1.8.- Efecto de la temperatura respecto la solubilidad de ozono en agua. Donde s es la solubilidad, c_L^* la concentración de ozono en agua en equilibrio con la concentración en el seno del gas y c_G la concentración de ozono en el seno del gas) (Morris, 1988)

La descomposición de ozono en agua se caracteriza por una fase inicial donde la concentración de ozono disminuye bruscamente seguida de una segunda fase donde la concentración de ozono disminuye con una cinética de primer orden (Staehelin y Hoigné, 1982; Forni et al., 1982; Staehelin y Hoigné, 1985; Sehested et al., 1998). El mecanismo y la cinética de descomposición de ozono en agua consiste en un proceso complejo (ver Fig. 1.9) que depende de: pH, temperatura, radicales

libres formados, oxígeno disuelto, presencia de H_2O_2 y/o cationes metálicos, entre otros factores (Gottschalk et al., 2000; Rodríguez, 2003).

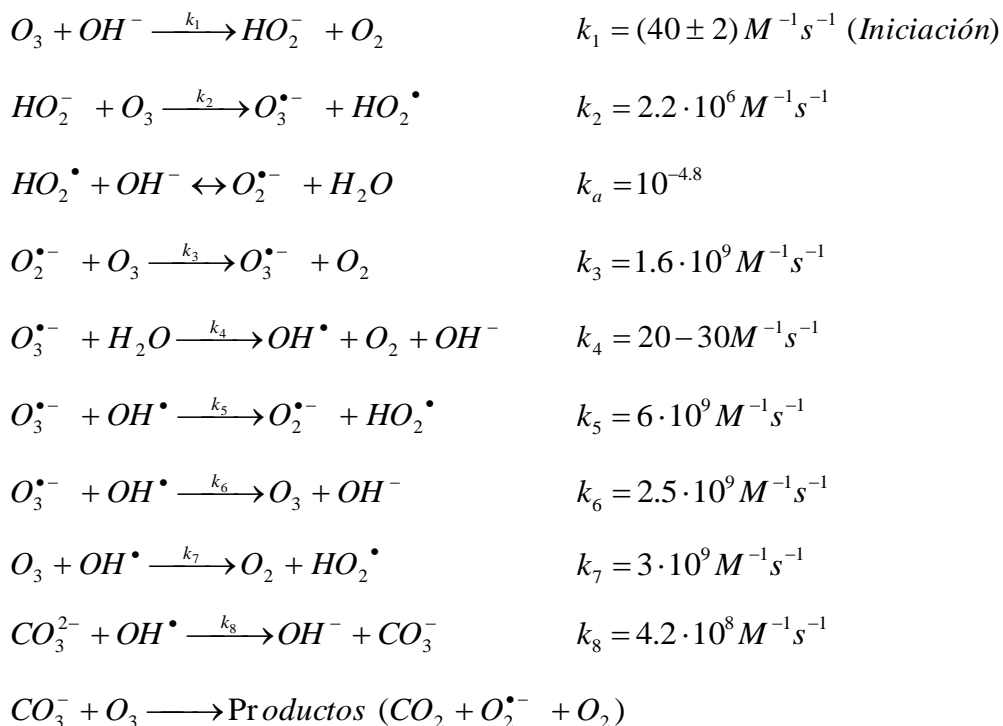


Fig. 1.9.- Principales reacciones producidas en la descomposición de ozono en agua (Langlais et al., 1991)

Existen muchas sustancias que inician (*initiator*), favorecen (*promoter*) e inhiben (*scavenger*) las reacciones en cadena en la descomposición de ozono en agua (Staehelin y Hoigné, 1982; Forni et al., 1982; Staehelin y Hoigné, 1985; Sehested et al., 1998). La Tabla 1.6 muestra algunos ejemplos.

Tabla 1.6.- Iniciadores, activadores y secuestrantes típicos en la descomposición de ozono en agua (Langlais et al., 1991; Gottschalk et al., 2000)

Iniciador	Activador	Secuestrante
OH H_2O_2/HO_2^{\bullet} Fe^{2+}	Ácido húmico Aril-R Alcoholes primarios y secundarios O_3	CH_3COO^- HCO_3^-/CO_3^{2-} PO_3^{4-} Ácido húmico Alquil-R $t-BuOH$

1.6.4. Mecanismos de reacción

El ozono aplicado sobre un sustrato cualquiera (M) puede actuar mediante dos mecanismos: el directo (reacción directa entre el ozono molecular y el sustrato) y el indirecto (reacción indirecta a través de especies radicales generadas a partir de la descomposición de ozono en agua y el sustrato).

En el **mecanismo directo** tiene lugar la reacción (Hoigné y Bader, 1983b; Hoigné et al., 1985):



, que presenta cinéticas de segundo orden:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{O_3} \cdot [O_3][M] \quad \text{Ec. 1.4}$$

Este mecanismo está favorecido en medio ácido y si hay presencia de “secuestrantes” de radicales (*radical scavengers*): CO_3^{2-} , HCO_3^- , $t-BuOH$, etc. El ozono es un compuesto electrófilo que posee una alta selectividad. Los principales sustratos que reaccionan con el ozono según esta vía son hidrocarburos insaturados e hidrocarburos aromáticos activados con grupos electrón-donadores (-OH, -NH₂) y minas no protonadas (von Gunten, 2003). Los valores de la energía de activación de las reacciones entre ozono y compuestos químicos orgánicos e inorgánicos se encuentran habitualmente en el rango 35-50 kJ/mol (Hoigné y Bader, 1983a).

El **mecanismo indirecto** consiste en reacciones en las que los reactivos son radicales generados en la descomposición del ozono (Fig. 1.9), principalmente el radical hidroxilo (OH•, E⁰ = +3.06V). Estas reacciones son muy rápidas y no selectivas, presentando cinéticas de segundo orden controladas generalmente por los procesos de difusión (Haag y Yao, 1992):

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{OH\cdot} \cdot [OH\cdot][M], \quad \text{donde: } 10^8 \leq k \leq 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Ec. 1.5}$$

Este mecanismo está favorecido en medio básico (OH⁻) y si hay presencia de radiación ultravioleta (253.7nm), ácido fórmico, H₂O₂, cationes metálicos (Mⁿ⁺), etc. Los principales sustratos que reaccionan con el ozono según esta vía indirecta son

hidrocarburos saturados y derivados halogenados, ácidos alifáticos, aldehídos, cetonas, alcoholes, hidrocarburos aromáticos con grupos electrón-atrayentes (-COOH, -NO₂) (Gottschalk et al., 2000; Rodríguez, 2003).

En general, para evaluar la importancia del mecanismo de reacción con ozono (directo o indirecto) de un determinado compuesto se deben considerar las reacciones tanto con ozono molecular como con el radical hidroxilo. Por tanto, la ecuación cinética que deberá utilizarse será la siguiente (von Gunten, 2003):

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{O_3} \cdot [O_3][M] + k_{OH\cdot} \cdot [OH\cdot][M] \quad \text{Ec. 1.6}$$

1.6.5. Reactividad de ozono con compuestos de la fibra de algodón

La reactividad de compuestos saturados con ozono es típicamente muy baja. Durante las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos con ozono se forman muchos compuestos de tipo aldehído, alcoholes, cetonas y ácidos carboxílicos. Aunque estos productos se oxiden posteriormente con radicales OH[•], su velocidad de oxidación es generalmente inferior a su velocidad de formación. Por lo tanto, este tipo de compuestos se suelen acumular durante los procesos de ozonización (Hoigné y Bader, 1983a, b). Este será el caso para las macromoléculas de celulosa, las hemicelulosas, las proteínas, las pectinas y algunas ceras presentes en la fibra de algodón.

Las principales reacciones que tienen lugar entre la **celulosa** y el ozono molecular son las siguientes (Kishimoto et al., 1993):

1) *Rotura de enlaces glucosídicos por ozonólisis:*

La molécula de ozono ataca al H del C-1 produciéndose una especie intermedia (Fig. 1.10). Se trata de una especie inestable que hace que se rompa el enlace β-glucosídico y se forme el producto final cetónico (Pan et al., 1995; Vidal et al., 1997; Roncero, 2001).

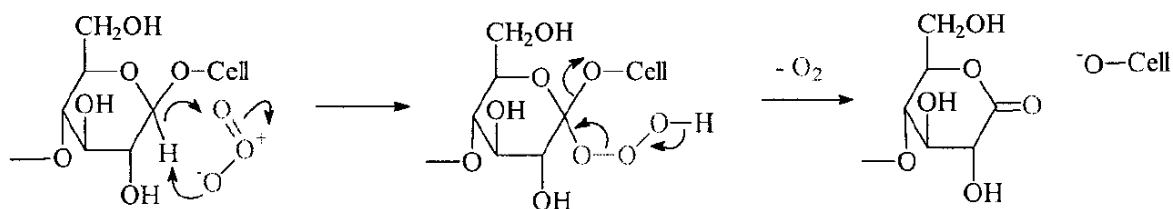


Fig. 1.10.- Ozonólisis de la celulosa

2) Reacciones de oxidación:

Una serie de estudios con compuestos modelo (Pan et al., 1995; Kishimoto et al., 1995; Quesada et al., 1998) ha demostrado que el ozono ataca preferentemente a la macromolécula de celulosa por el C-6 (Etapa 3.1, Fig. 1.11) formando un grupo aldehído (especie 3, Fig. 1.11). También se forman grupos cetónicos en el C-2 (especie 1) o en el C-3 (especie 2), aunque en menor grado (Kishimoto et al., 1995). Una sobreoxidación con ozono de la especie aldehídica conlleva la formación de un grupo carboxílico (especie 4). Si se sigue oxidando, se rompe la cadena de celulosa (especie 5, Fig. 1.11) y se forma CO_2 . Las etapas 3.2 y 3.3 son rápidas y tienen una velocidad de reacción similar. En cambio, la etapa 3.1 es lenta. Por tanto, la formación del aldehído es la etapa controlante en la oxidación de celulosa con ozono (Lemeune et al., 2004).

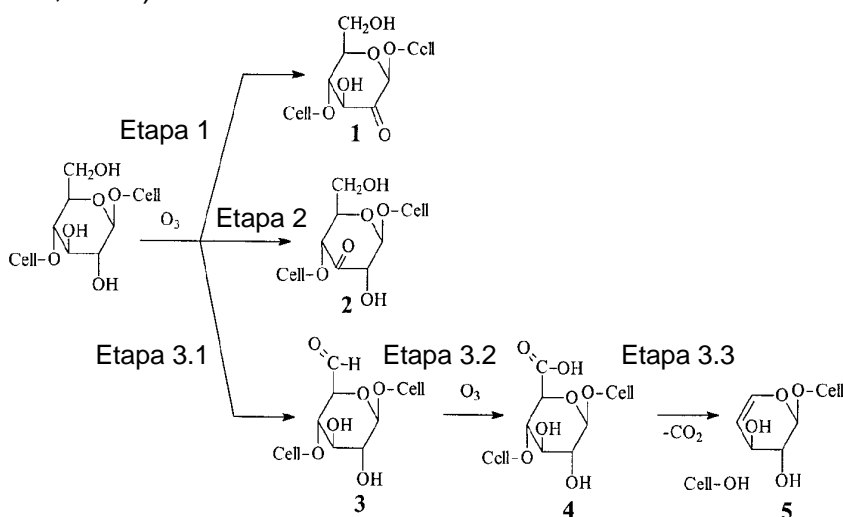


Fig. 1.11.- Oxidación de la celulosa con ozono

Por otro lado, tanto la formación de cetonas (etapa A, Fig. 1.12) como de aldehídos (etapa B, Fig. 1.12) conllevan procesos de tautomerización (favorecidos a pH alcalino), que pueden resultar en reacciones de β -eliminación que comportan la rotura del enlace glucosídico (Lemeune et al., 2004).

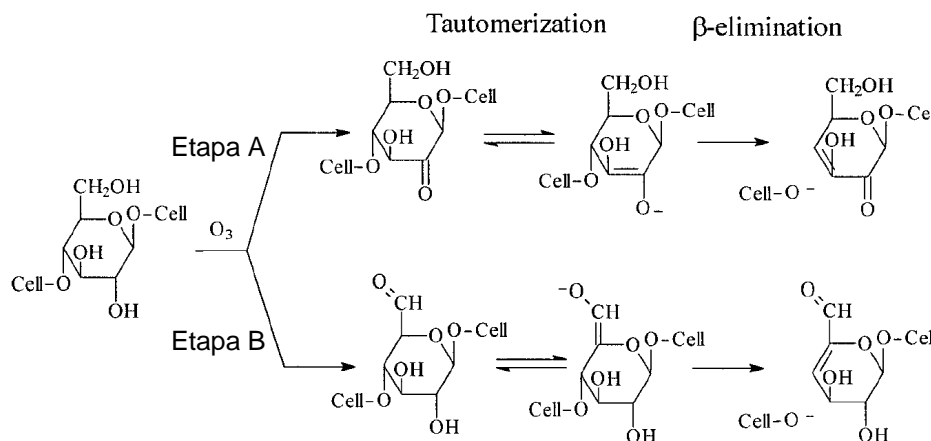


Fig. 1.12.- Procesos de tautomerización y β-eliminación en la oxidación de la celulosa con ozono

Las **proteínas** de la fibra de algodón interactúan con ozono mediante reacciones complejas que dependen de los siguientes factores: temperatura, pH, especies radicalarias y efectos estéricos, entre otros.

Se han determinado las constantes de velocidad para las reacciones de ozono con varios tipos de aminas (Hoigné y Bader, 1983b; Pryor et al., 1984). Las aminas protonadas prácticamente no muestran reactividad con ozono, mientras que la forma desprotonada reacciona fácilmente. La sustitución de átomos de hidrógeno por grupos alquilo en aminas terciarias incrementa significativamente la constante de velocidad de reacción (Pryor et al., 1984). La figura 1.13 muestra las principales reacciones producidas entre grupos amino y ozono.

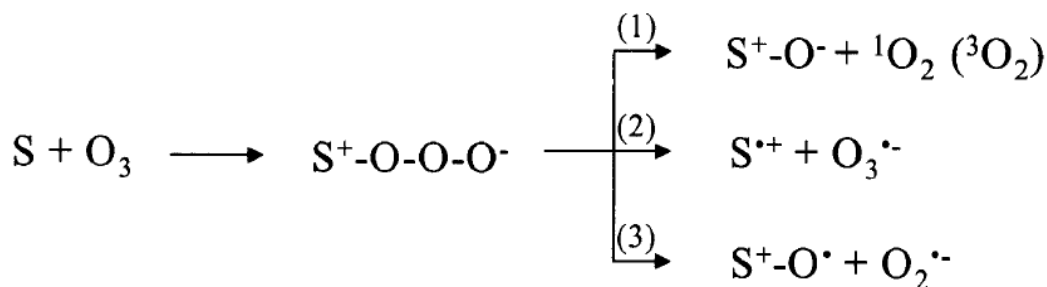


Fig. 1.13.- Principales reacciones de ozono con una amina S, donde: (1) Transferencia de un átomo de oxígeno al grupo amina, (2) Transferencia de electrones, (3) Formación de un radical oxilo

Los principales productos formados son los aminóxidos y el oxígeno singlete - reacción (1) - y los cationes de radicales amino y el $\text{O}_3^{\bullet-}$ - reacción (2). Todavía no está claro si se produce formación de radicales amino-oxilo y radicales superóxido -

reacción (3), Fig. 1.13. El aminóxido es el único compuesto de nitrógeno estable que se forma. El resto de compuestos continúan reaccionando para formar nuevos productos. La reacción (2) conduce a la formación de radicales hidroxilo mientras que la reacción (3) favorece la descomposición de ozono (von Gunten, 2003).

Pryor et al. (1984) han estudiado la cinética de oxidación de aminoácidos con ozono, indicando que la reactividad de ozono es menor para grupos amino protonados, especialmente si no contienen grupos azufre o anillos aromáticos. Todos los aminoácidos presentan cinéticas de segundo orden con constantes de velocidad para la forma desprotonada superiores a $2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Pryor et al., 1984).

El ozono presenta una alta reactividad por estructuras polipeptídicas. En general, la ozonización de aminoácidos conduce a la formación de aldehídos, principalmente formaldehído y acetaldehído (Rojas-Valencia et al., 2004).

Se ha estudiado la oxidación de serina, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, con ozono detectándose nitratos como único compuesto inorgánico de nitrógeno formado después de una sobreoxidación. Los principales compuestos orgánicos formados fueron hidroxiacetaldehído, HOCH_2CHO , formaldehído, HCHO , y ácido glicólico, HOCH_2COOH (Le Lacheur y Glaze, 1996).

Se han investigado diversos procesos de oxidación de aminoácidos con radicales hidroxilo. Los principales productos de reacción son cationes de radicales amino ($\text{H}_2\text{N}^\bullet\text{-R}$) y radicales aminilo ($\text{R-HN}^\bullet\text{-R}'$) (Bonifacic et al., 2000).

Las **pectinas** de la fibra de algodón reaccionan con ozono de dos formas distintas. Por un lado se rompen enlaces glucosídicos por ozonólisis, mientras que por otro lado se oxidan los grupos hidroxilo a carbonilo y estos a ácidos carboxílicos. Si se produce una sobreoxidación, también se genera CO_2 .

Los ácidos grasos libres de las **ceras** de la fibra de algodón se clasifican en saturados e insaturados. Estos últimos son los más reactivos con ozono debido a que poseen dobles enlaces (o enlaces olefínicos). La oxidación de las olefinas con ozono presenta una cinética de segundo orden cuyas constantes de velocidad

dependen fuertemente de los grupos sustituyentes. El mecanismo de reacción de productos olefínicos con ozono es bien conocido y se conoce como mecanismo Criegee (Fig. 1.14) (Criegee, 1968).

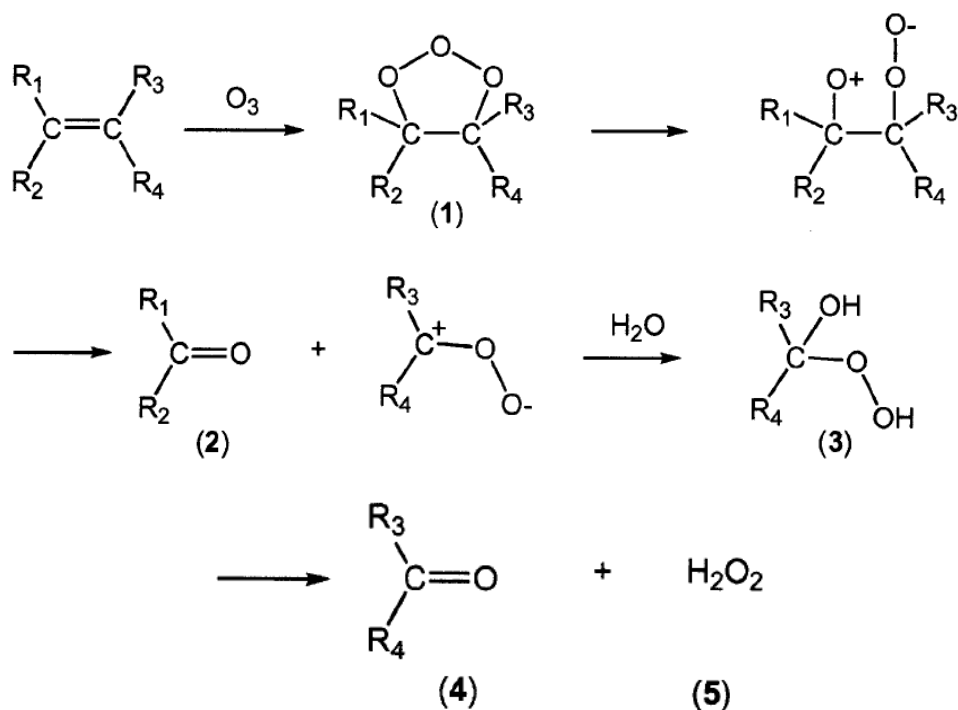


Fig. 1.14.- Reacción de olefinas con ozono

La reacción de olefinas con ozono se inicia con la formación de un trióxido cíclico inestable denominado ozónido (1, Fig. 1.14). Este compuesto descompone en un primer carbonilo (2, Fig. 1.14) y en un hidroxihidroperóxido (3, Fig. 1.14). Este hidroxihidroperóxido descompone lentamente formando un segundo compuesto carbonílico (4, Fig. 1.14) y peróxido de hidrógeno (5, Fig. 1.14) (Bailey, 1978; Horváth et al., 1985).

Los cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , etc.) y aniones (Cl^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , entre otros) presentes en las **sales minerales** reaccionan con ozono para formar óxidos e hidróxidos alcalinos (solubles en agua) o alcalinotérreos (insolubles) (Vidal et al., 1997).

Los **grupos cromóforos** contienen dobles enlaces alifáticos y aromáticos (Ver Fig. 1.5e). En general, al reaccionar estos grupos cromóforos con ozono se forman principalmente grupos carbonilo (aldehídos y cetonas) y grupos carboxilo (ácidos

carboxílicos) (Roncero, 2001). Sin embargo, los productos derivados de las reacciones de oxidación de compuestos aromáticos con ozono no están bien identificados en la literatura científica (von Gunten 2003).

Recientemente se ha estudiado el mecanismo de reacción entre fenol y ozono (Mvula et al., 2001). Se ha encontrado que, en primer lugar, el ozono se transforma en radicales hidroxilo que, seguidamente conducen a la formación de hidroquinona y catecol (Fig. 1.15).

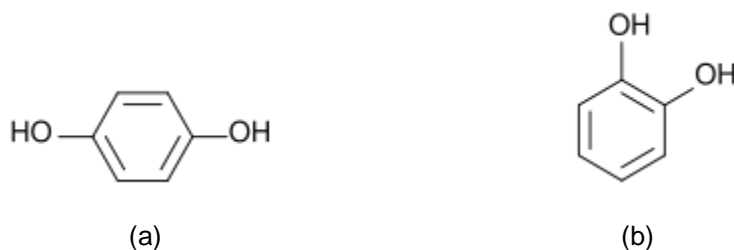


Fig. 1.15.- Fórmula molecular de la hidroquinona (a) y del catecol (o pirocatecol) (b)

El catecol se trata de un compuesto transparente que encuentra en pequeñas cantidades en frutas y vegetales. Al ponerlo en contacto con el oxígeno del aire se oxida formando benzoquinona. Este compuesto posee un color marrón-rojizo característico (Barner, 2004).

1.6.6. Aplicaciones del ozono

El ozono tiene múltiples aplicaciones. Algunas de las más importantes son estas: potabilización de agua; desinfección y desodorización de locales; oxidación de microcontaminantes; decoloración de efluentes residuales; reducción de la DQO; tratamiento de lixiviados en vertederos de residuos sólidos urbanos; eliminación de metales; síntesis orgánica; blanqueo de tejidos, pasta para papel, ceras, aceites, etc.; aplicaciones médicas; preservación de alimentos; tratamiento del aire acondicionado y procesos de oxidación avanzada; entre otras. Sin embargo, la aplicación de ozono a escala industrial es más bien limitada debido a que actualmente se trata de una técnica de oxidación cara y a que la capacidad de los generadores todavía es pequeña (Langlais et al., 1991; Quesada et al., 1998; Gottschalk et al., 2000; Rodríguez, 2003; von Gunten, 2003).

1.7. TENSIOMETRÍA

En primer lugar se define la tensión superficial y se describe la ecuación de Young. En segundo lugar se presenta el trabajo de adhesión y se explica brevemente en qué consiste el método de Hüttinger. Posteriormente se analizan los diferentes métodos que existen en la actualidad para determinar tanto la tensión superficial como el ángulo de contacto. Finalmente se muestran las principales características y aplicaciones de la tensiometría sobre sustratos textiles y, en especial, sobre algodón.

1.7.1. Tensión superficial y ecuación de Young

Las moléculas en el seno de un líquido (o un sólido) se ven afectadas por fuerzas de atracción/repulsión iguales en todas las direcciones, mientras que las moléculas presentes en superficie no están rodeadas completamente de moléculas vecinas con la que interactuar, por lo que las fuerzas de atracción hacia la fase líquida (o sólida) son mayores que hacia la fase gas (Fig. 1.16) (Ponder, 1929). Esto conduce a una situación donde la interfase tiene un exceso de energía libre, que es característico para cualquier líquido (o sólido). Para líquidos esta energía libre se denomina tensión superficial, mientras que en el caso de sólidos se llama directamente energía libre superficial. Las dimensiones tanto de la tensión superficial de líquidos como de la energía libre superficial de sólidos son mN/m.

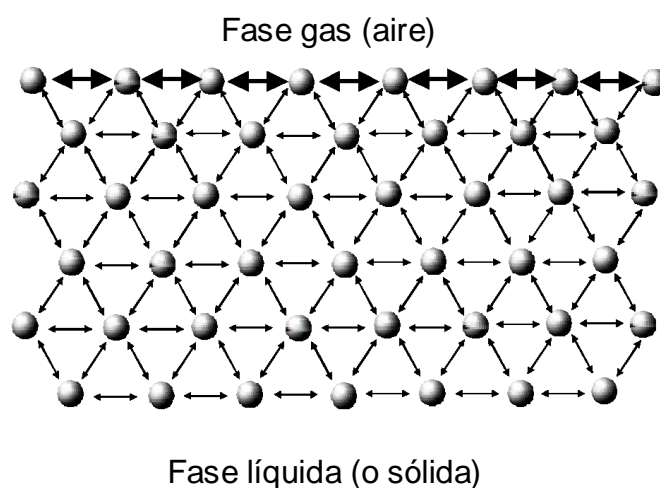


Figura 1.16.- Esquema de interacciones en una interfase gas/líquido (o gas/sólido)

Debido a las interacciones en la interfase (Fig. 1.16), la estructura de un líquido (o un sólido) en la superficie es diferente a su estructura en el lecho. En la interfase existen orientaciones moleculares especiales, acumulación de cierto tipo de moléculas, separación de cargas electrostáticas, etc. Por tanto, a menudo existe una situación donde las propiedades superficiales son completamente diferentes a las propiedades en el lecho del material. El análisis combinado de la tensión superficial y del ángulo de contacto proporciona información sobre las propiedades de la capa más externa de una superficie de un modo rápido y sencillo. Es decir, proporciona una mejor comprensión de las interacciones sólido-líquido o líquido-líquido. Estas interacciones son fundamentales para explicar procesos como de adhesión, mojabilidad, biocompatibilidad, lubricidad, adsorción, etc. (Johnson y Dettre, 1993).

Otras técnicas de caracterización superficial como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), la espectrometría de masas de ión secundario (SIMS), la espectrometría Raman o la espectrometría IR presentan la ventaja de obtener información exacta respecto a la composición química superficial. Sin embargo, estas otras técnicas son generalmente más complejas y no analizan la capa más superficial de un sustrato, sino que estudian un determinado grosor superficial, que depende de la técnica utilizada en cada caso. Existen otras técnicas que también se utilizan ampliamente en la caracterización de superficies. Se trata de herramientas basadas en la imagen, como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) o de rastreo (SEM), la microscopía de efecto túnel (STM) y de fuerzas atómicas (AFM). Estas técnicas son complementarias a la tensiometría, aunque requieren mayor especialización y son más caras.

La tensión superficial líquido/vapor ($\gamma_{L/V}$) se define como el trabajo reversible requerido para formar una unidad de área de líquido en un medio vapor. La tensión superficial sólido/vapor ($\gamma_{S/V}$) es el trabajo reversible asociado a la formación de una unidad de superficie sólida en equilibrio con vapor. Por último, la tensión interfacial sólido/líquido ($\gamma_{S/L}$) se define como el trabajo reversible para formar una unidad de interfase sólido/líquido. La tensión superficial de un líquido ($\gamma_{L/V}$) puede calcularse directamente. En cambio, ni la energía libre superficial de un sólido en un medio vapor ($\gamma_{S/V}$) ni la tensión interfacial sólido/líquido ($\gamma_{S/L}$) pueden conocerse de forma

independiente (Johnson y Dettre, 1993), ya que los sólidos no son capaces de deformarse reversiblemente. Sin embargo, es posible calcular aproximaciones mediante la determinación del ángulo de contacto en una serie de líquidos de tensión superficial conocida utilizando alguno de los siguientes métodos: método Zisman, método Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, método Wu, método Van Oss-Good-Chaudhury y/o método Schultz. La ecuación básica para calcular la energía libre superficial aproximada de un sólido es la ecuación de Young (Johnson y Dettre, 1993):

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{S/V} - \gamma_{S/L})}{\gamma_{L/V}} \quad \text{Ec. 1.7}$$

, donde:

θ	Ángulo de contacto sólido-líquido
$(\gamma_{S/V} - \gamma_{S/L})$	Tensión de mojabilidad (<i>wetting tension</i>)
$\gamma_{L/V}$	Tensión superficial del líquido

La ecuación de Young asume que una superficie de sólido lisa, homogénea y no rígida. Además, debe ser física y químicamente inerte respecto a los líquidos de mojado utilizados. Según la ecuación de Young, idealmente sólo existe un único ángulo de contacto sólido-líquido, por ejemplo, el determinado al depositar una gota de líquido sobre la superficie de un sólido (Fig. 1.17). A la práctica, la medida de ángulo de contacto en sistemas reales es dinámica.

La figura 1.17 representa el equilibrio de fuerzas en la interfase sólido/líquido/vapor al depositar una gota de líquido sobre la superficie de un sólido.

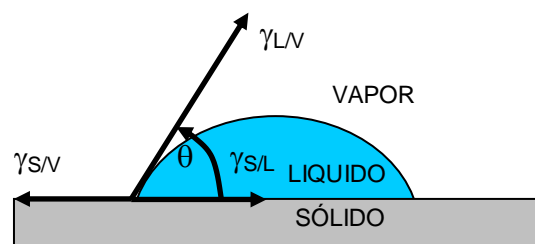


Figura 1.17.- Representación gráfica del balance de fuerzas en la línea de contacto sólido/líquido/vapor

El ángulo de contacto sólido-líquido-gas (θ) es sensible a la naturaleza química de los primeros 0.5nm más externos del sólido (Vogler, 1993).

1.7.2. Trabajo de adhesión

El trabajo de adhesión ($W_{S/L}$) se define como el necesario para separar una unidad de área de líquido del sólido:

$$W_{S/L} = \gamma_{L/V} \cdot (1 + \cos\theta) \quad \text{Ec. 1.8}$$

Por tanto, será posible determinarlo cuantitativamente si se conocen la tensión superficial del líquido ($\gamma_{L/V}$) y el ángulo de contacto sólido-líquido (θ).

Las interacciones presentes en la interfase sólido/líquido pueden ser de naturaleza tanto física como química (Van Oss et al., 1988; Fowkes et al., 1990; Johnson y Dettre, 1993; Van Oss, 1993). Las interacciones de tipo físico incluyen las fuerzas de London (dispersivas), Keesom (dipolo-dipolo) y Debye (dipolo-dipolo inducido), conocidas colectivamente como fuerzas de Van der Waals. La componente del trabajo de adhesión asociada a este tipo de interacciones se denomina Lifshitz-Van der Waals ($W_{S/L}^{LW}$). Las interacciones de tipo químico en la interfase líquido/sólido que son importantes en un proceso de mojado son las interacciones ácido-base. La componente del trabajo de adhesión asociada a este tipo de interacciones se denomina Ácido-Base ($W_{S/L}^{AB}$). Consecuentemente, el trabajo de adhesión sólido-líquido ($W_{S/L}$) puede extrasarse de la siguiente forma:

$$W_{S/L} = W_{S/L}^{LW} + W_{S/L}^{AB} \quad \text{Ec. 1.9}$$

Es interesante comentar que las fuerzas de tipo Keesom y Debye presentan generalmente una contribución baja en procesos de mojado, por lo que las interacciones Lifshitz-Van der Waals se deben principalmente a fuerzas dispersivas (Berg, 1993).

1.7.3. Método de Hüttinger

La superficie de un sólido puede ser polar o apolar, dependiendo de su química superficial. En caso de tratarse de una superficie polar, puede tener carácter ácido o básico, en función del líquido de mojado utilizado.

Hüttinger et al. (1991a, 1991b y 1992) presentaron un método de determinación de las interacciones ácido-base y del trabajo de adhesión en la interfase sólido/líquido a partir de determinaciones del trabajo de adhesión entre fibras de carbono y disoluciones acuosas a diferentes valores de pH. La figura 1.18 muestra tres típicos casos de dependencia del trabajo de adhesión ($W_{S/L}$) en función del pH para superficies sólidas de diferentes características.

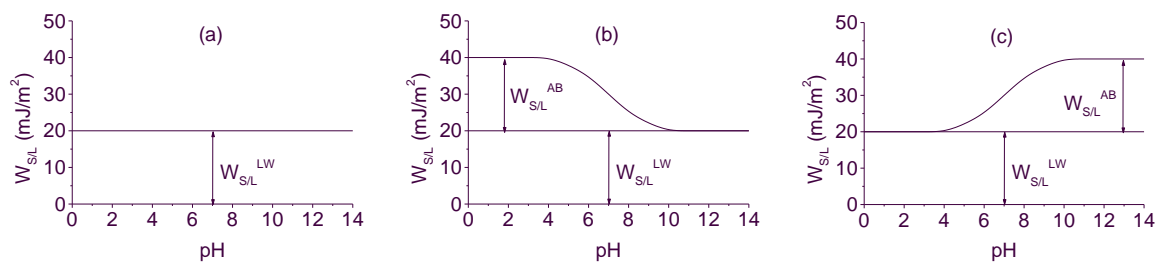


Figura 1.18.- Curvas típicas de trabajo de adhesión sólido/líquido respecto el pH del líquido de mojado. (a) Superficie apolar, (b) Superficie con carácter básico, (c) Superficie con carácter ácido

La figura 1.18a se corresponde a una superficie apolar. En este caso, el trabajo de adhesión sólido/líquido es igual al trabajo de adhesión debido a las interacciones Lifshitz-Van der Waals ($W_{S/L} = W_{S/L}^{LW}$), ya que no existen interacciones de tipo ácido-base ($W_{S/L}^{AB} = 0$). El caso 1.18b corresponde a superficies sólidas con carácter básico, ya que se observa la interacción mayoritariamente de los grupos básicos superficiales con los grupos ácidos del líquido de mojado. Por último, en el caso 1.18c se observa la interacción mayoritariamente de los grupos ácidos superficiales con los grupos básicos del líquido de mojado, por lo tanto, este caso (c) se corresponde con superficies sólidas de carácter ácido.

Finalmente, es interesante comentar que el método Hüttinger puede realizarse también basándose en la dependencia del ángulo de contacto de avance respecto al pH. En este caso, la tensión superficial del líquido de mojado ($\gamma_{L/V}$) a diferentes valores de pH debe ser muy similar.

1.7.4. Métodos de determinación de la tensión superficial

Existen diferentes métodos de medida de la tensión superficial (gas/líquido) o interfacial (líquido/líquido). Se trata de medidas estáticas: método de Du Noüy o del anillo, método de Wilhelmy o de la placa, método de rotación de la gota (*spinning drop*), método de la gota colgante (*pendant drop*); o de medidas dinámicas: método de la presión de burbuja y método del volumen de la gota. Los métodos más utilizados son el método de Du Noüy (o del anillo) y el método de Wilhelmy (o de la placa). El tradicional método del anillo consiste en poner en contacto un anillo metálico de geometría conocida con el líquido a analizar, sumergirlo una cierta profundidad y hacerlo emerger de nuevo hacia arriba. Se trata de medir la fuerza máxima ejercida sobre el anillo mediante una electrobalanza (Fig. 1.19a). El líquido analizado moja perfectamente al anillo metálico (normalmente de aleación platino-iridio) utilizado, de modo que el ángulo de contacto sólido-líquido es de 0° ($\cos 0^\circ = 1$). El procedimiento utilizado en el método de la placa (Wilhelmy, 1863) es análogo al empleado en el método del anillo, exceptuando que en lugar de un anillo se utiliza una placa metálica (normalmente de platino) vertical de perímetro conocido (Fig. 1.19b).

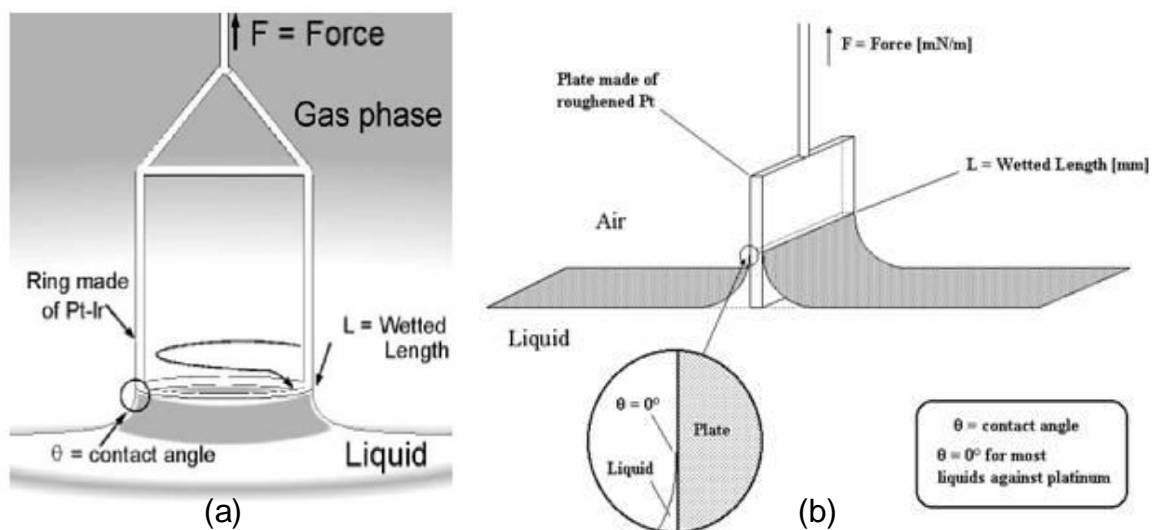


Figura 1.19.- Esquema de los métodos del anillo (a) y de la placa (b) para la determinación de la tensión superficial de un líquido

Para calcular la tensión superficial de un líquido, el método del anillo utiliza la fórmula:

$$\gamma_{L/V} = \gamma_{L/V}^* \cdot F = \frac{P}{2\pi \cdot (R_i + R_o)} \cdot F \quad \text{Ec. 1.10}$$

, donde:

- $\gamma_{L/V}$ Valor real de la tensión superficial (mN/m)
- $\gamma_{L/V}^*$ Valor medido de la tensión superficial (mN/m)
- F Factor de corrección. Se utiliza para tener en cuenta el peso del líquido que asciende el anillo (-)
- P Fuerza máxima ejercida sobre el anillo (mN)
- R_i Radio interior del anillo (m)
- R_o Radio exterior del anillo (m)

, mientras que el método de la placa utiliza esta otra fórmula:

$$\gamma_{L/V} = \frac{F_w}{L_w \cdot \cos\theta} \quad \text{Ec. 1.11}$$

, donde:

- $\gamma_{L/V}$ Tensión superficial (mN/m)
- F_w Fuerza (Wilhelmy) medida (N)
- L_w Perímetro mojado (m)
- θ Ángulo de contacto (rad)

Los anillos tienen un perímetro mojado del orden de tres veces superior a las placas. Esto implica que mediante el método del anillo se midan fuerzas mayores en la electrobalanza, lo que conlleva una mayor precisión. Este efecto no afecta a las medidas de tensión superficial, pero sí lo suele hacer en medidas de tensión interfacial. Sin embargo, el método del anillo requiere la realización de una corrección hidrostática y el conocimiento previo de la densidad del líquido a analizar, mientras que en el método de la placa no es necesario ni realizar correcciones ni conocer ninguna característica previa del líquido. En consecuencia, no es de extrañar que el método de la placa sea el más utilizado en la actualidad (Krüss GmbH, 2005).

1.7.5. Métodos de determinación del ángulo de contacto

Del mismo modo, también existen diferentes métodos de determinación del ángulo de contacto, que son los siguientes: método de la gota (*sessile drop*), *drop test*, método dinámico de Wilhelmy (o de la placa) y el método Washburn (o de sorción).

Método de la gota

El método de la gota se trata de un método óptico utilizado para determinar propiedades de mojado (ángulo de contacto estático y dinámico, energía libre superficial, etc.) en una región localizada sobre la superficie de un sólido. Consiste en determinar de forma directa el ángulo entre la línea de base de la gota y la tangente a la gota desde la línea de contacto sólido/líquido/vapor (Ver Fig. 1.17). Actualmente, dicha determinación del ángulo se realiza mediante modernas cámaras CCD de alta resolución.

Drop test

Un método muy aplicado en el ámbito textil, alternativo al método de la gota anterior, es el test de la gota (*drop test*), que consiste en dejar caer una gota del líquido deseado (generalmente agua destilada) sobre la superficie de un tejido y medir el tiempo que tarda este en absorber completamente la gota. Se trata de un método más sencillo y más rápido que el resto, pero que no permite diferenciar muestras con grados de hidrofilia (o hidrofobia) similares.

Método dinámico de Wilhelmy

El método dinámico de Wilhelmy o de la placa (Wilhelmy, 1863) es análogo al utilizado en la determinación de la tensión superficial pero, en este caso, en lugar de una placa se emplea el sustrato sólido a analizar (por ejemplo, una fibra textil), que debe tener una geometría uniforme. El balance de fuerzas entre el sólido y el líquido se muestra en la siguiente ecuación:

$$F = F_w + F_g - F_b \quad \text{Ec. 1.12}$$

, donde:

- F Fuerza medida en la electrobalanza del tensiómetro (N)
- F_w Fuerza de mojado (N)

F_g Peso del sólido (N)

F_b Fuerza de flotación del sólido en el líquido (N)

La electrobalanza del tensiómetro realiza una tara antes de que el sólido entre en contacto con la superficie del líquido. En consecuencia, resulta:

$$F = F_w - F_b \quad \text{Ec. 1.13}$$

La fuerza de flotación de una fibra se define mediante la siguiente ecuación:

$$F_b = \frac{\pi}{4} \cdot \rho \cdot g \cdot D_{ef}^2 \cdot h \quad \text{Ec. 1.14}$$

, donde:

ρ Densidad del líquido (kg/m³)

g Constante de gravedad (N/kg)

D_{ef} Diámetro eficaz de la fibra (m)

h Profundidad de inmersión de la fibra en el líquido

Si la densidad del líquido (ρ) y el diámetro eficaz de la fibra (D_{ef}) se mantienen constantes, la fuerza de flotación (F_b) aumentará de forma directamente proporcional a la profundidad de inmersión de la fibra en el líquido (h). Una forma práctica de eliminar la contribución de esta fuerza de flotación es realizar la regresión lineal de las fuerzas medidas durante el avance en la zona estable. La fuerza de mojado (F_w) será el valor obtenido en la extrapolación a profundidad de mojado cero, donde no existe todavía fuerza de flotación ($h=0$). Aún así, es interesante comentar que la fuerza de mojado en fibras suele ser de un orden bastante mayor a la fuerza de flotación (Hodgson y Berg, 1988; Molina, 2002; Koljonen y Stenius, 2005).

Una vez obtenida la fuerza de mojado (F_w), el ángulo de contacto se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$F_w = \gamma_{L/V} \cdot L_w \cdot \cos\theta \quad \text{Ec. 1.15}$$

, donde:

- $\gamma_{L/V}$ Tensión superficial del líquido
 L_w Perímetro mojado de la fibra
 θ Ángulo de contacto fibra-líquido

Otra característica del método dinámico de Wilhelmy es que la electrobalanza realiza mediciones de fuerza tanto en la inmersión (o avance) del sustrato sólido en el líquido como en la ascensión (o retroceso) del mismo (Fig. 1.20). Generalmente, en primer lugar se determina el perímetro mojado del sólido, L_w , mediante un líquido de mojado perfecto ($\theta = 0^\circ \rightarrow \cos 0^\circ = 1$) y tensión superficial, σ , conocida:

$L_w = \frac{F_w}{\sigma \cdot \cos \theta}$. Los líquidos que mojan perfectamente suelen tratarse de disolventes orgánicos (n-hexano, n-decano, hexadecano, diiodometano, etc.) que presentan tensiones superficiales muy bajas.

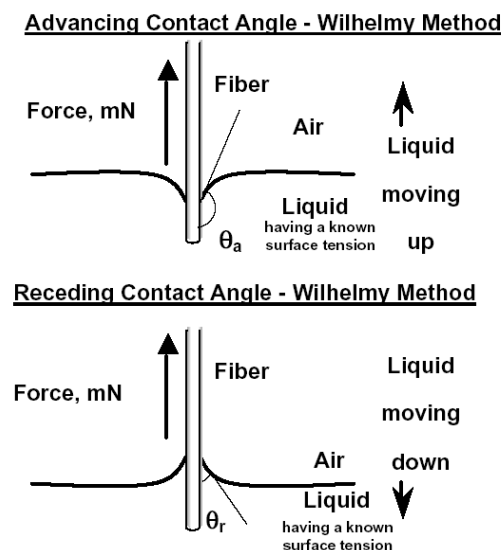


Figura 1.20.- Esquema del procedimiento de determinación de los ángulos de contacto de avance y de retroceso de una fibra mediante el método dinámico de Wilhelmy (Rulison, 1996)

Posteriormente se utiliza el valor de este perímetro mojado para calcular los ángulos de contacto de avance (θ_a), durante la inmersión, y de retroceso (θ_r), a lo largo de la ascensión, en el líquido deseado (agua destilada, por ejemplo). Los valores de fuerza determinados en el avance junto a los medidos en el retroceso posterior a este avance forman un ciclo de mojado. La diferencia entre un ángulo de contacto de avance y su correspondiente ángulo de contacto de retroceso se define como histéresis del ángulo de contacto, de modo que a cada ciclo de mojado le

corresponde un valor de histéresis. Aunque la histéresis del ángulo de contacto se ha estudiado ampliamente en las últimas décadas, sus verdaderas causas aún no se conocen completamente. La histéresis se atribuye a multitud de factores, principalmente: la heterogeneidad química superficial, la rugosidad, estados termodinámicamente metaestables en la interfase sólido/líquido/vapor, procesos de adsorción/desorción, procesos de difusión (penetración de líquidos y/o disolución de sólidos), deformación de la superficie, movilidad molecular, empaquetamiento de la superficie y volumen molecular del líquido sobre la superficie del sólido (Timmons y Zisman, 1966; Osipow y Krieger, 1977; Miller y Neogi, 1985; Marmur, 1994; Extrand y Kumagai, 1997; Fadeev y McCarthy, 1999; Lam et al., 2002; Canal, 2004).

Método de Washburn

La teoría de Washburn (Washburn, 1921) indica que si un sólido poroso se pone en contacto con un líquido de modo que el sólido no se sumerja en el líquido, sino que simplemente esté tocando su superficie, entonces se produce un ascenso del líquido a través de los poros por capilaridad. El método de Washburn (o de sorción) resultante de esta teoría sirve para determinar principalmente dos propiedades de materiales sólidos porosos (fibras, polvo, etc.): la velocidad de absorción de líquido y el ángulo de contacto promedio. El método de sorción se rige por la siguiente ecuación (Washburn, 1921):

$$t = A \cdot m^2 \quad \text{Ec. 1.16}$$

, donde:

- t Tiempo transcurrido a partir de que el sólido y el líquido entran en contacto
- A Parámetro que depende de las propiedades del sólido y del líquido
- m Masa de líquido absorbido en el sólido

Concretamente:

$$A = \frac{\eta}{c \cdot \rho^2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta} \quad \text{Ec. 1.17}$$

, donde:

- η Viscosidad del líquido

ρ	Densidad del líquido
σ	Tensión superficial del líquido
θ	Ángulo de contacto
c	Constante dependiente de la estructura porosa del sólido

La metodología consiste en determinar en primer lugar el parámetro c , capilaridad, mediante un líquido de mojado perfecto ($\theta = 0^\circ \rightarrow \cos\theta = 1$). La capilaridad se debe determinar como un parámetro promedio de varios experimentos. Se calcula a partir de la combinación de las dos fórmulas anteriores, resultando:

$$c = \frac{\eta}{\rho^2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta} \cdot \frac{m^2}{t} \quad \text{Ec. 1.18}$$

, donde se conocen la viscosidad (η), densidad (ρ), y tensión superficial (σ) del líquido. El parámetro $\frac{m^2}{t}$ se determina experimentalmente utilizando el tensiómetro a partir del cálculo de la pendiente de la recta resultante de la representación gráfica del cuadrado de la masa de líquido absorbida (m^2) respecto al tiempo de ensayo transcurrido (t). Una vez calculada la capilaridad (c) para un sólido en particular, ya es posible estudiar la mojabilidad de dicho sólido en un segundo líquido (por ejemplo, agua). Para determinar el ángulo de contacto se utiliza la siguiente fórmula:

$$\cos\theta = \frac{\eta}{c \cdot \rho^2 \cdot \sigma} \cdot \frac{m^2}{t} \quad \text{Ec. 1.19}$$

, donde se conoce la relación $\frac{\eta}{c \cdot \rho^2 \cdot \sigma}$ y el parámetro $\frac{m^2}{t}$ se determina de nuevo experimentalmente.

Comparación entre el método de Wilhelmy y el método de Washburn

El método dinámico de Wilhelmy para fibra única presenta los siguientes inconvenientes (Rulison, 1996):

- Curva o rizo (*curling*) en la superficie.
- Perímetro mojado irregular. Las fibras textiles no tienen una geometría cilíndrica perfecta, sino que presentan irregularidades. Estas

irregularidades son de especial importancia en el caso de fibras de origen natural, donde además se tiene una gran variabilidad de tamaños.

- c) Fuerzas detectadas muy pequeñas. En el caso de fibras son típicamente del orden de microgramos, mientras que las fuerzas medidas en ensayos de sorción son del orden de gramos.
- d) Difusión de líquido hacia el interior de la fibra. Puede afectar en las medidas de ángulo de contacto para fibras porosas.

El método de sorción no presenta ninguna de estas desventajas. Dicho método no requiere del conocimiento del perímetro mojado como prerrequisito. Sin embargo, en su lugar necesita el parámetro c (o capilaridad), que ya tiene en cuenta la posible porosidad de las fibras presentes en el sustrato sólido. El parámetro c se define como la constante de capilaridad de un material sólido poroso y viene dada teóricamente por la siguiente ecuación (Washburn, 1921):

$$c = \frac{1}{2} \cdot \pi^2 \cdot r^5 \cdot n^2 \quad \text{Ec. 1.20}$$

, donde:

- r Radio promedio del capilar en el sólido poroso
- n Número de capilares en la muestra

Los datos obtenidos mediante el método de sorción no permiten calcular independientemente ni r ni n . Sin embargo, al utilizar gran cantidad de fibras en lugar de una sola (método de Wilhelmy), las variaciones en el perímetro de la fibra son estadísticamente insignificantes. Debido a esto, el método de sorción requiere de un esfuerzo experimental inferior y tiene una repetitibilidad en la determinación de ángulos de contacto superior al método de Wilhelmy.

Por otro lado, el método de sorción también presenta algunos inconvenientes (Rulison, 1996):

- a) Requiere el conocimiento de propiedades del líquido, como la viscosidad, la densidad y la tensión superficial. Sin embargo, se trata de propiedades conocidas frecuentemente para la mayoría de líquidos utilizados.

- b) Debe existir absorción de líquido por capilaridad (*wicking*). Es decir, que el ángulo de contacto resultante ha de ser igual o inferior a 90° .
- c) Sirve para determinar únicamente ángulos de contacto de avance (*wetting*) y no de retroceso (*dewetting*), por lo que no permite calcular la histéresis.

La determinación de ángulos de contacto termodinámicamente significantes no es un trabajo trivial, de modo que es esencial utilizar una metodología y un procedimiento adecuados (Lam et al., 2002; Chibowski y Perea-Carpio, 2002). La elección del método más adecuado dependerá de la aplicación en cuestión y del sustrato a analizar (Zilles, 2004). En el caso del algodón, se han utilizado tanto el método de la gota (Pongprayoon et al., 2003; Sun y Stylios, 2004), como los métodos de Wilhelmy (Hsieh et al., 1992, 1994, 1995, 1996; Hartzell y Hsieh, 1998, 2000; Whang y Gupta, 2000; Pongprayoon et al., 2003; Buschle-Diller et al., 2005) y de Washburn (Kissa, 1981; Rhee et al., 1993; Stana-Kleinschek et al., 2002; Topalović et al., 2007; Simončič y Rozman, 2007).

1.7.6. Mojabilidad de sustratos textiles

La mojabilidad de fibras es una propiedad fundamental de muchas áreas de la ciencia y la ingeniería. El mojado de la superficie de las fibras influye en la procesabilidad del material y en sus posibles aplicaciones. En el caso de textiles, las interacciones de las fibras con líquidos dependen fuertemente de las propiedades superficiales de mojado, así como de procesos de sorción por capilaridad, adsorción superficial y posible difusión del líquido hacia el interior de las fibras (Kissa, 1996).

Los ángulos de contacto sobre fibras naturales pueden medirse directamente (método de la gota) o indirectamente (métodos de Wilhelmy y de Washburn). Sin embargo, el método Wilhelmy presenta una dificultad añadida en su aplicación debida a la gran variabilidad tanto en el perímetro como en la forma de las fibras naturales (Van Hazendonk et al., 1993). Whang y Gupta, 2000, utilizaron un alambre de platino con un peso colgado de una fibra de algodón con el objetivo de mantenerla perfectamente perpendicular a la superficie del líquido de mojado durante la determinación de su ángulo de contacto. En este caso, los valores de perímetro mojado se obtuvieron a partir del análisis de las imágenes de SEM de la

sección transversal de las fibras individuales. Hsieh et al., 1991, describieron al detalle la metodología de medida de ángulos de contacto dinámicos sobre fibras individuales, basada en el método de la placa (Wilhelmy, 1863). Estudiaron diversos parámetros, tales como: velocidad de inmersión en agua, efecto de diferentes líquidos de mojado perfecto, efecto del corte sobre la geometría de la punta de la fibra, efecto de la profundidad de inmersión y efecto de ciclos de mojado consecutivos, entre otros. Posteriormente, se describió un método de medida simultánea de características de mojabilidad y retención de líquidos sobre fibra o tejido (Hsieh y Yu, 1992) y sobre hilo (Pongprayoon et al., 2003). Estas medidas experimentales confirman que los ángulos de contacto algodón-agua promedio no dependen de la configuración en que se encuentre el algodón (fibra, hilo o tejido) ni de la capacidad de retención de agua. Sin embargo, se observó que la variabilidad en el caso de mediciones sobre fibra es mucho mayor a la obtenida sobre tejido. Las posibles causas de estas diferencias de variabilidad son las siguientes: irregularidades dimensionales a lo largo del eje y en dirección transversal a la fibra de algodón, diferencias de mojabilidad por el carácter heterogéneo de la superficie de las fibras (Hsieh y Yu, 1992; Hsieh, 1994).

La celulosa y las hemicelulosas son polisacáridos (apartado 1.1.3) de naturaleza hidrofílica que poseen ángulos de contacto en agua de 20-30°. Sin embargo, las grasas y ceras presentan una gran influencia en la mojabilidad de fibras celulósicas, incluso si están presentes en pequeñas cantidades. Esto se debe a su naturaleza hidrófoba y a su tendencia a acumularse en la superficie de las fibras (Hodgson y Berg, 1988; Östenson y Gatenholm, 2005).

Se ha comprobado que el estudio de la mojabilidad de tejidos de algodón a través del ángulo de contacto en agua permite evaluar las diferencias superficiales existentes entre tejidos de algodón crudo con tejidos sometidos a tratamientos diferentes, tales como: lavado y extraído con disolvente orgánico (Hsieh y Yu, 1992), descolado (Simončič y Rozman, 2007), descruado (Hsieh, 1994; Hsieh et al., 1996; Hartzell y Hsieh, 1998, 2000; Whang y Gupta, 2000; Stana-Kleinschek et al., 2002; Simončič y Rozman, 2007), mercerizado (Stana-Kleinschek et al., 2002; Buschle-Diller et al., 2005), blanqueado (Hsieh et al., 1996; Buschle-Diller et al., 2005; Navarro y Bautista, 2005; Topalović et al., 2007), recubrimientos con

polímeros (Pongprayoon et al., 2003; Buschle-Diller et al., 2005) o tratado enzimáticamente (Hartzell y Hsieh, 1998; Buschle-Diller et al., 2005).

Por otro lado, se ha observado que los tratamientos con ozono incrementan las propiedades de mojado de fibras lana (Thorsen et al., 1979b), de poliamida 6 y poliéster (Lee et al., 2006) y de fibras celulósicas (John et al., 1978). Koljonen y Stenius (2005) han caracterizado la superficie de fibras individuales de pulpa de papel tratadas con ozono mediante el método de Wilhelmy, observando una disminución significativa en el ángulo de contacto. Östenson y Gatenholm (2005) han estudiado recientemente la mejora en las propiedades de mojado y absorción de agua producida en fibras lignocelulósicas tratadas con ozono. Navarro y Bautista (2005; resultados no publicados) han estudiado en profundidad la influencia de diversas variables utilizadas en los tratamientos de algodón con ozono sobre el ángulo de contacto determinado sobre fibra única de algodón mediante el método de Wilhelmy y sobre tejido de algodón mediante el método de Washburn.

1.8. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

El presente apartado se subdivide en dos subapartados. El primero muestra los fundamentos teóricos de la técnica de XPS mientras que el segundo presenta las principales aplicaciones de esta técnica, especialmente sobre sustratos de algodón.

1.8.1. Fundamentos teóricos

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), consiste en someter una muestra sólida a una radiación electromagnética proveniente de una fuente de rayos X y detectar los electrones emitidos por dicha muestra por efecto fotoeléctrico (Herglotz, 1978) (Fig. 1.21).

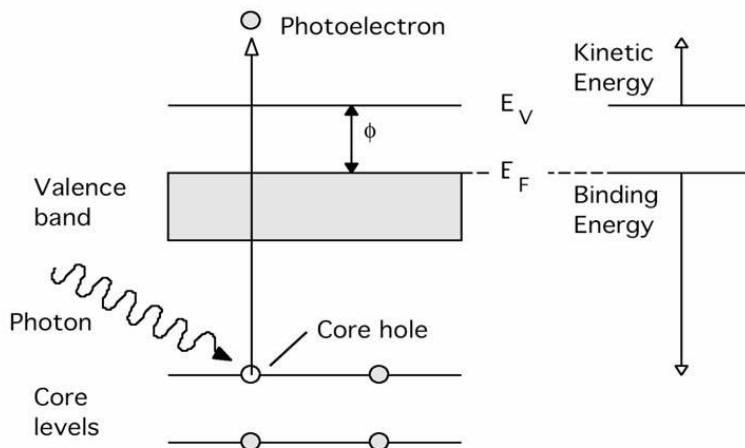


Fig. 1.21.- Esquema del principio de funcionamiento de la técnica XPS

La ecuación fundamental en XPS es la siguiente (Briggs y Seah, 1994):

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad \text{Ec. 1.21}$$

, donde:

- E_K Energía cinética del fotoelectrón emitido (eV)
- $h\nu$ Energía de la radiación incidente: h es la constante de Planck ($6.6261 \cdot 10^{-34}$ J·s); ν es la frecuencia (s^{-1})
- E_B Energía de enlace del electrón (eV)
- ϕ Función de trabajo del analizador. Factor de corrección debido al contacto eléctrico entre muestra y analizador (eV)

Las energías de enlace se expresan respecto a un nivel de referencia. La energía de enlace en fase gaseosa es la necesaria para llevar al electrón a potencial cero (nivel de vacío, E_V en Fig. 1.21) con energía cinética nula. La energía de enlace en sólidos es la necesaria para llevar al electrón al nivel de Fermi (E_F en Fig. 1.21) (Baker y Betteridge, 1972).

Las fuentes de rayos X utilizadas en XPS son de aluminio (Al) o de magnesio (Mg). La emisión de interés para ambas fuentes es la K_α , siendo $K_\alpha(\text{Al})$ de 1487 keV con una anchura de 1 eV y $K_\alpha(\text{Mg})$ de 1254 keV con una anchura de 0.8 eV. La resolución de un espectro XPS (o anchura mínima distinguible entre dos picos) viene dada por la incertidumbre en la energía de la radiación. Los ánodos de Mg o Al

poseen líneas de energía relativamente estrechas y suficientemente intensas. Si se utiliza un monocromador se consigue mayor resolución, pero a cambio de una pérdida de intensidad (Briggs y Seah, 1994).

El calibrado de la escala de energía para el análisis mediante XPS de metales consiste en tomar el cero en el nivel de Fermi del metal, que corresponde a la mayor energía cinética en la banda de valencia del espectro XPS. Para el caso de materiales aislantes, la emisión de electrones junto al contacto eléctrico entre muestra y analizador da lugar a una carga superficial. Como consecuencia, se genera un campo eléctrico que disminuye la energía cinética de los electrones emitidos y produce el corrimiento de las líneas hacia energías de enlace mayores. En este caso, es necesario utilizar estándares internos en el calibrado. También se puede utilizar un cañón de flujo de electrones (*electron flood gun*) como accesorio acoplado al espectrofotómetro XPS. Dicho accesorio suministra una gran corriente de electrones de baja energía a la superficie de la muestra que es capaz de compensar la carga superficial. En el caso de fibras celulósicas, lo más habitual es referenciar la escala de energía al pico principal del C1s a 285.0 eV. (Dorris and Gray, 1978a, 1978b).

La técnica de XPS permite identificar y cuantificar la composición elemental en superficie de un sólido. En la figura 1.22 se muestra a modo de ejemplo un espectro XPS para fibra de algodón crudo.

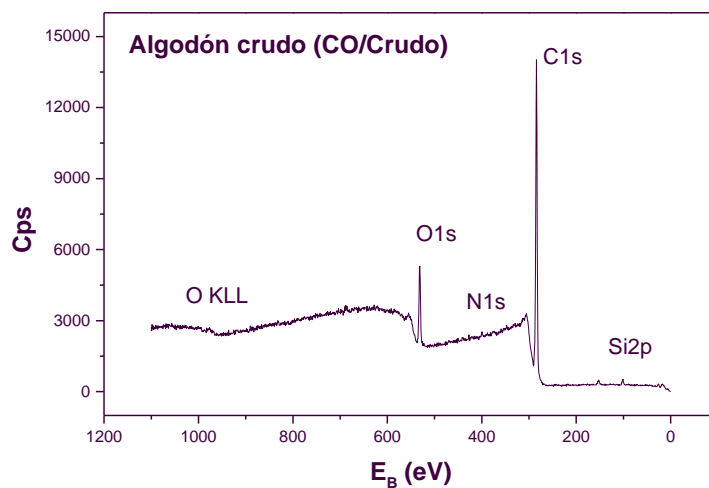


Fig. 1.22.- Espectro XPS general obtenido sobre fibra de algodón crudo

Las intensidades o áreas de los picos son la base del análisis cuantitativo. La fórmula que relaciona la intensidad de los picos de espectros XPS con la concentración en superficie de la muestra analizada es la siguiente:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A f_A}{n_B f_B} \quad \text{Ec. 1.22}$$

, donde:

$\frac{I_A}{I_B}$	Relación de intensidades de picos para los componentes A y B
$\frac{n_A}{n_B}$	Relación entre las concentraciones efectivas de A y B
$\frac{f_A}{f_B}$	Relación entre los factores de sensibilidad de A y B debidos al espectrómetro XPS

La fórmula anterior es válida si dos componentes (A y B) utilizan líneas de energía parecidas, si se comparan líneas de especies con número atómico parecido o líneas separadas por un corrimiento químico y si se fijan los ángulos de detección (α) en valores constantes (Molina, 2002).

La sensibilidad superficial de la técnica depende del recorrido libre medio de los electrones (λ) en la matriz sólida. El 95% de la señal se debe a los fotoelectrones que se generan en una capa de espesor 3λ . Existen diferentes métodos para estudiar los perfiles de composición en profundidad mediante XPS. Estos métodos pueden ser destructivos (*sputtering* superficial combinado con análisis XPS) o no-destructivos (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X con resolución de ángulo, ARXPS; análisis de la dispersión inelástica). El *sputtering* superficial combinado con XPS consiste en realizar un bombardeo de la superficie sólida con átomos de elementos inertes (Ar, N, etc.) e ir analizando simultáneamente la composición superficial del sólido bombardeado mediante XPS. El ARPS se utiliza habitualmente para obtener composiciones superficiales con diferente resolución en profundidad (d). Esta técnica consiste en realizar espectros XPS variando el ángulo de detección (α), teniendo en cuenta que:

$$d = 3\lambda \cos \alpha \quad \text{Ec. 1.23}$$

Por último, el análisis de la dispersión inelástica se basa en que un conjunto de electrones monoenergéticos localizados a una determinada profundidad bajo la superficie se dispersan únicamente por la excitación de plasmones produciendo pérdidas energéticas (Briggs y Seah, 1994). El *background* asociado a un pico principal depende de la distribución superficial de las especies y, en consecuencia, puede usarse para analizar perfiles de composición en profundidad. Tougaard et al., (1983, 1984) estudiaron este tema en detalle y definieron el parámetro D (relación entre el área del pico fotoelectrónico de XPS con dispersión elástica respecto la altura del background 30eV bajo el pico principal), que es un parámetro muy útil para obtener perfiles de composición en profundidad sobre diferentes sustratos (metales, polímeros, cerámicos, etc.). A mayor sea la relación pico-*background* (valores de D elevados) para un elemento presente en una determinada muestra, más en superficie se encontrará dicho elemento. Es decir, que habrá una proporción más alta de ese elemento en las capas más superficiales y una proporción menor en las capas más profundas. Del mismo modo, a menor relación pico-*background* (valores de D bajos), más “enterrado” se encontrará el elemento en la superficie de la muestra (Tougaard et al., 1983, 1984, Tougaard, 1986).

La espectroscopia XPS permite calcular de forma semicuantitativa el porcentaje de grupos funcionales de un elemento superficial. La energía de enlace de los electrones de un átomo depende de los enlaces químicos entre dicho átomo y los átomos colindantes. Los electrones más externos (enlazantes y de la banda de valencia) suelen ser los que participan en enlaces químicos haciendo que los electrones más internos se vean más atraídos por el núcleo. Este fenómeno se conoce como corrimiento químico (*chemical shift*). Los espectros XPS son capaces de apreciar corrimientos químicos (del orden de unos pocos eV) debidos a los diferentes grupos funcionales de un mismo elemento químico. El método más utilizado para determinar el porcentaje de grupos funcionales es la deconvolución del espectro de alta resolución del C1s en tantas curvas gaussianas y/o lorentzianas como funcionalidades estén presentes en la superficie del sólido analizado (Briggs y Seah, 1994).

Algunos investigadores (Pireaux et al., 1977; Winarski et al., 1998; Mähl et al, 1999; Kurmaev et al., 2002a, 2002b, 2004) han analizado la región de banda de valencia

de los espectros XPS (XPS-VB) de polímeros. La mayoría de estos estudios se han realizado simultáneamente mediante espectroscopia de emisión de rayos X (XES). Generalmente se utiliza la teoría de densidad funcional (DFT) para calcular espectros XPS-VB teóricos, que se comparan con los obtenidos experimentalmente. Todos estas investigaciones junto a los espectros XPS-VB experimentales pueden servir para estudiar cualitativamente diferentes funcionalidades del átomo de carbono, principalmente: C=C, C-C/C-H, C-OH, C=O y COOR.

1.8.2. Aplicaciones

Después de la mayoría de tratamientos aplicados sobre algodón (desencolado, descrudado, blanqueo, etc.), todavía existen impurezas (básicamente ceras, proteínas y pectinas) en el tejido. Estas impurezas pueden detectarse mediante colorantes específicos (Peters, 1967). Estos métodos de detección son sólo cualitativos y poco precisos. Sin embargo, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica de análisis superficial que tiene una profundidad de penetración de unos pocos nanómetros (Briggs y Seah, 1994). Debido a que las impurezas de la celulosa se encuentran principalmente en las capas más externas de las fibras de algodón, esta técnica es muy útil para caracterizar pequeñas cantidades de este tipo de impurezas.

Existen algunos estudios de XPS realizados sobre hilos (Souto et al., 1996) o tejidos de algodón (Buchert et al., 1999; Buchert et al., 2000; Xu, Shyr, 2001; Buchert et al., 2001; McCord et al., 2003; Johansson et al., 2004; Frás et al., 2005; Mitchell et al., 2005; Pongprayoon et al., 2005; Yeqiu et al., 2005; Cai y Qiu, 2006; Kistaiviah et al., 2006; Sun y Stylios, 2006; Titov et al., 2006; Yuranova et al., 2006; Ishimaru et al., 2007). De hecho, desde 1978 han aparecido numerosos trabajos que utilizan la técnica de XPS para estudiar cambios superficiales en fibras de celulosa; para madera y papel (Dorris y Gray, 1978a; b; Laine et al., 1994; Johansson et al., 1999; Gustafsson et al., 2003), para films de celulosa tipo I (Catherine y Gray, 2002), para fibras de poliamida 6 y poliéster (Lee et al., 2006), para fibras y tejidos de lino y de algodón (Buchert et al., 1999; Buchert et al., 2001), para exopolisacáridos (Johansson y Saastamoinen, 1999), para tejidos algodón (Sun y Stylios, 2006) o lana (Molina, 2002; Sun y Stylios, 2006) tratados con plasma, para fibras

lignocelulósicas ozonizadas (Östenson y Gatenholm, 2005), para tejidos de lana tratados con ozono (Thorsen et al., 1979b).

1.9. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER ASOCIADA A UN ACCESORIO DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

Este noveno apartado se divide en dos partes. En primer lugar se explican los fundamentos teóricos de la técnica, mientras que en segundo lugar se muestran las aplicaciones de esta técnica sobre sustratos de algodón.

1.9.1. Fundamentos teóricos

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier asociada a un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) consiste en hacer incidir una radiación infrarroja en forma de haz láser sobre una muestra (tejido de algodón, por ejemplo) depositada sobre un cristal de ZnSe (KRS5) ó Ge. Dentro del cristal tienen lugar una serie de reflexiones múltiples del haz láser. Cada una de estas reflexiones produce una onda evanescente que penetra en la muestra, perdiéndose de ese modo parte de la energía de la radiación infrarroja (Figura 1.23).

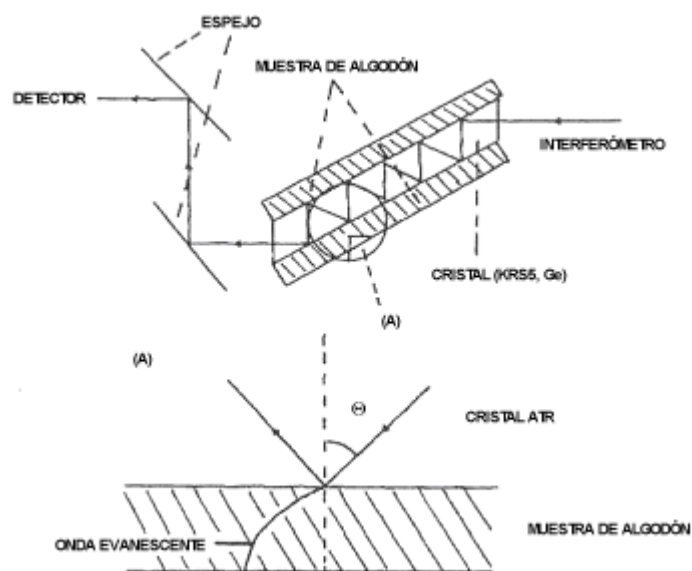


Fig. 1.23.- Esquema del dispositivo experimental de la técnica FTIR-ATR. (A) Detalle de una reflexión del haz infrarrojo principal sobre una muestra de algodón

La sensibilidad de análisis de la técnica FTIR-ATR se determina mediante la profundidad de penetración de la onda evanescente (d , ver fórmula). En materiales

poliméricos, la profundidad de penetración típica está entre decenas y unidades de micra (Chatzi et al., 1997).

$$d = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}}$$

Ec. 1.24

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1}$$

Donde:

d	Profundidad de análisis
λ	Longitud de onda del haz infrarrojo
θ	Ángulo de incidencia del haz respecto a la normal a la superficie
n_{21}	Relación entre índices de refracción del sustrato (n_2) y del cristal (n_1)

La intensidad de las bandas de absorción en FTIR-ATR es proporcional a la concentración de una determinada especie en la superficie de la muestra analizada. En materiales que no poseen una superficie completamente lisa, dicha intensidad depende de la presión con la que la muestra se coloca sobre el cristal. Para minimizar esta dependencia, se debe presionar el tejido de algodón sobre el cristal siempre con la misma intensidad. Por otro lado, la cantidad de muestra analizada no es siempre la misma entre diferentes análisis. En consecuencia, es conveniente normalizar los espectros a la intensidad de una banda conocida y que se mantenga constante con independencia de los tratamientos aplicados (Koenig, 1999).

Los espectros IR de sustratos celulósicos contienen gran cantidad de información sobre su estructura. Sin embargo, mucha de esta información permanece oculta en bandas de absorción muy amplias, que consisten en zonas de absorción IR características solapadas o no resueltas. Esto comporta que la interpretación de los espectros sea difícil (Kokot et al., 2002).

Existen diversos tipos de celulosa según su estructura cristalina: celulosa I, celulosa II y celulosa amorfa. La celulosa I presenta un fenómeno de alomorfismo en su estructura cristalina I, ya que ésta se puede encontrar en forma I α o I β . En general, las muestras de algodón son ricas en celulosa I β . Sin embargo, algunos procesos

fisicoquímicos como el mercerizado pueden provocar cambios en la forma cristalina de la celulosa I (transición de I β a I α) (Hermans 1949; Nicoll et al. 1954; Warwicker et al. 1966; Krässig 1993; Dinand, 2002). Otros procesos aplicados sobre algodón como el tratamiento con amoníaco (Weinstein y Broido, 1970) o la molienda en un molino de bolas (*ballmilling*) (Patai y Halpern, 1970) conllevan cambios en la estructura cristalina (transición de celulosa I a celulosa II o celulosa amorfa). Las bandas de IR características de las formas cristalinas I α y I β de la celulosa son 750 cm⁻¹ y 710 cm⁻¹, respectivamente (Sugiyama et al., 1991). Un estudio posterior (Yamamoto et al., 1996) ha utilizado las bandas a 750 cm⁻¹ y 710 cm⁻¹, analizando la forma de los espectros y comparando las relaciones con las fracciones másicas determinadas mediante CP/MAS ¹³C NMR. Todos estos estudios se han realizado con compuestos celulósicos de alta ordenación como *Cladophora*, *Valonia*, y bacterias basadas en celulosa, cuyos espectros FT-IR muestran bandas distintas a los espectros de la celulosa de algodón (Åkerholm et al., 2004).

Mediante espectroscopia FTIR-ATR se puede determinar el índice de cristalinidad de muestras de algodón tratadas con ozono. El índice de cristalinidad IR o índice de Orden Lateral (IOL) (O'Connor et al., 1958; Nelson y O'Connor, 1964) se define como la relación de intensidad entre los picos de absorbancia a 1427 y 895 cm⁻¹, asignados al modo *bending* de CH₂ (Liang y Marchessault, 1959) y a la deformación de CH anomérico (Blackwell et al., 1970), respectivamente. Kataoka y Kondo (1998) determinaron la correlación existente entre los índices de cristalinidad de IR (Nelson y O'Connor, 1964) y de rayos X (Jayme y Knolle, 1964) para *V. ventricosa* purificada (rica en celulosa I α) y muestras de algodón (rico en celulosa I β). Previamente, Wakelin et al. (1959) ya habían propuesto una relación para determinar el grado de cristalinidad obtenido mediante difracción de rayos X en función del índice de cristalinidad IR.

1.9.2. Aplicaciones

La figura 1.24 muestra un espectro FTIR de tejido de algodón realizado mediante pastilla de KBr. Se presenta en unidades de transmitancia.

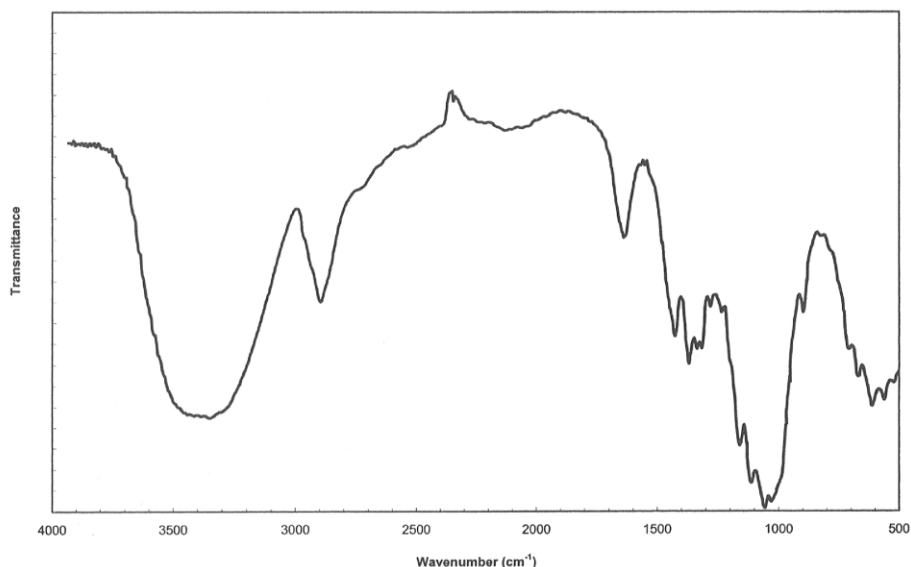


Fig. 1.24.- Espectro FTIR de tejido de algodón realizado con pastilla de KBr mediante un espectrofotómetro IR Nicolet Impact 410 (Sricharussin et al., 2004)

Aunque los tejidos de algodón crudo poseen impurezas como grasas y ceras, la cantidad en que están presentes estas impurezas es demasiado pequeña como para que se observen con claridad en los espectros de transmisión FTIR. Sin embargo, los espectros FTIR-ATR son más sensibles a la superficie y permiten determinar la presencia de ceras y pectinas de forma semicuantitativa (Chung et al., 2004).

La Tabla 1.7 muestra las principales asignaciones de las bandas de absorción FTIR para sustratos de algodón (Liang y Marchessault, 1959; Blackwell et al., 1970; Hartzell-Lawson y Hsieh, 2000; Kokot et al., 2002; Kačuráková et al., 2002; Chung et al., 2004; Schwanninger et al., 2004; Wang et al., 2006).

Tabla 1.7.- Principales bandas de absorción del espectro FTIR para fibra de algodón

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Compuestos/grupos químicos
3604-3633	H ₂ O	Agua
3560	H ₂ O	Agua absorbida enlazada débilmente
3400-3470	ν(O2-H2...O6 intramolecular)	Celulosa
3340	ν _{as} (NH ₂)	Aminas en proteínas
3300-3370	ν(O3-H3...O5 intramolecular)	Celulosa
3268	ν(O6-H6...O3' intermolecular)	Celulosa Iβ

3227-3232	$\nu(\text{O6-H6...O3' intermolecular})$	Celulosa $\text{I}\alpha$
3200	$\nu_s(\text{NH}_2)$	Aminas en proteínas
2968	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	Celulosa (grupos CH_2OH)
2950	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	Impurezas en pared primaria
2940	$\nu(\text{CH})$	Impurezas en pared primaria
2923	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	Celulosa (grupos CH_2OH)
2913-2918	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	Impurezas en grasas y ceras (cadenas alquílicas largas)
2904-2917	$\nu(\text{CH})$	Impurezas en pared primaria
2878	$\nu_s(\text{CH}_2)$	Celulosa (grupos CH_2OH)
2849-2852	$\nu_s(\text{CH}_2)$	Impurezas en grasas y ceras (cadenas alquílicas largas)
2835-2840	$\nu(\text{OCH}_3)$	Impurezas en pared primaria
2838	$\nu_s(\text{CH}_2)$	Celulosa
1740-1750	$\nu(\text{C=O})$	Ésteres, ácidos grasos, amidas en celulosa, pectinas, ...
1720-1738	$\nu_{as}(\text{C=O})$	En pectinas y/o ceras (aldehídos, cetonas, ésteres, carboxilatos) y/o hemicelulosas
1709-1738	$\nu(\text{C=O})$	Carbonilos y ésteres no conjugados presentes en carbohidratos
1655-1675	$\nu(\text{C=O})$	Arlcetonas p-sustituidas (con sustituyentes de elevada carga electromagnética) conjugadas
1633-1650	$\text{H}_2\text{O} / \delta(\text{OH})$	Moléculas de agua absorbida
1620	Deformación N-H / $\nu(\text{C-N})$ (puentes de hidrógeno)	Amidas en proteínas
1600-1617	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	Impurezas en grasas, ceras y/o pectinas
1593-1605	Vibraciones del esqueleto aromático junto a $\nu(\text{C=O})$	Celulosa, pectinas, materia coloreada
1547	$\nu(\text{N-H})$	Aminas en proteínas
1505-1515	Vibraciones del esqueleto aromático	Celulosa, pectinas, materia coloreada

1454-1460	$\delta_{as}(\text{CH})$ en grupos metoxilo (OCH_3)	Ésteres metoxilados especialmente en pectinas
1450-1470	Deformación asimétrica de CH_3 y CH_2 / <i>Scissoring</i> simétrico del CH_2 del anillo pirano / Deformación del OH	Impurezas en grasas y ceras (cadenas alquílicas largas), celulosa y pectinas
1430-1435	$\delta(\text{C-OH})$	Grupos alcohol en celulosa, pectinas, ...
1429-1433	$\delta(\text{CH})_w$ en el plano	Celulosa
1426-1427	$\delta_s(\text{CH}_2)$	Celulosa
1416-1430	Vibraciones del esqueleto aromático junto a deformación CH en el plano / <i>Scissoring</i> de CH_2	Celulosa, pectinas, materia coloreada
1400	$\nu_s(\text{COO}^-)$	Impurezas en grasas, ceras y/o pectinas
1368	$\delta_s(\text{CH})$ del grupo metoxilo (OCH_3)	Ésteres metoxilados especialmente en pectinas
1368-1375	$\delta(\text{CH})$ (deformación por $\nu(\text{CH})$)	Celulosa
1365-1370	$\nu(\text{CH alifático})$ en CH_3 ; no en OCH_3	Impurezas en pared primaria (cadenas alquílicas largas)
1362	$\delta_s(\text{CH}_2)_w$	Celulosa (Orientación perpendicular)
1360	Deformación simétrica de CH_3	Impurezas en pared primaria
1335-1365	Deformación de OH	Celulosa
1335-1338	$\delta(\text{OH})$ en el plano	Celulosa
1325-1330	OH fenólico	Materia coloreada
1316-1320	$w(\text{CH})$	Celulosa
1315-1317	<i>Rocking</i> de CH_2	Celulosa
1317	$\delta_s(\text{CH}_2)_w$	Celulosa (Orientación perpendicular)
1312	$\delta(\text{OH})$ en el plano	Celulosa
1281-1282	Deformación por $\nu(\text{CH})$	Celulosa, pectinas
1277-1282	Deformación de CH	Celulosa, pectinas
1266-1270	Anillo junto a $\nu(\text{C=O})$	Celulosa, pectinas
1250	$\nu(\text{C-O})$	Ésteres
1243	$\nu(\text{C-O})$	En pectinas
1236-1247	$\delta(\text{OH})$ en el plano	En celulosa

1225-1235	Deformación de OH en el plano / COOH	Celulosa, pectinas
1221-1230	$\nu(\text{C-C})$ junto a $\nu(\text{C-O})$ junto a $\nu(\text{C=O})$	Celulosa, pectinas
1201-1204	$\delta(\text{OH})$ en el plano	Celulosa
1200-1205	Deformación de OH en el plano	Celulosa
1200	$\nu(\text{C-OH})$	Impurezas en grasas, ceras y/o pectinas (ácidos carboxílicos)
1125-1178	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	Enlace glucosídico entre anillos (orientación paralela) en pectinas y/o celulosa
1115-1120	$\nu_{\text{as}}(\text{anillo}) / \nu(\text{C-C}) / \nu(\text{C-O})$	Celulosa, pectinas
1115	$\nu(\text{C-O}) / \nu(\text{C-C})$	C2-O2 en celulosa
1108-1130	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	Enlace glucosídico entre anillos (orientación paralela) en pectinas y/o celulosa
1097-1100	$\nu(\text{C-O}) / \nu(\text{C-C})$	Anillo en pectinas
1086	Deformación de C-O	En alcoholes secundarios y éteres alifáticos
1058-1062	$\nu(\text{C-O}) / \nu(\text{C-C})$	C3-H-O3-H (orientación paralela) en celulosa
1057-1092	$\nu_{\text{as}}(\text{anillo})$ en el plano	Celulosa, pectinas
1050	$\nu(\text{C-O})$	Celulosa, pectinas
1035	$\nu(-\text{O}-)$	Éteres
1030-1042	$\nu(\text{C-O})$	Celulosa, pectinas
1030-1035	Deformación de CH aromático en el plano junto a deformation de C-OH en alcoholes primarios junto a $\nu(\text{C=O})$ no conjugado	Celulosa, pectinas
1030-1033	$\nu(\text{C-O}) / \nu(\text{C-C})$	C6-H-O6-H (orientación paralela) en celulosa
1019	$\nu(\text{C-O}) / \nu(\text{C-C})$	C2-C3, C2-O2, C1-O1 en pectinas
1015-1060	$\nu(\text{C-O})$	Principalmente en C3-O3H
1000-1015	$\nu(\text{C-O}) / \nu(\text{C-C})$	C6-H2-O6 (orientación paralela) en celulosa
985-1002	$\nu(\text{C-O})$	Celulosa, pectinas
960	$\delta(\text{C-O})$	En pectinas (orientación paralela)

915-925	CH fuera de plano (aromático)	Celulosa, pectinas
898-900	$\nu(\text{C1-O-C4})$	Enlace β -glucosídico
892-897	$\delta(\text{C1-H})$ / Deformación del CH anomérico	Enlace β -anomérico en celulosa (orientación paralela)
853-858	CH fuera de plano en posición 2, 5 y 6 del anillo glucosídico	Celulosa, pectinas
833	Anillo	En pectinas (orientación paralela)
800-1000	$\nu(\text{O-O})$	Radicales peróxido (vibración muy débil generalmente solapada por otras)
715	<i>Rocking</i> de CH_2	Celulosa I β
670	$\delta(\text{C-OH})$ fuera de plano	Celulosa

NOTA: Vibraciones IR: ν : stretching, δ : bending, w: wagging, $_s$: simétrico, $_{as}$: asimétrico

1.10. MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM)

Este apartado se divide en tres partes. En primer lugar se explican los fundamentos teóricos de la técnica. Posteriormente se explican los diferentes modos de operación utilizados. Finalmente se muestran las aplicaciones de esta técnica sobre diferentes sustratos.

1.10.1. Fundamentos teóricos

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se trata de una técnica multidisciplinaria muy útil en la caracterización avanzada de materiales poliméricos. La técnica AFM facilita imágenes de estructuras superficiales de alta resolución para escalas muy amplias (de unos pocos nanómetros a centenares de micras). Esta capacidad se utiliza para analizar cuantitativamente la rugosidad superficial con un grado de precisión y exactitud muy elevado. Se trata de una herramienta complementaria de muchas otras técnicas utilizadas en el análisis de polímeros como: la cromatografía, el *light scattering*, las microscopías óptica y electrónica, la difracción de rayos X, etc. (O'Connor et al., 2003).

La t cnica consisteix en situar un sensor, format per una palanca de suport i una punta de dimensions nanom tricas microfabricada en Si o Si₃N₄, molt propera (del ordre de  ) a la superfície de una mostra i detectar la deflexió (o desviació) que experimenta la sonda durant el seu recorregut sobre la superfície de la mostra. Esta deflexió est  causada per petites forces entre el extrem de la punta i la superfície de la mostra i es proporcional a la distància punta-mostra. La manera de detectar-la consisteix en fer incidir un làser sobre la part externa de la palanca i detectar automàticament la seva reflexió amb l'ajuda d'un fotodiodo l ser. En cas de detectar-se un canvi de senyal (diferència entre el valor real segun la força punta-muestra i el valor del *set-point*), un sistema de retroalimentació (o controlador electrònic) es encarrega d'analitzar-lo i enviar un senyal de voltatge al piezoelèctric sobre el que està col·locada la mostra, que ajusta verticalment la separació punta-muestra mantenint constant la força d'interacció durant el rastreig. El piezoelèctric està connectat a un sistema d'adquisició d'imatges que recull tots els dades *on-line*. Les variacions en la separació punta-muestra es transformen en imatges informàtiques d'altura (z), que corresponen a localitzacions superficials puntuals (x, y). La figura 1.25 mostra un esquema del principi de funcionament d'un microscopi AFM.

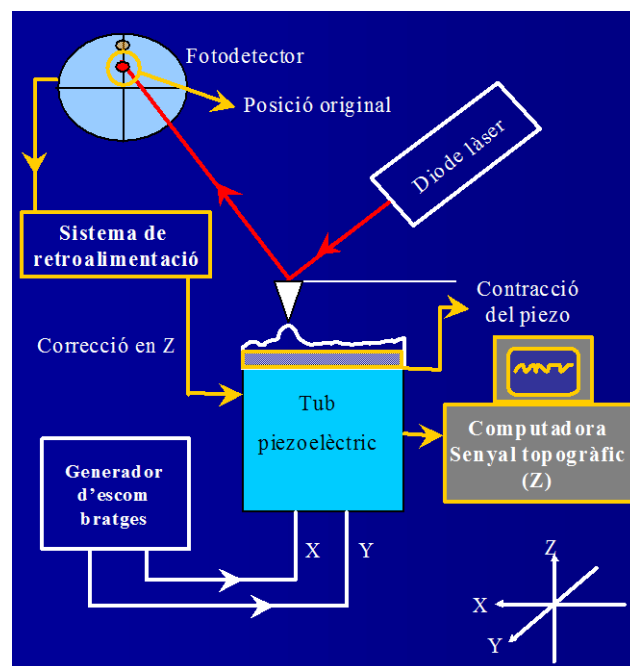


Fig. 1.25.- Esquema del principi de funcionament d'un microscopi AFM (Fuente: Unidad de Técnicas Nanométricas de los Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona)

La instrumentaci  en AFM consta de:

a) *Sensor AFM (o conjunto punta-palanca)*: las puntas presentan forma piramidal o cónica, algunas micras de altura, ángulos de apertura de 30° a 90° y diámetros de 10 a 100 nm. Sobre estos conjuntos punta-palanca se pueden aplicar diferentes tipos de recubrimientos con tal de:

- Aumentar la reflectividad de la parte opuesta a la punta y mejorar de ese modo la detección del haz láser incidente (propiedades ópticas).
- Dotar de propiedades eléctricas o ferromagnéticas a las puntas (propiedades eléctricas y magnéticas).
- Incorporar un componente termosensible al vértice de la punta (propiedades térmicas).
- Mejorar el desgaste en el ápice de la punta (*tip apex wear*) (propiedades mecánicas).
- Obtener puntas con diferentes propiedades físicoquímicas y poder estudiar fuerzas de interacción específicas así como la adhesión punta-muestra (propiedades químicas).
- Etc.

b) *Escáner*: tienen dos cilindros, uno asignado al movimiento vertical (z) y otro al movimiento lateral (x, y). Debido a la no linealidad, al arraste (*creep*) y otras características inherentes a los materiales piezocerámicos policristalinos, es necesario que el *software* realice una corrección para linealizar el movimiento tridimensional. Las medidas laterales tienen resolución de angstroms y las verticales, resolución subangstrom. El área máxima que puede cubrirse mediante escáners piezocerámicos es de $150\mu\text{m}$, aprox. Por otro lado, se pueden perfilar ondulaciones de hasta $5\mu\text{m}$ de altura.

c) *Fotodetector y sistema de retroalimentación*: Se trata de un detector óptico de posición sectorizado en cuatro cuadrantes. Los segmentos verticales miden desviaciones (o deflexiones) de la palanca debidas a fuerzas punta-muestra normales a la superficie. Los horizontales miden la posible torsión de la palanca debida a fuerzas punta-muestra laterales.

1.10.2. Modos de operación

Existen diferentes modos de operar, que se clasifican según el modo de interacción (contacto y no contacto) y según el modo de operación (topográfico y de deflexión):

- El **modo de contacto** trabaja en la región donde se generan las fuerzas de repulsión punta-muestra. Debido a que estas fuerzas son más intensas que las fuerzas de atracción, este método es más sensible y permite una muy buena resolución en la medida de la deflexión. El mayor inconveniente de este método es la facilidad con la que se rompen las puntas y la posibilidad de que el contacto dañe la superficie de estudio. Por tanto, no es un modo recomendado para materiales débiles.

- En el **modo de no contacto** la sonda AFM está sometida a fuerzas de atracción (Van der Waals y electrostáticas), que son de menor intensidad (menos sensibles). Esto supone una resolución inferior a la obtenida en el modo de contacto debido a que las interacciones sensibles a la punta son de una zona superior a la superficie de la muestra. Con tal de aumentar la sensibilidad se hace vibrar la sonda a una frecuencia cercana a la de resonancia y las fuerzas de interacción muestra-punta se calculan mediante las variaciones en amplitud de vibración de la palanca.

- En el **modo topográfico** se mantienen constantes la deflexión de la sonda (modo de contacto) o la amplitud de la oscilación (modo de no contacto) mediante el sistema de retroalimentación. Una variante del modo topográfico de no contacto es el llamado **modo tapping**, donde la punta interacciona con la superficie en estudio de forma intermitente. Este modo tiene una mayor resolución que el modo de no contacto y presenta un riesgo de romper la punta menor que con el modo de contacto. Utilizando el modo *tapping* se pueden obtener dos tipos de imágenes:

- Imágenes de topografía superficial de la muestra (*height images*).
- Imágenes de fase de la palanca (*phase images*). La fase de oscilación es una medida sensible de las fuerzas que actúan sobre la punta. Las fuerzas atractivas actúan sobre el sensor AFM provocando una variación negativa de la frecuencia de resonancia. Las fuerzas repulsivas provocan una variación positiva. En modo *tapping*, la fase de oscilación se mide respecto la frecuencia de resonancia inicial. Por tanto, si la fase es negativa hay un régimen de fuerzas atractivas y a la

inversa. Aún así, la asignación de una imagen de fase no es directa y requiere de la aplicación de una serie de aproximaciones teóricas respecto propiedades mecánicas y de adhesión (disipación de energía).

- En el **modo de deflexión** el sistema de retroalimentación responde de una forma lenta. La distancia relativa punta-muestra se mantiene prácticamente constante.

El modo topográfico es capaz de dar una imagen informática de la superficie, mientras que el modo de deflexión obtiene valores de fuerza o amplitud punta-muestra, pero no información de imagen (Rugar y Hansma, 1990).

Una de las ventajas de esta técnica es que la preparación de la muestra es sencilla, rápida y tiene muchas ventajas respecto a la microscopía electrónica (SEM y TEM). Por ejemplo, la preparación de muestras para TEM (*Transmission Electron Microscopy*) requiere la fabricación de secciones ultrafinas, mientras que para AFM sólo se necesita una superficie plana de polímero. No existe la necesidad de recubrir las muestras con una capa metálica como en microscopía electrónica. Aún así, es importante escoger el material de corte (pinzas, tijeras, etc.) y la temperatura de preparación de las muestras, ya que sino las imágenes de AFM revelarían todas las imperfecciones (enganches, marcas onduladas debidas al instrumental utilizado, trazas de contaminación, etc.). Por otro lado, se debe tener precaución en las observaciones AFM de estructuras submicrométricas (especialmente de decenas de nanómetros o inferiores) y asegurarse de que no se trata de imperfecciones producidas en la preparación de la muestra. Muchas de las muestras poliméricas no necesitan preparación. Otras se preparan fundiendo el polímero sobre un sustrato (mica, Si), enfriándolo y separándolo de este sustrato para obtener una superficie plana. Un último método de preparación donde también se obtienen superficies planas consiste en emplear un ultramicrotomo, que se utiliza en polímeros que han sido preparados por extrusión, compresión o inyección en un molde.

1.10.3. Aplicaciones

La técnica de AFM se aplica cada vez más frecuentemente en diferentes campos gracias a su gran versatilidad, su alta resolución y una rápida y sencilla preparación de la muestra. Las principales aplicaciones de AFM son las siguientes:

- Estudio de la rugosidad y topografía superficial de materiales cerámicos (silicio en recubrimientos, mica, etc.) o poliméricos (films, fibras).
- Materiales: estudio de dislocaciones, impurezas, distribución y adherencia de diferentes fases, reconstrucciones tridimensionales, cálculo de rugosidades, etc. (Baldwin et al., 1996; Göken y Vehoff, 1996).
- Fibras queratínicas: Observación de cambios superficiales o variaciones en la altura de escama de las fibras (Jovancic y Jovic, 1997; Crossley et al., 2000; Molina, 2002).
- Estudio de propiedades mecánicas (nanoindentación, coeficiente de fricción).
- Estudio de propiedades térmicas (cristalizaciones, temperatura de transición vítrea).
- Visualización de cadenas de polímeros (macromoléculas de DNA, copolímero de bloque PS-b-PMMA).
- Arquitectura a escala nanométrica de polímeros cristalinos.
- Mapas composicionales en 3D de sistemas poliméricos heterogéneos (polímeros semicristalinos, copolímeros de bloque, mezclas poliméricas, *composite* fibra de C-resina epoxi, etc.).
- Nanoestructura de polímeros orientados (membranas de *i*-PP, fibras y films de PE, films de PVDF, PDES, PS, PI, etc.)
- Morfología de polímeros (plásticos, gomas, pinturas, biomateriales, papel, etc.).
- Cambios en las transiciones de fase térmicas.
- Caracterización de estructuras biomoleculares (aminoácidos), macromoleculares (polipéptidos, carbohidratos, ácidos nucleicos, polisacáridos, proteínas/encimas), supramoleculares (fragmentos de membrana celular) i celulares.

- Cristalinidad de biopolímeros (celulosa) (Kuutti et al., 1995; Baker et al., 1997, 1998, 2000; Catherine y Gray, 2002).

Por último, es interesante comentar que existen diversos estudios que utilizan la técnica AFM sobre papel (Gustafsson et al., 2003; Östenson y Gatenholm, 2005) y sobre diversos sustratos textiles (Souto et al., 1996; Pesacreta et al., 1997; Lee et al., 2000; Molina, 2002).

1.11. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA (EPR)

Este apartado se divide en dos partes. La primera consiste en una breve descripción de los fundamentos teóricos de la espectroscopia EPR. La segunda parte recoge algunos de los estudios más interesantes donde se ha utilizado la espectroscopia EPR como herramienta de análisis de los radicales libres presentes en fibras textiles.

1.11.1. Fundamentos teóricos

La espectroscopia de EPR, también conocida como ESR (*Electron Spin Resonance*) se basa en la interacción del momento magnético de un electrón con un campo magnético aplicado externamente. Se trata de una técnica que permite detectar especies que tienen electrones desapareados (número cuántico de espín $S \neq 0$), indicando que la molécula en cuestión es un radical libre, si se trata de una molécula orgánica, o que es un ión de un metal de transición, si se trata de un compuesto inorgánico. La espectroscopia de EPR se utiliza en física del estado sólido principalmente para identificar y cuantificar radicales libres; en química para identificar mecanismos de reacción y en biología y medicina para marcar moléculas biológicas. La espectroscopia de EPR es una técnica que posee una alta sensibilidad, permitiendo detectar radicales libres en concentraciones de $10^{-8}M$ (Weil et al., 1994).

Al aplicar un campo magnético B en presencia de radicales libres ($S = 1/2$), el electrón se puede alinear de forma paralela o antiparalela a este campo magnético externo (efecto Zeeman), formándose dos estados estacionarios: $m_s=+1/2$ y $m_s=-1/2$ separados por la energía $\Delta E = h \cdot \nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B$, donde g_e es el radio giromagnético del

electrón libre (o factor g electrónico), μ_B es el magnetón de Bohr (o constante del momento magnético del electrón) (Fig. 1.26).

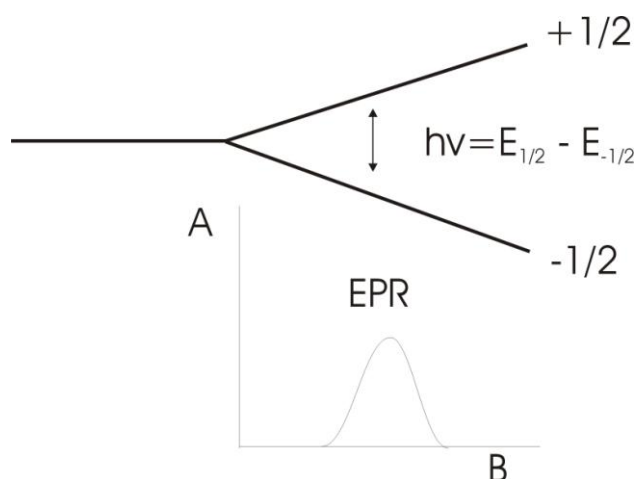


Fig. 1.26.- Niveles de de energía de un electrón libre sometido a un campo magnético B

Las transiciones entre los dos niveles energéticos de Zeemann pueden inducirse mediante un campo electromagnético B_0 de frecuencia ν_0 :

$$h \cdot \nu_0 = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0 = \Delta E \quad \text{Ec. 1.25}$$

Se trata de la ecuación fundamental de espectroscopia de EPR. De esta ecuación se deduce que hay dos formas de detectar la energía de resonancia absorbida por una sustancia paramagnética (que posee electrones desapareados). La primera consiste en mantener un campo magnético B constante y variar la frecuencia ν de microonda hasta encontrar la frecuencia de resonancia ν_0 . La segunda forma consiste en mantener una frecuencia ν_0 y variar el campo magnético B. En general se utiliza este segundo método por razones técnicas.

Los espectros de EPR se caracterizan principalmente por los siguientes parámetros: el factor g, las constantes de acoplamiento hiperfinas, la anchura de línea y la intensidad de señal (Poole, 1996).

El factor g mide la intensidad de acoplamiento entre el momento angular orbital del electrón libre de un radical y el momento angular del espín debido a la rotación sobre

sí mismo. Los valores de g aportan información sobre la naturaleza del radical libre, ya que dependen del entorno electrónico del mismo.

El acoplamiento hiperfino se debe a la interacción entre los momentos magnéticos del electrón y de un núcleo de un átomo con espín nuclear no nulo (^1H , ^{13}C , etc.). El acoplamiento hiperfino conlleva la multiplicidad de líneas ($2I+1$, siendo I el número cuántico del espín del núcleo) en la señal de EPR. La separación entre líneas de esta señal se denomina constante de acoplamiento hiperfino, a , que depende principalmente de la densidad del espín electrónico sobre el núcleo en cuestión y de su momento magnético.

La espectroscopia de EPR presenta una señal de absorción en forma de su primera derivada. La anchura de línea, ΔH_{pp} , se mide normalmente entre el máximo y el mínimo de esta línea. La anchura de línea depende del tipo de radical, de la concentración de la muestra, de la temperatura y de acoplamientos débiles no resueltos con otros núcleos de espín no nulo.

La intensidad de señal es el área total bajo la curva de absorción del espectro de EPR. Depende de la frecuencia de medida, la concentración de la muestra, la ganancia de la radiación aplicada, la temperatura y la pérdida dieléctrica en el medio. La intensidad relativa aproximada I de una línea puede obtenerse a partir del espectro de la primera derivada:

$$I \propto Y'_{m\acute{a}x} \cdot (\Delta H_{pp})^2 \quad \text{Ec. 1.26}$$

, siendo $2Y'_{m\acute{a}x}$ la amplitud pico-pico en el espectro de la derivada y ΔH_{pp} la anchura pico a pico.

1.11.2. Aplicaciones

Los radicales libres son especies químicamente activas que pueden ser inestables o estables. Los radicales libres inestables se recombinan rápidamente, mientras que los estables permanecen en la matriz polimérica. Existen diversos estudios que han

analizado mediante EPR los radicales libres presentes en fibras textiles tratadas con plasma (Ward et al., 1979; Ward y Benerito, 1982; Wakida et al., 1989; Simionescu et al., 1984; Chen, 1991; Molina et al., 2003; Jahagirdar y Tiwari, 2004), irradiadas con radiación gamma (Takács et al., 2005; Alberti et al., 2005), irradiadas con luz UV/Visible (Smith, 1976; Mamedov et al., 2002; Molina et al., 2003) o sometidas a tratamientos químicos (Hinojosa et al., 1974). La intensidad de radicales libres medida mediante EPR en la matriz de fibras de algodón tratadas con plasma de baja presión (Chen, 1996) o con radiación gamma (Alberti et al., 2005) depende principalmente del tipo de plasma/radiación utilizado/a, de las condiciones de tratamiento y de la estructura fina de la fibra. En concreto, cuanto menor es la cristalinidad de la fibra de algodón, menos intensas son sus señales de EPR ya que los radicales libres formados en zonas amorfas se recombinan más rápidamente que los formados en zonas cristalinas (Chen, 1996). Existen estudios (Chen, 1996; Andreozzi et al., 2005) que han asociado la repentina pérdida de los efectos del plasma sobre fibras de algodón con rápidas reducciones en la intensidad de los radicales libres presentes en su matriz.

1.12. POTENCIAL ζ

Este apartado se divide en dos subapartados distintos. El primero se trata de una breve descripción de los fundamentos teóricos de análisis electrocinético. En el segundo subapartado se indican algunas de las aplicaciones más importantes de determinación del potencial zeta (potencial ζ) sobre sustratos textiles.

1.12.1. Fundamentos teóricos

Las interfases se caracterizan por tener potenciales químicos y electroquímicos específicos debido a las fuerzas de interacción producidas en la zona de contacto entre dos fases. En la interficie entre un sólido cargado eléctricamente y una solución acuosa de electrolito se forma una doble capa eléctrica. En esta doble capa eléctrica, el potencial disminuye desde su valor en la superficie sólida hasta su valor en equilibrio en la fase líquida. La distribución de cargas que se produce desde la superficie sólida hasta el lecho de líquido se describen frecuentemente mediante el modelo de la doble película electroquímica o modelo Gouy-Chapman-Stern-Graham (*GCSG model*) (Fig. 1.27).

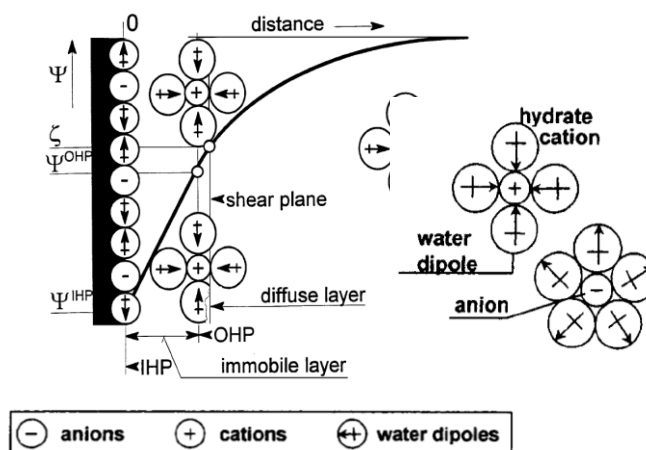


Fig. 1.27.- Esquema de la doble capa eléctrica según el modelo de GCSG (Hunter, 1981; Jacobasch, 1984).

La formación de la doble capa eléctrica en las interfases polímero sólido/solución acuosa se debe principalmente a la disociación de grupos funcionales superficiales (ácidos o básicos) y a la absorción preferencial de iones de la solución (Hunter, 1981; Stana-Kleinschek, 1999). Se ha confirmado la validez del modelo GCSG de la doble capa eléctrica para la interfase polímero/electrolito (Jacobasch et al., 1998).

Las propiedades electrocinéticas describen el potencial eléctrico adyacente a una superficie sólida en contacto con una fase líquida cuando existe un movimiento relativo entre estas dos fases (Hunter, 1981). Según el modelo GCSG, la doble capa eléctrica se divide en los planos de Helmholtz interior (IHP) y exterior (OHP) y la capa difusa (*diffuse layer*). Para determinar las propiedades electrocinéticas se aplica una fuerza externa al sistema sólido/líquido que genera un movimiento relativo sólido/líquido, conduciendo a una separación de cargas en la doble capa eléctrica. Los iones que presentan mayores fuerzas de atracción permanecen en la fase sólida mientras que los iones enlazados más débilmente se trasladan a la fase líquida. El potencial ζ se produce en la posición interfacial sólido/líquido accesible a las interacciones o plano de corte (*shear plane*) (Fig. 1.27), donde tiene lugar la separación de cargas. Por lo tanto, el potencial ζ depende de la fuerza externa aplicada y permite determinar las fuerzas de interacción entre los iones de la solución de electrolito y la superficie sólida (Jacobasch et al., 1998).

Existen diferentes métodos de determinación del potencial ζ , como son: la electroforesis, el potencial de sedimentación, la electro-ósmosis, el potencial de flujo (*streaming potential*), el potencial de vibración coloidal y la amplitud sonora electrocinética. Los valores de potencial ζ obtenidos en las mismas condiciones dependen del método de determinación utilizado (Grancaric et al., 2005). Debido a su elevada reproducibilidad, el método más utilizado para determinar el potencial ζ de fibras es el potencial de flujo, ya que depende linealmente de la presión y permite cambiar la solución de electrolito sin alterar los resultados (Jacobasch, 1984; Jacobasch et al., 1985). Todos los métodos obtienen valores similares del punto isoeléctrico (Isoelectric Point, IEP), que es el valor de pH para el cual el potencial ζ es nulo. Para superficies textiles, el IEP varía en función de la naturaleza de la fibra y depende del pH, la temperatura y la concentración de electrolito en solución (Madan y Shrivastava, 1977; Jacobasch, 1984; Jacobasch et al., 1985).

1.12.2. Aplicaciones

La absorción específica de iones o la disociación de grupos químicos superficiales en la solución acuosa comporta una determinada carga superficial. La carga superficial de una fibra depende de su estructura química, su capacidad de hinchamiento, su afinidad por los iones, así como de la estructura y la concentración de adsorbato. En consecuencia, el potencial ζ de textiles da información sobre la naturaleza y la disociación de grupos funcionales, las propiedades de mojado de la superficie de la fibra, así como la absorción de iones o de agua (Grancaric et al., 2005).

Las fibras textiles inmersas en agua (pH = 6.5-7.0) muestran valores negativos de potencial ζ . Al incrementar el pH, el potencial ζ aún es más negativo, variando entre -10 y -60 mV en función de los siguientes parámetros: composición química de la fibra, polaridad superficial, microestructura, porosidad, superficie específica, capacidad de hinchamiento de la fibra, interacción fibra-solución, pH de la solución y concentración de electrolito, entre otros (Flath y Saleh, 1980; Suzawa, 1984; Jacobasch et al., 1985).

Las fibras celulósicas están cargadas negativamente debido a la presencia de grupos hidroxilo y carboxílicos. La adsorción de agua o soluciones de electrolito causa un hinchamiento de las capas más superficiales, lo que comporta un incremento de la superficie activa. Sin embargo, la naturaleza de los grupos dissociables no se ve modificada. Por ejemplo, los procesos de descrudado alcalino degradan y eliminan prácticamente todos los compuestos no celulósicos excepto aproximadamente el 50% del contenido de ceras inicial, que permanece sobre la superficie de la fibra de algodón. Los tratamientos en caliente con NaOH provocan hinchamiento de las capas superficiales de la fibra, incrementando el tamaño de la superficie activa y, por tanto, reduciendo su potencial ζ . Sin embargo, la cantidad de grupos dissociables no se modifica (Stana-Kleinschek et al., 2002).

El fenómeno de hinchamiento provoca en sí mismo la reducción del potencial ζ debido a un desplazamiento (*shift*) del plano de corte hacia la fase líquida. La figura 1.28 muestra la reducción del potencial ζ debida al hinchamiento de fibras celulósicas (Stana-Kleinschek et al., 2002).

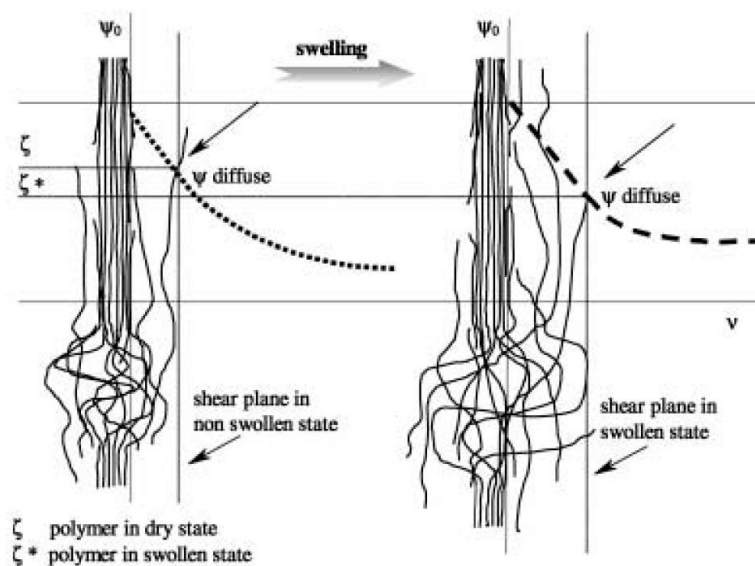


Fig. 1.28.- Reducción del potencial ζ debido al hinchamiento de fibras celulósicas

Los tratamientos en húmedo modifican tanto la carga superficial de la fibra como su potencial ζ y su capacidad de adsorción (Grancaric et al., 2005). Existen diversos estudios que analizan la influencia de las modificaciones superficiales introducidas como consecuencia de diferentes tratamientos textiles en húmedo sobre el potencial ζ . Por ejemplo, se ha determinado el potencial ζ de fibras celulósicas (Ribitsch et al.,

1996; Stana-Kleinschek et al., 1999a, b; Stana-Kleinschek et al., 2001; Aranberri-Askargorta et al., 2003; Buschle-Diller et al., 2005); sisal, jute y *coir* (Bismarck et al., 2000; Bismarck et al., 2001); fibras de carbono (Bismarck y Springer, 1999); y poliéster (Campagne et al., 2002), entre otras. Concretamente, las propiedades electrocinéticas de polímeros basados en celulosa son especialmente importantes para estudiar fenómenos de interacción con diversos componentes presentes en la fase líquida, como: iones, enzimas específicos, tensioactivos y colorantes, entre otros (Stana-Kleinschek et al., 1999).

La determinación del potencial ζ de fibras de algodón puede utilizarse para conocer las propiedades de adhesión de estas fibras en materiales compuestos, para prever las interacciones de sus grupos funcionales con moléculas de colorante o con productos de acabado, así como para determinar modificaciones en la estructura fina de la fibra a partir de la cuantificación de grupos funcionales (Buschle-Diller et al., 2005). Las modificaciones en la cantidad de grupos funcionales superficiales (por ejemplo, las disminuciones de grupos funcionales después de procesos de tintura o acabado textil) afectan a la distribución de la carga superficial, provocando cambios en el grosor y en la distribución de la doble capa eléctrica (Stana-Kleinschek et al., 1999; Grancaric et al., 2005).

Todos los estudios de análisis electrocinético muestran diferencias claras entre fibras hidrófilas o hidrófobas (Buschle-Diller et al., 2005). Para el caso de fibras hidrófilas, la disociación de iones es el principal motivo de las diferencias entre los valores de potencial ζ , que están fuertemente influenciados por la capacidad de hinchamiento de la fibra en solución acuosa y por la accesibilidad de grupos funcionales disociables (Aranberri-Askargorta et al., 2003). Para el caso de fibras hidrófobas, los valores de potencial ζ dependen principalmente de la adsorción de iones (Buschle-Diller et al., 2005).

1.13. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE. ENSAYOS DE TINCIÓN

1.13.1. Fundamentos. Ley de Beer-Lambert

La absorción de luz por parte de las sustancias coloreadas se debe a transiciones electrónicas entre diferentes orbitales de una molécula. El rango de longitudes de onda en el que hay mayor absorción viene determinado por la diferencia de energía entre orbitales.

La energía de la radiación incidente debe ser exactamente igual a la energía cuantizada que requiere la sustancia. La energía o frecuencia que debe tener el fotón incidente para poder ser absorbido viene dada por la ecuación de Bohr (Räty et al., 2004):

$$h\nu = E_f - E_i \quad \text{Ec. 1.27}$$

, donde:

E_f y E_i son respectivamente las energías de los estados final (estado excitado) e inicial (estado fundamental) de la sustancia.

En las transiciones a las regiones del ultravioleta o del visible intervienen los electrones de valencia. Por tanto, los espectros variarán dependiendo de si participan en el proceso átomos individuales o bien compuestos moleculares. En caso de tener átomos individuales, los espectros de emisión y absorción obtenidos presentan líneas bien definidas, que corresponden a las transiciones entre los niveles energéticos permitidos del átomo. Por el contrario, cuando intervienen moléculas, las transiciones electrónicas vienen acompañadas de cambios simultáneos a los estados vibracionales o rotacionales de la molécula, de modo que se obtienen espectros de bandas de absorción.

Muchos compuestos absorben en la región del espectro que corresponde a la luz ultravioleta (UV: ~190 nm - ~370 nm) y/o al visible (VIS: ~370 nm - ~800 nm).

La ley de Beer-Lambert define el comportamiento de la radiación absorbida al pasar a través de un determinado medio (Räty et al., 2004):

$$A = \varepsilon l c \quad \text{Ec. 1.28}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Ec. 1.29}$$

Donde,

A	Absorbancia (o densidad óptica)
$\frac{I}{I_0}$	Transmitancia (T) (se suele expresar como un porcentaje)
I	Intensidad de radiación transmitida
I_0	Intensidad de radiación incidente
ε	Absortividad o coeficiente de extinción molar (mol/l)
l	Longitud de la cubeta donde se encuentra la muestra a analizar (cm)
c	Concentración de la sustancia absorbente (g/l)

Se debe tener en cuenta que las ecuaciones 1.28 y 1.29 son las que se utilizan de forma práctica en espectroscopia UV-VIS. Se tratan de un caso particular de la ley de Beer-Lambert general (Beer, 1854) que presenta ciertas limitaciones y no se puede aplicar en determinados casos. Por ejemplo, cuando se desean analizar muestras a concentraciones relativamente elevadas, especialmente si el material dispersa mucha radiación (Räty et al., 2004).

Los métodos fotométricos de análisis utilizan los efectos de la interacción de las radiaciones electromagnéticas con las moléculas. Los aparatos de medida de la absorción de la radiación electromagnética se denominan espectrofotómetros. La figura 1.29 muestra un esquema que representa de forma sencilla el funcionamiento de un espectrofotómetro.

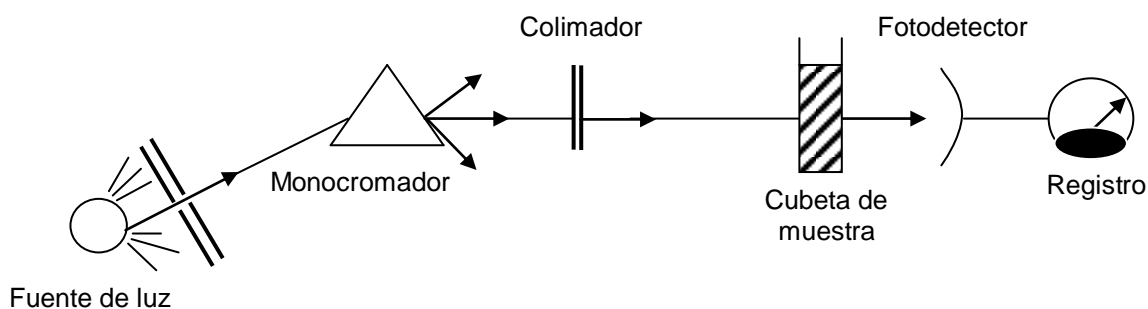


Fig. 1.29.- Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro

La luz procedente de la fuente se hace pasar por el monocromador, que la desdobra en haces monocromáticos. El colimador tiene una rendija de ajuste variable, pasando a su través sólo luz de una determinada longitud de onda. La utilización de la luz monocromática o de un intervalo pequeño de longitudes de onda es importante, ya que la ley de Lambert-Beer solo se cumple en estas condiciones. La luz que sale del colimador se hace pasar por la solución a analizar y luego incide sobre un fotodetector, que envía la señal detectada a un registrador.

1.13.2. Proceso de tintura. Tinturas de algodón

La primera etapa de un proceso de tintura es la disgregación de las moléculas de colorante (sustancias orgánicas que forman coloides en disolución acuosa). Seguidamente, dichas moléculas de colorante desplazan a los iones metálicos depositados sobre la superficie textil. Posteriormente, el colorante se adsorbe a través de la superficie de la fibra y se difunde en su interior. Finalmente tiene lugar la fijación de colorante al tejido (Fig. 1.30).

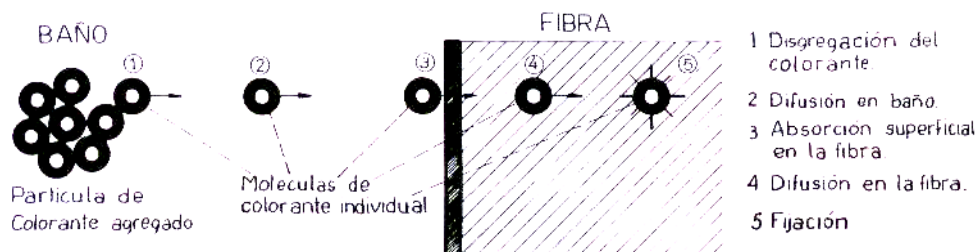


Fig. 1.30.- Esquema de las etapas de tintura textil (Cegarra et al., 1981)

Los colorantes utilizados en los baños de tintura de la industria textil pueden ser básicos (o catiónicos), sulfurosos, azoicos, tina, dispersos, directos, reactivos y ácidos. Teóricamente, el algodón se puede teñir con todas las anteriores familias de colorantes.

Uno de los colorantes más utilizados para teñir algodón son los colorantes directos debido a su alta sustentividad (o afinidad) por la fibra. Estos colorantes presentan una estructura lineal. Se caracterizan por tener anillos aromáticos en posición coplanar y grupos capaces de formar puentes de hidrógeno con el algodón. La presencia de dobles enlaces conjugados separados entre sí 10.3\AA o un múltiplo de

esta distancia (dimensión longitudinal de una unidad de celobiosa) y de grupos solubilizantes (sulfónicos o carboxílicos) favorecen la sustentividad entre colorante y celulosa (Fig. 1.31).

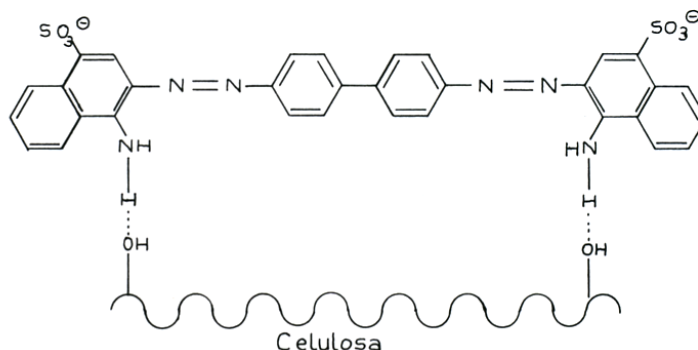


Figura 1.31.- Interacción entre la celulosa y el colorante directo C.I. Rojo Directo 28, rojo Congo (Cegarra et al., 1981)

El contenido en grupos solubilizantes no debe estar en exceso para evitar repulsiones entre colorante y fibra, debidas a que la celulosa en estado húmedo posee una cierta electronegatividad (Stana-Kleinschek y Ribitsch, 1998). El potencial ζ es un parámetro útil para comparar la electronegatividad de la superficie de fibras de algodón. En el caso de algodón crudo, la electronegatividad de de la superficie aumenta a mayor es el pH de la solución (Fig. 1.32).

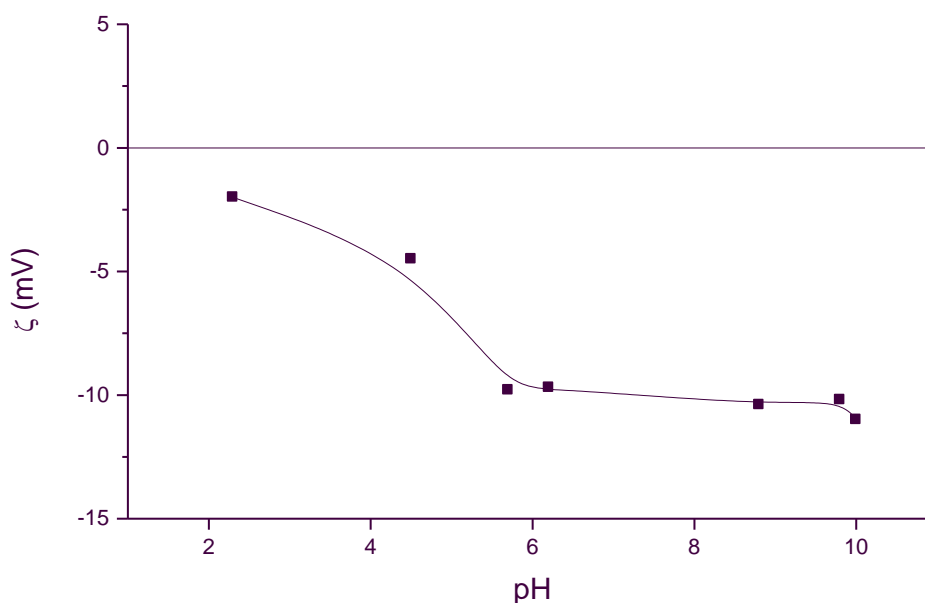


Figura 1.32.- Potencial ζ de fibras de algodón crudo en función del pH obtenido en una solución 0.001N de KCl (Stana-Kleinschek y Ribitsch, 1998)

Los colorantes más utilizados en la tintura de algodón son los colorantes reactivos. Contienen uno o más grupos capaces de formar enlaces covalentes entre átomos de carbono de colorantes y el oxígeno de los grupos hidroxilo de la celulosa.

Los colorantes ácidos reciben este nombre debido al carácter ácido de la solución donde se desarrolla la tintura. Se utilizan para teñir lana, seda, poliamida, etc. en condiciones ligeramente ácidas ($\text{pH} = 2-6$). Poseen grupos sulfonados ($-\text{SO}_3^{2-}$), generalmente en forma de sales de sodio, que confieren carga negativa al colorante y son capaces de solubilizar la molécula en medio acuoso. Existen dos tipos de colorantes ácidos, los colorantes ácidos propiamente dichos y los colorantes ácidos sólidos (Fig. 1.33). Los primeros son derivados sulfónicos en forma de sales sódicas de compuestos azoicos de peso molecular medio y estructura molecular sencilla que se difunden rápidamente hacia el interior de la fibra. Tienen gran cantidad de grupos sulfónicos y, por tanto, una solubilidad elevada pero poca afinidad por la fibra. Requieren valores de pH entre 2 y 4. Los colorantes ácidos sólidos son compuestos de elevado peso molecular y de estructura química más compleja. No poseen un número tan alto de grupos sulfónicos, por tanto, su solubilidad es menor. Su afinidad por la fibra es más elevada y requieren baños de tintura con valores de pH entre 5 y 7.

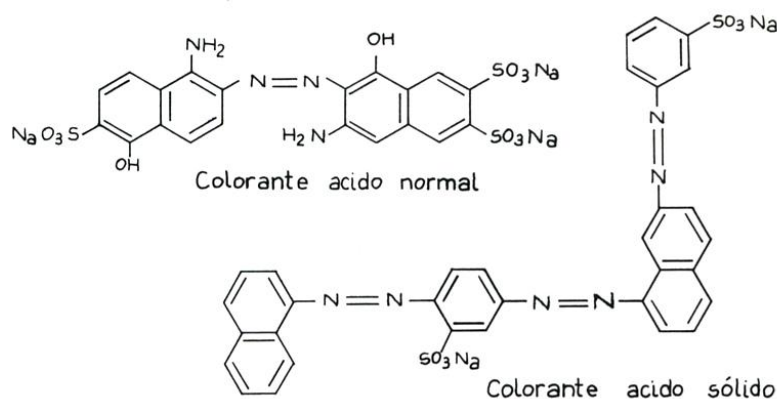


Figura 1.33.- Fórmulas moleculares de dos colorantes ácidos (Cegarra et al., 1981)

Los colorantes ácidos no se aplican en las tinturas de algodón, pero pueden utilizarse para realizar ensayos de tinción en dicho sustrato textil. Un ensayo de tinción pretende comparar los efectos de diferentes tratamientos realizados sobre un mismo sustrato. En un ensayo de tinción se utiliza la misma metodología que un

proceso de tintura, pero no se tiene el propósito de optimizar ni el agotamiento del baño ni el contenido de colorante absorbido en el sustrato.

Existen numerosos estudios que relacionan la tintabilidad del algodón con la afinidad por un determinado colorante, la formación de puentes de hidrógeno y/o de enlaces no polares (fuerzas de Van der Waals) entre colorante y fibra, la deposición de moléculas de colorante intermolecular, la agregación de dichas moléculas en partículas ocluidas entre los intersticios intermoleculares, etc. Las propiedades que presentan una mayor influencia en la tintabilidad de tejidos de algodón son la estructura química de la fibra, la cristalinidad, la orientación molecular, el tipo de colorante y las condiciones de tintura (Cegarra, 1981). El parámetro K/S está relacionado de forma aproximadamente lineal con la cantidad de colorante depositado sobre un sustrato. Por lo tanto, es un parámetro muy útil en la predicción de formulaciones de colorante para obtener un determinado estándar de color (Allen, 1966).

Los tratamientos con ozono sobre tejidos de lana (El-Zaher y Micheal, 2002), poliamida 6 o poliéster (Lee et al., 2006) incrementan tanto la velocidad de tintura como el porcentaje de agotamiento de los baños de tintura a pesar de haberse observado un ligero incremento en la cristalinidad para este tipo de fibras. Esto sugiere que los tratamientos con ozono no sólo producen cambios en la superficie de las fibras sino que también modifican su estructura interna.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. JUSTIFICACIÓN

Los procesos de blanqueo convencionales presentan una problemática ambiental importante, descrita en detalle en el punto 1.5.1 anterior, que se basa en:

- Elevado consumo de productos químicos (principalmente: peróxido de hidrógeno, sosa y estabilizadores), agua (baños de blanqueo de varios metros cúbicos) y energía (temperaturas del baño de 95°C o superiores; tiempos de tratamiento de 1-2 horas).
- Generación de aguas residuales que contienen compuestos poco biodegradables (especialmente si se utiliza peróxido de hidrógeno para blanquear).
- Generación de compuestos orgánicos halogenados (únicamente si se utilizan compuestos clorados para blanquear).

El hecho de que en la sociedad actual exista una concienciación medioambiental cada vez mayor junto a la aplicación de una normativa ambiental de obligado cumplimiento cada vez más severa ha hecho que surjan gran número de alternativas a los procesos de blanqueo de algodón convencionales (descritas detalladamente en el punto 1.5.2 anterior). Las principales alternativas económicas y ecológicas que existen en la actualidad para complementar o substituir a los procesos de blanqueo convencionales son estas:

- Uso de **compuestos alternativos al peróxido de hidrógeno** a temperaturas bajas, como el ácido peracético.
- Proceso combinado de desencolado, descrudado y blanqueo con **enzimas** (cóctel de enzimas).
- Blanqueo con peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente utilizando **catalizadores** como activadores del blanqueo.
- Proceso combinado de desencolado, descrudado y blanqueo con **ozono** en fase gas.

En este contexto, el blanqueo de tejidos de algodón con ozono se muestra como la alternativa más novedosa y respetuosa con el medio ambiente, ya que es la única

que se desarrolla en fase gas. Sin embargo, se trata muy probablemente de la alternativa de mayor riesgo tecnológico, ya que requiere modificar significativamente, o incluso sustituir, gran parte de la maquinaria textil que se utiliza en la actualidad donde se llevan a cabo procesos de blanqueo en fase acuosa.

Se ha estudiado la aplicación de ozono como agente oxidante en procesos de blanqueo sobre gran cantidad de sustratos textiles diferentes (lana, seda, yute, poliamida, poliéster y algodón, entre otros). En el punto 1.5.3 anterior se explican en detalle cada una de estas aplicaciones. Las primeras investigaciones de blanqueo de algodón con ozono datan de principios del siglo XX (Cunningham y Dorée, 1912). Desde entonces se han realizado gran cantidad de estudios sobre este tipo de procesos. Aún así, actualmente todavía existen grandes discrepancias entre los resultados de todos estos estudios, que se atribuyen principalmente a la utilización de diferentes sustratos de algodón y de distintos sistemas de blanqueo. Las condiciones óptimas de este tipo de procesos de blanqueo no están bien definidas, siendo esta una de las principales causas por las que hoy en día todavía no se conocen desarrollos de esta tecnología a escala industrial.

La historia de los procesos de blanqueo de pasta de papel es prácticamente análoga a la del blanqueo de algodón. Como ha ocurrido en la industria algodonera, la industria papelera ha utilizado históricamente los siguientes agentes de blanqueo: cloro, óxidos de cloro, hipoclorito sódico y peróxido de hidrógeno. Sin embargo, actualmente ya existen aplicaciones industriales de blanqueo de pasta de papel con ozono que complementan o que han sustituido a las instalaciones que utilizaban peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, parece ser que la industria papelera se ha avanzado a la algodonera respecto a la innovación en los procesos de blanqueo. La realización del presente trabajo de investigación pretende contribuir a evaluar la viabilidad técnica de los procesos de blanqueo de algodón con ozono, estableciendo las condiciones óptimas y una serie de recomendaciones que sean útiles para una posterior aplicación industrial de estos procesos respetuosos con el medio ambiente.

2.2. OBJETIVOS

El **principal objetivo** del presente trabajo es investigar los efectos del blanqueo de tejidos de algodón con ozono y compararlos con los producidos a partir de métodos

convencionales (descrudado alcalino y blanqueo con peróxido de hidrógeno) con tal de evaluar su viabilidad técnica.

Los **objetivos particulares** son los siguientes:

- 1) Analizar la influencia de las diversas variables que intervienen en el proceso de blanqueo de algodón con ozono (tiempo de tratamiento, pH, contenido en agua, temperatura, concentración de ozono, caudal de gas, pretratamientos y tratamientos posteriores, entre otras).
- 2) Comparar las propiedades ópticas (grado de blanco), mecánicas (resistencia mecánica) y de estructura fina (grado de polimerización) obtenidas en los procesos de blanqueo de algodón con ozono con las alcanzadas en los procesos de preparación convencionales.
- 3) Iniciar una primera aproximación a la cinética de reacción de un tejido de algodón con ozono, determinando sus constantes de velocidad y la energía de activación del proceso.
- 4) Estudiar la evolución del grado de blanco con el tiempo transcurrido después del proceso de blanqueo y evaluar las causas de una posible pérdida de la blancura (o envejecimiento).
- 5) Determinar el procedimiento óptimo para evaluar la mojabilidad de fibras, hilos y tejidos de algodón.
- 6) Determinar el grado de hidrofiliad (ángulo de contacto) de muestras de algodón tratadas con ozono bajo diferentes condiciones de operación y compararlo con la hidrofilia obtenida en los procesos de preparación convencionales.
- 7) Analizar las modificaciones producidas en la composición química superficial de fibras de algodón al someterlas a procesos de blanqueo con ozono y compararlas con las modificaciones que tienen lugar utilizando procesos de preparación convencionales.

- 8) Estudiar las modificaciones producidas en la estructura superficial (topografía tridimensional y rugosidad) de fibras de algodón al someterlas a procesos de blanqueo con ozono y compararlas con las modificaciones que tienen lugar utilizando procesos de preparación convencionales.
- 9) Determinar la presencia de radicales libres en sustratos de algodón tratados con ozono bajo diferentes condiciones de operación y compararlos con los existentes en tejidos de algodón sometidos a procesos de preparación convencionales.
- 10) Determinar las propiedades electrocinéticas (potencial ζ) de sustratos de algodón tratados con ozono bajo diferentes condiciones de operación y compararlas con las obtenidas utilizando procesos de preparación convencionales.
- 11) Estudiar las propiedades de tinción de tejidos de algodón tratados con ozono bajo diferentes condiciones de operación y compararlas con las existentes en tejidos de algodón tratados de forma convencional.
- 12) Relacionar entre sí las diversas propiedades analizadas (grado de blanco, resistencia mecánica, grado de polimerización, mojabilidad, composición química, estructura, carga superficial y afinidad tintórea) sobre las fibras de algodón tratadas con ozono para contribuir a una mejor comprensión de los fenómenos físicoquímicos que tienen lugar en estos procesos.
- 13) Validar los procesos de blanqueo de tejidos de algodón con ozono como una de las alternativas más interesantes a los procesos industriales de blanqueo convencional desde un punto de vista técnico, económico y ambiental.

Para llevar a cabo los objetivos planteados anteriormente es necesario realizar un estudio bibliográfico de:

- La fibra de algodón: mercado actual, proceso productivo, composición química y estructura.
- Las propiedades del ozono: poder oxidante, generación, descomposición en agua y en aire, solubilidad en agua, mecanismos de reacción, reactividad con diversos compuestos y aplicaciones.

Asimismo, se debe llevar a cabo un estudio prospectivo de:

- La situación actual del blanqueo de algodón a escala industrial.
- Las alternativas a los procesos de blanqueo convencionales que existen hoy en día.
- Los antecedentes de estudios de blanqueo de algodón con ozono analizando los logros alcanzados.

Por otro lado, también es imprescindible conocer tanto los fundamentos como la aplicación concreta sobre tejidos de algodón tratados con ozono para las siguientes técnicas:

- Determinación del grado de blanco.
- Ensayos de resistencia mecánica a tracción.
- Determinación del grado de polimerización de fibras textiles.
- Tensiometría.
- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier acoplada a un accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).
- Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).
- Espectroscopía de resonancia paramagnética (EPR)
- Determinación del potencial ζ de tejidos.
- Espectroscopia ultravioleta-visible y realización de cinéticas de tintura.

3. EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES

Los materiales utilizados en el presente estudio han sido los siguientes:

3.1.1. Tejidos de algodón

En este trabajo se han utilizado varios tejidos de algodón:

- Tejido de punto Interlock de **algodón crudo (CO/Crudo)** con un grado de blanco CIE de 14.5 y un gramaje de 189.6 g/m².
- Tejido de **algodón descrudado con álcali (CO/NaOH)** industrialmente. Los tejidos de algodón crudo se han tratado a 95°C durante 60 minutos en una solución de 0.5 M de NaOH junto a 0.1 g/L de agente humectante y 0.1 g/L de agente secuestrante. Se ha utilizado una relación de baño 1:20. Posteriormente se han aclarado en abundante agua y se han secado al aire.
- Tejido de **algodón blanqueado con peróxido de hidrógeno (CO/H₂O₂)** industrialmente. Los tejidos de algodón crudo se han tratado a 95°C durante 60 minutos en una solución al 4% s.p.f. de H₂O₂ (al 33% w/vl) en medio alcalino (1% s.p.f. de NaOH, 1% s.p.f. de Na₂CO₃) utilizando 0.1 g/L de agente humectante y 0.1 g/L de agente secuestrante y un 3.5% s.p.f. de silicato (Na₂O/SiO₂). Se ha utilizado una relación de baño 1:20. Posteriormente se han aclarado en abundante agua y se han secado al aire.

Los tres tipos de tejido de algodón han sido proporcionados por la empresa TINFER, S.A. (<http://www.tinfer.com>) (Pineda de Mar, Barcelona).

3.1.2. Tratamientos de algodón

Este apartado se divide en tres subapartados. El primero describe los materiales utilizados sobre tejidos de algodón crudo en los tratamientos previos a la ozonización. El segundo apartado indica los productos químicos empleados en los diferentes procesos de blanqueo de tejidos de algodón con ozono analizados. Finalmente, el tercer apartado señala los materiales utilizados en los tratamientos posteriores a la ozonización.

3.1.2.1. Tratamientos anteriores a la ozonización

Los productos químicos utilizados en los tratamientos previos a los procesos de blanqueo de algodón con ozono son estos:

- Agua destilada (pH = 6.5)
- Solución 0.5M de peróxido de hidrógeno (H₂O₂ 30%, Panreac)
- Solución 0.5M de hidróxido sódico (NaOH para análisis, Panreac)
- Tetracloruro de carbono (CCl₄, Panreac)
- Acetona (C₃H₆O, Panreac)

3.1.2.2. Tratamientos de algodón con ozono

En los diferentes estudios de obtención de **tejidos de algodón tratados con ozono (CO/O₃)** se han utilizado soluciones acuosas preparadas a partir de diferentes productos químicos (Panreac) para obtener diferentes valores de pH (Tabla 3.1).

Tabla 3.1.- Soluciones acuosas utilizadas para impregnar tejidos de algodón crudo previo tratamiento de blanqueo con ozono en fase gas

Solución	pH	Capacidad amortiguadora
HAc 1M	2.3	No
HAc 1M / NaOH 0.5M	4.6	Sí
KH ₂ PO ₄ 1M / NaOH 0.5M	6.5	Sí
H ₂ O destilada	6.9	No
NH ₃ 1M / HCl 0.5M	9.7	No
NH ₃ 1M	11.8	Sí

3.1.2.3. Tratamientos posteriores a la ozonización

Se dividen en tratamientos posteriores físicos y químicos:

3.1.2.3.1. Físicos

En los tratamientos físicos posteriores al tratamiento con ozono se ha utilizado:

- Agua destilada (pH = 6.5)
- Aire comprimido

3.1.2.3.2. Químicos

En los tratamientos químicos posteriores al tratamiento con ozono se ha utilizado:

- Dodecilsulfato de sodio ($C_{12}H_{25}NaO_4S$ o SDS, Fluka)
- Hidrosulfito sódico ($Na_2S_2O_4$, Panreac)
- Hidróxido sódico (NaOH para análisis, Panreac)
- Carbonato sódico (Na_2CO_3 , Panreac)
- Bicarbonato sódico ($NaHCO_3$, Panreac)
- Proteasa (ULTRAZYME[®], Advanced Medical Optics)
- Catalasa (OXYSEPT[®], Advanced Medical Optics)
- Tensioactivo no iónico (Triton[®] X-100, Merck)
- 1-butanol (puro, Panreac)
- Alcohol *t*-amílico (puro, Panreac)
- Alcohol bencílico (puro, Panreac)

3.1.3. Determinación de la concentración de ozono por iodometría

En la determinación de la concentración de ozono por iodometría se ha utilizado:

- Solución 2g/l de almidón soluble (Panreac)
- Solución 1N de yoduro potásico (KI, Panreac)
- Solución 0.5M de tiosulfato sódico (Na_2SO_3 , Panreac)
- Solución 4N de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Panreac).

3.1.4. Determinación del grado de polimerización

En la determinación del grado de polimerización se ha utilizado:

- Solución 1g/l de detergente no iónico Sandozina NIA (Clariant)
- Solución de cuproetilendiamina (cuem) 1.00 ± 0.02 mol/l (Panreac)

3.1.5. Líquidos de mojado para la determinación del ángulo de contacto

Los líquidos de mojado utilizados en tensiometría han sido los siguientes:

- n-hexano (puro, Panreac)
- n-decano (puro, Panreac)
- Agua destilada (pH = 6.5)
- Solución 0.1M de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , pH=0.84, Panreac)
- Solución 0.1M de hidróxido sódico (NaOH para análisis, pH=13.0, Panreac)

3.1.6. Determinación de los radicales libres

El análisis de los radicales libres presentes en las fibras de algodón se ha realizado por espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR). Los materiales requeridos para realizar las medidas de EPR han sido estos:

- Marcador estándar de radicales libres de MnO ($g = 2.0054$).
- Radical estándar DPPH ($g = 2.0037$).

3.1.7. Determinación del potencial ζ

La determinación del potencial ζ de los sustratos de algodón se ha realizado mediante la técnica de potencial de flujo (*streaming potential*) utilizando soluciones de NaCl (Panreac) como electrolito a 25°C y en las siguientes concentraciones: $5 \cdot 10^{-4}$ M, $1 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-3}$ M NaCl.

3.1.8. Baños de tintura

El colorante utilizado en los ensayos de tinción ha sido azul marino BEMACID 5R (C.I. Azul Marino Ácido 113) suministrado por la empresa CRESA. Es un colorante ácido de tipo disulfonado y disazoico (Fig. 3.1).

Fig. 3.1.- Fórmula molecular del colorante Azul Ácido 113

La riqueza del colorante comercial utilizado se ha obtenido a partir de una recta de calibrado realizada con colorante puro (100% C.I. Azul Marino Ácido 113) (Fig. 3.2). La tabla 3.2 muestra los valores experimentales obtenidos en el cálculo de la riqueza del colorante comercial, cuyo valor promedio es de $86.4 \pm 0.2 \%$.

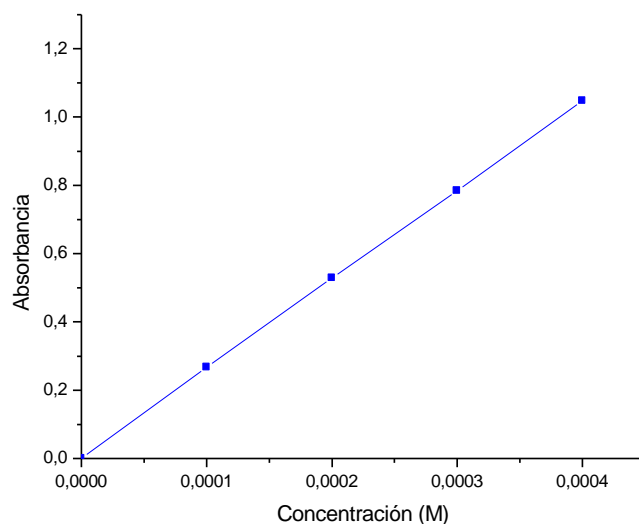


Fig. 3.2.- Curva de calibrado de la absorbancia en función de la concentración de colorante Azul Ácido 113 puro

Tabla 3.2.- Datos experimentales obtenidos en el cálculo de la riqueza del colorante Azul Ácido 113 comercial

Concentración hipotética (Azul Ácido 113 comercial)	Absorbancia (Azul Ácido 113 puro)	Concentración (Azul Ácido 113 puro)	Absorbancia (Azul Ácido 113 comercial)	Concentración (Azul Ácido 113 comercial)	% Riqueza (Azul Ácido 113 comercial)
$1 \cdot 10^{-4}$	0.267	$1.023 \cdot 10^{-4}$	0.231	$0.885 \cdot 10^{-4}$	86.52

$2 \cdot 10^{-4}$	0.529	$2.027 \cdot 10^{-4}$	0.458	$1.755 \cdot 10^{-4}$	86.58
$3 \cdot 10^{-4}$	0.784	$3.004 \cdot 10^{-4}$	0.678	$2.598 \cdot 10^{-4}$	86.48
$4 \cdot 10^{-4}$	1.048	$4.015 \cdot 10^{-4}$	0.903	$3.459 \cdot 10^{-4}$	86.16

Otros productos utilizados en los ensayos de tinción son los siguientes:

- Agua destilada (pH = 6.5)
- Solución amortiguadora HAc/NaAc 0.1M (pH = 4.5)

3.2. INSTRUMENTACIÓN

3.2.1. Equipo de blanqueo de algodón con ozono

En esta Tesis se ha ideado, diseñado y construido un equipo de blanqueo de tejidos de algodón con ozono formado por:

- *Cilindro de oxígeno industrial*: Air Liquide, España.
- *Generador de ozono*: Tecn-Ozon, España. Funciona mediante el principio de descarga eléctrica de alto voltaje entre dos electrodos dispuestos de forma cilíndrica. Tiene una producción media de 5 gO₃/h y proporciona concentraciones de ozono en el rango 5-30 gO₃/m³gas.
- *Reactor de ozono*: El reactor es bicónico y está fabricado en teflón. El difusor consiste en una placa porosa de material cerámico (Fig. 3.3).

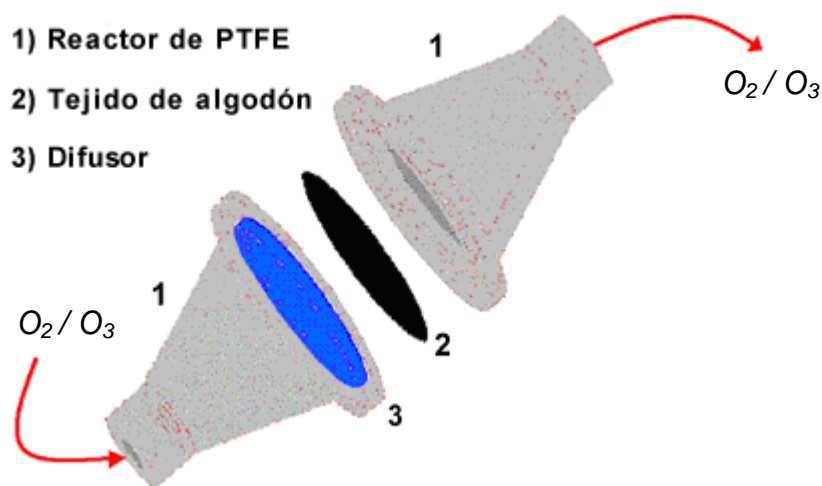


Fig. 3.3.- Reactor de tratamiento con ozono

- *Destructor de ozono*: Modelo CAT-RS (BMT Messtechnik GmbH). Tubo cilíndrico relleno de sólido catalítico (Carulite® 200G, Carus Corporation - Hopcalite Type Catalyst, basado en dióxido de manganeso/óxido de cobre) que descompone el O₃ a O₂ fácilmente.
- *Instrumentación*: El sistema de ozonización también está compuesto de:
 - Dos electroválvulas Lucifer con clapeta de Vitón® y cuerpo en acero inoxidable.
 - Un caudalímetro másico Bronkhorst EL-FLOW®, que mide el caudal de gas mediante el principio de hilo caliente. Tiene un rango de medida de 0-151.2 l/h y una resolución inferior al 0.1%.
 - Un sensor de ozono Fischer Ozone Analyzer, que mide la concentración de ozono en fase gas mediante fotometría UV (haz simple a 254nm). El rango de medida es de 0-200 g/m³ y la resolución de 0.1 g/m³.
 - Un sistema de recepción y adecuación de las señales analógicas de salida formado por relés y fuentes de alimentación, diseñado y fabricado en el *Centre de Desenvolupament de Sensors, Instrumentació i Sistemes (CD6)* de la *Universitat Politècnica de Catalunya*.
 - Una tarjeta de adquisición de datos National Instruments 6036E controlada mediante el software LabVIEW 5.1.
 - Un ordenador personal que controla y almacena las señales de caudal de gas, concentración de ozono y apertura/cierre de electroválvulas.

3.2.2. Grado de blanco. Colorímetro

Se ha medido el grado de blanco CIE, W_{CIE} , mediante un colorímetro DATACOLOR ELREPRO 2000 ubicado en el *Laboratorio BASF de Ecoennoblecimiento Textil* (UPC, Terrassa) utilizando observador 10° e iluminante D65.

3.2.3. Grado de polimerización. Viscosímetro

La instrumentación utilizada ha sido un baño termostático transparente, agitadores tridimensionales y un viscosímetro específico para la medida del grado de

polimerización según la norma interna del *Institut d'Investigació Tèxtil i Cooperació Industrial de Terrassa* - INTEXTER (Norma NFT 12-005). Este equipamiento está situado en el *Laboratorio de Polímeros Textiles* (INTEXTER, Terrassa).

3.2.4. Resistencia mecánica. Dinamómetro

Se ha medido la resistencia a tracción de hilos extraídos de los tejidos de algodón utilizando un dinamómetro SYNERGIE 1000 MTS, que se encuentra en el *Laboratorio de Física Textil* (UPC, Terrassa).

3.2.5. Tensiómetro

Se ha utilizado un tensiómetro Krüss K100 situado en el *Laboratorio de Ingeniería Química de Superficies* (UPC, Terrassa) con las siguientes características técnicas:

- Rango de medida = 1-1000 mN/m
- Resolución de medida = ± 0.001 mN/m (anillo), ± 0.002 mN/m (placa)
- Máxima carga = 3.2g
- Resolución de la electrobalanza = 0.01mg
- Velocidad de inmersión o de ascenso = 0.100-450 mm/min
- Velocidad de adquisición de datos = 50Hz (20ms)
- Rango de temperatura = -10°C / 130°C
- Resolución de temperatura = ± 0.01 °C

El software asociado al tensiómetro se trata del *LabDesk Windows® Versión 3.0.3.2512* (Krüss GmbH, 2005).

3.2.6. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS)

Los espectros XPS se han realizado utilizando un espectrómetro PHI ESCA-5500 con fuente de rayos X monocromática K_{α} (1486.6 eV) que opera a 350 W y que está equipado con un cañón de flujo de electrones (*electron flood gun*). Este equipo se encuentra ubicado en la *Unidad de Análisis de Superficies de los Centros Científicos y Tecnológicos de la UB - CCITUB* (UB, Barcelona).

3.2.7. Espectrómetro infrarrojo (FTIR-ATR)

Se ha utilizado un espectrofotómetro SHIMADZU modelo FTIR-8300PC con transformada de Fourier asociado a un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) vertical con cristales de seleniuro de zinc (ZnSe), carbono diamante (C_{diamante}) y germanio (Ge) (MIRacle, PIKE). Este equipo se encuentra en el *Laboratorio de Ingeniería Química de Superficies* (UPC, Terrassa).

3.2.8. Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)

Se ha utilizado un microscopio de fuerzas atómicas Multimode de Digital Instruments-Veeco asociado a un controlador Nanoscope IIIA ubicado en la *Unidad de Técnicas Nanométricas de los Centros Científicos y Tecnológicos de la UB - CCITUB* (UB, Barcelona). El sistema consta de una estación de trabajo para el procesado de datos e imágenes.

3.2.9. Espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Se ha utilizado un espectrómetro Varian E-109 que opera en la banda X (~9.5 GHz) con una frecuencia de modulación del campo magnético de 100 kHz, ubicado en el *Laboratorio de Nutracéuticos y Radicales Libres del Departamento de Química Biológica y Modelización Molecular* (Instituto de Química Avanzada de Cataluña - IQAC, CSIC, Barcelona).

3.2.10. Equipo de medida del potencial ζ

Se ha utilizado un equipo EKA de Anton Paar (Electro Kinetic Analyser, Anton Paar GmbH) para determinar el potencial ζ de tejidos de algodón mediante la técnica de potencial de flujo (*streaming potential*), que está situado en el *Laboratorio de Tensioactivos y Detergencia* (INTEXTER, Terrassa).

3.2.11. Espectrofotómetro ultravioleta-visible

El sistema de tinción utilizado se encuentra ubicado en el *Laboratorio de Ingeniería Química de Superficies* (UPC, Terrassa) y consta de las siguientes partes:

- Espectrómetro GBC Spectral UV-VIS modelo 918 que posee una bomba peristáltica controlada por ordenador.
- Cubetas de cuarzo con camino óptico de 1 cm.
- Termostato.
- Balón de vidrio de 500ml de cuatro bocas utilizado como baño de tinción. En el se controlan la temperatura y el pH.
- Rotor o agitador.
- Pinzas para el tejido de algodón.
- Solución de colorante Acid Blue (máximo de absorción a 564.9 nm).

3.3. METODOLOGÍA

A continuación se presenta la metodología utilizada en el presente estudio tanto para realizar los tratamientos de algodón con ozono como para analizar las respuestas obtenidas (grado de blanco, resistencia mecánica, grado de polimerización, parámetros de reacción, propiedades de mojado, estructura y composición química superficial, presencia de radicales libres, características electrocinéticas y propiedades de tinción).

3.3.1. Equipo de blanqueo de algodón con ozono

Se ha diseñado y construido un sistema de blanqueo de tejidos de algodón con ozono (Figura 3.3), que se encuentra ubicado actualmente en el *Laboratorio de Investigación de Ingeniería Química de Superficies* (Departamento de Ingeniería Química - UPC, Terrassa).

El funcionamiento del sistema de blanqueo de tejidos de algodón con ozono consiste en lo siguiente (Fig. 3.4). Se hace pasar un determinado flujo de oxígeno puro a través de un generador de ozono, que se encarga de transformar parte del oxígeno en ozono mediante el método de descarga eléctrica de alto voltaje. El flujo de gas oxígeno/ozono que sale del generador pasa a través de un filtro de partículas, que se encarga de retener posibles impurezas presentes en la corriente gaseosa que podrían dañar el caudalímetro. Seguidamente, el flujo de gas circula por un

caudalímetro másico que controla el caudal exacto de gas que se desea introducir en el reactor. Posteriormente, la mezcla de gas se introduce por la base del reactor previo paso por una válvula antirretorno que impide un posible cambio en el sentido de circulación del gas.

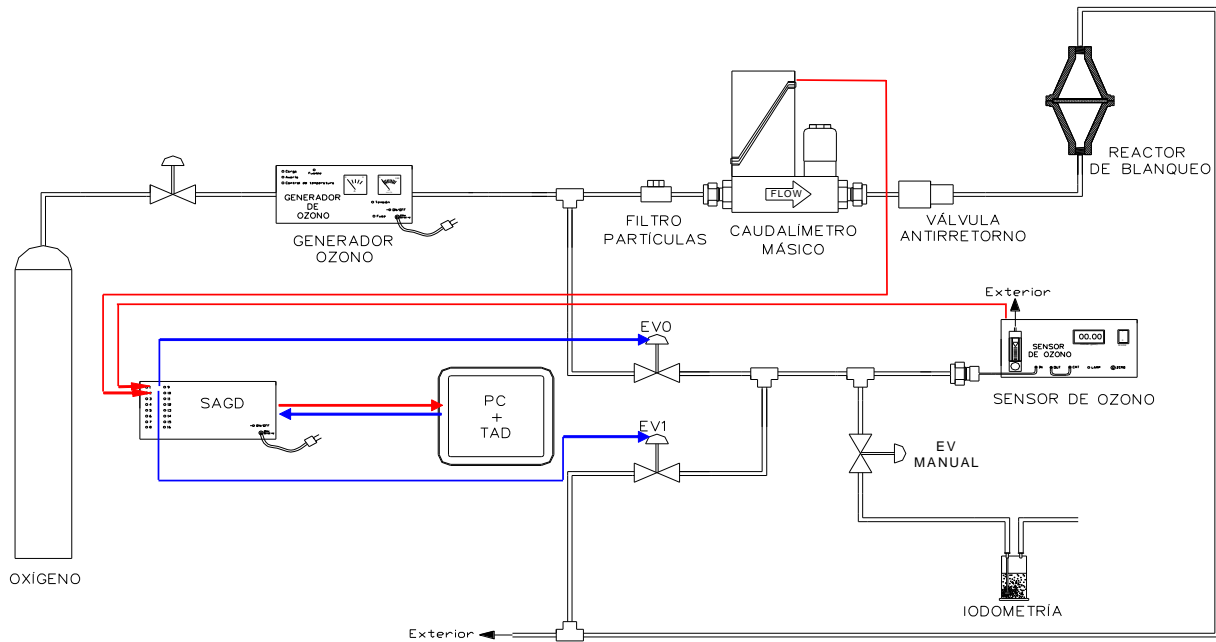


Fig. 3.4.- Esquema del equipo de blanqueo de tejidos de algodón con ozono

Se colocan discos de tejido sobre un difusor cerámico situado en la base del reactor que sirve para homogeneizar el flujo de gas (oxígeno/ozono) previo contacto con la muestra de tejido. El caudal de gas se mantiene constante durante cada uno de los experimentos. Se controla tanto el tiempo de tratamiento como la concentración de ozono a la entrada y a la salida del reactor. En consecuencia, se puede calcular el consumo de ozono por unidad de peso de algodón. Los tejidos de algodón se han humidificado previamente con agua destilada ($\text{pH} = 6.5$) utilizando un foulard horizontal tipo Peter que opera a 500 kgf/cm^2 . Los tejidos se manipulan adecuadamente utilizando pinzas y se conservan bajo oscuridad. Los tratamientos con ozono se realizan a temperatura ambiente.

A la salida del reactor, la mezcla de oxígeno, ozono sin reaccionar y posibles gases formados durante el proceso de blanqueo pasa por un tubo cilíndrico relleno de sólido catalítico (Carulite® 200G, Carus Corporation - Hopcalite Type Catalyst, basado en dióxido de manganeso/óxido de cobre, modelo CAT-RS, BMT

Messtechnichnik GmbH), que descompone el ozono a oxígeno previa emisión a la atmósfera.

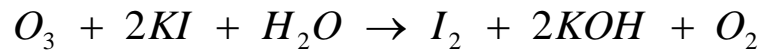
3.3.1.1. Control de la concentración de ozono

Es posible conocer la concentración de ozono a la entrada y a la salida del reactor. Si se mide la concentración de ozono a la entrada, la electroválvula EV0 estará totalmente abierta y la EV1 totalmente cerrada (Fig. 3.4). En cambio, si se desea medir la concentración a la salida ocurrirá lo contrario, la electroválvula EV1 estará totalmente abierta y la EV0 totalmente cerrada (Fig. 3.4). El control de la apertura y/o cierre de las electroválvulas se realiza mediante el programa informático LabVIEW 5.1, asociado a la tarjeta de adquisición de datos (líneas azules en Fig. 3.4). Dicho programa también se ha utilizado para recoger, analizar y guardar *on-line* todos los datos adquiridos tanto en el caudalímetro como en el sensor de ozono (líneas rojas en Fig. 3.4).

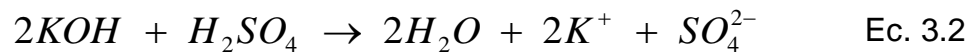
El sensor de ozono permite operar de dos modos diferentes. El primero consiste en determinar la concentración de ozono y utilizar la mezcla de gas analizada para alguna finalidad. El segundo modo consiste en no utilizar el flujo de gas analizado para ninguna otra aplicación, de manera que una vez medida la concentración de ozono, el gas de salida se hace pasar por un catalizador interno del sensor que es capaz de transformar todo el ozono presente en el flujo de gas en oxígeno, que se emite posteriormente a la atmósfera. Este segundo modo de operación del sensor ha sido el empleado en este trabajo (Fig. 3.4).

3.3.1.2. Comprobación de la concentración de ozono generada

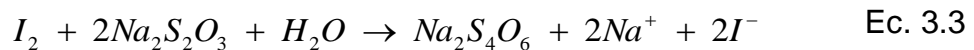
Por otro lado, con tal de comprobar periódicamente el buen funcionamiento del sensor de ozono también se ha medido la concentración de ozono mediante el método yodométrico. Para ello se ha habilitado una válvula manual justo antes de la entrada al sensor, que permite derivar parte del flujo de gas hacia una solución de KI en exceso (Fig. 3.4). La yodometría ha consistido en hacer pasar una cantidad determinada de mezcla de gas (oxígeno/ozono) por 250ml de una solución de yoduro potásico (KI) al 1N, donde tiene lugar la siguiente reacción:



Después de la reacción se ha acidificado con ácido sulfúrico (4N) para neutralizar el hidróxido potásico (KOH) formado en la reacción anterior.



Posteriormente, se ha valorado el yodo (I_2) formado mediante tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) al 0.5M:



El indicador utilizado en la valoración es una solución 2g/l de almidón soluble, preparado mediante disolución en caliente, que presenta un viraje de transparente a negro muy fácil de observar. El resultado de la valoración (ml de $Na_2S_2O_3$) multiplicado por 12; ya que 2 moles de $Na_2S_2O_3$ equivalen a 1 mol de O_3 y el peso molecular del O_3 es de 48g/mol; da lugar a los mg de ozono que se han introducido en la solución. Al tener en cuenta los litros de gas introducidos; calculados a partir de multiplicar el caudal de gas por el tiempo de borboteo en la solución en exceso de KI; se tiene la concentración justo a la entrada del sensor de ozono (mg O_3 / l gas).

3.3.2. Tratamientos posteriores al blanqueo de algodón con ozono

Los tratamientos posteriores al blanqueo de tejidos de algodón con ozono (o postratamientos) realizados en este trabajo se enumeran y explican a continuación:

3.3.2.1. Tratamientos posteriores físicos

- a) *Lavado en frío (LF)*. Consiste en realizar 10 lavados consecutivos a temperatura ambiente (aprox. 20 °C) sobre el tejido de algodón tratado con ozono. Cada lavado se realiza con 200 ml de agua destilada durante 10 minutos.
- b) *Lavado en caliente (LC)*. Ídem a LF pero en agua destilada a ebullición (100 °C).

- c) *Lavado a 2 °C (LF_{2°C})*. Ídem a LF pero en agua destilada a 2 °C de temperatura.
- d) *Secado (S)*. Consiste en secar los tejidos de algodón ozonizados en la estufa a 50 °C durante 35 minutos.
- e) *Aire comprimido en seco (ACS)*. Consiste en aplicar un chorro de aire comprimido sobre el tejido ozonizado (un minuto para cada cara del tejido). Esta operación se realiza 4 veces consecutivas.
- f) *Aire comprimido en húmedo (ACH)*. Ídem al postratamiento ACS, pero con un lavado en 250 ml de agua destilada entre cada una de las 4 repeticiones.

3.3.2.2. Tratamientos posteriores químicos

- a) *Tratamiento reductor en frío 0.5 30 min (TRF_{0.5-30min})*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 200 ml de solución 0.5 gNa₂S₂O₄/L durante 30 minutos a temperatura ambiente.
- b) *Tratamiento reductor en frío 0.5 60 min (TRF_{0.5-60min})*. Ídem a TRF_{0.5-30min} , pero durante 60 minutos.
- c) *Tratamiento reductor en caliente 0.074 (TRC_{0.074})*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 200 ml de solución 0.074 gNa₂S₂O₄/L durante 60 minutos a 70 °C.
- d) *Tratamiento reductor en caliente 0.5 (TRC_{0.5})*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 200 ml de solución 0.5 gNa₂S₂O₄/L durante 30 minutos a 70 °C.
- e) *Tratamiento reductor en caliente 5.0 (TRC_{5.0})*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 200 ml de solución 5.0 gNa₂S₂O₄/L durante 60 minutos a 70 °C.
- f) *Tratamiento alcalino con NaHCO₃ (L_{NaHCO3})*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 200 ml de una solución a diferentes concentraciones de Na₂CO₃ (1.0, 5.0 y 25.0 g/l) durante 30 minutos a temperatura ambiente.

- g) *Tratamiento alcalino con NaOH (T_{NaOH})*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 200 ml de solución 5.4 gNaOH/L (pH=13.3) durante 60 minutos a temperatura ambiente.
- h) *Tratamiento alcalino con Na_2CO_3 5.12 ($T_{Na_2CO_3-5.12}$)*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 200 ml de solución 5.12 gNa₂CO₃/L (pH=11.2) durante 30 minutos a temperatura ambiente.
- i) *Tratamiento alcalino con Na_2CO_3 0.08 ($T_{Na_2CO_3-0.08}$)*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 200 ml de solución 0.08 gNa₂CO₃/L (pH=9.9) durante 30 minutos a temperatura ambiente.
- j) *Lavado con tensioactivo no iónico Triton[®] X-100 ($L_{Triton[®] X-100}$)*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 200 ml de solución acuosa 1 g/L de Triton[®] X-100 durante 30 minutos a temperatura ambiente.
- k) *Lavado con tensioactivo aniónico SDS a 80 °C ($LC_{SDS-80°C}$)*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 200 ml de solución acuosa 1 g/L de dodecilsulfato sódico (SDS) durante 30 minutos a 80 °C. Posteriormente se realiza un lavado en 200 ml de agua destilada durante 10 minutos también a 80 °C.
- l) *Lavado con tensioactivo aniónico SDS a 60 °C ($LC_{SDS-60°C}$)*. Ídem a $LC_{SDS-80°C}$ pero a 60 °C, tanto la solución acuosa de SDS como el posterior lavado en agua destilada.
- m) *Lavado con tensioactivo aniónico SDS a 35 °C ($LC_{SDS-35°C}$)*. Ídem a $LC_{SDS-60°C}$ pero a 35 °C.
- n) *Lavado con tensioactivo aniónico SDS a 20 °C ($LC_{SDS-20°C}$)*. Ídem a $LC_{SDS-60°C}$ pero a 20 °C.
- o) *Lavado con tensioactivo aniónico SDS a 2 °C ($LC_{SDS-2°C}$)*. Ídem a $LC_{SDS-60°C}$ pero a 2 °C.
- p) *Tratamiento con una solución acuosa de proteasa (T_{PROT})*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 101 ml de solución 1.4 gULTRAZYME[®]/L durante 30 minutos a temperatura ambiente.

- q) *Tratamiento con una solución acuosa de catalasa (T_{CAT})*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 160 ml de solución 1.4 gOXYSEPT®/L durante 30 minutos a temperatura ambiente.
- r) *Tratamiento con 1-butanol (T_{1-BUT})*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 100 ml de 1-butanol puro durante 30 minutos a temperatura ambiente.
- s) *Tratamiento con alcohol t-amílico ($T_{t-AMILALC}$)*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 100 ml de t-amilalcohol puro durante 30 minutos a temperatura ambiente.
- t) *Tratamiento con alcohol bencílico ($T_{ALCBENZ}$)*. Consiste en tratar al tejido ozonizado en 100 ml de alcoholbencílico puro durante 30 minutos a temperatura ambiente.

También se han realizado tratamientos posteriores al blanqueo con ozono combinando algunos de los postratamientos citados anteriormente.

3.3.2.3. Almacenamiento de las muestras

Todas las muestras tratadas con ozono se han almacenado a temperatura ambiente, bajo oscuridad y utilizando erlenmeyers.

3.3.3. Extracción de grasas y ceras de tejidos de algodón

Se han realizado extracciones de las grasas y las ceras presentes en dos tejidos de algodón diferentes: tejido de algodón crudo y tejido descrudado industrialmente en medio alcalino (ver procedimiento en apartado 3.1.1), obteniéndose **tejidos de algodón crudo extraídos con CCl_4 (CO/Crudo $_{CCl_4}$)** y **tejidos de algodón descrudado extraídos con CCl_4 (CO/NaOH $_{CCl_4}$)**.

Posteriormente, se ha determinado el contenido del extracto por gravimetría. El procedimiento ha consistido en lo siguiente:

- 1) Se extraen muestras de 15 a 20 g de algodón con un Soxhlet durante 4 horas utilizando tetracloruro de carbono, CCl_4 .

- 2) Se añaden 5ml de acetona al extracto.
- 3) Se evapora totalmente la mezcla acetona-extracto.
- 4) Se seca el extracto en una estufa a 105°C durante 1h.
- 5) Se estabiliza el extracto en un desecador (1h) y se mide el contenido en grasas y ceras por gravimetría.

Para calcular el porcentaje de extracto sobre el peso en seco del tejido (% Extracto s.p.s.) se ha utilizado la fórmula siguiente:

$$\% \text{ Extracto s.p.s.} = \frac{(\text{Peso Erlenmeyer} + \text{Extracto}) - (\text{Peso Erlenmeyer})}{(\text{Peso Cápsula} + \text{Tejido en seco}) - (\text{Peso Cápsula})} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.4}$$

El peso del tejido en seco se determina a partir del grado de humedad que posee el tejido en condiciones ambientales.

3.3.4. Porcentaje de humedad de tejidos de algodón

Se ha determinado el porcentaje de humedad de tejidos de algodón sobre peso seco (% H_2O s.p.s.). En primer lugar, se pesa una determinada cantidad de muestra bajo humedad ambiental en una balanza analítica (P_h) y se introduce en la estufa a 105°C durante 4 horas. Posteriormente, se deja en el 30-40 min en desecador hasta peso constante a temperatura ambiente. Finalmente, se pesa la muestra de tejido en seco (P_s). La fórmula utilizada ha sido la siguiente:

$$\% H_2O \text{ s.p.s.} = \frac{(P_h - P_s)}{P_s} \times 100 \quad \text{Ec. 3.5}$$

3.3.5. Grado de blanco

El grado de blanco se ha medido en condiciones ambientales. El método ha consistido en realizar un único doblez sobre el tejido y analizarlo directamente mediante el colorímetro. Los resultados de grado de blanco CIE obtenidos son producto de un promedio de cuatro mediciones en diferentes puntos de la muestra

de tejido. Para calcular el grado de blanco CIE (W_{CIE}) se ha utilizado la siguiente fórmula (Ganz, 1979):

$$W_{CIE} = Y - (800 \cdot x) - (1700 \cdot y) + 813.7 \quad \text{Ec. 3.6}$$

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad \text{Ec. 3.7}$$

, donde:

W_{CIE}	Grado de blanco CIE
X, Y, Z	Valores triestímulos

3.3.6. Grado de polimerización

Se ha utilizado la Norma NFT 12-005 (INTEXTER-UPC, Terrassa), que consiste básicamente en lo siguiente:

Se realiza un lavado previo del tejido de algodón en una solución 1g/l de tensioactivo no iónico Sandozin[®] NIA (Sandoz) en las siguientes condiciones:

- Relación de baño = 1:100
- Temperatura = 35°C
- Tiempo de lavado = 30 min
- 1^{er} aclarado en agua destilada (10 minutos, 35°C)
- 2^o, 3^{er} y 4^o aclarados en agua destilada (T ambiente, 10min cada uno)

Se deja secar la muestra de tejido 24h. Posteriormente, se disuelve una cantidad conocida de polvo de algodón en una solución de cuproetilendiamina 1:1 utilizando un agitador tridimensional durante 3h. Se introduce la solución obtenida en un viscosímetro situado dentro de un baño termostatzado a 27°C. Finalmente, se mide el grado de polimerización (DP) en función de la viscosidad (*fluidity*) utilizando correlaciones estandarizadas para fibra de algodón, tabuladas en la Norma NFT 12-005 (INTEXTER-UPC, Terrassa).

3.3.7. Resistencia mecánica

Se ha determinado la resistencia a tracción de hilos extraídos de tejidos de algodón según la Norma ISO 2062:1993.

3.3.8. Cinética de reacción

Se ha analizado la cinética de la reacción global del proceso de blanqueo de tejidos de algodón con ozono, estudiándose:

- *El modelo de flujo de la reacción global.* A partir del análisis del grado de blanco en función de las dimensiones longitudinal, radial y angular del sistema de reacción.
- *La influencia de la transferencia de materia en la reacción global.* Mediante el análisis de la velocidad de reacción en función del caudal de gas utilizado.
- *El orden y la constante cinética de la reacción global.* A partir del análisis de la cinética de reacción en función de la concentración de ozono.
- *La energía de activación de la reacción global.* Mediante el estudio de la cinética de reacción en el rango de temperaturas 3.8 - 29.9 °C.

En los tres subapartados siguientes se explica la metodología utilizada en el análisis de los efectos de la transferencia externa de materia, el cálculo de las constantes de velocidad y la determinación de la energía de activación de la reacción global de blanqueo, respectivamente.

3.3.8.1. Efectos de la transferencia externa de materia

La velocidad de la reacción global de blanqueo de tejidos algodón con ozono se define como los moles de ozono consumidos respecto al tiempo transcurrido y a la masa de tejido de algodón tratado [molO_3 consumidos / (h·kgCO)].

La resistencia a la transferencia externa de materia entre la mezcla de gases O_2/O_3 y la disolución acuosa con la que se impregnan los tejidos de algodón previo proceso de blanqueo (transferencia de materia externa G/L) se ha estudiado a partir del análisis de la velocidad de reacción en función del caudal de gas utilizado. En general, en cualquier reacción química donde exista resistencia a la transferencia externa de materia, cuanto mayor sea el caudal de gas aplicado, menor será dicha resistencia y, por tanto, mayor su velocidad de reacción (Levenspiel, 1985). En este trabajo, el rango de caudal de gas utilizado ha sido de 0-90 L/h, mientras que la velocidad de reacción se ha calculado utilizando las siguientes fórmulas:

$$r = \frac{[(D + C) - D]}{m_{CO}} \quad \text{Ec. 3.8}$$

$$D = (c_{O_3,entr} - c_{O_3,sal})_{sin\ muestra} \cdot Q \quad \text{Ec. 3.9}$$

$$(D + C) = (c_{O_3,entr} - c_{O_3,sal})_{con\ muestra} \cdot Q \quad \text{Ec. 3.10}$$

, donde:

$$r \quad \text{Velocidad de reacción} \left(\frac{molO_3 \text{ consumidos}}{h \cdot kgCO} \right)$$

$$D \quad \text{Descomposición de ozono} \left(\frac{molO_3 \text{ descompuestos}}{h} \right)$$

$$C \quad \text{Consumo de ozono} \left(\frac{molO_3 \text{ consumidos}}{h} \right)$$

$$c_{O_3,entr} \quad \text{Concentración de ozono a la entrada} \left(\frac{molO_3}{L} \right)$$

$$c_{O_3,sal} \quad \text{Concentración de ozono a la salida} \left(\frac{molO_3}{L} \right)$$

$$Q \quad \text{Caudal de gas} \left(\frac{L}{h} \right)$$

Las concentraciones molares de ozono se han obtenido a partir de las lecturas en continuo del sensor de ozono (en concentraciones máscas) utilizando la siguiente fórmula:

$$c_{O_3} = \frac{[O_3]}{M_{O_3}} \quad \text{Ec. 3.11}$$

, donde:

c_{O_3} Concentración molar de ozono $\left(\frac{\text{mol}O_3}{L} \right)$

$[O_3]$ Concentración máscas de ozono $\left(\frac{\text{g}O_3}{L} \right)$

M_{O_3} Peso molecular de $O_3 = 48 \frac{\text{g}O_3}{\text{mol}O_3}$

La descomposición de ozono (D) consiste principalmente en la transformación de ozono (gas muy reactivo, inestable) a oxígeno (gas mucho menos reactivo, estable) en el sistema de blanqueo, mientras que el consumo de ozono (C) se debe al conjunto de procesos físicoquímicos que tienen lugar estrictamente durante el proceso de blanqueo y que hacen disminuir la concentración de ozono.

El consumo de ozono (C) se ha calculado por diferencia entre la descomposición de ozono (D), obtenida a partir de la disminución del caudal molar de ozono en el sistema sin colocar muestra de tejido de algodón a blanquear, y la determinación conjunta de la descomposición y el consumo de ozono ($D + C$), obtenida al colocar muestra de tejido de algodón en el sistema de blanqueo.

3.3.8.2. Determinación de las constantes de velocidad

Para conseguir grados de blanco aceptables en los procesos de blanqueo de tejidos de algodón con ozono es necesario que estos tejidos posean un cierto contenido en agua (Prabaharan et al., 2000; Prabaharan y Rao, 2001; Navarro et al., 2003). En el presente estudio cinético de la reacción global del proceso de blanqueo de tejidos de algodón con ozono se ha mantenido constante el contenido en agua de los tejidos

(65% H₂O s.p.s.) y el pH de la disolución acuosa (pH = 6.5). Según esto, el modelo de reacción en este caso es trifásico (S/L/G): la fase sólida se trata de la propia fibra de algodón, la fase líquida es la disolución acuosa y, por último, la fase gas consiste en una mezcla de oxígeno/ozono.

El proceso de blanqueo de tejidos de algodón con ozono engloba gran cantidad de fenómenos físicoquímicos, como por ejemplo: absorción de ozono y oxígeno en la disolución acuosa, adsorción en la fibra de algodón, reacciones de oxidación de materia coloreada, reacciones de ruptura de enlaces glucosídicos, reacciones de oxidación de grupos hidroxilo de la celulosa, etc. Además, estos procesos pueden estar interrelacionados entre sí, lo que aumenta considerablemente la complejidad del proceso global de blanqueo con ozono. Por este motivo, el estudio cinético desarrollado en el presente trabajo ha considerado la siguiente reacción global de blanqueo de algodón con ozono:



Suponiendo modelo de flujo de mezcla perfecta (tanque perfectamente agitado), la velocidad de la reacción global (r) de blanqueo de tejidos algodón con ozono será:

$$r = k \cdot c_{O_3, sal}^n \quad \text{Ec. 3.13}$$

, donde:

$$r \quad \text{Velocidad de reacción} \left(\frac{\text{mol}O_3 \text{ consumidos}}{h \cdot \text{kg}CO} \right)$$

$$n \quad \text{Orden de reacción}$$

$$k \quad \text{Constante cinética} \left(\frac{L^n}{\text{mol}O_3^{n-1} \cdot h \cdot \text{kg}CO} \right)$$

$$c_{O_3, sal} \quad \text{Concentración de ozono a la salida del reactor} \left(\frac{\text{mol}O_3}{L} \right)$$

Por tanto:

$$\ln r = \ln k + n \cdot \ln c_{O_3, sal} \quad \text{Ec. 3.14}$$

Al realizar un experimento de blanqueo de algodón para una temperatura y un caudal de gas constante y representar el $\ln r$ en función del $\ln c_{O_3, sal}$ observado se obtiene una recta. La pendiente de esta recta se corresponde con el orden de la reacción global de blanqueo (n), mientras que la constante de velocidad se obtiene a partir de la ordenada en el origen de dicha recta.

3.3.8.3. Determinación de la energía de activación

Las constantes de velocidad de una reacción química dependen de la temperatura a la que se ha desarrollado dicha reacción y pueden expresarse según la ley de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Ec. 3.15}$$

, donde:

k	Constante cinética $\left(\frac{L^n}{molO_3^{n-1} \cdot h \cdot kgCO} \right)$
A	Factor preexponencial o factor de frecuencia $\left(\frac{L^n}{molO_3^{n-1} \cdot h \cdot kgCO} \right)$
E_a	Energía de activación $\left(\frac{J}{mol} \right)$
R	Constante de los gases ideales = $8.314 \left(\frac{J}{K \cdot mol} \right)$
T	Temperatura de reacción (K)

Por lo que:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ec. 3.16}$$

La energía de activación de la reacción global de blanqueo puede obtenerse a partir de la pendiente de la recta formada al representar el $\ln k$ en función de $\left(\frac{1}{T} \right)$, donde la temperatura se expresa en grados Kelvin (K).

3.3.9. Tensiometría. Tensión superficial y ángulo de contacto

Para realizar medidas con el tensiómetro Krüss K100 se deben evitar al máximo variaciones de temperatura, vibraciones, contaminación (debida a la preparación de la muestra o debida al aire de laboratorio), etc. (Krüss GmbH, 2005). Una vez se ha optimizado la ubicación del tensiómetro en el laboratorio y la amortiguación de las vibraciones, éste puede utilizarse para determinar propiedades como la tensión superficial de líquidos y el ángulo de contacto sólido/líquido.

A continuación se presenta la metodología utilizada para determinar la tensión superficial de líquidos y los diferentes métodos empleados para caracterizar las propiedades de mojado de diversos sustratos textiles.

3.3.9.1. Métodos de medida de la tensión superficial de líquidos

Los métodos utilizados para la medida de la tensión superficial son el método de la placa y el método del anillo.

3.3.9.1.1. Método de Wilhelmy (o de la placa)

Se ha medido la tensión superficial de los líquidos de mojado (agua, n-hexano, n-decano) a temperatura ambiente. Para el agua destilada, también se ha determinado la variación de su tensión superficial en función de la temperatura (ver punto 4.4.1.1).

Los parámetros de operación utilizados durante las medidas han sido los siguientes:

- Velocidad de detección = 6.00 mm/min
- Sensibilidad de detección = 0.01 g
- Profundidad de inmersión = 2 mm

Se han adquirido 10 valores a una velocidad lineal durante 60 s. Se han utilizado los cinco últimos valores para obtener el valor final promedio.

La tensión superficial se ha determinado a partir de la siguiente ecuación (Ec. 1.11 en apartado 1.7.4):

$$\gamma_{L/V} = \frac{F_w}{L_w \cdot \cos\theta} \quad \text{Ec. 3.17}$$

, donde:

- $\gamma_{L/V}$ Tensión superficial (mN/m)
- F_w Fuerza (Wilhelmy) medida (N)
- L_w Perímetro mojado (m)
- θ Ángulo de contacto (rad)

Ver resultados en el punto 4.4.1.1 del apartado 4.4.

3.3.9.1.2. Método de Du Noüy (o del anillo)

De nuevo se ha medido la tensión superficial de los líquidos de mojado a temperatura ambiente. Los parámetros de operación utilizados en las medidas han sido los siguientes:

- Velocidad de detección = 6.00 mm/min
- Velocidad de medida = 3.00 mm/min
- Sensibilidad de detección = 0.005 g
- Sensibilidad de medida = 0.001 g
- Profundidad de inmersión = 2 mm
- Distancia de retorno = 10 %
- Corrección según Harkins & Jordan (Krüss GmbH, 2005)

Al inicio del proceso de mojado el sistema se encuentra en un estado transitorio o de no equilibrio. Por este motivo, se han utilizado las cinco últimas de un total de diez para obtener el valor promedio de tensión superficial.

Las medidas de tensión superficial se han obtenido a partir de la ecuación (Ec. 1.10 en apartado 1.7.4):

$$\gamma_{L/V} = \gamma_{L/V}^* \cdot F = \frac{P}{2\pi \cdot (R_i + R_o)} \cdot F \quad \text{Ec. 3.18}$$

, donde:

$\gamma_{L/V}$	Valor real de la tensión superficial (mN/m)
$\gamma_{L/V}^*$	Valor medido de la tensión superficial (mN/m)
F	Factor de corrección. Se utiliza para tener en cuenta el peso del líquido que asciende el anillo (-)
P	Fuerza máxima ejercida sobre el anillo (mN)
R_i	Radio interior del anillo (m)
R_0	Radio exterior del anillo (m)

Ver resultados en el punto 4.4.1.1 del aparatado 4.4.

3.3.9.1.3. Acondicionamiento de la placa y el anillo

Es imprescindible que tanto la placa como el anillo estén perfectamente limpios para obtener medidas correctas de tensión superficial. El procedimiento de limpieza utilizado consiste en realizar un lavado con agua seguido del calentamiento hasta alcanzar la incandescencia mediante la llama oxidante de un quemador Bunsen. En caso de que el anillo (o la placa) se hayan utilizado en un medio orgánico, es necesario realizar un primer lavado con disolvente orgánico (acetona o etanol) previo al lavado en agua. Cuando el anillo (o la placa) se haya enfriado ya es posible realizar una nueva medida. Este procedimiento de lavado se ha aplicado antes de cada medida de tensión superficial. También se ha llevado a cabo antes de guardar el anillo (o la placa) en un dispositivo especial de madera. Se ha trabajado con pinzas y/o guantes.

3.3.9.2. Métodos de medida del ángulo de contacto de algodón

Se han utilizado dos métodos indirectos para la medida del ángulo de contacto de algodón en agua: el método Wilhelmy (para fibras o para tejidos) y el método de Washburn (para tejidos).

3.3.9.2.1. Método dinámico de Wilhelmy

- Para fibra única de algodón:

Las mediciones de los ángulos de contacto de avance y de retroceso para fibra única de algodón se han realizado durante uno, dos o tres ciclos de mojado consecutivos.

La metodología se describe a continuación:

Se extraen diversas fibras a partir de tejidos de algodón. No se debe tocar las fibras con los dedos, por lo que en todo momento se trabaja con pinzas y/o guantes, y de forma muy cuidadosa. Se colocan las fibras sobre una superficie donde sean bien visibles (por ejemplo, sobre un espejo). Se elige una muestra de fibra no curvada o, al menos, con una zona libre de imperfecciones lo más recta posible (Fig. 3.5). Las fibras curvadas no pueden medirse mediante esta técnica, ya que se requiere una disposición de la fibra totalmente perpendicular a la superficie del líquido. La parte recta de las fibras escogidas ha de ser lo suficientemente larga como para poder realizar inmersiones a una profundidad mínima de análisis sin tocar el soporte y lo suficientemente corta como para que tenga la rigidez necesaria para que no se curve al primer contacto con el líquido.

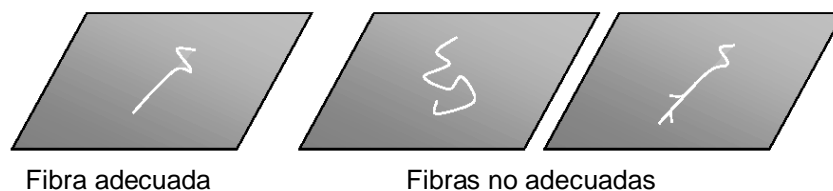


Fig. 3.5.- Esquema de fibras de algodón seleccionadas y no seleccionadas para la determinación del ángulo de contacto mediante el método de Wilhelmy de fibra única

Se recoge la fibra seleccionada con el portamuestras especial para fibras de modo que la parte recta quede en el exterior lo más alineada posible con el eje (Fig 3.6).

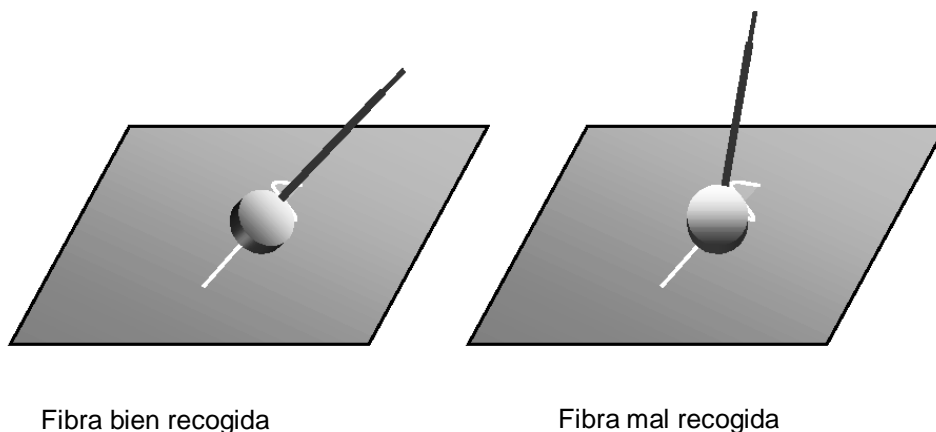


Fig. 3.6.- Esquema de fibras de algodón bien y mal recogidas con el portamuestras previa determinación del ángulo de contacto mediante el método de Wilhelmy de fibra única

Se coloca el postmuestras con la fibra en el soporte del tensiómetro. Se llena el vaso de precipitados con el líquido deseado. Se aproxima la superficie del líquido lentamente hacia la punta de la fibra (sin llegar a tocarla) y se inicia la medida utilizando el *software* asociado al tensiómetro.

En primer lugar se ha realizado un estudio metodológico para determinar diversos parámetros óptimos de medida del ángulo de contacto entre fibra de algodón y agua destilada: tiempo de secado mínimo de una fibra, profundidad de inmersión y orden de etapas de medida. Dicho estudio se ha realizado con fibras de algodón extraídas de tejido crudo utilizando n-hexano y n-decano como líquidos de mojado perfecto.

Tiempo de secado mínimo de una fibra de algodón:

Se ha determinado para cada uno de los disolventes orgánicos utilizados como líquidos de mojado (n-hexano y n-decano). Para determinar este tiempo de secado mínimo se ha medido el perímetro mojado de una misma fibra utilizando diferentes intervalos de tiempo entre una y otra medida consecutiva. El tiempo de secado mínimo será igual o superior al menor tiempo transcurrido entre medidas de perímetro mojado idénticas. Este procedimiento supone que la interacción líquido de mojado-fibra no afecta significativamente al valor medido de perímetro mojado.

Profundidad de inmersión:

También se ha evaluado el efecto de la *profundidad de inmersión* sobre la medida del perímetro mojado, analizando el efecto de la profundidad de inmersión máxima y mínima sobre los ángulos de contacto de avance y de retroceso.

Orden de etapas de medida:

El método de Wilhelmy sobre fibra única se puede aplicar de tres formas diferentes, que son las siguientes:

- A) *Determinar un perímetro mojado promedio global* del sustrato sólido y utilizar este valor en todas las medidas de ángulo de contacto posteriores. Se trata de la forma más rápida, pero requiere sustratos con perímetros mojados muy

similares. Este no es el caso de la fibra de algodón, ya que se trata de una fibra natural con gran variabilidad de grosores.

B) *Determinar en primer lugar el perímetro mojado* de cada fibra individual en un líquido de mojado perfecto (n-hexano o n-decano, por ejemplo) y, *posteriormente*, utilizar este perímetro mojado para determinar *el ángulo de contacto* de la fibra en agua. Este método requiere de un tiempo mínimo de secado de la fibra (previo a la determinación de su ángulo de contacto en agua), que dependerá del líquido de mojado utilizado, de la fibra a analizar y de las condiciones de secado (temperatura, humedad, presión, etc.). En el caso de fibra de algodón, es posible que el líquido de mojado (en general se tratará de un disolvente orgánico) extraiga parte de la capa lipídica presente en la fibra a analizar, modificando de ese modo la superficie de dicha fibra. Por tanto, a priori no parece ser la opción más adecuada. Este método se ha realizado de dos formas distintas:

B.1) Profundidad de inmersión en n-hexano (o n-decano) = 0.5 mm
Profundidad de inmersión en agua = 0.5 mm

B.2) Profundidad de inmersión en n-hexano (o n-decano) = 0.5 mm
Profundidad de inmersión en agua = 1.0 mm
El ángulo de contacto en agua se calculará, por tanto, en la zona estable entre 0.5 mm (aprox.) y 1.0 mm de profundidad.

C) Suponer un perímetro mojado para poder *calcular en primer lugar un ángulo de contacto en agua* ficticio. Dejar secar la fibra y determinar *posteriormente el perímetro mojado* real. Con este dato, calcular finalmente el ángulo de contacto real para esa fibra. Este método parece ser el más adecuado para fibra de algodón. Únicamente se debería tener en cuenta el posible hinchamiento de la fibra debido a la absorción de agua. En este trabajo, junto a los métodos B.1) y B.2) anteriores, también se ha utilizado este método C), en el que se ha supuesto un perímetro mojado de fibras de algodón de 30 μm en todos los casos.

La ecuación que nos permite conocer el ángulo de contacto entre la fibra y el líquido es la siguiente (Ec. 1.15 en apartado 1.7.5):

$$F_w = \gamma_{L/V} \cdot L_w \cdot \cos\theta \quad \text{Ec. 3.19}$$

, donde:

- $\gamma_{L/V}$ Tensión superficial del líquido (mN/m)
- L_w Perímetro mojado de la fibra (m)
- θ Ángulo de contacto fibra-líquido ($^\circ$)

Las condiciones de operación utilizadas para el cálculo del ángulo de contacto para fibra única de algodón en agua son las siguientes:

1^o) *Medida del perímetro mojado en n-hexano (o n-decano):*

- Profundidad de inmersión = 0.5 mm (valor determinado experimentalmente)
- Velocidad de detección = 1.0 mm/min
- Velocidad de medida = 0.1 mm/min
- Sensibilidad de detección = 0.000150 g
- n = 5 (Número de medidas de perímetro mojado sobre una fibra individual utilizados para el cálculo del promedio)
- $\gamma_{n\text{-hexano}} = 18.4$ mN/m, $\gamma_{n\text{-decano}} = 23.8$ mN/m

2^o) *Medida del ángulo de contacto en agua destilada:*

- Geometría = Fibra (o cilíndrica)
- Número de ciclos consecutivos = 1, 2 o 3
- Profundidad de inmersión máxima = 0.5 mm (medido experimentalmente)
- Profundidad de inmersión mínima = 0.001 mm (medido experimentalmente)
- Retraso entre avance y retroceso (y a la inversa) = 1 s
- Velocidad de detección = 1.0 mm/min
- Velocidad de medida = 0.1 mm/min
- Sensibilidad de detección = 0.000150 g
- $\gamma_{\text{agua}} = f(T)$ (72.8 mN/m, 21.4°C) (medida experimentalmente)

Una vez determinadas las condiciones de operación y la metodología óptima, se ha realizado un estudio de la mojabilidad de fibras extraídas de diferentes tejidos de algodón. Asimismo, se ha profundizado en el conocimiento de la superficie de las fibras de algodón tratadas con ozono en diferentes condiciones de operación.

Ver resultados en el punto 4.4.3 del apartado 4.4.

- Para tejido de algodón:

Se han analizado las propiedades de mojado dos configuraciones distintas de sustratos de algodón tratados con ozono: fibra y tejido. El método dinámico de Wilhelmy sobre tejido de algodón es análogo al explicado anteriormente sobre fibra. El dispositivo utilizado en este caso han sido unas pinzas adaptadas a la electrobalanza del tensiómetro (Fig. 3.7).

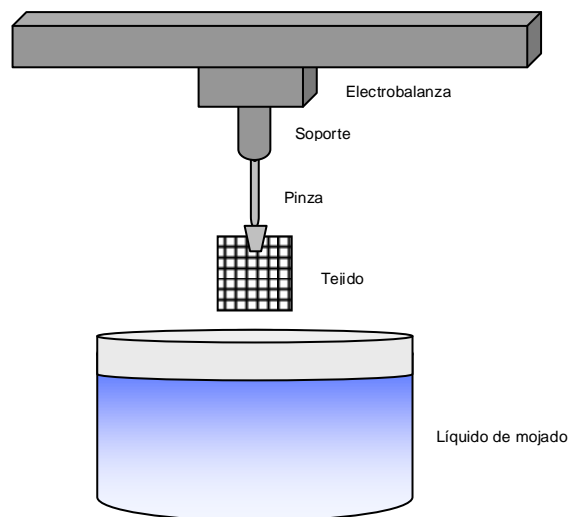


Fig. 3.7.- Esquema del sistema de medición del ángulo de contacto de tejidos por tensiometría

3.3.9.2.2. Método de Washburn (o de sorción)

Se ha medido el ángulo de contacto directamente sobre tejido, considerado como un sólido poroso (Fig. 3.7). Asimismo, también se han realizado medidas del ángulo de contacto de algodón en polvo, fibra y tejido enrollado utilizando un cilindro de sorción (Fig. 3.8). En ambos casos, sin y con cilindro de torsión, se ha aplicado el método de Washburn o de sorción.

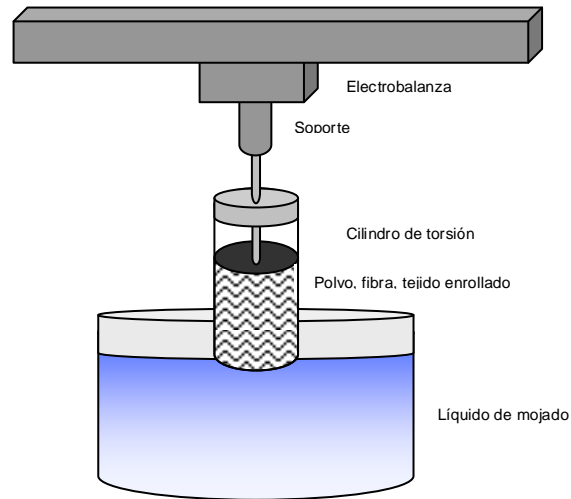


Fig. 3.8.- Esquema del sistema de medición del ángulo de contacto de sustratos textiles por el método de Washburn con cilindro de sorción

Se ha trabajado en condiciones ambientales de humedad y temperatura. Las ecuaciones utilizadas han sido las siguientes (Ec. 1.16 y 1.17 en apartado 1.7.5):

$$t = A \cdot m^2 \quad \text{Ec. 3.20}$$

$$A = \frac{\eta}{c \rho^2 \sigma \cos \theta} \quad \text{Ec. 3.21}$$

, donde:

- t Tiempo transcurrido desde que sólido y líquido entran en contacto (s)
- A Parámetro que depende de las propiedades del sólido y del líquido (s/kg²)
- m Masa de líquido absorbido en el sólido (kg)
- η Viscosidad del líquido (mPa.s)
- ρ Densidad del líquido (kg/m³)
- σ Tensión superficial del líquido (mN/m)
- θ Ángulo de contacto (°)
- c Constante dependiente de la estructura porosa del sólido (m⁵)

Método de sorción con cilindro:

Este método utiliza un cilindro de sorción estándar de Krüss GmbH en el que se introduce la misma cantidad de algodón, en peso, dispuesto en una de las configuraciones siguientes: polvo (obtenido al cortar fibras extraídas de tejido de

algodón), fibra (extraídas de tejido) o tejido enrollado (con las columnas paralelas al eje del cilindro) (Fig. 3.8). Una vez introducida la muestra porosa dentro del cilindro, se aplica una presión sobre el sólido con tal de aumentar la densidad hasta alcanzar un nivel de llenado de 1.5 cm, superior al mínimo recomendado por Krüss de 1.0 cm (Krüss GmbH, 2005). Finalmente, se coloca el cilindro con muestra en la pinza asociada a la microbalanza del tensiómetro y se inicia la medida de ángulo de contacto.

Método de sorción sin cilindro:

Este método utiliza una muestra de tejido de peso y geometría conocidas, que se coloca en el soporte o pinza del tensiómetro. Seguidamente puede iniciarse la medida de ángulo de contacto por el método de sorción de forma directa, ya que el tejido de algodón es, en sí mismo, un sólido poroso (Fig. 3.7).

En el presente trabajo se ha realizado un estudio previo sobre la influencia de las dimensiones del tejido de algodón sobre las mediciones de ángulo de contacto. Para ello no se ha utilizado tejido crudo, de naturaleza hidrófoba ($\theta > 90^\circ$), sino tejido de algodón blanqueado con peróxido, de naturaleza hidrófila ($\theta < 90^\circ$). Una vez se ha determinado la geometría óptima, ésta se ha utilizado en la realización de un estudio comparativo del ángulo de contacto para tejido crudo, descrudado alcalino y blanqueado con peróxido. Tanto la constante de capilaridad, $c(m^5)$, como el ángulo de contacto, θ , se han obtenido a partir del promedio de cinco valores experimentales realizados en n-decano y agua destilada, respectivamente. También se ha determinado el porcentaje de absorción de líquido de mojado (n-decano o agua) en cada caso.

3.3.9.3. Método de medida del tiempo de absorción de una gota de agua (drop test)

Se ha utilizado el método de la gota (o *drop test*) sobre tejidos de algodón crudo, descrudado, blanqueado con peróxido y tratado con ozono a diferentes tiempos de tratamiento (5, 20, 40, 60 y 120 minutos). El *drop test* consiste fundamentalmente en depositar desde una altura conocida una gota de agua, de volumen conocido, sobre el tejido a analizar y medir el tiempo de absorción de dicha gota en el tejido. El

tiempo de absorción se define como el transcurrido desde que contacta la gota de agua con el tejido hasta que esta se absorbe completamente (se pierde el reflejo de la luz sobre la gota). Este tiempo se mide directamente con un cronómetro. La metodología utilizada se describe al detalle en la Norma AATCC Test Method 39-1980.

3.3.10. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Todos los espectros se han adquirido para un ángulo de detección de electrones (*electron take-off angle*) de 45°. Para minimizar el problema de la carga, la cámara de análisis está equipada con un cañón de flujo de electrones (*electron flood gun*) que puede suministrar una gran corriente de electrones de baja energía a la superficie de la muestra. Todos los picos se han referenciado al pico principal del C1s a 285.0 eV. Se ha cortado el tejido a analizar en trozos rectangulares de ~1 cm², que se han unido al porta-muestras mediante clips metálicos. La muestra a analizar se ha colocado en una cámara de análisis XPS de alto vacío (10⁻⁸ Pa) durante más de 12 horas con el objetivo de estabilizar el contenido en agua de las fibras higroscópicas de algodón. Los espectros XPS generales (*survey XPS scans*) se adquirieron con un paso (*step*) de 0.8 eV y una energía de paso del analizador (*analyzer pass energy*) de 187.85 eV, mientras que los espectros XPS de alta resolución (*high resolution XPS scans*) se adquirieron con un paso de 0.1 eV y una energía de paso del analizador de 23.50 eV.

3.3.10.1. Composición elemental

La composición elemental se ha obtenido a partir de los espectros XPS generales mediante una simple relación de áreas:

$$\% i = \frac{\left(\frac{A_i}{F_i} \right)}{\sum_{i=i_1, i_2, \dots, i_n} \left(\frac{A_i}{F_i} \right)} \quad \text{Ec. 3.22}$$

, donde:

% *i* Composición elemental del elemento *i* (en porcentaje)

A_i	Área de la curva asociada al elemento i
F_i	Factor de sensibilidad del elemento i
n	Número de elementos distintos en superficie detectados mediante XPS

Se ha aplicado una corrección tipo Shirley del *background* de la curva asociada a cada elemento. Para ello se ha utilizado el software *Multipak 6.0A*. Los factores de sensibilidad empleados han sido los propios del espectrómetro XPS. En este caso: 0.314 para el C1s, 0.733 para el O1s, 0.499 para el N1s y 0.368 para el Si2p.

3.3.10.2. Distribución en profundidad

Se han estudiado los perfiles de composición en profundidad (o distribución superficial de las especies) a partir del análisis de las relaciones pico-*background* (parámetro D, apartado 1.8.1) tanto para los electrones internos como para los electrones Auger.

3.3.10.2.1. Electrones internos

Se han analizado los electrones internos del oxígeno. Las relaciones pico-*background* del O1s (D_{O1s}) se han obtenido dividiendo el área de la parte elástica del pico O1s (utilizando corrección Shirley del *background*) entre el incremento en la intensidad del *background* a 40 eV del centro del pico fotoelectrónico principal (Johansson et al., 2004).

3.3.10.2.2. Electrones Auger

Para analizar la distribución en profundidad a partir de los electrones Auger se ha aplicado el mismo método que el utilizado a partir de los electrones internos del oxígeno (O1s). En consecuencia, se ha definido un nuevo parámetro llamado relación pico-*background* de O KLL ($D_{O\ KLL}$), que se ha obtenido dividiendo el área del pico Auger O KLL (utilizando corrección Shirley del *background*) entre el incremento en la intensidad del *background* a 40 eV del centro de dicho pico.

3.3.10.3. Grupos funcionales

El porcentaje de grupos funcionales del carbono se ha determinado a partir de los espectros de alta resolución del C1s. El procedimiento experimental utiliza corrección lineal del *background* seguida de una deconvolución de la curva del C1s en cinco curvas gaussianas. Para realizar los cálculos del porcentaje de grupos funcionales se ha utilizado el programa *Microcal Origin 5.0*. La deconvolución se ha realizado mediante un proceso de cálculo iterativo que utiliza el algoritmo Levenberg-Marquardt. Las energías de enlace correspondientes a los máximos de cada una de estas curvas se han fijado utilizando los siguientes valores bibliográficos: C_{adv} (283.8 eV), C–C / C–H (285.0 eV): C–O (286.6 eV), C=O / O–C–O (288.1 eV) and O=C–O (289.4 eV) (Dorris, Gray, 1978a; Dorris, Gray, 1978b; Beamson y Briggs, 1992; Laine et al., 1994; Chastain y King, 1995; Buchholz et al., 1997; Johansson et al., 1999; Brack et al., 1999; Crist, 1999; Molina, 2002). Los anteriores grupos funcionales del carbono sirven para representar a la gran mayoría de compuestos presentes en la fibra de algodón (apartado 1.1.3.1, Fig. 1.5).

3.3.10.4. Banda de Valencia

Los análisis de los espectros XPS para la banda de valencia (XPS-VB) se han realizado utilizando el espectro general XPS para energías de enlace entre 40 eV y 0 eV. Todos los espectros se han normalizado al pico del O2s a 25.6 eV y se han analizado semicuantitativamente.

3.3.11. Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)

La metodología utilizada consiste en colocar un trozo de tejido en el portamuestras presionando con un tornillo micrométrico (Mitutoyo) para favorecer el contacto entre las fibras de algodón y el cristal ATR. En el presente estudio se ha determinado la presión óptima que se debe ejercer sobre el tejido a analizar (ver punto 4.6.1.4), así como el ángulo de incidencia de la radiación IR más adecuado (ver punto 4.6.1.2). Se ha escogido el rango de número de onda 4000-600 cm⁻¹, obteniendo el espectro de FTIR-ATR promedio de 256 *scans* para cada análisis con una resolución de 4 cm⁻¹. Se ha operado en modo absorbancia con apodización Happ-Genzel y realizando una línea de base (*background*) previa a cada medida individual. Con tal de poder comparar adecuadamente espectros de FTIR-ATR de muestras distintas se ha

realizado una normalización de todos los espectros a la banda 1029.9 cm^{-1} , atribuido a la vibración por estiramiento (*stretching*) del C-O. Con tal de resolver algunos de los picos solapados en bandas de absorción IR (especialmente los que se encuentran como hombros), se ha realizado la segunda derivada de algunos espectros de FTIR-ATR mediante el algoritmo Savitzky-Golay con un ajuste (*smoothing*) de la curva a 15 puntos. La normalización, la obtención de las segundas derivadas, así como los cálculos de áreas e intensidades de bandas de absorción se han realizado utilizando el programa informático *Shimadzu IRsolution 1.20*. Las gráficas se han exportado a modo ASCII (formato .txt) y se han representado utilizando el programa *Microcal Origin 5.0*. Toda manipulación de las muestras de tejido se ha realizado con pinzas.

Las muestras de tejidos de lino en crudo y papel para realizar la comparación de espectros de FTIR-ATR de algodón con otros sustratos celulósicos han sido facilitadas por el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la UPC. Las pectato liasas utilizadas en el estudio de eliminación específica de pectinas en tejidos de algodón crudo también han sido suministradas por el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la UPC.

3.3.11.1. *Tratamientos enzimáticos con pectato liasas*

Se han realizado **tratamientos de tejidos de algodón crudo con pectato liasas** en las siguientes condiciones:

- **CO/Pect./Suave:** Tratamiento enzimático con pectato liasas en condiciones suaves (40 min, 60°C , concentración = $1.5\text{-}2.3\text{ APSU}^5/\text{g}$ tejido, 35 rpm, relación de baño = 1:25, pH = 10.0-10.5).
- **CO/Pect./Intenso:** Tratamiento enzimático con pectato liasas en condiciones energéticas (75 min, 90°C , concentración = $3.0\text{-}4.0\text{ APSU}/\text{g}$ tejido, 70 rpm, relación de baño = 1:25, pH = 10.0-10.5).

⁵ APSU: Unidades de viscosidad derivadas de un ensayo en el que se utiliza ácido galacturónico como sustrato sin añadir calcio. Concretamente se solubiliza un sustrato de sal sódica de ácido poligalacturónico al 5% en una solución tampón de glicina 0.1 M (pH 10). Se preincuban 4 ml de sustrato durante 5 min a 40°C . Se añade enzima pectato liasa en un volumen de $250\ \mu\text{l}$, se mezcla durante 10 s a 100 rpm y se incuba durante 20 min a 40°C . La viscosidad se puede medir utilizando un equipo MIVI 600™ (Sofraser, Villemandeur, France) (ver ejemplos en U.S. Pat. N° 6,368,843 y N° 5912407).

3.3.11.2. *Análisis superficial*

En primer lugar se han identificado las bandas de absorción de cada uno de los espectros de FTIR-ATR realizados. Posteriormente se han comparado de forma cualitativa las diferencias en la composición química superficial de las muestras de algodón analizadas.

3.3.11.3. *Análisis del efecto del blanqueo sobre la materia coloreada utilizando un compuesto modelo*

Se desean identificar las bandas de absorción de FTIR-ATR de la materia coloreada de la fibra de algodón para analizar los efectos del blanqueo con ozono directamente sobre esta materia coloreada. Para ello se ha utilizado morina como compuesto modelo, ya que se trata de una de las especies conocidas presentes en la materia coloreada del algodón. Se han realizado tinturas sobre tejidos de algodón en las siguientes condiciones de operación: 10% s.p.f. morina (CI 75660, Carlo Erba), 30 min, 60°C, R=1:100, agitación a 300 r.p.m. Se han comparado los espectros de FTIR-ATR de muestras no teñidas y teñidas con morina.

3.3.11.4. *Estructura cristalina de la celulosa e índice de cristalinidad*

Se han analizado posibles cambios en la estructura de la celulosa mediante el análisis de las bandas de IR características de sus formas cristalinas I α y I β a 750 cm⁻¹ y 710 cm⁻¹, respectivamente (Sugiyama et al., 1991). Se ha determinado la cristalinidad de las muestras de algodón según la relación de Kataoka y Kondo (1998) a partir de la medida del promedio de los índices de cristalinidad de IR (I₁₄₂₇ / I₈₉₅), definidos por Nelson y O'Connor (1964), realizando ensayos por cuadruplicado (ver punto 4.6.4).

3.3.12. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La metodología consiste en extraer hilo (o fibra) del tejido y colocarlo (o colocarla) sobre un adhesivo de doble cara previamente adherido al portamuestras. Posteriormente se coloca la muestra directamente en el microscopio AFM y, una vez localizada la fibra con ayuda de un microscopio óptico acoplado al sistema, se escanea la zona deseada en detalle y se adquieren las imágenes AFM con la mejor

resolución posible. Se ha operado en modo *tapping* para una velocidad de 1.00 mm/s, un tiempo de scan de 0.001 s y tomando 256 líneas por muestra. Todas las observaciones se han realizado en condiciones ambientales en 4 posiciones distintas para cada una de las fibras. Se ha analizado la topografía tridimensional y la rugosidad superficial de las muestras de algodón utilizando la herramienta de *software Nanoscope III V5.12r3*.

3.3.12.1. Topografía tridimensional

Las imágenes tridimensionales se han obtenido a partir de los datos originales (sin tratamiento de la imagen). Estas imágenes se muestran para idéntica posición tanto del observador como de la fuente de luz, cuya intensidad se ha mantenido constante en todos los casos.

3.3.12.2. Rugosidad superficial

El cálculo de la rugosidad superficial requiere la realización de un tratamiento de la imagen previo que corrija la curvatura propia de las fibras de algodón. Para ello se ha utilizado la herramienta informática *flatten*, que consiste en ajustar el contorno superficial de la imagen original a funciones polinómicas y realizar la diferencia entre los puntos reales y los ajustados. De este modo, el contorno superficial de la nueva imagen queda aplanado. Se han realizado ensayos previos que indican que el tratamiento óptimo para corregir la curvatura de las fibras de algodón analizadas consiste en realizar una corrección tipo *flatten* de tercer orden.

Una vez la imagen ya se ha aplanado, se ha calculado la rugosidad superficial en 10 zonas de la fibra diferentes y se ha realizado la media aritmética para obtener un valor promedio. El área utilizada en cada uno de estos cálculos de rugosidad es de 1500 nm², aproximadamente.

La rugosidad superficial calculada ha sido la rugosidad RMS (*Root-Mean-Square*) o R_q , definida en la siguiente fórmula:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{n}} \quad \text{Ec. 3.23}$$

, donde:

- Z_i Altura en la posición i
 n Número de alturas utilizadas para el promedio

La figura 3.9 muestra un ejemplo de método de cálculo de la rugosidad superficial.

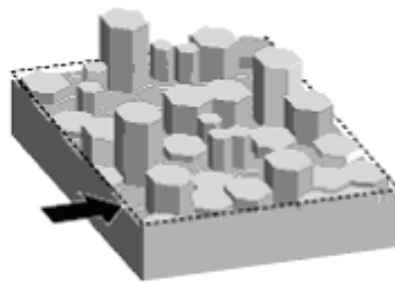


Fig. 3.9.- Ejemplo de rugosidad superficial (flecha negra) calculada a partir de un determinado número (n) de alturas (Z_i) de diferente valor

3.3.13. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Las medidas de EPR se han realizado sobre trozos rectangulares de tejido de algodón de 110 ± 1 mg enrollados en un tubo de cuarzo. Los espectros EPR de las muestras de algodón se han realizado a temperatura ambiente. Los parámetros de operación de las medidas de EPR son los siguientes: 200 G de rango de medida (*scan range*), 3400 G de campo central (*field set*), 3.2 G de amplitud de la modulación (*amplitude of modulation*), tiempo de medida (*sweep time*) de 8 minutos, constante de tiempo (*time constant*) de 0.5 segundos, 1.25×10^5 de ganancia de recepción de la señal (*receiver gain*) y potencia de la radiación de microondas (*microwave power*) de 100 mW. Los valores de g se han determinado por comparación con un marcador estándar de radicales libres de MnO ($g = 2.0054$), que ha sido calibrado previamente con el radical estándar DPPH radical ($g = 2.0037$). Con tal de evaluar los efectos de la orientación de las fibras de algodón en el tubo portamuestras, se han determinado los espectros de EPR de las muestras

colocadas en diferentes posiciones: $\sim 0^\circ$ (Posición 0), $\sim (2 \cdot \pi / 5)^\circ$ (Posición 1), $\sim (4 \cdot \pi / 5)^\circ$ (Posición 2), $\sim (6 \cdot \pi / 5)^\circ$ (Posición 3).

3.3.14. Potencial ζ

Se ha medido el potencial zeta (potencial ζ) de los tejidos analizados mediante la técnica de potencial de flujo (*streaming potential*). Esta técnica se basa en hacer pasar perpendicularmente una solución de electrolito a una presión específica de terminada (p) a través de un lecho de fibras estático. El potencial eléctrico inducido por este flujo de líquido (U) se determina con la ayuda de dos electrodos de Ag/AgCl ubicados en una célula cilíndrica y colocados en los laterales del lecho de fibras. El potencial ζ en régimen estacionario se ha determinado con el software *Electro Kinetic Analyser* del equipo EKA (Anton Paar GmbH), aplicando la ecuación de Helmholtz-Smoluchwsky a partir de la pendiente de la relación lineal entre el potencial en los electrodos (U) y la pérdida de carga (p) a través del lecho de tejido.

$$\zeta = \frac{dU}{dp} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot k \quad \text{Ec. 3.24}$$

, donde:

ζ	Potencial zeta (mV)
$\frac{dU}{dp}$	Pendiente del potencial eléctrico de flujo en función de la presión en la célula (mV/mbar)
η	Viscosidad de la solución (mPa·s)
ε	Permitividad de la solución (A·s)/(V·m)
ε_0	Permitividad del espacio libre (A·s)/(V·m)
k	Conductividad de la solución (V·m) ² /(A·s)

Se trata de una ecuación simplificada donde no se ha considerado la conductividad superficial de los sustratos de algodón, ya que es considerablemente baja.

Para la medición del potencial ζ de los diferentes sustratos se han utilizado soluciones de electrolito a 25°C en las siguientes concentraciones: $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-3}$ M NaCl. Se han empleado 15 muestras de tejido de 2 cm de diámetro para cada prueba. Estas muestras se han acondicionado previamente en la solución de medida más de 24 horas. Posteriormente se han colocado en la célula cilíndrica y se han realizado los ensayos. El número de mediciones ha sido de seis para cada ensayo, tres con flujo de izquierda a derecha y otras tres de derecha a izquierda, siendo el valor del potencial ζ el promedio de estas seis mediciones.

3.3.15. Espectroscopía ultravioleta-visible. Ensayos de tinción

Con tal de complementar el resto de análisis realizados se han llevado a cabo ensayos de tinción y se han evaluado las cinéticas de tintura de las muestras de algodón con un colorante ácido directo (azul marino BEMACID 5R o C.I. Azul Marino Ácido 113) (apartado 3.1.8). El rango de longitudes de onda de operación del espectrofotómetro escogido ha sido de 400-700nm (espectro electromagnético del visible). La metodología de los ensayos de tinción ha consistido en lo siguiente:

Se introduce un balón de vidrio en el baño termostático previamente calentado a la temperatura deseada (Fig. 3.10). Se realiza la línea base del espectrofotómetro con la solución blanco y, seguidamente se incorpora la solución de colorante al 0.3% sobre peso de fibra (s.p.f.), pH 6.5 y relación de baño 1:100. Cuando se ha estabilizado la temperatura, se introduce el tejido en el baño de tinción (tiempo 0). Dicho tejido está sujeto por pinzas que, al estar unidas al rotor, se utilizan junto con el tejido para agitar la muestra. De este modo se consigue un mejor contacto líquido-sólido durante el ensayo (Fig. 3.10). La bomba peristáltica se encarga de introducir y expulsar automáticamente de la cubeta el volumen de líquido mínimo necesario para realizar un barrido del espectrofotómetro s tiempos predeterminados hasta alcanzar el equilibrio en el proceso. Los datos de los espectros realizados durante el ensayo de tinción se guardan automáticamente en el ordenador para ser posteriormente analizados y obtener las cinéticas de tinción (absorbancia del máximo de absorción de los espectros obtenidos respecto al tiempo de tinción). Una vez acabado el ensayo, se realizan tres lavados de 5 minutos cada uno con agua destilada para una relación de baño 1:200 y se deja secar la muestra al aire.

El cálculo del agotamiento del baño de tinción se ha realizado según la fórmula siguiente:

$$\% E = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.25}$$

, donde:

$\% E$	Agotamiento del baño
C_0	Concentración inicial
C_t	Concentración a tiempo t

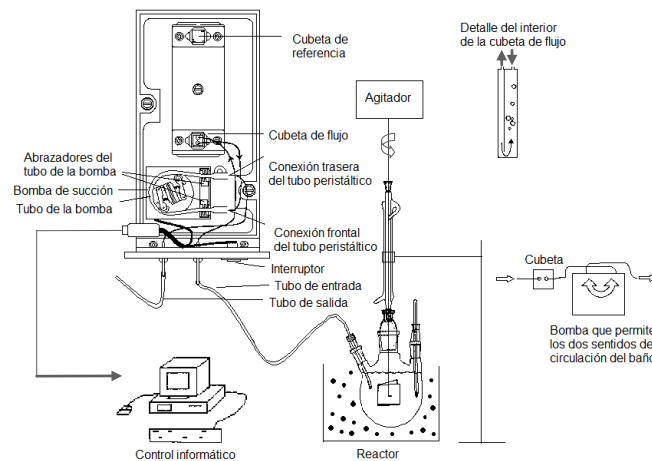


Fig. 3.10.- Esquema del montaje utilizado para realizar cinéticas de tincura

La teoría de Kubelka y Munk, 1931, define los coeficientes K y S como la cantidad de absorción y dispersión de energía radiante, respectivamente. Las muestras teñidas se han analizado en un colorímetro (apartado 3.2.2) calculando los valores de K/S en cada caso:

$$K/S(\lambda) = \frac{(1 - R(\lambda))^2}{2R(\lambda)} \quad \text{Ec. 3.26}$$

Se han comparado los valores de K/S máximos para cada uno de los tejidos analizados. Para ello se ha utilizado el valor de reflectancia mínimo, $R(\lambda)$, a su correspondiente longitud de onda, (λ) .

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el cuarto capítulo de esta Tesis se presentan los resultados experimentales obtenidos y su discusión. Se ha dividido en diez apartados distintos. El primero se trata del análisis de la influencia que presentan las diferentes variables en el proceso de blanqueo de tejidos de algodón con ozono. El segundo se muestra un estudio cinético de la reacción global de algodón con ozono. Posteriormente se estudia el fenómeno de amarilleamiento producido en los tejidos de algodón ozonizados. En el cuarto apartado se analizan extensamente las propiedades de mojado de los sustratos de algodón utilizados. En el quinto y sexto apartados se muestran los resultados obtenidos en el análisis químico superficial mediante XPS y FTIR-ATR, respectivamente. El séptimo apartado muestra un análisis de la topografía superficial a partir de imágenes de AFM. En el octavo y noveno apartados se estudian los radicales libres y la carga eléctrica superficial mediante medidas de EPR y de potencial ζ , respectivamente. Finalmente, en el décimo apartado se presentan los resultados obtenidos en procesos de tinción de diferentes tejidos de algodón analizados.

4.1. ANÁLISIS DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE BLANQUEO DE TEJIDOS DE ALGODÓN CON OZONO

En este primer apartado se analizan los efectos de cada una de las variables que intervienen en el proceso de blanqueo de algodón con ozono sobre las propiedades obtenidas, principalmente sobre el grado de blanco. Por tanto, se trata de un apartado fundamental en el presente trabajo.

4.1.1. Efecto del tiempo de tratamiento

Se ha estudiado el efecto que presenta el tiempo de tratamiento de tejidos de algodón con ozono sobre el grado de blanco, el grado de polimerización y la resistencia mecánica.

4.1.1.1. Grado de blanco

El tiempo de tratamiento de tejidos de algodón con ozono produce un aumento en el grado de blanco CIE (WI_{CIE}) (Fig. 4.1.1). A partir de los 20 minutos se obtienen valores de WI_{CIE} del orden de 80 puntos, lo que se considera como un grado de blanco aceptable en la industria textil.

La figura 4.1.1 sugiere que el proceso de blanqueo de tejidos de algodón con ozono se puede dividir en dos etapas, una primera de control cinético (0-20 min, Fig. 4.1.1) y una segunda etapa de control termodinámico (>20 min, Fig. 4.1.1).

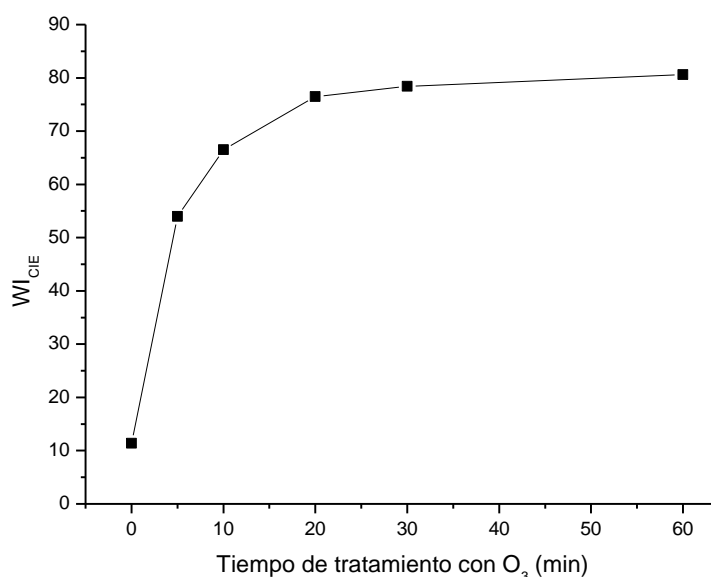


Fig. 4.1.1.- Evolución del grado de blanco con el tiempo de tratamiento con ozono. Condiciones de tratamiento: %H₂O s.p.s.=61.2-66.1, pH=6.5, T=25.7°C, 50L/h, 4.2 gO₃/m³, postratamiento: LF+S

4.1.1.2. Grado de polimerización

La figura 4.1.2 muestra la influencia del tiempo de tratamiento de tejidos de algodón con ozono sobre el grado de blanco, WI_{CIE} , y sobre el grado de polimerización, DP.

Únicamente realizando un lavado en frío y posteriormente un secado de los tejidos de algodón crudo se consigue un incremento considerable del grado de blanco (de 11.4 a 34.0 unidades de WI_{CIE} , Fig. 4.1.2). Sin embargo, los valores de grado de blanco CIE aceptables para realizar un proceso de tintura y/o de acabado posterior al blanqueo se sitúan alrededor de 80 unidades. Se ha observado que no es posible obtener estos niveles de blancura sin llevar a cabo procesos de oxidación de la materia coloreada del algodón, ya sea mediante procesos convencionales, utilizando peróxido de hidrógeno, o mediante procesos alternativos, como en este caso en el que se utiliza ozono en fase gas.

El grado de polimerización decrece en consonancia al crecimiento del grado de blanco CIE observado en la figura 4.1.1 anterior. Esto confirma que el proceso de blanqueo de tejidos de algodón con ozono se puede dividir en dos etapas, una primera de control cinético (hasta 20 min) y una segunda etapa de control termodinámico (a partir de 20 min). En la etapa de control cinético tienen lugar principalmente tanto reacciones de oxidación de grupos cromóforos de algodón, que se corresponden con los incrementos en los valores de WI_{CIE} , como reacciones de rotura de enlaces β -glucosídicos de las cadenas de celulosa, correspondientes a la disminución brusca de los valores de DP. Ambos tipos de reacciones se desarrollan a velocidades elevadas. En la etapa de control termodinámico, tanto el WI_{CIE} como el DP varían lentamente con el tiempo de tratamiento, lo que indica que el proceso de blanqueo está alcanzando el equilibrio termodinámico.

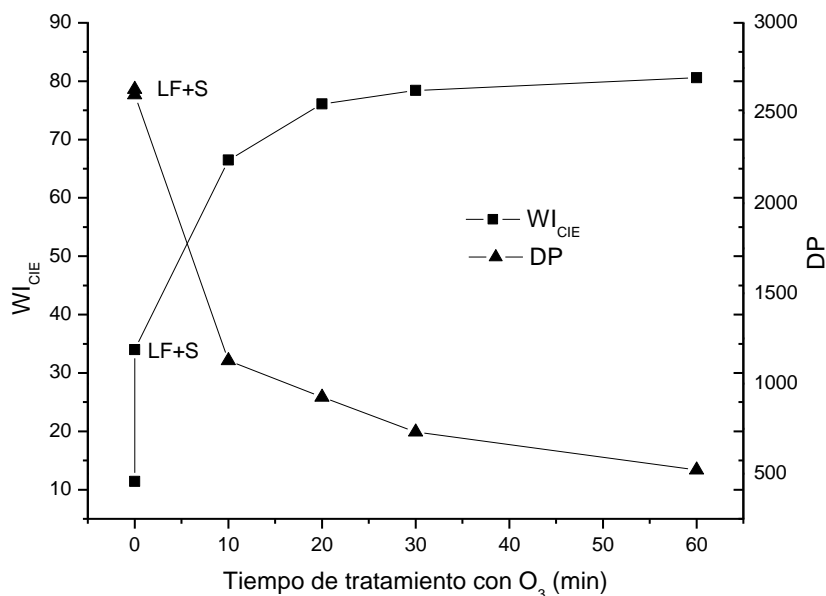


Fig. 4.1.2.- Influencia del tiempo de tratamiento de tejidos de algodón con ozono sobre el grado de blanco, WI_{CIE} , y del grado de polimerización, DP. Condiciones del tratamiento: Ver Fig. 4.1.1.

4.1.1.3. Resistencia mecánica

No se observan disminuciones significativas en la resistencia de los hilos tratados con ozono a diferentes tiempos de tratamiento respecto a los no tratados (Fig. 4.1.3), incluso para tiempos de tratamiento de 60 minutos. Este resultado puede ser sorprendente, ya que el grado de polimerización de algodón tratado con ozono durante 60 minutos es muy bajo ($DP = 521$, Fig. 4.1.2). Esta discrepancia entre los resultados de resistencia mecánica y grado de polimerización puede deberse a lo siguiente:

- Los grados de polimerización obtenidos para algodón tratado con ozono son inferiores a los reales debido a posibles reacciones de oxidación de cuproetilendiamina con ozono durante los ensayos.
- El tratamiento con ozono confiere mayor fricción interfibrilar a los hilos de algodón. En consecuencia, aunque las cadenas de celulosa sean muy cortas (DP muy bajos), la resistencia mecánica puede mantenerse o incluso aumentar.

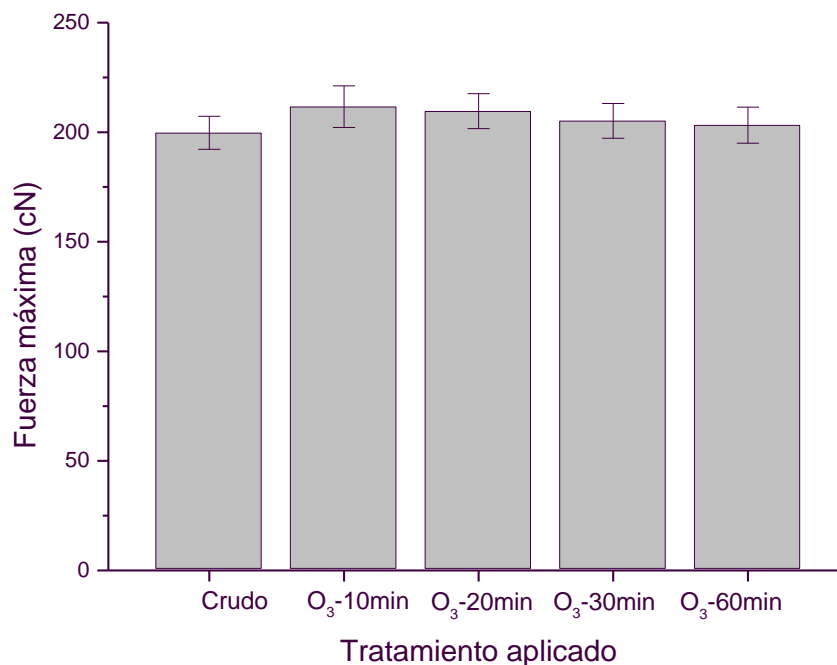


Fig. 4.1.3.- Influencia del tiempo de tratamiento con ozono sobre la resistencia mecánica máxima de hilos extraídos de tejidos de algodón. Condiciones del tratamiento: Ver Fig. 4.1.1.

4.1.2. Efecto del pH de las soluciones de impregnación

Se ha estudiado el efecto que presenta el pH del baño de impregnación de los tejidos de algodón previo a su ozonización sobre el grado de blanco, el grado de polimerización y la pérdida de peso.

4.1.2.1. Grado de blanco

El pH de la solución de impregnación del tejido de algodón crudo no presenta una gran influencia sobre el incremento del grado de blanco obtenido al realizar los tratamientos con ozono sobre algodón crudo (Fig. 4.1.4). Sin embargo, la vista ampliada de la figura 4.1.4 indica que los mayores valores de WI_{CIE} se obtienen cuando el blanqueo se produce en medio ácido. Esto sugiere que la oxidación de la materia coloreada del algodón es mayor con ozono molecular que con los radicales libres generados en la descomposición de ozono en agua (ver Fig. 1.9).

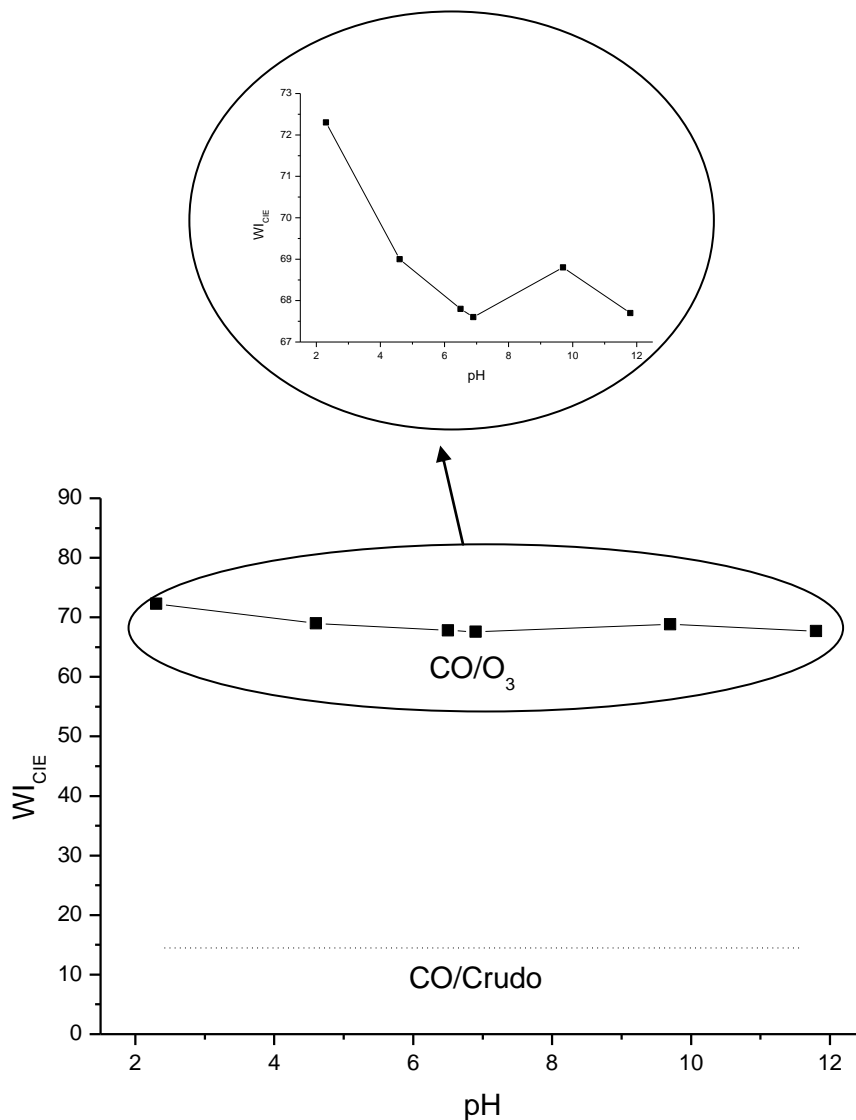


Fig. 4.1.4.- Influencia del pH sobre el grado de blanco, WI_{CIE} . Vista ampliada: $WI_{CIE} = 67-73$. Condiciones de tratamiento: 10 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 59.9-63.2, $T=24.2-25.1^{\circ}C$, 50L/h, 5.3-5.7 gO_3/m^3 , postratamiento: LF+S

Los tratamientos con ozono en medio neutro y básico comportan menores blancuras que los llevados a cabo en medio ácido (Fig. 4.1.4). Este resultado está en consonancia con los obtenidos por otros autores en el blanqueo con ozono de algodón (Cho et al., 1993; Prabakaran y Rao, 2001) o de pulpa de papel (Sreeram et al., 1994; Roncero, 2002), donde utilizando disoluciones alcalinas se obtienen menores grados de blanco que empleando soluciones ácidas. Este comportamiento sugiere que las reacciones de blanqueo del algodón con ozono están favorecidas por el efecto del ozono molecular y son ligeramente menos rápidas cuando

intervienen especies radicalarias derivadas de la descomposición de ozono en agua (ver Fig. 1.9).

Por otro lado, si el tejido se impregna con soluciones no amortiguadoras previo blanqueo con ozono se produce un cambio de pH significativo durante el proceso de ozonización, observado a través de la medición en las aguas del primer lavado (Tabla 4.1.1). Sin embargo, si se utilizan soluciones amortiguadoras el pH tiende a mantenerse aproximadamente constante durante todo el tratamiento, excepto para la solución básica $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, cuyo carácter tampón no es suficiente para mantener el pH alcalino durante 10 minutos de ozonización (Tabla 4.1.1). A priori, los cambios de pH durante el proceso de blanqueo pueden influir en el grado de blanco obtenido. Sin embargo, la figura 4.1.4 muestra claramente como la influencia de estos cambios de pH es leve.

Se ha observado que los procesos de impregnación de tejidos de algodón crudo previa etapa de ozonización no comportan cambios de pH en las soluciones de impregnación.

Tabla 4.1.1.- Soluciones acuosas utilizadas para impregnar tejidos de algodón crudo previo tratamiento de blanqueo con ozono en fase gas durante 10 minutos (correspondientes a la Fig. 4.1.4)

	Composición	pH inicial (impregnación previa a la ozonización)	pH final (aguas del 1^{er} lavado)
Soluciones amortiguadoras	HAc / Ac^-	4.6	5.0
	KH_2PO_4 / K_2HPO_4	6.5	6.5
	NH_3 / NH_4^+	9.7	7.2
Soluciones no amortiguadoras	HAc	2.3	4.0
	H_2O destilada	6.9	6.2
	NH_3	11.8	7.1

Debido al gran incremento del WI_{CIE} junto a la rápida disminución del DP producida sobre tejidos de algodón durante los primeros minutos de ozonización (Fig. 4.1.2), se ha considerado interesante estudiar en profundidad qué influencia presenta el pH para tiempos de tratamiento con ozono cortos (inferiores a 10 minutos). Para ello se han utilizado las soluciones amortiguadoras indicadas en la Tabla 4.1.2.

Tabla 4.1.2.- Variaciones de pH de las soluciones amortiguadoras utilizadas para impregnar tejidos de algodón crudo previo tratamiento de blanqueo con ozono en fase gas durante 2.5, 5.0, 7.5 y 10 minutos (correspondientes a la Fig. 4.1.5)

Composición	pH inicial (impregnación previa a la ozonización)	pH final (aguas del 1 ^{er} lavado)			
		2.5 min O ₃	5.0 min O ₃	7.5 min O ₃	10 min O ₃
HAc / Ac ⁻	4.4	4.5	4.7	4.7	4.6
KH ₂ PO ₄ / K ₂ HPO ₄	6.0	6.4	6.5	6.5	6.4
KH ₂ PO ₄ / K ₂ HPO ₄	7.5	7.4	7.5	7.4	7.4
NH ₃ / NH ₄ ⁺	9.0	6.9	7.1	7.0	7.0

Todas las soluciones amortiguadoras utilizadas han sido capaces de mantener el pH inicial en los procesos de blanqueo durante tiempos de tratamiento con ozono de hasta 10 minutos, excepto la solución básica NH₃/NH₄⁺. En este caso, durante los primeros 2.5 minutos de ozonización se ha producido un cambio de pH alcalino (9.0) a pH neutro (6.9), que se ha mantenido estable para tiempos de tratamiento entre 2.5 y 10 minutos (Tabla 4.1.2). Esto indica que ciertas reacciones de eliminación de impurezas de la fibra de algodón en medio alcalino son muy rápidas. Algunas de estas reacciones podrían ser análogas a las que tienen lugar en los procesos de descrudado alcalino (ver Tabla 1.1): solubilización de pectinas, saponificación parcial de ceras (Varadarajan et al., 1990), hidrólisis de proteínas y disolución parcial de sales minerales y hemicelulosas.

Los mayores valores de grado de blanco de tejidos de algodón ozonizados durante tiempos cortos (2.5-7.5 min) se obtienen cuando el tejido se ha impregnado en una disolución ácida, observándose diferencias de hasta cinco unidades de WI_{CIE} (Fig. 4.1.5). Esto indica nuevamente que la oxidación de la materia coloreada del algodón depende de la proporción existente entre el ozono molecular y los radicales libres formados en la descomposición de ozono en agua (ver Fig. 1.9).

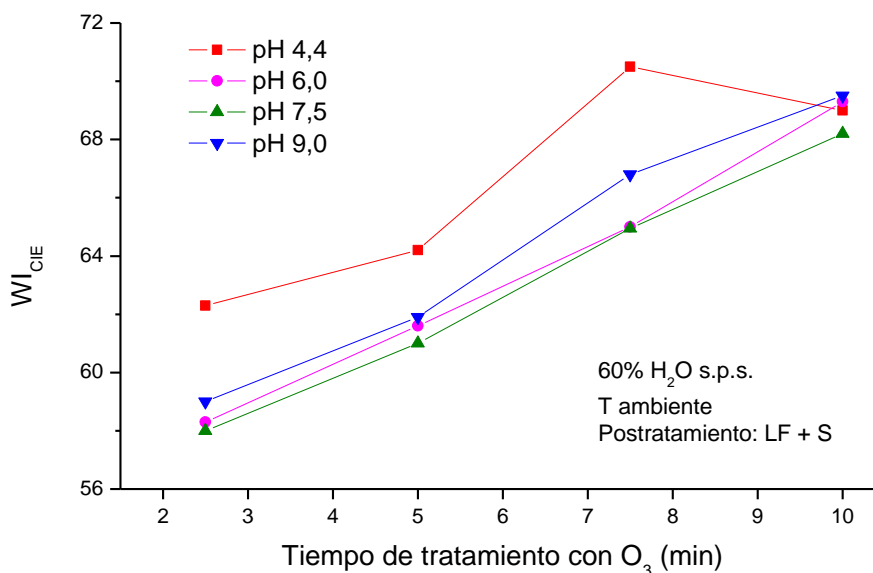


Fig. 4.1.5.- Influencia del pH sobre el grado de blanco, WI_{CIE} , de tejidos de algodón ozonizados durante tiempos cortos. Condiciones del tratamiento: 60% H_2O s.p.s., $T=25.2^{\circ}C$, 50L/h, 4.2-5.7 gO_3/m^3 , postratamiento: LF+S

Los tratamientos realizados a pH alcalino (9.0) conllevan valores de WI_{CIE} ligeramente mayores que los tratamientos llevados a cabo a pH neutro (6.0 o 7.5) desde los primeros 2.5 minutos de tratamiento con ozono (Fig. 4.1.5). Esto sugiere que las impurezas (pectinas, grasas y ceras, etc.) del tejido de algodón crudo, eliminadas muy rápidamente en medio alcalino, pueden arrastrar algo de materia coloreada durante los lavados en frío posteriores a la ozonización, lo que comporta este incremento de 1 a 2 puntos de WI_{CIE} en los tejidos finales.

Para tiempos de tratamiento superiores a 7.5 minutos, los valores de grado de blanco son prácticamente independientes del pH en las condiciones de tratamiento estudiadas (Fig. 4.1.5).

4.1.2.2. Grado de polimerización

La figura 4.1.6 muestra que las variaciones del grado de polimerización con el pH de las soluciones acuosas de impregnación de los tejidos ozonizados son inversamente proporcionales a las variaciones observadas en el grado de blanco CIE (Fig. 4.1.5). El grado de polimerización disminuye bruscamente durante los primeros 7.5 minutos de tratamiento con ozono, mientras que para tiempos de tratamiento superiores tiende a mantenerse. No obstante, se producen pérdidas importantes del DP

independientemente del pH utilizado. Aproximadamente, el grado de polimerización decrece unas 400 unidades durante los primeros 7.5 minutos. Es decir, la pérdida es de unos 50 puntos de DP por minuto (Fig. 4.1.6).

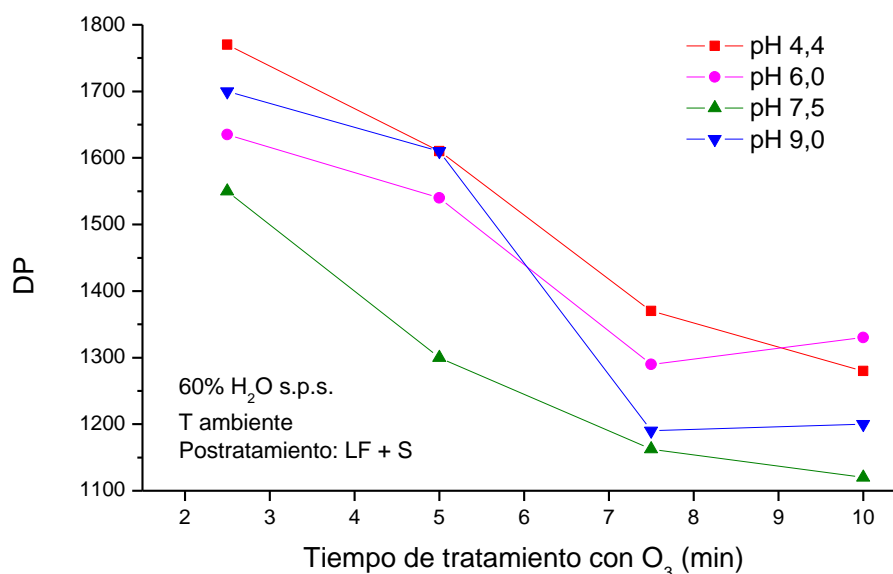


Fig. 4.1.6.- Influencia del pH sobre el grado de polimerización, DP, de tejidos de algodón ozonizados durante tiempos cortos. Condiciones del tratamiento: ver Fig. 4.1.5.

Las menores pérdidas de grado de polimerización de tejidos de algodón ozonizados durante tiempos cortos, inferiores a 7.5 minutos, se obtienen cuando el tejido se ha impregnado en una disolución ácida (Fig. 4.1.6). Los principales causantes de las rápidas reacciones de rotura de cadenas de celulosa pueden ser los radicales libres formados en la descomposición de ozono en agua, ya que su formación está favorecida en medio alcalino y se trata de especies oxidantes no específicas y muy reactivas.

4.1.2.3. Pérdida de peso

Las menores pérdidas de peso de los tejidos de algodón ozonizados se obtienen a valores de pH ácido, mientras que estas pérdidas son mayores a pH neutro y alcalino (Fig. 4.1.7). Esto corrobora la hipótesis de que el blanqueo de algodón con ozono en medio ácido puede achacarse a procesos de oxidación de parte de la materia coloreada de la fibra; mientras que en medio básico se debe tanto a la oxidación de materia coloreada como simultáneamente a la eliminación de impurezas (principalmente pectinas solubles en álcali y grasas saponificables). Estas

impurezas serían capaces de arrastrar cierta cantidad de materia coloreada que quedaría accesible a la acción oxidante del ozono en agua.

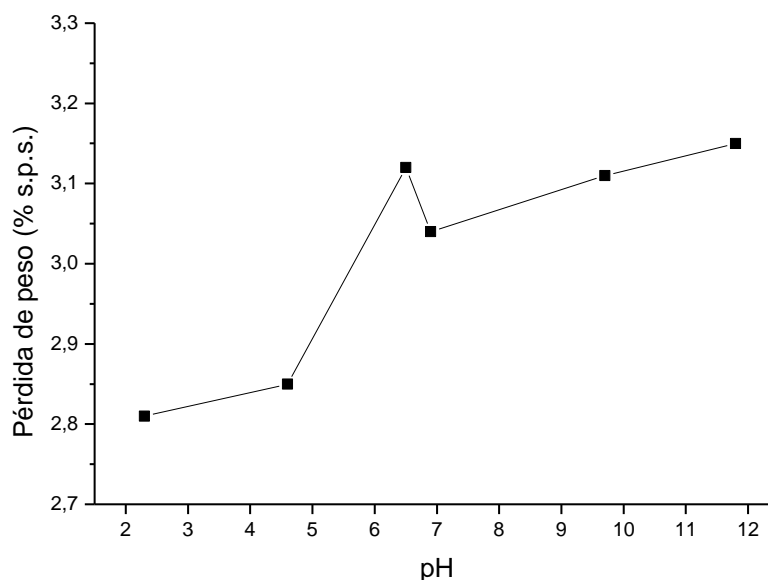


Fig. 4.1.7.- Influencia del pH sobre la pérdida de peso de tejidos de algodón ozonizados. Condiciones del tratamiento: ver Fig. 4.1.4.

Según lo comentado anteriormente, resulta muy interesante poder cuantificar las posibles modificaciones en el contenido de impurezas superficiales que tengan lugar al realizar los tratamientos de algodón con ozono. Los resultados de estos análisis realizados mediante técnicas de caracterización superficial se muestran posteriormente a partir del capítulo 4 hasta el capítulo 10.

4.1.3. Efecto del contenido en agua

Se ha estudiado el efecto que presenta el contenido en agua de los tejidos de algodón previa ozonización sobre el grado de blanco y la pérdida de peso.

4.1.3.1. Grado de blanco

El grado de blanco aumenta considerablemente a medida que la muestra de tejido de algodón posee un mayor contenido en agua durante el tratamiento con ozono hasta alcanzar un máximo a 52-60% H₂O s.p.s., aproximadamente (Fig. 4.1.8 y Fig. 4.1.9).

Por un lado, la transferencia de ozono molecular en fase gas hacia los centros activos de la fibra de algodón (sólida) parece estar favorecida en presencia de una fase líquida como el agua, donde el ozono se disuelve con facilidad (Morris, 1988). En medio acuoso, la interacción del ozono con los grupos hidrófilos (principalmente hidroxilos, -OH) presentes en la materia coloreada y en la celulosa será generalmente mejor que en medio orgánico.

Por otro lado, la hidratación completa de la celulosa ($C_6H_{10}O_5:H_2O$, 1:3 molar) requiere como mínimo un 33% de agua (en peso⁶). Es muy probable que para contenidos en agua bajos la mayoría de moléculas de agua presentes en los tejidos de algodón crudo se encuentren combinadas con los grupos hidroxilo de la celulosa y que sólo una pequeña parte que permanece en los espacios intermicelares sirva para aumentar la velocidad de transferencia de materia y, de este modo, también para incrementar la velocidad de oxidación de materia coloreada (o blanqueo).

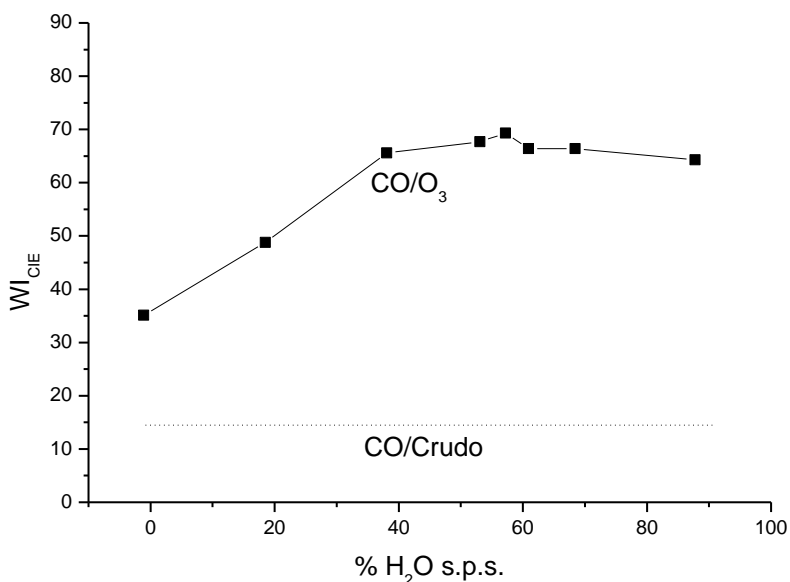


Fig. 4.1.8.- Influencia del contenido en agua, % H₂O s.p.s., sobre el grado de blanco, WI_{CIE}, de tejidos de algodón ozonizados. Condiciones de tratamiento: 10min O₃, pH = 6.5, T=14.7-15.7°C, 50L/h, 4.6-4.8 gO₃/m³, postratamiento: LF+S

Se ha observado que no es necesaria la presencia de agua para blanquear tejidos de algodón crudo con ozono. Sin embargo, para muestras secas (0.0% H₂O s.p.s.) se obtienen grados de blanco CIE mucho menores (WI_{CIE} = 35.1) a los obtenidos

⁶ Debido a que el algodón está compuesto fundamentalmente de celulosa (ver Tabla 1.3, apartado 1.1.3).

para muestras con un cierto contenido en agua, con WI_{CIE} hasta aproximadamente 70 puntos (Fig. 4.1.8).

La figura 4.1.9 muestra que el grado de blanco máximo obtenido en el proceso de blanqueo de tejidos de algodón se consigue cuando su contenido en agua inicial está comprendido entre 52 y 60% H_2O s.p.s.

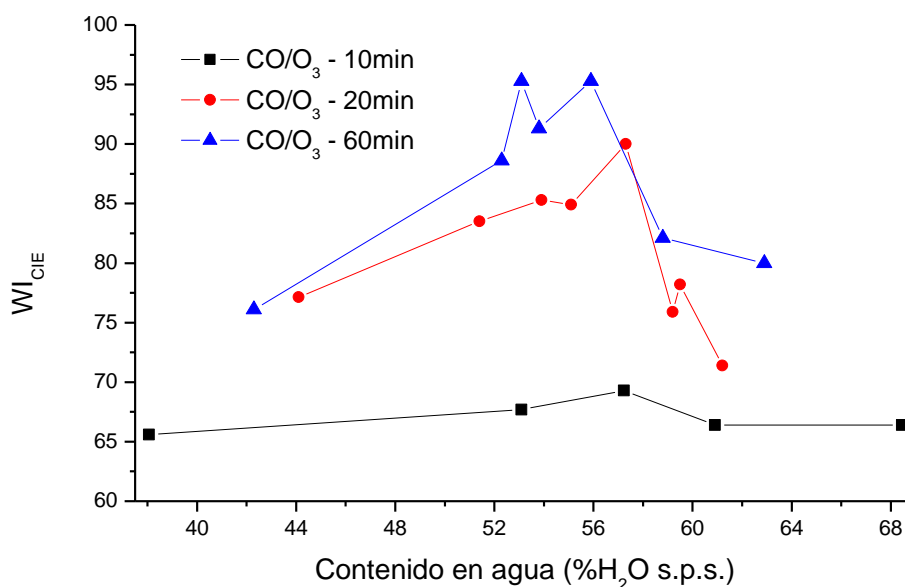


Fig. 4.1.9.- Influencia del contenido en agua, % H_2O s.p.s., sobre el grado de blanco, WI_{CIE} , de tejidos de algodón ozonizados a diferentes tiempos de tratamiento. Condiciones de tratamiento: pH = 6.5, T=14.7-23.9°C, 50L/h, 4.2-6.3 gO_3/m^3 , postratamiento: LF+S

La influencia del contenido en agua sobre el proceso de blanqueo con ozono puede explicarse por los siguientes motivos:

- a) El ozono reacciona en agua formando especies aniónicas y radicalarias muy reactivas (ver apartado 1.6.3). Por ejemplo, el carácter oxidante del radical hidroxilo ($E^{\circ}_{OH\cdot} = +3.06$ V) es mayor al del propio ozono molecular ($E^{\circ}_{O_3} = +2.07$ V). En consecuencia, es posible que estas nuevas especies reaccionen con los grupos cromóforos del algodón a mayor velocidad que con el ozono molecular. No se han encontrado constantes cinéticas de reacción heterogénea entre ozono o sus radicales de descomposición en agua y la materia coloreada del algodón, fundamentalmente compuestos flavonoides (ver Fig. 1.5, subapartado 1.1.3.1). A modo de ejemplo, el orden de las constantes cinéticas de reacción en fase gas de ozono con compuestos aromáticos y compuestos orgánicos oxigenados es de $10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

mientras que para el radical hidroxilo es del orden de $10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Harrison y Wells, 2009; Atkinson, 1989).

b) Es probable que los coeficientes de transferencia de materia con reacción química tengan valores óptimos para contenidos en agua comprendidos entre 52 y 60% H₂O s.p.s., ya que dependen de los siguiente parámetros: la concentración de ozono y sus derivados en fase gas y en fase acuosa, la solubilidad e ozono en agua, la presencia y concentración de compuestos reactivos, las etapas de reacción, la temperatura y la propia resistencia de la transferencia de materia (Contreras Iglesias, 2003). En este caso, parece ser que el agua constituye un fluido vehicular a través del cual se transfieren a mayor velocidad las especies oxidantes de gas a sólido.

El grado de blanco disminuye a partir de un contenido en agua superior al 52-60% H₂O s.p.s. (Fig. 4.1.8 y Fig. 4.1.9). El motivo más probable de este comportamiento puede radicar en que tanto las especies hidrófilas presentes en la fibra de algodón (celulosa, pectinas, proteínas, materia coloreada; ver Fig. 1.5) como los espacios intermicelares se encuentren saturados en agua. A partir de este momento, cuanto mayor sea el contenido en agua, menor será la velocidad de transferencia de ozono hacia las moléculas de materia coloreada.

Algunos autores han observado un comportamiento similar (máximo grado de blanco para un determinado contenido en agua) sobre tejido de algodón crudo (Prabaharan y Rao, 2001) y sobre pulpa de papel (Osawa et al., 1963). Para explicar este comportamiento se han propuesto diferentes modelos basados en etapas de reacción y/o de transferencia de materia convectiva o difusiva. Todos estos modelos han mostrado que la presencia de un exceso de agua ralentiza la transferencia de ozono hacia los centros activos donde se desarrollan las reacciones de oxidación.

4.1.3.2. Pérdida de peso

Se ha determinado la pérdida de peso debida a los procesos de ozonización de tejidos de algodón por diferencia de pesos secos de los tejidos sin tratar y tratados con ozono, teniendo en cuenta su porcentaje de humedad en cada caso (ver apartado 3.3.4).

La pérdida de peso producida en el proceso de blanqueo de algodón con ozono (Fig. 4.1.10) presenta un comportamiento análogo al grado de blanco alcanzado en función del contenido en agua del tejido durante el tratamiento (Fig. 4.1.8 y Fig. 4.1.9). Se observa un máximo de pérdida de peso para un contenido en agua aproximado de un 40-68% H₂O s.p.s. Al tratarse de experimentos realizados utilizando un mismo medio de reacción (agua destilada, pH constante de 6.5), las reacciones que tienen lugar son de una misma naturaleza. En consecuencia, tanto el grado de blanco como la pérdida de peso son parámetros adecuados para evaluar de forma indirecta el nivel de reactividad alcanzado.

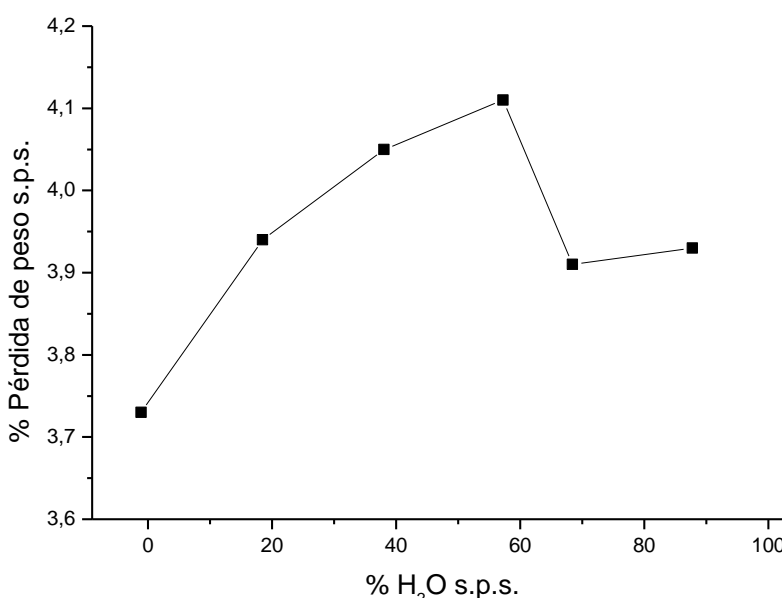


Fig. 4.1.10.- Influencia del contenido en agua, % H₂O s.p.s., sobre la pérdida de peso de tejidos de algodón ozonizados. Condiciones de tratamiento: ver Fig. 4.1.8.

La pérdida de peso observada se debe a la solubilización y eliminación de materia oxidada durante los procesos de blanqueo con ozono. El grado de oxidación se incrementa progresivamente desde algodón completamente seco (0% H₂O s.p.s.) hasta un valor máximo para un determinado contenido en agua situado entre un 40 y en 68% H₂O s.p.s., en este caso. A partir de este valor, el grado de oxidación disminuye con el contenido en agua del algodón debido al incremento en la resistencia a la transferencia de ozono en agua. Los resultados están en concordancia con los encontrados en la bibliografía (Doree y Healey, 1938; Prabakaran y Rao, 2001), donde se sugiere que la materia oxidada disuelta en agua se basa en compuestos de bajo peso molecular y proviene fundamentalmente de la celulosa. Sin embargo, es probable que estos compuestos de bajo peso molecular

también puedan provenir de: ácidos grasos, hemicelulosas, oxixelulosas, pectinas de cadena corta, aminoácidos oxidados y materia coloreada oxidada, entre otros.

4.1.4. Efecto de la temperatura

Otro de los factores que afecta significativamente al grado de blanco obtenido al tratar tejidos de algodón con ozono es la temperatura de proceso. La figura 4.1.11 muestra el efecto de la temperatura sobre el grado de blanco CIE para tejidos de algodón tratados con ozono entre 4 y 30°C. Se observa como el grado de blanco aumenta con el incremento de temperatura del flujo de gas O_2/O_3 . Este aumento es de 0.31 unidades de grado de blanco CIE por cada grado centígrado de temperatura.

Para unas mismas condiciones experimentales, cuanto mayor es la temperatura de tratamiento, mayor es el grado de blanco alcanzado (Fig. 4.1.11). Este incremento de la velocidad de blanqueo con la temperatura se debe al efecto de la cinética de las reacciones de blanqueo. Por lo tanto, se descarta la influencia de la solubilidad de ozono en agua, que es mayor cuanto menor es la temperatura (Fig. 1.8).

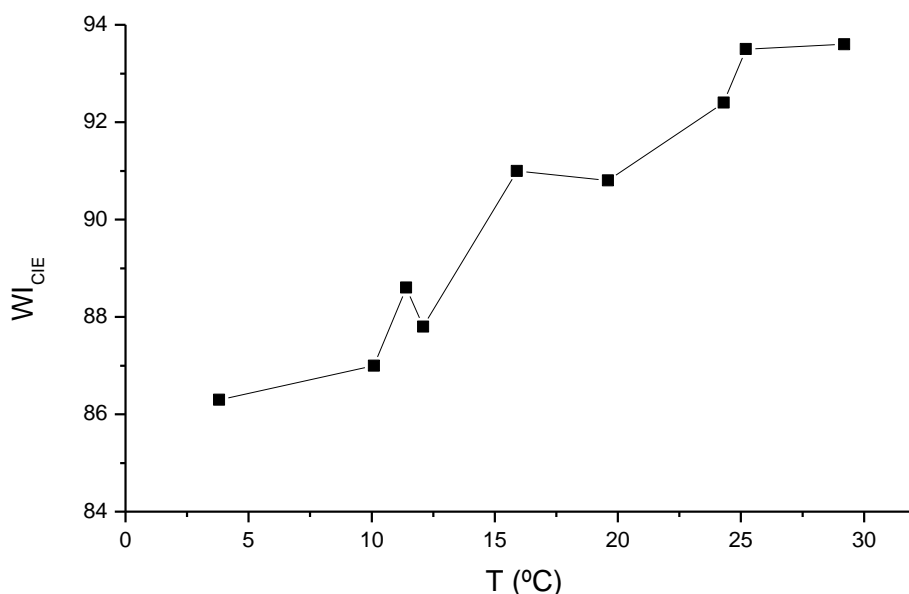


Fig. 4.1.11.- Influencia de la temperatura sobre el grado de blanco de tejidos de algodón ozonizados. Condiciones de tratamiento: 40min O_3 , 57.5-59.7 % H_2O s.p.s., pH=6.5, 50L/h, 12.1-16.4 gO_3/m^3 , postratamiento: LF+S

4.1.5. Efecto de la concentración de ozono

La figura 4.1.12 muestra el efecto de la concentración de ozono sobre el grado de blanco CIE de tejidos de algodón. Se observa que cuanto mayor es la concentración de ozono a la salida del reactor de blanqueo, mayor es el grado de blanco obtenido en los tejidos de algodón. La pendiente de las curvas observadas en la figura 4.1.12 es similar, lo que indica que la influencia de la concentración de ozono es prácticamente independiente del tiempo de tratamiento utilizado en el proceso de blanqueo. Concretamente, se observa un incremento lineal de 2.5 unidades de grado de blanco CIE por cada unidad de concentración (gO_3/m^3) aumentada.

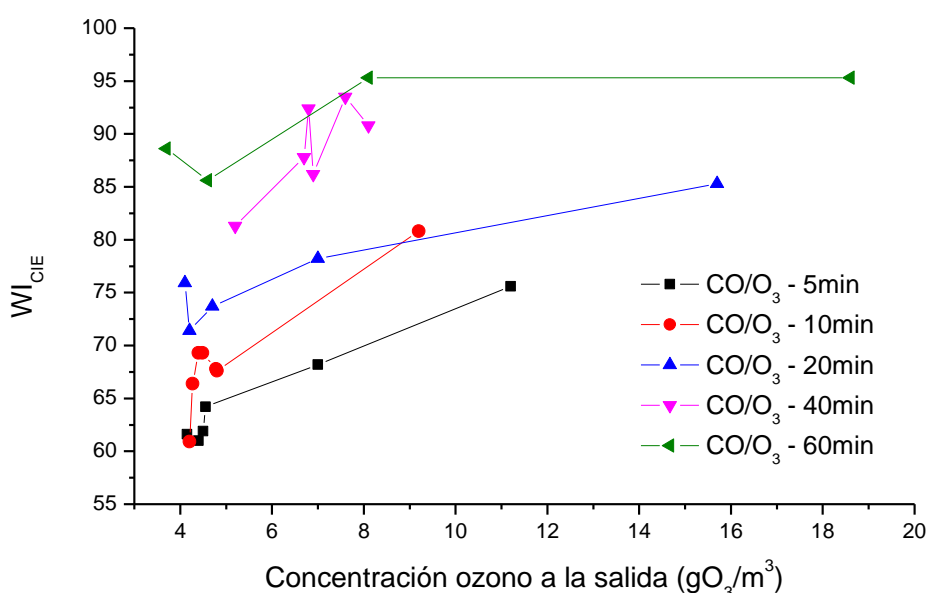


Fig. 4.1.12.- Influencia de la concentración de ozono a la salida del reactor sobre el grado de blanco, WI_{CIE} , de tejidos de algodón ozonizados a diferentes tiempos de tratamiento. Condiciones de tratamiento: 50.2-61.2 % H_2O s.p.s., $\text{pH} = 6.5$, $T=14.3-25.7^\circ\text{C}$, 50L/h, postratamiento: LF+S

4.1.6. Efecto del caudal de gas

La figura 4.1.13 muestra el efecto del caudal de gas sobre el grado de blanco CIE para tejidos de algodón ozonizados. Se observa que para caudales de gas de 10 L/h se obtiene un grado de blanco máximo. Mayores caudales de gas no proporcionan mayores grados de blanco. Por lo tanto, la transferencia externa de materia gas/líquido no es la etapa limitante del proceso de blanqueo para los rangos de caudal utilizados (10-90 L/h).

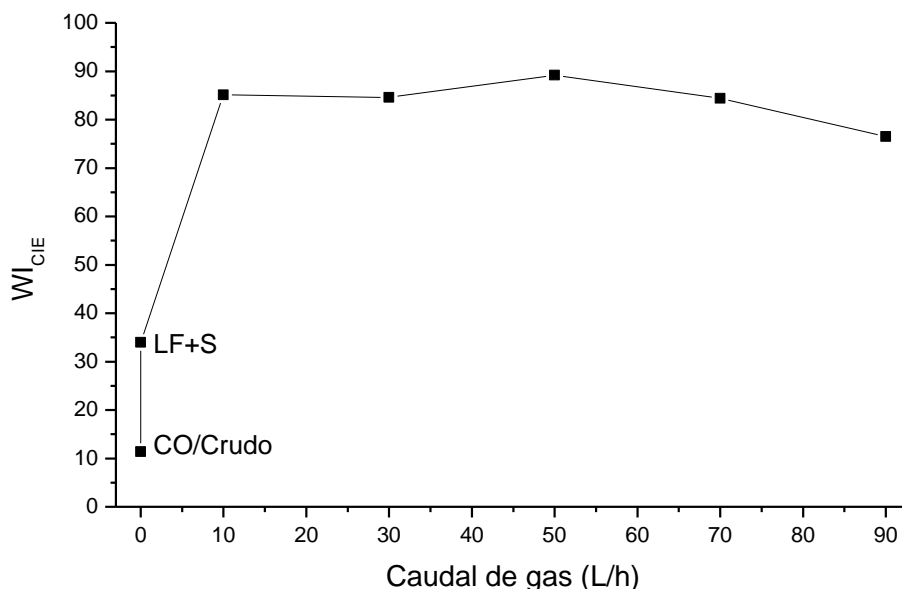


Fig. 4.1.13.- Influencia del caudal de gas sobre el grado de blanco, WI_{CIE} , de tejidos de algodón ozonizados. Condiciones de tratamiento: 40min O_3 , 56.9-59.5 % H_2O s.p.s., pH = 6.5, T=22.3-25.1°C, 5.2-8.1 gO_3/m^3 , postratamiento: LF+S

Se ha observado una leve disminución del grado de blanco a partir de 50 L/h (Fig. 4.1.13). Esto se debe muy probablemente a que a mayores caudales de gas que pasa a través de los tejidos se produce un mayor arrastre del agua contenida en los mismos. Este fenómeno físico se pone de manifiesto en la figura 4.1.14. A modo de ejemplo, se ha observado que un caudal de gas de 70 L/h durante 40 minutos de ozonización comporta un arrastre del 50% del contenido en agua inicial de las muestras de algodón (Fig. 4.1.14).

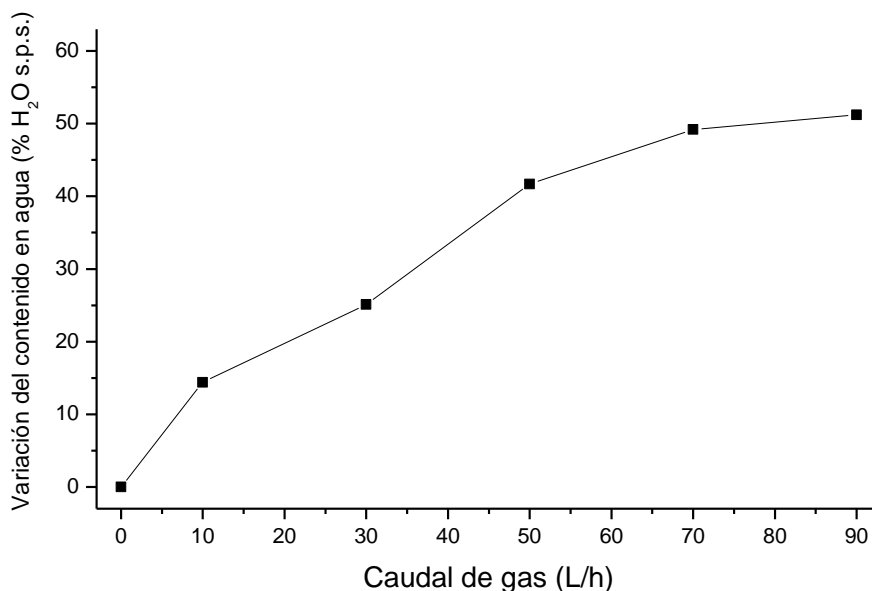


Fig. 4.1.14.- Variación del contenido en agua inicial de tejidos de algodón ozonizados. Condiciones de tratamiento: ver Fig. 4.1.13

La menor presencia de agua promedio durante los tratamientos con ozono a caudales de gas altos (mayores a 50 L/h) comportará un menor grado de blanco que vendrá regulado según el efecto del contenido en agua, observado previamente en la figura 4.1.9.

4.1.7. Efecto del tratamiento previo a la ozonización

En este subapartado se presentan los resultados de la realización de extracciones de grasas y ceras de los tejidos de algodón crudo utilizados en los procesos de blanqueo. Posteriormente se analiza la influencia que presenta sobre el grado de blanco el desarrollo de una etapa de descrudado alcalino previa a la ozonización.

4.1.7.1. Extracción de grasas y ceras

La tabla 4.1.3 muestra los resultados de las extracciones de tejidos de algodón realizadas en el presente estudio. A modo de comparación, también se presentan los resultados de diversas investigaciones en las que se han utilizado métodos similares.

Tabla 4.1.3.- Porcentaje de ceras extraídas de fibras de algodón mediante diferentes métodos

Componente	Extracción	% s.p.s. extraído*	Referencia
Ceras	Tricloroetileno (CH ₂ ClCHCl ₂) en Soxhlet	0.25-1.0 (CO/Crudo)	Gamble, 2003
Extracto céreo	Método Conrad (Etanol, Soxhlet 6h + CHCl ₃ + H ₂ O)	0.52-0.72 (CO/Crudo)	Cui et al., 2002
Extracto acuoso (azúcares y sust. sol. en alcohol)	Método Conrad (Etanol en Soxhlet 6h + CHCl ₃ + H ₂ O)	0.45-0.85 (CO/Crudo)	Cui et al., 2002
Extracto (ceras, resinas, etc.)	Acetona 6h en Soxhlet	1.0 (CO/Crudo)	Buchert et al., 2001
Ceras	CO ₂ supercrítico	1.0 (CO/Crudo)	Buchert et al., 2000
Ceras solubles en alcohol	Alcohol	0.6 (CO/Crudo)	Rollins, 1965

Ceras	-	0.4 – 1.0 (CO/Crudo)	Cegarra, 1997
Extracto (ceras, resinas, etc.)	DCM (CH ₂ Cl ₂) o Acetona 6h en Soxhlet (SCAN-C 7 : 62, SCAN-CM 49 : 93)	1-2 (CO/Crudo)	Johansson et al., 2004
Extracto (ceras, resinas, etc.)	Tetracloruro de carbono (CCl₄) 4h en Soxhlet + Acetona	0.52 (CO/Crudo) 0.24 (CO/NaOH)	Presente estudio

*CO/Crudo: Algodón crudo; CO/NaOH: Algodón descrudado

El extracto de tejidos de algodón crudo (0.52% s.p.s., CO/Crudo) es similar a los valores bibliográficos, mientras que la cantidad de ceras, resinas, etc. extraídas experimentalmente de tejidos de algodón descrudado alcalinamente (0.24% s.p.s., CO/NaOH) es un 54% menor a la inicial (Tabla 4.1.3).

4.1.7.2. Descrudado alcalino

Los grados de blanco obtenidos al realizar un descrudado alcalino previo al blanqueo de tejidos de algodón con ozono son sensiblemente superiores a los obtenidos directamente sobre tejidos de algodón crudo (95.8 > 83.5, Tabla 4.1.4). Esto se debe probablemente a dos motivos. En primer lugar, el contenido en materia coloreada presente en las fibras de algodón descrudado es muy inferior al del algodón crudo, ya que es conocido que la solubilización de grasas y ceras en álcali arrastra gran parte de esta materia coloreada. En segundo lugar, la oxidación de materia coloreada del algodón producida por el ozono podría estar favorecida para menores contenidos en grasas y ceras superficiales. Para demostrar este segundo aspecto se ha realizado un estudio de propiedades de mojado de algodón tratado con ozono (ver apartado 4.4).

Tabla 4.1.4.- Efecto del pretratamiento de descrudado alcalino sobre el grado de blanco de tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones de tratamiento: 20min O₃, 51.4-55.8 %H₂O s.p.s., pH = 6.5, T_{amb}, 50L/h, postratamiento: LF+S

	CO/Crudo	CO/NaOH	CO/O ₃	CO/ NaOH+O ₃	CO/H ₂ O ₂
W _{lCIE}	14.2	61.8	83.5	95.8	94.5

Es interesante comentar que el grado de blanco obtenido en muestras descrudadas y posteriormente tratadas con ozono durante sólo 20 minutos es superior al de muestras blanqueadas con peróxido de hidrógeno en medio álcali de forma convencional ($95.8 > 94.5$, Tabla 4.1.4). Este resultado verifica el elevado poder oxidante que posee el ozono sobre la materia coloreada de la fibra de algodón.

4.1.8. Efecto del tratamiento posterior a la ozonización

Con tal de conseguir incrementos en el grado de blanco y estabilidad de la blancura se han realizado una serie de tratamientos posteriores (o postratamientos) al blanqueo de tejidos de algodón con ozono (ver apartado 3.3.2). Estos tratamientos se han dividido en tratamientos posteriores físicos y tratamientos posteriores químicos.

4.1.8.1. Postratamientos físicos

4.1.8.1.1. Efecto del lavado en frío y del secado

De los tres tratamientos realizados a tejidos de algodón blanqueados con ozono, los resultados de la tabla 4.1.5 muestran que el postratamiento óptimo que proporciona un mayor grado de blanco es el que combina una primera etapa de lavado en frío (LF) seguida de una etapa de secado (S) posterior.

Tabla 4.1.5.- Efecto del lavado en frío y del secado sobre el grado de blanco CIE, WI_{CIE} . Condiciones de tratamiento: 5min O_3 , 53.7-58.2 % H_2O s.p.s., pH = 6.5, T_{amb} , 50L/h.

Postratamiento	Ninguno	LF	S	LF+S
WI_{CIE}	65.4	66.6	65.8	68.2

Se ha analizado la resistencia mecánica de hilos extraídos de tejidos tratados con ozono y sometidos a diferentes postratamientos de lavado y/o secado (Fig. 4.1.15). No se observan pérdidas de resistencia significativas para ninguno de los postratamientos excepto para el postratamiento de lavado en frío (LF), que presenta resistencias a rotura ligeramente inferiores a los hilos de algodón crudo. Se sabe que la resistencia a rotura de fibra o hilo de algodón depende en gran medida de su contenido en agua (Gordon, 1993), lo que puede explicar que los hilos con

postratamiento de secado (S) tiendan a tener resistencias algo superiores a los hilos de algodón crudo (Fig. 4.1.15).

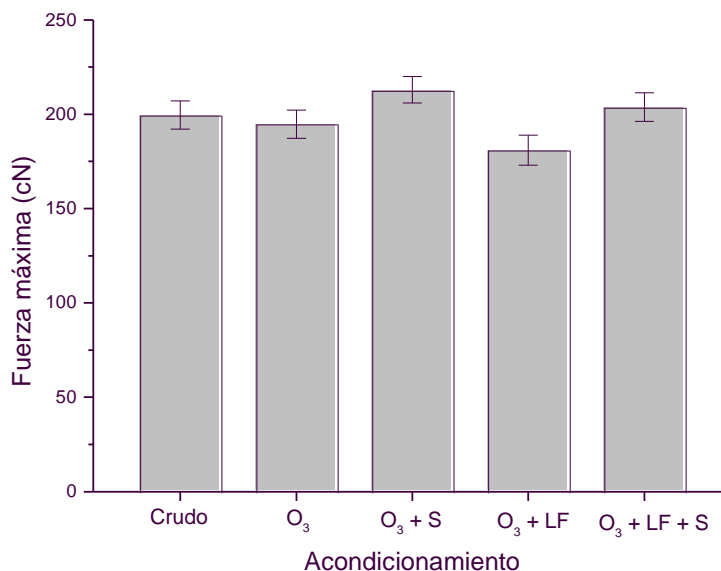


Fig. 4.1.15.- Efecto del tratamiento posterior al blanqueo con ozono sobre la resistencia mecánica máxima de hilos extraídos de tejidos de algodón. Condiciones de tratamiento: ver Tabla 4.1.5

4.1.8.1.2. Efecto del lavado en caliente y del aire comprimido

Se ha utilizado aire comprimido sobre muestras de algodón blanqueadas con ozono como postratamiento de secado por arrastre de agua. La aplicación de aire comprimido en seco (ACS) parece afectar positivamente al grado de blanco ($89.6 > 85.3$, Tabla 4.1.6), lo que sugiere que después de la etapa de secado todavía permanece una cierta cantidad de agua libre en la estructura fibrilar del algodón, que es arrastrada en parte por el aire comprimido. Por otro lado, la aplicación de aire comprimido en húmedo (ACH), con lavados intermedios en agua destilada (ver apartado 3.3.2.1), parece disminuir el grado de blanco ($80.2 < 85.3$, Tabla 4.1.6).

Tabla 4.1.6.- Efecto del lavado en caliente y del aire comprimido sobre el grado de blanco CIE, WI_{CIE} . Condiciones de tratamiento: 20 min O₃, 53.9-55.4 %H₂O s.p.s., pH = 6.5, T=19.5-28.1 °C, 12.5-17.2 gO₃/m³, 50L/h

Postratamiento	LF+S	LC+LF+S	LF+S+ACS	LF+S+ACH	S+LF+S
WI_{CIE}	85.3	68.9	89.6	80.2	84.4

La realización de un postratamiento de lavado en caliente (LC) previo hace disminuir considerablemente el grado de blanco de tejidos con postratamiento de lavado en

frío más secado (LF+S) ($68.9 < 85.3$, Tabla 4.1.6). Es posible que a temperaturas elevadas (el LC se ha realizado a 100°C) se recombinen especies que se encuentren en superficie formando nuevos compuestos aromáticos que absorban radiación visible.

Por otro lado, la realización de un postratamiento de secado previo (S+LF+S) no mejora el grado de blanco de tejidos con tratamiento posterior de lavado en frío más secado (LF+S) ($84.4 < 85.3$, Tabla 4.1.6).

Los resultados de lavado en frío, en caliente y secado térmico o con aire comprimido sobre los tejidos de algodón ozonizados (Tabla 4.1.6) indican que la interacción de las especies oxidadas por ozono con el agua que permanece el tejido influye en el grado de blanco del algodón. Probablemente se trata de reacciones de oxidación de materia coloreada y de reconversión de la blancura a nuevos compuestos que confieren color. La cinética de estas reacciones explicaría también la influencia de la temperatura en los valores de grado de blanco obtenidos.

Los compuestos de las fibras de algodón oxidados durante los tratamientos con ozono y solubilizados en agua presentan un pH ácido (Fig. 4.1.16), tal y como se observó previamente en la Tabla 4.1.1 (apartado 4.1.2). Son necesarios realizar cinco lavados en frío o cuatro en caliente para conseguir la neutralización de las aguas de lavado (Fig. 4.1.16). Por tanto, la realización de 10 lavados consecutivos sobre los tejidos ozonizados se trata de una medida conservadora que garantiza un pH neutro durante el envejecimiento de los tejidos ozonizados con tratamiento posterior de lavado en frío (LF) o en caliente (LC).

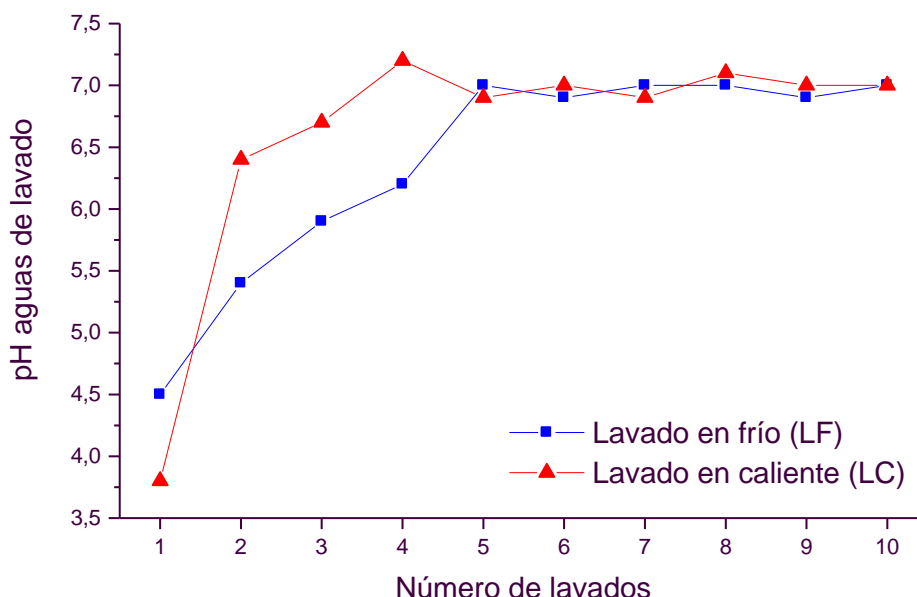


Fig. 4.1.16.- Evolución del pH de las aguas de lavado en función del número de lavados realizados sobre la misma muestra tratada con ozono. Condiciones de tratamiento: 60min O₃, 59.8 %H₂O s.p.s., pH = 6.5, T=19.3 °C, 34.5 gO₃/m³, 50L/h

4.1.8.2. Postratamientos químicos

A continuación se presentan los resultados del efecto de diferentes tratamientos posteriores químicos realizados sobre tejidos blanqueados con ozono. Se ha realizado un postratamiento físico de LF+S después de cada postratamiento químico para todas las muestras.

4.1.8.2.1. Efecto del lavado alcalino

En general, los lavados alcalinos aumentan el grado de blanco de las muestras tratadas con ozono (Tabla 4.1.7). Esto se debe seguramente a reacciones de saponificación que eliminan las grasas y ceras del algodón y, probablemente, arrastran parte de los pigmentos de origen natural adheridos a estas.

Tabla 4.1.7.- Efecto del lavado alcalino. Condiciones de tratamiento: 20min O₃, 57.0-59.2 %H₂O s.p.s., pH = 6.5, T=21.1-28.8 °C, 22.0-33.6 gO₃/m³, 50L/h

Postratamiento	LF+S	T _{NaOH}	T _{Na2CO3 - 5.12}	T _{Na2CO3 - 0.08}
Wl _{CIE}	83.5	84.3	91.9	94.9
pH (1ª solución de lavado)	6.5	13.3	11.2	9.9

La tabla 4.1.7 muestra que a menores valores de pH tienen las soluciones alcalinas (T_{NaOH} , $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3 - 5.12}$, $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0.08}$), mayor es el incremento del grado de blanco respecto al postratamiento de LF+S. Esto sugiere que los álcalis (NaOH y Na_2CO_3), además de intervenir en reacciones de saponificación de ácidos grasos del algodón, también interaccionan con compuestos superficiales generados durante la ozonización, favoreciendo nuevas reacciones de blanqueo adicionales. Estas reacciones posteriores a la ozonización serían por tanto más selectivas en medios alcalinos débiles que en medios alcalinos fuertes.

4.1.8.2.2. Efecto del lavado reductor

Al contrario que pasa con los postratamientos de lavado alcalino, los lavados reductores en frío (TRF) no tienden a aumentar el grado de blanco de las muestras (Tablas 4.1.8 a/b).

Tabla 4.1.8.- Efecto del lavado reductor. Condiciones de tratamiento:

a) 20min O_3 , 57.0-65.0 % H_2O s.p.s., pH = 6.5, T=24.4-28.8 °C, 17.0-22.0 gO_3/m^3 , 50L/h

Postratamiento	LF+S	TRF _{0.5 - 60min}	TRC _{0.074}	TRC _{5.0}
WI _{CIE}	83.5	83.6	79.7	88.3
pH (1ª solución de lavado)	6.5	4.2	4.6	5.2

b) 20min O_3 , 0.0 % H_2O s.p.s., pH = 6.5, T=23.1 °C, 12.9-13.0 gO_3/m^3 , 50L/h

Postratamiento	LF+S	TRF _{0.5 - 30min}	TRC _{0.5}
WI _{CIE}	42.6	38.3	42.7
pH (1ª solución de lavado)	6.5	3.7	4.9

Un aumento de temperatura acelera la descomposición térmica del hidrosulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (Cegarra et al., 1981):



Según esto, es probable que el hidrosulfito en solución caliente a concentraciones medias o bajas (TRC_{0.5} y TRC_{0.074}, respectivamente) se descomponga prácticamente al completo, ya que los grados de blanco obtenidos son muy similares o inferiores al que se obtiene sin postratamiento reductor (Tabla 4.1.8 a/b). Únicamente los lavados reductores en caliente (concretamente a 70 °C, ver apartado 3.3.2.2) para

concentraciones elevadas de hidrosulfito ($\text{TRC}_{5.0}$, que corresponde a una concentración de $5.0 \text{ gNa}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{L}$) permiten alcanzar grados de blanco significativamente superiores (88.3) a los obtenidos sin postratamiento reductor (83.5) (Tabla 4.1.8 a).

Al comparar las Tablas 4.1.8 a y b se observa que el contenido en agua de los tejidos de algodón durante la ozonización ($0.0\text{--}58.1 \text{ \%H}_2\text{O s.p.s.}$) no influye significativamente en el comportamiento de las muestras al realizar los postratamientos reductores. Se ha determinado el pH de la primera solución de lavado de los tejidos ozonizados en las soluciones de hidrosulfito sódico (Tablas 4.1.8 a/b). En todos los casos, el pH de la primera solución de lavado mantiene el carácter ácido propio de las soluciones reductoras de hidrosulfito sódico ($\text{pH} = 4\text{--}5$).

4.1.8.2.3. Efecto del lavado con tensioactivo aniónico SDS

La tabla 4.1.9 indica que el lavado con dodecilsulfato sódico (SDS) a temperaturas de 2 a 20°C posterior a la ozonización de tejidos de algodón consigue incrementar el grado de blanco CIE entre 3.8 y 1.9 puntos, respectivamente.

Tabla 4.1.9.- Efecto del lavado con tensioactivo SDS. Condiciones del tratamiento: 40 min O_3 , $65.7\text{--}66.4\%\text{H}_2\text{O s.p.s.}$, $\text{pH}=6.5$, $T=15.9\text{--}29.2 \text{ }^\circ\text{C}$, $14.0\text{--}16.4 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, 50L/h , lavado a $T_{\text{amb}}=16^\circ\text{C}$

Postratamiento	$\text{LF}_{T_{\text{amb}}}+\text{S}$	$\text{LF}_{2^\circ\text{C}}+\text{LF}_{T_{\text{amb}}}+\text{S}$	$\text{L}_{\text{SDS-}2^\circ\text{C}}$	$\text{L}_{\text{SDS-}20^\circ\text{C}}$
WI_{CIE}	91.0	91.6	94.8	92.9

La comparación de postratamientos de lavado a temperaturas bajas (2°C) con y sin tensioactivo aniónico SDS indica lo siguiente:

- Las bajas temperaturas de las aguas de lavado favorecen los incrementos de grado de blanco, lo que se debe probablemente a una mejor solubilización de ozono residual y subproductos de ozonización que podría producir nuevas reacciones de blanqueo adicionales la fibra ozonizada.
- El uso de tensioactivo SDS en las aguas de lavado también favorece los incrementos de grado de blanco debido a su acción humectante y detergente.

4.1.9. Comparación con procesos de preparación convencionales

Se han comparado los niveles de grado de blanco CIE (WI_{CIE}), grado de polimerización (DP) y humedad de tejidos de algodón tratados con ozono (% H_2O s.p.s.) respecto a los obtenidos mediante procesos de preparación convencionales (descrudado alcalino y blanqueo con peróxido de hidrógeno) (Tabla 4.1.10).

Tabla 4.1.10.- Comparación de tratamientos de algodón con ozono respecto a los procesos de preparación convencionales. Condiciones de tratamiento: CO/O₃: 60min O₃, 60.6 %H₂O s.p.s., pH = 6.5, T=8.1 °C, 12.3 gO₃/m³, 50L/h, postratamiento: LF+S; CO/NaOH y CO/H₂O₂ (ver apartado 3.1.1)

	CO/Crudo	CO/NaOH	CO/O ₃	CO/H ₂ O ₂
WI_{CIE}	14.2	61.8	91.3	94.5
DP	2715	2631	368	2484
% H ₂ O s.p.s.*	5.90	5.57	5.48	4.13

* Porcentaje de humedad de tejidos de algodón sobre peso seco (ver apartado 3.3.4).

4.1.9.1. Grado de blanco

En la Tabla 4.1.10 se observan valores de WI_{CIE} máximos obtenidos para cada uno de los procedimientos de preparación de algodón estudiados. Los tejidos tratados con ozono (CO/O₃) presentan WI_{CIE} parecidos a los obtenidos por blanqueo convencional con peróxido (CO/H₂O₂) (Tabla 4.1.10). Esto se debe principalmente a que tanto el ozono como el peróxido de hidrógeno oxidan grupos cromóforos de la fibra de algodón con intensidades similares.

Los tejidos descrudados en medio alcalino (CO/NaOH) poseen valores de WI_{CIE} inferiores a los blanqueados con ozono o con peróxido, pero muy superiores a los tejidos de algodón crudo (CO/Crudo) (Tabla 4.1.10). Este incremento del grado de blanco en los tejidos descrudados puede producirse por dos motivos:

- a) Durante el proceso de descudado se eliminan las glucoproteínas de menor peso molecular, a las que se les atribuye parte de la coloración del algodón (Freytag y Donzé, 1983; Lange, 1998; Okada et al., 1998; Buchert et al., 2000).
- b) El proceso de descudado también elimina grasas, ceras, resinas, sales minerales y pectinas. Por tanto, es posible que ciertos grupos cromóforos

asociados a los compuestos anteriores sean eliminados de la fibra de algodón por arrastre mecánico sin necesidad de oxidarse.

4.1.9.2. Grado de polimerización

El DP mínimo aceptable para algodón en la industria textil es de 800 (Cegarra, 1997). En la tabla 4.1.10 se observa que los tejidos tratados con ozono tienen un grado de polimerización muy bajo (DP=368), de lo que se deduce que las fibras ozonizadas han quedado dañadas químicamente. Es necesario indicar que este grado de polimerización se ha obtenido para tiempos de tratamiento largos (60 minutos). El DP para tiempos más cortos es superior. Por ejemplo, posee valores superiores a 1061 para tiempos de tratamiento de 10 minutos (ver Fig. 4.1.2 apartado 4.1.1.2).

Los tratamientos de descrudado alcalino y blanqueo con peróxido están lo suficientemente optimizados a nivel industrial como para que la degradación química de la fibra de algodón sea muy leve (ver datos de DP en Tabla 4.1.10).

4.1.9.3. Humedad de los tejidos

Por último, se observa que la humedad de tejidos de algodón en equilibrio con la humedad ambiental (% H₂O s.p.s.) es muy similar en todas las muestras a excepción de la blanqueada con peróxido, que posee una humedad inferior al resto (4.13% H₂O, Tabla 4.1.10). Esta menor higroscopicidad está relacionada con una reducción en la capacidad de adsorción y/o absorción de moléculas de agua para las fibras de algodón blanqueadas con peróxido, que depende principalmente de su química, morfología y cristalinidad.

4.1.10. Conclusiones

En este apartado se ha analizado la influencia de diferentes variables en procesos de blanqueo de tejidos de algodón con ozono.

Se ha observado que el grado de blanco aumenta y el grado de polimerización disminuye rápidamente durante los primeros minutos de tratamiento con ozono,

alcanzando valores estables alrededor de los 20 minutos de tratamiento. Sin embargo, la resistencia mecánica de los hilos de algodón no se ve afectada incluso para tiempos de tratamiento elevados (60 minutos).

La influencia del pH en el proceso de blanqueo de tejidos de algodón con ozono no es tan importante como la del tiempo de tratamiento. Aún así, se ha observado que para valores de pH ligeramente ácidos (pH 4.4) se obtienen los mayores incrementos de blancura con las menores pérdidas de grado de polimerización. Este comportamiento parece estar relacionado con la menor generación de radicales libres del ozono en agua en medio ácido. Es probable que en medio ácido se produzca una oxidación selectiva de la materia coloreada por parte del ozono molecular, mientras que en medio básico se pueden estar produciendo dos fenómenos simultáneamente, la eliminación de las pectinas solubles en álcali (razón por la que se incrementaría la pérdida de peso a mayores valores de pH) y la oxidación no selectiva de la gran mayoría de compuestos presentes en la fibra de algodón y susceptibles de ser oxidados (materia coloreada, pero también: pectinas, proteínas, celulosa, ácidos grasos, etc.).

El contenido en agua de los tejidos de algodón durante los procesos de blanqueo con ozono es una variable muy significativa. Se ha observado que el grado de blanco aumenta significativamente para contenidos de agua bajos, alcanzando un máximo a 60% H₂O s.p.s., a partir del cual el grado de blanco tiende a disminuir. La influencia del contenido en agua sobre el proceso de ozonización se puede explicar a partir de la reactividad química del ozono y de sus productos de descomposición en agua, de la hidratación de la celulosa y de fenómenos de transferencia de materia.

Se ha observado que cuanto mayor es la temperatura del proceso de ozonización de algodón, mayor es el grado de blanco alcanzado. Esto indica que el incremento de la velocidad de las reacciones de blanqueo con ozono es más importante que el resto de fenómenos asociados a incrementos de temperatura, como la disminución de la solubilidad y el aumento de la descomposición de ozono en agua.

Se ha observado que los incrementos en la concentración de ozono de la corriente gaseosa de entrada al reactor de blanqueo tienden a aumentar el grado de blanco obtenido en los tejidos de algodón independientemente del tiempo de tratamiento utilizado.

Se ha observado que el rango de caudales de gas óptimo en cuanto a la efectividad del proceso de blanqueo de algodón con ozono va de 10 L/h a 50 L/h. Mayores caudales de gas no dan lugar a mayores grados de blanco, debido a la disminución en el contenido en agua de las muestras.

La realización de un tratamiento de descrudado alcalino previo a la ozonización comporta la obtención de los grados de blanco más elevados de todos los tejidos analizados en el presente trabajo. Se ha comprobado que los tejidos de algodón crudo tratados con ozono poseen un contenido en grasas y ceras del 0.52 % s.p.s., mientras que dicho contenido se reduce a 0.24 % s.p.s. al realizar un tratamiento de descrudado en álcali.

Se han realizado tratamientos posteriores a la ozonización con el objetivo de incrementar al máximo y estabilizar la blancura de los tejidos de algodón tratados. La realización de un lavado en frío (T_{amb}) posterior a la ozonización seguido de un secado suave (a 50°C) comporta incrementos considerables en el grado de blanco sin provocar pérdida de resistencia mecánica. Se ha observado que los lavados en caliente (80°C) producen reacciones de reversión de la blancura. Los tratamientos posteriores a la ozonización químicos (lavados alcalinos, lavados reductores y lavados con tensioactivo) que producen mayores incrementos en el grado de blanco de los tejidos ozonizados son los lavados alcalinos a bajas concentraciones de Na_2CO_3 .

Los grados de blanco obtenidos en los tejidos tratados con ozono son similares a los que poseen los tejidos blanqueados con peróxido de hidrógeno y muy superiores a los de los tejidos de algodón descrudados. Sin embargo, el ataque químico a las cadenas de celulosa producido durante los tratamientos con ozono es severo, por lo que los grados de polimerización de estos tejidos son muy inferiores a los alcanzados en procesos de descrudado o blanqueo convencionales.

En resumen, las variables que presentan mayor influencia sobre el grado de blanco son el tiempo de tratamiento y el contenido en agua inicial de las muestras de algodón. Los tratamientos de algodón con ozono óptimos que proporcionan grados de blanco aceptables industrialmente tienen lugar para tiempos de tratamiento cortos (inferiores a 20 minutos) y contenidos en agua del 60% s.p.s.

4.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DE TEJIDO DE ALGODÓN CON OZONO

En el apartado 4.1 anterior (Fig. 4.1.1 y 4.1.2) se ha observado que el tiempo de tratamiento presenta una influencia considerable sobre el grado de blanco de los tejidos ozonizados. Ha sido posible distinguir dos zonas bien diferenciadas en el proceso de blanqueo de algodón con ozono, una primera zona de control cinético (0-20 min) y una segunda zona de control termodinámico (tiempos superiores a 20 min). En la primera zona el grado de blanco aumenta bruscamente, mientras que el DP disminuye también de forma considerable. Es probable que el ozono este participando tanto en reacciones de oxidación de la materia coloreada (incremento del grado de blanco) como de rotura de enlaces glucosídicos (disminución brusca del DP) de forma no selectiva. En la segunda zona (control termodinámico) la cantidad de materia coloreada susceptible de reaccionar con ozono es significativamente menor. Por lo tanto, se producen mayoritariamente reacciones de rotura de enlaces glucosídicos junto a la oxidación de grupos hidroxilo de las cadenas de celulosa, tal como se deduce de la figura 4.1.2. Se ha comprobado que en esta zona el consumo de ozono por parte de los tejidos de algodón tiende a minimizarse, comprobándose, por tanto, la tendencia a un estado de equilibrio.

En este segundo apartado se presentan los resultados del estudio de la cinética de reacción para un caso particular de proceso de blanqueo de tejidos de algodón crudo con ozono. Todos los experimentos se han realizado para un contenido en agua inicial del 56.9-59.7 %H₂O s.p.s., pH inicial de 6.5 (agua destilada), temperatura entre 3.8 y 29.9 °C, caudal de gas entre 10 y 90 L/h, concentración de ozono y tiempo de tratamiento variables. Se pretende realizar una primera aproximación a la cinética de reacción de los procesos de blanqueo de algodón con ozono.

En primer lugar se ha planteado el modelo de reacción. Posteriormente se han analizado los efectos de la transferencia externa de materia y se ha determinado la energía de activación para el caso particular donde se han mantenido constantes tanto el pH como el contenido en agua inicial de los tejidos de algodón. Finalmente se muestra un apartado de conclusiones.

4.2.1. Modelo de reacción

El proceso en estudio consiste en aplicar una corriente de ozono y oxígeno en fase gas directamente sobre la superficie de tejidos de algodón en crudo con un cierto contenido en agua. El objetivo es incrementar al máximo el grado de blanco de los tejidos sin perjudicar a las propiedades intrínsecas de la fibra de algodón (hidrofilidad, higroscopicidad, resistencia mecánica, etc.).

El algodón es una fibra natural compuesta principalmente de celulosa (>90%) y en menor grado de proteínas, pectinas, grasas, ceras, pigmentos naturales, etc. Durante el procesado del algodón también pueden aplicarse aditivos como parafinas, resinas, etc.

El ozono es un gas muy oxidante que reacciona con los grupos cromóforos del algodón rompiendo sus dobles enlaces y produciendo grupos químicos oxigenados como: carbonilos (aldehídos y cetonas), carboxílicos y CO_2 . De hecho, hoy en día ya se utiliza industrialmente en el blanqueo de pulpa de papel (Lambert, 1999). El ozono también puede reaccionar con los enlaces β -glucosídicos rompiendo cadenas de polisacáridos como la celulosa, lo que resulta en una pérdida de grado de polimerización y, en general, también de resistencia mecánica. Por otro lado, la molécula de ozono es muy inestable. La descomposición de ozono en aire u oxígeno es muy rápida ($2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$) y depende principalmente de la temperatura. El ozono descompone en agua también muy rápidamente, dependiendo del pH y de la temperatura. Durante la descomposición de ozono molecular en agua se generan diversos tipos de radicales, siendo el radical hidroxilo, OH^\bullet , uno de los más importantes ya que posee poder oxidante superior al del ozono. Aunque estos radicales poseen un tiempo de vida medio muy corto, reaccionan rápidamente y de forma no selectiva con muchos compuestos orgánicos. Por otro lado, la solubilidad del ozono en agua también se debe tener en cuenta al establecer el modelo de reacción (ver Fig. 1.8, apartado 1.6.3).

Todos los factores comentados anteriormente comportan que el estudio de las reacciones individuales que tienen lugar en el sistema algodón-agua-ozono sea muy complejo. Como consecuencia, en una primera aproximación al estudio cinético se ha considerado necesario utilizar la **reacción global**:



Ec. 4.1

, donde:

- O_3 Ozono que interviene en las diferentes reacciones individuales, ya sea en forma molecular o como radicales producto de su descomposición en agua
- R Reactivos (celulosa, materia coloreada, pectinas, proteínas, grasas, etc.)
- P Productos (aldehidos, cetonas, ácidos carboxílicos, etc.)

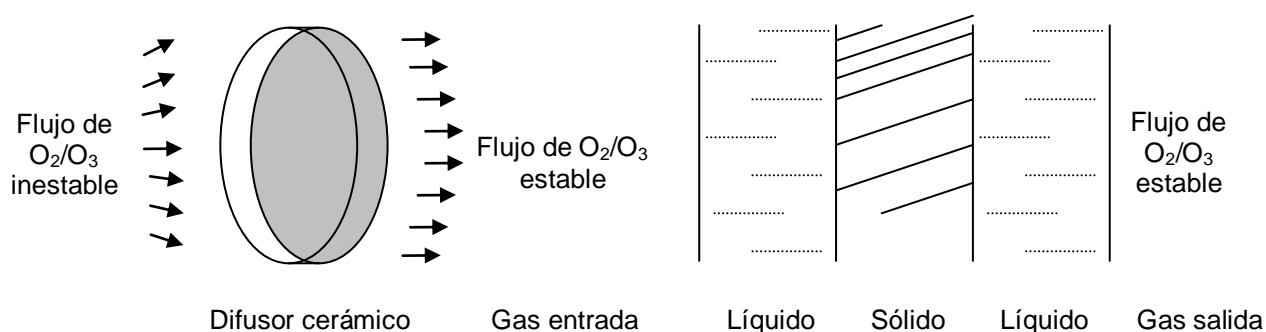


Figura 4.2.1. Modelo de reacción del sistema algodón-disolución acuosa-ozono

La figura 4.2.1 muestra las diferentes etapas que tienen lugar en el reactor de tratamiento con ozono (ver figura 3.3, apartado 3.2.1).

En la descripción del modelo de reacción utilizado se han realizado estas otras aproximaciones:

- El modelo de flujo existente en la zona de reacción, es decir, a lo largo de todo el grosor del tejido (sólido), se asemeja a un reactor tanque agitado en continuo (*Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR*), ya que se ha comprobado experimentalmente que el grado de blanco alcanzado es idéntico en ambas caras del tejido independientemente del tiempo de tratamiento utilizado (ver Fig. 4.3.7 en apartado 4.6.3.1.1).
- El flujo de gas O_2/O_3 a través del tejido de algodón es homogéneo y estable. Se ha comprobado experimentalmente que el grado de blanco no varía en dirección radial, es decir, del centro del tejido hacia los extremos (ver Fig. 4.3.8 y 4.3.9 en apartado 4.6.3.1.1). Se ha calculado el número de Reynolds

en los límites del reactor, resultando ser de sólo 3.4 para el mínimo caudal utilizado (10 L/h) justo en el centro del reactor ($D = 140$ mm) y de 529 para el máximo caudal utilizado (90 L/h) justo en la entrada del reactor ($D = 8$ mm). En consecuencia, el flujo de gas O_2/O_3 durante el proceso de blanqueo de algodón con ozono es laminar en cualquier punto del reactor, ya que el número de Reynolds es claramente inferior a 2000 en las condiciones experimentales utilizadas.

- c) El modelo de reacción utilizado es trifásico (S - algodón, L – solución acuosa, G – mezcla O_2/O_3), ya que se ha observado que se requiere un cierto contenido en agua en los tejidos de algodón para conseguir valores de grado de blanco aceptables (ver subapartado 4.1.3.1).

Las múltiples y complejas reacciones químicas que tienen lugar durante los procesos de blanqueo con ozono comportan que el estudio cinético se haya realizado utilizando la reacción global presentada en la ecuación 4.1 anterior. Se ha realizado una primera aproximación a la cinética de reacción de los procesos de blanqueo de algodón con ozono, utilizando un contenido en agua inicial del tejido de algodón del 56.9-59.7 % H_2O s.p.s. y un pH inicial de 6.5 (agua destilada).

4.2.2. Análisis de los efectos de la transferencia externa de materia

Los mecanismos de transferencia de materia en sistemas de ozonización de fibras celulósicas son importantes para proporcionar una base teórica que permita desarrollar reactores de ozono más eficientes.

Se han analizado los efectos de la transferencia externa de materia entre el gas y el líquido (G/L) utilizando mediciones del consumo de ozono y del grado de blanco CIE, WI_{CIE} , obtenidos a diferentes caudales de gas según la metodología descrita en el apartado 3.3.8.1 anterior.

La figura 4.2.2 muestra los efectos de la transferencia externa de materia (TEM) en función del consumo de ozono en el reactor de blanqueo de algodón. La resistencia a la transferencia de ozono de la fase gas a la fase líquida (G/L) disminuye progresivamente al incrementar el caudal de gas hasta valores de 50 L/h. Los

resultados obtenidos muestran que cuando el caudal de gas O_2/O_3 utilizado es mayor a 50 L/h tiene lugar un arrastre de agua debido a esta corriente gaseosa. El contenido en agua de las muestras de tejido de algodón disminuye, lo que comporta que los consumos de ozono sean menores a los esperados (Fig. 4.2.2).

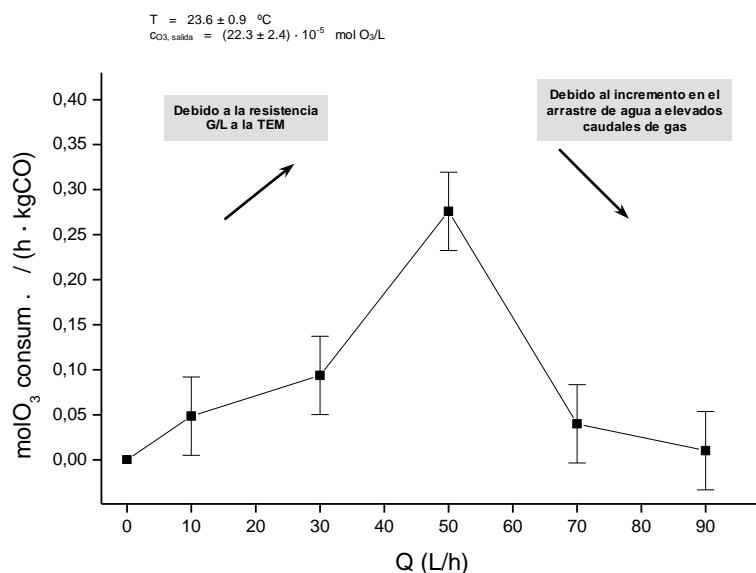


Figura 4.2.2. Influencia del caudal de gas en la velocidad del consumo de ozono durante el proceso de blanqueo de tejidos de algodón

La figura 4.2.3 muestra que la disminución del contenido en agua de las muestras de tejido de algodón producida por arrastre durante el proceso de blanqueo es función del caudal de gas utilizado. El análisis conjunto de las figuras 4.2.2 y 4.2.3 indica que al eliminar más de un 40% del agua contenida inicialmente en los tejidos de algodón, lo que corresponde a caudales de 50 L/h, disminuye el consumo de ozono y, como consecuencia, también decrece el grado de blanco. Esto ratifica los resultados mostrados en la figura 4.1.8 (apartado 4.1.3), donde se muestra la variación del grado de blanco en función del contenido en agua inicial de los tejidos de algodón.

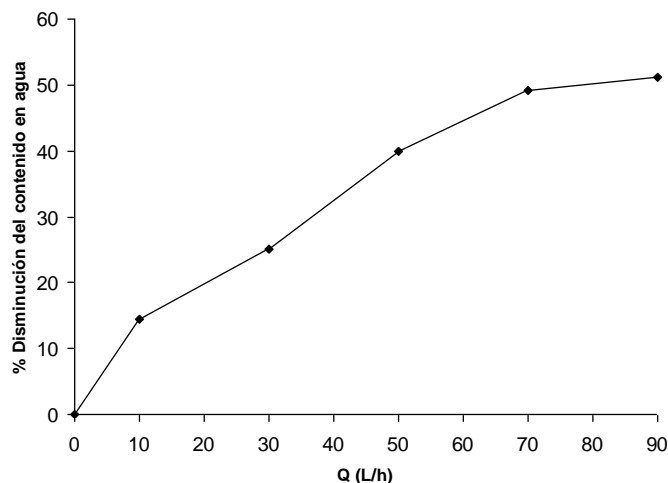


Figura 4.2.3. Influencia del caudal de gas en la disminución del contenido en agua de tejidos de algodón durante el proceso de blanqueo con ozono (40 min O_3 , 22.3-25.1°C)

Algunos autores (Prabaharan y Rao, 2001; Perincek et al., 2007) han observado un efecto del contenido en agua sobre el grado de blanco muy similar sobre el grado de blanco de tejidos de algodón crudo. Para explicar este comportamiento han propuesto diferentes modelos basados en etapas de reacción y/o de transferencia de materia convectiva o difusiva. En este tipo de procesos basados en ozono en fase gas se deben utilizar modelos de reacción trifásicos (S/L/G). Se ha observado que tanto la transferencia de materia externa (G/L) como la interna (L/S) son de vital importancia. Sin embargo, no ocurre lo mismo en procesos basados en ozono en fase líquida, donde se utilizan modelos basados en la doble película de Lewis y Whitman (1924), y generalmente la resistencia de la fase gas es negligible frente a la resistencia de la fase líquida. En este caso, la baja solubilidad de ozono en agua (ver figura 1.8 en apartado 1.6.3) junto al propio exceso de agua implica que el coeficiente global de transferencia de materia sea aproximadamente igual al coeficiente individual para la fase líquida (Cogo et al., 1999; Zhou y Smith, 2000).

4.2.3. Determinación de la energía de activación

La representación gráfica del logaritmo de la velocidad de consumo de ozono en la reacción de blanqueo en función del logaritmo de la concentración de salida⁷ (ver Ec. 3.14, apartado 3.3.8.2), indica que la reacción global es de segundo orden (Fig. 4.2.4).

⁷ En el modelo CSTR supuesto, la concentración de salida es idéntica a la concentración en el reactor.

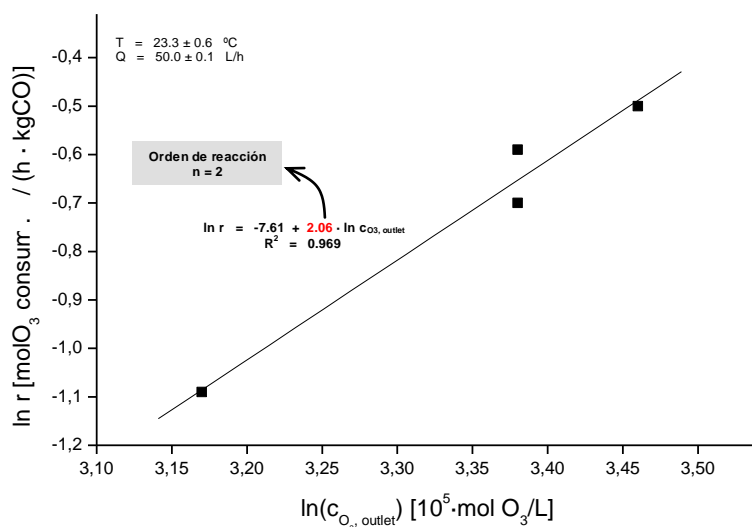


Figura 4.2.4. Determinación gráfica del orden de la reacción global de blanqueo de algodón con ozono

Se han calculado las constantes de velocidad (k) en el rango de temperatura de 4°C a 30°C según la metodología mostrada en el apartado 3.3.8.2 anterior (Ec. 3.13 y Ec. 3.14).

Para determinar la energía de activación de la reacción global de blanqueo de algodón con ozono (Fig. 4.2.5) se ha representado el logaritmo de las constantes de velocidad, obtenidas anteriormente, en función del inverso de temperatura (en K), según la metodología descrita en el apartado 3.3.8.3 (Ec. 3.15 y Ec. 3.16).

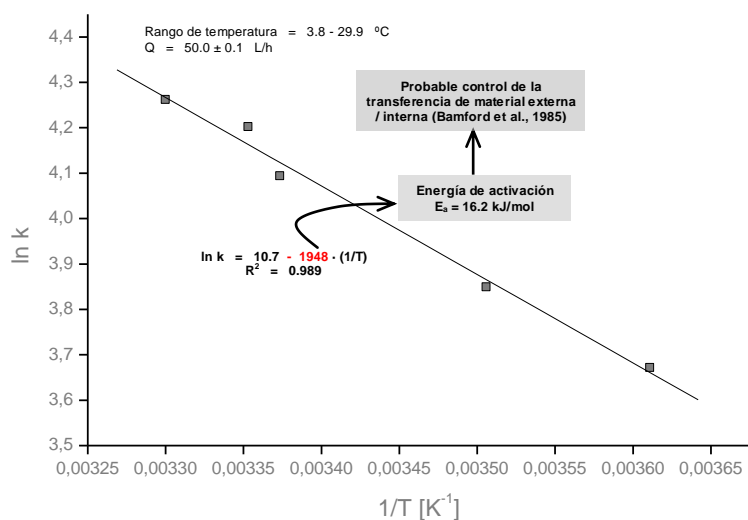


Figura 4.2.5. Determinación gráfica de la energía de activación de la reacción global de blanqueo de algodón con ozono

La energía de activación de la reacción es de 16.2 kJ/mol. Este valor es relativamente bajo, lo que sugiere que en el proceso global de blanqueo de algodón con ozono existe probablemente un control de la transferencia de material externa / interna (Bamford et al., 1985). Esto sugiere que las reacciones químicas del ozono y sus productos de descomposición en agua con los componentes de la fibra de algodón son relativamente rápidas.

4.2.4. Conclusiones

Las conclusiones del presente apartado son las siguientes:

- Se ha propuesto un modelo de reacción de tres fases (S/L/G) para estudiar la cinética de la reacción global de blanqueo de algodón con ozono.
- Se ha comprobado que el reactor utilizado se comporta como un reactor CSTR en las condiciones de operación utilizadas.
- Se ha determinado que el flujo en cualquier punto del reactor es laminar.
- Se ha observado que la transferencia externa de materia (G/L) puede presentar una influencia importante en la cinética del proceso de blanqueo estudiado.
- El blanqueo de algodón con ozono sigue una cinética de reacción de segundo orden y presenta una energía de activación de 16.2 kJ/mol entre 4°C y 30°C en las condiciones experimentales utilizadas.

4.3. ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO (AMARILLEAMIENTO) DE TEJIDOS DE ALGODÓN BLANQUEADOS CON OZONO

Se ha observado experimentalmente que el grado de blanco de tejidos de algodón tratados con ozono disminuye con el tiempo transcurrido después de la ozonización (o tiempo de envejecimiento). Se ha observado visualmente que la pérdida de grado de blanco se traduce en un amarilleamiento de las muestras ozonizadas. El análisis espectrofotométrico en el visible ($\lambda = 400-700$ nm) ha permitido comprobar cuantitativamente que la radiación absorbida entre 400 y 500 nm aumenta significativamente, mientras que la radiación absorbida entre 600 y 700 nm prácticamente se mantiene invariable, tal y como se observa en la figura 4.3.1.

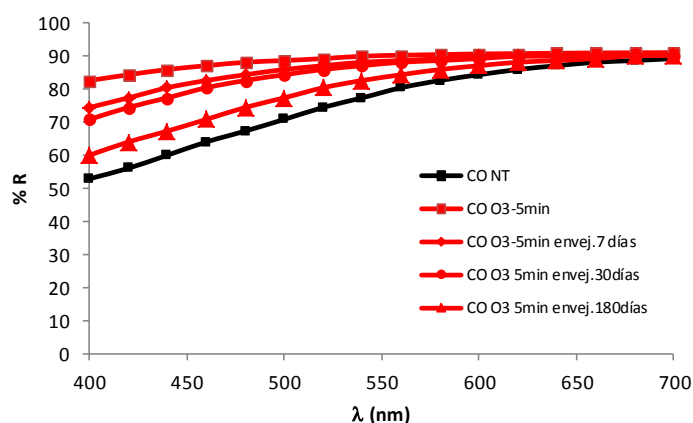


Fig. 4.3.1.- Reflectancia de tejidos de algodón no tratado (CO NT) y tratados con ozono durante 5 minutos (CO O3-5min) evaluando la reflectancia después de 7, 30 y 180 días. Condiciones del tratamiento: 5 min O₃, %H₂O s.p.s. = 65.1, pH=6.5, T=14.3°C, 50L/h

El amarilleamiento en tejidos de algodón blanqueados se trata de un serio problema debido a que las etapas posteriores al blanqueo (tintura y acabado) requieren tejidos con un grado de blanco elevado pero también estable. Por este motivo, se ha realizado un estudio de la variación del grado de blanco de los tejidos blanqueados con ozono en función de diferentes variables de operación que influyen en el proceso: tiempo de tratamiento, pH, contenido en agua, temperatura de tratamiento, pH, pretratamientos y postratamientos a la ozonización. Asimismo, también se ha analizado la variación del grado de blanco y del olor de las muestras en función de diferentes condiciones de conservación o almacenamiento. Posteriormente, se ha comparado el envejecimiento de las muestras ozonizadas con muestras obtenidas en procesos de preparación convencionales. Finalmente se han establecido las

posibles causas del envejecimiento, que han sido estudiadas mediante análisis de ángulo de contacto, XPS y EPR en los apartados 4.4, 4.5 y 4.8, respectivamente.

4.3.1. Efecto del tiempo de tratamiento en el envejecimiento de tejidos

Se ha observado que los tejidos de algodón tratados con ozono alcanzan valores de grado de blanco elevados, que tienden a disminuir progresivamente con el tiempo, produciendo un fenómeno de pérdida de grado de blanco. Esta pérdida de grado de blanco es más rápida cuanto mayor es el tiempo de tratamiento con ozono utilizado en el proceso de blanqueo. No se ha observado envejecimiento en los tejidos de algodón crudo originales (CO/Crudo) o después de la realización de un proceso de lavado en frío seguido de un secado suave (CO/LF+S) (Fig. 4.3.2).

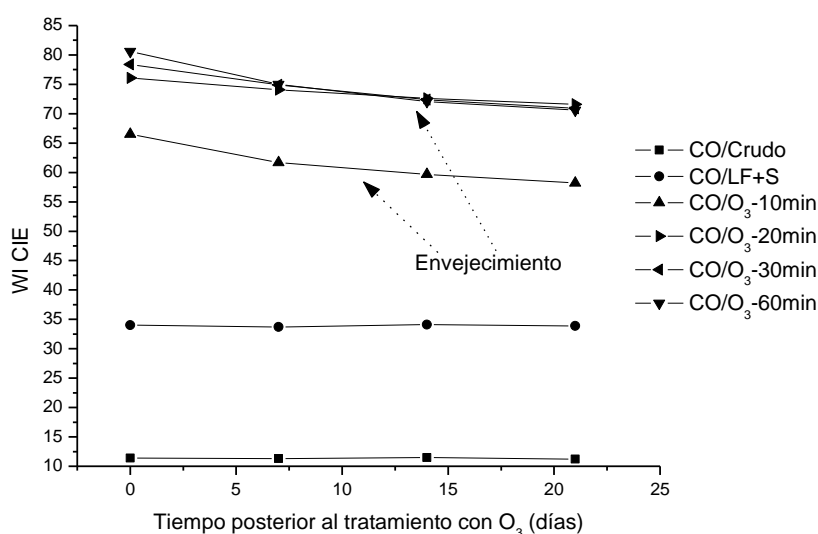


Fig. 4.3.2.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI CIE) en función del tiempo de tratamiento de tejidos de algodón con ozono hasta 21 días de envejecimiento. Condiciones del tratamiento: %H₂O s.p.s. = 58.6-63.8, pH=6.5, T=4.1-8.1°C, 50L/h, postratamiento: LF+S

Al ampliar el tiempo de ensayo de 21 días (Fig. 4.3.2) a 327 días de envejecimiento (Fig. 4.3.3) se observa que los tejidos de mayor grado de blanco inicial son los que sufren una mayor pérdida de blancura con el tiempo. Además, se aprecian diferentes zonas donde la velocidad de pérdida de grado de blanco con el tiempo presenta un comportamiento característico (Fig. 4.3.3). La zona 1 muestra una pérdida de grado de blanco que parece seguir una cinética de segundo orden. En la zona 2 se produce una disminución del grado de blanco directamente proporcional al tiempo de envejecimiento, siguiendo por tanto una cinética de primer orden. Finalmente, transcurridos unos 180 días (6 meses) después del tratamiento con ozono, el grado

de blanco de los tejidos de algodón parece estabilizarse progresivamente, lo que se aproximaría a una cinética de pérdida de blancura de orden 0 (Fig. 4.3.3).

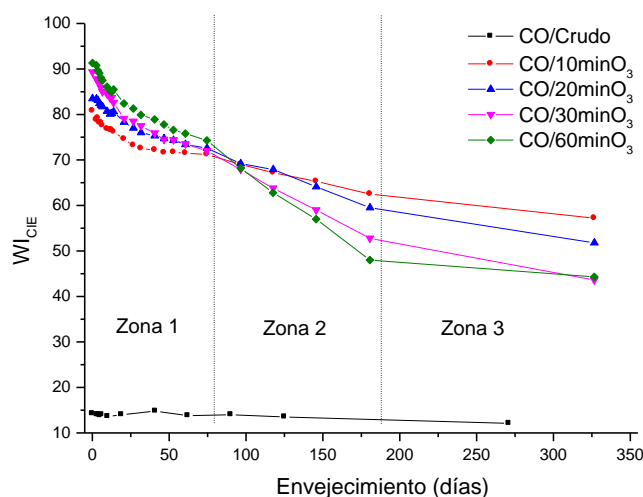


Fig. 4.3.3.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) en función del tiempo de tratamiento de tejidos de algodón con ozono hasta 327 días de envejecimiento. Condiciones de tratamiento: %H₂O s.p.s. = 56.8-60.6, pH=6.5, T=5.1-8.1°C, 50L/h, postratamiento: LF+S

Las diferencias en las pendientes de las curvas en la zona 2 en función del tiempo de tratamiento con ozono aplicado indican nuevamente que los procesos de envejecimiento se aceleran al utilizar mayores tiempos de ozonización (Fig. 4.3.3). Esto comporta que algunos de los compuestos formados en mayor concentración durante en los procesos de blanqueo intervienen directa y/o indirectamente en reacciones de pérdida de blancura. Aún así, la dificultad en explicar el comportamiento de las curvas observadas en la figura 4.3.3 sugiere que los fenómenos que intervienen en los procesos de envejecimiento son realmente complejos. Algunos de estos fenómenos se analizarán en detalle en el apartado 4.3.9.

4.3.2. Efecto del pH en el envejecimiento de tejidos

Todas las muestras de algodón tratadas con ozono a diferentes valores de pH comportan pérdidas de grado de blanco con el tiempo (envejecimiento) similares. Sin embargo, estas pérdidas de blancura tienden a ser menores cuanto más básico es el medio. A modo de ejemplo, durante los primeros 133 días de almacenamiento, las muestras ozonizadas impregnadas en soluciones acuosas con un valor de pH de 4.6 disminuyen un 13 % su blancura (de 69 a 63 puntos CIE), mientras que si el pH es

de 9.7 el grado de blanco CIE disminuye sólo un 9 % (de 69 a 60) (Fig. 4.3.4). Esta influencia del pH sobre el envejecimiento indica que la mayor cantidad de radicales oxidantes generados a partir de la descomposición del ozono en medio básico no comporta un incremento en la velocidad de envejecimiento sobre muestras húmedas de algodón (ver Fig. 1.9, apartado 1.6.3).

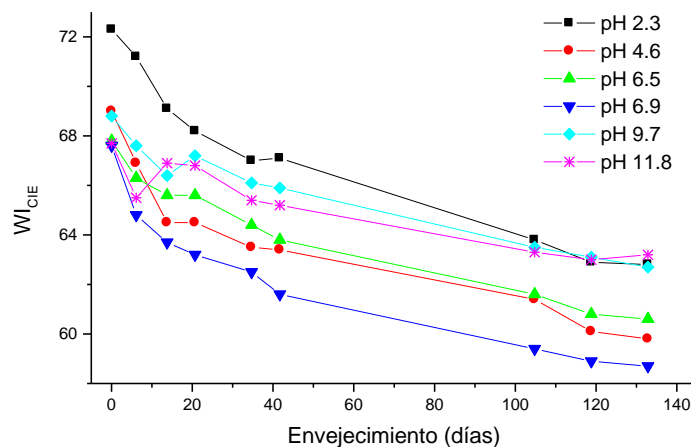


Fig. 4.3.4.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función del pH de tratamiento con ozono. Condiciones de tratamiento: 10 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 59.9-63-2, $T=24.2-25.1^\circ C$, 50L/h, postratamiento: LF+S

4.3.3. Efecto del contenido en agua en el envejecimiento de tejidos

Los tejidos de algodón con un contenido en agua de un 57.7% H_2O s.p.s. tratados con ozono alcanzan un grado de blanco de 83.5 y envejecen a una velocidad muy alta, de manera que son capaces de reducir hasta 30 puntos de grado de blanco en 11 meses (Fig. 4.3.4). Sin embargo, los tejidos con un contenido en agua del 4.2% H_2O s.p.s. tratados con ozono en las mismas condiciones alcanzan un grado de blanco de 42.6, frente al grado del blanco de 14.5 para el algodón crudo (Fig. 4.3.5), observándose en ambos casos que la pérdida en el grado de blanco es mínima. Por lo tanto, se puede afirmar que el envejecimiento está ligado al contenido en agua de los tejidos de algodón tratados con ozono.

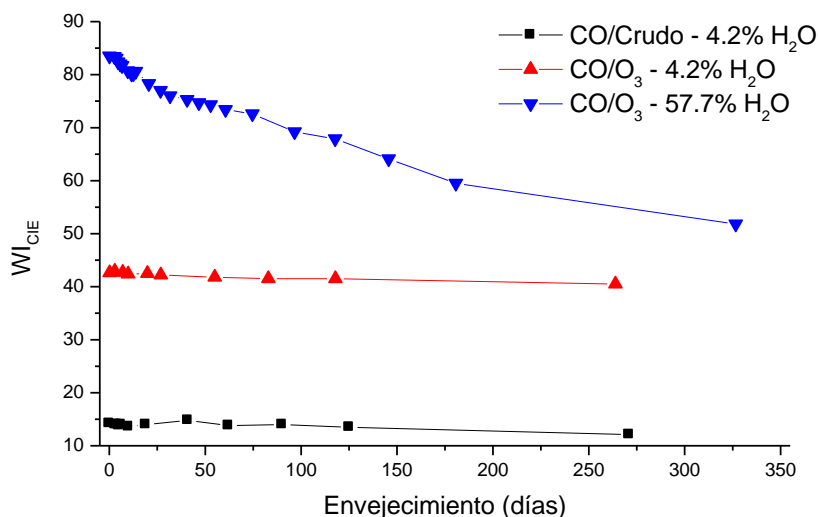


Fig. 4.3.5.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función del contenido en agua (% H_2O s.p.s.) de tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 20 min O_3 , $pH=6.5$, $T=23.1^\circ C$, 50L/h, postratamiento: LF+S

Como se expone en el subapartado 1.2.3, el ozono reacciona en agua formando especies aniónicas y radicalarias muy reactivas. De los resultados anteriores se deduce que estas especies aniónicas y radicalarias (O_3^- , O_2^- , HO_2 , HO_2^- , OH , OH^- , etc.) formadas al descomponer ozono en agua pueden ser las causantes del rápido envejecimiento observado en los tejidos tratados con ozono en húmedo.

4.3.4. Efecto de la temperatura en el envejecimiento de tejidos

La figura 4.3.6 indica que todas las muestras de algodón tratadas con ozono a diferentes temperaturas comportan procesos de envejecimiento. Se observa que las pérdidas de grado de blanco tienden a ser más rápidas cuando las temperaturas utilizadas en el proceso de blanqueo son más elevadas.

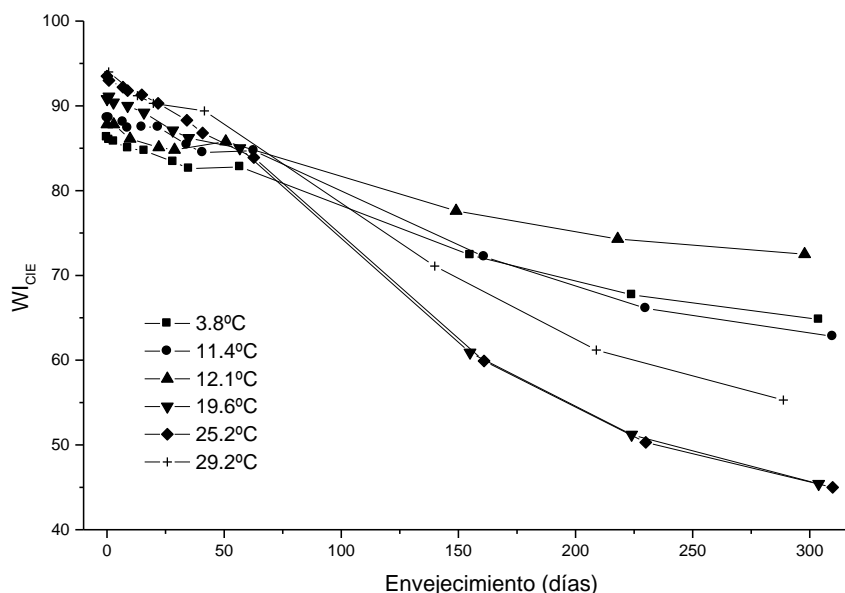


Fig. 4.3.6.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de la temperatura de tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 40 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 65.7-66.7, pH=6.5, 50L/h, postratamiento: LF+S

Por ejemplo, después de 10 meses de almacenamiento aproximadamente, las muestras ozonizadas a baja temperatura, 12.1 °C, disminuyen sólo un 33% su blancura (de 86.3 a 64.8 puntos CIE), mientras que si la temperatura utilizada es de 25.2 °C, el grado de blanco CIE disminuye un 108% (de 93.5 a 45.0) (Fig. 4.3.6).

Tal y como se ha observado anteriormente en el estudio de la influencia del tiempo de tratamiento con ozono sobre el envejecimiento (Fig. 4.3.3), existen zonas con diferente velocidad de pérdida de grado de blanco. En este caso, se observa una primera zona de disminución moderada del grado de blanco hasta alcanzar los 80 días de envejecimiento, aproximadamente. A partir de entonces, las pérdidas de blancura se incrementan bruscamente (Fig. 4.3.6), observándose una tendencia a disminuir más rápidamente cuanto mayor es la temperatura de ozonización. En algunos casos se han observado discrepancias sobre esta tendencia. Por ejemplo, la pérdida de grado de blanco obtenida a la mayor temperatura de ensayo (29.2 °C) es inferior a la obtenida a menores temperaturas (19.6 °C y 25.2 °C). Este comportamiento diferente al esperado se puede explicar por las distintas concentraciones de ozono utilizadas en cada caso, que se sitúan en el rango 12.1-16.2 gO_3/m^3 gas, así como por las posibles diferencias entre las velocidades de secado de las muestras durante su almacenamiento.

En el subapartado 4.1.4 se observó que el grado de blanco aumenta al incrementar la temperatura del blanqueo con ozono. Este fenómeno también se puede apreciar observando los valores de grado de blanco iniciales en la figura 4.3.6 (tiempo de envejecimiento = 0 días), que están en consonancia con los resultados obtenidos en la determinación de la energía de activación de la reacción de blanqueo (Fig. 4.2.5, subapartado 4.2.3).

4.3.5. Efecto del tratamiento previo a la ozonización en el envejecimiento de tejidos

Los tratamientos de descrudado alcalino incrementan el grado de blanco de los tejidos crudos de un valor inicial de 14.2 puntos CIE a 61.8, mientras que el grado de blanco de los tejidos crudos ozonizados durante 20 minutos es de 83.5 puntos. La realización del mismo proceso de ozonización sobre los tejidos previamente descrudados conduce a un grado de blanco aún mayor de 94.5 puntos (Fig. 4.3.7).

La velocidad de pérdida de grado de blanco en tejidos de algodón con un cierto contenido en agua (57.7-62.7 %H₂O s.p.s.) tratados con ozono disminuye cuando se realiza un tratamiento de descrudado alcalino previo a la ozonización (Fig. 4.3.7). Esto indica que las impurezas eliminadas durante el proceso de descrudado (pectinas, gran parte de las grasas y las ceras, una cierta cantidad de proteínas y parte de la materia coloreada del algodón) influyen en el proceso de envejecimiento de los tejidos tratados con ozono. Sin embargo, los tejidos sometidos a un pretratamiento de descrudado también envejecen (Fig. 4.3.7). Por lo tanto, las impurezas eliminadas en el proceso de descrudado alcalino no son las únicas causantes del fenómeno de envejecimiento.

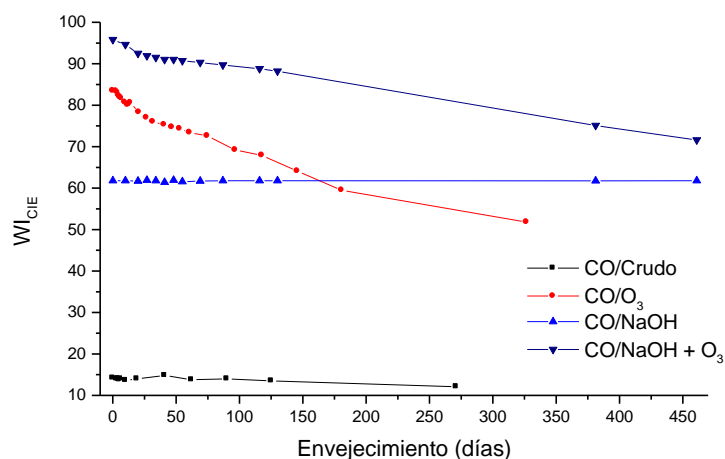


Fig. 4.3.7.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de un pretratamiento de descruado alcalino sobre tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 20 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 57.7-62.7, pH=6.5, T=23.1-25.8°C, 50L/h, postratamiento: LF+S

Los tejidos descruados no sufren pérdida de grado de blanco, tal y como les ocurre a los tejidos de algodón crudo. Por tanto, la pérdida de grado de blanco está asociada claramente al tratamiento con ozono (Fig. 4.3.7). Se ha observado que transcurridos 160 días desde la ozonización de tejidos crudos, el grado de blanco de estos tejidos ya ha descendido al mismo nivel que el de los tejidos únicamente descruados en álcali. Transcurridos más de 15 meses, el grado de blanco de los tejidos pretratados en álcali y posteriormente ozonizados es claramente superior (71.6) al de los tejidos únicamente descruados (61.8) (Fig. 4.3.7).

4.3.6. Efecto del tratamiento posterior a la ozonización en el envejecimiento de tejidos

Se ha estudiado el envejecimiento de tejidos de algodón tratados con ozono dependiendo del postratamiento físico o químico aplicado (ver apartado 3.3.2).

4.3.6.1. Postratamientos físicos

Se han estudiado tratamientos posteriores de lavado directamente en agua destilada a diferentes temperaturas, así como su combinación con distintos procesos de secado, a temperatura moderada o utilizando aire comprimido.

4.3.6.1.1. Efecto del lavado en frío y secado

En el apartado 4.1.8 se ha determinado que la combinación óptima entre tratamientos posteriores físicos de lavado y/o secado para conseguir el máximo grado de blanco es realizar un lavado en frío seguido de un secado (LF+S). Precisamente este procedimiento es el que proporciona menores pérdidas del grado de blanco con el tiempo (Fig. 4.3.7). Las muestras de algodón blanqueadas con ozono y sin ningún tratamiento posterior son las que poseen una mayor velocidad inicial de pérdida de grado de blanco (20 puntos CIE el primer mes de almacenamiento). A mayores tiempos de envejecimiento la velocidad de pérdida de blancura es similar a la obtenida para la muestra con postratamiento de LF + S (Fig. 4.3.8).

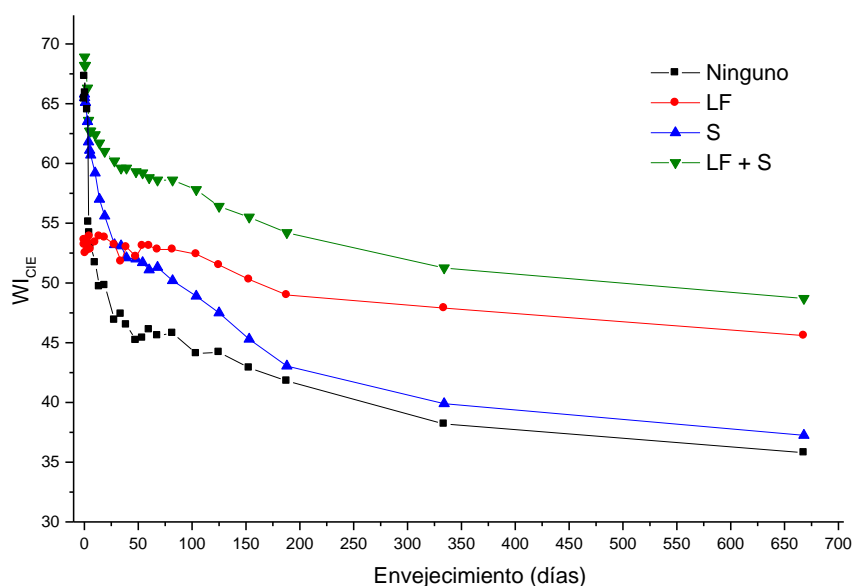


Fig. 4.3.8.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de un postratamiento de lavado en frío y/o secado sobre tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 5 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 60.4-65.1, pH=6.5, $T=14.3^\circ C$, 50L/h

Se ha realizado un postratamiento previo de lavado en agua a una temperatura muy baja, de $2^\circ C$ ($LF_{2^\circ C}+S$), obteniéndose velocidades de envejecimiento muy similares a las alcanzadas a temperatura ambiente ($LF_{T_{amb}}+S$).

En el subapartado 4.2.1 se ha indicado que el grado de blanco alcanzado en las muestras de algodón tratadas con ozono es idéntico en ambas caras del tejido. En este caso se ha evaluado el comportamiento al envejecimiento entre las dos caras de los tejidos tratados sin observarse diferencias significativas (Fig. 4.3.9).

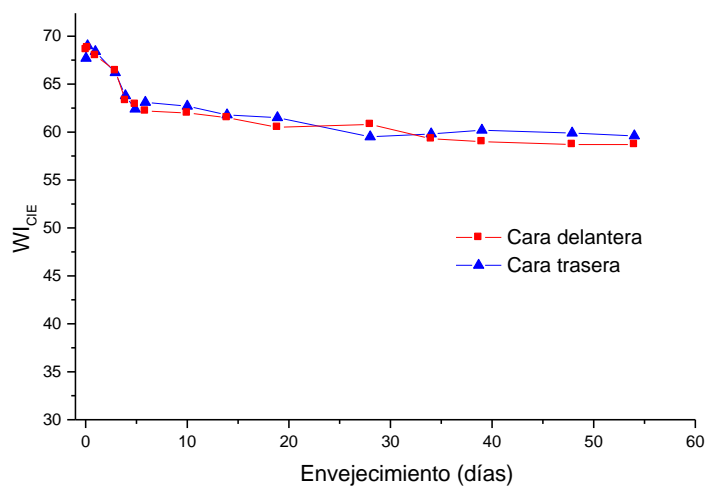


Fig. 4.3.9.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de la cara del tejido ozonizado. Condiciones del tratamiento: 5 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 60.4, pH=6.5, $T=14.3^\circ C$, 50L/h, postratamiento: LF+S

Del mismo modo, en el subapartado 4.2.1 se ha indicado que el grado de blanco de los tejidos ozonizados no varía radialmente. En este caso se ha evaluado el comportamiento al envejecimiento sobre tres áreas distintas de un mismo tejido tratado (Fig. 4.3.10a). Nuevamente no se han observado diferencias significativas (Fig. 4.3.10b).

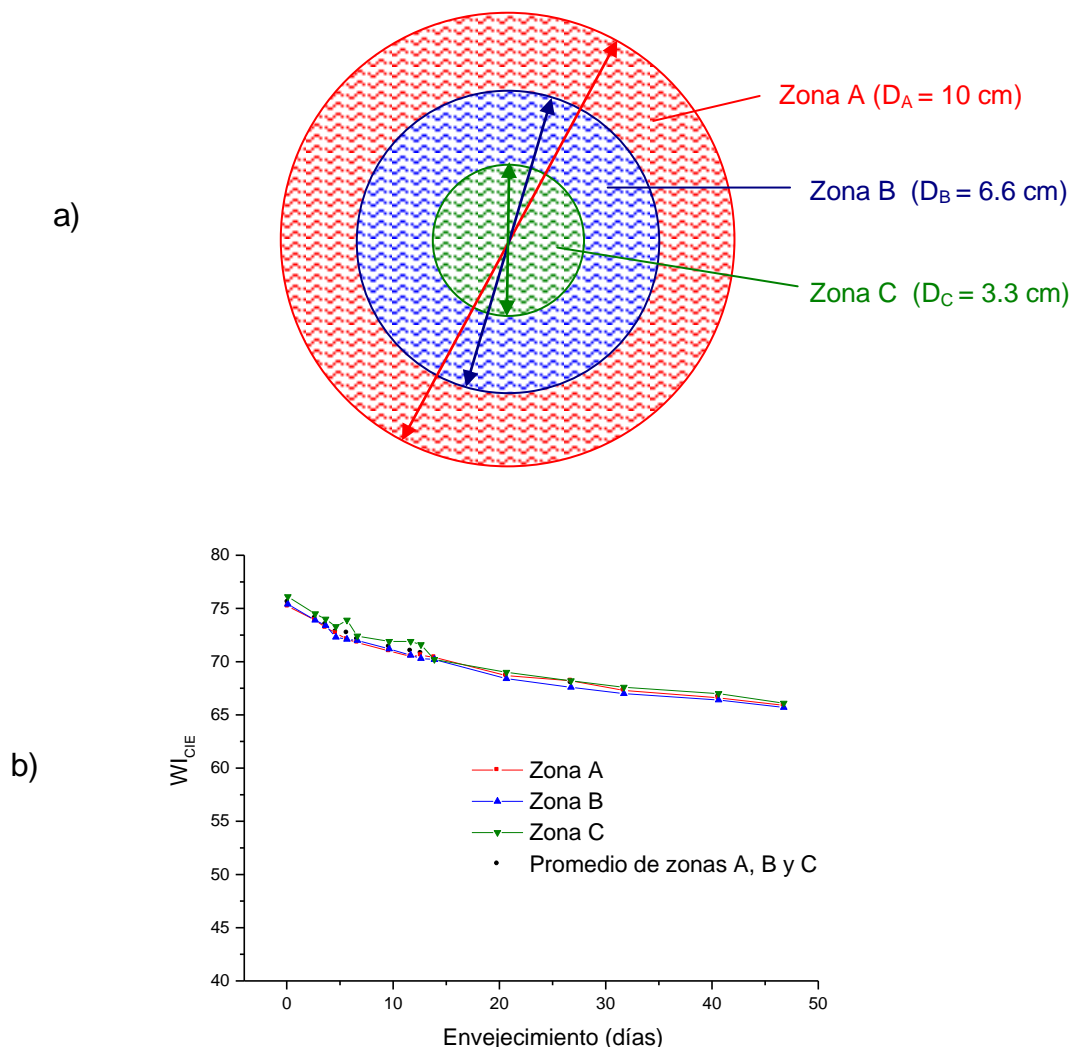


Fig. 4.3.10. Esquema de las áreas de tejido de algodón ozonizado utilizadas para evaluar las diferencias de grado de blanco en la dirección radial (a). Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función del área del tejido ozonizado. Condiciones del tratamiento: 5 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 60.4, pH=6.5, $T=14.3^\circ C$, 50L/h, postratamiento: LF+S (b)

4.3.6.1.2. Efecto del lavado en caliente y del aire comprimido

Los tejidos de algodón tratados con ozono y posteriormente lavados en caliente (LC) tienen un grado de blanco inicial de 61.7 puntos CIE, claramente inferior a los 83.5 correspondientes a los tejidos ozonizados y lavados en frío (LF). Sin embargo, la pérdida de grado de blanco con el tiempo para estos últimos (LF) es mucho más rápida que para los lavados en caliente (Fig. 4.3.11). En este caso, aproximadamente a los 270 días (9 meses), el grado de blanco de los tejidos lavados en caliente comienza a ser superior a los lavados en frío (Fig. 4.3.11).

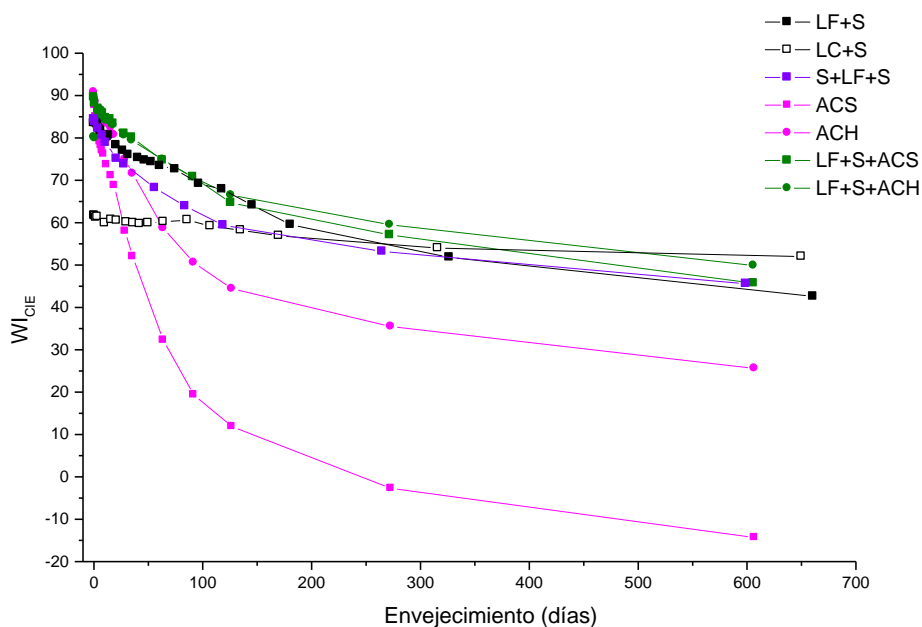


Fig. 4.3.11.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de postratamientos de lavado en caliente y de aire comprimido sobre tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 20 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 58.0-64.1, pH=6.5, T=12.3-23.1°C, 50L/h

Los postratamientos combinados de secado más lavado en frío más secado (S+LF+S), lavado en frío más secado más aire comprimido en seco (LF+S+ACS) y lavado en frío más secado más aire comprimido en húmedo (LF+S+ACH) presentan velocidades de pérdida de grado de blanco (envejecimiento) similares al postratamiento de LF+S. Sin embargo, las muestras con postratamiento sólo de aire comprimido (sin lavar) envejecen más rápido, siendo la muestra con postratamiento de ACS la que amarillea más deprisa (Fig. 4.3.11).

Se ha observado que el grado de blanco de muestras ozonizadas envejecidas con aire comprimido en seco (ACS) alcanza niveles incluso inferiores al grado de blanco inicial de los tejidos de algodón crudo, no tratados con ozono. Esto indica que la explicación al envejecimiento no sólo se encuentra en reacciones de reversión de la blancura, sino que se forman nuevos compuestos coloreados que confieren a los tejidos un amarilleamiento superior al inicial de los compuestos coloreados propios del algodón crudo (Fig. 4.3.11).

4.3.6.2. Postratamientos químicos

En el apartado anterior se ha observado que los postratamientos físicos que consiguen mayores grados de blanco iniciales minimizando el envejecimiento consisten en realizar un lavado en frío seguido de un secado suave (LF+S). En este apartado se estudia el efecto de diferentes tratamientos posteriores químicos sobre el envejecimiento de tejidos de algodón tratados con ozono. En todos los casos se ha realizado un postratamiento físico de LF+S después de cada postratamiento químico. Se han estudiado los efectos de lavados alcalinos, lavados reductores y lavados utilizando tensioactivo.

4.3.6.2.1. Efecto del lavado alcalino

Se ha comprobado que las aguas de los primeros lavados de los tejidos ozonizados son ácidas. Esto se debe tanto a la descomposición de ozono en agua, que conlleva un consumo de grupos OH^- , como a la formación de ácidos carboxílicos producto de la oxidación de compuestos orgánicos provenientes de la fibra de algodón. Con tal de evaluar el efecto del pH de los tejidos ozonizados sobre el envejecimiento se han estudiado diferentes procesos de lavado alcalino, que neutralizan estos grupos ácidos formados durante la ozonización.

Se han realizado procesos de lavado alcalino utilizando bicarbonato sódico ($\text{L}_{\text{NaHCO}_3}$) a diferentes concentraciones sobre los tejidos previamente ozonizados (Fig. 4.3.12).

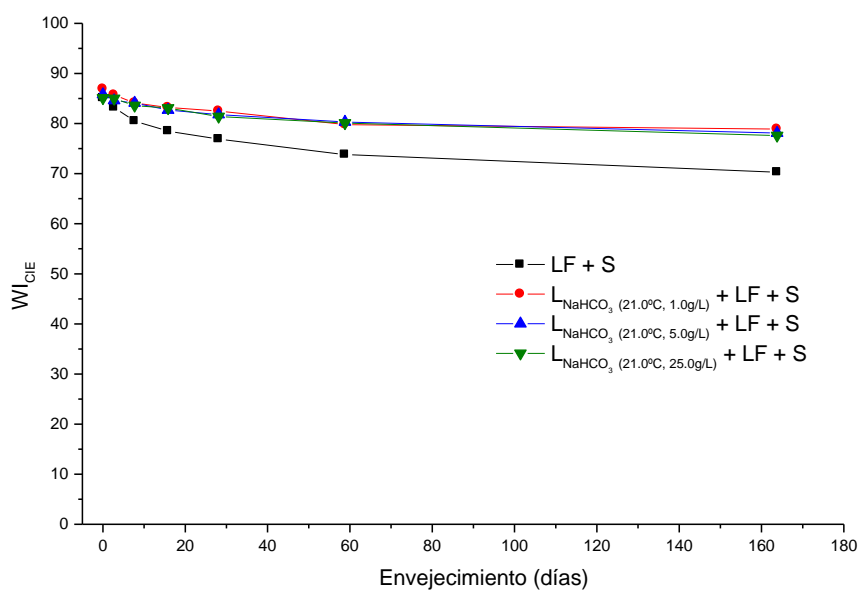


Fig. 4.3.12.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de postratamientos de lavado alcalino con NaHCO_3 sobre tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 40 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 64.2, pH=6.5, T=22.3°C, 10L/h

Se observa una reducción significativa del envejecimiento en los primeros 6 meses de envejecimiento respecto a la muestra de referencia (LF+S). La concentración de bicarbonato sódico en las agua de lavado no comporta diferencias de grado de blanco importantes (Fig. 4.3.12).

Se han realizado otros procesos de lavado alcalino utilizando hidróxido sódico (T_{NaOH}) y carbonato sódico ($T_{Na_2CO_3}$) a diferentes concentraciones sobre los tejidos previamente ozonizados. Se han analizado los resultados de envejecimiento de estas muestras durante más de 600 días (Fig. 4.3.13). Se ha observado que todas las muestras tratadas con ozono en húmedo y posteriormente lavadas en medio alcalino envejecen. Sin embargo, la muestra lavada en hidróxido sódico (T_{NaOH}) es la que amarillea más lentamente, mientras que la lavada en carbonato sódico a baja concentración ($T_{Na_2CO_3-0.08}$) es la que envejece más rápidamente (Fig. 4.3.13).

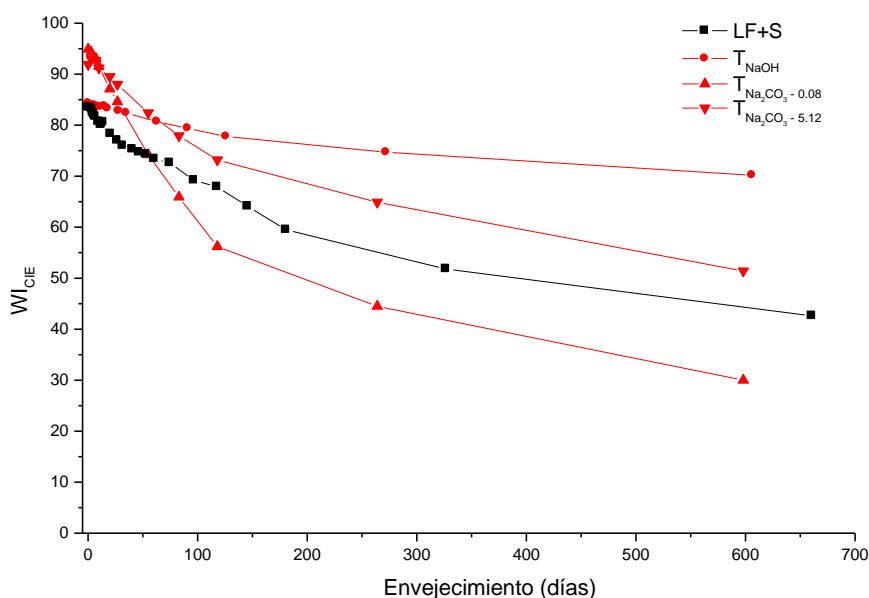


Fig. 4.3.13.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de postratamientos de lavado alcalino con NaOH o Na_2CO_3 sobre tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 20 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 57.0-59.2, pH=6.5, T = 21.1-28.8°C, 50L/h

Los tejidos lavados con carbonato sódico incrementan el grado de blanco inicial de los tejidos ozonizados (Fig. 4.3.13). Esto se debe el carbonato sódico ayuda a eliminar una cierta cantidad de materia coloreada que se encuentra aún presente en los tejidos ozonizados.

4.3.6.2.2. Efecto del lavado reductor

Se ha comprobado que una de las causas más importantes en el amarilleamiento de fibras celulósicas son los grupos carbonilo formados en el proceso de blanqueo (Eiras y Colodette, 2005). Por tanto, si el hidrosulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) consigue reducir parte de los grupos carbonilo a grupos hidroxilo, el envejecimiento será más lento.

Los lavados reductores con hidrosulfito en caliente disminuyen la velocidad de envejecimiento, obteniéndose la menor velocidad de envejecimiento para un nivel máximo de grado de blanco con lavados de hidrosulfito a la concentración más elevada ($5.0 \text{ gNa}_2\text{S}_2\text{O}_4 / \text{L}$) en caliente ($\text{TRC}_{5.0}$). (Fig. 4.3.14). Esta disminución en la velocidad de envejecimiento se debe probablemente a que el hidrosulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) disuelto en agua reduce los enlaces carbonilo presentes en la fibra de algodón a enlaces hidroxilo mediante las siguientes reacciones redox (Cegarra et al., 1981):

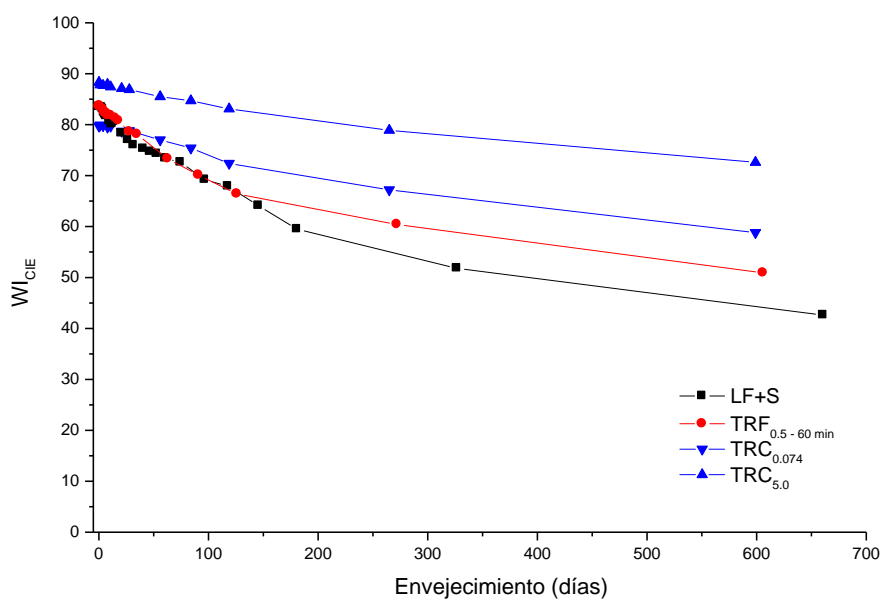
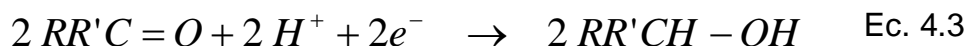


Fig. 4.3.14.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de postratamientos de lavado reductor sobre tejidos de algodón tratados con ozono en húmedo. Condiciones del tratamiento: 20 min O_3 , $\% \text{H}_2\text{O}$ s.p.s. = 57.0-65.0, $\text{pH}=6.5$, $T=17.0-22.0^\circ\text{C}$, 50L/h

Para el caso de postratamientos con hidrosulfito en frío ($\text{TRF}_{0.5 - 60\text{min}}$), la velocidad de envejecimiento es muy similar a la obtenida para la muestra lavada en frío (Fig. 4.3.14). Esto se debe probablemente a que la temperatura no es lo suficientemente elevada como para que el hidrosulfito pueda ejercer su poder reductor.

Los tejidos tratados con ozono en seco no envejecen. Por lo tanto, en este caso el postratamiento con hidrosulfito en caliente ($\text{TRC}_{0.5}$) únicamente sirve para incrementar el grado de blanco de partida, que se mantiene constante con el tiempo (Fig. 4.3.15).

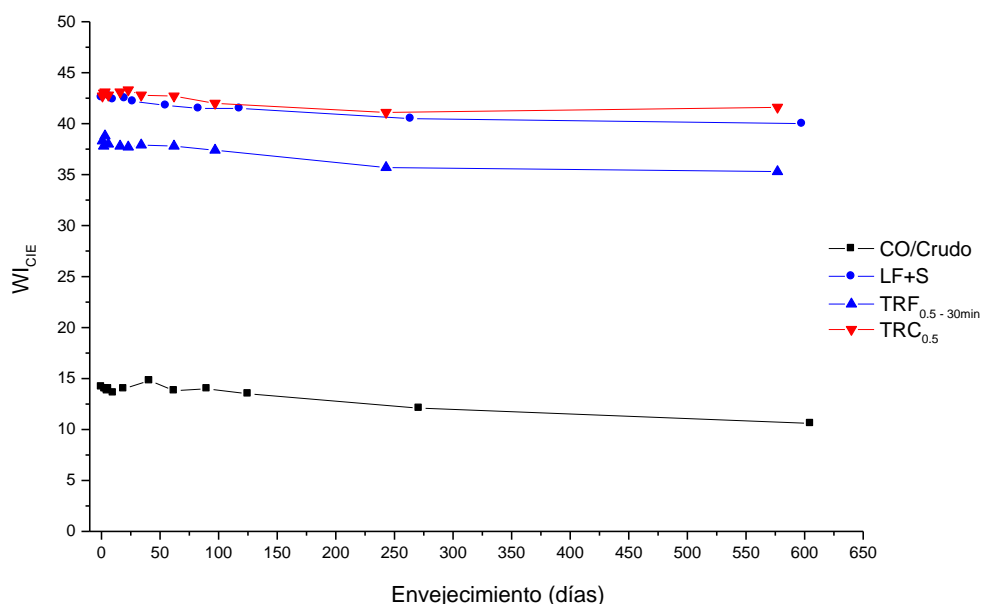


Fig. 4.3.15.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de postratamientos de lavado reductor sobre tejidos de algodón tratados con ozono en seco. Condiciones del tratamiento: 20 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 4.2, pH=6.5, T=22.1-23.1°C, 50L/h

4.3.6.2.3. Efecto del lavado con tensioactivos

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la influencia del lavado de tejidos ozonizados sobre el envejecimiento utilizando dos tensioactivos distintos: el Triton[®] X-100, no iónico, y el dodecilsulfato sódico (SDS), aniónico.

La aplicación de Triton[®] X-100 comporta leves incrementos en el grado de blanco inicial (justo después del blanqueo con ozono) respecto a las muestras sólo lavadas en frío y secadas, así como una pequeña mejora en el comportamiento al envejecimiento (Fig. 4.3.16).

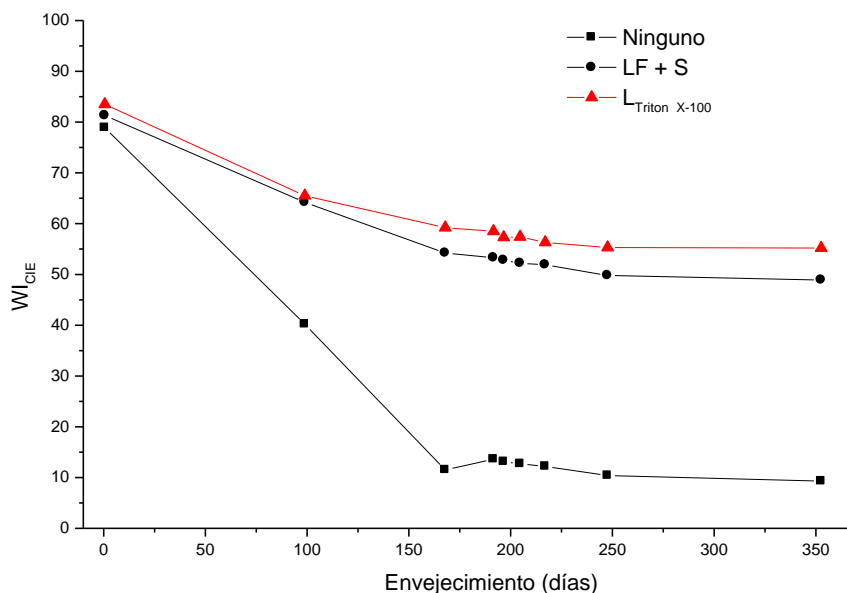


Fig. 4.3.16.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de posttratamientos de lavado con tensioactivo Triton[®] X-100 sobre tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 40 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 64.1, pH=6.5, T=29.9°C, 50L/h

En cualquier caso, al comparar la evolución del grado de blanco con el tiempo para los tejidos sometidos o no a posttratamientos de lavado se observa que la mayor reducción en la velocidad de envejecimiento se debe al efecto del lavado, incluya o no tensioactivo Triton[®] X-100 (Fig. 4.3.16).

Por otro lado, el posttratamiento con soluciones de dodecilsulfato sódico (SDS) consigue reducir de forma importante el envejecimiento de los tejidos de algodón tratados con ozono en húmedo (Fig. 4.3.17).

Se observa que la disminución del envejecimiento es más importante cuanto mayor es la temperatura de lavado con tensioactivo SDS, obteniéndose las menores pérdidas de grado de blanco a las temperaturas de lavado más elevadas, a 60 y 80°C, superado el umbral de los 70 días (Fig. 4.3.17). Concretamente, a estas dos temperaturas de lavado con SDS se mantiene el grado de blanco inicial aproximadamente durante los primeros 2 meses. Posteriormente el WI_{CIE} disminuye de forma lenta y progresiva, decreciendo únicamente 10 puntos CIE en los 10 meses posteriores al blanqueo con ozono (Fig. 4.3.17). Estos resultados sugieren que el tensioactivo aniónico SDS puede conseguir estabilizar o eliminar parcialmente los compuestos que causan el envejecimiento.

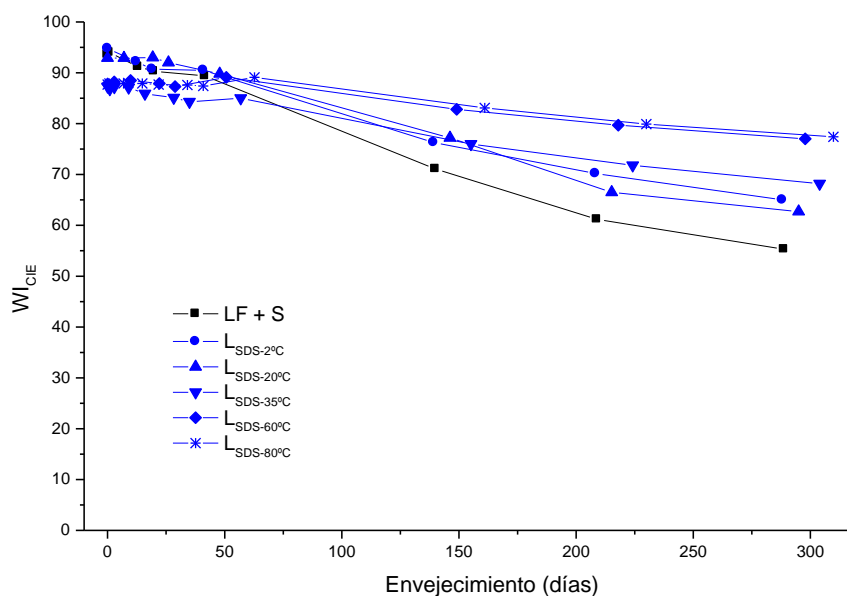


Fig. 4.3.17.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de postratamientos de lavado con tensioactivo SDS a diferentes temperaturas sobre tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 40 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 63.9-66.9, pH=6.5, T=3.8-29.2°C, 50L/h

Es interesante comentar que el valor de grado de blanco inicial de cada una de las muestras analizadas no depende únicamente de la temperatura utilizada en el postratamiento con SDS, sino también de la temperatura existente durante los tratamientos con ozono. Por ejemplo, las muestras tratadas con SDS a 2°C parten de un grado de blanco muy elevado (91.6 puntos CIE) porque la temperatura de ozonización fue relativamente alta (29.2°C); mientras que el grado de blanco inicial de las muestras lavadas con SDS a 35°C es el menor de todos (87.3 puntos CIE) debido principalmente a que la temperatura de ozonización ha sido únicamente de 3.8°C. La temperatura de proceso de la muestra lavada sin tensioactivo y secada (LF+S) mostrada en la figura 4.3.17 fue de 29.2°C.

La comparación de las figuras 4.3.16 y 4.3.17 indica que la reducción del envejecimiento mediante lavados con tensioactivo aniónico (SDS) es sensiblemente mayor a la conseguida mediante lavados con tensioactivo no iónico (Triton® X-100).

4.3.6.2.4. Efecto del lavado enzimático

Los postratamientos enzimáticos con proteasa (T_{PROT} , eliminan parte de las proteínas de la fibra de algodón) o con catalasa (T_{CAT} , reacciona con el peróxido de

hidrógeno residual formado en los tratamientos con ozono) sirven para aumentar el grado de blanco obtenido en el tratamiento de tejidos de algodón con ozono (Fig. 4.3.18).

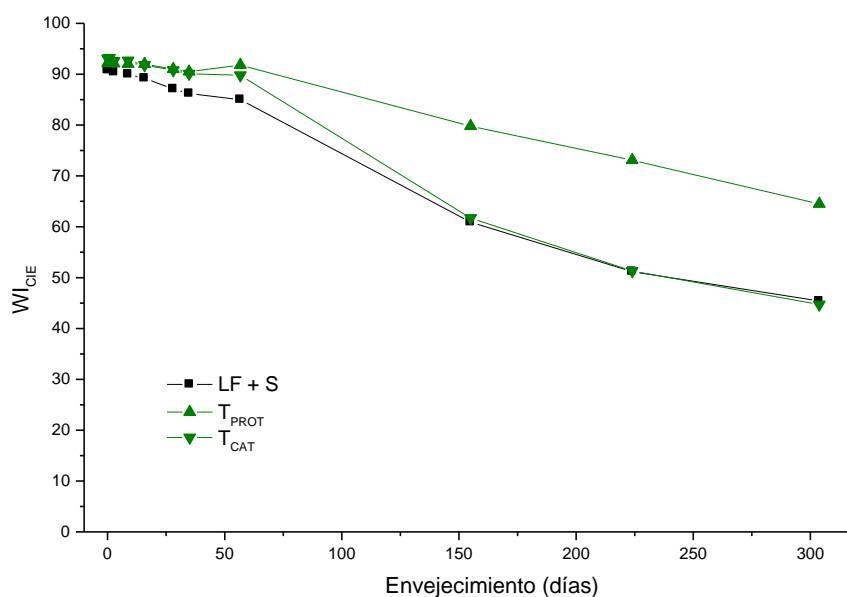


Fig. 4.3.18.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de postratamientos de lavado enzimático con proteasa o catalasa sobre tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 40 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 66.5, pH=6.5, T=19.6°C, 50L/h

Los postratamientos de lavado enzimático realizados comportan velocidades de envejecimiento similares entre sí durante el primer mes posterior a la ozonización. En ambos casos, estas pérdidas de grado de blanco transcurrido este primer mes son inferiores a las obtenidas para muestras lavadas en frío y secadas (Fig. 4.3.18). Posteriormente, las muestras lavadas con proteasa envejecen mucho más lentamente que las lavadas con catalasa, cuyo comportamiento se aproxima al de las muestras LF+S (Fig. 4.3.18).

Es muy probable que exista ozono residual y subproductos de ozonización en los tejidos de algodón ozonizados en húmedo que, a su vez, puedan producir una cierta cantidad de peróxido de hidrógeno residual. El comportamiento al envejecimiento observado anteriormente sugiere que los tratamientos enzimáticos con catalasa pueden eliminar parte de este peróxido residual, consiguiendo así ralentizar las reacciones de reversión de la blancura durante el primer mes de envejecimiento. Por otro lado, es muy probable que los tratamientos enzimáticos con proteasa eliminen parte de las proteínas que permanecen en la fibra de algodón ozonizada, reduciendo

así el envejecimiento durante más de diez meses. En consecuencia, la influencia de las proteínas en las reacciones propias del envejecimiento es claramente mayor a la influencia de la posible presencia de peróxido de hidrógeno residual en la fibra de algodón ozonizada.

4.3.6.2.5. Efecto del lavado con inhibidores de radicales libres

Los inhibidores son compuestos capaces de consumir radicales hidroxilo, OH^\cdot , sin generar aniones superóxido, $\text{O}_2^{\cdot-}$, capaces de regenerar ozono molecular, O_3 . Los principales inhibidores de los radicales libres formados en la descomposición de ozono en agua son los iones carbonato y bicarbonato (Forni et al., 1982; Staehelin y Hoigné, 1985), los grupos alquilo y los alcoholes terciarios (ver Fig. 1.9 y Tabla 1.6 en apartado 1.6.3).

En el punto 4.3.6.2.1 se han presentado los efectos positivos en la reducción del envejecimiento de tejidos de algodón ozonizados lavados con soluciones alcalinas de bicarbonato (Fig. 4.3.12) y de carbonato sódico (Fig. 4.3.13). En este apartado se estudian los efectos sobre el envejecimiento que producen otros inhibidores de radicales libres. Concretamente se ha estudiado la influencia del 1-butanol (con grupos alquilo) y del alcohol *t*-amílico (alcohol terciario). A modo comparativo, también se han realizado lavados con alcohol bencílico. Este alcohol aromático consume ozono y radicales hidroxilo y podría reaccionar con ácidos carboxílicos generados en la fibra de algodón ozonizada, transformándolos en grupos éster. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.3.19.

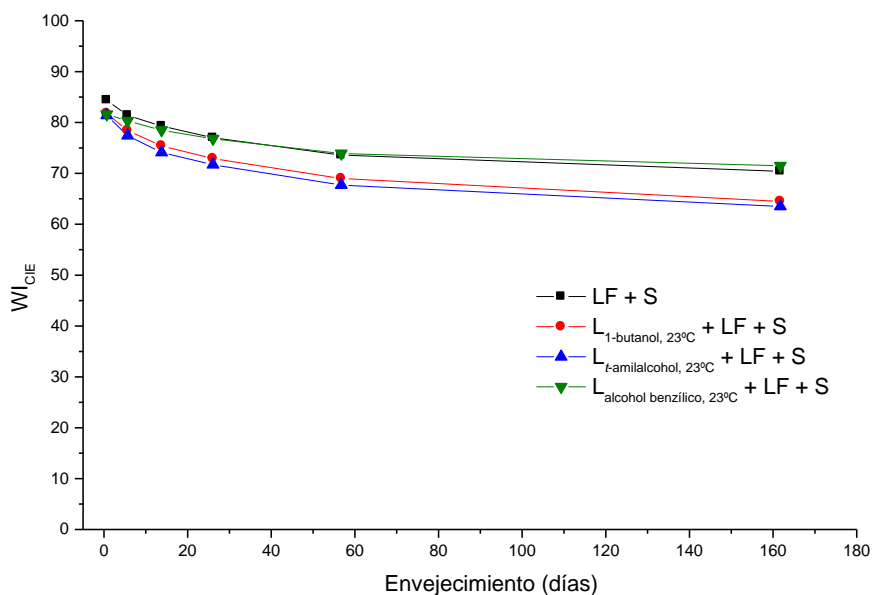


Fig. 4.3.19.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de postratamientos de lavado con inhibidores de radicales libres sobre tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 40 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 66.1, pH=6.5, T=24.0°C, 70L/h

Los postratamientos realizados con 1-butanol, alcohol *t*-amílico y alcohol bencílico comportan grados de blanco iniciales ligeramente menores a los obtenidos mediante postratamientos de lavado con agua destilada y secado (Fig. 4.3.19). Esto se debe principalmente a que parte del ozono y sus productos de descomposición en agua se consumen en reacciones con 1-butanol, alcohol *t*-amílico y alcohol bencílico. Es conocido que los alcoholes terciarios inhiben la descomposición de ozono mediante reacción (*scavenging*) con radicales hidroxilo (Staehelin y Hoigné, 1985; Atkinson, 1989). Asimismo, los radicales hidroxilo reaccionan por sustracción del átomo de H o adición del OH^\cdot en los dobles enlaces C=C del anillo benzénico (Atkinson, 1986; 1989). Se ha observado que las velocidades de reacción de los radicales hidroxilo son del orden de 10^7 veces más rápidas que las del ozono molecular (Harrison y Weels, 2009; Potapenko y Andreev, 2010).

La aplicación de los inhibidores de radicales libres 1-butanol y del alcohol *t*-amílico como tratamiento posterior a la ozonización de tejidos de algodón no consigue reducir la pérdida de grado de blanco con el tiempo (Fig. 4.3.19). Esto sugiere que los radicales libres generados en los procesos de ozonización del algodón no son los principales causantes de su envejecimiento.

Los lavados con alcohol bencílico comportan un grado de blanco inicial algo menor (81.6 puntos CIE) al de los tejidos con postratamiento de LF+S (84.4 puntos CIE) debido a su reactividad con ozono (Potapenko y Andreev, 2010). Sin embargo, estos tratamientos posteriores mejoran ligeramente el comportamiento al envejecimiento de los tejidos ozonizados (Fig. 4.3.19). Esto sugiere que tanto el ozono molecular, disuelto en agua y presente en los tejidos blanqueados, como los ácidos carboxílicos, formados en la superficie de las fibras de algodón ozonizadas, pueden presentar una cierta influencia en los procesos de envejecimiento.

4.3.7. Efecto de las condiciones de conservación y del olor

La figura 4.3.20 muestra el efecto de la conservación de las muestras de tejido ozonizadas bajo oscuridad o directamente a la luz del sol. Durante los primeros 30 días de envejecimiento no se aprecian diferencias de comportamiento significativas, lo que sugiere que las posibles reacciones de oxidación debidas a la presencia de luz solar no son inmediatas.

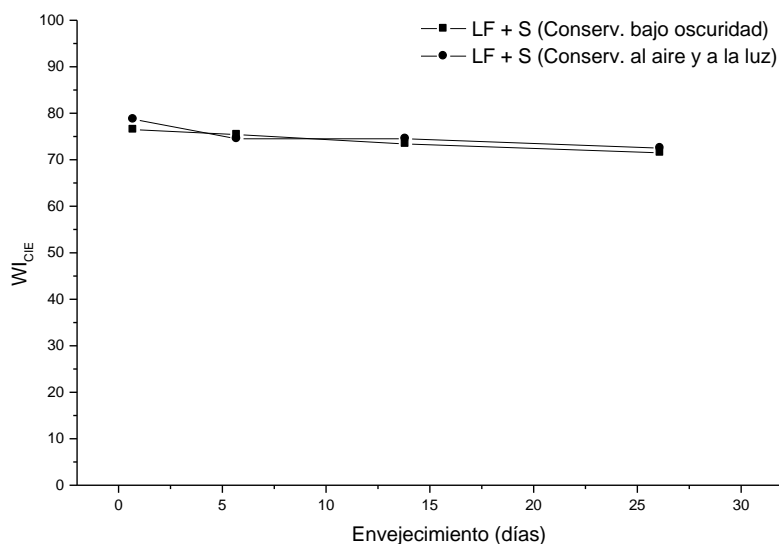


Fig. 4.3.20.- Pérdida de grado de blanco CIE (WI_{CIE}) por envejecimiento en función de la conservación bajo oscuridad o en presencia de aire y luz solar sobre tejidos de algodón tratados con ozono. Condiciones del tratamiento: 40 min O_3 , % H_2O s.p.s. = 65.5, pH=6.5, T=23.2°C, 90L/h

Con tal de evaluar mejor el efecto de las condiciones de conservación de las muestras de algodón ozonizadas se considera necesario ampliar el estudio del efecto de la presencia de luz para tiempos de envejecimiento mayores a los indicados en la figura 4.3.20, así como analizar en posteriores estudios el efecto de los diferentes gases presentes en el aire (O_2 , CO_2 , NO_x , COV, etc.) por separado.

Se ha observado que las muestras de algodón tratadas con ozono presentan un olor a este gas transcurridos días, semanas e incluso meses después del tratamiento. El olor a ozono comporta su presencia en la superficie de las fibras y, por tanto, la posibilidad de que tengan lugar reacciones de oxidación que comporten el envejecimiento de las muestras. Se ha realizado un estudio del olor subjetivo de diversas muestras de algodón, observándose que la velocidad de envejecimiento tiende a ser mayor para niveles de olor a ozono mayores. Sin embargo, para conseguir hallar una relación estadísticamente fiable entre ambos parámetros (nivel de olor y velocidad de envejecimiento) sería necesario realizar un estudio detallado utilizando mediciones objetivas del olor de las muestras.

4.3.8. Comparación con procesos de preparación convencionales

A modo de resumen, la Tabla 4.3.2 muestra los porcentajes de pérdida de grado de blanco a diferentes tiempos de envejecimiento para tejidos ozonizados sometidos a los principales pretratamientos o tratamientos posteriores estudiados en los apartados 4.3.5 y 4.3.6 anteriores.

Tabla 4.3.2.- Porcentaje de pérdida de grado de blanco CIE (% ΔW_{CIE}) a diferentes tiempos de envejecimiento en función del tipo de pretratamiento o postratamiento sobre tejidos de algodón ozonizados

Condiciones de tratamiento con ozono	Pre- o post-tratamiento	$W_{CIE, t=0 \text{ días}}^*$	% ΔW_{CIE}				
			Tiempo de envejecimiento (días)				
			0	1	7	30	180
a) 20 min O_3 , % H_2O =57.0-65.0, pH=6.5, T=12.3-28.8°C, 50L/h	LF+S**	84,0 ± 0.5	0.0	0.1	1.8	8.6	29
	CO/NaOH+ O_3	95.8	0.0	0.1	0.8	4.0	10
	LC+S	61.9	0.0	0.2	1.5	2.3	8
	ACS	85.5	0.0	1.8	9.9	32	92
	ACH	91.5	0.0	2.7	7.1	18	54
	T _{NaOH}	84.5	0.0	0.1	0.4	2.4	8
	T _{Na₂CO₃ - 5.12}	92.0	0.0	0.4	1.1	5.4	24
	TRC _{5,0}	88.0	0.0	0.2	0.8	1.1	7
b) 40 min O_3 , % H_2O =63.9-66.9, pH=6.5, T=3.8-29.9°C, 50-70L/h	LF+S***	87.6 ± 4.9	0.0	0.7	1.7	7.6	26
	L _{NaHCO₃ (21.0°C, 1g/l)}	87.1	0.0	0.8	3.0	5.3	8
	L _{Triton X-100}	83.8	0.0	0.1	1.2	7.5	28
	L _{SDS-2°C}	94.8	0.0	0.3	0.9	4.5	22
	L _{SDS-80°C}	88.1	0.0	0.0	0.0	0.0	5
	T _{CAT}	92.9	0.0	0.0	0.2	1.5	37
	T _{PROT}	92.1	0.0	0.0	0.1	0.7	14
	L _{alcohol bencílico, 23°C}	82.1	0.0	0.1	2.3	6.5	12

* Grado de blanco CIE inicial. Es decir, correspondiente a 0 días de envejecimiento.

** Promedio de 3 tratamientos con ozono en las condiciones de operación a).

*** Promedio de 5 tratamientos con ozono en las condiciones de operación b).

Mediante los tratamientos de descrudado alcalino previos a procesos de ozonización de 20 minutos de duración ($\text{CO}/\text{NaOH}+\text{O}_3$) se consiguen los mayores grados de blanco sobre los tejidos de algodón estudiados ($W_{\text{CIE}} = 95.8$). Sin embargo, se trata de tejidos donde también se produce envejecimiento. En este caso las pérdidas de grado de blanco CIE sobre el valor inicial de blancura ($\% \Delta W_{\text{CIE}}$) son de un 10% a los 6 meses de envejecimiento (Tabla 4.3.2).

Los postratamientos que han comportado un menor envejecimiento han sido estos: tratamientos enzimáticos con proteasa (T_{PROT}), tratamientos con inhibidores de radicales libres ($L_{\text{alcohol bencílico, } 23^\circ\text{C}}$), tratamientos alcalinos con NaOH (T_{NaOH}), o bicarbonato sódico ($L_{\text{NaHCO}_3 (21.0^\circ\text{C, } 1\text{g/l})}$), tratamientos reductores con hidrosulfito sódico en caliente ($\text{TRC}_{5.0}$) y tratamientos con tensioactivo aniónico SDS en caliente ($L_{\text{SDS-}80^\circ\text{C}}$), que han presentado pérdidas de grado de blanco CIE del 14%, 12%, 8%, 8%, 7% y 5%, respectivamente, después de 6 meses de envejecimiento (Tabla 4.3.2).

En la figura 4.3.21 se compara la evolución de la pérdida de W_{CIE} con el tiempo de envejecimiento para tejidos de algodón crudo, con descrudado alcalino, blanqueados con peróxido de hidrógeno, o tratados con ozono y sometidos a los postratamientos más eficientes en cuanto a la estabilización de la blancura: T_{PROT} y $L_{\text{SDS-}80^\circ\text{C}}$.

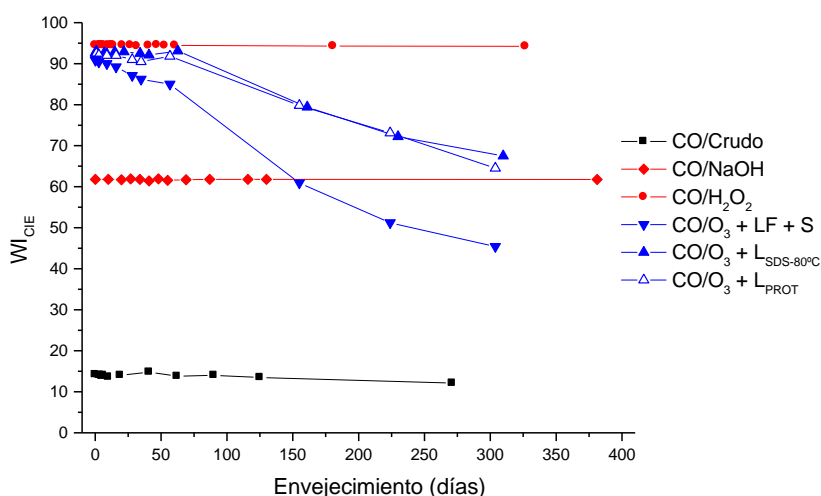


Fig. 4.3.21.- Evolución del grado de blanco CIE (W_{CIE}) con el tiempo para diferentes tejidos de algodón. Condiciones del tratamiento con ozono: 40 min O_3 , $\% \text{H}_2\text{O s.p.s.} = 63.8-66.1$, $\text{pH}=6.5$, $T=15.4-19.6^\circ\text{C}$, 50L/h

Se ha observado que la blancura de tejidos de algodón tratados con peróxido ($WI_{CIE} = 94.5$) es significativamente mayor a la que poseen los tejidos descrudados ($WI_{CIE} = 61.8$). Esto se debe a que los procesos de descrudado alcalino eliminan parte de la materia coloreada presente en las grasas y ceras saponificadas y disueltas en el medio. Sin embargo, los procesos de blanqueo con peróxido, junto a la eliminación de impurezas, también comportan la oxidación de materia coloreada, que se transforma en compuestos incoloros.

Los tratamientos de algodón directamente en crudo con ozono permiten obtener grados de blanco muy elevados cercanos a los obtenidos en procesos convencionales de blanqueo con peróxido. Sin embargo, este grado de blanco disminuye progresivamente con el tiempo debido a procesos de envejecimiento (Fig. 4.3.21).

En el presente trabajo no se ha encontrado un método que evite completamente el envejecimiento de los tejidos ozonizados en húmedo. Sin embargo, ha sido posible estabilizar el grado de blanco durante los primeros dos meses realizando únicamente un postratamiento de lavado, o bien con tensioactivo SDS en caliente, o bien con proteasa en frío (Fig. 4.3.21). Otros postratamientos (lavados alcalinos con sosa o bicarbonato sódico, lavados reductores en caliente) también han reducido significativamente el envejecimiento, aunque no lo han conseguido estabilizar.

A diferencia de lo que ocurre en los tejidos ozonizados, los tejidos sometidos a procesos de preparación convencional (descrudados en álcali o blanqueados con peróxido) mantienen el grado de blanco con el tiempo. Es decir, no amarillean debido a procesos de envejecimiento (Fig. 4.3.21).

4.3.9. Posibles causas del envejecimiento

Existen diferentes estudios que indican cuáles son los principales factores que afectan negativamente al blanqueo de fibras celulósicas (Okada et al., 1998; Roncero, 2001), que son los siguientes:

- *Presencia de pectinas*
- *Presencia de grupos carbonilo y/o carboxilo*

- *Presencia de iones metálicos*
- *Presencia de hemicelulosas*
- *Presencia de extractos*
- *Humedad*
- *pH*
- *Presencia de oxígeno*
- *Tipo de blanqueo*
- *Tipo de algodón*

En el caso de tejidos de algodón tratados con ozono en húmedo utilizados en este trabajo, las causas más probables del envejecimiento, deducidas de los apartados 4.3.1 a 4.3.8 anteriores, son las siguientes:

1ª) *Grupos carbonilo y grupos carboxílicos* formados durante el blanqueo con ozono.

2ª) Reacciones de reversión de la blancura que involucren *proteínas*.

3ª) *Compuestos aniónicos y radicales* formados a partir de la descomposición de ozono en agua. Estos compuestos, básicamente: O_3^- , HO_2^- , O_2^- y OH^- , son especies muy reactivas que intervienen en multitud de reacciones redox con compuestos orgánicos (Gottschalk et al., 2000).

4ª) Reacciones con compuestos presentes en el aire: O_2 , CO_2 , NO_x , COV, etc. Se ha comprobado que los *óxidos de nitrógeno* (NO_x) juegan un papel importante en el envejecimiento de tejidos de algodón (Bangee et al., 1995). Es probable que en la superficie de las fibras de algodón blanqueado con ozono existan grupos fenólicos capaces de interactuar con contaminantes atmosféricos, especialmente con óxidos de nitrógeno, formando compuestos amarillos.

5ª) *Isomerización de polihidroquinonas* (amarillas) (Cegarra et al., 1981).

6ª) *Oxidación de radicales fenoxilo* a quinonas y *radicales cetilo* a cetonas aromáticas (Leary, 1994).

En apartados posteriores se presentan los resultados de caracterización de muestras de algodón ozonizadas y analizadas a diferentes tiempos de

envejecimiento. Concretamente, se ha analizado la evolución con el tiempo de envejecimiento de las propiedades de mojado (ángulo de contacto, apartado 4.4), de la composición química superficial (mediante XPS, apartado 4.5) y la posible presencia y tipología de radicales libres (por EPR, apartado 4.8) en tejidos de algodón ozonizados.

4.3.9. Conclusiones

En este apartado se ha estudiado detalladamente el fenómeno de pérdida de grado de blanco con el tiempo (envejecimiento), que se produce en los tejidos de algodón ozonizados en húmedo y que provoca un amarilleamiento progresivo de dichos tejidos.

Se han observado que la pérdida de grado de blanco es más rápida cuanto mayor haya sido el tiempo de tratamiento con ozono utilizado en el proceso de blanqueo.

Se ha estudiado la cinética de envejecimiento, distinguiendo tres zonas bien diferenciadas: una primera zona de pérdida de grado de blanco rápida que sigue un comportamiento parabólico (aprox. orden 2), seguida de una etapa donde el envejecimiento se ralentiza (aprox. orden 1) y, finalmente, una tercera zona donde el grado de blanco se estabiliza (aprox. orden 0).

Se ha observado que las muestras de algodón envejecen más lentamente si el blanqueo con ozono se ha producido en medio básico, lo que sugiere que los radicales generados a partir de la descomposición de ozono en agua no comportan un efecto negativo sobre el envejecimiento.

Únicamente se produce envejecimiento si el blanqueo con ozono se realiza sobre muestras de algodón con un cierto contenido en agua. Las muestras secas, o las que poseen una humedad en equilibrio con la humedad ambiental, no envejecen. Esto indica que los radicales producto de la descomposición del ozono en agua (O_3^- , O_2^- , HO_2 , HO_2^- , OH , OH^- , etc.) son necesarios para que se inicie el fenómeno de envejecimiento.

La velocidad de envejecimiento tiende a ser mayor cuanto mayor haya sido la temperatura de blanqueo con ozono. Es interesante comentar que la naturaleza de los compuestos altamente reactivos formados en la descomposición de ozono en agua es muy similar con independencia de la temperatura a la que se hayan formado.

La realización de un tratamiento de descrudado alcalino previo a la ozonización de los tejidos de algodón comporta los grados de blanco más elevados obtenidos en el presente trabajo (94.5 puntos CIE) y una reducción en la velocidad de amarilleamiento. Esto indica que las impurezas eliminadas en el proceso de descrudado alcalino (pectinas, grasas, ceras, proteínas y materia coloreada) influyen en el fenómeno de envejecimiento, aunque no son sus únicas causantes.

No se han observado diferencias significativas en la evolución del grado de blanco con el tiempo en ambas caras y en diferentes posiciones de los tejidos ozonizados. Esto indica que el reactor utilizado en el presente trabajo permite tratar la superficie de los tejidos de forma homogénea, tanto longitudinal como radialmente.

No se han observado pérdidas de grado de blanco con el tiempo para los tejidos sometidos a procesos de purificación convencional (descrudados en álcali o blanqueados con peróxido).

No se ha encontrado un método que evite completamente el envejecimiento de los tejidos ozonizados en húmedo. La realización de tratamientos posteriores a la ozonización de lavado en agua destilada y secado suave (50°C, 35 min) permite reducir considerablemente la pérdida de grado de blanco producida en estos tejidos. Si estos lavados se realizan en medio alcalino (con sosa o bicarbonato sódico) o reductor (con hidrosulfito sódico en caliente) se reduce drásticamente la velocidad de envejecimiento. Si los lavados se realizan con determinados tensioactivos (SDS en caliente) o con determinadas enzimas (proteasa en frío) se consigue estabilizar el grado de blanco durante los primeros dos meses y reducir significativamente su pérdida en los meses posteriores.

Los resultados anteriores sugieren que el fenómeno de envejecimiento está relacionado con el grado de impurezas que contiene la fibra de algodón y con la presencia de radicales libres derivados de la descomposición de ozono en agua. Cuantas más impurezas (pectinas, grasas, ceras y proteínas), más rápida será la pérdida de blancura con el tiempo. Por otro lado, cuanto mayor sea la cantidad de materia coloreada oxidada (ya decolorada por el tratamiento con ozono) que queda en la superficie de la fibra ozonizada, más rápido será el envejecimiento. Esto indica que tienen lugar reacciones de reversión de la blancura. Es probable que estas reacciones requieran de la presencia de los radicales libres derivados de la descomposición de ozono en agua para iniciarse.

Se ha observado que la presencia de luz solar durante el primer mes no modifica la velocidad de envejecimiento de muestras de algodón ozonizado en húmedo.

Se recomienda realizar estudios en mayor profundidad sobre la influencia de los grupos carbonilo y carboxílicos (formados durante el blanqueo con ozono), las proteínas y los compuestos aniónicos y radicales (formados a partir de la descomposición de ozono en agua); así como analizar detalladamente el efecto de los compuestos presentes en el aire (especialmente NO_x), la posible isomerización de polihidroquinonas y la influencia de los radicales fenoxilo y cetilo.

4.4. ESTUDIO DE LA MOJABILIDAD DE FIBRAS, HILO Y TEJIDO DE ALGODÓN

A continuación se analizan los resultados obtenidos en la determinación de tensiones superficiales de líquidos (método del anillo y de la placa), la determinación del ángulo de contacto de fibras, hilo y tejido de algodón mediante los métodos de la placa (o Wilhelmy) y de sorción (o Washburn), y en el tiempo de absorción de una gota de agua sobre tejido (*drop test*).

4.4.1. Determinación de la tensión superficial de líquidos

4.4.1.1. Análisis de la tensión superficial de líquidos de referencia

En la tabla 4.4.1 se muestran los valores de tensión superficial de los líquidos de referencia (agua destilada, n-hexano y n-decano) obtenidas mediante el método de la placa y del anillo.

Para el agua destilada, las diferencias entre el valor bibliográfico (Krüss GmbH, 2005) y el determinado experimentalmente mediante el método de la placa (Tabla 4.4.1) se deben muy probablemente a que se trata de dos tipos de agua diferentes y a que las mediciones se realizaron a temperaturas distintas. Para el método del anillo, las diferencias entre el valor bibliográfico y el determinado experimentalmente son aún mayores y, adicionalmente, también se deben a la corrección asociada al método realizada. En este caso se ha llevado a cabo la aproximación de Harkins & Jordan.

Tabla 4.4.1.- Tensiones superficiales de diferentes líquidos de mojado calculadas mediante los métodos del anillo y de la placa a temperatura ambiente. n = nº de determinaciones. *Krüss GmbH, 2005

	Método del anillo		Método de la placa		Bibliografía*	
	γ (mN/m)	T (°C)	γ (mN/m)	T (°C)	γ (mN/m)	T (°C)
Agua destilada	69.8 \pm 0.9 (n=5)	28.4 \pm 0.7 (n=5)	72.4 \pm 0.7 (n=21)	23.8 \pm 3.9 (n=21)	72.8	20
n-hexano	17.5 (n=1)	25.0 (n=1)	18.3 \pm 0.2 (n=14)	23.5 \pm 2.2 (n=14)	18.4	20
n-decano	-	-	23.7 \pm 0.2 (n=4)	25.7 \pm 2.5 (n=4)	23.8	20

Por otro lado, los valores de tensión superficial medidos por la empresa Krüss GmbH para n-hexano y n-decano son muy similares a los obtenidos experimentalmente mediante el método de la placa (Tabla 4.4.1). De lo explicado anteriormente se deduce que el método de la placa proporciona mejores resultados que el método del anillo.

Los resultados experimentales obtenidos para la tensión superficial del agua destilada en función de la temperatura presentan un comportamiento similar al observado por Vargaftik et al., 1983 (Fig. 4.4.1). Sin embargo, la variabilidad de los datos experimentales obtenidos en el presente estudio es mucho mayor. Si se realiza la regresión lineal de estos datos experimentales de tensión superficial del agua respecto la temperatura se obtiene la siguiente recta de regresión: $\gamma_{\text{agua}} (\text{mN/m}) = -0.1553T(^{\circ}\text{C}) + 76.129$, que sirve para estimar la tensión superficial del agua destilada a una temperatura determinada entre 17 y 34°C.

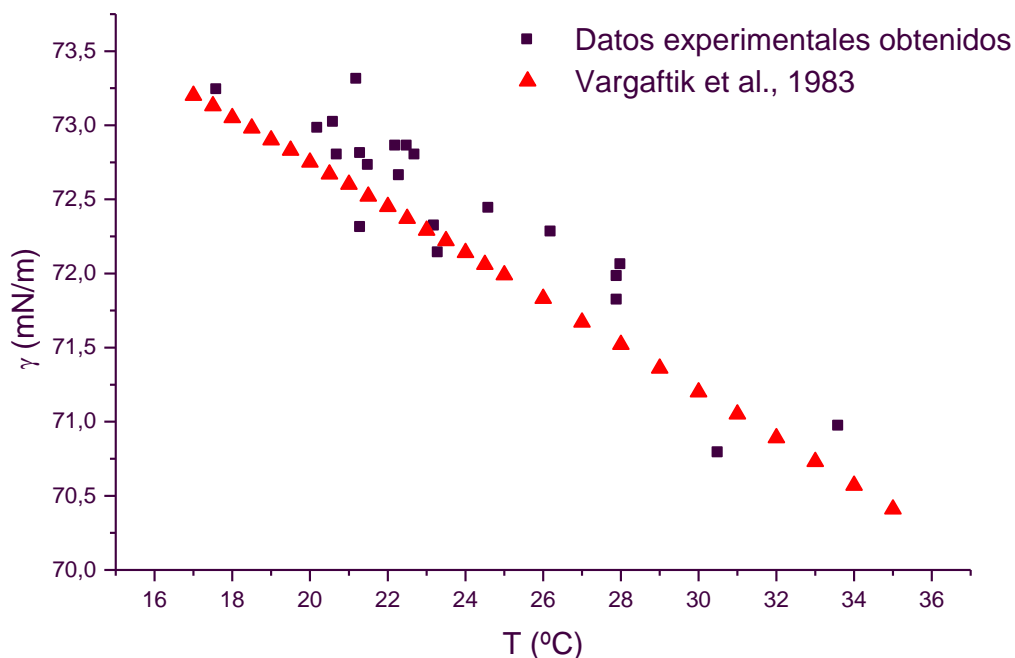


Figura 4.4.1.- Evolución de la tensión superficial del agua con la temperatura

4.4.1.2. Análisis de la tensión superficial de aguas de lavado de tejidos de algodón

La tensión superficial de las aguas de lavado de tejido de algodón tratado con ozono (LF: 1^{er} baño en Tabla 4.4.2) disminuye un significativamente (12.4%). Es probable que esta disminución se deba a la influencia de compuestos de bajo peso molecular

presentes inicialmente en la fibra de algodón y oxidados a consecuencia de los tratamientos con ozono.

La disminución de la tensión superficial observada en las aguas de un primer lavado es aún mayor (56.7%) si el lavado se realiza con un agente tensioactivo (LF': 1^{er} baño con TRITON® X-100), ya que se une el efecto propiamente tensioactivo. Al realizar un nuevo lavado con agua destilada de la muestra previamente lavada con una disolución de tensioactivo, la tensión superficial aumenta (45.3 > 31.4, Tabla 4.4.2). Esto se debe probablemente a que la muestra de tejido desorbe en el nuevo baño moléculas de tensioactivo absorbidas en el baño anterior.

Tabla 4.4.2.- Tensiones superficiales de diferentes soluciones acuosas. LF: Lavado en agua destilada; LF': Lavado en 200ml de solución acuosa 1.0g/L de TRITON X-100 durante 30min. Condiciones de tratamiento de la muestra ozonizada: 40 min O₃, pH = 6.5, 64.1 %H₂O s.p.s., 29.9°C, 50 L/h.

Tipo de líquido	Método de la placa	
	γ (mN/m)	T (°C)
Agua destilada	72.6	22.5
LF: 1 ^{er} baño	63.6	22.7
LF': 1 ^{er} baño con TRITON® X-100	31.4	22.3
LF': 2 ^o baño	45.3	22.5

4.4.2. Método de la gota (*drop test*)

En primer lugar se ha analizado la mojabilidad de los tejidos de algodón analizados mediante el método de la gota o *drop test* (Tabla 4.4.3). Los resultados indican que la muestra más hidrófila es la blanqueada con peróxido de hidrógeno (CO/H₂O₂). El tejido de algodón descrudado (CO/NaOH) es el siguiente en orden de hidrofilia. Por último, el resto de muestras (algodón crudo: CO/Crudo, algodón extraído con disolvente orgánico: CO/Extr. CCl₄, y algodón tratado con ozono: CO/O₃) son hidrófobas, ya que el tiempo de absorción de la gota es superior a 30 minutos (Tabla 4.4.3).

Tabla 4.4.3.- Tiempos de completa absorción de una gota de agua depositada sobre la superficie de los tejidos de algodón analizados y forma de la gota a los 30 minutos. Condiciones de tratamiento de la muestra ozonizada: pH = 6.5, 62.6-66.5 %H₂O s.p.s, 22.6-23-9°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S

Muestra	Tiempo de absorción de la gota	Forma de la gota a los 30min
CO/Crudo	> 30min	Esférica
CO/O ₃ -5min	> 30min	Aplanada
CO/O ₃ -20min	> 30min	Aplanada
CO/O ₃ -40min	> 30min	Aplanada
CO/O ₃ -60min	> 30min	Aplanada
CO/O ₃ -120min	> 30min	Aplanada
CO/Extr.CCl ₄	> 30min	Aplanada
CO/NaOH	< 1.0s	-
CO/H ₂ O ₂	< 0.1s	-

Mediante el método *drop test* no es posible distinguir las posibles diferencias de mojabilidad entre algodón crudo y tratado con ozono. Sin embargo, la forma de la gota que sigue estando depositada sobre el tejido después de 30 minutos es perfectamente esférica en el caso de tejidos crudos y presenta una forma aplanada en todas las muestras tratadas con ozono (Tabla 4.4.3). Esto es indicativo de que las propiedades de mojado entre ambos tipos de tejido pueden ser distintas.

Por otro lado, no se aprecian diferencias entre tejidos tratados con ozono a diferentes tiempos de tratamiento (Tabla 4.4.3). En consecuencia, aunque el *drop test* se trate de un método muy rápido y sencillo de determinación de características de mojado, es necesario utilizar otros métodos de mayor precisión. En este caso, ha utilizado la tensiometría para determinar el ángulo de contacto de sustratos de algodón mediante el método de Wilhelmy sobre fibra única.

4.4.3. Método dinámico de Wilhelmy

En primer lugar se muestran los resultados obtenidos en la optimización de la metodología de medida del ángulo de contacto entre fibra de algodón y agua destilada. Se han optimizado las siguientes condiciones de operación: tiempo de secado mínimo de una fibra, profundidad de inmersión y orden de etapas de medida. En segundo lugar se presentan los resultados de mojabilidad para fibras de algodón

sometidas a diversos tratamientos, haciendo especial énfasis en las fibras de algodón tratadas con ozono. Concretamente se ha analizado la influencia de diferentes aspectos, como: el tiempo de tratamiento con ozono, el pH, el contenido en agua, los tratamientos posteriores a la ozonización y el envejecimiento de las muestras tratadas con ozono, entre otros.

4.4.3.1. Estudio y justificación de la metodología utilizada

Debido a que todavía no existe una metodología establecida y aceptada universalmente para determinar el ángulo de contacto de sólidos, se ha considerado adecuado realizar un estudio metodológico previo. Las variables optimizadas son la profundidad de inmersión (teniendo en cuenta el tiempo de secado mínimo de una fibra) y orden de etapas de medida. El resto de variables (velocidad de detección, velocidad de medida y sensibilidad de detección) se han mantenido constantes (ver apartado 3.3.9.2). Es importante indicar que la sensibilidad de detección es un parámetro fundamental en las medidas de ángulo de contacto sobre fibras. En este trabajo se ha utilizado un valor de sensibilidad lo suficientemente bajo como para que la electrobalanza detecte el contacto del líquido con la fibra y lo suficientemente alto como para que dicha electrobalanza no inicie las medidas programadas únicamente con las vibraciones propias de la zona del laboratorio donde está ubicado el equipo.

4.4.3.1.1. Tiempo de secado mínimo y profundidad de inmersión óptima

Los resultados mostrados en la figura 4.4.2 indican que la determinación del perímetro mojado promedio de fibras de algodón crudo en n-hexano es independiente de la profundidad de inmersión para un rango de profundidades de 0.1-1.5mm, observándose variabilidades muy similares. Por tanto, una profundidad de inmersión de 0.1mm será suficiente para determinar el perímetro mojado promedio. La tabla mostrada en la figura 4.4.2 presenta un conjunto de valores experimentales de perímetro mojado en función del tiempo transcurrido desde la primera medida para una profundidad de inmersión de 0.1mm (señaladas mediante ■ en la figura). El valor promedio del perímetro mojado es de 0.121 ± 0.015 mm. Los valores individuales presentan ligeras oscilaciones alrededor del promedio, que son independientes del tiempo transcurrido entre medida y medida. Por tanto, parece ser

que el secado de n-hexano sobre fibra de algodón crudo es inmediato (inferior a 5 minutos). A la práctica, la realización de medidas de perímetro mojado cada 5 minutos no afectará al valor promedio.

Por otro lado, se ha realizado un estudio idéntico utilizando de nuevo n-hexano como líquido de mojado perfecto, pero en este caso para tejidos de algodón de dimensiones 3mm x 14mm. También se han estudiado las condiciones de operación óptimas al utilizar n-decano sobre fibras y tejidos de algodón. Los resultados obtenidos indican que una profundidad de inmersión mayor o igual a 0.1mm ya es suficiente para obtener resultados reproducibles de perímetro mojado en todos los casos. El tiempo mínimo de secado en n-hexano para estos tejidos de algodón es aproximadamente de 20 minutos. Sin embargo, si el líquido de mojado es n-decano este tiempo de secado es superior a los 20 minutos para fibras de algodón y está alrededor de las 5 horas para tejidos (Tabla 4.4.4).

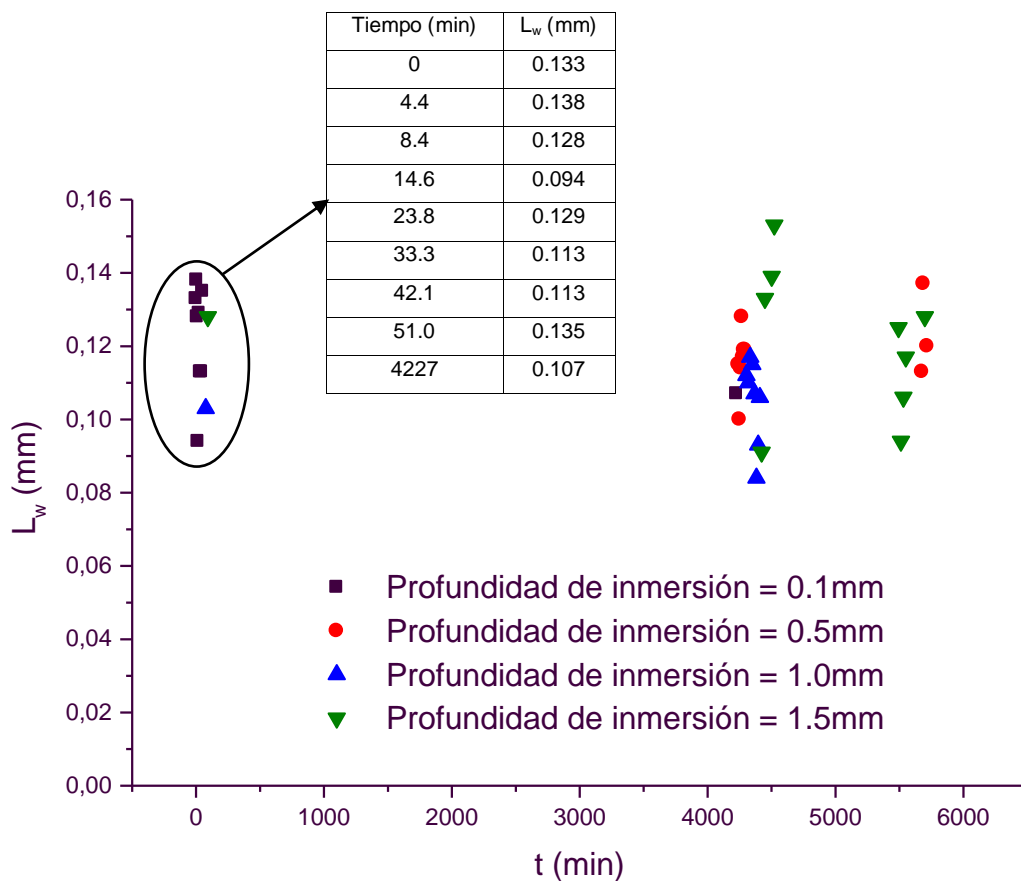


Figura 4.4.2.- Datos experimentales del perímetro mojado de fibras de algodón crudo obtenido en n-hexano a diferentes profundidades de inmersión respecto al tiempo transcurrido desde la primera inmersión

Las diferencias entre los tiempos de secado mínimos en tejidos de algodón utilizando n-hexano (20 minutos) o n-decano (5 horas) se deben principalmente a las diferencias de volatilidad entre n-hexano (muy volátil) y n-decano (mucho menos volátil).

Tabla 4.4.4.- Valores experimentales de perímetro mojado (L_w) de tejidos de algodón calculados en n-decano respecto el tiempo transcurrido desde la primera medida para una profundidad de inmersión de 0.5mm. Se resaltan los valores de perímetro mojado correctos

Tiempo (h)	0	14.4	14.5	15.0	17.3	22.1
L_w (mm)	21.21	21.34	10.53	11.87	19.65	21.29

Análisis de los tensiogramas

La figura 4.4.3 muestra una típica gráfica fuerza-posición obtenida para fibra de algodón crudo en un único ciclo de mojado en agua. Se utiliza la ordenada en el origen de las rectas de regresión de avance (-0.0007mN) y de retroceso (0.0018mN) para determinar la fuerza de mojado (F_w) en cada caso, eliminando de ese modo la contribución de la fuerza de flotación. Posteriormente, se utiliza el método de Wilhelmy para calcular los ángulos de contacto de avance y de retroceso.

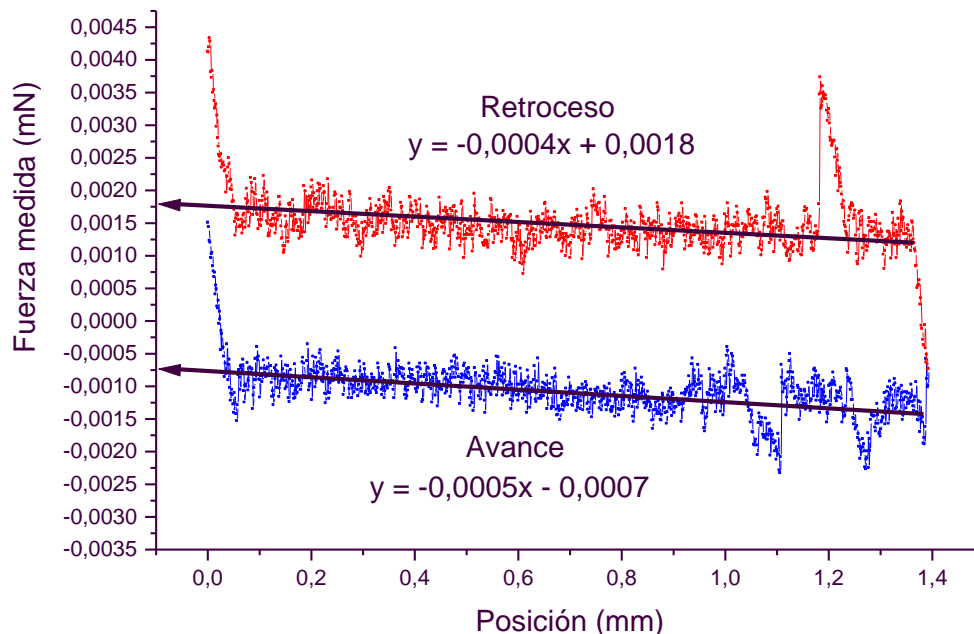


Figura 4.4.3.- Curva fuerza-posición obtenida para una fibra de algodón crudo en agua. Profundidad de inmersión = 1.4mm (máxima de avance), 0.001mm (mínima de retroceso)

Las curvas fuerza-posición (o tensiogramas) dan información no sólo de la distribución química, sino también de la rugosidad superficial de la fibra y de cambios en el perímetro (Koljonen y Stenius, 2005). Por ejemplo, el ruido observado en los valores de fuerza medida (tanto en el avance como en el retroceso) entre 0.1 y 1.0mm para la fibra anterior (Fig. 4.4.3) se debe principalmente a la rugosidad de la fibra. En cambio, entre 1.0 y 1.4mm se observan saltos relativamente bruscos en los valores de fuerza. Estos saltos se producen porque la fibra analizada tiene muy probablemente un cambio significativo en su perímetro justo a esta profundidad.

Ángulos de contacto

A partir de los tensiogramas obtenidos experimentalmente, similares al anterior (Fig. 4.4.3), se han determinado los ángulos de contacto de avance y de retroceso en fibra de algodón crudo respecto a la profundidad de inmersión máxima en agua (Fig. 4.4.4). Esta figura indica que la determinación de ambos ángulos de contacto es independiente de la profundidad de inmersión máxima para el rango 0.2-1.4mm. Por tanto, una profundidad de inmersión máxima de 0.2mm será suficiente para determinar tanto los ángulos de contacto como la histéresis entre ellos. Por otro lado, se ha observado que la profundidad de inmersión mínima óptima es de 0.001mm, ya que a 0.1mm se obtienen ángulos de contacto promedio similares, pero con una variabilidad mucho mayor (Fig. 4.4.5).

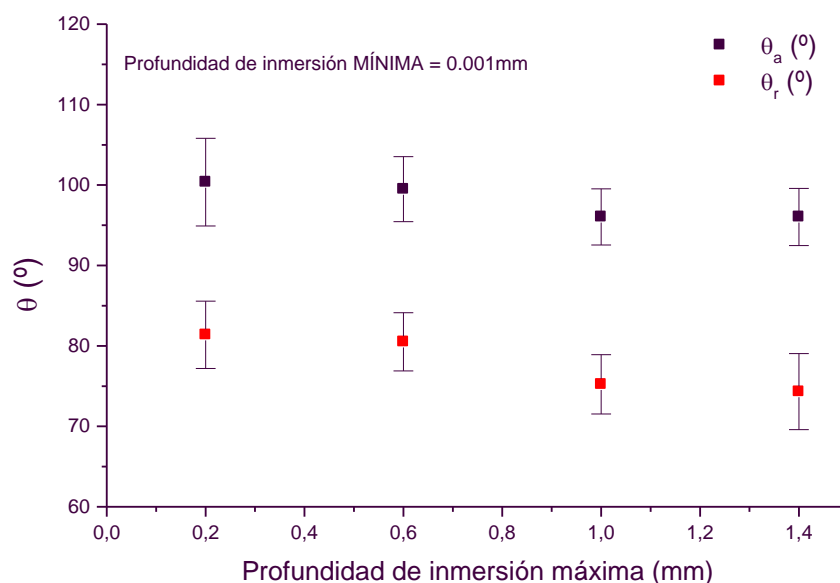


Figura 4.4.4.- Evolución del ángulo de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r) para fibras de algodón crudo en función de la profundidad de inmersión máxima en agua destilada. Para determinar los ángulos de contacto se ha utilizado el procedimiento C (1º: agua y 2º: n-hexano, apartado 3.3.9.2)

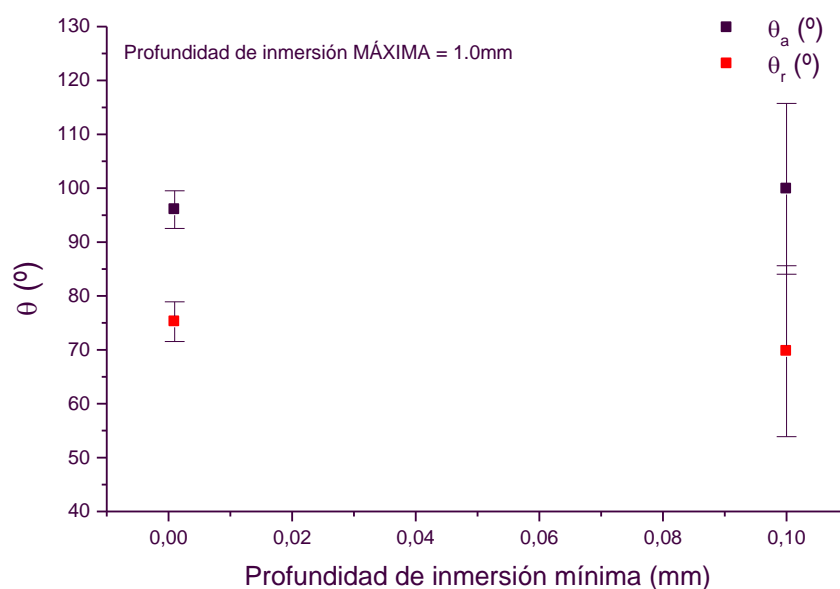


Figura 4.4.5.- Evolución del ángulo de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r) para fibra de algodón crudo en función de la profundidad de inmersión mínima en agua destilada. Para determinar los ángulos de contacto se ha utilizado el procedimiento C (1º: agua y 2º: n-hexano, apartado 3.3.9.2)

En resumen, las condiciones de operación óptimas en la medida de ángulos de contacto de fibras de algodón son las siguientes:

- Profundidad de inmersión en n-hexano o n-decano $\geq 0.1\text{mm}$
- Profundidad de inmersión en agua = 0.001mm (mínima), $\geq 0.2\text{mm}$ (máxima)
- Tiempo de secado en fibras de algodón $\geq 5\text{min}$ (n-hexano), $\geq 20\text{min}$ (n-decano)
- Tiempo de secado en tejidos de algodón $\geq 20\text{min}$ (n-hexano), $\geq 5\text{h}$ (n-decano)

4.4.3.1.2. Orden de etapas de medida óptimo

Con tal de optimizar la metodología de la medición del ángulo de contacto dinámico de Wilhelmy sobre sustratos de algodón, en este apartado se comparan los resultados del ángulo de contacto obtenido sobre fibra de algodón crudo utilizando los procedimientos B.1), B.2) y C) (Ver apartado 3.3.9.2).

Tabla 4.4.5.- Ángulos de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r) de fibra de algodón crudo (n=número de fibras utilizadas para el promedio. Datos de profundidad máxima de inmersión, en mm)

Procedimiento	θ_a (°)	θ_r (°)
B.1) (1º hexano-0.5mm / 2º agua-0.5mm)	76.6 \pm 23.7 (n=4)	75.4 \pm 25.0 (n=3)

B.2) (1° hexano-0.5mm / 2° agua-1.0mm)	105.1 ±6.3 (n=7)	77.3 ±10.5 (n=7)
C) (1° agua-0.5mm / 2° hexano-0.5mm)	92.9 ±11.9 (n=5)	76.2 ±16.8 (n=5)

La tabla 4.4.5 muestra que los resultados obtenidos mediante los procedimientos B.2) y C) para el ángulo de contacto de avance están en consonancia con los datos bibliográficos para fibras de algodón crudo, $95.3^\circ (\pm 19.4^\circ)$ (Hsieh et al., 1996). Sin embargo, el método B.1) presenta un valor de $76.6^\circ (\pm 23.7^\circ)$ (Tabla 4.4.5), muy diferente a los anteriores y con una mayor variabilidad. Mediante el método del *drop test* sobre tejidos de algodón crudo (Tabla 4.4.3) se ha comprobado que dichos tejidos son claramente hidrófobos ($\theta_a > 90^\circ$). Por tanto, parece ser que los procedimientos B.2) y C) son los más adecuados para determinar los ángulos de contacto sobre fibra de algodón. Hsieh y Yu, 1992, concluyeron que el mejor procedimiento para determinar los ángulos de contacto de fibras o tejidos de algodón por el método Wilhelmy era una variante del método C), con hexadecano en lugar de n-hexano como líquido de mojado.

4.4.3.2. Resultados obtenidos

4.4.3.2.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono

En este apartado se estudia la influencia del tiempo de tratamiento con ozono sobre las propiedades de mojado (ángulo de contacto dinámico) de fibras de algodón. Las diferencias existentes entre los ángulos de contacto de avance en el primer ciclo para fibras de algodón crudo tratadas con ozono y posteriormente lavadas en frío (Fig. 4.4.6) indican que a mayor es el tiempo de tratamiento ozono, mayor es la tendencia a aumentar el carácter hidrófilo de las fibras. Los resultados anteriores sugieren que al aumentar el tiempo de tratamiento con ozono se producen dos efectos simultáneos:

- 1) Eliminación parcial de la capa de grasas y ceras (hidrófobas) presente en las capas más superficiales de la pared primaria de las fibras de algodón crudo.
- 2) Oxidación de los compuestos presentes en la superficie de la fibra, especialmente: celulosa, pectinas, proteínas y materia coloreada. En el apartado 4.4.1 anterior se observó que el blanqueo de algodón crudo con

ozono, debido fundamentalmente a la oxidación de materia coloreada, alcanza el equilibrio termodinámico aproximadamente a los 20 minutos de tratamiento con ozono. En consecuencia, este efecto no es el principal causante del incremento de hidrofilia del algodón tratado con ozono.

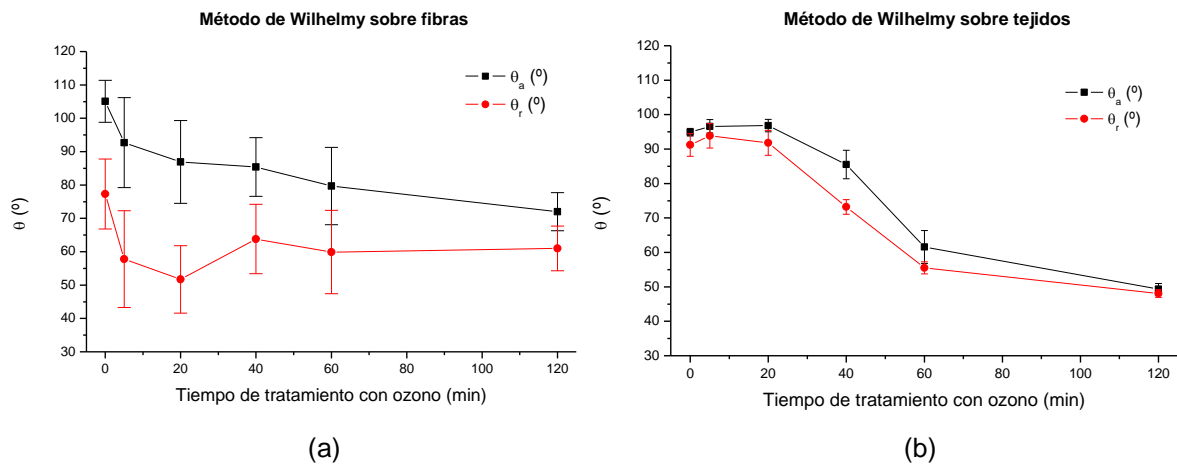


Figura 4.4.6.- Evolución del ángulo de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r) en fibras (a) y en tejidos (b) de algodón respecto al tiempo de tratamiento con ozono para el primer ciclo de mojado. Se ha utilizado el procedimiento B.2. Condiciones de tratamiento indicadas en Tabla 4.4.3.

La evolución de los ángulos de contacto (tanto de avance como de retroceso) con el tiempo de tratamiento (Fig. 4.4.6) indica que parece existir un grado de hidrofiliadad máximo (ángulo de contacto mínimo $\sim 60^\circ$) para las condiciones experimentales utilizadas.

La diferencia entre el ángulo de contacto de avance y el de retroceso se denomina histéresis de mojado ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$). La histéresis de mojado presenta un máximo para tiempos de ozonización de aproximadamente 20 minutos (fibras, Fig. 4.4.7a) o 40 minutos (tejidos, Fig. 4.4.7b) de tratamiento con ozono. Al utilizar mayores tiempos de tratamiento, la histéresis de mojado disminuye progresivamente presentando una tendencia a anularse para tiempos de tratamiento largos (120 min). Esto sugiere que la heterogeneidad superficial de las fibras tratadas con ozono se incrementa ligeramente para tiempos de tratamiento cortos y tiende a reducirse a tiempos largos. En general, los principales factores relacionados con la heterogeneidad superficial son las modificaciones químicas superficiales y los posibles cambios en la topografía superficial de las fibras de algodón. En este caso, las especies presentes en la fibra de algodón para tiempos de ozonización largos

(>120 min) se encuentran probablemente en su mayor estado de oxidación (ácidos carboxílicos). En cuanto a la morfología superficial, los resultados de histéresis de mojado sugieren que la utilización de tiempos de ozonización aún más largos de 2 horas no debería suponer modificaciones significativas en la rugosidad superficial de las fibras.

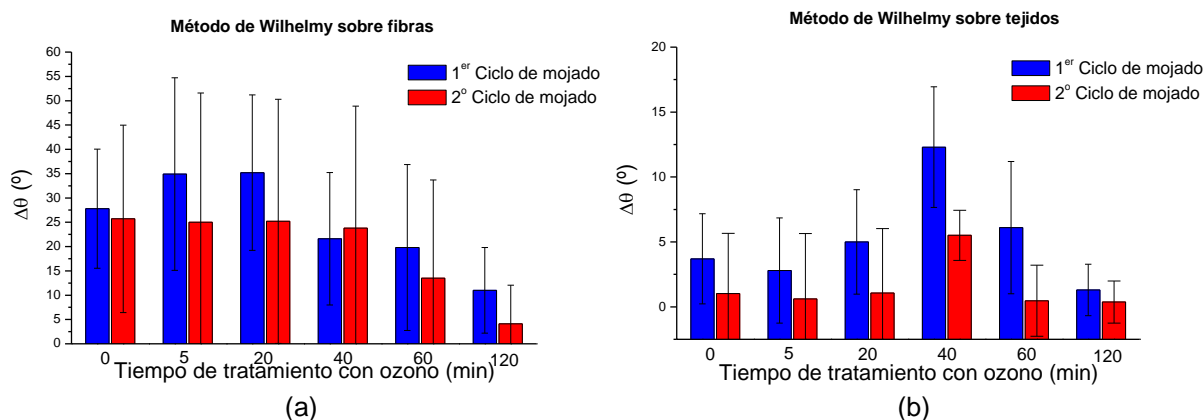


Figura 4.4.7.- Evolución de la histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$) en fibras (a) y en tejidos (b) de algodón respecto el tiempo de tratamiento con ozono para el primer y el segundo ciclo de mojado. Condiciones de tratamiento indicadas en Tabla 4.4.3.

La histéresis de mojado de fibras tratadas con ozono durante el segundo ciclo de mojado presenta un comportamiento análogo al observado durante el primer ciclo de mojado (Fig. 4.4.7). La única diferencia consiste en que los valores de histéresis tienden a ser algo menores, suavizando las diferencias observadas en el primer ciclo de mojado respecto al tiempo de tratamiento.

Los resultados anteriores indican que los tratamientos de algodón con ozono eliminan progresivamente impurezas situadas en la superficie de la fibra de algodón, disminuyendo ligeramente su hidrofobia a medida que aumenta el tiempo de tratamiento con ozono (Fig. 4.4.6). Sin embargo, incluso para tiempos de tratamiento largos (120 min) los tejidos de algodón crudo tratados con ozono continúan siendo hidrófobos (Tabla 4.4.3). Esto indica que los tratamientos con ozono no son capaces de eliminar al completo las grasas y ceras presentes originariamente en las capas más superficiales de la pared primaria de las fibras de algodón crudo.

Por otro lado, es probable que durante los primeros minutos de tratamiento con ozono se oxiden determinados compuestos (materia coloreada, pectinas, celulosa, etc.) que se encuentran coexistiendo con la capa lipídica superficial y justo bajo esta

capa superficial hidrófoba. De esta manera, durante el proceso de mojado de avance, las moléculas de agua entrarían en contacto con grasas y ceras, formadas por cadenas hidrocarbonadas (hidrófobas), presentes en la capa lipídica superficial. Esta capa lipídica tendría un grosor nanométrico y una estructura porosa relativamente elevada, de manera que permitiría que durante el proceso de mojado de retroceso en agua (disolvente polar) las cadenas hidrocarbonadas (con carácter apolar) se reorientaran hacia el interior de la fibra, quedando los compuestos oxidados por el ozono, con carácter hidrófilo, orientados y en contacto con las moléculas de agua. Para tiempos de tratamiento con ozono largos se habrían eliminado la mayor parte de compuestos oxidados con ozono (principalmente los más amorfos y de cadenas más cortas) mediante su disolución en agua en el tratamiento de lavado posterior a la ozonización. De esta manera, los compuestos hidrófilos que entrarían en contacto con el agua durante el proceso de retroceso tendrían menor movilidad debido a su naturaleza cristalina y a su mayor longitud de cadena. Este tipo de procesos de reorientación molecular están basados en fenómenos rotación y/o translación y han sido observados previamente por diversos autores (Extrand y Kumagai, 1997; Fadeev y McCarthy, 1999).

El tiempo de un determinado tratamiento para el cual la histéresis alcanza un valor estable se trata de un parámetro característico de cada sustrato en particular. Un estudio anterior (Östenson y Gatenholm, 2005) ha determinado que a partir de los 60 minutos de tratamiento con ozono de fibras lignocelulósicas, la histéresis de mojado en agua es nula. En el presente estudio ha comprobado que las fibras de algodón crudo tratadas con ozono durante 120 minutos todavía presentan una histéresis del ángulo de contacto de $11.0 \pm 7.1^\circ$ (Fig. 4.4.7).

4.4.3.2.2. Efecto del pH en los tratamientos con ozono

Se ha observado que el ángulo de contacto de avance para las muestras de algodón ozonizadas durante tiempos de tratamiento cortos (10 min) es ligeramente superior al de los tejidos crudos independientemente del pH utilizado (Fig. 4.4.8). Esto sugiere que los tratamientos con ozono presentan una cinética más rápida para los procesos de oxidación y eliminación (por disolución en agua) de compuestos

superficiales hidrófilos (celulosa, pectinas, materia coloreada, etc.) que para los procesos de eliminación de grasas y ceras superficiales (hidrófobas).

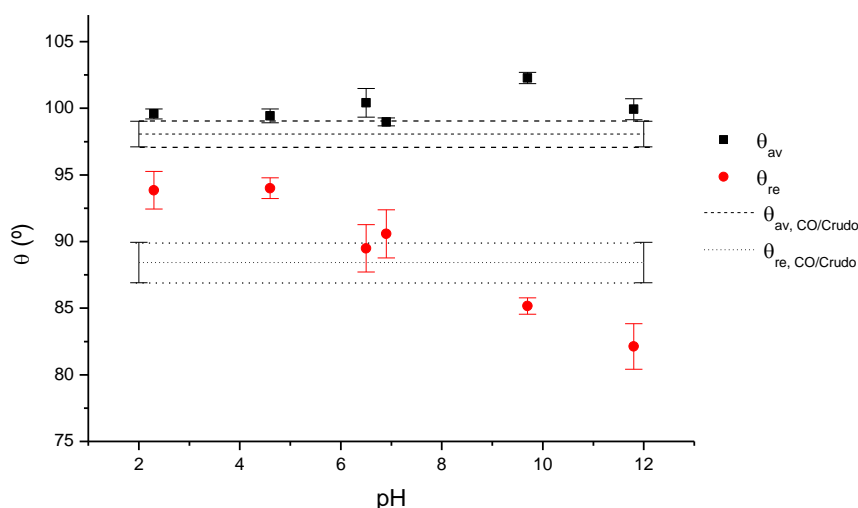


Figura 4.4.8.- Evolución del ángulo de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r) en tejidos de algodón respecto al pH utilizado en tratamientos con ozono para el primer ciclo de mojado. CO/O₃-10 min. Se ha utilizado el procedimiento B.2. Condiciones de tratamiento: 10 min O₃, %H₂O s.p.s. = 59.9-63.2, T=24.2-25.1°C, 50L/h, postratamiento: LF+S

La disminución progresiva del ángulo de contacto de retroceso (Fig. 4.4.8) y el aumento de la histéresis de mojado (Fig. 4.4.9) observada al incrementar el pH de tratamiento con ozono sugiere que la oxidación y eliminación de impurezas superficiales es mayor cuanto mayor sea la concentración de radicales derivados de la descomposición de ozono en agua. Estos radicales son especies muy reactivas y poco selectivas. Es probable que oxiden con mayor rapidez a los compuestos hidrófilos (celulosa, materia coloreada, etc.) que coexisten junto a las grasas y ceras en las capas más superficiales. Esto favorecería su disolución en agua, lo que incrementaría la porosidad superficial, dejando al descubierto al resto de compuestos hidrófilos, fundamentalmente celulosa y hemicelulosa (ver modelo de estructura de pared primaria en figura 1.4, apartado 1.1.2.2) que, tal y como se ha sugerido en el estudio del tiempo de tratamiento con ozono (apartado 4.4.3.2.1 anterior), podrían reorientarse hacia la capa más superficial en caso de que la fibra se encuentre en contacto con un disolvente polar como el agua, tal y como ocurre durante el retroceso en la medición del ángulo de contacto dinámico.

La representación de la histéresis de mojado y el grado de blanco para tejidos de algodón tratados con ozono a diferentes valores de pH (Fig. 4.4.9) indica que a valores de pH ácidos el ozono ataca preferentemente a la materia coloreada del

algodón, mientras que a valores de pH neutros y alcalinos es capaz de modificar la estructura físicoquímica superficial de las fibras de algodón. Es decir, de la cutícula y, probablemente, también de las capas más superficiales de la pared primaria.

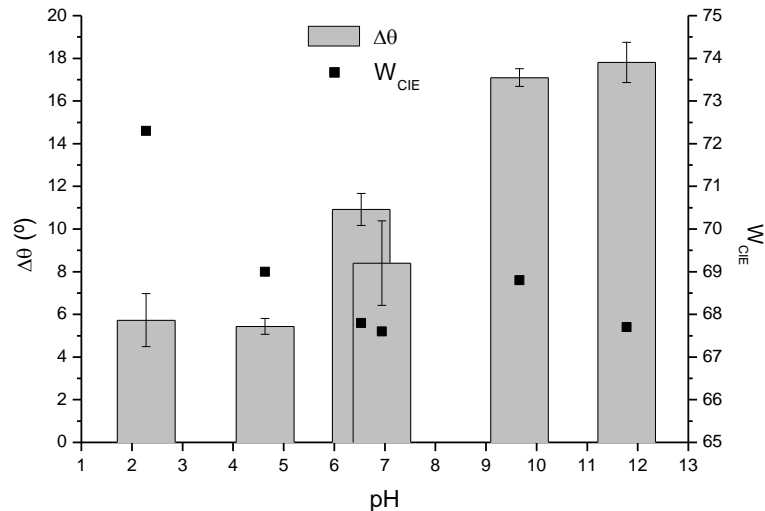


Figura 4.4.9.- Evolución de la histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$) y del grado de blanco CIE (W_{CIE}) en tejidos de algodón respecto al pH de tratamiento con ozono para el primer ciclo de mojado. Condiciones de tratamiento indicadas en Fig. 4.4.8.

4.4.3.2.3. Estudio del carácter ácido/básico superficial de fibras ozonizadas

Se ha realizado un estudio de la dependencia del ángulo de contacto con el pH para fibras de algodón ozonizadas y lavadas posteriormente en frío (LF) o en caliente (LC). Los propósitos de este estudio son dos. Por un lado, se pretenden determinar características superficiales que expliquen la diferente evolución del grado de blanco con el tiempo (apartado 4.3 anterior) en muestras con idéntico tratamiento con ozono y diferente postratamiento (LF o LC). Por otro lado, se pretende analizar el carácter ácido/básico de la superficie de fibras de algodón tratadas con ozono, lo que ayudará a explicar el comportamiento que tendrían dichas fibras en procesos de tintura o de acabado posteriores.

- Muestras ozonizadas lavadas en frío

No se han observado diferencias significativas entre los valores de ángulo de contacto obtenidos en líquidos de mojado de diferentes valores de pH incluso después de tres ciclos de mojado (Tabla 4.4.6). Esto sugiere que la superficie de las fibras tiene un carácter anfótero. Se trata de un grado de acidez/basicidad relativo

comparado con el resto de las fibras, ya que los parámetros ácido/base no pueden utilizarse para comparar propiedades de acidez o basicidad absolutas (Koljonen y Stenius, 2005).

Tabla 4.4.6.- Ángulos de contacto fibra de algodón ozonizada-agua para tres ciclos de mojado consecutivos y diferentes valores de pH del líquido de mojado. Procedimiento C. Condiciones de tratamiento: 60 min O₃, 59.8 %H₂O s.p.s., T = 19.3°C, 50L/h, postratamiento: LF+S

	CO/O ₃ (pH 0.8)	CO/O ₃ (pH 6.5)	CO/O ₃ (pH 13.0)
$\theta_a(^{\circ})$ 1 ^{ER} CICLO	63.7 ±9.4 (n=3)	62.9 ±4.6 (n=5)	60.2 ±4.5 (n=3)
$\theta_a(^{\circ})$ 2 ^O CICLO	44.6 ±7.1 (n=3)	55.9 ±10.3 (n=5)	45.6 ±21.4 (n=3)
$\theta_a(^{\circ})$ 3 ^{ER} CICLO	39.5 ±4.4 (n=3)	50.7 ±11.4 (n=5)	42.5 ±30.6 (n=3)
$\theta_r(^{\circ})$ 1 ^{ER} CICLO	37.1 ±10.6 (n=3)	47.4 ±10.8 (n=5)	48.2 ±12.2 (n=3)
$\theta_r(^{\circ})$ 2 ^O CICLO	35.2 ±11.8 (n=3)	42.9 ±14.9 (n=5)	40.6 ±22.6 (n=3)
$\theta_r(^{\circ})$ 3 ^{ER} CICLO	26.9 ±12.9 (n=3)	40.8 ±16.5 (n=5)	45.7 ±5.8 (n=2)

Entre el primer y el segundo ciclo, los ángulos de contacto de avance de las fibras mojadas en líquidos de pH 0.8 (ácido fuerte) y 13.0 (base fuerte) disminuyen bruscamente. Sin embargo, cuando el líquido tiene un pH de 6.5 (agua destilada), la disminución del ángulo de contacto de avance tiene lugar en menor grado (Tabla 4.4.6). Este fenómeno puede deberse a reacciones de hidrólisis entre el ácido y la fibra (principalmente sobre cadenas de celulosa) y de saponificación entre la base y los ácidos grasos presentes en la superficie de las fibra. Dichas reacciones, que se continuarían produciendo entre el segundo y el tercer ciclo de mojado, habrían modificado, por tanto, la superficie inicial de las fibras de algodón ozonizadas.

Para muestras ozonizadas y posteriormente lavadas en frío, la histéresis del ángulo de contacto tiende a disminuir ligeramente a mayor es el pH del líquido de mojado (Fig. 4.4.10). La explicación a estas diferencias de histéresis de mojado no es trivial, ya que se pueden deber a fenómenos tan diversos como los siguientes:

- Reacciones químicas de hidrólisis de cadenas de celulosa a pHs fuertemente ácidos y saponificación de ácidos grasos a pHs fuertemente básicos, comentadas anteriormente.
- Heterogeneidad química y diferencias de rugosidad entre fibras de algodón. En este caso, las diferencias entre estas propiedades se reducen al haber seleccionado fibras distintas pero con geometrías parecidas y procedentes del mismo tejido.
- Posibles procesos de difusión, movilidad molecular y volumen de las moléculas de agua en contacto con la superficie sólida de algodón (volumen de un H^+ \ll volumen de un OH^-).

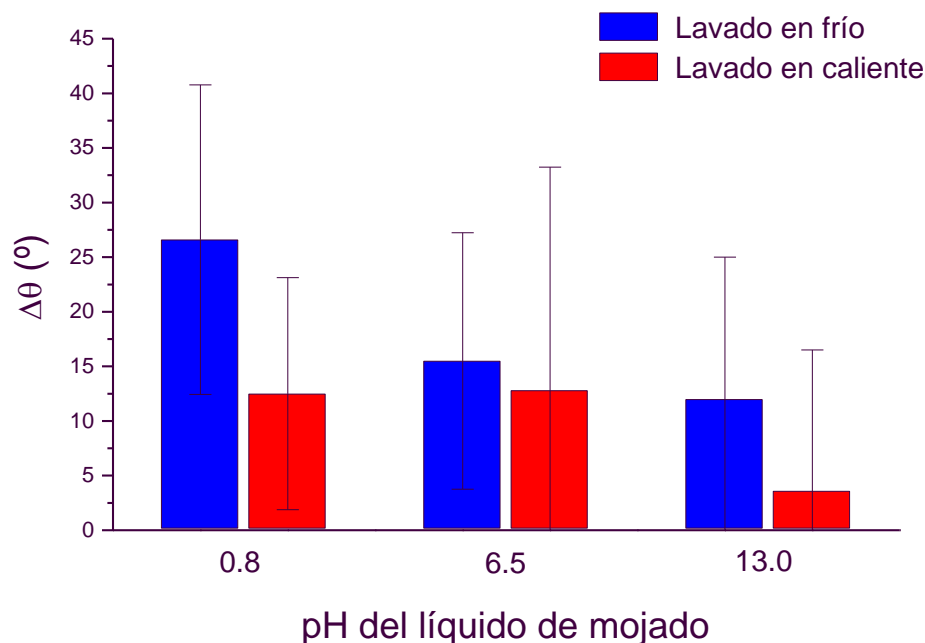


Figura 4.4.10.- Evolución de la histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$) durante el primer ciclo de mojado en fibras de algodón tratadas con ozono respecto al pH del líquido de mojado. Condiciones de tratamiento indicadas en Tablas 4.4.6. y 4.4.7.

- Muestras ozonizadas lavadas en caliente

Las fibras analizadas a pH básico presentan un grado de hidrofilia (32.1°) significativamente mayor a las analizadas a pH neutro (52.8°) o ácido (57.2°) (Tabla 4.4.7). La mayor afinidad de las fibras por soluciones de pH básico sugiere que su superficie tiene un carácter ácido. Este carácter ácido también se observó en tratamientos con ozono sobre pulpa de papel (Koljonen et al., 2004) y se atribuye a los hidrógenos presentes en compuestos superficiales con grupos hidroxilo o ácidos

carboxílicos (Good et al., 1991). Parte de los compuestos ácidos presentes en tejidos de algodón ozonizados (especialmente los compuestos de bajo peso molecular) se transfieren a las aguas de lavado, de modo que estas pasan a tener valores de pH ácidos (ver apartado 4.1.2 anterior).

Tabla 4.4.7.- Ángulos de contacto fibra de algodón ozonizada-agua para tres ciclos de mojado consecutivos y diferentes valores de pH del líquido de mojado. Procedimiento C. Condiciones de tratamiento: 60 min O₃, 59.8 %H₂O s.p.s., T = 19.3°C, 50L/h, postratamiento: LC+LF+S

	CO/O ₃ (pH 0.8)	CO/O ₃ (pH 6.5)	CO/O ₃ (pH 13.0)
$\theta_a(^{\circ})$ 1 ^{ER} CICLO	57.2 ±1.6 (n=2)	52.8 ±9.1 (n=5)	32.1 ±12.9 (n=3)
$\theta_a(^{\circ})$ 2 ^o CICLO	45.2 ±10.4 (n=2)	41.8 ±16.6 (n=5)	23.2 (n=1)
$\theta_a(^{\circ})$ 3 ^{ER} CICLO	43.9 ±12.6 (n=2)	36.9 ±16.6 (n=5)	24.6 (n=1)
$\theta_r(^{\circ})$ 1 ^{ER} CICLO	44.7 ±10.5 (n=2)	40.0 ±18.3 (n=5)	28.5 (n=1)
$\theta_r(^{\circ})$ 2 ^o CICLO	43.1 ±12.8 (n=2)	36.9 ±16.7 (n=5)	25.7 (n=1)
$\theta_r(^{\circ})$ 3 ^{ER} CICLO	42.3 ±14.1 (n=2)	34.1 ±21.0 (n=5)	12.2 (n=1)

Por otro lado, el efecto del pH sobre la histéresis del ángulo de contacto conlleva nuevamente que la superficie de la fibra sea más estable (u homogénea) a pH básico (Fig. 4.4.10).

La reducción de la histéresis de mojado de las muestras ozonizadas lavadas en caliente sugiere una mayor efectividad en la eliminación de impurezas respecto a las lavadas en frío (Fig. 4.4.10).

Globalmente puede afirmarse que mediante el postratamiento de lavado en caliente se consigue una mejor hidrofilia que con el postratamiento de lavado en frío. En ambos casos, la hidrofilia tiende a aumentar (θ_a y θ_r disminuyen) a más ciclos de mojado se realicen (Tablas 4.4.6 y 4.4.7).

4.4.3.2.4. Efecto del contenido en agua en los tratamientos con ozono

No se han observado diferencias en las propiedades de mojado de tejidos de algodón ozonizados para diferentes contenidos en agua entre 0% y 88 % H₂O s.p.s (Fig. 4.4.11).

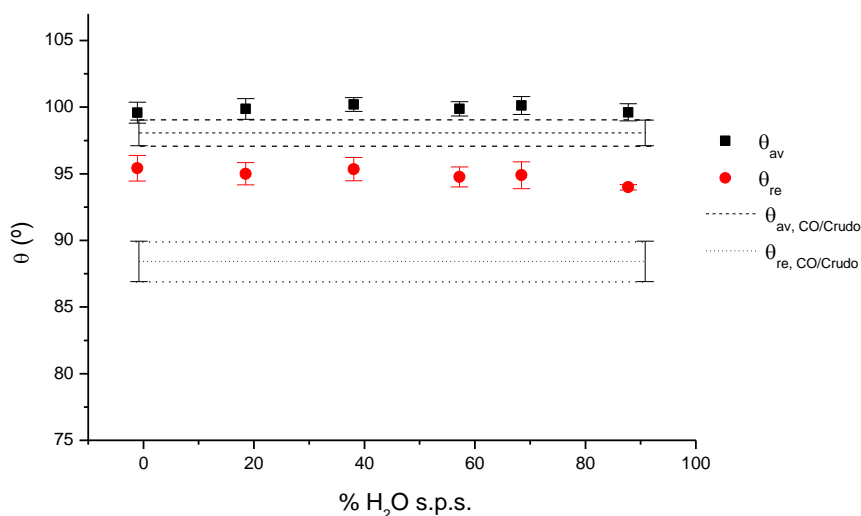


Figura 4.4.11.- Evolución del ángulo de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r) en tejidos de algodón respecto al pH utilizado en tratamientos con ozono para el primer ciclo de mojado. CO/O₃-10 min. Se ha utilizado el procedimiento B.2. Condiciones de tratamiento: 10min O₃, pH = 6.5, T=14.7-15.7°C, 50L/h, postratamiento: LF+S.

La histéresis de mojado para las fibras de algodón crudo ($\Delta\theta \sim 10^\circ$) es claramente superior a las obtenidas sobre las fibras algodón ozonizadas ($\Delta\theta \sim 4-6^\circ$, Fig. 4.4.12) para contenidos en agua entre 0% y 88 % H₂O s.p.s. Esto indica que los tratamientos con ozono reducen la heterogeneidad superficial de los tejidos de algodón crudo originales, lo que se debe probablemente a modificaciones físicoquímicas basadas en reacciones de oxidación y eliminación de las impurezas superficiales más reactivas frente a ozono gas.

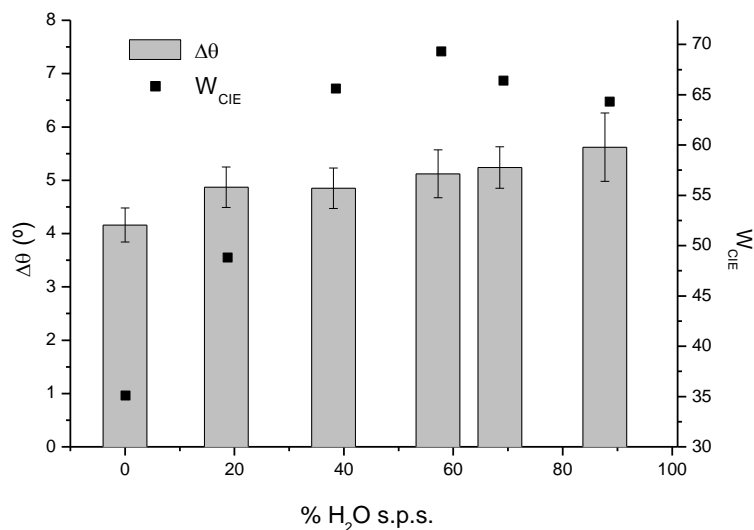


Figura 4.4.12.- Evolución de la histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$) y del grado de blanco CIE (W_{CIE}) en tejidos de algodón respecto al contenido en agua durante el tratamiento con ozono para el primer ciclo de mojado. Condiciones de tratamiento indicadas en Fig. 4.1.11.

No existe una relación clara entre el grado de blanco y la histéresis de mojado. Los grados de blanco más elevados, asociados al mayor grado de oxidación de materia coloreada, requieren de un cierto contenido en agua (40-80 % H₂O s.p.s., Fig. 4.4.12) durante la ozonización. Sin embargo, el leve pero progresivo incremento en la histéresis de mojado observado al aumentar el contenido en agua se debe probablemente no sólo al proceso de oxidación y eliminación de impurezas, sino también al efecto de los radicales del ozono en agua y al fenómeno de hidratación de las macromoléculas de celulosa.

4.4.3.2.5. Estudio del envejecimiento de muestras de algodón ozonizadas

Las fibras tratadas con ozono durante tiempos relativamente elevados (40 min) presentan inicialmente una hidrofilia alta ($\theta_a = 65.6^\circ$, Tabla 4.4.8). Sin embargo, pasado un cierto tiempo parece ser que este grado de hidrofiliad disminuye (mayores valores de θ_a , Figura 4.4.13) hasta alcanzar un valor aproximadamente constante ($\theta_a \sim 80^\circ$, Tabla 4.4.8 y Figura 4.4.13).

Tabla 4.4.8.- Ángulos de contacto fibra de algodón ozonizada-agua para tres ciclos de mojado consecutivos respecto el tiempo de envejecimiento (t). Procedimiento C. Se han analizado 13 fibras de algodón procedentes del mismo tejido ozonizado. Condiciones de tratamiento: 40 min O₃, pH = 6.5, 64.1 %H₂O s.p.s, 29.9°C, 50 L/h, postratamiento: NL + NS

t (h)	$\theta_a(^{\circ})$			$\theta_r(^{\circ})$		
	1 ^{ER} CICLO	2 ^o CICLO	3 ^{ER} CICLO	1 ^{ER} CICLO	2 ^o CICLO	3 ^{ER} CICLO
0.5	65.6	51.7	54.7	50.8	51.2	50.2
19.2	77.8	27.0	18.4	18.4	18.4	18.4
24.0	71.4	56.5	51.8	43.7	44.1	42.6
41.8	76.6	43.5	32.3	23.9	13.1	0.0
114	78.3	56.2	42.1	32.4	24.0	0.0
139	90.9	50.4	39.2	33.4	26.0	5.5
185	78.9	62.9	62.3	57.5	55.6	53.7
190	75.7	55.6	51.2	37.8	37.4	41.0
212	85.5	65.0	48.9	39.7	32.6	31.5
305	79.4	63.1	60.8	58.2	60.3	59.5
307	88.3	68.3	42.0	33.2	18.0	17.3
330	76.1	59.4	57.3	54.2	53.7	49.8
453	80.7	60.6	58.5	53.5	46.6	46.5

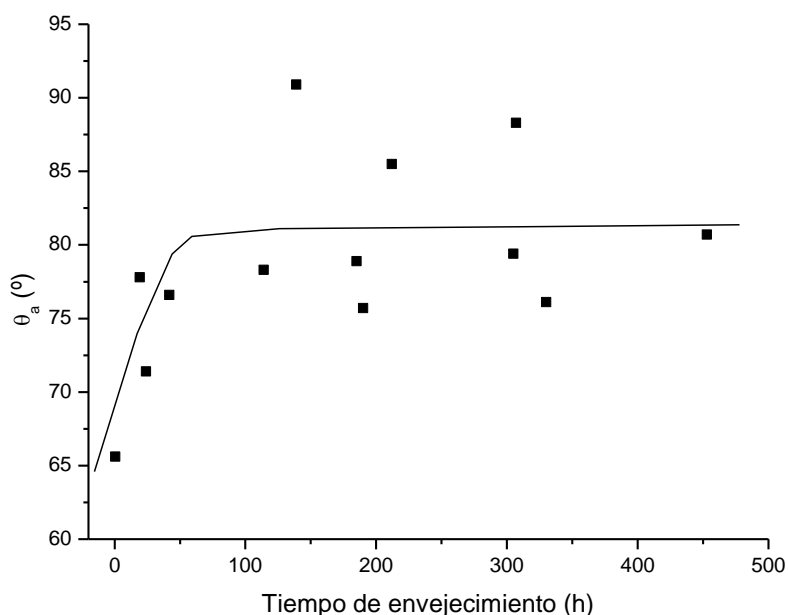


Figura 4.4.13.- Evolución del ángulo de avance (θ_a) en fibras procedentes de tejidos de algodón tratados con ozono respecto al tiempo transcurrido después de la ozonización (o tiempo de envejecimiento). Procedimiento C. Condiciones de tratamiento indicadas en Tabla 4.4.8.

Los datos de histéresis para el primer ciclo de mojado no siguen una tendencia clara con el tiempo de envejecimiento (Fig. 4.4.14). Esto se debe a que el tratamiento con

ozono no afecta de la misma manera a todas las fibras del tejido de algodón, ya que se trata de fibras naturales y, por tanto, con distinto grado de madurez.

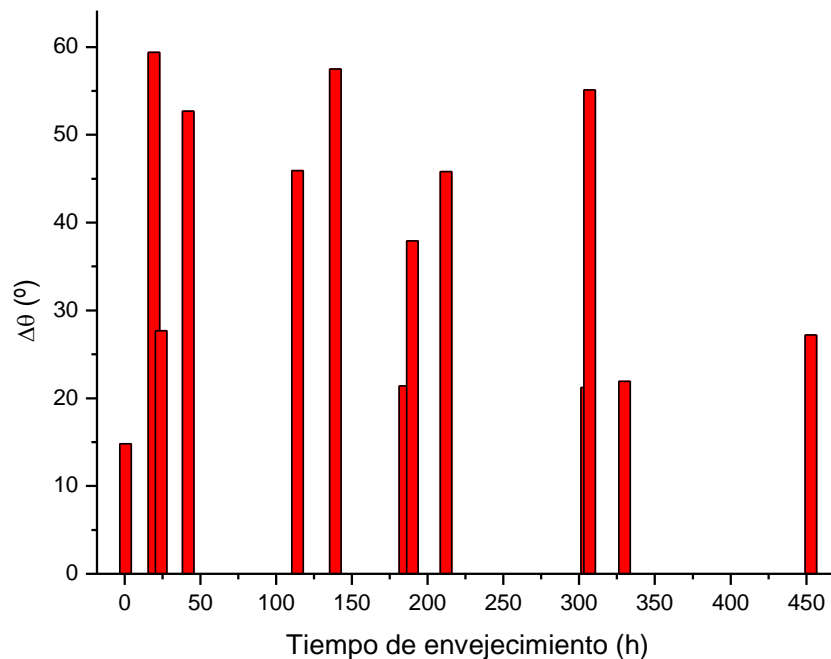


Figura 4.4.14.- Evolución de la histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$) durante el primer ciclo de mojado en fibras de algodón tratadas con ozono respecto al tiempo de envejecimiento. Condiciones de tratamiento indicadas en Tabla 4.4.8.

En las tensiometrías se han utilizado las menores velocidades de inmersión y de ascensión permitidas por el equipo (0.1 mm/min), lo que alarga el tiempo de ensayo pero permite obtener resultados más fiables y reproducibles. Las fibras analizadas están 10 minutos en contacto con el líquido de mojado por cada ciclo (5 minutos de avance y 5 minutos de retroceso). Este tiempo parece ser suficiente para alcanzar el equilibrio en el proceso de mojado ya que, en general, los valores de ángulo de contacto para el segundo y el tercer ciclo de mojado son muy similares entre sí independientemente del tiempo de envejecimiento de cada fibra (Tabla 4.4.8).

Con tal de validar si se produce realmente una disminución de la hidrofilia en los días posteriores al tratamiento con ozono o si dicha disminución es producto de la variabilidad que presentan los datos de ángulo de contacto fibras, se ha ampliado el estudio de envejecimiento. Esta ampliación ha consistido en analizar la evolución de la mojabilidad con el tiempo para diferentes sustratos (fibra y piezas de tejido) procedentes de una sola muestra de tejido de algodón tratado con ozono en las mismas condiciones experimentales que en el caso anterior. Se han analizado los

siguientes sustratos: una única fibra, diferentes fibras, un único trozo de tejido o diferentes trozos (Fig. 4.4.15).

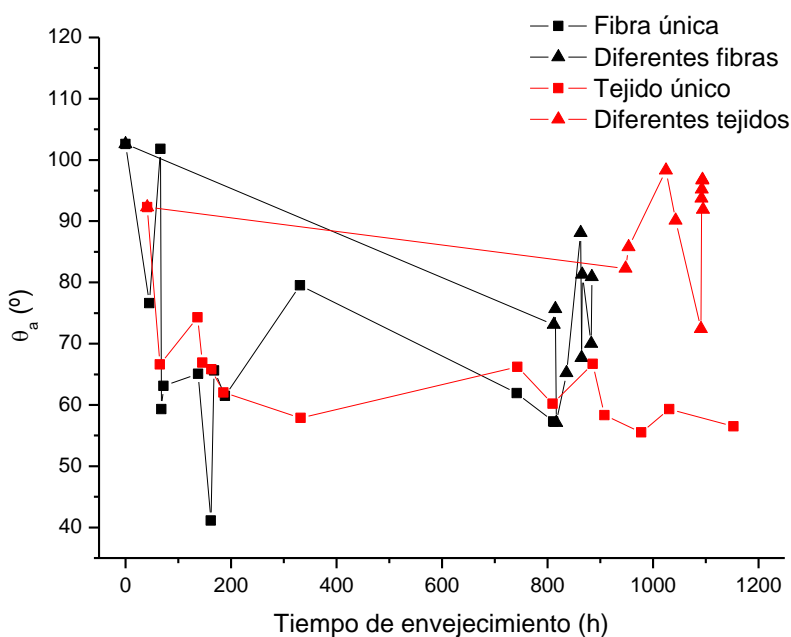


Figura 4.4.15.- Evolución del ángulo de contacto de avance (θ_a) en fibras y tejidos de algodón tratados con ozono respecto al tiempo de envejecimiento. Procedimiento B.2. Condiciones de tratamiento indicadas en Tabla 4.4.8.

Los resultados de esta ampliación del estudio de envejecimiento de algodón tratado con ozono ponen claramente en duda la ligera disminución de hidrofilia inicial observada en la muestra anterior (Tabla 4.4.18, Figs. 4.4.13 y 4.4.14), ya que en este caso se observa que el grado de hidrofiliad oscila pero se mantiene aproximadamente constante (Fig. 4.4.15). La determinación de la hidrofilia es realmente variable. Además de fenómenos de superficie relacionados con el envejecimiento, es probable que el método se vea influenciado por procesos de hinchamiento de la fibra en agua y/o hexano (fibra y tejido únicos en Fig. 4.4.15) y por la propia variabilidad de morfología de las fibras naturales (fibras y tejidos diferentes en Fig. 4.4.15). Como conclusión puede afirmarse que no existe una relación clara entre las reacciones de reversión de la blancura y el grado de hidrofilia de algodón tratado con ozono.

La figura 4.4.16 confirma que los datos de histéresis para el primer ciclo de mojado no siguen una tendencia clara respecto al tiempo de envejecimiento, tal y como se observó anteriormente en la figura 4.1.14. Las mayores histéresis se observan para

fibra única, mientras que las menores tienen lugar al analizar un único tejido. Diversos estudios sugieren que una causa de histéresis del ángulo de contacto es la absorción y retención de moléculas de líquido en las monocapas de sólido (Timmons y Zisman, 1966; Fadeev y McCarthy, 1999). Es probable que se forme una monocapa de agua adsorbida en los poros de la fibra de algodón durante el proceso de mojado de avance. Debido a la menor resistencia a la transferencia de materia que opone una fibra única respecto a la que opone una estructura compleja como un tejido, es más probable que se forme dicha monocapa de agua de forma más homogénea cuando se analiza directamente la fibra que cuando se mide el ángulo de contacto del tejido.

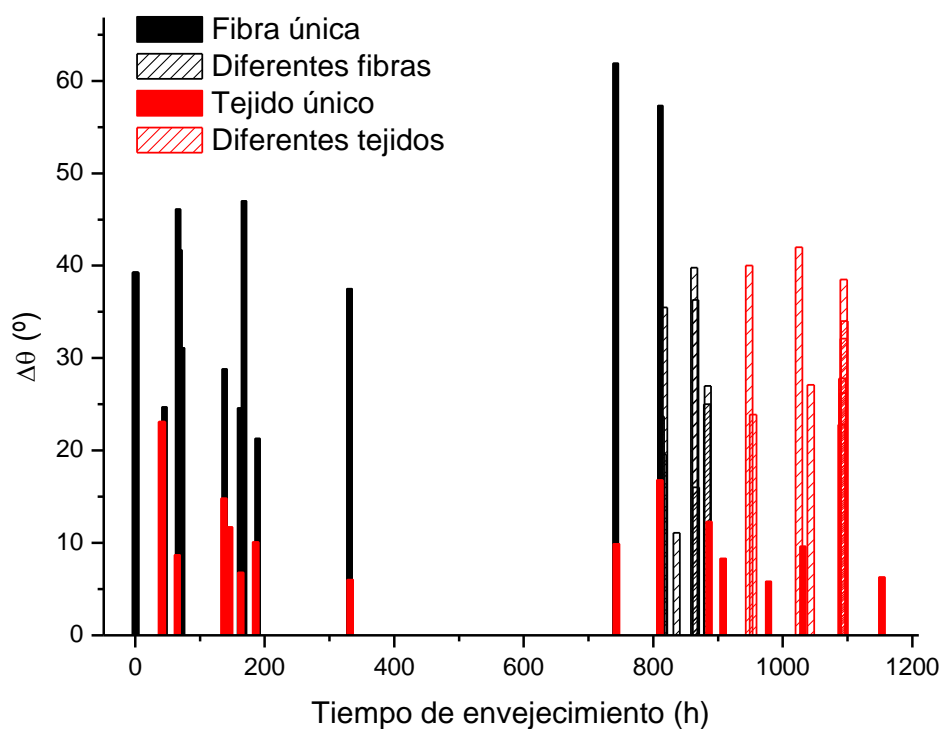


Figura 4.4.16.- Evolución de la histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$) durante el primer ciclo de mojado en fibras y tejidos de algodón tratados con ozono respecto al tiempo de envejecimiento. Condiciones de tratamiento indicadas en Tabla 4.4.8.

Se ha observado de nuevo que tanto los ángulos de avance como los de retroceso tienden a disminuir entre el primer y el segundo ciclo, siendo esta disminución independiente del tiempo de envejecimiento.

4.4.3.2.6. Comparación con procesos de preparación convencionales

En este apartado se estudia la mojabilidad de fibras procedentes de tejidos de algodón crudo sometidos a diferentes tratamientos. La tabla 4.4.9 muestra los resultados de ángulo de contacto de diferentes fibras de algodón para tres ciclos de mojado consecutivos. Las fibras analizadas son de algodón crudo (CO/C rudo), crudo extraído con CCl_4 (CO/Crudo $_{\text{CCl}_4}$), descrudado alcalino (CO/NaOH), tratado con ozono (CO/O $_3$) y blanqueado con peróxido (CO/H $_2$ O $_2$) (ver descripción de tratamientos sobre tejidos en apartados 3.1.1, 3.1.2 y 3.3.3).

Tabla 4.4.9.- Ángulos de contacto fibra de algodón-agua para tres ciclos de mojado consecutivos. Procedimiento C. Condiciones de tratamiento de la muestra ozonizada: 60 min O $_3$, pH = 6.5, 59.0 %H $_2$ O s.p.s., 25.8°C, 50 L/h.

	CO/Crudo	CO/Crudo $_{\text{CCl}_4}$	CO/NaOH	CO/O $_3$	CO/H $_2$ O $_2$
$\theta_a(^{\circ})$ 1 ^{ER} CICLO	92.9 \pm 11.9 (n=5)	79.0 \pm 8.7 (n=5)	74.9 \pm 5.8 (n=2)	86.9 \pm 11.8 (n=5)	68.2 \pm 13.6 (n=8)
$\theta_a(^{\circ})$ 2 ^O CICLO	85.6 \pm 6.9 (n=2)	67.0 \pm 8.9 (n=5)	53.1 \pm 6.2 (n=2)	62.0 \pm 17.4 (n=5)	59.1 \pm 16.4 (n=8)
$\theta_a(^{\circ})$ 3 ^{ER} CICLO	82.7 \pm 6.1 (n=2)	64.1 \pm 8.6 (n=5)	52.7 \pm 3.5 (n=2)	57.8 \pm 21.9 (n=5)	56.3 \pm 19.1 (n=8)
$\theta_r(^{\circ})$ 1 ^{ER} CICLO	76.2 \pm 16.8 (n=5)	50.6 \pm 5.9 (n=5)	37.7 \pm 10.7 (n=2)	39.7 \pm 22.8 (n=5)	51.6 \pm 18.8 (n=8)
$\theta_r(^{\circ})$ 2 ^O CICLO	78.1 \pm 12.9 (n=2)	49.1 \pm 6.0 (n=5)	39.0 \pm 8.3 (n=2)	35.3 \pm 21.6 (n=5)	49.3 \pm 20.8 (n=8)
$\theta_r(^{\circ})$ 3 ^{ER} CICLO	75.6 \pm 12.1 (n=2)	48.6 \pm 4.7 (n=5)	37.7 \pm 5.7 (n=2)	34.9 \pm 23.6 (n=5)	45.9 \pm 26.0 (n=8)

Los datos de ángulo de contacto de avance promedio para el primer ciclo de mojado (Tabla 4.4.9) muestran que la fibra con mayor hidrofilia es la blanqueada con peróxido (68.2 $^{\circ}$), seguida de la descrudada (74.9 $^{\circ}$), la extraída con CCl_4 (79.0 $^{\circ}$), la tratada con ozono (86.9 $^{\circ}$) y, finalmente, la fibra de algodón crudo (92.9 $^{\circ}$).

La tabla 4.4.9 muestra que la extracción con CCl_4 de algodón crudo elimina parcialmente la capa lipídica superficial. En consecuencia, aumenta la hidrofilia de la fibra (92.9 $^{\circ}$ > 79.0 $^{\circ}$). Por otro lado, la histéresis del primer ciclo de mojado (Fig. 4.4.17) en la fibra extraída ($\Delta\theta = 28.5^{\circ}$) es mayor a la de la fibra cruda ($\Delta\theta = 16.7^{\circ}$). Por tanto, la fibra extraída presenta una superficie más heterogénea. Esto indica que

los compuestos orgánicos extraídos, de naturaleza hidrófoba, han dejado al descubierto otros compuestos más hidrófilos (celulosa, proteínas, sales inorgánicas, etc.) presentes en la superficie de fibras de algodón.

Los ángulos de contacto de avance en tejidos de algodón descrudados convencionalmente se sitúan en el rango 45-55° (Hsieh y Yu, 1992). Sin embargo, la mojabilidad de fibras, hilos y tejidos de algodón descrudados dependen fuertemente de las condiciones en las que ha tenido lugar el proceso de descrudado (Hsieh et al., 1996). En este caso, las fibras de algodón descrudado presentan un valor de ángulo de contacto de avance de 74.9° (Tabla 4.4.9), por lo que es muy probable que el descrudado alcalino se haya realizado en condiciones relativamente suaves. Este hecho está en consonancia con las pequeñas diferencias de grado de polimerización (DP) observadas entre algodón crudo (DP = 2715) y algodón descrudado (DP = 2631) (ver Tabla 4.1.10, apartado 4.1.9).

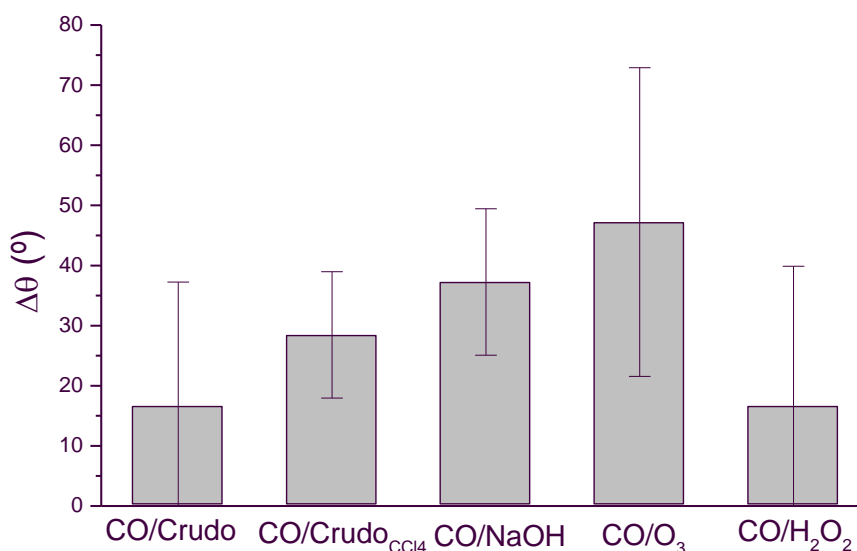


Figura 4.4.17.- Histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$) del primer ciclo de mojado para las fibras de algodón analizadas. Condiciones de tratamiento indicadas en Tabla 4.4.9.

El proceso de descrudado se utiliza para eliminar impurezas de la fibra cruda (92.9° > 74.9°, Tabla 4.4.17). Los efectos de dicho proceso son aún más intensos que los alcanzados mediante extracción con CCl₄. Esto se debe a que la hidrofilia de la fibra descrudada (74.9°) es mayor a la de la fibra extraída (79.0°) y a que la fibra descrudada presenta mayor heterogeneidad química superficial ($\Delta\theta = 37.3^\circ$) que la fibra extraída ($\Delta\theta = 28.5^\circ$).

Los valores promedio de ángulo de contacto de retroceso para el primer ciclo de mojado (Tabla 4.4.9) presentan una ordenación distinta a la de los valores correspondientes de ángulo de contacto de avance: fibra descrudada (37.7°) < fibra tratada con ozono (39.7°) << fibra extraída con CCl_4 (50.6°) < fibra blanqueada con peróxido (51.6°) << fibra cruda (76.2°).

Las diferencias observadas entre los valores de histéresis del primer ciclo en las fibras analizadas (Fig. 4.4.17) indican que la fibra que presenta una superficie químicamente más heterogénea es la tratada con ozono ($\Delta\theta = 47.2^\circ$), mientras que la más homogénea es la blanqueada con peróxido ($\Delta\theta = 16.6^\circ$).

Las fibras tratadas con ozono parecen estar recubiertas de una capa lipídica, ya que el ángulo de contacto de avance para el primer ciclo (86.9°) es muy similar al obtenido en algodón crudo (92.9°). Sin embargo, dicha capa lipídica podría estar entreenlazada con compuestos muy hidrófilos situados a un nivel de profundidad inmediatamente inferior a la capa lipídica. Dichos compuestos pueden formar parte de cadenas moleculares que, mediante procesos de rotación y/o translación (Extrand y Kumagai, 1997; Fadeev y McCarthy, 1999) salen a la superficie y se hacen visibles en el proceso de retroceso, aspecto que no ocurre con las fibras crudas.

Al mojar cualquiera de las fibras tratadas, estas tienden a aumentar su hidrofilia. Este fenómeno puede apreciarse con claridad observando la disminución en los ángulos de contacto de avance producida entre ciclos consecutivos para todas las fibras analizadas (Tabla 4.4.9). Esta disminución es mucho mayor entre el primer y el segundo ciclo que entre el segundo y el tercero, donde todavía se observan diferencias. En consecuencia, no se puede asegurar que después del tercer ciclo se haya alcanzado el equilibrio en el proceso de mojado.

Por el contrario, el efecto de aumento de hidrofilia observado al comparar los ángulos de contacto de retroceso entre ciclos consecutivos es mucho menor al producido en el proceso de avance (Tabla 4.4.9). Esto se debe probablemente a que

los compuestos más hidrófilos dispuestos en la subsuperficie sólo necesitan de una única capa molecular de agua para reorientarse y emerger hacia la superficie.

4.4.4. Método de Washburn

Este apartado se divide en dos partes bien diferenciadas. La primera parte se trata del estudio y la justificación de la metodología utilizada para determinar del ángulo de contacto de tejidos de algodón por el método de Washburn. En la segunda parte se muestran los resultados de ángulo de contacto y absorción de líquidos obtenidos al comparar los tejidos ozonizados con los sometidos a tratamientos convencionales.

4.4.4.1. Estudio y justificación de la metodología utilizada

4.4.4.1.1. Utilización de cilindro de sorción

Se ha analizado el ángulo de contacto de diferentes muestras de algodón mediante el método de Washburn o de sorción. Para ello, se ha utilizado un cilindro de sorción y se ha estudiado la sorción directa sobre tejido de algodón.

Método de sorción con cilindro

Se ha analizado algodón crudo y algodón blanqueado con peróxido. Para ello, se han utilizado diferentes configuraciones: polvo, fibra o tejido enrollado. En ninguno de los tres casos se han obtenido resultados de medidas de ángulo de contacto fiables y reproducibles. Las posibles causas de la falta de fiabilidad de este método son las siguientes:

- El algodón crudo es hidrófobo (no absorbe agua). En consecuencia, no es un sustrato sólido adecuado para el análisis mediante este método.
- El algodón blanqueado con peróxido es hidrófilo y absorbe agua. Sin embargo, la cantidad de agua absorbida y la velocidad de absorción han sido muy variables entre diferentes experimentos de sorción. Esto se debe a un mal contacto de la base del cilindro con la muestra y a las dificultades en conseguir empaquetamientos de muestra de algodón reproducibles.

Método de sorción sin cilindro

Se ha utilizado debido a que un tejido ya es en sí mismo un sólido poroso.

4.4.4.1.2. Geometría óptima de la muestra

Los resultados del estudio sobre la influencia de las dimensiones del tejido de algodón en las mediciones de ángulo de contacto muestran que las diferencias en los valores de ángulo de contacto son mínimas. Se observa una ligera disminución de la variabilidad a mayores dimensiones tiene el tejido (Fig. 4.4.18).

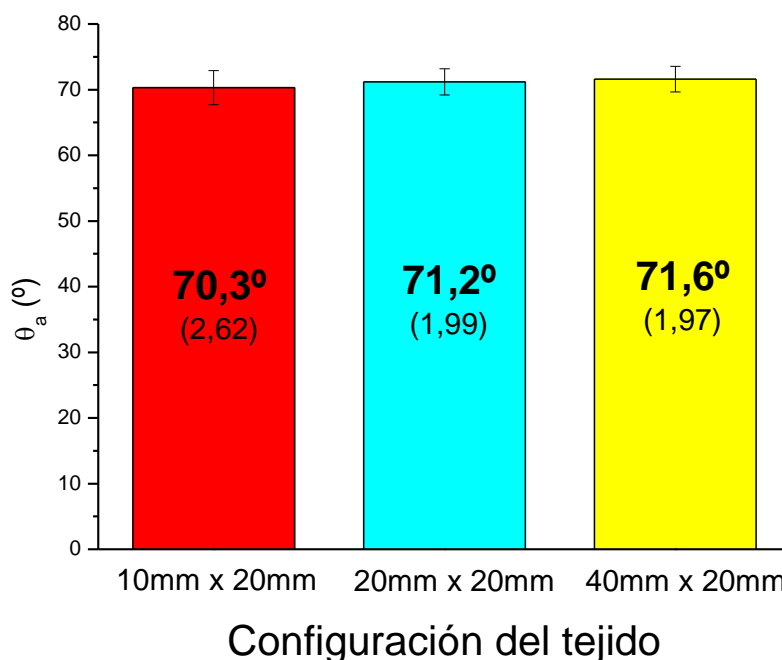


Figura 4.4.18.- Efecto de la geometría de tejido de algodón blanqueado con peróxido sobre la determinación del ángulo de contacto (θ_a) mediante el método de sorción directo. Valores entre paréntesis: desviación estándar entre cinco experimentos idénticos

El porcentaje de absorción máxima de n-decano y de agua destilada respecto a la configuración del tejido indica que a mayores dimensiones tiene el tejido, menor es la absorción de líquido en el mismo (Fig. 4.4.19). Esto se puede deber, entre otras cosas, a: efectos de gravedad, capilaridad de los extremos del tejido (parece ser superior a la global) y evaporación del líquido (en caso de que este tenga una alta volatilidad). Con la geometría 20mm x 20mm se obtienen valores intermedios y una variabilidad aceptable, además de utilizarse una cantidad de muestra relativamente pequeña. Por tanto, se ha escogido 20mm x 20mm como las dimensiones óptimas para analizar muestras de tejidos de algodón mediante el método de Washburn utilizando el tensiómetro especificado en el apartado 3.2.5.

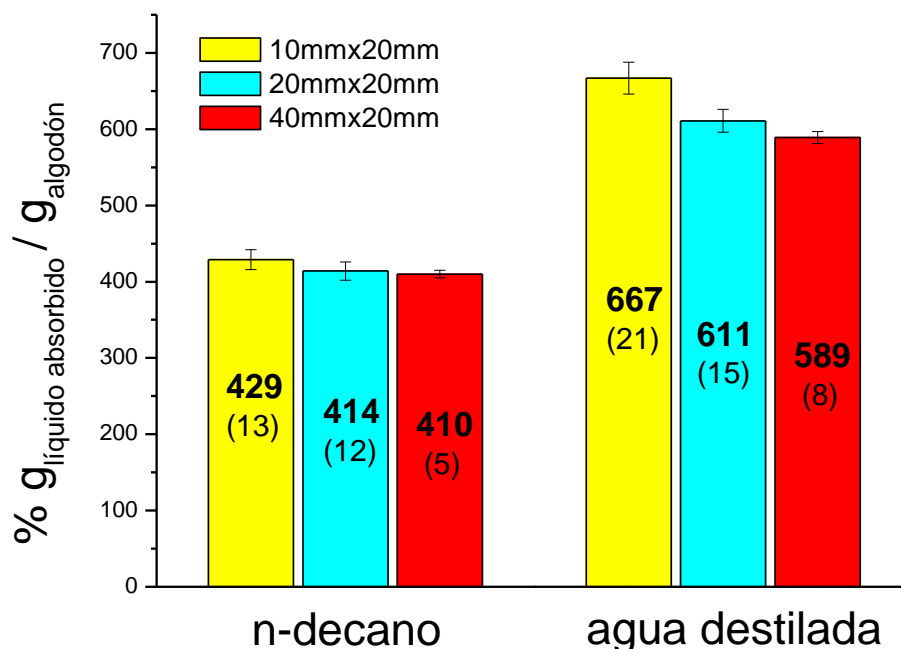


Figura 4.4.19.- Efecto de la geometría de tejido de algodón blanqueado con peróxido sobre la absorción máxima de líquido (n-decano o agua) en el tejido. Valores entre paréntesis: desviación estándar entre cinco experimentos idénticos

4.4.4.2. Resultados obtenidos

4.4.4.2.1. Ángulo de contacto

Los tejidos de algodón crudo son claramente hidrófobos. En consecuencia, no es posible determinar su ángulo de contacto mediante el método de sorción (Fig. 4.4.20). Los tejidos de algodón blanqueados con peróxido son ligeramente más hidrófilos ($71.2 \pm 2.0^\circ$) que los tejidos descruados ($75.4 \pm 4.7^\circ$) (Fig. 4.4.20). Estos resultados están en consonancia con los observados en el *drop test* (Tabla 4.4.3) y mediante el método de Wilhelmy (Tabla 4.4.9), donde los ángulos de contacto de avance son de $92.9 \pm 11.9^\circ$ para fibras de algodón crudo, de $74.9 \pm 5.8^\circ$ para fibras descruadas y de $68.2 \pm 13.6^\circ$ para fibras blanqueadas con peróxido. Sin embargo, la variabilidad de los ángulos de contacto es mucho mayor sobre fibra que sobre tejido. Esto también ha sido observado por otros autores en estudios anteriores de mojabilidad de algodón en agua (Hsieh y Yu, 1992; Hsieh, 1994).

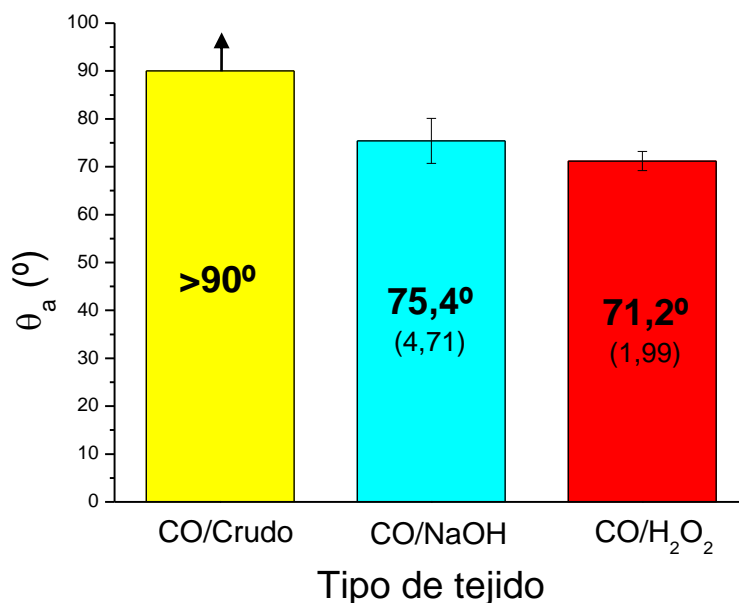


Figura 4.4.20.- Ángulo de contacto (θ_a) de diferentes tejidos de algodón en agua. Valores entre paréntesis: desviación estándar entre cinco experimentos idénticos

4.4.4.2.2. Absorción de líquidos

La absorción de n-decano en tejidos descrudados o blanqueados con peróxido es muy similar. Sin embargo, los tejidos de algodón crudo absorben una mayor cantidad de n-decano (Fig. 4.4.21). Esto sugiere que la capa lipídica presente en el tejido de algodón crudo facilita la absorción de n-decano por capilaridad en mayor medida que los compuestos hidrófobos presentes en los tejidos descrudados o blanqueados.

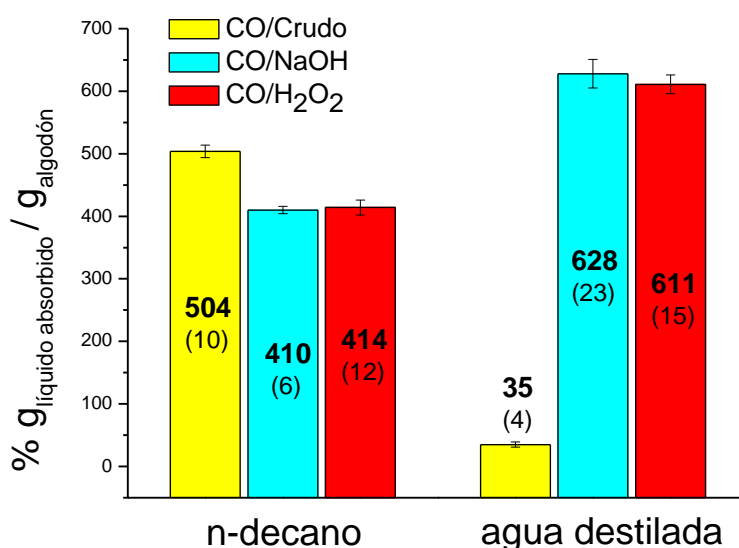


Figura 4.4.21.- Absorción máxima de líquido (n-decano o agua) en diferentes tejidos de algodón. Valores entre paréntesis: desviación estándar entre cinco experimentos idénticos

Por otro lado, la absorción de agua en tejidos crudos (hidrófobos) es prácticamente nula. Sin embargo, tanto los tejidos descrudados como los blanqueados absorben una gran cantidad de agua, siendo esta absorción ligeramente superior en los tejidos descrudados (Fig. 4.4.21). Esto sugiere que, aunque la mojabilidad de los tejidos blanqueados (71.2°) sea levemente superior a la de los descrudados (75.4°), estos poseen una cantidad de grupos hidrófilos (hidroxilos, ácidos carboxílicos) e hidrófobos residuales (grasas y ceras) en la fibra y/o una porosidad muy similar a la de los tejidos blanqueados con peróxido.

4.4.5. Conclusiones

El análisis de la tensión superficial de agua, n-hexano y n-decano mediante el método de la placa proporciona mejores resultados que mediante el método del anillo.

La tensión superficial de las aguas de lavado de los tejidos ozonizados disminuye debido probablemente a la disolución de compuestos de bajo peso molecular oxidados y presentes en la superficie.

El método de la gota no permite diferenciar las propiedades de mojado de tejidos de algodón extraídos con CCl_4 u ozonizados a diferentes tiempos de tratamiento.

Se ha optimizado la metodología de determinación del ángulo de contacto mediante el método de Wilhelmy, determinando: el tiempo de secado mínimo, las profundidades de inmersión y el orden de las etapas óptimo.

Se ha observado que el ángulo de contacto disminuye progresivamente a medida que aumenta el tiempo de ozonización.

Los incrementos de pH alcalinos en procesos de ozonización cortos (aproximadamente 10 min de tratamiento) comportan una disminución progresiva del ángulo de contacto de retroceso. Esto sugiere que los compuestos derivados de la

descomposición de ozono en agua oxidan las impurezas superficiales en mayor medida que el ozono molecular.

Las muestras ozonizadas y lavadas en frío presentan un carácter anfótero, mientras que si el lavado es en caliente, la superficie posee un carácter ácido.

Los procesos de ozonización de algodón con diferentes contenidos en agua no comportan diferencias significativas en los ángulos de contacto.

No se ha observado una relación clara entre el envejecimiento de las muestras de algodón ozonizadas en húmedo y las propiedades de mojado.

Los tejidos de algodón blanqueados con peróxido o descrudados presentan una hidrofilia muy superior a la de los tejidos ozonizados. Sin embargo, los ángulos de contacto de retroceso de las fibras ozonizadas son inferiores a los de las fibras blanqueadas con peróxido.

El análisis del ángulo de contacto de algodón mediante el método de Washburn proporciona resultados fiables y reproducibles si se utiliza el tejido directamente como sólido poroso, evitando el uso de cilindro de sorción.

Los valores de ángulo de contacto obtenidos mediante el método de Washburn para tejidos blanqueados con peróxido y descrudados están en consonancia con los obtenidos previamente mediante el método de Wilhelmy. Sin embargo, el método de sorción no permite determinar ángulos de contacto superiores a 90° (hidrófobos), siendo este el caso del algodón crudo.

4.5. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE TEJIDOS DE ALGODÓN MEDIANTE XPS

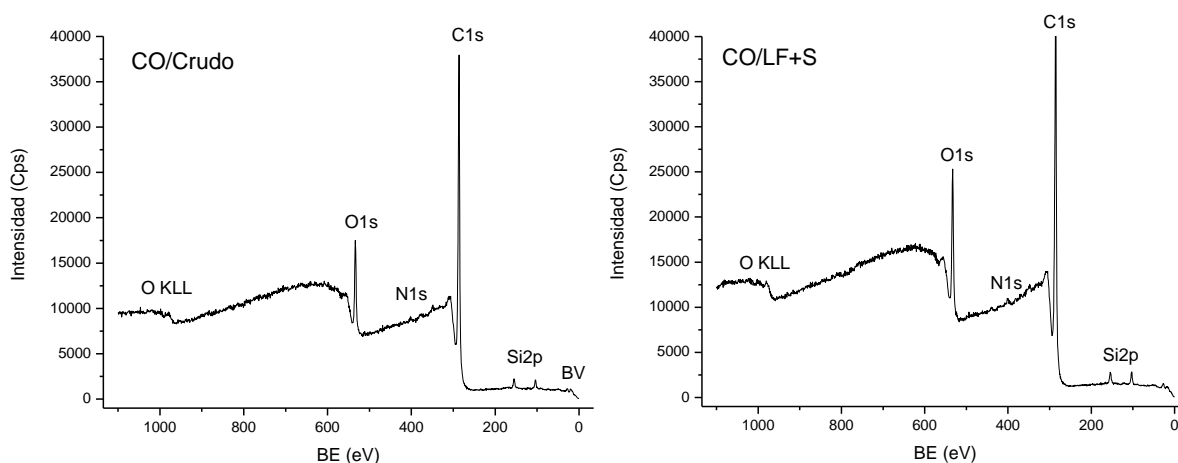
En este apartado se analizan los resultados obtenidos al utilizar la técnica de XPS para estudiar cambios superficiales (composición elemental, perfiles de composición en profundidad, porcentaje de grupos funcionales) producidos en diferentes tejidos de algodón: crudo, descrudado alcalino, blanqueado convencional con peróxido, crudo y extraído con CCl_4 , descrudado y extraído con CCl_4 y tratados con ozono.

En este apartado se ha estudiado la superficie de tejidos de algodón cuyas grasas y ceras se han extraído con tetracloruro de carbono (CCl_4). Estos tejidos extraídos se han caracterizado mediante XPS por dos motivos. Por un lado se pretende tener un mayor conocimiento tanto de la composición química como de la distribución de compuestos superficiales en la superficie de la fibra de algodón. En segundo lugar, se desea poder comparar los cambios superficiales que deben producirse entre los tejidos extraídos y los tejidos de algodón analizados (crudo, descrudado, tratado con ozono y blanqueado con peróxido).

4.5.1. Composición elemental de fibras de algodón

4.5.1.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono

Se han comparado las modificaciones superficiales producidas como consecuencia de tratamientos de fibras de algodón crudo con ozono durante distintos tiempos de tratamiento. La Tabla 4.5.1 muestra las medidas de grado de blanco CIE (W_{CIE}) y los porcentajes de composición elemental superficial obtenidos a partir del análisis de los espectros XPS generales (Fig. 4.5.1).



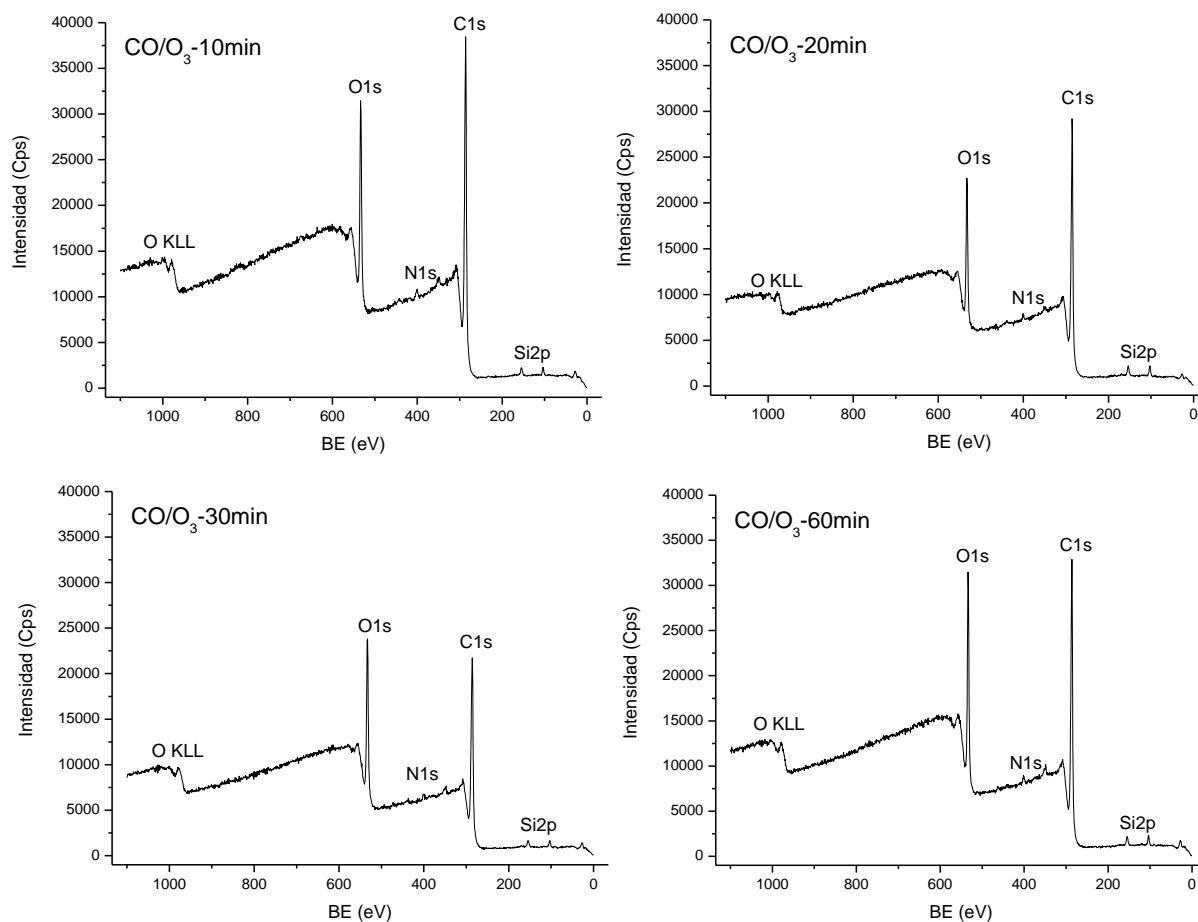


Figura 4.5.1.- Espectros de XPS generales de tejidos de algodón; CO/Crudo (crudo), CO/LF+S (lavado en frío y secado), CO/O₃ (tratado con ozono en las siguientes condiciones: 10, 20, 30 y 60 min O₃, pH=6.63, 51.7-70.1 %H₂O s.p.s, 25.3-26.0°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S)

Los resultados de la tabla 4.5.1 muestran las diferencias en la composición superficial de las fibras de algodón sometidas a diferentes tratamientos. La superficie de las fibras de algodón está compuesta principalmente de carbono y oxígeno, aunque también se ha detectado nitrógeno (Tabla 4.5.1) y diferentes tipos de impurezas superficiales (principalmente silicio). En algunas ocasiones también han detectado trazas superficiales de elementos halogenados, como: flúor, cloro, etc. y algunos elementos metálicos, como: calcio, sodio, magnesio, etc. Estos elementos detectados a concentraciones tan bajas forman parte de la composición superficial propia de la fibra natural de algodón, aunque también pueden encontrarse en preparaciones de bajo peso molecular (aceites, grasas, etc.), en su mayor parte encolados (o aceites de ensimaje) añadidos a los hilos de algodón crudo previa etapa de tejeduría. No se descartan contaminaciones en alguna de las muestras producidas durante su preparación o durante el mismo análisis por XPS (aceites de la bomba de vacío).

Un primer análisis de la relación O/C nos lleva a la conclusión de que la fibra de algodón crudo contiene una gran cantidad de impurezas en su superficie (O/C = 0.13, Tabla 4.5.1). Este aspecto se evidencia si se compara con las relaciones O/C para la celulosa: O/C = 0.83, pulpa kraft blanqueada: O/C = 0.80, compuesto modelo de lignina: O/C = 0.32 (insoluble) y compuesto modelo de extracto céreo: O/C = 0.11 (soluble) (Laine et al., 1994). Este resultado confirma el hecho de que las fibras de algodón están cubiertas por una primera capa hidrófoba (cutícula) que cubre la pared primaria y que está compuesta de ácidos grasos, ceras, resinas extraíbles y proteínas (Buchert et al., 2001).

Tabla 4.5.1.- Composición elemental superficial y grado de blanco CIE (W_{CIE}) de tejidos de algodón; Cel (Celulosa, teórica), CO/Crudo (crudo), CO/LF+S (lavado en frío y secado), CO/O₃ (tratado con ozono en las condiciones indicadas en Fig. 4.5.1). Los datos originales se han corregido para eliminar el efecto del Si2p y de otras impurezas superficiales (F1s, Cl2p, Na1s, Ca2p).

	Cel	CO/Crudo	CO/LF+S	CO/O ₃ - 10min	CO/O ₃ - 20min	CO/O ₃ - 30min	CO/O ₃ - 60min
% C1s	54.6	87.3	85.0	78.1	79.3	73.5	74.8
% O1s	45.5	11.7	13.4	20.0	19.3	25.0	23.6
% N1s	0.0	1.0	1.6	1.8	1.3	1.5	1.6
O/C	0.83	0.13	0.16	0.26	0.24	0.34	0.32
C/N	∞	88.1	51.8	42.4	60.6	48.6	47.4
W_{CIE}	-	11.4	34.0	66.5	76.1	78.4	80.6

Todas las muestras ozonizadas (CO/O₃) han recibido un tratamiento posterior de lavado en frío y secado (CO/LF+S), que sirve como muestra de referencia para evaluar el efecto del ozono.

Existe una correlación aceptable entre el grado de blanco CIE y la relación O/C (Fig. 4.5.2). Además, se observa una tendencia a incrementarse la relación O/C con el tiempo de tratamiento con ozono (Tabla 4.5.1). Esto se debe fundamentalmente a fenómenos de oxidación superficial (celulosa, materia coloreada, pectinas, etc.) y de eliminación de sustancias hidrosolubles, lo que queda evidenciado en la figura 4.5.2.

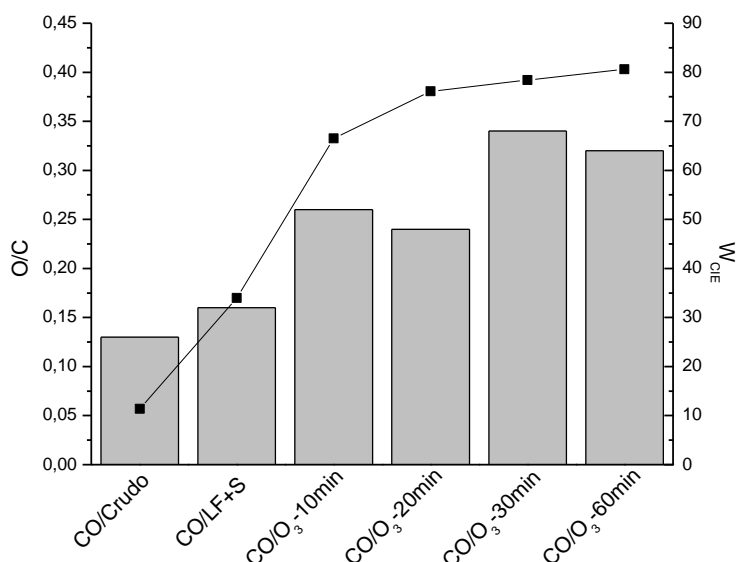


Figura 4.5.2.- Influencia del tiempo de tratamiento con ozono en el contenido de oxígeno superficial (O/C, columnas) y relación con el grado de blanco CIE (W_{CIE} , —■—). Condiciones de tratamiento con ozono indicadas en Fig. 4.5.1.

Los incrementos del grado de blanco al realizar únicamente un lavado en frío y un secado sobre muestras de algodón crudo (Fig. 4.5.2) no se deben a procesos oxidativos como ocurre en los tratamientos con ozono, sino a la eliminación de materia coloreada presente en la fibra y soluble en agua.

4.5.1.2. Estudio del envejecimiento de muestras de algodón ozonizadas

En el apartado 4.3 se han estudiado los efectos de pérdida del grado de blanco con el tiempo para muestras de algodón ozonizadas. En el presente apartado se analizan mediante XPS las modificaciones químicas superficiales asociadas a estos fenómenos de envejecimiento. Se han utilizado los espectros de XPS generales para identificar y cuantificar los elementos presentes en la superficie de tejidos de algodón crudo y blanqueados con ozono a diferentes tiempos de envejecimiento (1, 7, 17, 88 y 308 días) (Tabla 4.5.2).

La tabla 4.5.2 permite ordenar los siguientes elementos en función de su abundancia en la superficie: C1s > O1s > N1s ~ Si2p > Otros (Ca2p, F1s, Cl2p).

La manipulación de las muestras analizadas se ha realizado con sumo cuidado utilizando pinzas para evitar la introducción de nuevas impurezas superficiales (sudor o grasa de los dedos de las manos, por ejemplo). El análisis de las muestras

CO/Crudo y CO/O₃-1día por triplicado indica que los resultados mostrados en la Tabla 4.5.2 son reproducibles.

Tabla 4.5.2.- Efecto del envejecimiento en la composición elemental superficial y grado de blanco CIE (W_{CIE}) de tejidos de algodón; Cel (Celulosa, teórica), CO/Crudo (crudo), CO/O₃ (tratado con ozono en las siguientes condiciones: 60 min O₃, pH=6.5, 62.7 %H₂O s.p.s, 25.3°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S; para diferentes días de envejecimiento)

	Cel	CO/Crudo	CO/O ₃ – 1día	CO/O ₃ – 7días	CO/O ₃ – 17días	CO/O ₃ – 88días	CO/O ₃ – 308días
C1s	54.6	87.16	70.98	74.14	72.16	70.16	71.50
O1s	45.5	9.94	26.94	22.93	25.89	27.97	25.96
N1s	0.0	0.76	0.72	1.05	0.85	0.69	1.36
Si2p	0.0	1.44	1.23	1.41	0.70	1.18	1.18
Ca2p	0.0	0.00	0.00	0.47	0.39	0.00	0.00
F1s	0.0	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl2p	0.0	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
O/C	0.83	0.11	0.38	0.31	0.36	0.40	0.36
C/N	∞	114.7	98.6	70.6	84.9	101.7	52.6
C/Si	∞	60.53	57.7	52.6	103.1	59.5	60.6
W_{CIE}	-	15.0	93.3	88.1	83.7	73.7	7.9

Por un lado, no se ha observado una relación clara entre la pérdida progresiva de grado de blanco y la evolución de la composición elemental del algodón ozonizado respecto al tiempo de envejecimiento (Tabla 4.5.2).

Por otro lado, se observa que los tejidos tratados con ozono poseen relaciones O/C entre 0.11 (CO/Crudo) y 0.83 (celulosa). Esto sugiere que el blanqueo no ha conseguido eliminar totalmente las impurezas presentes en la fibra de algodón. Los incrementos en la relación O/C evidencian que se ha producido una oxidación superficial de estas fibras. Los principales efectos producidos por los tratamientos con ozono son probablemente estos:

- a) Modificación química de celulosa, pectinas, materia coloreada y cadenas lipídicas (formación de grupos hidrófilos fundamentalmente por reacciones de oxidación).
- b) Eliminación de material debido a la formación de compuestos volátiles como CO y CO₂ (fundamentalmente por reacciones de sobreoxidación de grupos carboxílicos).

- c) Eliminación de las impurezas más hidrosolubles (sales, compuestos de bajo peso molecular con una cierta polaridad) durante el proceso de lavado.
- d) a), b) y/o c) simultáneamente.

La relación C/Si de las muestras de algodón crudo es muy similar a la de las muestras ozonizadas. No ocurre lo mismo con la relación C/N, que tiende a disminuir respecto al algodón crudo para las muestras ozonizadas (Tabla 4.5.2). Esta disminución de la relación C/N sugiere que las proteínas presentes en el algodón tratado con ozono se encuentran en capas más superficiales que las presentes en algodón crudo, seguramente como consecuencia de los procesos de ozonización y de lavado. Este comportamiento también se observó para algodón ozonizado a diferentes tiempos de tratamiento (Tabla 4.5.1).

4.5.1.3. Comparación con procesos de preparación convencionales

La tabla 4.5.3 muestra los valores del grado de blanco CIE y la composición elemental en superficie obtenida mediante el análisis de los espectros generales de XPS sobre muestras de algodón sometidas a diferentes tratamientos.

Tabla 4.5.3.- Composición elemental superficial y grado de blanco de tejidos de algodón. Cel (Celulosa, teórica), Crudo, Crudo_{CCl4} (crudo y extraído), NaOH (descrudado alcalino), NaOH_{CCl4} (descrudado y extraído), O₃ (tratado con ozono en las condiciones indicadas en la Tabla 4.5.2), H₂O₂ (blanqueado convencional con peróxido). Los datos originales (ver Tabla 4.5.2) se han corregido para eliminar el efecto de impurezas superficiales (principalmente del Si2p)

	Cel	Crudo	Crudo _{CCl4}	NaOH	NaOH _{CCl4}	O ₃	H ₂ O ₂
C1s	54.55	87.17	67.25	62.48	60.62	71.04	71.81
O1s	45.45	10.01	29.29	35.84	37.61	26.95	25.08
N1s	0.00	0.75	2.81	0.00	1.29	0.76	0.78
O/C	0.83	0.11	0.44	0.57	0.62	0.38	0.35
C/N	∞	116	23.9	∞	47.0	93.5	92.1
W _{CIE}	-	14.5	15.4	61.8	62.6	95.3	94.5

Los análisis de XPS de los tejidos de algodón crudo y descrudado extraídos con CCl₄ muestran que en ambos casos disminuye el contenido en carbono (C1s) mientras aumenta el contenido en oxígeno (O1s) como consecuencia de la extracción de materia orgánica. Este efecto es más intenso para los tejidos de algodón crudo (O/C: 0.11 → 0.44) que para los tejidos de algodón descrudados

(O/C: 0.57 → 0.62). El incremento de la relación O/C producido al extraer materia orgánica de tejidos descrudados indica que la fibra de algodón todavía contiene grasas y ceras después del proceso de descrudado alcalino.

Las muestras de algodón extraídas presentan un contenido de nitrógeno (N1s) superficial mayor (menor relación C/N, Tabla 4.5.3) que las muestras iniciales sin extracción. Este nitrógeno superficial está asociado a las proteínas presentes en las capas más externas de las fibras de algodón. Las proteínas superficiales del algodón se componen básicamente de aminoácidos, principalmente serina e hidroxiprolina (Raven et al., 1991), con una relación C/N teórica media de 4.0. El menor valor de las relaciones C/N obtenidas experimentalmente para las muestras de algodón analizadas es de 23.9 (correspondiente a la muestra cruda y extraída). Al ser este valor claramente superior a una relación C/N de 4, se puede afirmar que todas las muestras (extraídas o no) presentan un determinado contenido superficial de grasas y ceras (ricas en carbono) que recubren cadenas protéicas. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Buchert et al., 2001 para tejidos de algodón extraídos con acetona.

Las ceras son las impurezas más difíciles de eliminar. Se trata de sustancias muy complejas compuestas de alcoholes de alto peso molecular y ácidos grasos en forma libre o esterificada. Se cree que están unidas a celulosa, pectina y proteínas residuales. Las proteínas del algodón se componen de residuo protoplásmico y se cree que son la causa de la coloración del algodón (Freytag y Donzé, 1983; Lange, 1998; Okada et al., 1998; Buchert et al., 2000). Se ha observado un leve crecimiento del grado de blanco en los tratamientos de extracción de algodón crudo (WI_{CIE} : 14.5 → 15.4) y de algodón descrudado (WI_{CIE} : 61.8 → 62.6). Esto sugiere que durante la extracción con disolvente se elimina una pequeña cantidad de grupos cromóforos presentes en el extracto orgánico (grasas, ceras, resinas, etc.). Durante el descrudado industrial; además de grasas, ceras, resinas, sales minerales y pectinas; parece ser que también se eliminan parte de las glucoproteínas de menor peso molecular (ver disminución del contenido de N1s en Tabla 4.5.3).

El proceso de descrudado (O/C = 0.57) muestra una mayor capacidad de eliminar impurezas de la fibra de algodón que los tratamientos con ozono (O/C = 0.38) o con

peróxido de hidrógeno ($O/C = 0.35$). Los procesos de descrudado, extracción con disolvente orgánico, tratamiento con ozono y blanqueo con peróxido no eliminan las impurezas presentes en la superficie de la fibra de algodón al completo, ya que las relaciones O/C obtenidas para estos tejidos son inferiores a 0.83 (relación O/C teórica para la celulosa). Se ha observado que la composición elemental superficial de los tejidos tratados con ozono es muy similar a la de los tejidos blanqueados con peróxido (Tabla 4.5.3).

En el presente estudio se ha observado que la relación O/C es un parámetro muy útil para detectar cambios en la composición de la superficie de fibra de algodón. No se ha apreciado una relación clara entre la composición elemental superficial y el grado de blanco CIE (Tabla 4.5.3).

4.5.2. Perfiles de composición en profundidad

En este apartado se estudian de forma semicuantitativa las distribuciones superficiales de los tejidos de algodón analizados mediante XPS. El análisis de la dispersión inelástica se ha aplicado al pico fotoelectrónico del oxígeno y al pico Auger O KLL, tal y como se describe en el punto 3.3.10.2 anterior.

4.5.2.1. Según los picos principales

4.5.2.1.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono

Las relaciones *pico-background* obtenidas a partir del análisis del pico fotoelectrónico del oxígeno (Fig. 4.5.3) son significativamente menores para las muestras de algodón crudo que para las muestras lavadas en frío y secadas o tratadas con ozono (Tabla 4.5.4). Esto indica que el oxígeno presente en la superficie del algodón crudo se encuentra en capas más profundas, lo que se debe a la presencia de una capa lipídica (o cutícula, de carácter hidrófobo) en las capas más superficiales de las fibras de algodón.

Tabla 4.5.4.- Relaciones *pico-background* para el O_{1s} ($D_{O_{1s}}$) obtenidas para muestras de algodón crudo (CO/Crudo), lavadas en frío y secadas (CO/LF+S) y tratadas con ozono a diferentes tiempos de tratamiento en las condiciones indicadas en la Fig. 4.5.1 (CO/ O_3)

	CO/Crudo	CO/LF+S	CO/ O_3^- 10min	CO/ O_3^- 20min	CO/ O_3^- 30min	CO/ O_3^- 60min
$D_{O_{1s}}$ (eV)	9.3	10.1	10.9	11.9	12.0	12.6

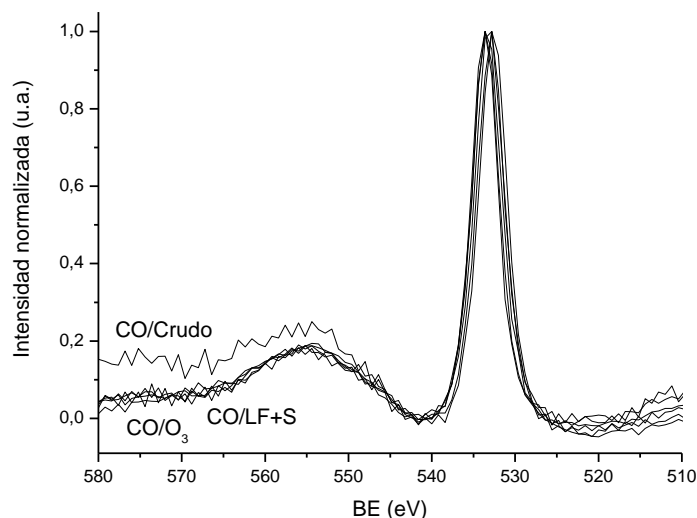


Figura 4.5.3.- Región del pico del O1s obtenida a partir de los espectros generales XPS para las muestras: algodón crudo (CO/Crudo), algodón lavado en frío y secado (CO/LF+S) y algodón tratado con ozono a diferentes tiempos de tratamiento en las condiciones indicadas en la Fig. 4.5.1 (CO/O₃)

Los valores del parámetro D_{O1s} aumentan ligeramente con el tiempo de tratamiento con ozono (Tabla 4.5.4), lo que sugiere que los tratamientos con ozono incrementan progresivamente el contenido en oxígeno en las capas más superficiales debido a diferentes reacciones de oxidación (sobre materia coloreada, celulosa, pectinas, etc.).

4.5.2.1.2. Comparación con procesos de preparación convencionales

Las relaciones *pico-background* del O1s para las diferentes muestras de algodón expuestas en la tabla 4.5.5 están en consonancia con las determinadas por Johansson et al., 2004. El algodón crudo ($D_{O1s}=10$) muestra una distribución del oxígeno pobre en superficie. Por tanto, este se encuentra mayoritariamente “enterrado”. Por el contrario, la muestra de algodón descrudado y extraído ($D_{O1s}=22$) es la que presenta la distribución de oxígeno más rica en superficie.

Tabla 4.5.5.- Relaciones *pico-background* para el O1s (D_{O1s}) obtenidas a partir de los espectros de XPS generales para diferentes muestras de algodón: Crudo, Crudo_{CCl4} (crudo y extraído), NaOH (descrudado alcalino), NaOH_{CCl4} (descrudado y extraído), O₃ (tratado con ozono en las condiciones indicadas en la Tabla 4.5.2) y H₂O₂ (blanqueado con peróxido).

	Crudo	Crudo _{CCl4}	NaOH	NaOH _{CCl4}	O ₃	H ₂ O ₂
D_{O1s} (eV)	10	16	21	22	18	17

La figura 4.5.4 se ha obtenido utilizando sustracción del *background* tipo Shirley seguida por la normalización a alturas de pico iguales. La única muestra que presenta claramente un *background* inelástico elevado es la de algodón crudo. Esto quiere decir que los átomos de oxígeno de esta muestra se encuentran “enterrados” bajo las capas más superficiales (Johansson et al., 2004). De nuevo se sugiere la presencia de una capa lipídica en la superficie de algodón crudo. Los valores de D_{O1s} para las muestras tratadas con ozono durante 60 minutos ($D_{O1s}=18$) o blanqueadas con peróxido ($D_{O1s}=17$) son muy similares, lo que sugiere una distribución del oxígeno superficial también muy similar entre ambas muestras. Las diferencias entre los valores de D_{O1s} de las muestras ozonizadas expuestas en las tablas 4.5.4 ($D_{O1s}=10.9-12.6$) y 4.5.5 ($D_{O1s}=18$) se deben principalmente a que se han utilizado diferentes condiciones de tratamiento con ozono.

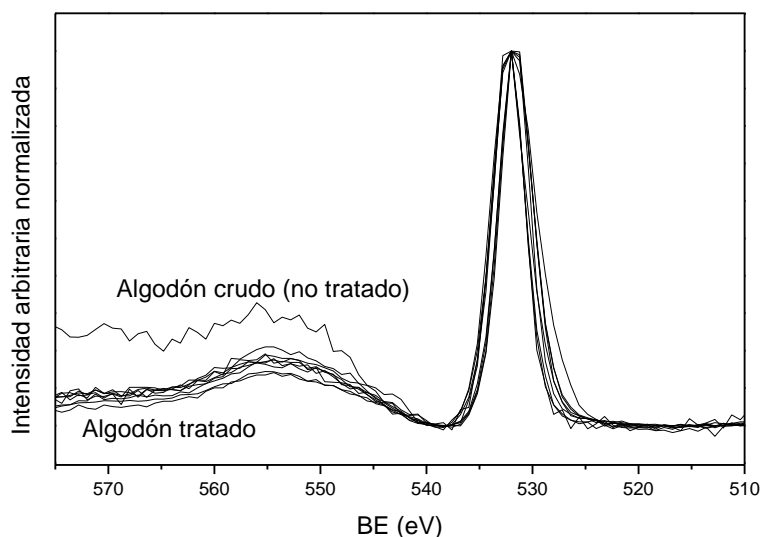


Figura 4.5.4.- Región del pico del O1s obtenida a partir de los espectros generales XPS para muestras de algodón crudo o tratado (tratamientos indicados en Tabla 4.5.5)

4.5.2.2. Según los picos Auger

4.5.2.2.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono

La figura 4.5.5 y la tabla 4.5.6 confirman los resultados obtenidos en el análisis del *background* de los espectros del O1s (Fig. 4.5.3 y Tabla 4.5.4). A partir de valores de energía de enlace, BE, de aproximadamente 975 eV, la forma de los picos Auger O KLL para el algodón crudo se mantiene plana a una intensidad constante. Sin embargo, la intensidad de los picos Auger O KLL para el algodón tratado con ozono

disminuye bruscamente hacia valores más bajos. Esto confirma que las capas más superficiales de las fibras de algodón ozonizadas se han enriquecido en oxígeno.

Tabla 4.5.6.- Relaciones pico-*background* para el O KLL ($D_{O_{KLL}}$) obtenidas a partir de los espectros de XPS generales para muestras de algodón crudo (CO/Crudo), lavado en frío y secado (CO/LF+S) y tratadas con ozono a diferentes tiempos de tratamiento en las condiciones indicadas en la Fig. 4.5.1 (CO/O₃)

	CO/Crudo	CO/LF+S	CO/O ₃ - 10min	CO/O ₃ - 20min	CO/O ₃ - 30min	CO/O ₃ - 60min
$D_{O_{KLL}}$ (eV)	5.9	5.0	6.1	6.5	6.2	5.8

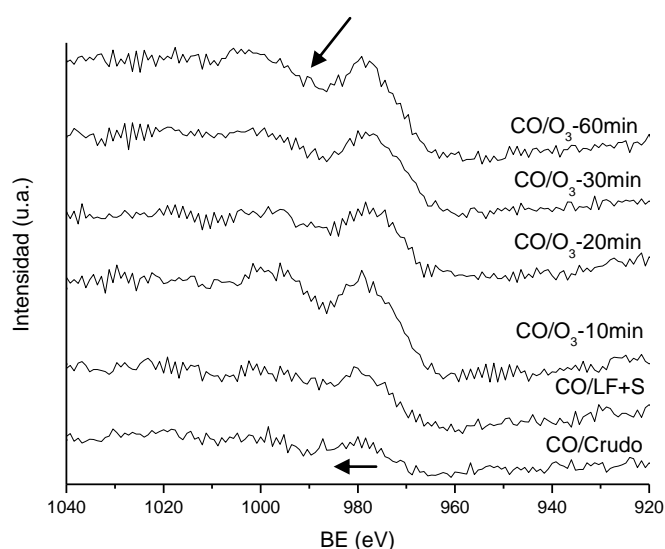


Figura 4.5.5.- Región del pico Auger del oxígeno (O KLL) obtenida a partir de los espectros generales XPS para muestras: algodón crudo (CO/Crudo), lavado en frío y secado (CO/LF+S) y tratado con ozono a diferentes tiempos de tratamiento en las condiciones indicadas en la Fig. 4.5.1 (CO/O₃)

4.5.2.2.2. Comparación con procesos de preparación convencionales

Se observan diferencias claras en la forma de los picos Auger O KLL a partir de 975 eV, aproximadamente, entre el algodón crudo y el tratado con ozono, extraído con CCl₄, descrudado o blanqueado con H₂O₂ (ver ejemplo comparativo entre algodón crudo y descrudado en Fig. 4.5.6). Esto confirma los resultados obtenidos en el análisis del background de los espectros O1s (Fig. 4.5.4 y Tabla 4.5.5).

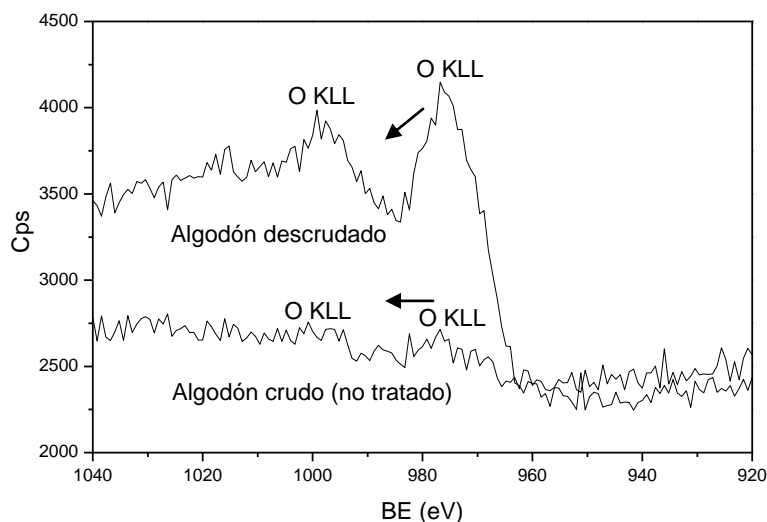


Figura 4.5.6.- Región del pico Auger del oxígeno (O KLL) obtenida a partir de los espectros generales de XPS para muestras de algodón crudo y de algodón descrudado

La tabla 4.5.7 muestra las relaciones pico-*background* O KLL ($D_{O\ KLL}$) para diferentes muestras de algodón. Se trata de un nuevo parámetro definido por primera vez en esta Tesis para estudiar los perfiles de composición en profundidad existentes en muestras de tejido de algodón. Los resultados de $D_{O\ KLL}$ confirman los obtenidos anteriormente para $D_{O\ 1s}$. Se observa que el algodón crudo presenta una superficie pobre en oxígeno ($D_{O\ KLL}=13$), mientras que la muestra más enriquecida en oxígeno superficial es de nuevo la descrudada y extraída ($D_{O\ KLL}=34$). Las superficies de algodón tratado con ozono o blanqueado con peróxido muestran perfiles similares de composición en profundidad para el oxígeno.

Tabla 4.5.7.- Relaciones pico-*background* O KLL ($D_{O\ KLL}$) obtenidas a partir de los espectros de XPS generales para diferentes muestras de algodón: Crudo, Crudo_{CCl4} (crudo y extraído), NaOH (descrudado alcalino), NaOH_{CCl4} (descrudado y extraído), O₃ (tratado con ozono en las condiciones indicadas en la Tabla 4.5.2) y H₂O₂ (blanqueado con peróxido).

	Crudo	Crudo _(CCl4)	NaOH	NaOH _(CCl4)	O ₃	H ₂ O ₂
$D_{O\ KLL}$ (eV)	13	23	28	34	24	25

En el apartado 4.4 anterior se observó la presencia de grupos hidrófilos presentes en capas superficiales de fibras de algodón tratado con ozono. Los resultados obtenidos en el presente estudio sobre la distribución de oxígeno en superficie mediante XPS indican que estos compuestos hidrófilos contienen una proporción elevada de oxígeno.

Finalmente, es interesante comentar que las diferencias entre los valores de $D_{O_{KLL}}$ son mayores que las diferencias entre los valores de $D_{O_{1s}}$ para las muestras analizadas. Sin embargo, debido a sus diferentes niveles de intensidad, los valores de $D_{O_{KLL}}$ pueden tener una variabilidad mayor que los valores de $D_{O_{1s}}$ en este trabajo. En cualquier caso, para estudios posteriores se sugiere utilizar espectros XPS de alta resolución con tal de reducir la variabilidad de ambos parámetros, $D_{O_{1s}}$ y $D_{O_{KLL}}$.

4.5.3 Análisis de grupos funcionales

En primer lugar se analizarán los grupos funcionales asociados a diferentes átomos (carbono, oxígeno, nitrógeno y silicio) presentes en la superficie de sustratos de algodón. Posteriormente se estudiarán en detalle las modificaciones cualitativas y cuantitativas en los grupos funcionales superficiales del carbono producidas como consecuencia de diferentes tratamientos sobre tejidos de algodón.

4.5.3.1. Asociados a diferentes átomos

4.5.3.1.1. Asociados al átomo de carbono

El cálculo del porcentaje de grupos funcionales del carbono superficial se ha realizado mediante el análisis de los espectros de alta resolución del C1s para cada una de las muestras analizadas. La tabla 4.5.8 muestra las energías de enlace (*Binding Energy, BE*) utilizadas.

Tabla 4.5.8.- Energías de enlace correspondientes a los grupos funcionales del carbono

BE (eV)	Enlaces correspondientes
283.8	C_{adv} (carbono adventicio)
285.0	$C-C$, $C=C$, $C\equiv C$, $C-H$
286.6	$C-O$ (hidroxilos, éteres)
288.1	$O-C-O/C=O$ (aldehidos, cetonas, dihidroxilos, hidroxiéteres, diéteres)
288.9	$O-C=O$ (ésteres, carboxilos)

Se recomienda la utilización de una curva gaussiana para el carbono adventicio (C_{adv}) cuando se producen efectos de carga en la cámara de vacío y/o contaminación de la muestra (Brack et al., 1999; Maximova et al., 2001; Molina, 2002). En este caso, los efectos de carga producidos debido a la naturaleza aislante de los tejidos de algodón se compensan con la aplicación una corriente de electrones de baja energía sobre la superficie de la muestra

durante los ensayos XPS. Sin embargo, es probable que algunas muestras puedan haberse contaminado, ya sea durante su preparación previa a las medidas XPS (debido a la adsorción de contaminantes en el aire) o durante los propios ensayos de XPS (debido a los aceites de lubricación de las bombas de vacío).

En este trabajo se ha realizado un estudio previo utilizando un sistema de cuatro picos (C-C/C-H, C-OR, C=O/O-C-O, COOR) y otro de cinco (incluyendo C_{adv}) en el análisis de diferentes muestras de tejido de algodón. En el procedimiento de deconvolución que utiliza el pico del C_{adv} se ha obtenido un mejor ajuste (*fitting*) de las curvas (valores de γ^2 menores) que usando el sistema de deconvolución en sólo cuatro picos. Por lo tanto, los porcentajes de grupos funcionales mostrados en este trabajo se han calculado utilizando el pico del C_{adv} (ver subapartado 3.3.10.3).

Todas las curvas de los espectros XPS de alta resolución del C1s obtenidas se han referenciado a 285.0 eV. Previamente se ha comprobado que el pico del espectro XPS del C1s de muestras de algodón no corresponde a una energía de enlace de 286.6 eV (propia del enlace C-O de la celulosa). El procedimiento ha consistido en realizar la deconvolución de las 4 curvas con el pico de la curva del C1s en 286.6 eV y observar los resultados. Estos indicaban que el contenido en C-C aumenta considerablemente al extraer con CCl_4 , siendo esto incongruente. Idénticos resultados se han obtenido al analizar muestras de algodón descrudado industrialmente (CO/NaOH), descrudado y posteriormente extraído con CCl_4 (CO/NaOH $_{CCl_4}$) o blanqueado industrialmente (CO/H $_2$ O $_2$) (Fig. 4.5.7).

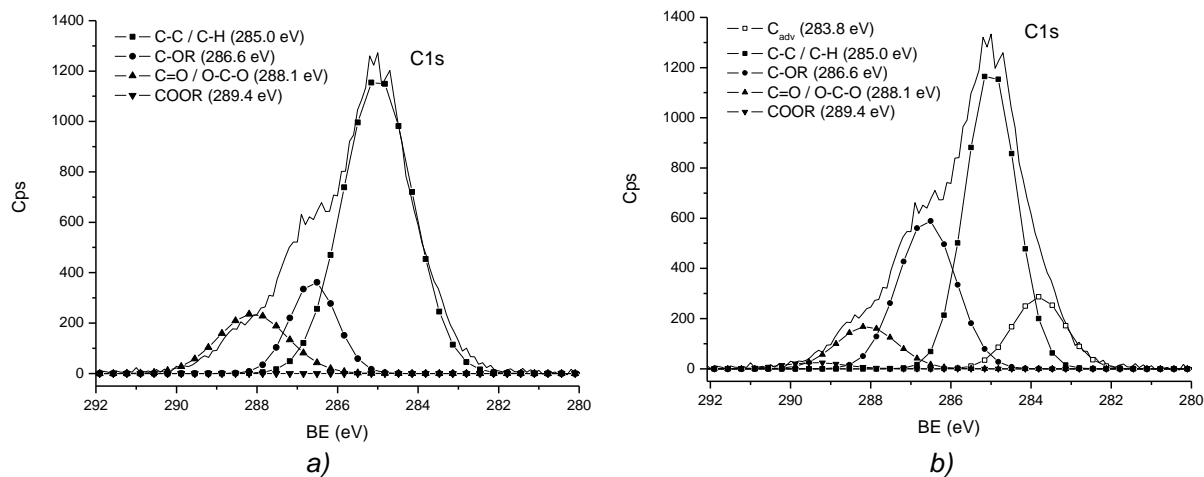


Figura 4.5.7.- Deconvolución del espectro de alta resolución del C1s para una muestra de tejido de algodón blanqueado industrialmente: a) sin C_{adv} , b) con C_{adv} . NOTA: Las unidades del eje de ordenadas son cuentas por segundo, Cps, de electrones que alcanzan el detector una vez irradiadas las muestras con rayos X.

Las proteínas presentes en la pared primaria de las fibras de algodón comportan la presencia de grupos nitrogenados (fundamentalmente grupos amina y amida) en superficie. La energía de enlace asociada a los átomos de carbono en los grupos amina (C-N) y amida (N-C=O) corresponde a curvas con máximos a 286.0 eV y 288.2 eV, respectivamente (Beamson y Briggs, 1992). El análisis de la composición elemental (apartado 4.5.1) indica que la cantidad de grupos nitrogenados es muy pequeña en relación a la cantidad de grupos oxigenados. Por lo tanto, con tal de simplificar el método de cálculo de grupos funcionales del carbono, no se han considerado los picos correspondientes a los grupos nitrogenados. Esto conlleva una pequeña desviación en el cálculo de los porcentajes de grupos del carbono a diferentes niveles de oxidación, que afecta principalmente a las curvas asociadas a los grupos de hidroxilos y carbonilos, con máximos de energía de enlace a 286.6 eV y 288.1 eV, respectivamente (Tabla 4.5.8).

En la figura 4.5.8 se observa un ejemplo de análisis de grupos funcionales mediante deconvolución de los espectros XPS de alta resolución del C1s donde se pueden apreciar diferencias considerables en cuanto a las funcionalidades superficiales del carbono.

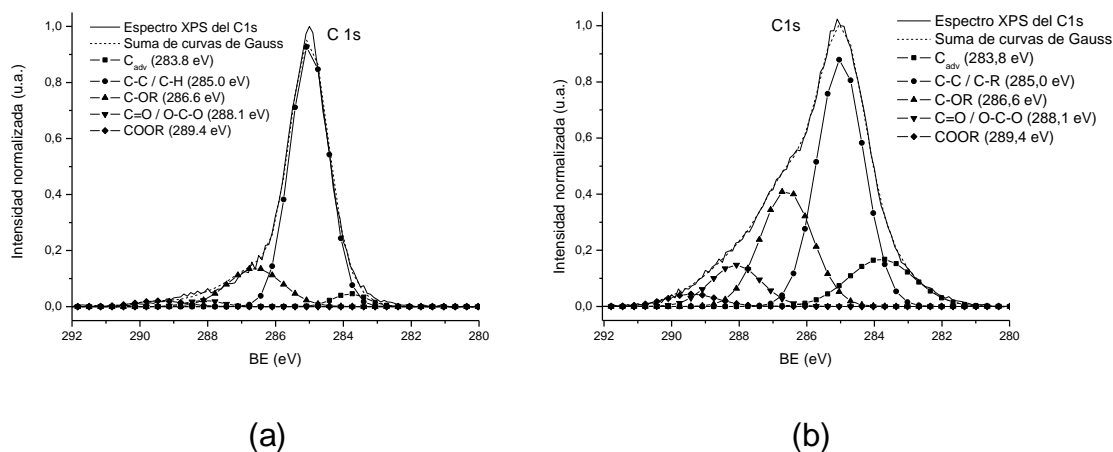


Figura 4.5.8.- Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del C1s para tejidos de: (a) algodón crudo, (b) algodón tratado con ozono (en las condiciones indicadas en la Tabla 4.5.2)

Además de los espectros de alta resolución del C1s, también se han analizado los del O1s, N1s y Si2p.

4.5.3.1.2. Asociados al átomo de oxígeno

Se han analizado los espectros de alta resolución del O1s para diferentes muestras de algodón. Se han estudiado los efectos del tiempo de tratamiento con ozono (Fig. 4.5.9) y del envejecimiento (Fig. 4.5.10). También se han comparado los grupos funcionales oxigenados presentes en muestras tratadas con ozono con los existentes en la superficie de muestras sometidas a tratamientos de preparación convencionales (Fig. 4.5.11). Las energías de enlace (*Binding Energy, BE*) utilizadas se muestran en la tabla 4.5.9 (MultiPak, 1998).

Tabla 4.5.9.- Energías de enlace correspondientes a los grupos funcionales del oxígeno

BE (eV)	Enlaces correspondientes
532.2	C=O / O-C=O (carbonilos, ésteres, carboxilos)
532.8	C-O-H / C-O-C (hidroxilos, éteres)
533.7	C-O-C=O (ésteres)

En los espectros de alta resolución del carbono C1s se aprecian diferentes porcentajes entre los grupos funcionales C-O y C=O. En cambio, en los espectros de alta resolución del oxígeno generalmente no se han observado diferencias

significativas en cuanto a sus funcionalidades. La forma de las curvas es muy similar para las muestras de algodón crudo y las ozonizadas a diferentes tiempos de tratamiento. Un ejemplo se muestra en la figura 4.5.9. Esto se debe muy probablemente a la interacción de diferentes especies que también contienen oxígeno, como:

- *Agua*: A pesar de que las medidas de XPS tienen lugar a alto vacío, es posible que el espectro del agua ($BE_{H_2O} = 533.2 \text{ eV}$) sea relativamente intenso y solape a los espectros de los grupos funcionales C-O y C=O.
- *Óxidos e hidróxidos metálicos de diferente naturaleza*: Fundamentalmente Na_2O ($BE = 529.7 \text{ eV}$), MgO ($BE = 530.0 \text{ eV}$), $Mg(OH)_2$ ($BE = 530.9 \text{ eV}$), MgO ($BE = 531.2- 532.1 \text{ eV}$), CaO ($BE = 531.3 \text{ eV}$) y KOH ($BE = 531.8 \text{ eV}$).
- *Sales de diferente naturaleza*: $CaCO_3$ ($BE = 531.4 \text{ eV}$) y Na_2CO_3 ($BE = 531.6 \text{ eV}$), entre otras.
- *Dióxido de silicio* ($BE = 532.5-534.3 \text{ eV}$).
- *Hidroquinonas* ($BE = 533.5 \text{ eV}$), asociadas a la materia coloreada de la fibra de algodón, pero en una concentración en superficie muy baja.

Las energías de enlace anteriores se han tomado de la referencia *Multipak*, 1998.

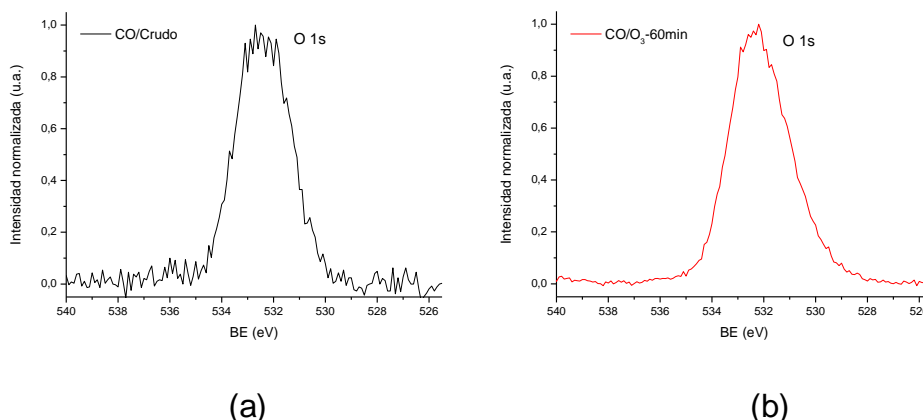


Figura 4.5.9.- Espectros XPS de alta resolución del O1s para: (a) algodón crudo, (b) algodón tratado con ozono (en las condiciones indicadas en la Tabla 4.5.2)

Se ha estudiado la influencia del envejecimiento de muestras de algodón ozonizadas sobre los grupos funcionales superficiales del oxígeno, observándose que la anchura de las curvas del O1s tiende a incrementarse progresivamente entre 528 y 533 eV a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento (Fig. 4.5.10). Si se considera estable el contenido en superficie de sales, óxidos e hidróxidos metálicos (con

energías de enlace entre 529.7 y 532.1 eV), estas diferencias podrían deberse a lo siguiente: efecto de la normalización de las curvas, diferencias entre contactos eléctricos (cargas) y/o modificaciones superficiales químicas en superficie. Es poco probable de que se trate de modificaciones superficiales químicas, ya que los grupos $C=O$ / $O-C=O$ (pico a 532.2 eV) y $C-O-C=O$ (pico a 533.7 eV) se encuentran en energías de enlace diferentes de la zona donde se incrementa la anchura de las curvas del O1s (ver ampliación de la zona, Fig. 4.5.10).

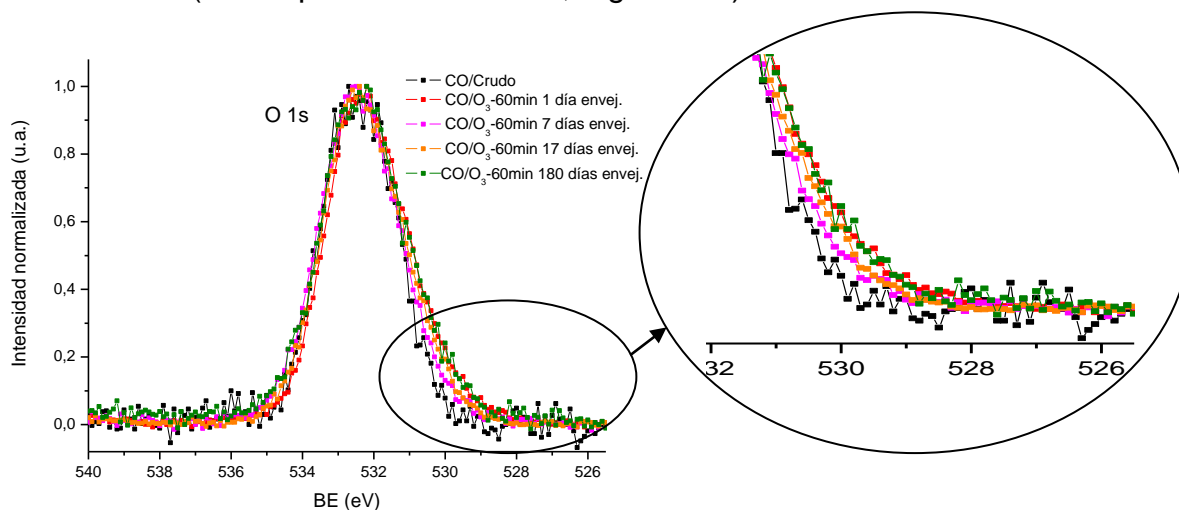


Figura 4.5.10.- Espectros XPS de alta resolución del O1s para: (a) algodón crudo, (b) algodón tratado con ozono (en las condiciones indicadas en la Tabla 4.5.2) y analizado después de 1, 7, 17 y 180 días

No se han observado diferencias claras entre las curvas de los espectros XPS de alta resolución del O1s de muestras ozonizadas respecto a los de muestras sometidas a tratamientos de preparación convencionales. En la figura 4.5.11 se presenta un ejemplo para muestras descrudadas y/o extraídas con disolvente orgánico. Las diferencias de anchura se pueden explicar debido a las diferentes composiciones elementales (% O1s de cada muestra, apartado 4.5.1), el efecto de la normalización de las curvas y los diferentes contactos eléctricos de las muestras analizadas.

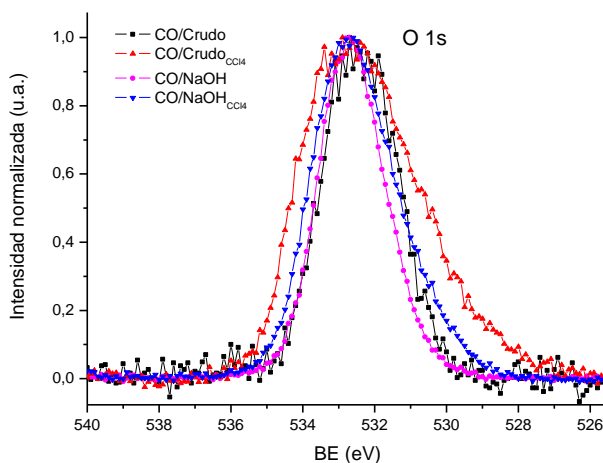


Figura 4.5.11.- Espectros XPS de alta resolución del O1s para tejidos de: algodón crudo (CO/Crudo), algodón sometido a extracción orgánica (CO/Crudo_{CCl4}), algodón descrudado (CO/NaOH) y algodón descrudado y posteriormente extraído con disolvente orgánico (CO/NaOH_{CCl4})

4.5.3.1.3. Asociados al átomo de nitrógeno

Se han analizado los espectros XPS de alta resolución del N1s de diferentes muestras de algodón, tomando las energías de enlace de la referencia *Multipak*, 1998.

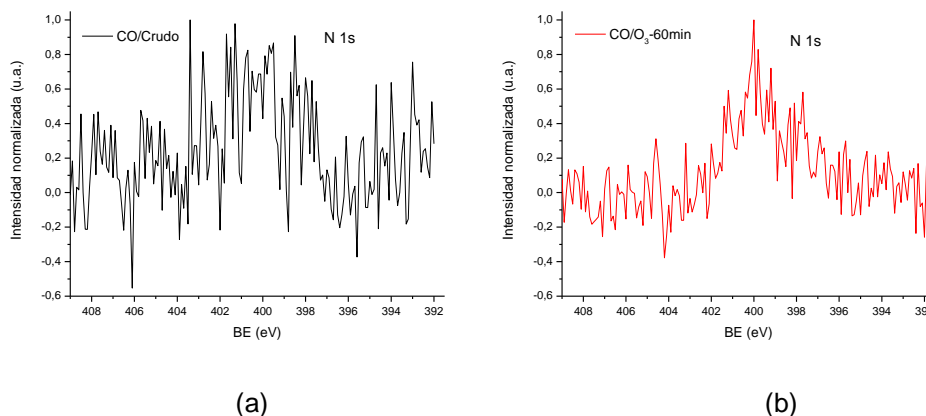


Figura 4.5.12.- Espectros XPS de alta resolución del N1s para: (a) algodón crudo, (b) algodón tratado con ozono (en las condiciones indicadas en la Tabla 4.5.2).

Es muy probable que el nitrógeno superficial de la muestra de algodón crudo (no tratado) se deba principalmente a los grupos amino ($-NR_2$, BE~398.7-399.4eV) y amida ($RCONR'R''$, BE~399.5-399.6eV) de las proteínas presentes en la pared primaria de las fibras de algodón. Sin embargo, en las muestras ozonizadas se pueden haber oxidado los grupos amina con la consiguiente formación de nuevos compuestos amida. No se descarta la presencia de otros compuestos que contienen

grupos nitrogenados, como: grupos imina ($\text{CH}_3\text{-CH=NH-}$, $\text{BE}\sim 399.1\text{-}399.6\text{eV}$), nitrilo ($\text{-C}\equiv\text{N}$, $\text{BE}\sim 399.2\text{eV}$), oxima ($\text{RR}'\text{C=NOH}$, $\text{BE}\sim 399.8\text{-}400.6\text{eV}$), aunque su detección y cuantificación es complicada debido a que sus señales quedan solapadas con las energías de enlace de los grupos amina y amida. No se han detectado grupos nitro (-NO_2 , $\text{BE}\sim 403.9\text{-}405.8\text{eV}$) en la superficie de los sustratos de algodón tratados con ozono (Fig. 4.5.12).

4.5.3.1.4. Asociados al átomo de silicio

Las energías de enlace de los máximos están en el rango 100-104 eV y no se aprecian desplazamientos horizontales significativos de ninguna de las curvas analizadas. Análisis previos de espectros XPS de alta resolución del Si2p para tejidos de algodón indican que los enlaces Si-O-C y Si-O-Si presentan picos para energías de enlace de 101eV (Drews, 2007) y 103.0eV (Finster, 1988; MultiPak, 1998; Xing et al., 2007), respectivamente. Los enlaces Si-Si presentan picos para energías de enlace de 99.8eV (Park, 2005).

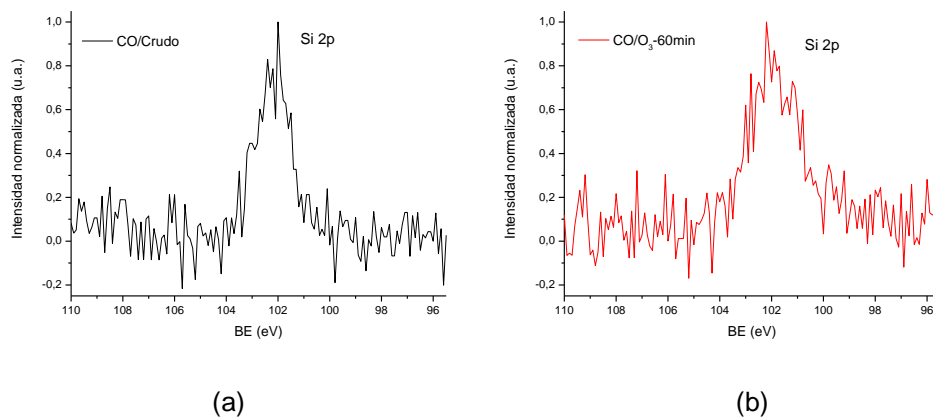


Figura 4.5.13.- Espectros XPS de alta resolución del Si2p para: (a) algodón crudo, (b) algodón tratado con ozono (en las condiciones indicadas en la Tabla 4.5.2).

La figura 4.5.13 indica que el silicio observado en la superficie de los tejidos de algodón analizados parece ser una mezcla de ambos tipos de funcionalidades del silicio: Si-O-C y Si-O-Si. El silicio detectado en las muestras de algodón analizadas puede proceder principalmente de:

- Posibles productos basados en polisiloxanos (enlaces Si-O-Si y Si-CH₃) añadidos sobre la fibra durante su procesado (como aceites de ensimaje, suavizantes, etc.).
- La presencia de SiO₂ como impureza de la propia de la fibra de origen natural.
- Aceites de lubricación de las bombas de vacío durante los propios ensayos de XPS. En este caso, el silicio estaría presente como impureza en superficie a muy baja concentración.

No se han detectado enlaces Si-Si en ninguna de las muestras analizadas.

4.5.3.2. Estudio de los grupos funcionales del carbono

4.5.3.2.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono

La figura 4.5.14 muestra un ejemplo del método de deconvolución de los espectros XPS de alta resolución del C1s utilizado en los cálculos del porcentaje de grupos funcionales superficiales (ver metodología en apartado 3.3.10.3).

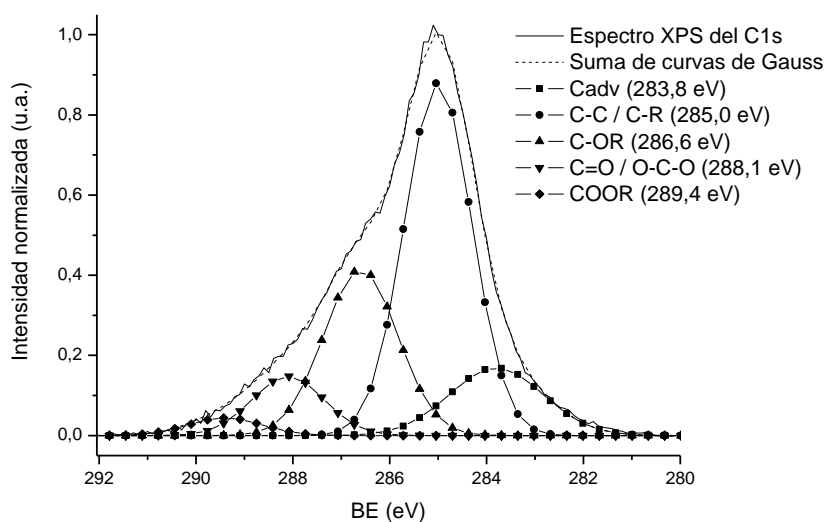


Figura 4.5.14.- Deconvolución del espectro de alta resolución del carbono C1s para tejido de algodón tratado con ozono (en las condiciones indicadas en la Tabla 4.5.2).

Los tratamientos con ozono durante 10 minutos reducen el contenido en grupos C-C/C-H superficiales (asociados a grasas y ceras) un 23 %, pasando de un 74.6 %C-C/C-H a un 57.3 %C-C/C-H (Tabla 4.5.10). La aplicación de mayores tiempos de tratamiento no parece servir para eliminar un mayor contenido de impurezas superficiales no oxigenadas.

Por otro lado, los procesos de ozonización incrementan significativamente el contenido de especies oxigenadas superficiales en general (C-O, C=O, O-C-O y O-C=O). Si el tiempo de tratamiento con ozono es de 10 minutos se consigue incrementar un 45 %, un 800 % y un 150 % el contenido en grupos C-O, C=O/O-C-O y O-C=O, respectivamente. La aplicación de mayores tiempos de tratamiento no parece incrementar el contenido de grupos oxigenados superficiales excepto en el caso de los grupos C=O/O-C-O, que siguen aumentando progresivamente su concentración hasta alcanzar un 1600 % su valor inicial en algodón crudo, ya que pasan de un 0.6% inicial a un 10.3% en los tejidos tratados con ozono durante 60 minutos (Tabla 4.5.10).

Tabla 4.5.10.- Porcentaje de grupos funcionales del carbono presentes en la superficie de tejidos de algodón crudo (CO/Crudo), lavado en frío y secado (CO/LF+S) y tratado con ozono a diferentes tiempos de tratamiento en las condiciones indicadas en la Fig. 4.5.1 (CO/O₃).

Sustrato	% C-C/C-H	% C-O	% C=O/O-C-O	% O-C=O
CO/Crudo	74.6 ± 3.4	23.3 ± 6.3	0.6 ± 3.1	1.4 ± 0.7
CO/LF+S	71.9 ± 2.6	24.3 ± 4.6	1.9 ± 2.5	1.9 ± 0.9
CO/O ₃ -10min	57.3 ± 1.6	33.8 ± 2.6	5.4 ± 1.6	3.5 ± 0.6
CO/O ₃ -20min	66.3 ± 2.6	26.1 ± 5.5	6.3 ± 8.7	1.3 ± 4.7
CO/O ₃ -30min	48.4 ± 2.0	40.8 ± 3.4	6.7 ± 3.5	4.1 ± 1.9
CO/O ₃ -60min	57.0 ± 0.7	29.6 ± 0.9	10.3 ± 0.8	3.1 ± 0.4

La disminución de grupos C-C/C-H, así como el importante incremento de grupos oxigenados en la superficie de las fibras de algodón tratado con ozono se debe a las reacciones de oxidación asociadas tanto al ozono molecular como a los radicales formados a partir de su descomposición en agua. Por un lado se produce la rotura de enlaces glucosídicos por ozonólisis, formando oxixelulosas. Por otro lado se producen reacciones de oxidación de grupos hidroxilo (C-O) de celulosa (preferentemente por el C-6) y pectinas, que se oxidan a grupos carbonilo (C=O) y estos a grupos carboxílicos (O-C=O). Parte de estos grupos carboxílicos pueden continuarse oxidando, formando CO₂ (ver apartado 1.6.5). La materia coloreada del

algodón (morina, gosipetina, etc.) también se oxida formando especies que prácticamente no absorben en el visible.

El incremento más importante y significativo de grupos funcionales oxigenados producido al aumentar el tiempo de ozonización es el de C=O/O-C-O, mientras que el contenido de grupos C-O y O-C=O superficiales es variable (Tabla 4.5.10). Esto se debe probablemente a la oxidación de grupos éter de los enlaces glucosídicos y de grupos hidroxilo a carbonilo (aldehídos y cetonas). Se ha comprobado que el pH de las aguas de lavado se acidifica al aumentar el tiempo de tratamiento con ozono. Concretamente es de 6.2, 5.9, 5.5 y 4.7 para las muestras ozonizadas durante 10, 20, 30 y 60 minutos, respectivamente. Por lo tanto, parte de los ácidos orgánicos (probablemente de bajo peso molecular) generados en las reacciones de oxidación se eliminan por disolución en las aguas de lavado.

4.5.3.2.2. Estudio del envejecimiento de muestras de algodón ozonizadas

Se ha estudiado la evolución de los grupos funcionales del carbono presentes en la superficie de tejidos de algodón analizados a diferentes tiempos de tratamiento (Fig. 4.5.15).

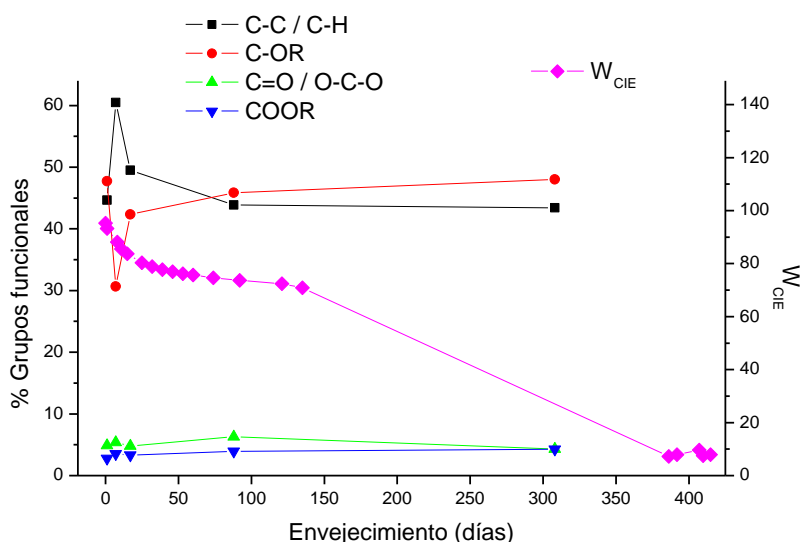


Figura 4.5.15.- Análisis del contenido en grupos funcionales superficiales y del grado de blanco CIE en función del tiempo de envejecimiento para tejidos de algodón tratados con ozono en las condiciones indicadas en la Tabla 4.5.2

Los procesos de envejecimiento del algodón ozonizado podrían estar relacionados con reacciones de descomposición y terminación de radicales que forman grupos

cromóforos tipo quinonas (junto a la demetilación de grupos metoxi), grupos carbonilo y dobles enlaces, análogamente a lo que se observó en procesos de envejecimiento de macromoléculas de lignina (Hon, 1983). En el análisis de grupos funcionales por XPS se ha observado que la proporción de grupos C=O/O-C-O y COOR se incrementa muy ligeramente durante los primeros días de envejecimiento.). Se ha observado también un incremento de grupos C-C/C-H en los primeros 7 días de envejecimiento, aproximadamente, que se corresponde con una reducción del mismo orden de grupos C-OR (Fig. 4.5.15). Se desconoce el origen de los compuestos con grupos C-C/C-H que se van depositando en superficie. Es posible que sean debidos a contaminación de la muestra por el CO₂ o los COVs presentes en la atmósfera. Esta hipótesis viene avalada por el hecho de que se han detectado trazas de iones metálicos en superficie. Se sabe que los iones metálicos (Ca²⁺, K⁺, Na⁺) tienden a incrementar la energía superficial de las fibras naturales. Por tanto, el nivel de contaminación superficial por C-C/C-H también tenderá a incrementarse (Buchert et al., 2001). Se ha observado que el porcentaje de grupos C-C/C-H y de grupos C=O/O-C-O disminuye levemente entre 80 y 400 días de envejecimiento, mientras que el porcentaje de grupos C-OR y COOR se incrementa también muy ligeramente (Fig. 4.5.15).

Los cambios en la composición superficial observados por XPS para las diferentes funcionalidades del carbono y explicados anteriormente no permiten explicar los fenómenos de pérdida de grado de blanco (o envejecimiento) para los tejidos ozonizados (Fig. 4.5.15).

4.5.3.2.3. Comparación con procesos de preparación convencionales

La tabla 4.5.11 muestra las cantidades relativas de grupos funcionales de carbono presentes en la superficie de diferentes tejidos de algodón. Se observa que los procesos de descudado alcalino y de extracción con CCl₄ reducen de forma importante el porcentaje de grupos C-C/C-H. El porcentaje de grupos C-C/C-H del algodón crudo (79.6%) se reduce a 34.9% para los tejidos descudados y a 37.1% para los tejidos extraídos con CCl₄. Los grupos funcionales oxigenados aumentan globalmente de un 20.5% para algodón crudo a un 65.1% o un 62.9% para algodón descudado o extraído con CCl₄, respectivamente (Tabla 4.5.11). En ambos casos

todavía se está lejos de alcanzar la composición química de la celulosa pura (0% de grupos C-C/C-H).

Los procesos de extracción con CCl_4 incrementan los grupos COOR superficiales de un 2.3% en algodón crudo a un 6.0% (Tabla 4.5.11). Esto sugiere que la extracción orgánica elimina las capas más superficiales de grasas y ceras solubles en CCl_4 (ácidos grasos libres, algunos ésteres grasos, alcoholes de alto peso molecular), dejando al descubierto cadenas de celulosa (enlaces C-O y O-C-O), hemicelulosa y pectinas⁸ (enlaces C-O, C=O, O-C-O y COOR), glucoproteínas (C-NH₂, COOR), parte de los grupos cromóforos (enlaces C-O y C=O) y el resto de ceras sin extraer (principalmente C-C/C-H).

La tabla 4.5.11 muestra que el porcentaje de grupos COOR disminuye del 2.3% al 0.7% al realizar el descrudado alcalino sobre los tejidos de algodón crudo. Este comportamiento se debe principalmente a la elevada solubilidad de las pectinas (ácidos poligalacturónicos) en el medio alcalino del proceso de descrudado. Estos resultados están en consonancia con los obtenidos anteriormente por Buchert et al., 2001.

Tabla 4.5.11.- Cantidades relativas de grupos funcionales de carbono superficial para diferentes muestras de tejido de algodón

	Crudo	Crudo _{CCl4}	NaOH	NaOH _{CCl4}	O ₃	H ₂ O ₂	Cel
% C-C / C-H	79.6 ±1.8	37.1 ±6.3	34.9 ±1.5	25.6 ±2.5	54.5 ±1.9	57.0 ±1.4	0.0
% C-OR	16.4 ±2.5	48.9 ±6.4	50.9 ±2.1	61.5 ±3.0	34.0 ±2.0	32.1 ±1.9	83.3
% C=O / O-C-O	1.7 ±1.6	8.0 ±3.0	13.5 ±2.5	8.3 ±2.4	9.5 ±1.7	9.5 ±2.0	16.7
% COOR	2.3 ±1.1	6.0 ±0.8	0.7 ±1.3	4.6 ±1.2	2.0 ±0.9	1.4 ±1.1	0.0
WI _{CIE}	14.5	15.4	61.8	62.6	95.3	94.5	-

Los porcentajes de grupos funcionales en tejidos de algodón tratados con ozono y blanqueados con peróxido son muy similares. Ambos presentan más impurezas (principalmente grupos C-C/C-H) que los tejidos de algodón descrudados. Sin embargo, los valores del grado de blanco indican que la capacidad para eliminar grupos cromóforos en los tratamientos con ozono o peróxido es mucho mayor que

⁸ Los átomos de calcio son indicadores de la presencia de pectinas, ya que tienen la función de constituir puentes entre pectinas ácidas y neutras. En este caso únicamente se han observado átomos de calcio superficiales mediante XPS en muestras ozonizadas (0.49% Ca2p) o blanqueadas con peróxido (0.67% Ca2p).

en el proceso de descrudado (Tabla 4.5.11). El hecho de que el grado de blanco CIE para las muestras tratadas con ozono o blanqueadas con peróxido sea muy similar indica que ambos tratamientos eliminan cantidades similares de grupos cromóforos presentes en superficie.

La extracción con CCl_4 del algodón previamente descrudado produce una disminución del contenido en grupos C-C/C-H (básicamente grasas y ceras), de 34.9% pasa a ser 25.6% (Tabla 4.5.11). La disminución progresiva del porcentaje de grupos C-C/C-H observada al realizar procesos de descrudado (79.6% \rightarrow 34.9%) y, posteriormente, de extracción con CCl_4 (34.9% \rightarrow 25.6%) sugiere que el contenido en grasas y ceras disminuye en superficie cuando se alcanzan capas más profundas. Estos resultados concuerdan nuevamente con los obtenidos previamente por Buchert et al., 2001.

La representación del porcentaje de grupos funcionales C-C/C-H (asociados a grasas y ceras) presentes en la superficie de diferentes sustratos de algodón respecto a la relación O/C obtenida por XPS (Fig. 4.5.16) permite diferenciar claramente tres zonas con una composición química superficial característica: zona de algodón no tratado, zona de blanqueo (oxidación) y zona de limpieza superficial (extracción).

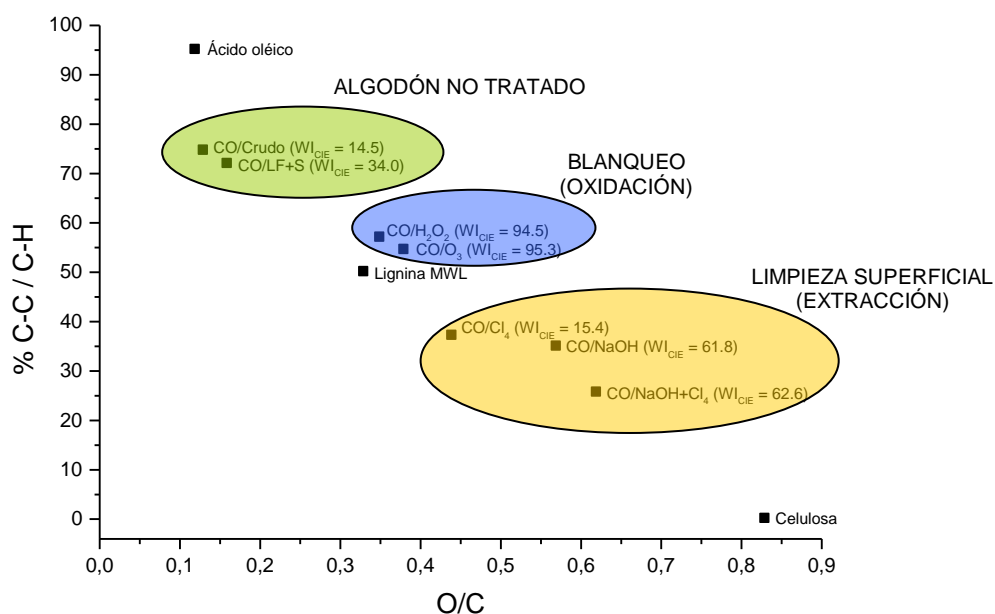


Figura 4.5.16.- Porcentaje de grupos funcionales C-C/C-H superficiales en función de la relación O/C obtenida mediante XPS para diferentes muestras de algodón

La primera zona se trata de algodón crudo (no tratado), cuya superficie está formada fundamentalmente por una capa lipídica compuesta de ácidos, ésteres y alcoholes grasos. A modo de ejemplo ilustrativo de la composición química superficial de las fibras de algodón crudo se ha determinado la ubicación en la gráfica 4.5.16 del ácido oléico, que se encuentra muy cercana a la región característica del algodón crudo (CO/Crudo). La realización de un lavado en frío seguido de un secado (CO/LF+S) no modifica prácticamente su composición química superficial (Fig. 4.5.16).

La segunda zona se trata de muestras de algodón sobre las que han tenido lugar reacciones de oxidación (de materia coloreada y grupos funcionales de celulosa, pectinas y proteínas) y de rotura de cadenas macromoleculares, lo que comporta valores de O/C elevados. El contenido en grupos C-C/C-H es también relativamente elevado debido a la presencia de grasas y ceras no eliminadas. A modo de ejemplo se muestra la ubicación en la gráfica 4.5.16 de lignina MLW⁹, que se encuentra cercana a esta zona de oxidación.

La tercera zona se trata de algodón con un contenido de impurezas superficiales muy inferior al resto de muestras. Cuanto más etapas de limpieza superficial tienen lugar, más se reduce el contenido de grupos C-C/C-H y mayor es la relación O/C en superficie (Fig. 4.5.16). Esto sugiere que cada vez hay un mayor contenido en celulosa que queda al descubierto en superficie.

Las muestras situadas en la zona de limpieza superficial poseen mayores grados de blanco CIE (WI_{CIE} , Fig. 4.5.16) que las muestras de algodón crudo y menores blancuras que las muestras oxidadas. Esto se debe a los procesos de descrudado o extracción orgánica eliminan materia coloreada por disolución y arrastre con el resto de impurezas, pero no son capaces de oxidarla, tal y como ocurre en los tratamientos con ozono o peróxido (Fig. 4.5.16).

⁹ La lignina de madera molida (*Milled Wood Lignin, MWL*) es sólo una fracción del contenido total de lignina en madera. Está prácticamente libre de carbohidratos, por lo que se suele utilizar habitualmente como compuesto modelo representativo de lignina nativa (Holtman, 2003).

4.5.4. Análisis de los espectros XPS de la banda de valencia

Se han estudiado los espectros XPS en la zona de banda de valencia (XPS-VB) para diferentes tejidos de algodón, cuya zona de valencia va de 0 a 40 eV en la escala de energía de enlace (Fig. 4.5.17). La parte de menor energía de enlace del espectro XPS-VB ($E_B < 10\text{eV}$) es mucho menos intensa que la parte de energía de enlace mayor. Nefedov et al., 1973, indicó que la zona del pico C2p ($E_B < 10.5\text{eV}$) es aproximadamente 13 veces más débil que la zona del pico C2s ($10.5\text{eV} < E_B < 20.5\text{eV}$).

El pico C2s situado entre las energías de enlace entre 10.5eV y 20.5eV corresponde principalmente a grupos funcionales C-C/C-H (Pireaux et al., 1977; Mähli et al., 1999; Kurmaev et al., 2004).

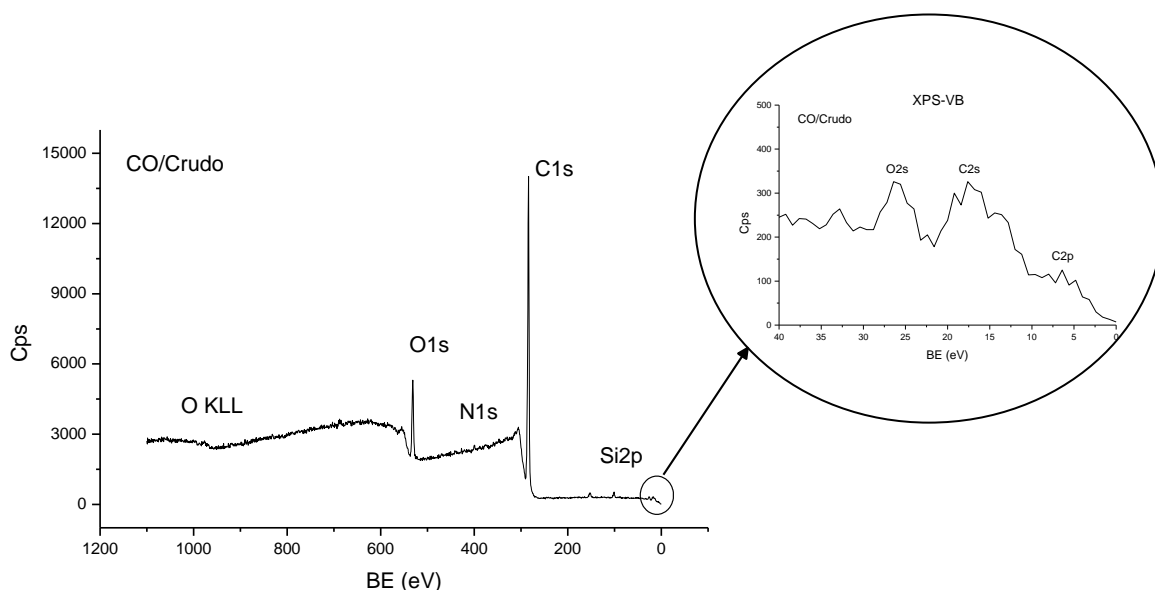


Figura 4.5.17.- Espectro XPS general y ampliación de la zona de banda de valencia (XPS-VB) para tejidos de algodón crudo

4.5.4.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono

Se ha observado que únicamente mediante procesos de lavado en frío y secado se consigue reducir claramente el contenido de grupos C-C/C-H presentes en la superficie de algodón crudo. Por otro lado, también se aprecia que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento con ozono tiende a disminuir el contenido de grupos C-C/C-H superficiales (Fig. 4.5.18), lo que complementa los resultados obtenidos en el análisis de grupos funcionales del carbono (Tabla 4.5.10).

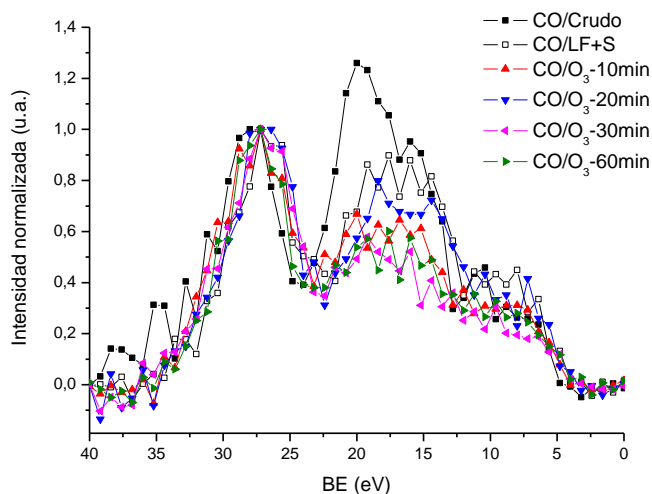


Figura 4.5.18.- Espectros XPS-VB de tejidos de algodón crudo (CO/Crudo), lavados en frío y secados (CO/LF+S) y tratados con ozono para diferentes tiempos de tratamiento en las condiciones indicadas en la Fig. 4.5.1 (CO/O₃)

4.5.4.2. Comparación con procesos de preparación convencionales

Las figuras 4.5.19 y 4.5.20 muestran diferencias significativas entre los diferentes espectros XPS-VB en la región de enlaces C-C/C-H (10.5-20.5 eV).

La superficie de la tejido de algodón crudo contiene la mayor cantidad de enlaces C-C/C-H, seguida por las muestras: cruda y extraída, descrudada y, finalmente, descrudada y extraída (Fig. 4.5.19).

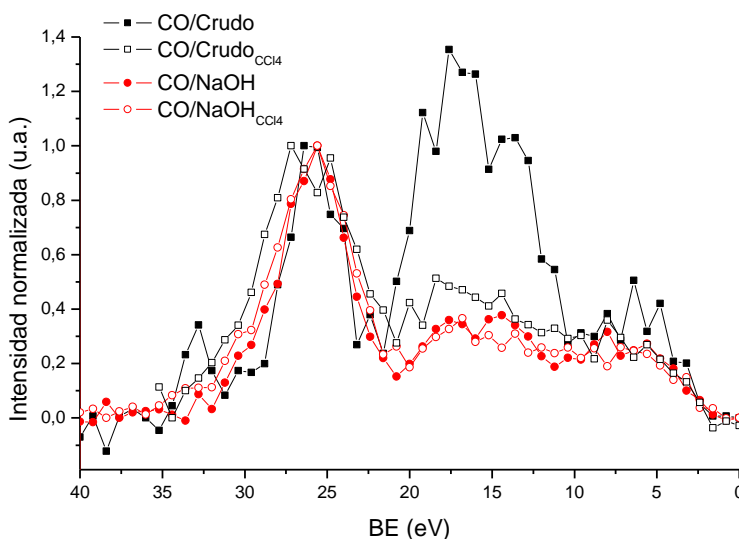


Figura 4.5.19.- Espectros XPS-VB de tejidos de algodón crudo (CO/Crudo), extraído con CCl₄ (CO/Crudo_{CCl4}), descrudado (CO/NaOH) o descrudado y posteriormente extraído con CCl₄ (CO/NaOH_{CCl4})

El contenido superficial en grasas y ceras para el algodón crudo es mucho mayor que el encontrado en la superficie de algodón tratado con ozono o blanqueado con peróxido. La superficie del algodón descrudado es la que contiene la menor cantidad de enlaces C-C/C-H (relacionados con la capa lipídica) (Fig. 4.5.20).

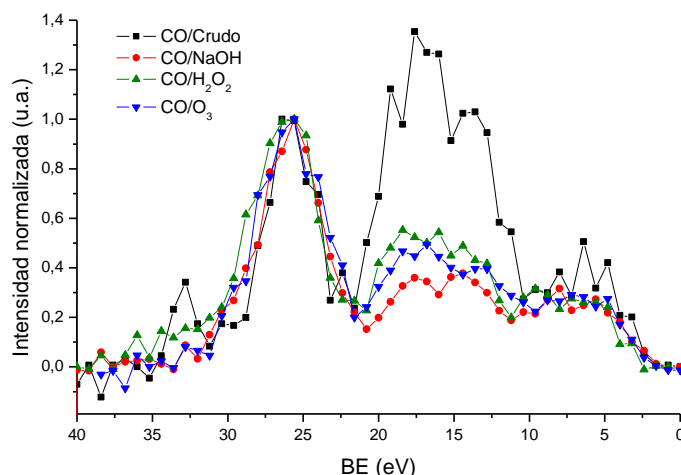


Figura 4.5.20.- Espectros XPS-VB de tejidos de algodón crudo (CO/Crudo), descrudado (CO/NaOH), blanqueado con peróxido (CO/H₂O₂) o tratado con ozono en las condiciones indicadas en la Tabla 4.5.2 (CO/O₃)

Los resultados obtenidos mediante el análisis de los espectros XPS-VB en el presente apartado 4.5.4 confirman los resultados semicuantitativos obtenidos en el análisis de grupos funcionales del carbono (apartado 4.5.3 anterior).

4.5.5. Conclusiones

Los tratamientos con ozono modifican la composición superficial de fibras de algodón crudo (cutícula y pared primaria). En el presente trabajo se ha utilizado la técnica de XPS para estudiar los cambios superficiales (composición elemental, perfiles de composición en profundidad y porcentaje de grupos funcionales en superficie) que tienen lugar sobre tejidos de algodón tratados con ozono. Se ha analizado el efecto del tiempo de tratamiento con ozono sobre la composición química superficial de las fibras de algodón. Se han estudiado las posibles modificaciones superficiales asociadas al fenómeno de envejecimiento. Finalmente se ha comparado la composición química superficial de algodón tratado con ozono respecto a algodón sometido a tratamientos de preparación convencionales (lavado en frío y secado, extraído con CCl₄, descrudado alcalino y blanqueado con peróxido).

Se ha observado que cuanto mayor es el tiempo de ozonización más elevado tiende a ser la relación O/C y el contenido en grupos C=O superficiales. Los tratamientos con ozono reducen el contenido de grupos C-C/C-H e incrementan el porcentaje de grupos C-O y O-C=O superficiales. Sin embargo, no se han apreciado una tendencia clara en el porcentaje de estos grupos funcionales respecto al tiempo de tratamiento con ozono entre 10 y 60 minutos.

Los incrementos de $D_{O_{1s}}$ producidos al aumentar el tiempo de tratamiento con ozono sugieren un incremento progresivo en la concentración de especies oxigenadas en las capas más superficiales de las fibras de algodón. Este incremento en el porcentaje de grupos oxigenados superficiales se debería tanto a reacciones de oxidación como a la eliminación progresiva de grupos C-C/C-H presentes en la cutícula de dichas fibras.

Se ha analizado la composición elemental superficial de tejidos de algodón ozonizados y a diferentes tiempos de envejecimiento. Se ha observado un incremento significativo en el porcentaje de grupos C-C/C-H, que se corresponde una reducción del mismo orden de grupos C-O superficiales durante los primeros días de envejecimiento. Los grupos C=O y O-C=O superficiales también se han incrementado, pero muy ligeramente. Sin embargo, las modificaciones superficiales observadas no permiten explicar la pérdida de grado de blanco con el tiempo.

Los mayores incrementos en el porcentaje de compuestos oxigenados y las mayores reducciones en el contenido de grupos C-C/C-H superficiales se obtienen en los tejidos de algodón descrudados en álcali. Estos procesos son los que eliminan un mayor contenido de impurezas superficiales, seguidos de las extracciones con disolvente orgánico. Los procesos de descrudado son capaces de eliminar pectinas superficiales, no siendo así en los procesos de extracción con CCl_4 . En ambos casos no se han conseguido eliminar completamente todas las impurezas presentes en las fibras de algodón crudo.

Los tejidos de algodón blanqueados con peróxido o tratados con ozono poseen mayores porcentajes de grupos C-C/C-H superficiales y mayores relaciones *pico-background* ($D_{O_{1s}}$ y $D_{O_{KLL}}$) que los tejidos crudos y extraídos con CCl_4 , lo que

demuestra que tienen lugar reacciones de oxidación en superficie. Los valores de grado de blanco para estas muestras tratadas con peróxido u ozono son similares y muy superiores al resto de muestras, lo que indica que el blanqueo de algodón se debe en mayor medida a la oxidación de materia coloreada que a la eliminación de impurezas superficiales.

4.6. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE TEJIDOS DE ALGODÓN MEDIANTE FTIR-ATR

4.6.1. Estudio y justificación de la metodología utilizada

Se ha realizado un estudio previo de la metodología de medición de las bandas de absorción de radiación infrarroja (IR) más adecuada para sustratos de algodón utilizando un equipo de espectroscopia infrarroja asociado a un accesorio de reflectancia total atenuada (*Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflectance*, FTIR-ATR). Este estudio se ha llevado a cabo utilizando sustratos de algodón en crudo. Los parámetros analizados han sido estos: tipo de sustrato (fibra, hilo, tejido), ángulo de incidencia, tipo de cristal ATR (diamante (C_{diamante}), germanio (Ge), seleniuro de zinc (ZnSe)) y presión aplicada (utilizando un tornillo micrométrico Mitutoyo). A continuación se muestran cada uno de estos estudios que sirven para justificar la metodología utilizada.

4.6.1.1. Tipo de sustrato de algodón

La figura 4.6.1 muestra los espectros FTIR-ATR de fibras, hilos y tejido de algodón crudo.

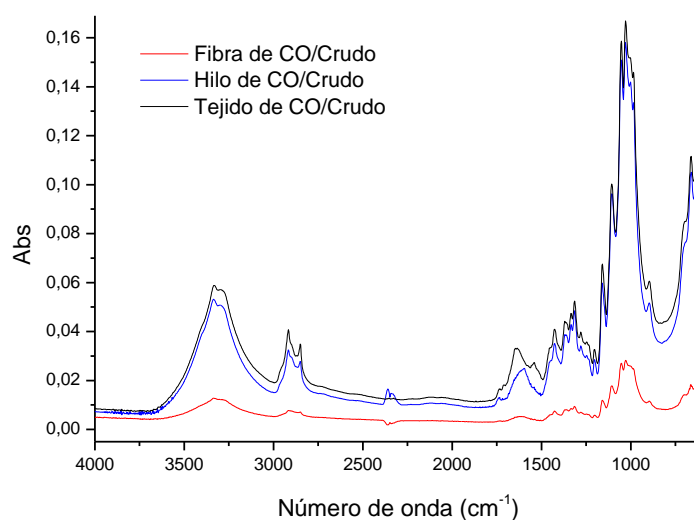


Fig. 4.6.1.- Espectros FTIR-ATR de fibra, hilo y tejido de algodón crudo (Se ha utilizado cristal de ZnSe y presión de Mitutoyo máxima)

Como es sabido, la absorbancia es directamente proporcional a la cantidad de materia analizada. Los espectros de la figura 4.6.1 muestran esta evidencia. Por lo tanto, por sencillez, velocidad de ensayo y para obtener una mayor señal de

absorción en los espectros se ha considerado más adecuado realizar la caracterización FTIR-ATR directamente sobre tejidos y no sobre hilos o fibras de algodón.

4.6.1.2. Ángulo de incidencia

El accesorio ATR utilizado en las medidas de los espectros FTIR es de tipo simple. Por lo tanto, posee un único ángulo de incidencia de la radiación IR de entrada, que penetra la superficie de la muestra, comba a una determinada profundidad de análisis y se refleja parcialmente con un ángulo de incidencia fijado para la radiación IR de salida.

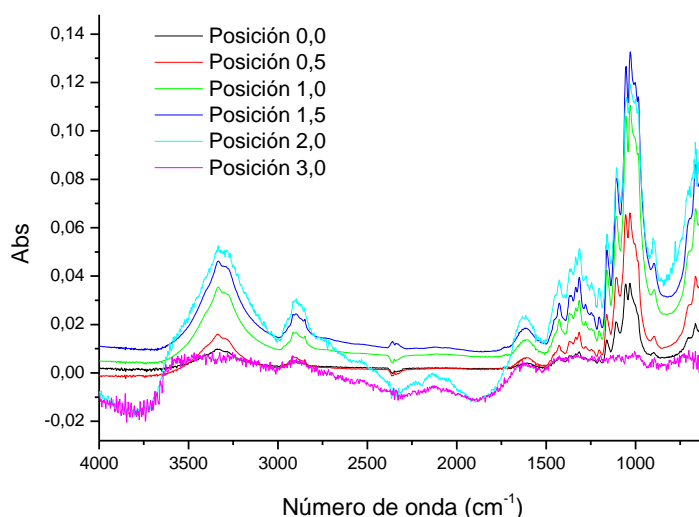


Fig. 4.6.2.- Espectros FTIR-ATR sobre tejido de algodón crudo para diferentes ángulos de incidencia de la radiación IR de análisis (Se ha utilizado cristal de ZnSe y presión de Mitutoyo máxima)

La posición 0.0 se corresponde al menor ángulo de incidencia respecto a la horizontal (aproximadamente 20°). Este ángulo se ha ido aumentando en posiciones sucesivas hasta conseguir un ángulo de incidencia de unos 70° (posición 3). Se ha observado que cuanto mayor es el ángulo de incidencia, mayor es la profundidad de análisis y la radiación absorbida (indicada a partir de los valores de absorbancia) hasta alcanzar un valor de saturación de los espectros en la posición 2 a partir del cual se produce una pérdida de definición de las bandas de absorción IR (Fig. 4.6.2). Por lo tanto, el ángulo de incidencia con el que se consigue una mejor definición de los espectros para mayores valores de absorbancia es el correspondiente a una posición 1.5 de los espejos, cuyo valor es aproximadamente de 45° respecto a la horizontal (Fig. 4.6.2).

4.6.1.3. Tipo de cristal ATR

La figura 4.6.3 muestra los espectros FTIR-ATR adquiridos sobre tejidos de algodón crudo utilizando diferentes cristales ATR.

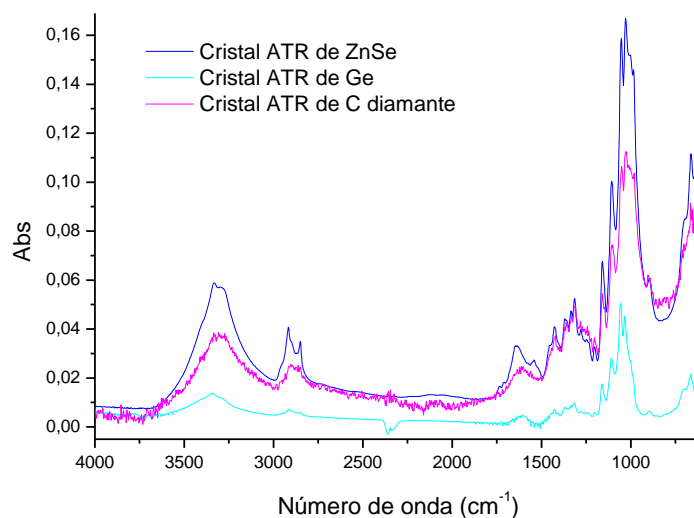


Fig. 4.6.3.- Espectros FTIR-ATR sobre tejido de algodón crudo para diferentes tipos de cristal ATR (Se ha utilizado presión de Mitutoyo máxima y se ha mantenido constante el ángulo de incidencia en la posición 1.5)

Debido a su menor índice de refracción, los cristales de germanio ($n_{\text{Ge}}=4.0$) permiten realizar una caracterización más superficial (menor profundidad de análisis) que los cristales de seleniuro de zinc ($n_{\text{ZnSe}}=2.4$) o de carbono diamante ($n_{\text{Cdiamante}}=2.4$). Los cristales de carbono diamante presentan mayor resistencia mecánica y al ataque químico que los de ZnSe. Sin embargo, en este caso el cristal ATR más adecuado es el de ZnSe, ya que para idénticas condiciones de ensayo la absorbancia es mayor y la definición de las bandas de absorción es mejor que utilizando cristales de Ge o de C diamante (Fig. 4.6.3). Además, las muestras analizadas en este estudio son básicamente sustratos de algodón, que no atacan ni dañan ninguno de los cristales ATR utilizados.

4.6.1.4. Presión aplicada

Se ha estudiado el efecto que produce la presión aplicada sobre las muestras analizadas por FTIR-ATR. Para ello se ha utilizado un tornillo micrométrico Mitutoyo con diferentes posiciones correspondientes a diferentes valores de presión.

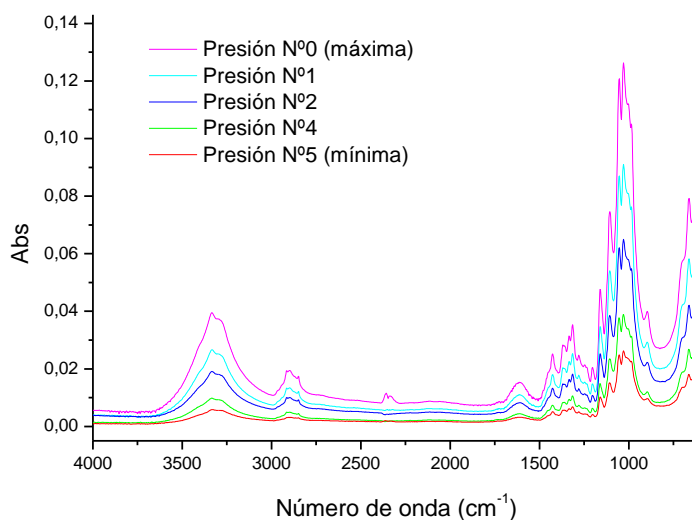


Fig. 4.6.4.- Espectros FTIR-ATR sobre tejido de algodón crudo para diferentes valores de presión sobre la muestra utilizando un tornillo micrométrico Mitutoyo

Se ha observado que la presión óptima aplicada sobre las muestras de tejido de algodón es la presión máxima suministrada por el tornillo Mitutoyo (posición 0). Esto se debe sencillamente a que la cantidad de aire situada entre las fibras de algodón y la superficie del cristal ATR se reduce al aplicar una presión mayor sobre la muestra. De este modo aumenta la cantidad de muestra analizada y, en consecuencia, la cantidad de energía absorbida, tal y como indican los espectros de absorción FTIR-ATR en la figura 4.6.4.

4.6.1.5. Humedad durante el ensayo

Se han comparado los espectros FTIR-ATR del agua con los del algodón crudo bajo humedad ambiental y totalmente seco (Fig. 4.6.5). Los tejidos de algodón crudo totalmente seco presentan una disminución significativa en el área de la curva con máximo a 3330 cm^{-1} , correspondiente a los grupos OH y puentes de hidrógeno del agua. Esta disminución indica aproximadamente el efecto de realizar ensayos de FTIR-ATR sobre tejidos en condiciones de humedad ambiental variable.

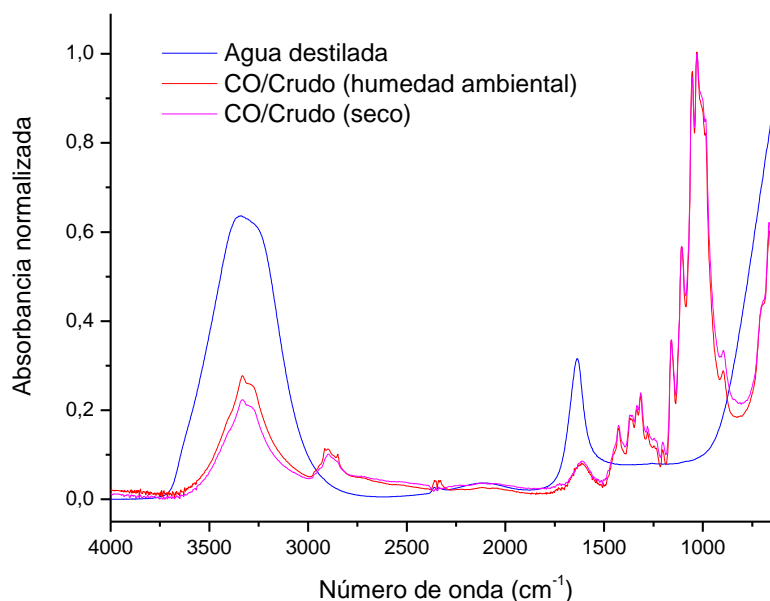


Fig. 4.6.5.- Espectros FTIR-ATR del agua destilada, del algodón crudo bajo humedad ambiental y del algodón crudo seco

Por otro lado, las moléculas de agua absorbidas en la fibra de algodón presentan una curva de absorción en el IR con un máximo a 1636 cm^{-1} . La figura 4.6.5 indica que los efectos de la humedad de los tejidos en los espectros FTIR-ATR del algodón crudo para esta segunda curva de absorción IR del agua son mínimos.

4.6.1.6. Condiciones óptimas de ensayo

Según los estudios presentados en los apartados anteriores, las condiciones óptimas de medición de espectros de FTIR-ATR sobre sustratos de algodón son las siguientes:

Tabla 4.6.1.- Condiciones óptimas de ensayos de FTIR-ATR sobre sustratos de algodón crudo

Sustrato de algodón	Ángulo de incidencia	Cristal ATR	Presión aplicada	Humedad durante el ensayo
Tejido	Posición 1.5 de los espejos (aprox. 45°)	ZnSe	Nº0 del Mitutoyo	Humedad ambiental

Estas condiciones óptimas de ensayo han sido las utilizadas para evaluar las modificaciones superficiales introducidas en los tejidos de algodón analizados en el presente trabajo.

4.6.2. Identificación de las bandas principales

En primer lugar se ha analizado la variabilidad de los espectros de FTIR-ATR de algodón utilizando los tejidos en crudo como referencia. Posteriormente, se han identificado las bandas principales correspondientes a sustratos de algodón así como las diferencias respecto a las bandas de absorción IR para otro tipo de sustratos celulósicos.

4.6.2.1. Variabilidad de los espectros de FTIR-ATR

Los espectros de FTIR-ATR de la figura 4.6.6 muestran una mínima variabilidad para la misma muestra de algodón crudo analizada en diferentes posiciones.

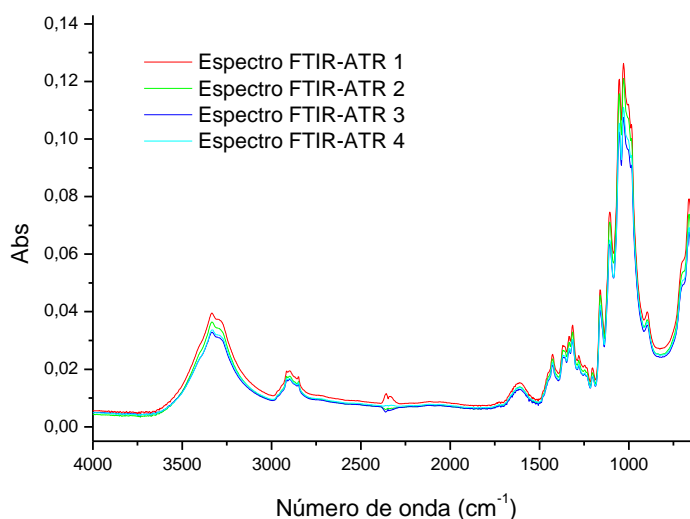


Fig. 4.6.6.- Espectros FTIR-ATR de tejidos de algodón crudo tomados en diferentes posiciones

Tal y como se mostrará posteriormente (apartado 4.6.3), esta baja variabilidad permite detectar modificaciones superficiales significativas debidas a los diferentes tratamientos realizados sobre tejidos de algodón crudo.

4.6.2.2. Bandas principales del algodón

La figura 4.6.7 se trata del espectro de FTIR-ATR de tejido de algodón crudo.

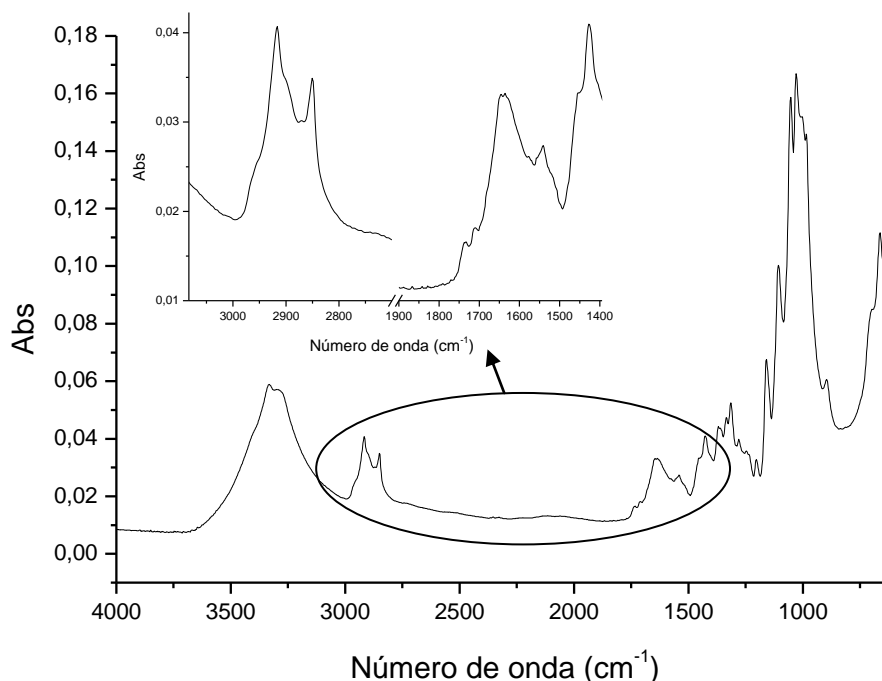


Fig. 4.6.7.- Espectro FTIR-ATR de tejido de algodón crudo

Entre 3000 y 3700 cm^{-1} se observa una amplia banda de absorción correspondiente fundamentalmente a los puentes de hidrógeno $\text{OH}\cdots\text{H}$ de la celulosa, tanto intramoleculares como intermoleculares. Esta banda presenta un máximo a 3330 cm^{-1} y contiene solapadas otras bandas asociadas a los grupos amino presentes en las proteínas de la fibra de algodón (3200 y 3340 cm^{-1}) o al agua absorbida enlazada débilmente (3560 cm^{-1}).

Entre 2800 y 3000 cm^{-1} se observan bandas de absorción correspondientes a grupos $\text{CH} / \text{CH}_2 / \text{CH}_3$. Estos grupos se encuentran principalmente en cadenas alquílicas largas que forman parte de grasas y ceras presentes como impurezas en la pared primaria de la fibra de algodón. Los picos a 2916 cm^{-1} y a 2851 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones por estiramiento (*stretching*) asimétrico y simétrico del CH_2 , respectivamente, que se encuentran en cadenas alquílicas largas (impurezas en grasas y ceras). La figura 4.6.7 muestra un hombro a 2973 cm^{-1} (ver zona ampliada en dicha figura). Con tal de resolver una posible banda de absorción a este número de onda se ha realizado la segunda derivada del espectro FTIR-ATR de algodón crudo (Figura 4.6.8), observándose que este hombro se trata efectivamente de la

banda de absorción correspondiente a la vibración por estiramiento asimétrico del CH_2 en los grupos CH_2OH de la celulosa.

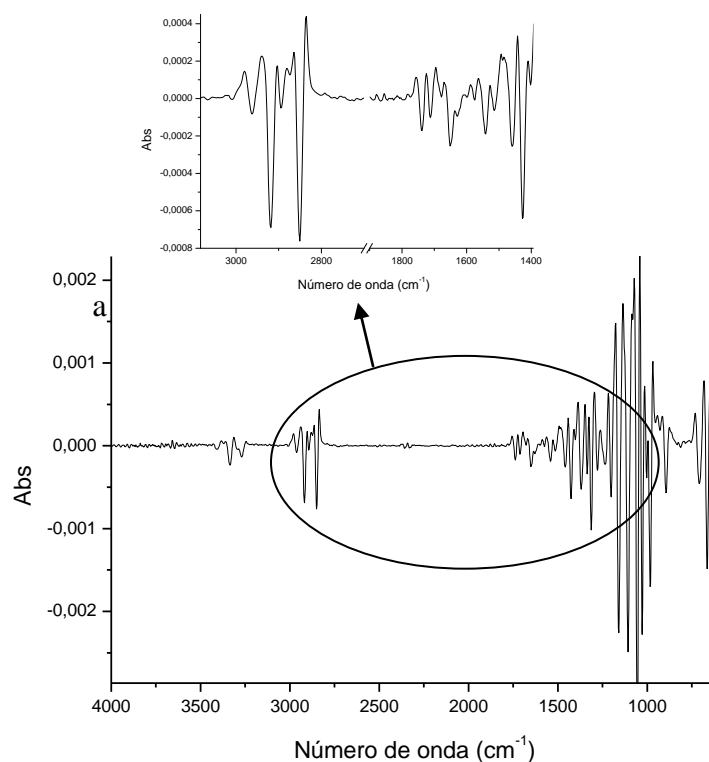


Fig. 4.6.8.- Segunda derivada del espectro FTIR-ATR de tejido de algodón crudo

Entre 1500 y 1800 cm^{-1} se observan bandas de absorción muy variadas (Fig. 4.6.7). A 1739 cm^{-1} se aprecia una banda de absorción correspondiente a las vibraciones por estiramiento asimétrico de los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) pertenecientes a ésteres, carboxilatos, ácidos grasos y amidas. A 1713 cm^{-1} se diferencia una segunda banda de absorción perteneciente a grupos carbonilo y ésteres no conjugados. Ambos picos corresponden a pectinas, proteínas, ceras y/o hemicelulosas presentes en la fibra de algodón. La banda de absorción principal del agua se encuentra situada entre 1630 y 1651 cm^{-1} . Las vibraciones de los grupos nitrogenados presentes en las proteínas de la pared primaria se sitúan en un pico a 1541 cm^{-1} (aminas). Los grupos amida (situados alrededor de 1620 cm^{-1}) están solapados y no han podido diferenciarse al realizar en la segunda derivada. Sin embargo, esta segunda derivada ha servido para resolver dos hombros situados a 1576 y a 1514 cm^{-1} , que se corresponden con vibraciones en el esqueleto aromático de celulosa, pectinas o materia coloreada.

Entre 600 y 1500 cm^{-1} se observan fundamentalmente bandas de absorción asociadas a la estructura química de la celulosa (Fig. 4.6.7). Entre 1315 y 1456 cm^{-1} se sitúan diversos picos correspondientes a los grupos hidroxilo de la celulosa. A 1281 cm^{-1} se observan las bandas de absorción debidas a la deformación por estiramiento de los enlaces C-H. A 1203 y a 1247 cm^{-1} existen picos correspondientes a la flexión (*bending*) de los grupos OH de la celulosa. A 1234 cm^{-1} se distingue un pico producto de la deformación de hidroxilos presentes en grupos carboxílicos de celulosa y pectinas. A 1107 y 1159 cm^{-1} se observan claramente dos bandas de absorción correspondientes a la vibración por estiramiento asimétrico de los grupos C-O-C pertenecientes a los enlaces glucosídicos entre anillos en pectinas y/o celulosa. Los máximos a 985, 1001, 1030 y 1053 cm^{-1} se deben nuevamente a vibraciones por estiramiento de grupos C-O presentes en celulosa y/o pectinas. El máximo a 897 cm^{-1} pertenece a los enlaces β -glucosídicos C1-O-C4, típicos de la celulosa. A 708 cm^{-1} se observa un máximo característico de la forma alotrópica de celulosa I β . A 665 cm^{-1} se detecta un pico asociado a la vibración por flexión de los grupos C-OH de la celulosa. Finalmente, a 611 cm^{-1} se observa un pico no específico correspondiente probablemente impurezas (ácidos grasos, ésteres y/o proteínas) presentes tanto en la cutícula como en la pared primaria de las fibras de algodón.

4.6.2.3. Comparación con otros sustratos celulósicos

La figura 4.6.9 muestra como la composición de las fibras de algodón o lino en crudo es muy similar. Ambos sustratos se basan fundamentalmente en celulosa y poseen una capa protectora natural basada en compuestos hidrocarbonados (CH, CH₂ y CH₃) que confieren una elevada hidrofobia a estos sustratos. La banda de absorción situada a 1732 cm^{-1} (ver detalle en figura 4.6.9) indica que las fibras de lino presentan un contenido en grupos C=O (ésteres, ácidos grasos y amidas) claramente mayor al de las fibras de algodón.

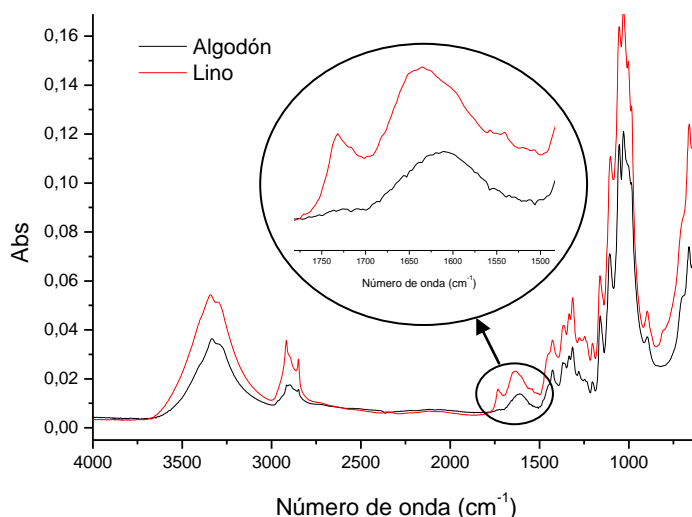


Fig. 4.6.9.- Espectros de FTIR-ATR de muestras de algodón y de lino en crudo

Se han analizado los espectros FTIR-ATR de diferentes muestras de papel (Fig. 4.6.10). Se ha comprobado que las muestras de papel están compuestas básicamente de celulosa. Según la banda de absorción situada alrededor de 2900 cm^{-1} (correspondiente a los grupos CH , CH_2 y CH_3), el contenido en impurezas del papel parece ser inferior al del algodón crudo. Las muestras de papel de periódico presentan bandas de absorción situadas a 1595 y 1732 cm^{-1} (ver detalle en figura 4.6.10). La primera indica que existen vibraciones de esqueletos aromáticos que contienen grupos $\text{C}=\text{O}$ (pectinas, materia coloreada, etc.), mientras que la segunda banda de absorción indica que el contenido en grupos $\text{C}=\text{O}$ en la superficie (ésteres, ácidos grasos y amidas) del papel de periódico es muy superior al del resto de tipos de papel.

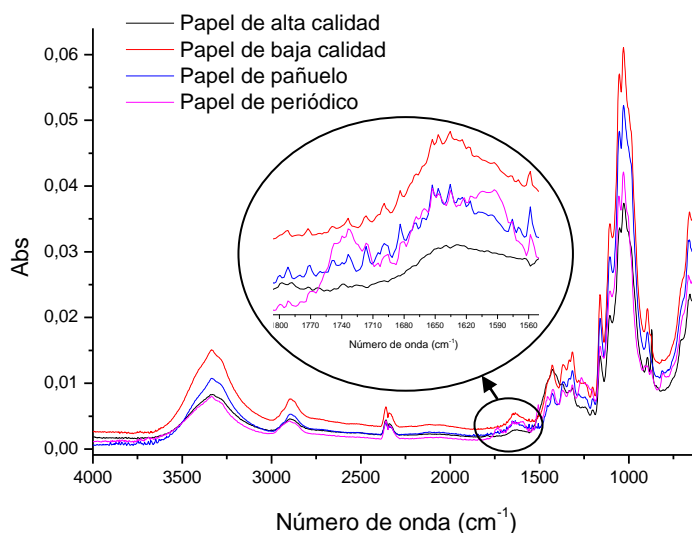


Fig. 4.6.10.- Espectros de FTIR-ATR de diferentes muestras de papel

4.6.3. Análisis de las modificaciones superficiales

4.6.3.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono

La segunda derivada de los espectros FTIR-ATR para tejidos de algodón sirve para mejorar la resolución de las bandas de absorción correspondientes principalmente a los puentes de hidrógeno OH...H de la celulosa (Fig. 4.6.11 a, b). Los incrementos de intensidad en las bandas situadas a 3305 cm^{-1} y a 3417 cm^{-1} (asociadas a los puentes de hidrógeno O3-H3...O5 y O2-H2...O6 intramoleculares de la celulosa, respectivamente) a medida que aumenta el tiempo de tratamiento con ozono sugiere que la celulosa se encuentra situada progresivamente a un nivel más superficial. Esto se debe muy probablemente a la eliminación de compuestos no celulósicos (impurezas) durante los tratamientos con ozono. Los incrementos de intensidad en la banda situada a 3348 cm^{-1} (asociada a los grupos amino presentes en las proteínas de la fibra de algodón) mostrados al aumentar el tiempo de tratamiento con ozono apuntan a que las proteínas no se eliminan durante estos tratamientos sino que quedan situadas en una capa más superficial, aumentando su concentración relativa al resto de especies superficiales.

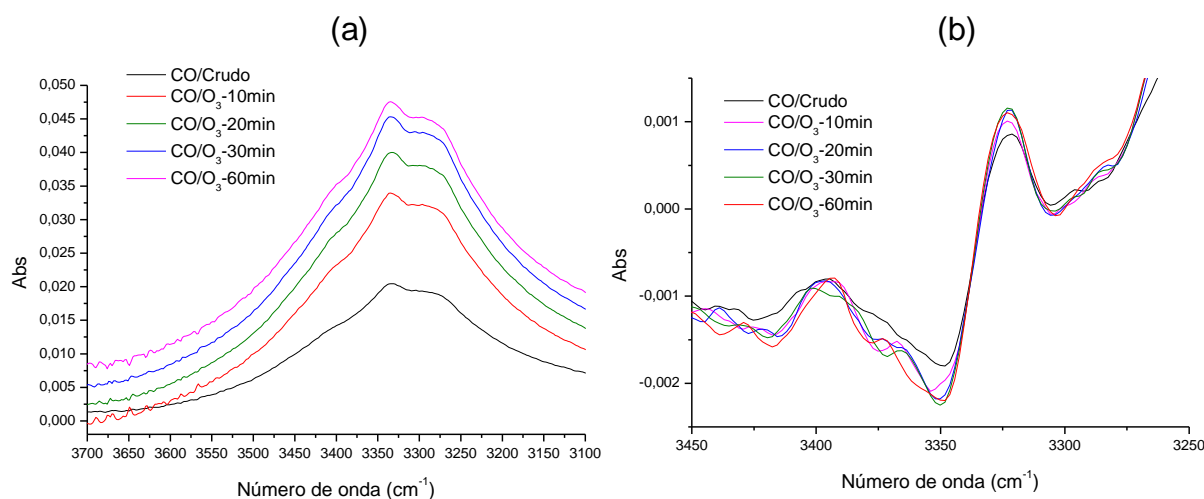


Fig. 4.6.11.- Espectros de FTIR-ATR entre 3100 y 3700 cm^{-1} (a) y su segunda derivada entre 3250 y 3450 cm^{-1} (b) para tejidos de algodón tratados con ozono a diferentes tiempos de tratamiento: 10, 20, 30 y 60 min O_3 en las siguientes condiciones: pH = 6.5, 61.2-66.1 % H_2O s.p.s, 25.7°C , 50 L/h, postratamiento: LF+S

En la figura 4.6.12 se observa como al aumentar el tiempo de tratamiento de algodón con ozono disminuyen claramente las bandas de absorción a 2851 y 2916 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones por estiramiento del CH_2 simétrico y

asimétrico, respectivamente. Esto indica que los tratamientos con ozono son capaces de eliminar impurezas en grasas y ceras (hidrocarburos y alcoholes, ácidos, carboxilatos y ésteres grasos). Sin embargo, al aumentar el tiempo de tratamiento con ozono también se observa un incremento progresivo en la intensidad de absorción para números de onda de 2947 cm^{-1} (grupos CH_3) y 2968 cm^{-1} (grupos CH_2OH de la celulosa). Esto quiere decir que la eliminación de cadenas alquílicas, que comporta que la celulosa quede más al descubierto, es parcial.

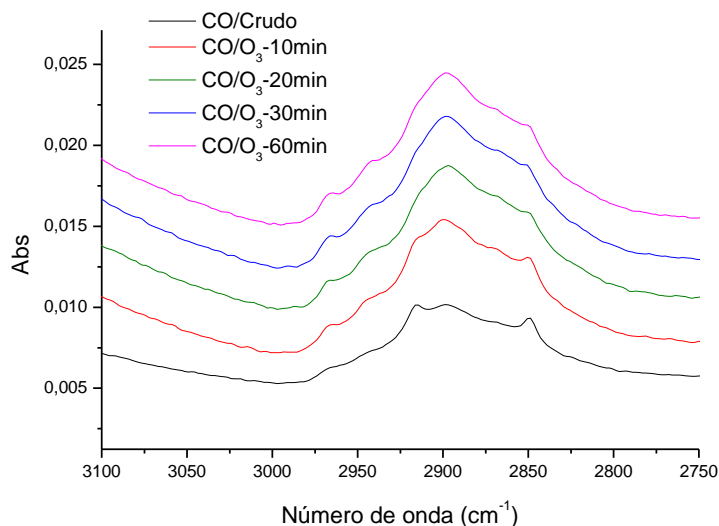


Fig. 4.6.12.- Espectros de FTIR-ATR entre 2750 y 3100 cm^{-1} de tejidos de algodón tratados con ozono durante diferentes tiempos de tratamiento (ver condiciones de ozonización en Fig. 4.6.11)

Las diferencias entre las bandas de absorción de las muestras de algodón tratadas con ozono parecen estabilizarse entre 20 y 30 minutos (Fig. 4.6.12). Esto sugiere que la eliminación de impurezas superficiales con ozono alcanza un estado de equilibrio al llegar a estos tiempos de tratamiento.

Por otro lado, se ha observado que los tratamientos de algodón con ozono comportan un salto (*shift*) de 1614 a 1634 cm^{-1} independientemente del tiempo de tratamiento utilizado (Fig. 4.6.13). Se ha comprobado que el contenido en agua de los tejidos de algodón crudo (1630 - 1651 cm^{-1}) no varía significativamente como consecuencia de los tratamientos con ozono. Por lo tanto, el salto mencionado se puede atribuir a que la eliminación con ozono de impurezas que contienen grupos carboxilatos (1614 cm^{-1}) en grasas, ceras y/o pectinas deja más al descubierto a los grupos amida (1634 cm^{-1}) presentes en las proteínas de la pared primaria de la fibra de algodón. Por otro lado, este salto se produce hacia números de onda más altos y,

por tanto, de mayor energía, lo que también puede atribuirse a deformación molecular y/o a un incremento de las tensiones entre cadenas de polímero.

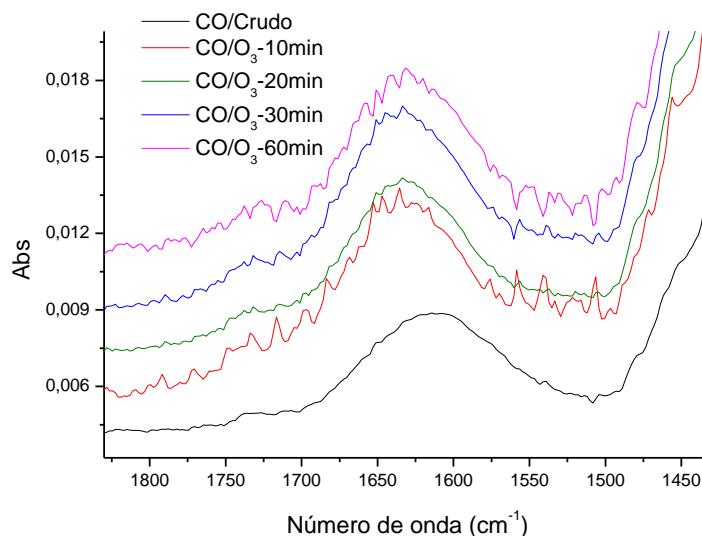


Fig. 4.6.13.- Espectros de FTIR-ATR entre 1430 y 1830 cm^{-1} de tejidos de algodón tratados con ozono durante diferentes tiempos de tratamiento (ver condiciones de ozonización en Fig. 4.6.11)

Al incrementar el tiempo de tratamiento de algodón con ozono no se han observado cambios significativos en el contenido en grupos carbonilo en superficie, con pico a 1739 cm^{-1} (Fig. 4.6.13). Por lo tanto, la técnica FTIR-ATR no ha servido para detectar la oxidación con ozono de grupos hidroxilo presentes en celulosa, pectinas y materia coloreada del algodón.

No se han podido relacionar los incrementos en el grado de blanco del algodón en función del tiempo de tratamiento con ozono con ninguna de las bandas de los espectros FTIR-ATR analizados (Figs. 4.6.11, 4.6.12 y 4.6.13). Esto se debe muy probablemente a que los grupos cromóforos se encuentran en concentraciones demasiado bajas.

Se ha comprobado que los resultados mostrados en las figuras anteriores (4.6.11, 4.6.12 y 4.6.13), derivados de tratamientos de algodón con ozono realizados a pH 6.5 en agua destilada, son completamente extrapolables a los obtenidos utilizando otros valores de pH, como: pH 4.4 (solución tampón $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 1M), pH 6.0 (solución tampón $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 1M), pH 7.5 (solución tampón $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 1M) y pH 9.0 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 1M).

4.6.3.2. Efecto del pH en los tratamientos con ozono

Se han analizado los espectros FTIR-ATR de las soluciones de impregnación utilizadas en los tratamientos con ozono de tejidos de algodón crudo (Fig. 4.6.14), comprobándose que el efecto de la absorción de las moléculas de agua diluye los posibles efectos de absorción que pudieran presentar el resto de compuestos en solución (CH_3COOH , HCl , KH_2PO_4 , NH_3 y NaOH).

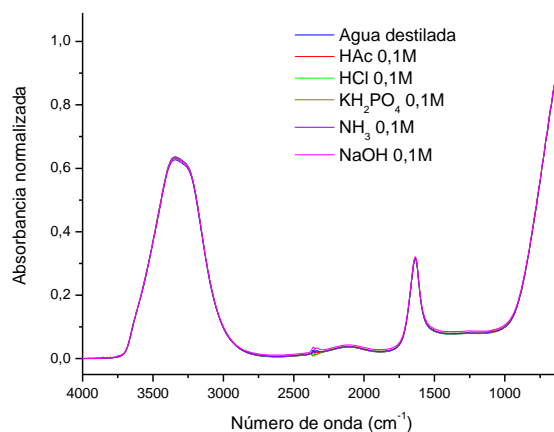


Fig. 4.6.14.- Espectros de FTIR-ATR de las soluciones utilizadas en los tratamientos con ozono de tejidos de algodón

Los incrementos de pH en los tratamientos de algodón con ozono no parecen comportar diferencias significativas en cuanto a la cantidad ni al tipo de puentes de hidrógeno presentes en la celulosa (Fig. 4.6.15).

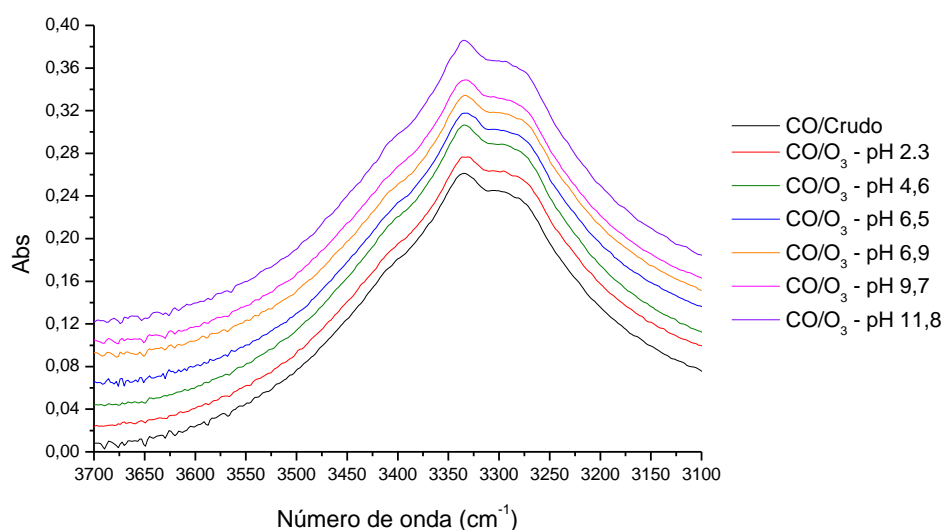


Fig. 4.6.15.- Espectros de FTIR-ATR entre 3100 y 3700 cm^{-1} para tejidos de algodón tratados con ozono a diferentes valores de pH (2.3, 4.6, 6.5, 6.9, 9.7, 11.8) en las siguientes condiciones: 10 min O_3 , 59.9-63.5 % H_2O s.p.s, 24.2-25.1°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S

A medida que se incrementan los valores de pH se observa una mayor disminución en la intensidad de las bandas del CH₂ presente en cadenas alquílicas (a 2851 y 2916 cm⁻¹) junto a un mayor incremento de la intensidad de las bandas a del CH₃ y de los CH₂OH de la celulosa (a 2947 y 2968 cm⁻¹, respectivamente). Por lo tanto, las grasas y ceras presentes como impurezas en la fibra de algodón crudo se eliminan principalmente en los tratamientos de algodón con ozono realizados a pH neutro o pH básico. Utilizando valores de pH ácido, la eliminación de impurezas es muy inferior (Fig. 4.6.16). Se ha observado que la utilización de una solución tampón de H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ (pH = 6.5) comporta una mayor eliminación de grasas y ceras que si se utiliza directamente agua destilada (pH = 6.9). Los tratamientos más efectivos en cuanto a la eliminación de grasas y ceras son los llevados a cabo en medio básico (pH = 9.7-11.8) debido muy probablemente a la saponificación y solubilización de las grasas presentes en la superficie de la fibra de algodón.

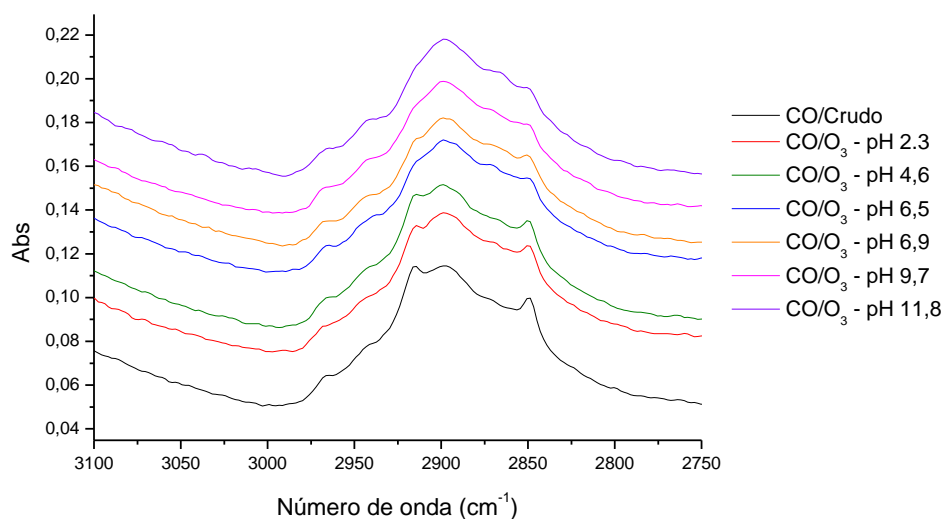


Fig. 4.6.16.- Espectros de FTIR-ATR entre 2750 y 3100 cm⁻¹ de tejidos de algodón tratados con ozono a diferentes valores de pH (ver condiciones de ozonización en Fig. 4.6.15)

Como se ha observado en el análisis del tiempo de tratamiento con ozono, todas las muestras ozonizadas presentan un salto en la banda de absorción de 1614 a 1634 cm⁻¹ independientemente del pH utilizado en el tratamiento (Fig. 4.6.17). No se han apreciado cambios significativos en la banda del grupo amida a 1634 cm⁻¹ para las muestras tratadas a diferentes valores de pH. Por lo tanto, el salto indicado seguramente no se debe a la mayor presencia de proteínas en superficie, sino a fenómenos de deformación molecular y/o incremento de las tensiones entre cadenas poliméricas debido a los procesos de ozonización.

No se han observado cambios significativos en el contenido en grupos carbonilo en superficie, con pico a 1739 cm^{-1} (Fig. 4.6.17).

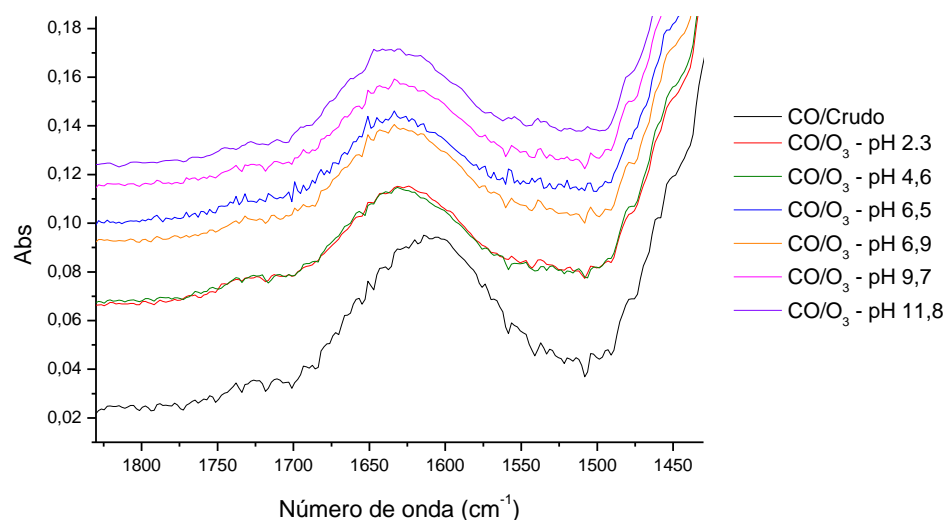


Fig. 4.6.17.- Espectros de FTIR-ATR entre 1430 y 1830 cm^{-1} de tejidos de algodón tratados con ozono a diferentes valores de pH (ver condiciones de ozonización en Fig. 4.6.15)

Se ha comprobado que los resultados mostrados en las figuras anteriores (4.6.15, 4.6.16 y 4.6.17), derivados de tratamientos de algodón con ozono realizados para tiempos de tratamiento de 10 minutos, son completamente extrapolables a los obtenidos utilizando cualquier otro tiempo de tratamiento entre 2.5 y 60 minutos.

4.6.3.3. Efecto del contenido en agua en los tratamientos con ozono

No se han observado diferencias significativas en cuanto a la cantidad ni al tipo de puentes de hidrógeno presentes en la celulosa al utilizar diferentes contenidos en agua durante los tratamientos de algodón con ozono (Fig. 4.6.18).

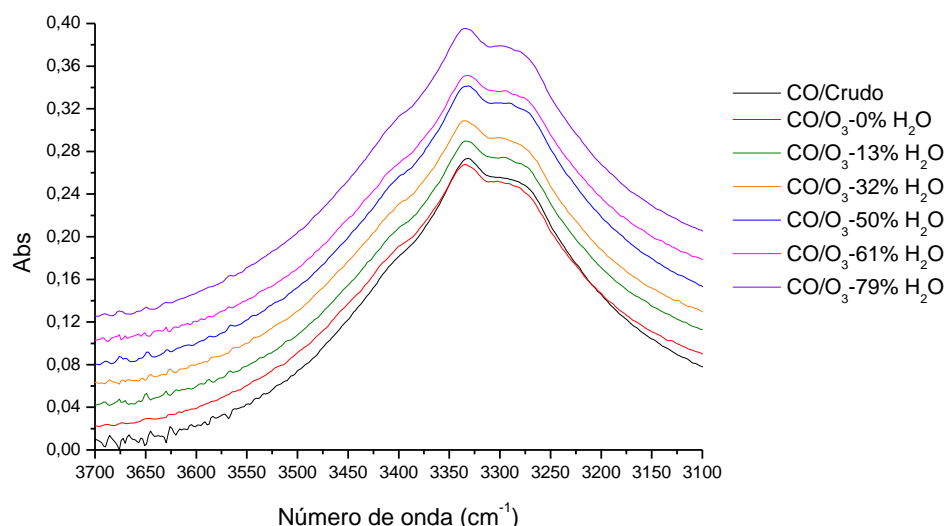


Fig. 4.6.18.- Espectros de FTIR-ATR entre 3100 y 3700 cm^{-1} para tejidos de algodón tratados con ozono a diferentes contenidos en agua (H_2O s.p.s. = 0%, 13%, 32%, 50%, 61%, 79%) en las siguientes condiciones: 10 min O_3 , pH = 6.5, 14.7-15.7°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S

La figura 4.6.19 indica que las grasas y ceras presentes como impurezas en la fibra de algodón crudo se eliminan de forma similar para cualquier contenido en agua que posean los tejidos de algodón durante los tratamientos con ozono en húmedo. Las especies que se eliminan con más facilidad son las correspondientes a los picos de absorción de FTIR-ATR situados a 2851 y 2916 cm^{-1} . Es decir, los grupos CH_2 presentes en cadenas alquílicas.

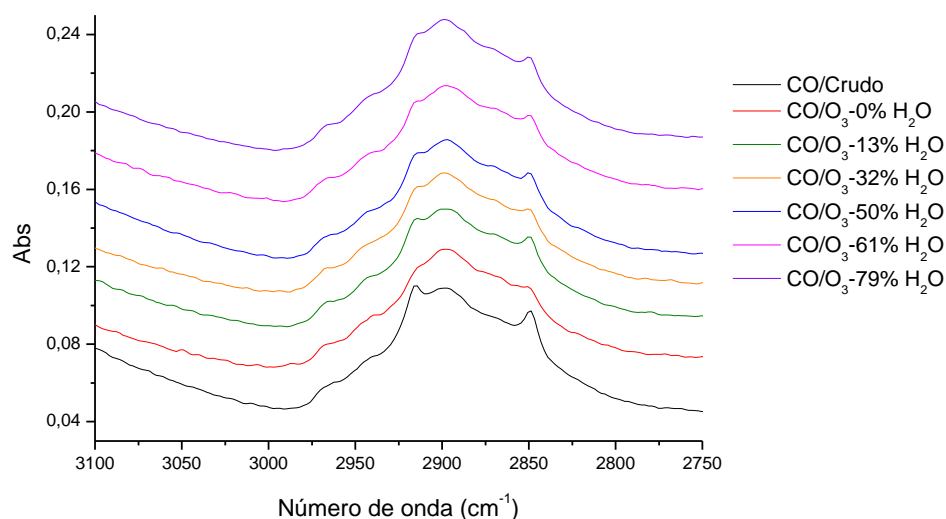


Fig. 4.6.19.- Espectros de FTIR-ATR entre 2750 y 3100 cm^{-1} de tejidos de algodón tratados con ozono a diferentes contenidos en agua (ver condiciones de ozonización en Fig. 4.6.18)

Para tejidos de algodón completamente secos (0% H_2O s.p.s.) de la figura 4.6.19 ocurre un fenómeno sorprendente. Se observa una clara disminución en las bandas de los grupos alquilo saturados (2851 y 2916 cm^{-1}). Sin embargo, según la pérdida de peso observada en muestras tratadas con ozono para diferentes contenidos en

agua (ver apartado 4.1.3.2), esta disminución no se corresponde con una eliminación de impurezas de la fibra de algodón. Además, el hecho de que los ángulos de contacto de las muestras secas tratadas con ozono sean superiores a los ángulos de contacto de las muestras originales no tratadas (ver apartado 4.4.3.2.4) indica que existe una capa hidrófoba en la superficie de las fibras de algodón. Por lo tanto, la disminución de los grupos CH_2 superficiales se debe muy probablemente a los efectos del tratamiento térmico a 105°C durante 4 horas realizado previa ozonización. Las ceras de la fibra de algodón presentan puntos de fusión entre 64°C y 214°C (ver apartado 1.1.3.5). Por tanto, es muy probable que parte de estos compuestos hidrófobos hayan liquado, difundiéndose parcialmente hacia el interior de la fibra. De esta manera, el análisis superficial mediante FTIR-ATR únicamente habría podido detectar parte del total de grasas y ceras presentes en las fibras de algodón secas.

Tal y como se ha observado previamente en el análisis del tiempo de tratamiento con ozono y del pH, de nuevo todas las muestras ozonizadas presentan un salto en la banda de absorción de 1614 a 1634 cm^{-1} , que es independiente del contenido en agua al que se desarrolle el tratamiento (Fig. 4.6.20). Nuevamente no se han observado cambios significativos en el contenido en grupos carbonilo en superficie, con pico a 1739 cm^{-1} (Fig. 4.6.19).

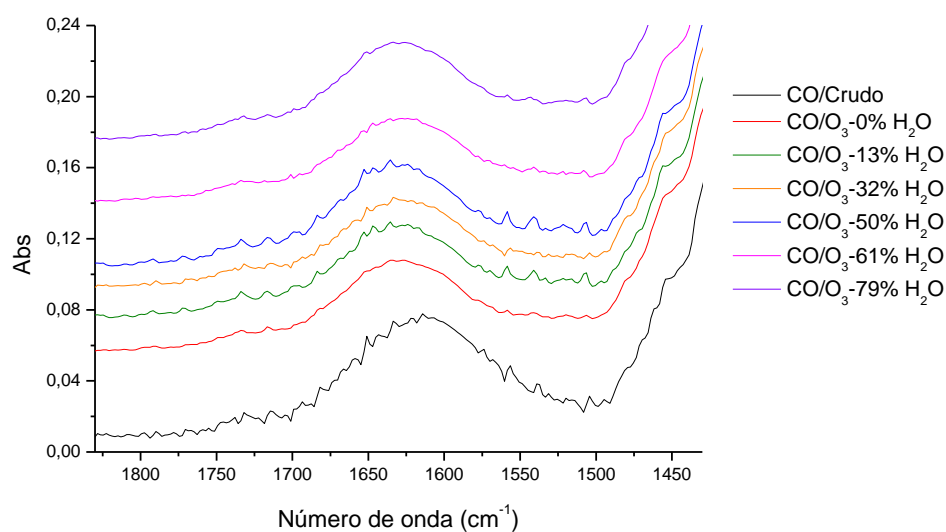


Fig. 4.6.20.- Espectros de FTIR-ATR entre 1430 y 1830 cm^{-1} de tejidos de algodón tratados con ozono a diferentes contenidos en agua (ver condiciones de ozonización en Fig. 4.6.18)

4.6.3.4. Comparación con diversos procesos de preparación

En este apartado se muestran las diferencias entre las bandas de absorción de FTIR-ATR para tejidos de algodón sometidos a procesos de preparación convencionales, a la extracción específica de impurezas y a diferentes procesos de lavado.

4.6.3.4.1. Procesos de preparación convencionales

La intensidad de las bandas de absorción de FTIR-ATR situadas a 3269 cm^{-1} , asociada a los puentes de hidrógeno O6-H6...O3' intermolecular de la celulosa I β , y a 3337 cm^{-1} , correspondiente a los grupos amino y a los puentes de hidrógeno O3-H3...O5 intramolecular de la celulosa, son claramente mayores para las muestras sometidas a tratamientos de preparación convencionales (descrudado alcalino o blanqueo con peróxido) que para las tratadas con ozono (Fig. 4.6.21). Sin embargo, la intensidad de las bandas asociadas a los puentes de hidrógeno O2-H2...O6 intramolecular de la celulosa, situadas a 3408 cm^{-1} , es superior en las muestras ozonizadas que en las blanqueadas con peróxido, siendo las descruadas alcalinamente las que presentan un pico más intenso. Por lo tanto, la superficie de los tejidos descruados presenta una concentración de celulosa en superficie claramente mayor a la del resto de tejidos. Esto sugiere que el descruado industrial es el tratamiento que elimina una mayor cantidad de impurezas superficiales de las fibras de algodón. Los tratamientos con ozono parecen atacar las cadenas de celulosa preferentemente a través del C-6 y del C-3, mientras que los tratamientos con peróxido lo harían principalmente a través del C-2 y del C-6. Este resultado está en consonancia con el obtenido por Pan *et al.*, 1995, Kishimoto *et al.*, 1995, y Quesada *et al.*, 1998, que observaron que el ozono ataca preferentemente la celulosa a través del C-6 (ver apartado 1.6.5 anterior). La figura 4.6.22 permite observar gráficamente las zonas de ataque químico preferentes sobre la celulosa para estos compuestos oxidantes.

(a)

(b)

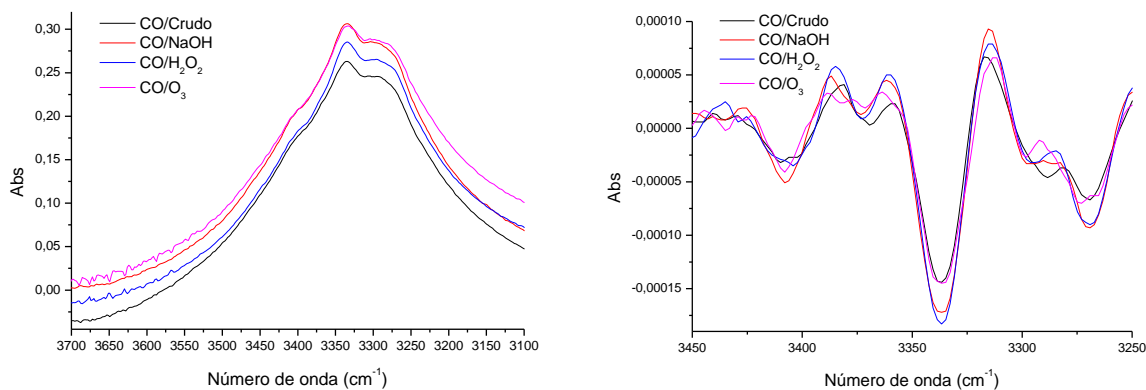


Fig. 4.6.21.- Espectros de FTIR-ATR entre 3100 y 3700 cm^{-1} (a) y su segunda derivada entre 3250 y 3450 cm^{-1} (b) para tejidos de algodón tratados con ozono (condiciones de tratamiento: 60 min O_3 , pH = 6.5, 61.2 % H_2O s.p.s, 25.7°C , 50 L/h, postratamiento: LF+S) y sometidos a procesos de preparación convencionales

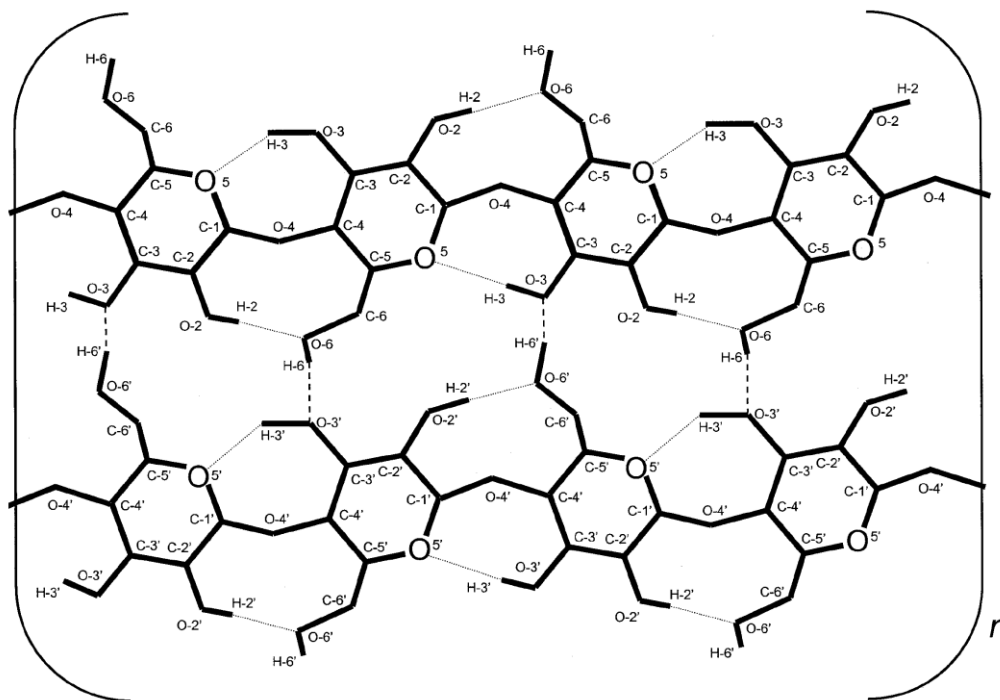


Fig. 4.6.22.- Disposición de los puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares en la celulosa (Kokot et al., 2002)

Se ha observado una reducción significativa de las bandas de absorción de FTIR-ATR situadas a 2851 y 2916 cm^{-1} para las muestras ozonizadas respecto a las muestras de algodón crudo (Fig. 4.6.23). La eliminación con ozono de grupos CH_2 presentes en forma de grasas y ceras en la superficie de las fibras de algodón crudo es muy similar a la obtenida mediante tratamientos de preparación convencionales. Sin embargo, dichas bandas son ligeramente menores para las muestras de algodón

descrudado (Fig. 4.6.23). Por tanto, los procesos de descrudado industrial son los que parecen eliminar una mayor cantidad de estos compuestos hidrófobos.

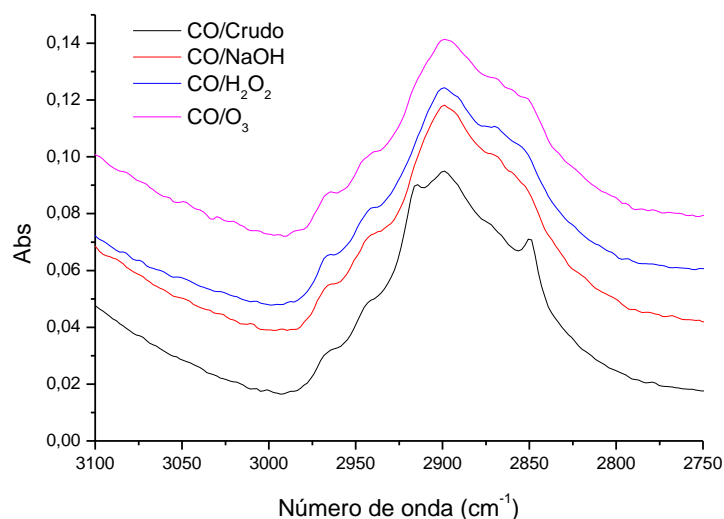


Fig. 4.6.23.- Espectros de FTIR-ATR entre 2750 y 3100 cm^{-1} de tejidos de algodón tratados con ozono (condiciones de tratamiento indicadas en Fig. 4.6.21) y sometidos a procesos de preparación convencionales

Se ha observado un salto de banda de absorción de 1614 cm^{-1} para el algodón crudo a 1634 , 1643 y 1647 cm^{-1} para las muestras ozonizadas, descrudadas o blanqueadas con peróxido, respectivamente (Fig. 4.6.24a). Con tal de resolver los picos de estas bandas de absorción y poder explicar mejor estos saltos de banda, se ha realizado la segunda derivada de los espectros de FTIR-ATR anteriores (Fig. 4.6.24b). Existen diferencias claras entre las muestras analizadas para las bandas resueltas a 1603 cm^{-1} . La intensidad de estas bandas es menor al ozonizar tejidos de algodón crudo y disminuye mucho más al someterlos a tratamientos de descrudado o blanqueo con peróxido (Fig. 4.6.24b). Estas bandas situadas a 1603 cm^{-1} se asocian con:

- Vibraciones por estiramiento asimétrico de grupos carboxílicos presentes en impurezas (grasas, ceras y/o pectinas) de la fibra de algodón.
- Vibraciones del esqueleto aromático junto a vibraciones por estiramiento de grupos carbonilo $\nu(\text{C}=\text{O})$ presentes en pectinas y/o materia coloreada.

La figura 4.6.23 ha demostrado que la eliminación de grasas y ceras del algodón crudo conseguida mediante tratamientos con ozono es similar a la alcanzada utilizando procesos de preparación convencionales. Por otro lado, los grados de

blanco de las muestras ozonizadas son superiores a los obtenidos en las muestras descrudadas y prácticamente idénticos a los logrados mediante blanqueo con peróxido. Por lo tanto, la explicación a la mayor intensidad del pico situado a 1603 cm^{-1} para las muestras ozonizadas que para las descrudadas o blanqueadas con peróxido se puede encontrar también en las pectinas. Según la figura 4.6.24b, los procesos de ozonización o bien no eliminan pectinas o bien eliminan una cantidad muy inferior a la eliminada mediante procesos de preparación convencionales.

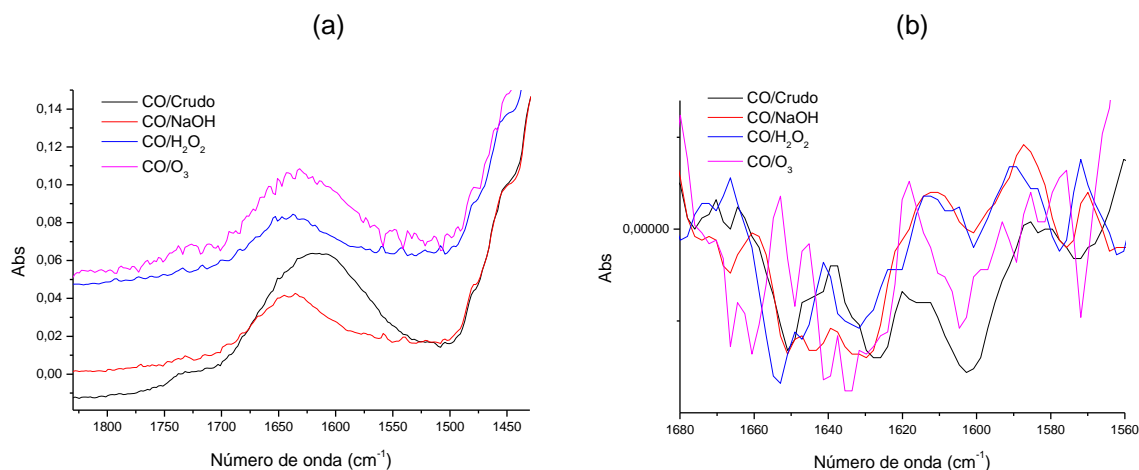


Fig. 4.6.24.- Espectros FTIR-ATR entre 1430 y 1830 cm^{-1} (a) y su segunda derivada entre 1560 y 1680 cm^{-1} (b) de tejidos de algodón tratados con ozono (condiciones de tratamiento indicadas en Fig. 4.6.21) y sometidos a procesos de preparación convencionales

Los tejidos de algodón crudo y de algodón ozonizado muestran pequeñas bandas de absorción a 1739 cm^{-1} , asociadas con grupos carbonilo en superficie. Mientras que en los espectros FTIR-ATR para tejidos de algodón descrudados o blanqueados con peróxido estas bandas prácticamente han desaparecido (Fig. 4.6.24a). Esto está en consonancia con lo comentado anteriormente respecto a la mayor eliminación de pectinas producida en los procesos de preparación convencionales en comparación con la alcanzada en los tratamientos con ozono.

4.6.3.4.2. Procesos de extracción específica de impurezas

Se han comparado los efectos que producen los tratamientos de algodón con ozono con los producidos por diversos procesos de extracción específica de impurezas. Concretamente, los tratamientos llevados a cabo son:

- CO/CCl₄/Erlenmeyer: Extracción específica de grasas y ceras de algodón crudo mediante un único tratamiento con CCl₄ (Panreac) en un

erlenmeyer ($R = 1/100$) durante 4h a temperatura ambiente con agitación automática a 300 rpm.

- CO/ CCl_4 /Soxhlet: Extracción específica de grasas y ceras de algodón crudo mediante un Soxhlet (ver apartado 3.3.3).
- CO/NaOH: Descrudado alcalino. Disolución y eliminación de pectinas. Saponificación de grasas (ver apartado 3.1.1).
- CO/NaOH/ CCl_4 : Extracción específica de grasas y ceras sobre las muestras previamente descrudadas (ver apartado 3.3.3).
- CO/Pect./Suave: Eliminación específica de pectinas mediante un tratamiento enzimático con pectato liasas en condiciones suaves (ver apartado 3.3.11.1).
- CO/Pect./Intenso: Eliminación específica de pectinas mediante un tratamiento enzimático con pectato liasas en condiciones más agresivas (ver apartado 3.3.11.1).
- CO/ O_3 : Tratamiento con ozono en las siguientes condiciones: 60 min O_3 , pH = 6.5, 61.2 % H_2O s.p.s, 25.7°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S.

Las bandas de absorción situadas a 3352 cm^{-1} indican que las muestras tratadas con ozono o descrudadas en medio alcalino presentan una mayor concentración de celulosa en superficie (Fig. 4.6.25b). Por tanto, se trata de los dos procesos de extracción de impurezas más enérgicos.

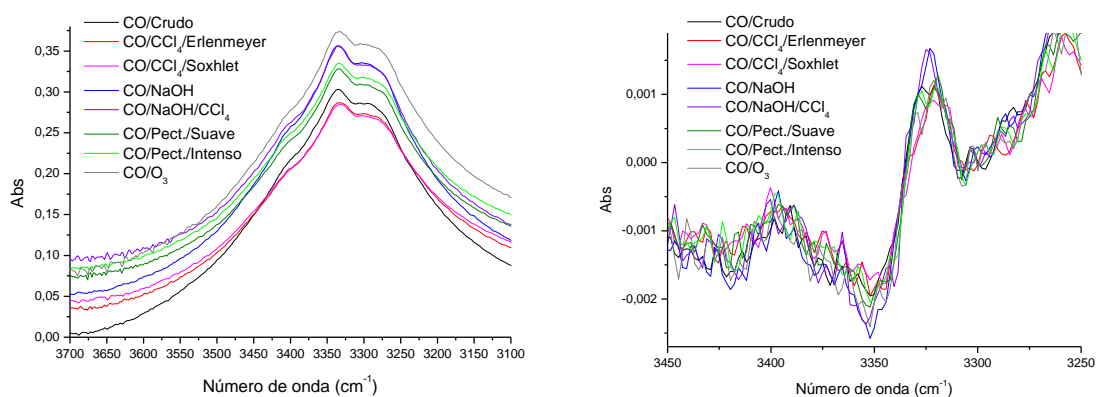


Fig. 4.6.25.- Espectros de FTIR-ATR entre 3100 y 3700 cm^{-1} (a) y su segunda derivada entre 3250 y 3450 cm^{-1} (b) para tejidos de algodón tratados con ozono y sometidos a procesos de extracción específica de impurezas

Todos los procesos de extracción de impurezas realizados eliminan grasas y ceras de la superficie de la fibra de algodón en mayor o menor medida (Fig. 4.6.26). Esta eliminación se produce de forma específica o bien debido al arrastre producido por la eliminación de otras impurezas como las pectinas. Los procesos que eliminan una mayor cantidad de grasas y ceras son las extracciones sólido/líquido con tetracloruro de carbono (utilizando un Soxhlet) y el descrudado alcalino. A la inversa, los que eliminan menor cantidad de grasas y ceras son los tratamientos con pectato liasas en condiciones suaves (Fig. 4.6.26).

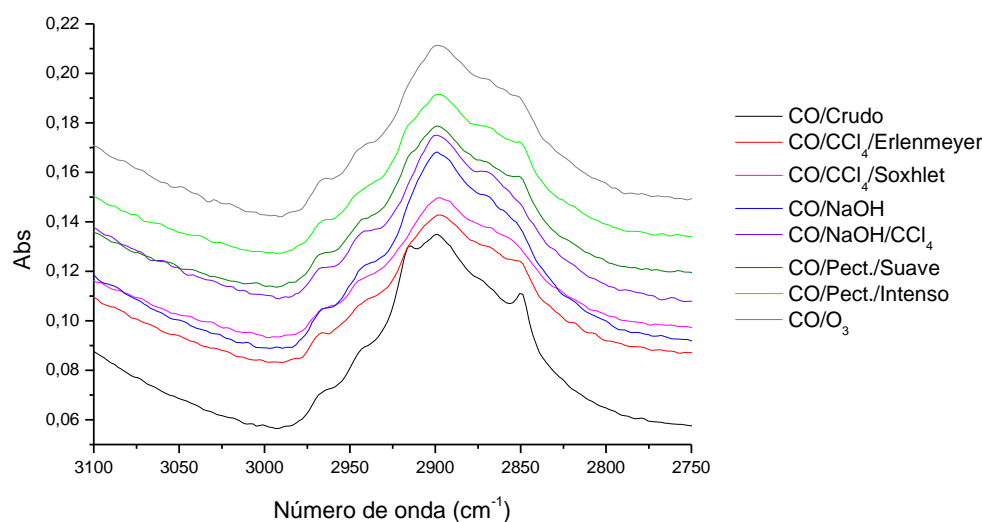


Fig. 4.6.26.- Espectros de FTIR-ATR entre 2750 y 3100 cm^{-1} de tejidos de algodón tratados con ozono y sometidos a procesos de extracción específica de impurezas

Se ha observado un salto de banda de absorción de 1614 cm^{-1} para el algodón crudo a 1610 , 1628 , 1634 , 1641 y 1643 cm^{-1} para las muestras tratadas con CCl_4 en Soxhlet, con CCl_4 en erlenmeyer, ozonizadas, tratadas con pectato liasas o descrudadas, respectivamente (Fig. 4.6.27). Tal y como se ha sugerido con anterioridad (Fig. 4.6.24), existe un pico a 1603 cm^{-1} solapado por la banda principal que se corresponde fundamentalmente con las pectinas superficiales de la fibra de algodón. Se ha observado que la menor intensidad de estas bandas se corresponde con las muestras tratadas con pectato liasas, ya que estos tratamientos atacan específicamente a las pectinas (Fig. 4.6.27). Las muestras descrudadas en álcali alcanzan niveles de eliminación de pectinas tan elevados como las tratadas enzimáticamente, mientras que los procesos de ozonización o bien no eliminan pectinas o bien eliminan cantidades muy reducidas. Las muestras tratadas con

disolvente orgánico, CCl_4 , eliminan grasas y ceras de forma específica (Fig. 4.6.26), dejando prácticamente intactas a las pectinas (Fig. 4.6.27). La eliminación de grasas y ceras mediante procesos de extracción con CCl_4 de muestras descrudadas en álcali no modifica su salto de banda de absorción, sino que reduce ligeramente la intensidad de banda, con máximo a 1643 cm^{-1} (Fig. 4.6.27).

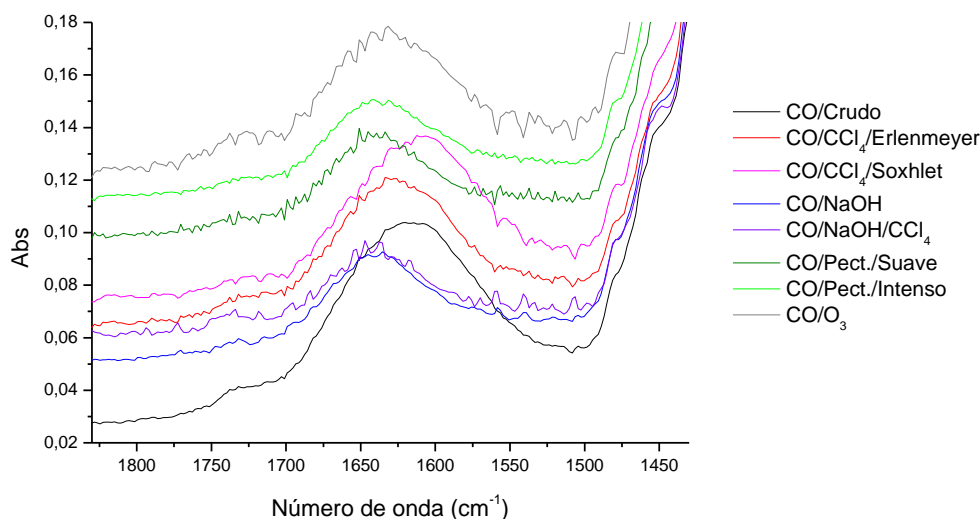


Fig. 4.6.27.- Espectros de FTIR-ATR entre 1430 y 1830 cm^{-1} de tejidos de algodón tratados con ozono y sometidos a procesos de extracción específica de impurezas

4.6.3.4.3. Procesos de lavado

Se han comparado los efectos que producen los tratamientos de algodón con ozono con los producidos por diversos procesos de lavado. Concretamente, los tratamientos llevados a cabo son:

- CO/LF+S: Lavado en agua destilada en frío seguido de una etapa de secado de 35 minutos a 50°C (ver apartado 3.3.2).
- CO/LF-Sandozina: Lavado en solución 1g/l de tenioactivo no iónico Sandozin[®] NIA (Sandoz) durante 30 minutos a 35°C (ver apartado 3.3.6).
- CO/LF-SDS: Lavado en solución 1g/l de SDS en frío durante 30 minutos (ver apartado 3.3.2).
- CO/LC-SDS: Lavado en solución 1g/l de SDS en caliente (80°C) durante 30 minutos (ver apartado 3.3.2).

- CO/O₃: Tratamiento con ozono en las siguientes condiciones: 60 min O₃, pH = 6.5, 61.2 %H₂O s.p.s, 25.7°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S.

Las bandas de absorción situadas a 3352 cm⁻¹ indican que las muestras tratadas con ozono presentan una mayor concentración de celulosa en superficie (Fig. 4.6.28b). Por tanto, los procesos de ozonización eliminan una mayor cantidad de impurezas de la fibra de algodón respecto a los diferentes procesos de lavado utilizados.

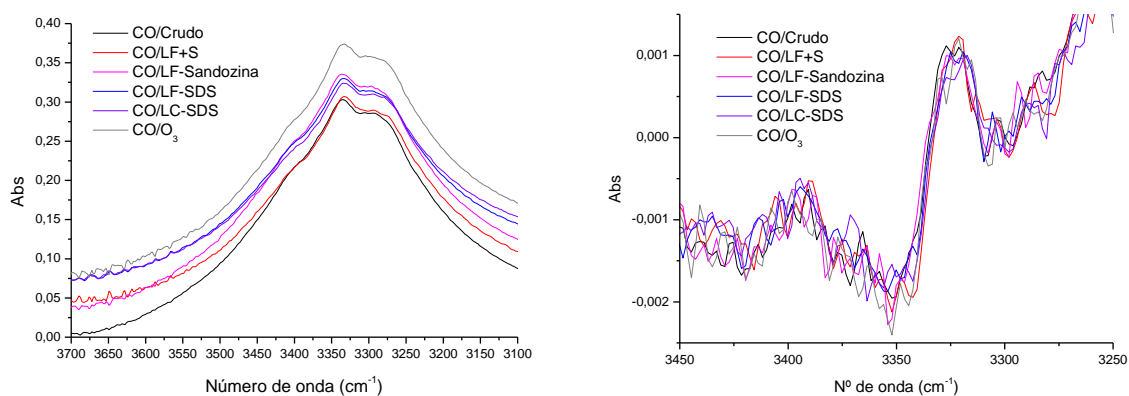


Fig. 4.6.28.- Espectros de FTIR-ATR entre 3100 y 3700 cm⁻¹ (a) y su segunda derivada entre 3250 y 3450 cm⁻¹ (b) para tejidos de algodón tratados con ozono y sometidos a diferentes procesos de lavado

La disminución en la intensidad de las bandas de los grupos alquilo saturados (picos a 2851 y 2916 cm⁻¹) observada en los espectros FTIR-ATR de tejidos ozonizados indica que estos tratamientos eliminan una cantidad de grasas y ceras significativa (Fig. 4.6.29). Sin embargo, estas bandas permanecen prácticamente inalteradas para las muestras sometidas a diferentes tipos de lavado con y sin Sandozin[®] NIA. Se ha observado una ligera disminución del pico situado a 2916 cm⁻¹ para las muestras lavadas con tensioactivo SDS, que parece estar favorecida para lavados en caliente. Esto sugiere que el tensioactivo SDS es capaz de eliminar una pequeña cantidad de grasas y ceras, aunque en menor medida que los procesos de ozonización.

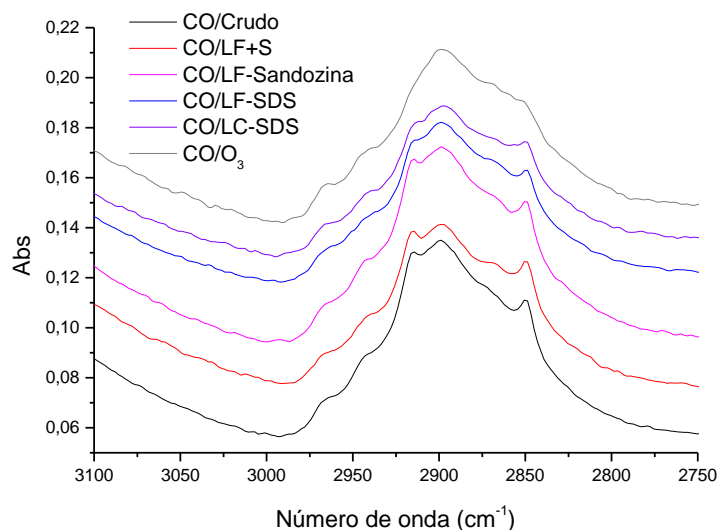


Fig. 4.6.29.- Espectros de FTIR-ATR entre 2750 y 3100 cm⁻¹ de tejidos de algodón tratados con ozono y sometidos a diferentes procesos de lavado

Todas las muestras excepto las lavadas en frío con Sandozin[®] NIA presentan un salto de banda de absorción de 1614 cm⁻¹ a 1634 cm⁻¹ respecto al algodón crudo. Esto sugiere que todos los tratamientos de lavado eliminan un pequeño contenido en pectinas excepto cuando se utiliza Sandozin[®] NIA en frío. Las muestras ozonizadas y las lavadas en caliente con SDS presentan las intensidades de banda más bajas, lo que indica que estos tratamientos son algo más intensos que el resto (Fig. 4.6.30).

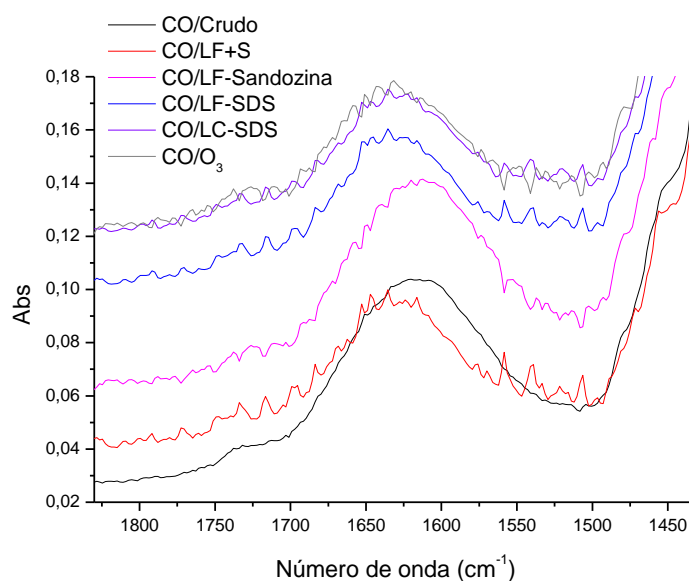


Fig. 4.6.30.- Espectros de FTIR-ATR entre 1430 y 1830 cm⁻¹ de tejidos de algodón tratados con ozono y sometidos a diferentes procesos de lavado

4.6.3.5. Efecto del blanqueo sobre la materia coloreada utilizando un compuesto modelo

Para analizar mediante FTIR-ATR el efecto del blanqueo de algodón con ozono y compararlo con el obtenido mediante métodos convencionales es necesario conocer cuáles son las bandas de absorción de FTIR-ATR de la materia coloreada de la fibra de algodón. Para ello se ha utilizado un compuesto modelo conocido de la materia coloreada del algodón. Se trata de la morina (3, 5, 7, 2', 4'-pentahidroxiavona, apartado 1.1.3.6). Se han teñido con morina tejidos de algodón blanqueados industrialmente con peróxido de hidrógeno ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}_2$) en las condiciones especificadas en el apartado 3.3.11.3. La intención ha sido identificar bandas de absorción características de materia coloreada sobre un algodón estándar de grado de blanco elevado ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}_2$) que permitan evaluar por FTIR-ATR la pérdida de color asociada a procesos de ozonización.

A modo comparativo se muestran los espectros de FTIR-ATR para tejidos de algodón tratados con ozono (CO/O_3) en las siguientes condiciones: 60 min O_3 , pH = 6.5, 61.2 % H_2O s.p.s, 25.7°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S.

Los espectros de FTIR-ATR en la zona 3100-3700 cm^{-1} , asociada principalmente a los puentes de hidrógeno de la celulosa y del agua, no muestran diferencias significativas (Fig. 4.6.31a). Al resolver estos espectros mediante su segunda derivada (Fig. 4.6.31b) se observa una mayor intensidad de las bandas de absorción situadas a 3352 cm^{-1} en las muestras blanqueadas que en las crudas. Sin embargo, no se aprecian diferencias relativas a la adición de morina sobre los tejidos de algodón (Fig. 4.6.31b).

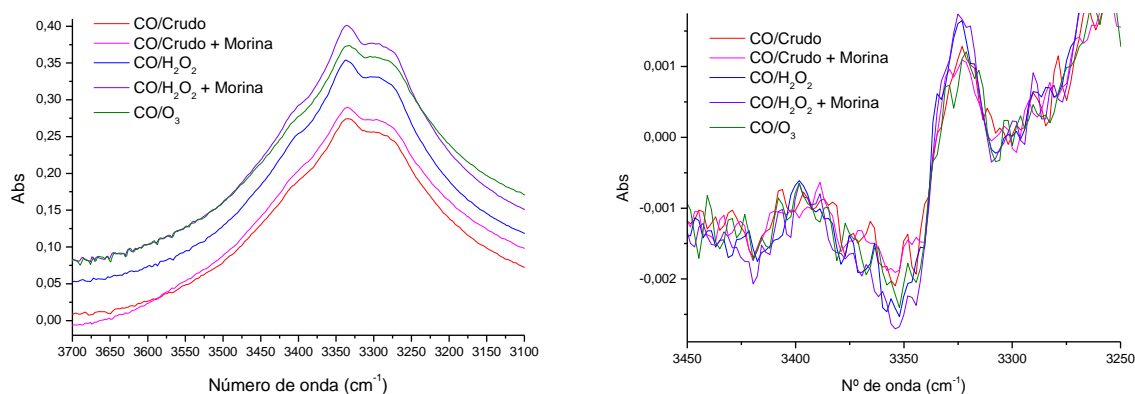


Fig. 4.6.31.- Espectros de FTIR-ATR entre 3100 y 3700 cm^{-1} (a) y su segunda derivada entre 3250 y 3450 cm^{-1} (b) para tejidos de algodón teñidos o no teñidos con morina

La figura 4.6.32 indica claramente que los procesos de blanqueo con peróxido o con ozono eliminan gran cantidad de grasas y ceras que se encuentran en la superficie de las fibras de algodón crudo. Sin embargo, no se aprecian diferencias significativas en cuanto al contenido en grupos CH, CH₂ y CH₃ entre las muestras teñidas y no teñidas con morina.

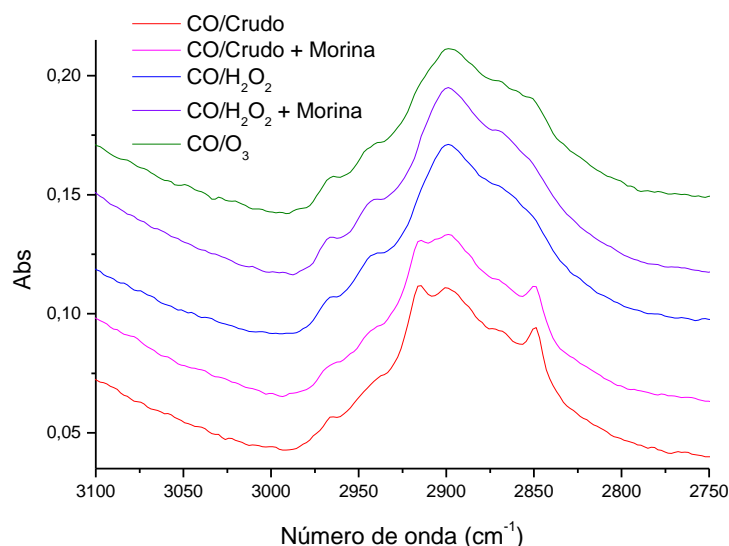


Fig. 4.6.32.- Espectros de FTIR-ATR entre 2750 y 3100 cm^{-1} de tejidos de algodón teñidos o no teñidos con morina

La figura 4.6.33 no muestra diferencias significativas entre las muestras de algodón blanqueado con peróxido teñido o no con morina, cuyos espectros son similares a los de las muestras blanqueadas con ozono. Sin embargo, los tejidos de algodón crudo teñidos con morina presentan un espectro de FTIR-ATR claramente distinto a

los tejidos crudos. Estas diferencias en los espectros de FTIR-ATR permiten identificar bandas de absorción características de la morina, que se sitúan a:

- 1508 cm^{-1} : vibración del esqueleto aromático de la morina
- 1614 cm^{-1} : vibración del esqueleto aromático de la morina, solapada con vibración por estiramiento asimétrico de grupos COO^- presentes fundamentalmente en pectinas.
- 1659 cm^{-1} : vibración por estiramiento de los grupos C=O de la morina, solapada con la banda de absorción del agua.

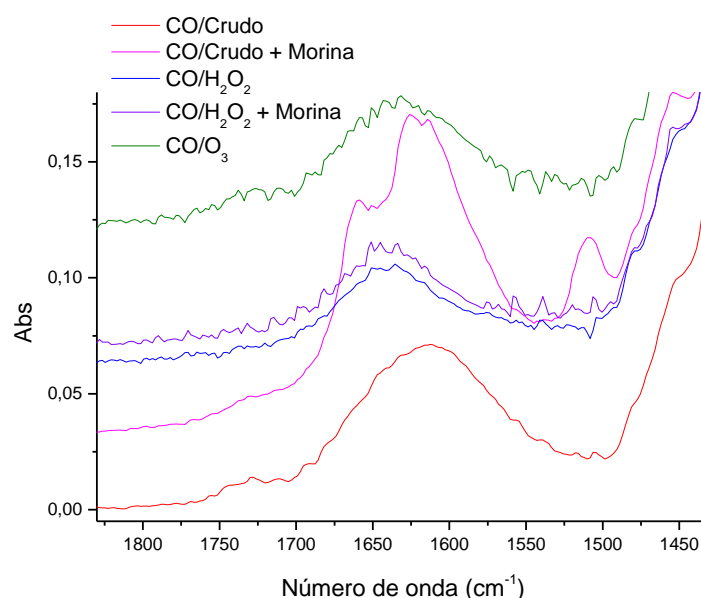


Fig. 4.6.33.- Espectros de FTIR-ATR entre 1430 y 1830 cm^{-1} de tejidos de algodón teñidos o no teñidos con morina

El hecho de que las bandas de FTIR-ATR características de la morina estén bien definidas en los tejidos de algodón crudo (de color amarillo oscuro muy intenso) y no lo estén en los tejidos blanqueados con peróxido (de color amarillo claro pálido) indica que la concentración de materia coloreada en superficie es muy superior en unos tejidos que en otros. Esto se debe a que la morina presenta mayor afinidad tintórea por las fibras de algodón crudo que por las de algodón blanqueado con peróxido. Sin embargo, el algodón crudo ya contiene materia coloreada y no posee una blancura elevada y estándar, como sí ocurre con el algodón blanqueado con peróxido de hidrógeno ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}_2$). Además, los espectros de FTIR-ATR para las muestras de algodón blanqueado con peróxido y teñido o no con morina son

prácticamente idénticos (Fig. 4.6.33). Por lo tanto, el uso de morina como compuesto modelo identificable por FTIR-ATR no ha permitido estudiar el efecto del blanqueo de algodón con ozono directamente sobre su materia coloreada.

4.6.4. Estudio de la cristalinidad

Se ha observado que ni los tratamientos con ozono ni los procesos de preparación convencionales modifican la forma alotrópica β de la celulosa I, característica de la fibra de algodón (Fig. 4.6.34).

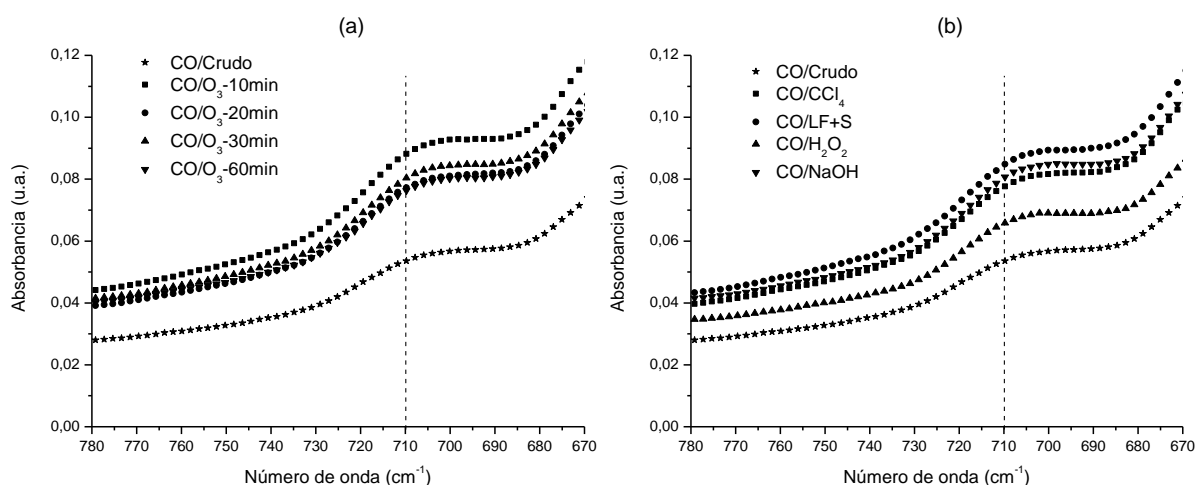


Fig. 4.6.34.- Espectros de FTIR-ATR de tejidos de algodón tratados con ozono (a) (ver condiciones de ozonización en Fig. 4.6.11), o sometidos a tratamientos de preparación convencionales (b). Alotropía de la celulosa I ($\alpha \rightarrow 750\text{cm}^{-1}$, $\beta \rightarrow 710\text{cm}^{-1}$)

Por otro lado, el análisis de las bandas de absorción FTIR-ATR a 710 cm^{-1} y a 1427 cm^{-1} para tejidos de algodón tratados con ozono a diferentes valores de pH ($\text{pH} = 2.3\text{-}11.8$) o diferentes contenidos en agua ($\%\text{H}_2\text{O s.p.s.} = 0.0\text{-}87.7$) indica que todas las muestras tratadas presentan una estructura de la celulosa de tipo I β . Por lo tanto, los tratamientos con ozono no producen ni cambios estructurales en la celulosa (la celulosa I no se modifica a celulosa II o celulosa amorfa) ni cambios en su forma alotrópica (la celulosa I β no cambia a celulosa I α).

Por otro lado, el análisis de las diferentes muestras de algodón indica que la cristalinidad tiende a aumentar a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento con ozono (Fig. 4.6.35, Tabla 4.6.2), lo que sugiere una eliminación progresiva de celulosa amorfa de la fibra de algodón durante los tratamientos con ozono. Estos

resultados están en consonancia con los observados en procesos de blanqueo de pulpa de papel (Dimmel, 1994; De Souza et al., 2002).

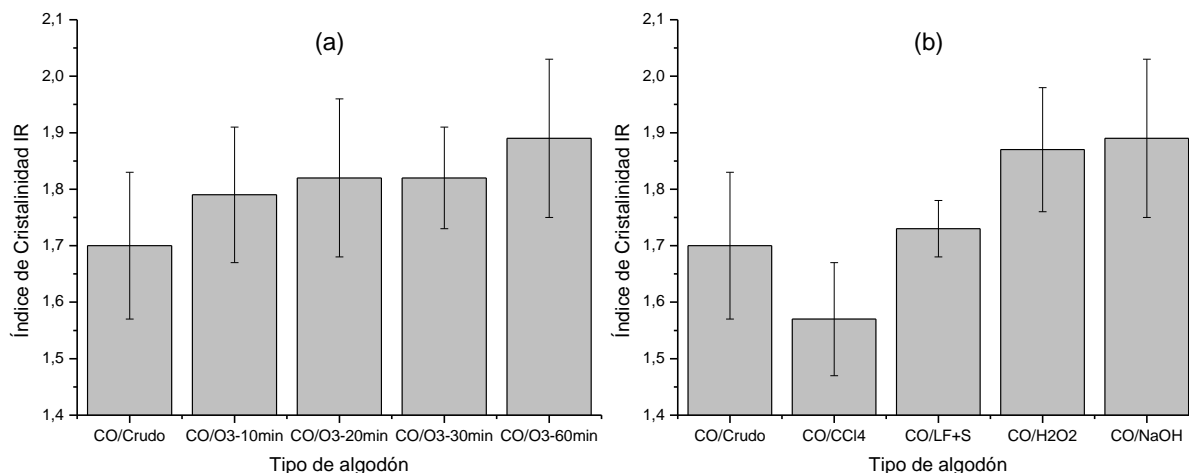


Fig. 4.6.35.- Índices de cristalinidad IR (I_{1427} / I_{895}) de tejidos de algodón tratados con ozono (a) (ver condiciones de ozonización en Fig. 4.6.11), o sometidos a tratamientos de preparación convencionales (b)

La cristalinidad de los tejidos de algodón tratados con ozono es muy similar a la obtenida en tejidos sometidos a tratamientos de preparación convencionales, observándose un valor sorprendentemente bajo para los tejidos tratados con CCl_4 (Fig. 4.6.35, Tabla 4.6.2).

Tabla 4.6.2.- Cristalinidad de diferentes tejidos de algodón obtenida por difracción de rayos X a partir de los índices de cristalinidad IR (Kataoka y Kondo, 1998). Se muestran los valores de desviación estándar

% Cristalinidad								
CO/Crudo	CO/O ₃ - 10min	CO/O ₃ - 20min	CO/O ₃ - 30min	CO/O ₃ - 60min	CO/CCl ₄	CO/LF+S	CO/H ₂ O ₂	CO/NaOH
55.1	57.2	57.8	57.7	59.0	51.8	55.8	58.7	59.1
± 2.7	± 2.3	± 2.5	± 1.7	± 2.3	± 2.7	± 1.0	± 1.9	± 2.1

4.6.5. Conclusiones

En resumen, los resultados de los análisis de FTIR-ATR sobre diferentes muestras de algodón son los siguientes:

- Con tal de poder realizar un análisis comparativo entre los espectros de FTIR-ATR de diferentes muestras de algodón, es necesario utilizar una metodología idéntica en todos los casos. En este estudio se ha optimizado la configuración

física de la muestra a analizar (fibra, hilo o tejido), el ángulo de incidencia, el tipo de cristal ATR y la presión aplicada a la muestra durante el ensayo. Asimismo, también se ha estudiado el efecto de la humedad de las muestras analizadas.

- La variabilidad que presentan los espectros de FTIR-ATR para tejidos de algodón crudo analizados en diferentes posiciones es baja.
- Se han identificado las bandas de absorción de FTIR-ATR del algodón entre 600 y 4000 cm^{-1} . Las bandas situadas entre 3000 y 3700 cm^{-1} corresponden fundamentalmente a los puentes de hidrógeno de la celulosa. Entre 2800 y 3000 cm^{-1} se aprecian bandas de absorción correspondientes a grupos CH / CH₂ / CH₃, presentes como impurezas en grasas y ceras situadas en la pared primaria de la fibra de algodón. Entre 1500 y 1800 cm^{-1} se observan bandas de absorción de grupos carbonilo (pertenecientes a ésteres, carboxilatos, ácidos grasos y amidas), la banda de absorción principal del agua y bandas de grupos nitrogenados presentes en las proteínas de la pared primaria, entre otras. Finalmente, entre 600 y 1500 cm^{-1} se observan fundamentalmente bandas de absorción asociadas a la estructura química de la celulosa (grupos C-OH, enlaces β -glucosídicos C1-O-C4, etc.).
- La realización de la segunda derivada de un espectro de FTIR-ATR de algodón puede ayudar a definir mejor un pico no resuelto en el espectro de FTIR-ATR original.
- La técnica de FTIR-ATR permite diferenciar diversos sustratos celulósicos entre sí, como: algodón, lino o distintos tipos de papel.
- Cuanto mayor es el tiempo de tratamiento de tejidos de algodón con ozono, mayor es la cantidad de grasas y ceras superficiales eliminadas.
- Cuanto más básico es el pH utilizado en los tratamientos de algodón con ozono, mayor es la eliminación de grasas y ceras presentes como impurezas en la fibra de algodón crudo.
- El contenido en agua de los tejidos de algodón durante los tratamientos con ozono en húmedo no influye significativamente en el tipo ni en la cantidad de impurezas eliminadas de la fibra de algodón crudo.

- El proceso de preparación convencional que elimina una mayor cantidad de impurezas superficiales de las fibras de algodón es el descrudado industrial.
- El ataque químico con ozono sobre las cadenas de celulosa parece producirse preferentemente a través del C-6 y del C-3, mientras que con peróxido de hidrógeno se produce principalmente a través del C-2 y del C-6.
- Los tratamientos de algodón con ozono eliminan una cantidad de pectinas muy inferior a la eliminada mediante procesos de preparación convencionales.
- Los tratamientos enzimáticos con pectato liasas o la extracción con CCl_4 son procesos de eliminación selectiva de pectinas o de grasas y ceras, respectivamente. En cambio, los tratamientos con ozono o el descrudado en alcali no son procesos específicos, sino que eliminan distintos tipos de impurezas de la fibra de algodón crudo de forma simultánea.
- Los tratamientos con ozono eliminan una mayor cantidad de impurezas de la fibra de algodón que los diferentes procesos de lavado utilizados, siendo los lavados en caliente con tensioactivo SDS los procesos de lavado más intensos.
- Se han identificado las bandas de absorción de FTIR-ATR características de la morina. Se ha concluido que no es posible analizar por FTIR-ATR las modificaciones químicas producidas únicamente en la materia coloreada del algodón. En estudios futuros se recomienda evaluar el uso de morina como compuesto modelo de materia coloreada soportada en otros materiales celulósicos con un elevado grado de blanco estándar y/o directamente en polvo utilizando reactores de ozono para el tratamiento de partículas.
- Los tratamientos con ozono y los procesos de preparación convencionales no modifican la estructura de la celulosa $\text{I}\beta$, propia del algodón.
- El blanqueo de algodón con ozono elimina materia amorfa superficial de la fibra de algodón de forma progresiva a medida que aumenta el tiempo de tratamiento.
- La cristalinidad de los tejidos de algodón tratados con ozono es similar a la obtenida en tejidos sometidos a tratamientos de preparación convencionales.

4.7. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE TEJIDOS DE ALGODÓN MEDIANTE AFM

En primer lugar se indica la metodología utilizada para preparar las muestras de algodón que posteriormente se han observado por microscopía de fuerzas atómicas (*Atomic Force Microscopy*, AFM). Posteriormente se compara la topografía en 3D de muestras de algodón tratadas con ozono con muestras sometidas a procesos de preparación convencionales. Finalmente se muestran los resultados de las mediciones de rugosidad para las muestras analizadas.

4.7.1. Estudio y justificación de la metodología utilizada

La preparación de la muestra previa a su observación por AFM es muy sencilla y rápida. Consiste simplemente en extraer una fibra del tejido a analizar y colocarla sobre un celo de doble cara en la parte superior de un portamuestras AFM. Con tal de facilitar el movimiento de la punta AFM a lo largo de la fibra a analizar, es muy importante que esta se mantenga lo más cercana posible a la superficie del portamuestras. En caso de producirse un enganche de la punta AFM a la muestra analizada, se deberá rectificar la posición de análisis. En caso de que una punta se dañe o se rompa, deberá sustituirse por otra nueva (ver apartado 3.3.12).

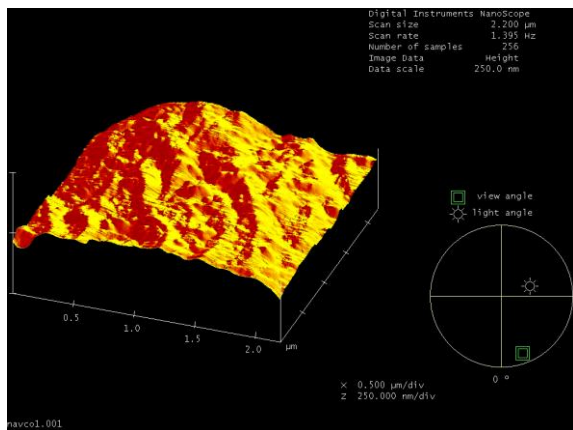
4.7.2. Topografía tridimensional

La figura 4.7.1 muestra las imágenes en 3D de la superficie de las fibras de algodón analizadas. Todas las imágenes muestran una estructura fibrilar más o menos enfatizada dependiendo del tratamiento aplicado y de la propia variabilidad de cada fibra, debido a que el algodón se trata de una fibra natural.

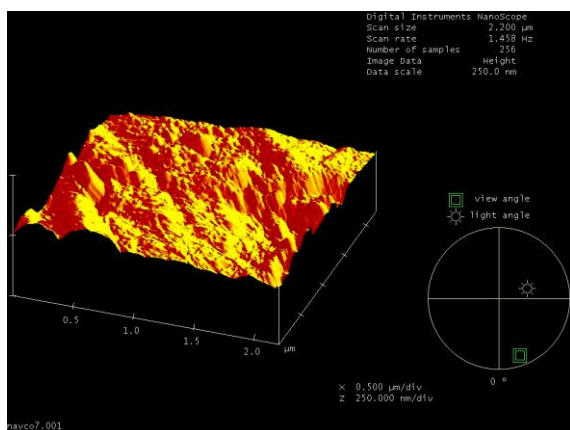
Las fibras de algodón crudo (CO/Crudo) presentan una superficie característica con surcos y salientes orientados y dispuestos a un ángulo de 30-40° respecto al eje de la fibra. Estos salientes poseen una anchura de aproximadamente 150-250 nm y se corresponden muy probablemente con macrofibrillas de celulosa. La superficie está recubierta de una capa denominada cutícula que está compuesta fundamentalmente por compuestos hidrófobos, principalmente grasas y ceras. La cutícula se aprecia en la imagen 3D como una película delgada relativamente lisa (Fig. 4.7.1).

Las fibras de algodón descrudado en medio alcalino (CO/NaOH) poseen una superficie más escarpada que la fibra de algodón crudo. Se observan estructuras granulares de unos 50 nm. En este caso no se aprecia cutícula, ya que las grasas y ceras han sido solubilizadas en medio alcalino y eliminadas de la superficie de la fibra de algodón (Fig. 4.7.1).

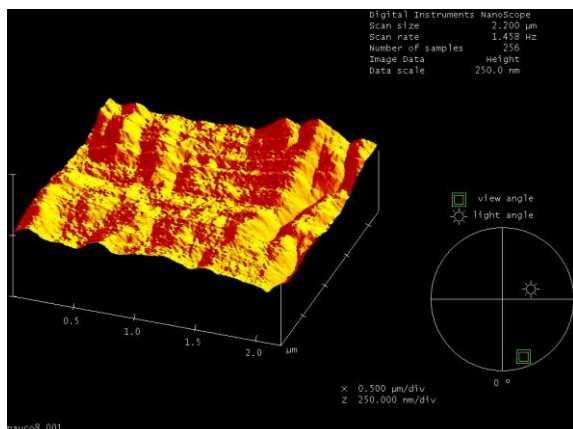
Las fibras de algodón blanqueado con peróxido (CO/H₂O₂) poseen una topografía superficial muy similar a la fibra descrudada en álcali. Se ha eliminado gran parte de las impurezas superficiales y se observan de nuevo estructuras granulares de unos 50 nm (Fig. 4.7.1).



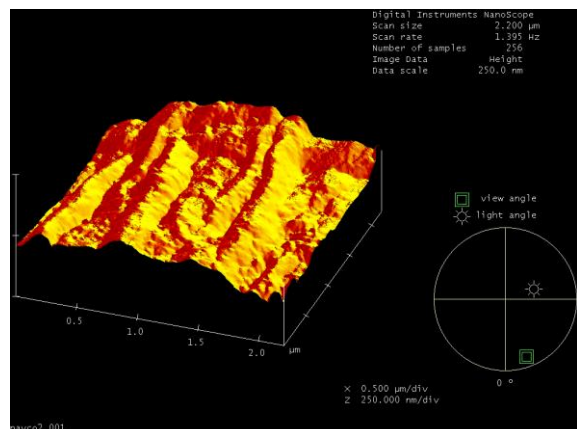
CO/Crudo



CO/NaOH



CO/H₂O₂



CO/O₃

Figura 4.7.1.- Topografía tridimensional de fibras de algodón obtenida mediante AFM

Se han realizado tratamientos de algodón con ozono en las siguientes condiciones: 60 min O₃, pH = 6.5, 59.0 %H₂O s.p.s, 25.8°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S. Las fibras de algodón tratado con ozono (CO/O₃) presentan una superficie muy similar a la de algodón crudo. Nuevamente se observan surcos y salientes orientados y dispuestos a un ángulo de 30-40° respecto al eje de la fibra. En este caso, estos salientes se encuentran aún más marcados que en la fibra de algodón crudo original. Poseen una anchura de aproximadamente 350-450 nm y se corresponden muy probablemente con macrofibrillas de celulosa a las que se les ha eliminado gran parte de material amorfo. La superficie es muy lisa, lo que sugiere que gran parte de la cutícula continúa estando presente (Fig. 4.7.1).

4.7.3. Rugosidad

La tabla 4.7.1 muestra valores comparativos de la rugosidad superficial promedio para cada una de las fibras de algodón analizadas.

Tabla 4.7.1.- Rugosidad superficial de las fibras de algodón analizadas mediante AFM. Valores promedio de 10 zonas diferentes de aprox. 1500 nm² para cada fibra y desviación estándar

Muestras	CO/Crudo	CO/NaOH	CO/O ₃	CO/H ₂ O ₂
RMS (R_q) (nm)	5.7 ± 1.4	7.6 ± 3.8	4.5 ± 2.0	8.1 ± 2.9

Las muestras sometidas a tratamientos de preparación convencionales (CO/NaOH y CO/H₂O₂) presentan valores de rugosidad superficial mayores que las muestras de algodón crudo o las tratadas con ozono (Tabla 4.7.1). Esto se debe a que el descrudado y el blanqueo con peróxido eliminan gran parte de la cutícula (capa fina hidrófoba), mientras que los tratamientos con ozono no parecen eliminarla, lo que concuerda con las imágenes AFM en 3D anteriores (Fig. 4.7.1). Aunque se ha comprobado por FTIR-ATR que los tratamientos con ozono eliminan grasas y ceras de la cutícula (ver apartado 4.6.3 anterior), esta eliminación es parcial.

El hecho de que la rugosidad de las fibras de algodón crudo en las zonas analizadas tienda a ser mayor a la de las fibras tratadas con ozono puede deberse a lo siguiente:

a) Los tratamientos con ozono eliminan gran parte de compuestos superficiales de estructura amorfa, lo que está en consonancia con los análisis de cristalinidad mediante FTIR-ATR (ver apartado 4.6.4 anterior). Estos compuestos amorfos eliminados pueden poseer carácter hidrófilo (por ejemplo, celulosa amorfa), ya que previamente se ha observado que las fibras tratadas con ozono pueden presentar valores de ángulo de contacto superiores a las de algodón crudo (ver subapartado 4.4.3.2.4).

b) Los tratamientos con ozono pueden ser capaces de reticular los compuestos hidrófobos superficiales de la fibra de algodón (principalmente cadenas alquílicas y ácidos grasos), formando una película delgada de estructura distinta a la de la cutícula inicial.

4.7.4. Conclusiones

Las principales conclusiones de este apartado son estas:

- La preparación de muestras para analizar mediante AFM es muy rápida y sencilla. La operación requiere de experiencia en el manejo del equipo, ya que la fibra se engancha a la punta AFM con frecuencia.
- La topografía superficial de la fibra de algodón crudo consiste en una serie de surcos y salientes paralelos y orientados 30-40° respecto al eje de la fibra. Posee una capa fina hidrófoba que comporta una rugosidad superficial baja.
- Los tratamientos de preparación convencionales (descrudado alcalino y blanqueo con peróxido) eliminan gran parte de las impurezas superficiales, incrementando la rugosidad superficial.
- Es probable que los tratamientos de algodón con ozono eliminen materia amorfa superficial. Sin embargo, estos tratamientos oxidantes no parecen eliminar la capa fina hidrófoba al completo, ya que la rugosidad superficial para este nivel de área superficial es muy similar a la del algodón crudo. Estos resultados concuerdan con el análisis de los espectros de FTIR-ATR y con los valores de ángulo de contacto estudiados previamente.

4.8. ESTUDIO DE LOS RADICALES LIBRES DE TEJIDOS DE ALGODÓN MEDIANTE EPR

En primer lugar se ha estudiado la metodología más adecuada para analizar tejidos de algodón por espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (*Electron Paramagnetic Resonance*, EPR). En segundo lugar se ha analizado la naturaleza de los radicales libres presentes en la fibra de algodón crudo. Posteriormente se ha estudiado el efecto de los tratamientos con ozono sobre estos radicales libres, analizando la influencia del tiempo de tratamiento y la evolución de los radicales libres durante el envejecimiento de los tejidos de algodón ozonizados. Finalmente se han comparado semicuantitativamente los radicales libres presentes en tejidos de algodón tratados con ozono con los sometidos a distintos tratamientos de preparación.

4.8.1. Estudio y justificación de la metodología utilizada

Con tal de comparar los resultados obtenidos mediante los espectros de EPR, se han mantenido constantes los parámetros de operación durante todas las determinaciones (apartado 3.3.13). Las medidas de EPR se han realizado a temperatura ambiente sobre trozos rectangulares de tejido de algodón enrollados en un tubo de cuarzo. Se ha utilizado la misma cantidad de materia textil (110 ± 1 mg) para todas las muestras analizadas. Se han evaluado los efectos de la orientación de la muestra de algodón en el tubo portamuestras determinando los espectros de EPR de las muestras colocadas en diferentes posiciones: $\sim 0^\circ$ (Posición 0), $\sim (2 \cdot \pi / 5)^\circ$ (Posición 1), $\sim (4 \cdot \pi / 5)^\circ$ (Posición 2), $\sim (6 \cdot \pi / 5)^\circ$ (Posición 3).

Se ha observado que, manteniendo las condiciones de frecuencia y ganancia constantes, tanto la intensidad como la forma de las bandas de los espectros de EPR de muestras de algodón tratadas con ozono dependen de la orientación a la que se coloque el tubo de cuarzo portamuestras (Fig. 4.8.1). Generalmente, algunas de las posibles causas de este comportamiento radican en cambios de temperatura, variaciones en la pérdida dieléctrica en el medio o presencia de radicales en zonas cristalinas de las muestras de algodón.

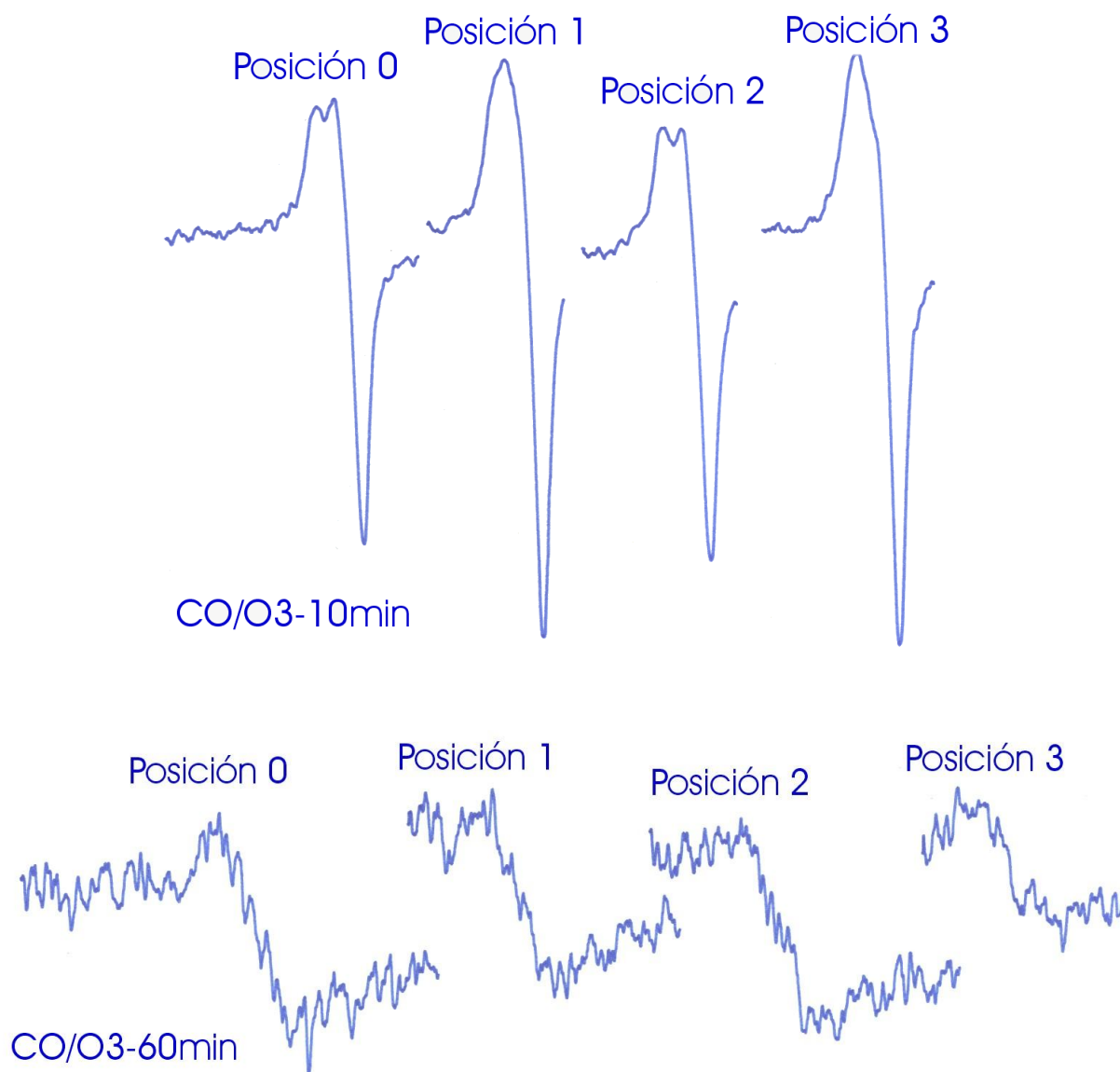


Fig. 4.8.1.- Espectros de EPR de muestras de algodón tratadas con ozono analizadas en diferentes posiciones (0, 1, 2 y 3) mediante la rotación del tubo portamuestras

En este caso las diferencias observadas en los espectros de EPR pueden deberse a que la colocación de la muestra en el tubo de ensayo no sea homogénea, de manera que en unas posiciones se haya podido detectar una mayor cantidad de materia que en otras. Al haberse analizado directamente tejido de algodón mediante el espectrómetro de EPR, la orientación de las fibras debería ser aleatoria y, por tanto, no debería influir en la detección de unas zonas más cristalinas que otras.

Con tal de poder realizar un análisis comparativo de intensidades y formas de los espectros de EPR, se ha decidido realizar todas las medidas en la posición 0.

4.8.2. Análisis de los radicales libres en la fibra de algodón crudo

Los tejidos de algodón crudo presentan señales muy débiles en los espectros de EPR (Fig. 4.8.2), lo que sugiere que la concentración de radicales presentes en su estructura es muy pequeña (se puede encontrar alrededor de 10^{-6} - 10^{-7} espín/mol, aproximadamente). Los tejidos de algodón crudo presentan radicales estables a temperatura ambiente con un valor de g característico de 2.0028 ± 0.0004 y una anchura de pico de 7.1 G (Fig. 4.8.2).

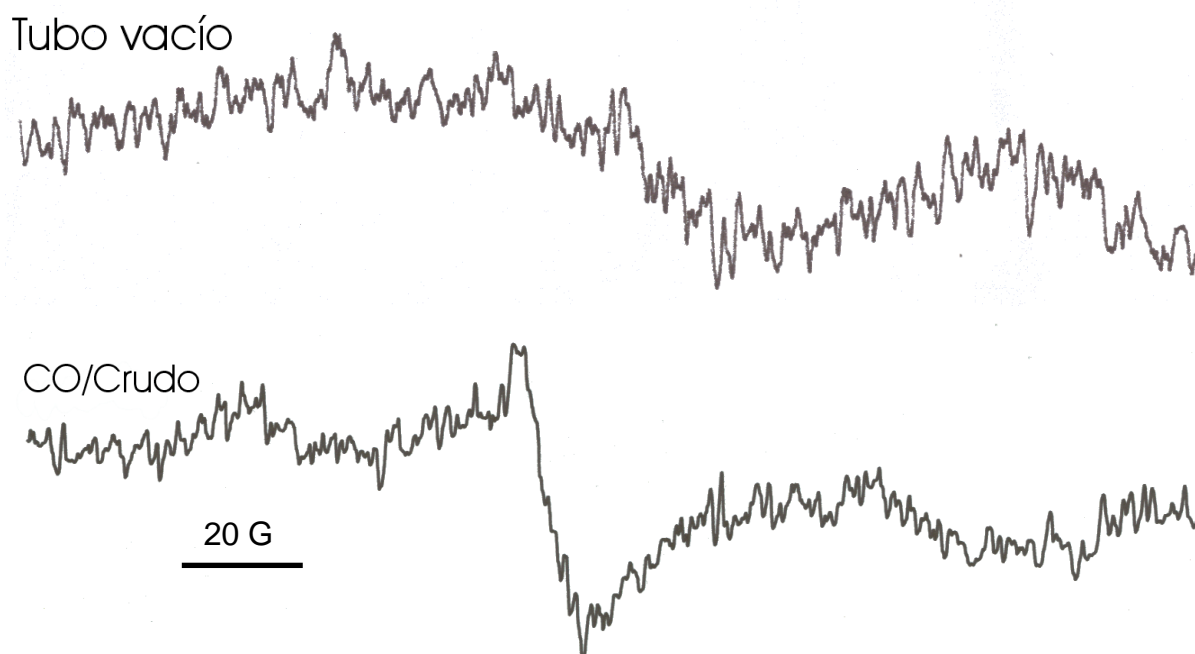


Fig. 4.8.2.- Espectros de EPR del tubo de cuarzo vacío (Tubo vacío) y de tejido de algodón crudo (CO/Crudo)

4.8.3. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono

La eliminación parcial de la materia inorgánica (principalmente sales) presente en la fibra de algodón crudo mediante un lavado en frío seguido de un secado en condiciones suaves (50 °C, 35 min) no parece afectar a los radicales libres presentes en la estructura de la fibra de algodón crudo (Fig. 4.8.3).

Se han realizado tratamientos de algodón con ozono a diferentes tiempos de tratamiento: 10, 20, 30 y 60 min O_3 , en las siguientes condiciones: pH = 6.6, 48.2-49.1 % H_2O s.p.s, 22.9-23.9°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S. La presencia de radicales debida a los tratamientos de muestras de algodón con ozono entre 20 y 60

minutos es residual (Fig. 4.8.3). No se observan ni generación de nuevos radicales ni incrementos significativos en la cantidad de radicales respecto la muestra de referencia (CO/LF+S). Sin embargo, las muestras tratadas con ozono a tiempos más cortos, 10 minutos, presentan una banda adicional más estrecha que se superpone a la banda residual que aparece en las otras muestras (Fig. 4.8.3), lo que indica la presencia de nuevos radicales libres en la estructura de la fibra.

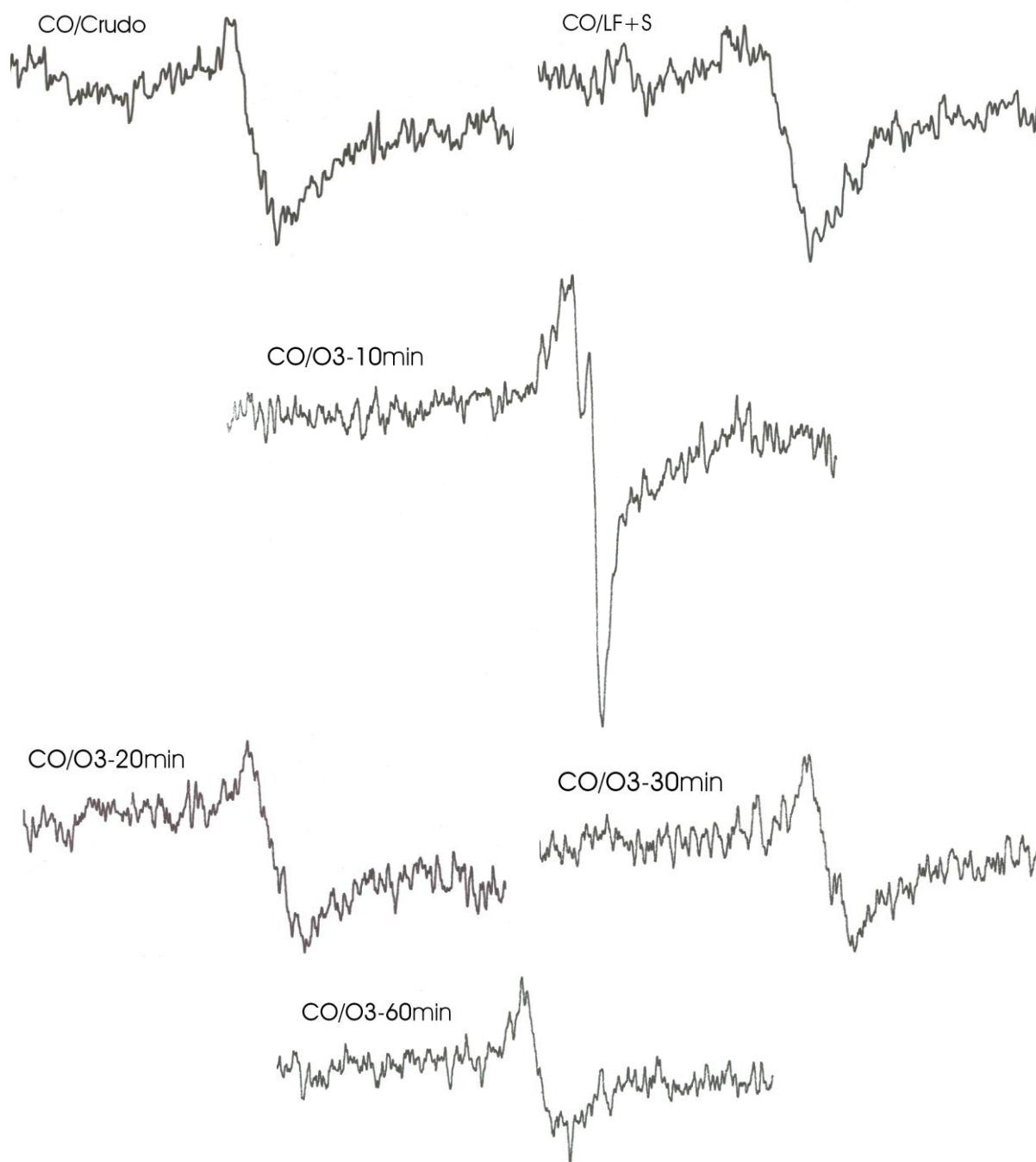


Fig. 4.8.3.- Espectros de EPR de tejido de algodón crudo (CO/Crudo), lavado y secado (CO/LF+S) y tratados con ozono a diferentes tiempos de tratamiento (CO/O₃)

La figura 4.8.3 indica que únicamente se generan compuestos con radicales libres estables en el tiempo durante una primera etapa de tratamiento con ozono en la que tienen lugar reacciones de oxidación muy rápidas (hasta 20 min). Para tiempos de tratamiento con ozono más elevados (a partir de 20 min), estos radicales se desactivan probablemente mediante procesos de eliminación de materia y/o de oxidación. Este comportamiento está en consonancia con las etapas de control cinético y control termodinámico estudiadas anteriormente (apartado 4.1.1 y apartado 4.2). El grado de blanco CIE del algodón crudo (CO/Crudo) y del algodón lavado y secado (CO/LF+S) es de 14.2 y 34.0 puntos, respectivamente. Mientras que los grados de blanco CIE de los tejidos tratados con ozono (CO/O₃) se encuentran entre 66.5 (CO/O₃-10min) y 80.9 (CO/O₃-60min) puntos. Por lo tanto, no existe una relación clara entre el grado de blanco obtenido para los tejidos de algodón tratados con ozono y los radicales generados en estos tratamientos.

Por otro lado, se ha analizado el factor g de las muestras de algodón tratadas con ozono durante 10, 20, 30 y 60 minutos con tal de determinar qué tipo de radicales se han formado. El valor de g obtenido es de 2.0028 ± 0.0004 en todos los casos (Fig. 4.8.4).

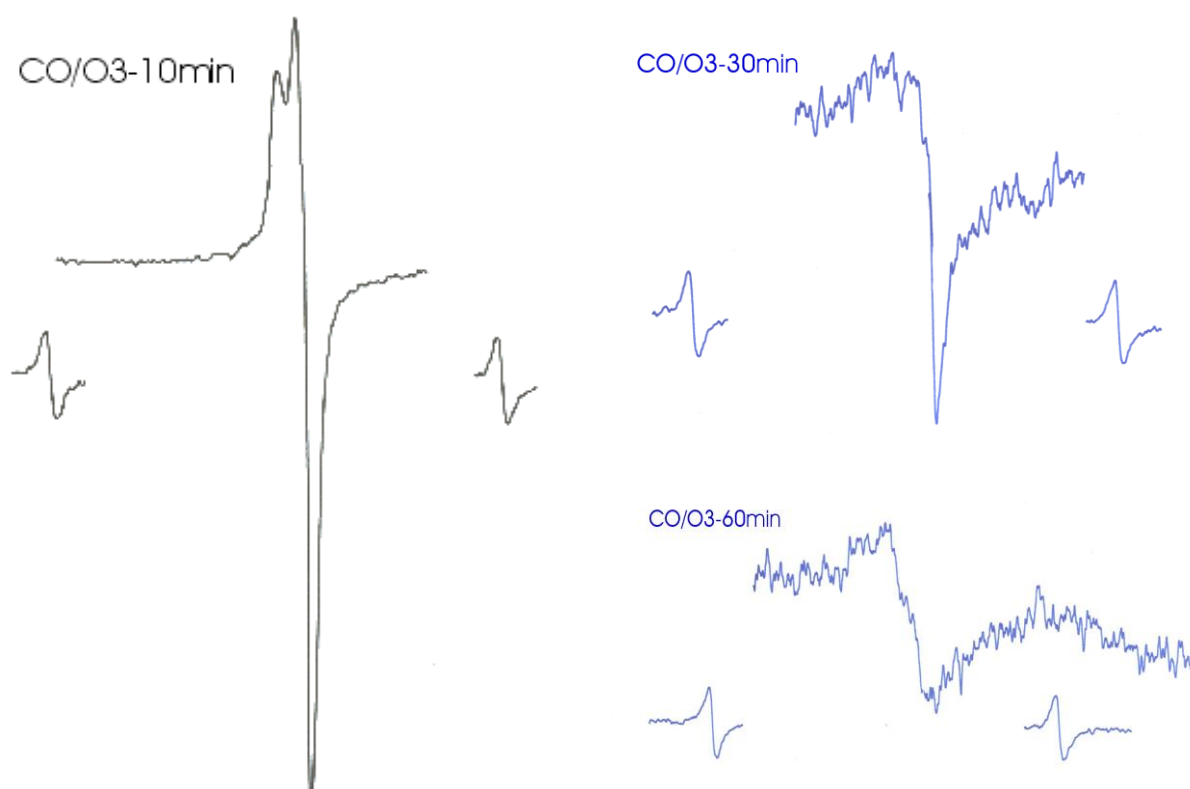


Fig. 4.8.4.- Ejemplos de determinación del factor g de los espectros de EPR de tejidos de algodón tratados con ozono

Estos valores de g experimentales indican que no existen metales pesados próximos a la estructura radicalaria. Los radicales observados se tratan muy probablemente de radicales de carbono. A partir de diversos estudios bibliográficos se puede sugerir que estos radicales se encuentran en el carbono C-6 de la celulosa como consecuencia del ataque del ozono al grupo hidroxilo (especie A, en Andreozzi et al., 2005); o bien que se sitúan en los carbonos C-2, C-3, C-4 o C-5 (especies A y B, en Alberti et al., 2005) (Fig. 4.8.5).

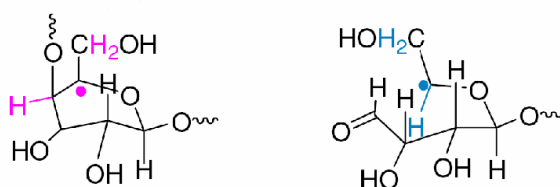


Fig. 4.8.5.- Posibles estructuras de radicales libres de la celulosa presentes en fibras de algodón después de procesos de blanqueo con ozono (especies B1 y B2 en Alberti et al., 2005)

4.8.4. Análisis de los radicales libres durante el envejecimiento de tejidos de algodón ozonizados

En el presente trabajo se ha observado que los tejidos de algodón tratados con ozono alcanzan valores de grado de blanco elevados, que tienden a disminuir progresivamente con el tiempo, produciendo un fenómeno de pérdida de grado de blanco (amarilleamiento o envejecimiento) (apartado 4.3). Este fenómeno concuerda con lo observado en estudios anteriores (Navarro et al., 2003).

Se han analizado los espectros de EPR de los tejidos de algodón tratados con ozono durante 10 y 60 minutos, indicados en apartado 4.8.3 anterior, en función del tiempo transcurrido después de los tratamientos oxidantes. Se ha observado que las señales de EPR disminuyen muy lentamente con el transcurso del tiempo (Fig. 4.8.6). Por tanto, una de las posibles causas del envejecimiento (o amarilleamiento) puede consistir en la reacción de radicales de la materia coloreada del algodón entre sí o con otros compuestos que formen nuevos grupos cromóforos que, a su vez, hagan disminuir progresivamente el grado de blanco de los tejidos de algodón tratados con ozono. Para demostrar esta posible causa del envejecimiento se debería comprobar que los radicales presentes en la celulosa del algodón crudo se mantienen estables en el tiempo.

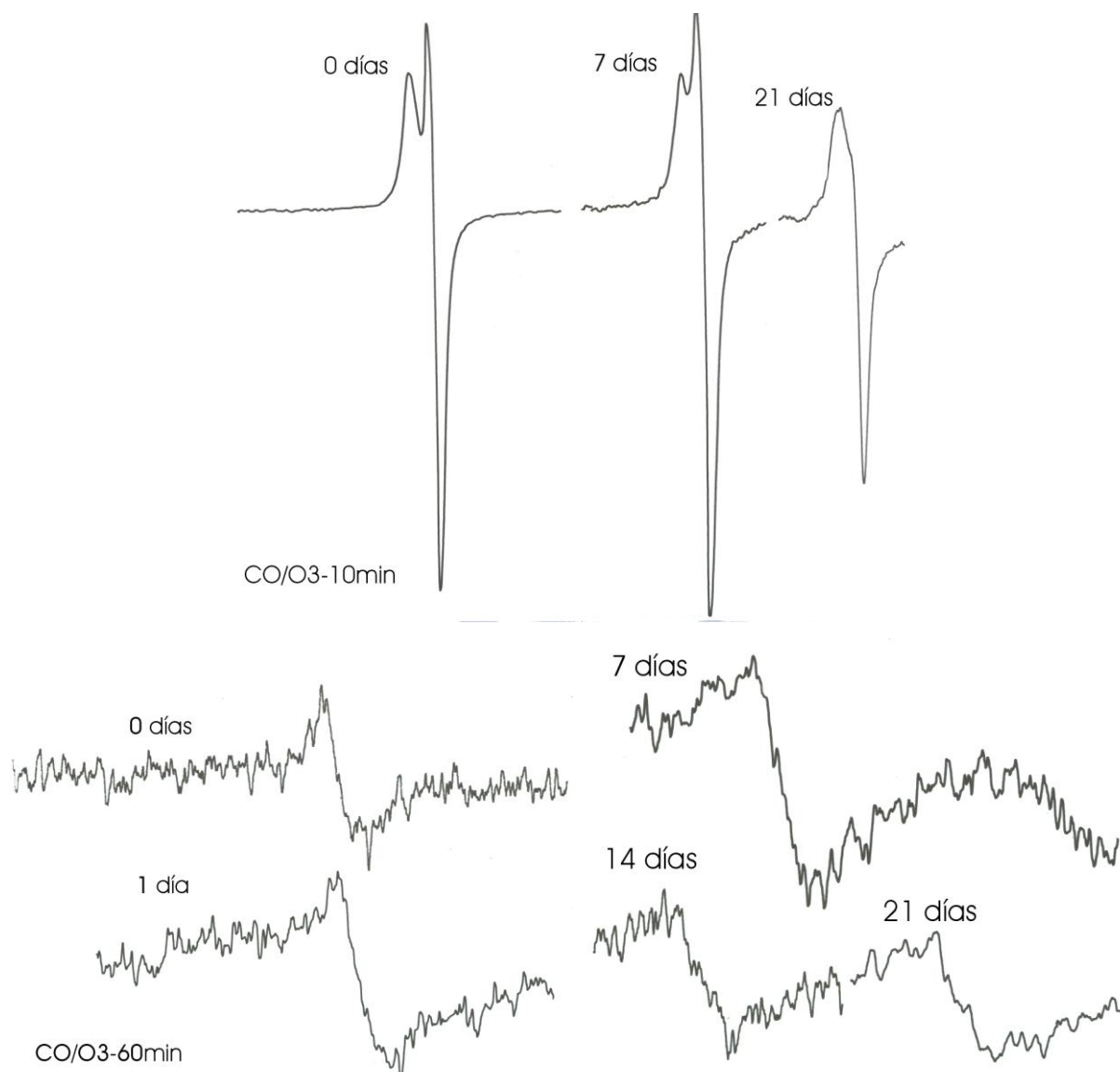


Fig. 4.8.6.- Espectros de EPR de muestras de algodón tratadas con ozono en función del tiempo de envejecimiento

4.8.5. Comparación con diversos procesos de preparación

La figura 4.8.7 muestra que los tratamientos de descruado alcalino (CO/NaOH) y de extracción orgánica (CO/CCl₄) no modifican ni el tipo ni la cantidad de radicales libres presentes en la fibra de algodón crudo. Por lo tanto, es muy probable que la mayor parte de los radicales presentes en la fibra de algodón crudo no se encuentren en las impurezas propias de la fibra sino que se deban a defectos en la estructura de las macromoléculas de celulosa, que, por otro lado, se encuentran en un porcentaje (>90%) muy superior al resto de compuestos de la fibra de algodón.

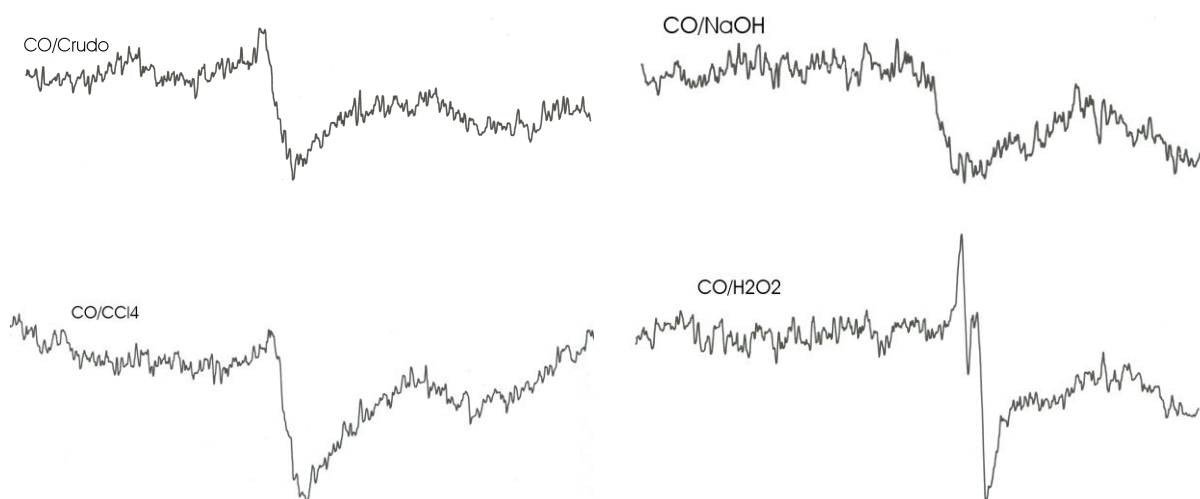


Fig. 4.8.7.- Espectros de EPR de tejidos de algodón crudo (CO/Crudo), descrudado alcalino (CO/NaOH), extraído con CCl_4 (CO/ CCl_4) y blanqueado con H_2O_2 (CO/ H_2O_2)

Los procesos de blanqueo con peróxido de hidrógeno producen radicales libres diferentes al resto de muestras de algodón (Fig. 4.8.7) de forma análoga a lo que ocurre en el tratamiento de algodón crudo con O_3 durante tiempos cortos (10 minutos). Esto viene demostrado de nuevo por la presencia de una banda adicional a la banda residual. Estos radicales se han generado probablemente como consecuencia de las reacciones de oxidación de las cadenas de celulosa durante el proceso de blanqueo.

4.8.6. Conclusiones

Las principales conclusiones de este apartado son estas:

Las fibras de algodón crudo presentan un contenido muy bajo ($\sim 10^{-7}$ M) en radicales libres estables, que se atribuye a radicales de carbono u oxígeno y que muy probablemente se debe a los defectos existentes en las cadenas de celulosa.

Se ha observado que los espectros de EPR de muestras de algodón tratadas con ozono varían en función de la posición de la muestra en el espectrómetro de EPR. Estas variaciones no se deben a variaciones en la estructura cristalina de la celulosa, sino probablemente se deban a la colocación de las muestras de tejido de algodón en los tubos de ensayo.

Tratamientos con ozono cortos (10 minutos) incrementan significativamente el contenido de radicales libres, mientras que para tratamientos largos (20-60 minutos) no se observan diferencias considerables respecto a los radicales presentes en las fibras de algodón crudo. Sin embargo, el grado de blanco de los tejidos de algodón aumenta cuanto mayor es el tiempo de tratamiento con ozono. Por tanto, esto demuestra que el color del algodón no está directamente relacionado con la presencia de radicales libres, sino que estos se encuentran principalmente en la estructura de la celulosa. Sin embargo, no puede descartarse que la lenta disminución en la intensidad de las señales de EPR de tejidos de algodón tratados con ozono esté relacionada con las pérdidas progresivas en el grado de blanco (envejecimiento).

Se han determinado valores de g de 2.0028 ± 0.0004 , que indican que se trata de radicales orgánicos probablemente situados en los carbonos C-2, C-3, C-4, C-5 o C-6 de la celulosa. Esto está en consonancia con los resultados de análisis de FTIR-ATR (ver subapartado 4.6.3.4.1), donde se muestra que los tratamientos con ozono parecen atacar las cadenas de celulosa preferentemente a través del C-3 y del C-6.

Los tratamientos de preparación convencionales no generan nuevos radicales libres, excepto para el caso de los procesos de blanqueo con peróxido, que generan nuevos radicales orgánicos muy probablemente como consecuencia de las reacciones de oxidación de la celulosa.

4.9. DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ζ DE TEJIDOS DE ALGODÓN

En este apartado se muestran los resultados del análisis de la carga superficial de tejidos de algodón mediante la determinación del potencial ζ . En primer lugar se ha estudiado el efecto que presenta el tiempo de tratamiento de tejidos de algodón con ozono sobre los valores de potencial ζ . A continuación se han comparado las diferencias de carga superficial entre los tejidos de algodón tratados con ozono y los sometidos a distintos tratamientos de preparación. Posteriormente se ha evaluado el efecto de la concentración de electrolito utilizada durante los ensayos de potencial ζ sobre los distintos tejidos. Finalmente se presentan las conclusiones de este estudio.

4.9.1. Efecto del tiempo de tratamiento con ozono

Se han realizado tratamientos de algodón con ozono a diferentes tiempos de tratamiento: 10, 20, 30 y 60 min O_3 , en las siguientes condiciones: pH = 6.5, 61.2-66.1 % H_2O s.p.s, 25.7°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S. La figura 4.9.1 permite diferenciar el comportamiento de la carga superficial de los tejidos tratados con ozono en dos etapas distintas. Para tiempos de tratamiento con ozono cortos (0-20 min) se observa un fuerte incremento del potencial ζ negativo. A partir de los 20 minutos de tratamiento con ozono, la carga superficial negativa de los tejidos continúa incrementándose, pero de una forma menos acusada. Esta diferenciación en dos etapas también se ha observado al analizar el efecto del tiempo de tratamiento con ozono sobre el grado de blanco (Fig. 4.1.1, apartado 4.1.1) y sobre el grado de polimerización (Fig. 4.1.2, apartado 4.1.1). En este caso, durante los 10 primeros minutos de tratamiento se producen fuertes incrementos en el grado de blanco y una disminución brusca del grado de polimerización de los tejidos de algodón (etapa de control cinético), mientras que a partir de los 10 minutos las tendencias observadas tienden a suavizarse (etapa de control termodinámico).

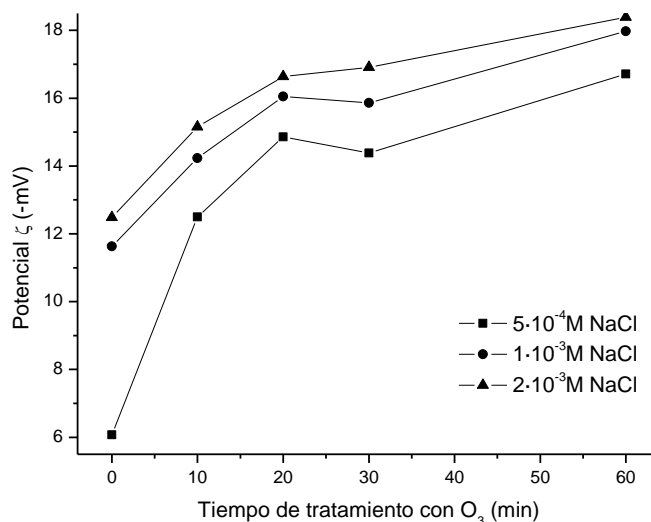


Fig. 4.9.1.- Influencia del tiempo de tratamiento de tejidos de algodón crudo con ozono sobre el potencial ζ a diferentes concentraciones de electrolito

Por otro lado, la figura 4.9.1 indica que existen diferentes velocidades de incremento de la carga superficial negativa producidas al aumentar el tiempo de tratamiento de los tejidos de algodón con ozono que dependen de la concentración de la solución de electrolito (NaCl) utilizada, observándose que las soluciones de concentración de electrolito mínima ($5 \cdot 10^{-4}$ M NaCl) son las que mejor permiten diferenciar los sustratos textiles tratados con ozono.

El incremento de la carga superficial negativa observado al tratar tejidos de algodón crudo con ozono (Fig. 4.9.1) constata el hecho de que los tratamientos con ozono generen nuevos grupos funcionales oxigenados de naturaleza aniónica (grupos hidroxilo, carbonilo y carboxílicos) producto tanto de reacciones de oxidación de grupos hidroxilo (presentes en la celulosa, pectinas, proteínas y materia coloreada, entre otros) como de rotura de enlaces glucosídicos de las cadenas de celulosa y de pectina. Por otro lado, es probable que el incremento de la carga superficial negativa observado al realizar los tratamientos de algodón con ozono también se deba a que este tipo de tratamientos son capaces de degradar y eliminar parcialmente compuestos no celulósicos (impurezas) de naturaleza hidrófoba no iónica, que se encuentran en la fibra de algodón crudo, dejando al descubierto principalmente a la celulosa, de naturaleza aniónica.

4.9.2. Comparación con diversos procesos de preparación

La tabla 4.9.1 muestra el potencial ζ de los diferentes tejidos de algodón analizados para concentraciones de electrolito que conllevan mayor número de interacciones fibra/electrolito, correspondiente a $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ NaCl (Fig. 4.9.1).

Tabla 4.9.1.- Potencial ζ de diferentes tejidos de algodón ($2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ NaCl)

Tejido de algodón analizado	Potencial ζ (mV)
CO/Crudo	-12,5
CO/O ₃ -10min	-15,2
CO/O ₃ -20min	-16,6
CO/O ₃ -30min	-16,9
CO/O ₃ -60min	-18,4
CO/Extr.CCl ₄	-11,1
CO/NaOH	-17,9
CO/H ₂ O ₂	-17,3

Los valores de potencial ζ de los tejidos de algodón analizados son negativos (Tabla 4.9.1) debido principalmente a dos motivos: el tipo de electrolito utilizado y la carga superficial de las fibras de algodón. En primer lugar, el anión Cl⁻ presenta mayor tendencia a interaccionar con la superficie de la fibra que el catión Na⁺, ya que este se encuentra en forma hidratada. El segundo motivo por el que el potencial ζ de las fibras de algodón es negativo se basa en la presencia de grupos carboxílicos y de grupos hidroxilo en su superficie.

Las fibras de algodón crudo (CO/Crudo) poseen un alto contenido en sustancias no celulósicas (o impurezas) situadas en las capas más superficiales de la pared primaria de la fibra. Los procesos de extracción con disolventes orgánicos (CO/Extr.CCl₄) consiguen eliminar un cierto contenido en grasas y ceras (mezcla de compuestos hidrófobos algunos de los cuales son de naturaleza no iónica), dejando al descubierto compuestos hidrófilos como celulosa, proteínas, pectinas y sales inorgánicas, entre otros (compuestos de naturaleza iónica). El incremento de hidrofilia producido en los procesos de extracción conlleva un aumento de la accesibilidad de la fibra de algodón. Sin embargo, el potencial ζ medido (-11,1mV) es superior al del algodón crudo (-12.5mV) (Tabla 4.9.1). Esto se debe probablemente a que los compuestos que han quedado al descubierto poseen

grupos catiónicos, que compensan la carga negativa aportada por los grupos hidroxilo y carboxílicos superficiales que aparecen al eliminar la capa lipídica superficial. Estos grupos catiónicos pueden tratarse de grupos amino presentes en la estructura de las proteínas del algodón, o bien cationes presentes en sales inorgánicas (ver Fig. 1.5, apartado 1.1.3).

Los procesos de descruado alcalino (CO/NaOH) y de blanqueo con peróxido de hidrógeno (CO/H₂O₂) aumentan considerablemente el potencial ζ negativo de los tejidos de algodón crudo (Tabla 4.9.1). Esto se debe tanto a los incrementos de hidrofilia asociados a estos tratamientos de preparación como al hichamiento de las fibras con el consiguiente desplazamiento del plano de corte hacia la disolución líquida de electrolito. Es interesante comentar que los niveles de carga superficial son muy similares para los tejidos sometidos a ambos tratamientos de preparación química, siendo incluso el potencial ζ de los tejidos descruados (-17,9mV) ligeramente superior al de los tejidos blanqueados con peróxido de hidrógeno (-17,3mV) (Tabla 4.9.1). Ambos tratamientos hacen hidrófilo al algodón crudo, tal y como indican los valores de ángulo de contacto mostrados anteriormente en la Tabla 4.4.9 (ver subapartado 4.4.3.2.6). Los incrementos de hidrofilia se deben por tanto a la eliminación de impurezas hidrófobas que dejan al descubierto especies hidrófilas (principalmente celulosa) y al incremento de las especies hidrófilas en la superficie de la fibra por oxidación. Los incrementos de potencial ζ se deben probablemente a que las especies hidrófobas eliminadas son en parte de naturaleza no iónica (ceras), mientras que las especies que quedan al descubierto (celulosas, pectinas) o que se generan por oxidación superficial (oxicelulosas) son principalmente de naturaleza aniónica.

Los tratamientos de algodón crudo con ozono (CO/O₃) incrementan progresivamente su carga negativa superficial cuanto mayor es el tiempo de tratamiento, alcanzando valores de potencial ζ incluso superiores (-18,4mV para tratamientos con ozono durante 60 minutos) a los obtenidos mediante tratamientos de preparación convencionales (-17,3mV y -17,9 mV para tratamientos de blanqueo con peróxido de hidrógeno y descruado alcalino, respectivamente) (Tabla 4.9.1).

4.9.3. Efecto de la concentración de electrolito

Los tejidos de algodón descrudados en álcali o blanqueados con peróxido de hidrógeno presentan en general unos valores de potencial ζ situados a un nivel intermedio a los obtenidos para los tejidos tratados con ozono durante 10 y 60 minutos (Fig. 4.9.2).

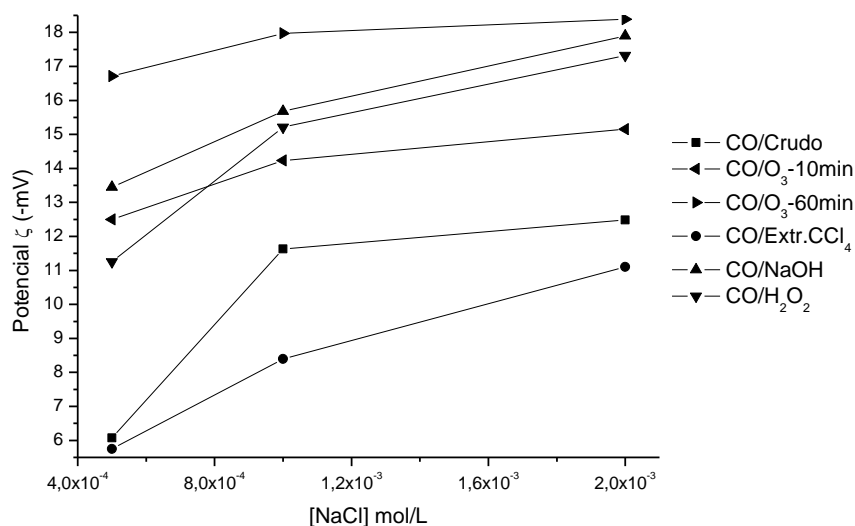


Fig. 4.9.2.- Influencia de la concentración de electrolito sobre el potencial ζ de diferentes tejidos de algodón

La carga superficial negativa de todos los tejidos analizados se incrementa al aumentar la concentración de electrolito utilizada en la determinación de los valores de potencial ζ (Fig. 4.9.2). Esto indica que el incremento en la concentración de aniones Cl^- situados en la superficie de la fibra muestra un mayor efecto sobre el potencial ζ que la tendencia de la película líquida a estrecharse cuanto mayor es la concentración de electrolito en superficie.

4.9.4. Conclusiones

En el presente apartado se ha observado que la determinación del potencial ζ es útil para evaluar la efectividad de diferentes tratamientos de preparación química de tejidos de algodón. En general, cuanto mayor sea la carga superficial negativa mayor será la cantidad de impurezas que se habrán eliminado de la fibra de algodón.

Los tratamientos de algodón crudo con ozono consiguen alcanzar valores de carga superficial similares a los tratamientos convencionales de descrudado alcalino o de blanqueo con peróxido de hidrógeno, siendo la carga superficial más negativa cuanto mayor sea el tiempo de tratamiento con ozono.

Se ha observado que existe una correlación entre el incremento de potencial ζ negativo de los tejidos de algodón y la disminución del ángulo de contacto de avance. Los estudios sobre las propiedades de mojado de las fibras de algodón indican que los tejidos descrudados o blanqueados mediante métodos convencionales son más hidrófilos que los tejidos tratados con ozono (ver apartados 4.4.3 y 4.4.4). Esto sugiere que los tratamientos con ozono no son capaces de eliminar por sí mismos la mayoría de compuestos hidrófobos presentes en las zonas más superficiales de la pared primaria de la fibra de algodón. Por lo tanto, los incrementos de potencial ζ negativo se deben en mayor medida a la introducción de grupos oxigenados en superficie (OH, COO⁻) por oxidación que a la eliminación de especies hidrófobas no iónicas superficiales.

4.10. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TINTÓREAS DE TEJIDOS DE ALGODÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el análisis de las propiedades tintóreas de tejidos de algodón tratados con ozono, que se comparan con las obtenidas para tejidos de algodón tratados de forma convencional. Las modificaciones fisicoquímicas introducidas en las fibras de algodón crudo debidas a los tratamientos de ozonización se han evaluado mediante ensayos de tinción con un colorante ácido directo. El objetivo de los ensayos de tinción es el de comparar las variaciones de afinidad del colorante por los diferentes tejidos. Se han utilizado dos tipos de soluciones de tinción, la primera se trata simplemente de una solución sin capacidad amortiguadora del colorante a pH neutro, mientras que la segunda consiste en una solución amortiguadora en medio ácido. En primer lugar se han estudiado las cinéticas de tinción de cada una de las muestras, que se han comparado entre ellas. Posteriormente se ha medido la afinidad tintórea a partir de los porcentajes de agotamiento de los baños de tinción y de los valores de K/S obtenidos sobre los tejidos teñidos. Finalmente se han establecido unas conclusiones relacionando las propiedades tintóreas analizadas con los efectos asociados a cada uno de los tratamientos de algodón llevados a cabo.

La cinética de tinción es una técnica complementaria a las estudiadas en apartados anteriores con la que se pretende obtener un mayor conocimiento de las interacciones que ocurren en la superficie de los tejidos ozonizados. En este apartado se relacionarán los resultados de tinción con los obtenidos en el análisis del ángulo de contacto y del potencial ζ . El ángulo de contacto está relacionado con la facilidad de mojado de los tejidos durante las tinciones, mientras que el potencial ζ está relacionado con la afinidad de las moléculas de colorante aniónico por la fibra. En resumen, una mayor facilidad de mojado favorece la difusión del colorante a la fibra, lo que comporta mayores agotamientos de los baños de tinción. Sin embargo, un mayor valor de potencial ζ negativo aumenta las repulsiones electrostáticas entre el colorante aniónico y la fibra, reduciendo de este modo el agotamiento de los baños de tinción.

4.10.1. Cinéticas de tinción

Se han realizado ensayos de tinción en agua destilada (pH = 6.5) y en una solución amortiguadora HAc/NaAc (pH = 4.5) utilizando el colorante azul ácido 113 (o azul Bemacid 5R) sobre muestras de tejidos de algodón crudo (CO/Crudo), lavado el frío y secado (CO/LF+S), descrudado alcalino (CO/NaOH), blanqueado con peróxido (CO/H₂O₂) y tratado con ozono a diferentes tiempos de tratamiento: 5, 10, 20, 30, 40, 60 y 120 minutos (CO/O₃, 5min, CO/O₃, 10min, CO/O₃, 20min, CO/O₃, 30min, CO/O₃, 40min, CO/O₃, 60min y CO/O₃, 120min, respectivamente) en las siguientes condiciones: pH = 6.5, 62.6-66.5 %H₂O s.p.s, 22.6-23.9°C, 50 L/h, postratamiento: LF+S. Se ha utilizado un colorante ácido directo debido a que estos colorantes presentan un mecanismo de tintura de adsorción-difusión que ha sido ampliamente investigado en multitud de estudios previos al de este trabajo.

Los posibles cambios en el mecanismo de adsorción colorante ácido-superficie de la fibra deben apreciarse en la etapa cinética. Por un lado, las superficies hidrófobas o repelentes al agua presentarán cinéticas de tinción muy lentas, ya que todos los ensayos se han realizado en disoluciones acuosas. Por otro lado, los grupos electronegativos presentes en la fibra de algodón original (fundamentalmente hidroxilos de la celulosa) o generados como consecuencia de los tratamientos oxidantes realizados (ácidos carboxílicos, carboxilatos) interactúan con las moléculas $-SO_3^{2-}$ de colorante produciendo fenómenos de repulsión que resultan en porcentajes de agotamiento menores a mayor sea la carga electronegativa superficial.

La figura 4.10.1 muestra las cinéticas de tinción para los tejidos de algodón analizados. Los porcentajes de agotamiento alcanzados para todos los tejidos son relativamente bajos. Esto se debe principalmente a que el colorante utilizado es de tipo ácido y no se han añadido sales ni tensioactivos para favorecer su adsorción. Para este tipo de colorantes, a menores valores de pH se consiguen mayores porcentajes de agotamiento (Cegarra et al., 1981). Esto está en consonancia con los resultados obtenidos. En las tinturas realizadas a pH inicial de 6.5, los porcentajes de agotamiento alcanzados en las primeras 3 horas de tinción se encuentran en el rango 7-30% (Fig. 4.10.1a), mientras que en las tinturas realizadas a pH constante de 4.5, dichos porcentajes son de 55-85% (Fig. 4.10.1b).

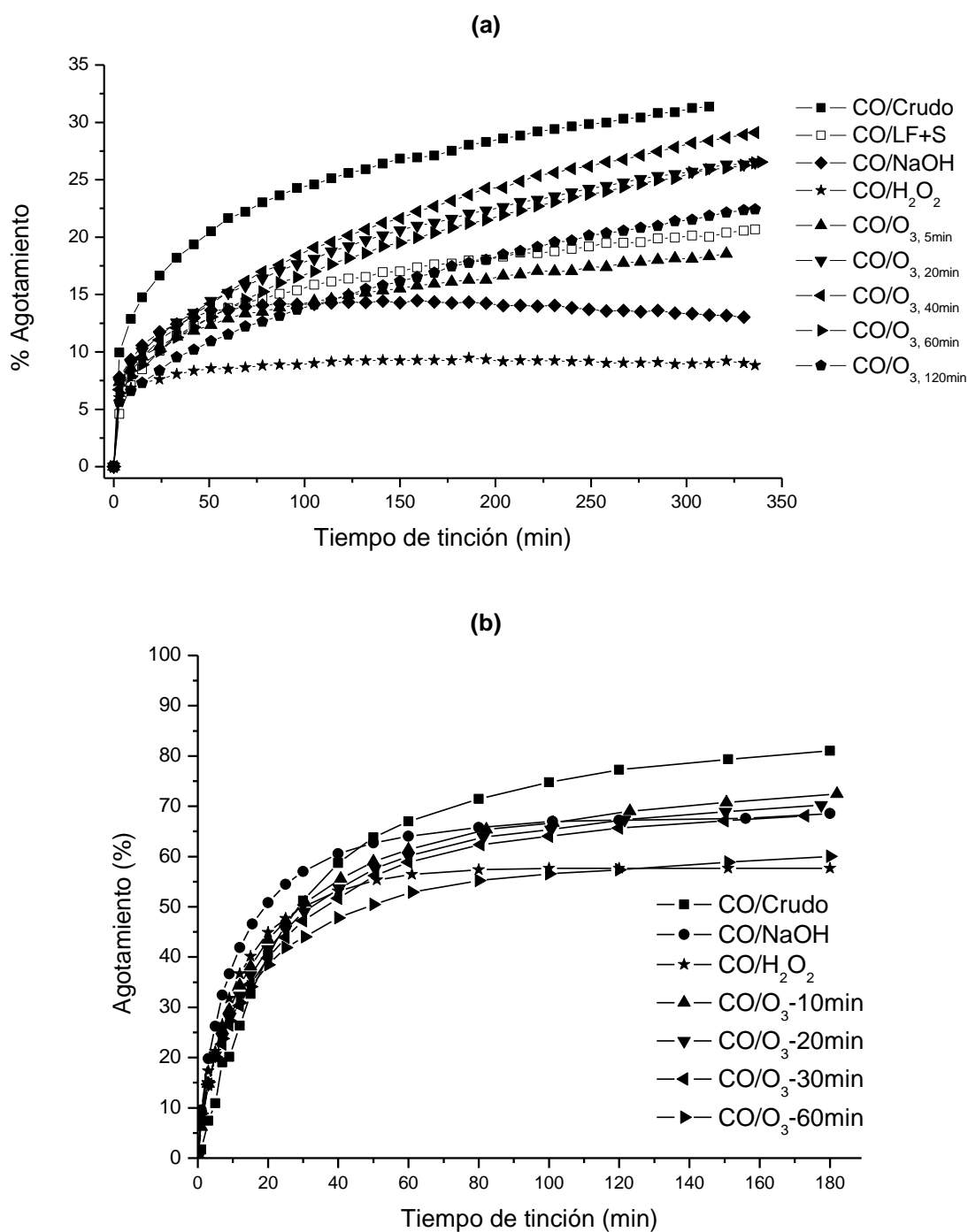


Figura 4.10.1.- Cinéticas de tinción con azul ácido 113 para tejidos de algodón en solución no amortiguadora, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6.5$ (a) y en solución amortiguadora, $\text{pH} = 4.5$ (b)

Las velocidades iniciales de tinción para el algodón blanqueado con peróxido de hidrógeno y, en mayor medida, para el algodón descrudado son claramente mayores a las obtenidas para los tejidos tratados con ozono (Fig. 4.10.1). Los tejidos blanqueados con peróxido y descrudados en álcali alcanzan el equilibrio más

rápidamente que los tejidos de algodón crudo, lavados en frío y secados, o tratados con ozono. Esto significa que los procesos de difusión a través de la fibra son mucho más rápidos en los tejidos sometidos a procesos de preparación convencional que en los tejidos crudos o tratados con ozono, lo que se corresponde con las propiedades de mojado de estos textiles (ver subapartados 4.4.3.2.6 y 4.4.4.2). De hecho, los tejidos de algodón crudo y los tratados con ozono todavía no alcanzan claramente el equilibrio pasadas 3 horas desde el inicio de los ensayos de tinción (Fig. 4.10.1).

Se ha observado que cuanto mayor es el tiempo de tratamiento con ozono menores son los valores de agotamiento obtenidos (Fig. 4.10.1b). Esto se debe muy probablemente a fenómenos de repulsión electrostática producidos entre grupos electronegativos superficiales de las fibras ozonizadas (OH, COOH) y los grupos $-SO_3^{2-}$ del colorante ácido. Estas repulsiones electrostáticas son mayores cuanto mayor ha sido el tiempo de ozonización, lo que se corresponde con los valores de potencial ζ obtenidos anteriormente (ver apartado 4.9.1).

4.10.2. Valores de K/S corregido

Los resultados experimentales obtenidos para el agotamiento del baño de tinción (Fig. 4.10.1) están en consonancia con los datos de K/S determinados sobre los tejidos mediante el espectrofotómetro (Tabla 4.10.1). Por lo tanto, ambos parámetros sirven para explicar los fenómenos producidos durante las tinciones.

Las muestras tratadas con ozono presentan valores de agotamiento y de K/S intermedios entre las muestras crudas y las blanqueadas con peróxido independientemente del pH de tinción, siendo la muestra blanqueada industrial la que menor absorción de colorante posee y la no tratada la que más colorante absorbe (Tabla 4.10.1).

Las diferencias de agotamiento de colorante entre los tejidos crudos y los tratados se deben probablemente a que en la superficie de los tejidos tratados se producen mayores repulsiones electrostáticas con el colorante aniónico, lo que concuerda con los valores de potencial ζ obtenidos (apartado 4.9.2). Sin embargo, los valores de

potencial ζ de los tejidos tratados (CO/H₂O₂, CO/O₃ y CO/NaOH) son muy similares entre sí (apartado 4.9.2). Por lo tanto, las divergencias en el porcentaje de agotamiento entre estos tejidos se deben probablemente a diferencias en la accesibilidad de la fibra, lo que concuerda con las determinaciones de las propiedades de mojado realizadas anteriormente (Tabla 4.4.9, apartado 4.4).

Tabla 4.10.1.- Porcentaje de agotamiento de los baños de tinción, K/S de los tejidos de algodón teñidos y valores del pH final de los baños de tinción para los tejidos analizados

Referencia	Solución no amortiguadora (pH _{inicial} = 6.5)			Solución amortiguadora (pH = 4.5)		
	% E	K/S _{corr}	pH final	% E	K/S _{corr}	pH final
CO/Crudo	31.4	1.08	5.1	81.1	3.12	4.5
CO/LF+S	20.7	0.57	5.9	-	-	-
CO/O ₃ , 5min	18.6	0.45	5.1	-	-	-
CO/O ₃ , 10min	-	-	-	72.4	2.21	4.5
CO/O ₃ , 20min	26.5	0.55	5.7	70.3	2.15	4.5
CO/O ₃ , 30min	-	-	-	68.1	2.09	4.5
CO/O ₃ , 40min	29.1	0.72	4.9	-	-	-
CO/O ₃ , 60min	26.6	0.54	4.7	60.1	1.86	4.5
CO/O ₃ , 120min	22.4	0.48	4.6	-	-	-
CO/NaOH	13.0	0.30	6.1	68.6	2.10	4.5
CO/H ₂ O ₂	8.8	0.21	7.0	57.6	1.71	4.5

Para las tinciones realizadas en medio ácido estable (Tabla 4.10.1), los tejidos de algodón presentan menores porcentajes de agotamiento y de K/S cuanto mayor haya sido el tiempo de tratamiento con ozono. Esto implica que a mayores tiempos de tratamiento tendrán lugar mayores repulsiones electrostáticas entre especies de carga negativa en la superficie de las fibras, lo que concuerda con los resultados observados anteriormente en las medidas de potencial ζ (apartado 4.9 anterior). Sin embargo, si las tinturas se realizan a pH inicial de 6.5 en soluciones no amortiguadoras, los resultados son distintos. En ese caso, los porcentajes de agotamiento y los valores de K/S aumentan hasta tiempos de tratamiento con ozono menores a 40 minutos y disminuyen progresivamente al incrementar los tiempos de tratamiento hasta 120 minutos (Tabla 4.10.1). Esta diferencia de comportamiento en función del pH de tinción se puede deber a los siguientes motivos:

- *Influencia del pH en la difusión de colorante:*

La velocidad de difusión del colorante hacia la fibra depende del pH del medio.

- *Influencia del pH en las interacciones químicas:*

Por un lado, la acidez o basicidad de la superficie de las fibras comportará unas interacciones con las moléculas de colorante distintas en función del medio en el que se encuentren las mismas. Por otro lado, los diversos tipos de aniones y cationes en solución también pueden influir en la actividad del colorante utilizado.

- *Reactividad entre los radicales libres generados en los procesos de ozonización de la fibra de algodón y las moléculas de colorante:*

Según se concluye en el estudio del envejecimiento de tejidos de algodón blanqueados con ozono (apartado 4.3), la descomposición de ozono en medio acuoso genera compuestos radicalarios muy reactivos que pueden estar presentes en la superficie de los tejidos tratados con ozono. Dichos radicales son capaces de reaccionar con las moléculas de colorante Acid Blue 113, descomponiéndolas en moléculas incoloras de menor peso molecular (Fig. 4.10.2). En este caso disminuirá la concentración de colorante adsorbido en superficie.

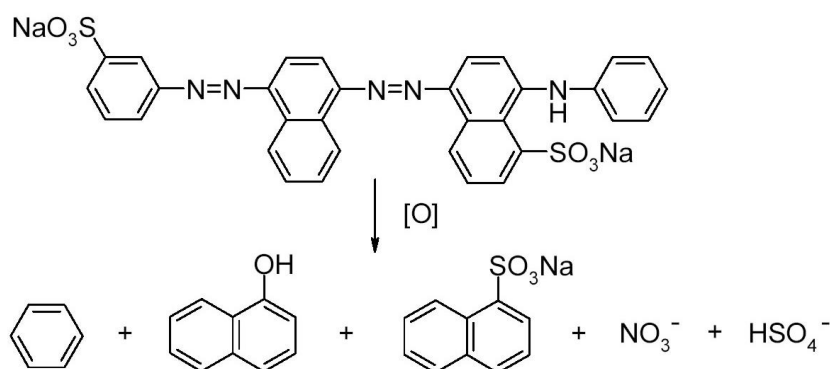


Figura 4.10.2.- Reacción de descomposición del colorante azul ácido 113 en presencia de compuestos radicalarios obtenidos en la descomposición de ozono en agua

- *Disolución de compuestos orgánicos de bajo peso molecular y naturaleza ácida en el medio de tinción:*

En las tinciones en soluciones no amortiguadoras se ha observado que los tratamientos de tejidos de algodón con ozono tienden a acidificar las soluciones de tinción (Tabla 4.10.1). Esto sugiere que las ozonizaciones son capaces de generar compuestos orgánicos de bajo peso molecular y naturaleza ácida. Estos compuestos se pueden disolver en el medio de tinción, influyendo en el rendimiento tintóreo para este tipo de tejidos.

4.10.3. Conclusiones

En el presente apartado se ha observado que los ensayos de tinción con un colorante ácido directo permiten diferenciar los diferentes tratamientos realizados sobre tejidos de algodón. Por un lado, la velocidad inicial de absorción de colorante proporciona una idea de las interacciones químicas más superficiales y de la accesibilidad de la fibra, determinada en el apartado 4.4 anterior mediante la medida del ángulo de contacto. Por otro lado, el porcentaje de agotamiento en equilibrio indica la afinidad del colorante por el sustrato textil, lo que para este tipo de colorantes está directamente relacionado con la carga eléctrica correspondiente a los grupos químicos presentes en la fibra, determinada en el apartado 4.9 anterior mediante las medidas de potencial ζ .

Se ha comprobado que, para este tipo de colorantes, cuanto menor es el valor de pH de tinción, mayor es el agotamiento de colorante en el baño.

Los porcentajes de agotamiento de los baños de tinción se corresponden en todos los casos con los valores de K/S de los tejidos tintados.

La difusión de colorante a través de la fibra es más rápida sobre tejidos de algodón descrudados alcalinamente o blanqueados con peróxido que sobre tejidos crudos o tratados con ozono. Esto se debe principalmente a diferencias en la accesibilidad de la fibra, lo que concuerda con las propiedades de mojado determinadas anteriormente (apartado 4.4).

Los resultados de las tinciones sobre tejidos de algodón tratados con ozono a diferentes tiempos de tratamiento dependen del pH de tinción. Si el pH se mantiene

estable, la absorción de colorante es menor cuanto mayor haya sido el tiempo de tratamiento con ozono. Esto se debe principalmente a un incremento de la electronegatividad superficial y concuerda con los resultados de potencial ζ presentados en el apartado 4.9 anterior. Las diferencias de mojabilidad entre tejidos ozonizados a diferentes tiempos de tratamiento no parecen influir en el agotamiento del colorante.

Los tratamientos de tejidos de algodón con ozono tienden a acidificar las soluciones de tinción, lo que sugiere que las ozonizaciones son capaces de generar compuestos orgánicos de bajo peso molecular y naturaleza ácida.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La *conclusión general* del presente trabajo experimental de investigación es que mediante el blanqueo de tejidos de algodón con ozono se pueden conseguir grados de blanco aceptables para tiempos de tratamiento menores a los obtenidos con métodos convencionales, operando a temperatura ambiente y consumiendo pequeñas cantidades de agua.

A continuación se presentan las *conclusiones específicas* que se han obtenido en cada uno de los estudios realizados en este trabajo.

5.1. ANÁLISIS DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

- El grado de blanco aumenta y el grado de polimerización disminuye rápidamente durante los primeros minutos de tratamiento con ozono, alcanzando valores estables alrededor de los 20 minutos de tratamiento. Sin embargo, no se han observado pérdidas de resistencia mecánica de los hilos de algodón incluso para tiempos de tratamiento elevados (60 minutos).
- Los mayores grados de blanco con el menor ataque a la fibra de algodón se obtienen para valores de pH ligeramente ácidos ($\text{pH} = 4.4$), lo que parece estar relacionado con una menor generación de radicales libres del ozono en agua en medio ácido.
- El grado de blanco aumenta significativamente al incrementar el contenido en agua de los tejidos de algodón, alcanzando un máximo a 60% H_2O s.p.s., a partir del cual el grado de blanco tiende a disminuir. Parece ser que la transferencia de materia de la fase gas (ozono) a la fase sólida (fibra de algodón) está favorecida por la presencia de una fase líquida (agua), que actuaría de fluido vehicular. Otros aspectos a tener en cuenta en el análisis del efecto del agua en el proceso de ozonización de algodón son la mayor reactividad de los radicales formados a partir de la descomposición de ozono molecular, así como el fenómeno de la hidratación de la celulosa.
- Cuanto mayor es la temperatura del proceso de ozonización de algodón, mayor es el grado de blanco alcanzado. Esto indica que el incremento de la

velocidad de las reacciones de blanqueo con ozono es más importante que el resto de fenómenos asociados a incrementos de temperatura, como la disminución de la solubilidad del ozono o el aumento de la descomposición de ozono en agua.

- Los incrementos en la concentración de ozono en fase gas tienden a aumentar el grado de blanco independientemente del tiempo de tratamiento utilizado.
- El rango de caudales de gas óptimo es 10 - 50 L/h. La utilización de mayores caudales de gas producen fenómenos de arrastre del agua presente en los tejidos mediante la corriente gaseosa.
- El pretratamiento de descruado alcalino previo a la ozonización comporta la obtención de los grados de blanco más elevados de todos los tejidos analizados en el presente trabajo. Los procesos de descruado alcalino reducen en un 54% el contenido en grasas y ceras de los tejidos de algodón crudo originales.
- Los tratamientos posteriores a la ozonización de lavado en frío seguido de un secado a 50°C comportan incrementos considerables en el grado de blanco sin provocar pérdida de resistencia mecánica. Los lavados en caliente (80°C) producen reacciones de reversión de la blancura. Los lavados alcalinos a bajas concentraciones de Na_2CO_3 son los postratamientos que más incrementan el grado de blanco.
- Las variables que presentan mayor influencia sobre el grado de blanco de los tejidos de algodón ozonizados son el tiempo de tratamiento y el contenido en agua.
- Los tratamientos de algodón con ozono permiten obtener grados de blanco similares o ligeramente superiores a los que poseen los tejidos blanqueados con peróxido de hidrógeno. Sin embargo, los procesos de ozonización comportan un ataque químico severo sobre las cadenas de celulosa.
- Los tratamientos de algodón con ozono óptimos que proporcionan grados de blanco aceptables industrialmente tienen lugar para tiempos de tratamiento

cortos (inferiores a 20 minutos) y contenidos en agua intermedios (60% s.p.s.).

5.2. APROXIMACIÓN A LA CINÉTICA DE REACCIÓN

- Se ha propuesto un modelo de reacción de tres fases (S/L/G) para estudiar la cinética de la reacción global de blanqueo de algodón con ozono.
- El modelo de flujo del reactor utilizado es de mezcla perfecta (*Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR*) sobre las tres dimensiones de los tejidos de algodón ozonizado.
- Se ha determinado que el flujo en cualquier punto del reactor es laminar.
- La transferencia externa de materia (G/L) puede presentar una influencia importante en el control de la cinética del proceso de blanqueo estudiado.
- Se ha observado que el blanqueo de algodón con ozono sigue una cinética de reacción de segundo orden y presenta una energía de activación de 16.2 kJ/mol entre 4°C y 30°C en las condiciones experimentales utilizadas.

5.3. ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO

- Se ha observado un fenómeno de pérdida de grado de blanco con el tiempo (envejecimiento) sobre los tejidos de algodón ozonizados en húmedo que provoca su amarilleamiento progresivo. Los tejidos sometidos a procesos de preparación convencional (descrudados en álcali o blanqueados con peróxido de hidrógeno) no envejecen.
- La pérdida de grado de blanco es más rápida cuanto mayor haya sido el tiempo de tratamiento con ozono. Es decir, cuanto mayor sea la cantidad de materia coloreada oxidada que queda en la superficie de la fibra ozonizada, más rápido será el envejecimiento.
- En la cinética del envejecimiento se distinguen tres zonas bien diferenciadas: una primera zona de pérdida de grado de blanco rápida (orden 2), seguida de una etapa donde el envejecimiento se ralentiza (orden 1) y, finalmente, una tercera zona donde el grado de blanco se estabiliza (orden 0).

- Los radicales generados a partir de la descomposición de ozono en agua (O_3^- , O_2^- , HO_2 , HO_2^- , OH , OH^- , etc.) actúan como iniciadores del envejecimiento, ya que se ha comprobado que las muestras secas o en equilibrio con la humedad ambiental no envejecen. Sin embargo, no parecen comportar un efecto negativo sobre dicho fenómeno, ya que las muestras de algodón envejecen algo más lentamente si el blanqueo con ozono se ha producido en medio básico.
- La velocidad de envejecimiento tiende a ser mayor cuanto mayor haya sido la temperatura de blanqueo con ozono.
- Las impurezas eliminadas en el proceso de descruado alcalino (pectinas, grasas, ceras, proteínas y materia coloreada) influyen en el fenómeno de envejecimiento, aunque no son sus únicas causantes. En general, cuantas más impurezas existan en la superficie de las fibras de algodón ozonizadas, más rápida será la pérdida de blancura con el tiempo.
- No se han observado diferencias significativas en la evolución del grado de blanco con el tiempo en ambas caras (dirección longitudinal) y en diferentes posiciones (direcciones radial y angular) de los tejidos ozonizados, lo que confirma el modelo de flujo mezcla perfecta.
- En esta Tesis no se ha encontrado un método que evite completamente el envejecimiento de los tejidos ozonizados en húmedo. Sin embargo, la realización de lavados en medio alcalino (con sosa o bicarbonato sódico) o reductor (con hidrosulfito sódico en caliente) reduce drásticamente la velocidad de envejecimiento. Los lavados con tensioactivo SDS en caliente o con proteasa en frío consiguen estabilizar el grado de blanco durante los primeros dos meses y reducir significativamente su pérdida en los meses posteriores.
- La presencia de luz solar durante el primer mes no modifica la velocidad de envejecimiento de muestras de algodón ozonizado en húmedo.

5.4. PROPIEDADES DE MOJADO

- La tensión superficial de las aguas de lavado de los tejidos ozonizados disminuye debido probablemente a la disolución de compuestos de bajo peso molecular oxidados.
- El método de la gota no permite diferenciar las propiedades de mojado de tejidos de algodón extraídos con CCl_4 u ozonizados a diferentes tiempos de tratamiento.
- Se ha optimizado la metodología de determinación del ángulo de contacto mediante el método de Wilhelmy. El método de Washburn proporciona resultados fiables y reproducibles si se utiliza el tejido directamente como sólido poroso, evitando el uso del cilindro de sorción. Los valores de ángulo de contacto obtenidos mediante ambos métodos son concordantes. Sin embargo, el método de sorción no permite determinar ángulos de contacto superiores a 90° (hidrófobos), siendo este el caso del algodón crudo.
- El ángulo de contacto disminuye progresivamente a medida que aumenta el tiempo de ozonización.
- Los incrementos de pH alcalinos en procesos de ozonización de algodón crudo comportan una disminución progresiva del ángulo de contacto de retroceso. Esto sugiere que los compuestos derivados de la descomposición de ozono en agua oxidan las impurezas superficiales en mayor medida que el ozono molecular.
- Las muestras ozonizadas y lavadas en frío presentan un carácter anfótero, mientras que si el lavado es en caliente, la superficie posee un carácter ácido.
- Los tratamientos de algodón con ozono para diferentes contenidos en agua no comportan diferencias significativas en los ángulos de contacto.
- No se ha observado una relación clara entre el envejecimiento de las muestras de algodón ozonizadas en húmedo y las propiedades de mojado.
- Los tejidos de algodón blanqueados con peróxido o descrudados presentan una hidrofilia muy superior a la de los tejidos ozonizados. Sin embargo, los ángulos de contacto de retroceso de las fibras ozonizadas son inferiores a los de las fibras blanqueadas con peróxido. Esto sugiere que las fibras

ozonizadas poseen una primera capa superficial hidrófoba pero permeable al agua seguida de una segunda capa altamente hidrófila.

5.5. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE XPS

- Se han estudiado los cambios superficiales (composición elemental, perfiles de composición en profundidad y porcentaje de grupos funcionales en superficie) que tienen lugar sobre tejidos de algodón tratados con ozono mediante XPS.
- Los tratamientos con ozono modifican la composición superficial de fibras de algodón crudo (cutícula y pared primaria), reduciendo el contenido de grupos C-C/C-H e incrementando el porcentaje de grupos oxigenados superficiales (C-O, C=O, O-C-O y O-C=O).
- Cuanto mayor es el tiempo de ozonización más elevado tiende a ser la relación O/C y el contenido en grupos C=O superficiales.
- La distribución de oxígeno en superficie entre algodón crudo y algodón tratado con ozono o blanqueado con peróxido es completamente diferente. Las fibras de algodón crudo tienen la mayor parte de los átomos de oxígeno “enterrados” en superficie, mientras que las fibras tratadas con ozono o blanqueadas con peróxido presentan una gran proporción de oxígeno en las capas más superficiales. Al aumentar el tiempo de tratamiento con ozono se incrementa progresivamente el porcentaje de especies oxigenadas en estas capas más superficiales.
- Las modificaciones superficiales observadas por XPS no permiten explicar el fenómeno de pérdida de grado de blanco con el tiempo.
- Los procesos de descrudado alcalino son los que eliminan un mayor contenido de impurezas superficiales (grupos C-C/C-H), seguidos de las extracciones con disolvente orgánico. En ambos casos no se han conseguido eliminar completamente todas las impurezas presentes en las fibras de algodón crudo.
- Los procesos de descrudado son capaces de eliminar pectinas superficiales, no siendo así en los procesos de extracción con CCl₄.

- Se ha demostrado que en los procesos de blanqueo de algodón con peróxido o con ozono tienen lugar reacciones de oxidación en superficie.
- Se ha demostrado que el blanqueo de algodón con peróxido de hidrógeno o con ozono se debe en mayor medida a la oxidación de materia coloreada que a la eliminación de impurezas superficiales.

5.6. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE FTIR-ATR

- Se ha optimizado la configuración física de la muestra a analizar (fibra, hilo o tejido), el ángulo de incidencia, el tipo de cristal ATR y la presión aplicada a la muestra durante el ensayo. También se ha estudiado el efecto de la humedad de las muestras analizadas por FTIR-ATR.
- Las bandas FTIR-ATR del algodón situadas entre 3000 y 3700 cm^{-1} corresponden fundamentalmente a los puentes de hidrógeno de la celulosa. Entre 2800 y 3000 cm^{-1} se aprecian bandas de absorción correspondientes a grupos CH / CH₂ / CH₃, presentes como impurezas en grasas y ceras situadas en la pared primaria de la fibra de algodón. Entre 1500 y 1800 cm^{-1} se observan bandas de absorción de grupos carbonilo (pertenecientes a ésteres, carboxilatos, ácidos grasos y amidas), la banda de absorción principal del agua y bandas de grupos nitrogenados presentes en las proteínas de la pared primaria, entre otras. Finalmente, entre 600 y 1500 cm^{-1} se observan fundamentalmente bandas de absorción asociadas a la estructura química de la celulosa (grupos C-OH, enlaces β -glucosídicos C1-O-C4, etc.).
- La realización de la segunda derivada de un espectro FTIR-ATR de algodón puede ayudar a definir mejor un pico no resuelto en el espectro FTIR-ATR original.
- La técnica de FTIR-ATR permite diferenciar diversos sustratos celulósicos entre sí, como: algodón, lino o distintos tipos de papel.
- El ataque químico con ozono sobre las cadenas de celulosa parece producirse preferentemente a través del C-6 y del C-3, mientras que con peróxido de hidrógeno se produce principalmente a través del C-2 y del C-6.

- Cuanto mayor es el tiempo de tratamiento de tejidos de algodón con ozono, mayor es la cantidad de grasas y ceras superficiales eliminadas.
- Cuanto más básico es el pH utilizado en los tratamientos de algodón con ozono, mayor es la eliminación de grasas y ceras presentes como impurezas en la fibra de algodón crudo.
- El contenido en agua de los tejidos de algodón durante los tratamientos con ozono en húmedo no influye significativamente en el tipo ni en la cantidad de impurezas eliminadas de la fibra de algodón crudo.
- El proceso de preparación convencional que elimina una mayor cantidad de impurezas superficiales de las fibras de algodón es el descrudado industrial. Los tratamientos de algodón con ozono eliminan una cantidad de pectinas muy inferior a la eliminada mediante procesos de preparación convencionales.
- Los tratamientos enzimáticos con pectatelasas o la extracción con CCl_4 son procesos de eliminación selectiva de pectinas o de grasas y ceras, respectivamente. En cambio, los tratamientos con ozono o el descrudado alcalino no son procesos específicos, sino que eliminan distintos tipos de impurezas de la fibra de algodón crudo de forma simultánea.
- Los tratamientos con ozono eliminan una mayor cantidad de impurezas de la fibra de algodón que los diferentes procesos de lavado utilizados, siendo los lavados en caliente con tensioactivo SDS los procesos de lavado más intensos.
- Se han identificado las bandas de absorción FTIR-ATR características de la morina pura. Sin embargo, el análisis FTIR-ATR aplicado directamente sobre tejidos no ha permitido determinar las modificaciones químicas producidas en la materia coloreada del algodón tratado con ozono. Esto se debe muy probablemente a las bajas concentraciones a las que se encuentra dicha materia coloreada en la fibra de algodón.
- El blanqueo de algodón con ozono elimina materia amorfa superficial de la fibra de algodón de forma progresiva a medida que aumenta el tiempo de tratamiento.

- La cristalinidad de los tejidos de algodón tratados con ozono es similar a la obtenida en tejidos sometidos a tratamientos de preparación convencionales. En ambos casos no se modifica la estructura de la celulosa I β , propia del algodón.

5.7. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE AFM

- La topografía superficial de la fibra de algodón crudo consiste en una serie de surcos y salientes paralelos y orientados 30-40° respecto al eje de la fibra. Posee una capa fina hidrófoba con una rugosidad superficial baja.
- Los tratamientos de preparación convencionales (descrudado alcalino y blanqueo con peróxido) eliminan gran parte de las impurezas superficiales, incrementando la rugosidad superficial.
- Es probable que los tratamientos de algodón con ozono eliminen materia amorfa superficial. Sin embargo, estos tratamientos oxidantes no parecen eliminar la capa fina hidrófoba al completo, ya que la rugosidad superficial para este nivel de área superficial es muy similar a la del algodón crudo. Estos resultados concuerdan con el análisis de los espectros de FTIR-ATR, con el análisis de los elementos y grupos funcionales superficiales por XPS, con los valores de ángulo de contacto obtenidos y con los estudios de propiedades tintóreas realizados en el presente trabajo.

5.8. ESTUDIO DE LOS RADICALES LIBRES MEDIANTE EPR

- Los espectros de EPR de muestras de algodón tratadas con ozono varían en función de la posición de la muestra en el espectrómetro de EPR. Estas variaciones no se deben a variaciones en la estructura cristalina de la celulosa.
- Las fibras de algodón crudo presentan un contenido muy bajo ($\sim 10^{-7}$ M) en radicales libres estables, que se atribuye a radicales de carbono u oxígeno y que muy probablemente se debe a los defectos existentes en las cadenas de celulosa.

- Se han determinado valores de g de 2.0028 ± 0.0004 , que indican que se trata de radicales orgánicos situados principalmente en los carbonos C-2, C-3, C-4, C-5 o C-6 de la celulosa. Según se determinó en el análisis de FTIR-ATR, los radicales orgánicos se situarán preferentemente en el C-3 y el C-6 de las cadenas de celulosa.
- Se ha observado un incremento significativo del contenido de radicales libres para tiempos de ozonización cortos (10 minutos) respecto a los radicales presentes en las fibras de algodón crudo. Sin embargo, para tiempos largos (20-60 minutos) no se observan diferencias considerables. Esto indica que el color del algodón no está directamente relacionado con la presencia de radicales libres, sino que estos se encuentran principalmente en la estructura de la celulosa.
- Se ha observado que la intensidad de las señales de EPR de tejidos de algodón tratados con ozono disminuye lentamente con el tiempo, lo que sugiere que en el fenómeno de envejecimiento no sólo se modifica la estructura de la materia coloreada del algodón, sino también de la celulosa.
- Los tratamientos de extracción con CCl_4 y de descrudado alcalino no generan nuevos radicales libres en el algodón.
- Los procesos de blanqueo con peróxido generan nuevos radicales orgánicos muy probablemente como consecuencia de las reacciones de oxidación de la celulosa.

5.9. ANÁLISIS DEL POTENCIAL ζ

- La determinación del potencial ζ es útil para evaluar la efectividad de diferentes tratamientos de preparación química de tejidos de algodón. En general, cuanto mayor sea la carga superficial negativa mayor será la cantidad de impurezas que se habrán eliminado de la fibra de algodón.
- Los tratamientos de algodón crudo con ozono consiguen alcanzar valores de carga superficial similares a los tratamientos convencionales de descrudado alcalino o de blanqueo con peróxido de hidrógeno, siendo la carga superficial más negativa cuanto mayor haya sido el tiempo de tratamiento con ozono.

- Existe una correlación entre el incremento de potencial ζ negativo de los tejidos de algodón y la disminución del ángulo de contacto de avance.
- Los estudios sobre las propiedades de mojado de las fibras de algodón indican que los tejidos blanqueados con peróxido o descrudados son más hidrófilos que los tejidos ozonizados. Esto sugiere que los tratamientos con ozono no son capaces de eliminar por sí mismos la mayoría de compuestos hidrófobos presentes en las zonas más superficiales de la pared primaria de la fibra de algodón. Por lo tanto, los incrementos de potencial ζ negativo se deben en mayor medida a la introducción de grupos oxigenados en superficie que a la eliminación de especies hidrófobas no iónicas superficiales.

5.10. ESTUDIO DE PROPIEDADES TINTÓREAS

- Los ensayos de tinción con un colorante ácido directo permiten diferenciar los diferentes tratamientos realizados sobre tejidos de algodón.
- Los porcentajes de agotamiento de los baños de tinción se corresponden en todos los casos con los valores de K/S de los tejidos tintados.
- Los tratamientos de tejidos de algodón con ozono tienden a acidificar las soluciones de tintura, lo que sugiere que las ozonizaciones son capaces de generar compuestos orgánicos de bajo peso molecular y naturaleza ácida.
- La difusión de colorante a través de la fibra es más rápida sobre tejidos de algodón descrudados alcalinamente o blanqueados con peróxido que sobre tejidos crudos o tratados con ozono. Esto se debe principalmente a diferencias en la accesibilidad de la fibra, lo que concuerda con los resultados de ángulo de contacto.
- En los ensayos de tintura a pH estable, la absorción de colorante ácido es menor cuanto mayor haya sido el tiempo de tratamiento con ozono. Esto se debe a un incremento progresivo de la electronegatividad superficial al aumentar el tiempo de ozonización, lo que concuerda con los resultados de potencial ζ .

Las *principales recomendaciones* del presente trabajo experimental de investigación se citan a continuación:

- 1) Ampliar el estudio de tratamientos de tejidos de algodón crudo previos a la ozonización, analizando su efecto sobre las diferentes variables de proceso.
- 2) Ampliar el estudio de aditivos durante los procesos de ozonización, utilizando fundamentalmente inhibidores de radicales libres y compuestos protectores de la celulosa y analizando los productos intermedios de reacción.
- 3) Analizar químicamente las aguas de lavado para determinar el tipo de compuestos carboxílicos formados, las moléculas de materia coloreada oxidadas, etc.
- 4) Para conocer los motivos causantes de la discrepancia entre los resultados de resistencia mecánica y grado de polimerización se podrían realizar los siguientes ensayos:
 - Estudio de la cinética de reacción química entre la cuproetilendiamina y el ozono.
 - Determinación de la fricción interfibrilar de los hilos de algodón tratados a diferentes tiempos de ozonización y comparación con los no tratados.
 - Realización de ensayos de resistencia a la tracción de los hilos de algodón en húmedo en lugar de en seco, ya que la fricción interfibrilar está estrechamente relacionada con el nivel de hidratación de las fibras de algodón ozonizadas.
- 5) Ampliar el estudio de evaluación de morina como compuesto modelo de materia coloreada del algodón soportada en otros materiales celulósicos con un elevado grado de blanco estándar y/o directamente en polvo utilizando reactores de ozono para el tratamiento de partículas.
- 6) Ampliar el estudio del fenómeno de envejecimiento de los tejidos de algodón ozonizados en húmedo con tal de determinar las causas específicas y poder solucionarlo completamente. Se recomienda analizar detalladamente: la influencia de los grupos carbonilo y carboxílicos (formados durante el blanqueo con ozono), las proteínas y los compuestos aniónicos y radicales (formados a partir de la descomposición de ozono en agua), el efecto de los

compuestos presentes en el aire (especialmente NO_x), la posible isomerización de polihidroquinonas y la influencia de los radicales fenoxilo y cetilo.

- 7) Estudiar la combinación de procesos de ozonización breves (1-5 minutos) con procesos de blanqueo con peróxido de hidrógeno con el objetivo de reducir costes de productos químicos, agua, energía e incrementar la velocidad del proceso global de blanqueo de algodón con ozono.
- 8) Ampliar el estudio cinético de los nuevos procesos de tratamiento de algodón con ozono investigados, estudiando la influencia de nuevas geometrías de reactor de ozonización. Esto permitiría modelizar matemáticamente el proceso de reacción, simular nuevas condiciones de operación y validarlas posteriormente mediante nuevos experimentos.

6. BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

AATCC Test Method 39-1980. "Wettability: Evaluation of", Desarrollada en 1947 por el AATCC Committee RRB, reafirmada en 1952, 1971, 1974, 1977, 1980 (Idéntica a ANSI L14.75-1956/R1971).

Agrawal, P.B. (2003). "The Bioscouring of Cotton Textiles", Textile Technology Group, Multiphase Reactors Program (<http://txt.ct.utwente.nl>), University of Twente (The Netherlands).

Agrawal, P.B. (2005). "The Performance of Cutinase and Pectinase in Cotton Scouring", PhD Thesis, University of Twente, Textile Technology Group, Enschede (The Netherlands).

Åkerholm, M.; Hinterstoisser, B.; Salmén, L. (2004). "Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy", *Carbohydrate Research*, 339(3), 569-578

Alberti, A.; Bertini, S.; Gastaldi, G.; Iannaccone, N.; Macciantelli, D.; Torri, G.; Vismara, E. (2005). "Electron beam irradiated textile cellulose fibres. ESR studies and derivatisation with glycidyl methacrylate (GMA)", *European Polymer Journal*, 41(8): 1787-1797.

Allen, E. (1966). "Basic Equations Used in Computer Color Matching", *Journal of the Optical Society of America*, 56, 1256-1259.

Aly, A.S.; Moustafa, A.B.; Hebeish, A. (2004). "Bio-technological treatment of cellulosic textiles", *Journal of Cleaner Production*, 12, 697-705.

Andreozzi, L.; Castelvetro, V.; Ciardelli, G.; Corsi, L.; Faetti, M.; Fatarella, E.; Zulli, F. (2005). "Free radical generation upon plasma treatment of cotton fibers and their initiation efficiency in surface-graft polymerization", *Journal of Colloid and Interface Science*, 289(2): 455-465.

Asociación Industrial Textil de Proceso Algodonero (AITPA), <http://www.aitpa.es/algodon.html>, consultada el 12/02/07.

Atalla, R. H. (1999). *Celluloses* (3.16), USDA Forest Service and University of Wisconsin, Madison, WI, USA; *Comprehensive Natural Products Chemistry. Carbohydrates and their derivatives including tannins, cellulose, and related lignins*, Vol. 3, Elsevier (USA).

Atkinson, R. (1986). "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions", *Chemical Reviews*, 86(1): 69-201.

Atkinson, R. (1989). "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds", *Journal of Physical and Chemical*

Reference Data, Monograph N° 1, American Institute of Physics & American Chemical Society, 1-246.

Bailey, P.S. (1978). "Ozonation in organic chemistry. I. Olefinic compounds", Academic Press, New York (USA).

Baker, A.D.; Betteridge, D. (1972). "Photoelectron Spectroscopy: Chemical and Analytical Aspects", Pergamon Press, Oxford (UK).

Baker, A.A.; Helbert, W.; Sugiyama, J.; Miles, M.J. (1997); "High-Resolution Atomic Force Microscopy of Native Valonia Cellulose I Microcrystals", *J. Struct. Biol.*, 119, 129-138.

Baker, A.A.; Helbert, W.; Sugiyama, J.; Miles, M.J. (1998); "Surface Structure of Native Cellulose Microcrystals by AFM", *Appl. Phys. A*, 66, S559-S563.

Baker, A.A.; Helbert, W.; Sugiyama, J.; Miles, M.J. (2000); "New Insight into Cellulose Structure by Atomic Force Microscopy Shows the I β Crystal Phase at Near-Atomic Resolution", *Biophys. J.*, 79, 1139-1145.

Baldwin, P.M.; Frazier, R.A.; Adler, J.; Glasbey, T.O.; Keane, M.P.; Roberts, C.J.; Tandler, S.J.B.; Davies, M.C.; Melia, C.D. (1996). "Surface imaging of thermally sensitive particulate and fibrous materials with the atomic force microscopy: a novel sample preparation method", *Journal of Microscopy*, 184, 75-80.

Balls, W. L. (1928). "Studies of quality in Cotton", Macmillan, London (UK).

Bamford, C.H.; Tipper, C.F.M.; Compton, R.G. (1985). "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 25, Elsevier, The Netherlands.

Bangee, O. D.; Wilson, V. H.; East, G. C.; Holme, I. (1995). "Antioxidant-induced yellowing of textiles", *Polymer Degradation and Stability*, 50, 313-317.

Barner, B. A. (2004). "Catechol", in: "Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis", Ed. L. Paquette, J. Wiley & Sons, New York (USA).

Basto, C.; Tzanov, T.; Cavaco-Paulo, A. (2007). "Combined ultrasound-laccase assisted bleaching of cotton", *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 350-354.

Batra, S. H. (1985). "Handbook of Fiber Science and Technology", Vol. IV (Eds. Lewin, M.; Pearce, E. M.), Marcel Dekker, New York (USA).

Beamson, G.; Briggs, D. (1992). "High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA 300 Database", Ed. Wiley, Chichester (UK).

Beer, A. (1853). "Einleitung in die höhere Optik", Friedrich Vieweg und Sohn, Bonn (Germany).

Berg, J.C. (1993). "Role of acid-base interactions in wetting and related phenomena", in: "Wettability", Surfactant Science Series, Vol. 49, Berg, J.C. (Ed.), Cap. 2, pp. 75-148, Marcel Dekker Inc., New York (USA).

Betrabet, S. M.; Pillay, K. R. P.; Iyengar, R. L. W. (1963). "Structural properties of cotton fibers. Part II: Birefringence and structural reversals in relation to mechanical properties", *Textile Research Journal*, 33, 720-727.

Blackwell, J.; Vasko, P.D.; Koenig, J.L. (1970). "Infrared and Raman Spectra of the Cellulose from the Cell Wall of *Valonia ventricosa*", *Journal of Applied Physics*, 41, 4375-4379.

Bogaty, H.; Campbell, K.S.; Appel, W.D. (1952). "The Oxidation of Cellulose by Ozone in Small Concentrations", *Textile Research Journal*, 2(22), 81 - 83.

Bonifacic, M.; Armstrong, D.A.; Carmichael, I.; Asmus, K-D. (2000). "□-Fragmentation and other reactions involving aminyl radicals from amino acids", *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 643-649.

Borisova, T. I.; Petropavlovskii, G. A.; Kotelnikova, N. Ye. (1979). "Dielectric study of the transition temperatures of cellulose of diverse supermolecular structures", *Polymer Science U.S.S.R.*, 21(9), 2240-2248.

Boylston, E. K.; Hebert, J. J. (1995). "The primary wall of cotton fibers", *Textile Research Journal*, 65(7), 429-431.

Brack, N.; Lamb, R.; Pham, D.; Turner, P. (1999). "Effect of water at elevated temperatures on wool fiber surfaces", *Surf. Interf. Anal.*, 27(12), 1050-1054.

Bradow, J. M.; Bauer, P. J.; Murray, A. K.; Johnson, R. M. (1998). "Quantifying Fiber Quality: How Far Have We Come Since 1928 And W. L. Balls?", EFS System Conference, The Cotton Foundation, Memphis (USA).

Briggs, D.; Seah, M. P. (1994). "Practical Surface Analysis", 2nd Ed., Vol. 1, "Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", Ed. Wiley, Chichester (UK).

Buchert, J.; Pere, J.; Miettinen-Oinonen, A.; Puolakka, A.; Nousiainen, P.; Johansson, L. -S. (1999). "Effect of enzymatic treatments on the surface chemistry of linen and cotton fabrics", Book of Papers - International Conference & Exhibition, AATCC, 479-485.

Buchert, J.; Pere, J.; Puolakka, A.; Nousiainen, P. (2000). "Scouring of Cotton with Pectinases, Proteases, and Lipases", *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, 32(5), 48-52.

Buchert, J.; Pere, J.; Johansson, L-S.; Campbell, J. M. (2001). "Analysis of the Surface Chemistry of Linen and Cotton Fabrics", *Textile Research Journal*, 71(7), 626-629.

Buchholz, V.; Adler, P.; Bäcker, M.; Hölle, W.; Simon, A.; Wegner, G. (1997). "Regeneration and Hydroxyl Accessibility of Cellulose in Ultrathin Films", *Langmuir*, 13 (12), 3206 -3209.

Burak, A.; Joyce, M.K.; Fleming, P.D. (2003). "Comparative Study of Brightness/Whiteness Using Various Analytical Methods on Coated Papers Containing Colorants", Proceedings of the TAPPI Spring Technical Conference & Trade Fair, May 2003, Chicago (USA).

Buschle-Diller, G.; Inglesby, M.K.; Wu, Y. (2005). "Physicochemical properties of chemically and enzymatically modified cellulosic surfaces", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260: 63-70.

Cai, J.Y.; Evans, D.J.; Smith, S.M (2001). "Peer reviewed - Bleaching of natural fibers with TAED and NOBS activated peroxide systems - Two activated peroxide systems were evaluated and compared for bleaching cotton, wool, and their blends", *AATCC Review*, 1(12), 31-34.

Cai, Z.; Qiu, Y. (2006). "The Mechanism of Air/Oxygen/Helium Atmospheric Plasma Action on PVA", *Journal of Applied Polymer Science*, 99(5), 2233–2237.

Canal, C. (2004). "Propiedades de mojado y tintura de poliamida 6 tratada con plasma", *Revista de Química Textil*, 168, 36-52.

Carr, C.M. (1995). "Chemistry of the textile industry", 1st ed., Chapman & Hall, Glasgow (England).

Catherine, E.D.; Gray, D.G. (2002). "Creating model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions", Abstracts of Papers, 223rd ACS National Meeting, 7-11 April 2002, Orlando, FL (USA).

Catlett, M. S.; Giuffria, R.; Moore, A. T.; Rollins, M. L. (1951). "Microscopical Observations on the Contents of the Cotton Fiber Lumen", *Textile Research Journal*, 21(12), 880-886.

Cegarra, J.; Puente, P.; Valleperas, J. (1981). "Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles", Universidad Politécnica de Barcelona, 3.

Cegarra, J. (1997). "Fundamentos y Tecnología del Blanqueo de Materias Textiles", Ediciones UPC, Terrassa.

Chastain, J.; King, R. C. Jr. (Eds.) (1995). "PHI Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Physical Electronics, Eden Prairie, MN (USA).

Chatzi, E.G.; Kammona, O.; Kiparissides, C. (1997). "Use of a Midrange Infrared Optical-Fiber Probe for the On-Line Monitoring of 2-Ethylhexyl Acrylate/Styrene Emulsion Copolymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 63(6), 799-809.

Chen, J. (1991). "Free radicals of fibers treated with low temperature plasma", *Journal of Applied Polymer Science*, 42(7): 2035-2037.

Chen, J. (1996). "Study of Free Radicals of Cotton and Wool Fibers Treated with Low-Temperature Plasma", *Journal of Applied Polymer Science*, 62: 1325-1329.

Chermanowicz. A.; Kalinowski, J. (1988). "Czy można "inaczej" bielić dzianiny bawełniane? Cz. I Zastępowanie ozonu do bielenia dzianin bawełnianych", *Przegląd Włokienniczy*, 115-117.

Chibowski, E.; Perea-Carpio, R. (2002). "Problems of contact angle and solid surface free energy determination", *Advances in Colloid and Interface Science*, 98, 245-264.

Cho, H.; Seo, M.Y.; Yu, J.S.; Lee, B.Y.; Huh, M.W.; Lee, K.W.; Cho, I.S.; Yong, H.C. (1993). "A study on the bleaching of cotton fabrics by utilizing ozone (O₃)", *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 5(4): 49-59.

Chung, C., Lee, M.; Choe, E.K. (2004). "Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy", *Carbohydrate Polymers*, 58, 417-420.

Clarke, A. J. (1997). "*Biodegradation of Cellulose, Enzymology and Biotechnology*", Ed. CRC Press, USA.

Cogo, E.; Albet, J; Malmay, G.; Coste, C.; Molinier, J. (1999). "Effect of reaction medium on ozone mass transfer and applications to pulp bleaching", *Chemical Engineering Journal*, 273, 23-28.

Contreras Iglesias, S. (2003). "*Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of Advanced Oxidation Processes based on ozone*", Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Dept. Enginyeria Química i Metal·lúrgia; Barcelona (Espanya).

Criegee, R. (1968). "Neues aus der Chemie der Ozonide", *Chimia*, 22, 392-396.

Crist, B. V. (Ed.) (1999). "*Handbook of Monochromatic XPS Spectra, Vol. 1 – The Elements and Native Oxides (for Ag-Au)*", XPS International, Inc.

Crossley, J.A.A.; Gibson, C.T.; Mapledoram, L.D.; Huson, M.G.; Myhra, S.; Pham, D.K.; Sofield, C.J.; Turner, P.S.; Watson, G.S. (2000). "Atomic force microscopy analysis of wool fibre surfaces in air and under water", *Micron*, 31, 659-667.

Cui, X. L.; Price, J. B.; Calamari, T. A.; Hemstreet, J. M. (2002). "Cotton Wax and Its Relationship with Fiber and Yarn Properties, Part I: Wax Content and Fiber Properties", *Textile Res. J.*, 72, 399-404.

Cunningham, M.; Dorée, C.J. (1912). "The Action of Ozone on Cellulose", *Journal of the Chemical Society*, 101, 497-512.

Dannacher, J.J. (2006). "Catalytic bleach: Most valuable applications for smart oxidation chemistry", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 251, 159-176.

De Gruy, I. V.; Carra, J. H.; Goynes, W. R. (1973). "The Fine Structure of Cotton. An Atlas of Cotton Microscopy", O'Connor, R. T. (Ed.), Fiber Science Series, Marcel Dekker, Inc., New York (USA).

De Souza, I.J. ; Bouchard, J. ; Methot, M. ; Berry, R.; Argyropoulos, D.S. (2002). "Carbohydrates in Oxygen Delignification. Part I: Changes in Cellulose Crystallinity", *Journal of Pulp and Paper Science*, 28(5): 167-170.

Dimmel, D.R. (1994). "Bleaching Reactions of Amorphous and Crystalline Cellulose", Intl. Pulp Bleaching Conf., PAPTAC, Vancouver, BC, Canada, 107.

Dinand, E.; Vignon, M.; Chanzy, H.; Heux, L. (2002). "Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I → cellulose II", *Cellulose*, 9, 7–18.

Dorée, C. (1913). "Action of ozone on textile fibers", *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 29, 205-212.

Dorée, C.J.; Healey, A.C. (1938). "The Action of Ozone on Cellulose and Modified Cellulose", *The Journal of the Textile Institute*, 29, T27-T42.

Dorris, G. M.; Gray, D. G. (1978a). "The Surface Analysis of Paper and Wood Fibers by ESCA, I: Application to Cellulose and Lignin", *Cellulose Chemistry and Technology*, 12, 9-23.

Dorris, G. M.; Gray, D. G. (1978b). "The Surface Analysis of Paper and Wood Fibers by ESCA, II: Surface Composition of Mechanical Pulps", *Cellulose Chemistry and Technology*, 12, 721-734.

Drews, M. (2007). "Effect of silicone finishes on the burning behavior of PET", Project ID: C06-CL01, Clemson University, The National Textile Center University Research Consortium, USA (Web: <http://www.ntcresearch.org/projectapp/index.cfm?project=C06-CL01&topic=approach>).

Durrant, P.J. ; Durrant, B. (1970). "Introduction to Advance Inorganic Chemistry", 2^a ed., Longmans, London (UK).

Eiras, K.M.M.; Colodette, J.L. (2005). "Investigation of Eucalyptus Kraft Pulp Brightness Stability", *Journal of Pulp and Paper Science*, 31(1), 13-18.

El-Zaher, N.A.; Micheal, M.N. (2002). "Time optimization of ultraviolet-ozone pretreatment for improving wool fabrics properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 85(7), 1469-1476.

Elesini, U. S.; Cuden, A. P.; Richards, A. F. (2002). "Study on the green cotton fibers", *Acta Chim. Slov.*, 49, 815-833.

Extrand, C.W.; Kumagai, Y. (1997). "An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis", *Journal of Colloid and Interface Science*, 191(2), 378-383.

Fadeev, A.Y.; McCarthy, T.J. (1999). "Binary Monolayer Mixtures: Modification of Nanopores in Silicon-Supported Tris(trimethylsiloxy)silyl Monolayers", *Langmuir*, 15, 7238-7243.

Finster, J. (1988). "SiO₂ in 6:3 (stishovite) and 4:2 Co-ordination - Characterization by core level spectroscopy (XPS/XAES)", *Surface and Interface Analysis*, 12(5), 309-314.

Flath, H.J.; Saleh, N. (1980). "Zur Bedeutung des Zetapotentials von Faserstoffen für den Färbeprozess", *Acta Polymerica*, 31(8): 510-517.

Forni, L.; Bahnemann, D.; Hart, E.J. (1982). "Mechanism of hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution", *Journal of Physical Chemistry*, 86, 255-259.

Fowkes, F.M.; Riddle, F.L.; Pastore, W.E.; Weber, A.A. (1990). "Interfacial Tensions Between Self-Associated Polars liquids and Squalane used to Test Equations for Solid-Liquid Intefacial Interactions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 43, 367-387.

Fras, L.; Johansson, L.-S.; Stenius, P.; Laine, J.; Stana-Kleinschek, K.; Ribitsch, V. (2005). "Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260(1-3), 101-108.

Freytag, R.; Donzé, J-J. (1983). "Handbook of Fiber Science and Technology, Vol. 1, Chemical Processing of Fibers and Fabrics, Fundamentals and Preparation, Part A", Lewin, M; Sello, S. B. (Eds.), Marcel Dekker, Inc.; New York (USA).

Fukatsu, K.; Kokot, S.; Schweinsberg, D.P. (1999). "Bleaching of cotton fabric with electrogenerated oxygen – The role of hydroxyl and superoxide radicals", *Textile Research Journal*, 69(10), 769-775.

Fuminori, K. (2004). "Bleaching method of natural fibers without dewaxing", US Patent Number 6,830,592, Application number 10/370,096.

Gacén, J.; Maillo, J. (1987). "Algodón y celulosa. Estructura y Propiedades", Universidad Politécnica de Barcelona, Terrassa.

Gacén, J. (1991). "Fibras Textiles. Propiedades y Descripción (Curso Básico)", Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa, 77-92.

Gacén, J. (1997). "Aspectos de las fibras químicas", Universitat Politècnica de Catalunya, ETSIT, Terrassa.

Gamble, G. R. (2003). "Variation in Surface Chemical Constituents of Cotton (*Gossypium hirsutum*) Fiber as a Function of Maturity", *J. Agric. Food chem.*, 51, 7995-7998.

Ganz, E. (1979). "Whiteness formulas: a selection", *Applied Optics*, 18(7), 1073-1078.

Good, R.J.; Srivatsa, N.R.; Islam, N.; Huang, H.T.L.; Van Oss, C.J. (1991). "Acid-base interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology", Mittal, K.L y Anderson Jr., H.R (Eds.), VSP, Utrecht, 79-89.

Göken, M; Vehoff, H. (1996). "Quantitative metallography of structural materials with the atomic force microscopy", *Scripta Materialia*, 35, 983-989.

Gol'tsev, A.M.; Popova, N.E.; Astaf'eva, T.S.; Gusev, V.K.; Romanova, A.G.; Loshchilova, A.V. (1979). "Kinetics of the reaction of potassium permanganate with cotton cellulose and its impurities", *Fibre Chemistry*, 10(3), 300-302.

Gordon, J. (1993). "Handbook of Textile fibres. Part I. Natural Fibres"; Mellow Publishing Co. Ltd, Fifth Edition Reprinted, Trowbridge, Wiltshire, Great Britain, 35-78.

Gottschalk, C.; Libra, J.A.; Saupe, A. (2000). "Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application", Willey-VCH Verlag GmbH, Weinheim (Germany).

Grancaric, A.M.; Tarbuk, A.; Pusic, T. (2005). "Electrokinetic properties of textile fabrics", *Coloration Technology*, 121: 221-227.

Grant, R.J.S. (2000). "Cementing the wall: cell wall polysaccharide synthesizing enzymes", *Current Opinion in Plant Biology*, 3, 512-516.

Gürsoy, N.Ç.; Dayioğlu, H. (2000). "Evaluating Peracetic Acid Bleaching of Cotton as an Environmentally Safe Alternative to Hypochlorite Bleaching", *Textile Research Journal*, 70(6), 475-480.

Gustafsson, J.; Ciovica, L.; Peltonen, J. (2003). "The ultrastructure of spruce kraft pulps studied by atomic microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)", *Polymer*, 44, 661-670.

Guthrie, J. D. (1955). "The Chemistry of Lint Cotton: Composition"; Kyle Ward, Jr. Ed.; *Chemistry and Chemical Technology of Cotton*, Interscience Publishers, New York.

Haag, W.R.; Yao, C.C.D. (1992). "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants", *Environmental Science and Technology*, 26, 1005-1013.

Hage, R.; Iburg, J.E.; Kerschner, J.; Koek, J.H.; Lempers, E.L.M.; Martens, R.J.; Racherla, U.S.; Russel, S.W.; Swarthoff, T.; Van Vliet, R.M.P.; Warnaar, J.B.;

Van der Wolf, L.; Krijnen, B. (1994). "Efficient manganese catalysts for low-temperature bleaching", *Nature*, 369(6482), 637-639.

Hage, R.; Koek, J.H.; Warmoeskerken, M.M.C. (2006). "Process of bleaching", Patent Number WO 2006/125517.

Harrison, J.C.; Wells, J.R. (2009). "Gas-phase chemistry of benzyl alcohol: Reaction rate constants and products with OH radical and ozone", *Atmospheric Environment*, 43, 198-804.

Hartzell, M.M.; Hsieh, Y-L. (1998). "Enzymatic Scouring to Improve Cotton Fabric Wettability", *Textile Research Journal*, 68(4), 233-241.

Hartzell-Lawson, M.M.; Hsieh, Y-L. (2000). "Characteristics of Noncellulosics in Developing Cotton Fibers", *Textile Research Journal*, 70(9), 810-819.

Hashem, M.; El-Bisi, M.; Hebeish, A. (2003). "Catalytic activation of peracetic acid using chitosan-metal complex for low-temperature bleaching of cotton fabric", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 28(4), 444-449.

Hebert, J. J. (1993). "Strength of the Primary Wall of Cotton Fibers", *Textile Research Journal*, 63(11), 695.

Heine, E.; Hocker, H. (1995). "Enzyme treatments for wool and cotton", *Review of Progress in Coloration*, 25, 57-63.

Herglotz, H.K. (1978). "Bonding and electron spectroscopy for chemical analysis" en "X-Ray Spectrometry", Eds. Herglotz, H.K.; Birks, L.S.; Marcel Dekker Inc., New York (USA).

Hermans, P.H. (1949). "Physics and Chemistry of Cellulose Fibres", Ed. Elsevier, New York (USA).

Hinojosa, O.; Arthur Jr., J.C.; Mares, T. (1974). "Electron spin resonance studies of interactions of ammonia, copper, and cupriammonia with cellulose", *Journal of Applied Polymer Science*, 18(8): 2509-2516.

Hodgson, K.T.; Berg, J.C. (1988). "Dynamic wettability properties of single wood pulp fibers and their relationship to absorbency", *Wood and Fiber Science*, 20(1), 3-17.

Hoigné, J.; Bader, H. (1983a). "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Non-dissociating organic compounds", *Water Research*, 17, 173-183.

Hoigné, J.; Bader, H. (1983b). "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II. Dissociating organic compounds", *Water Research*, 17, 186-194.

Hoigné, J.; Bader, H.; Haag, W.R.; Staehelin, J. (1985). “Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. III. Inorganic compounds and radicals”, *Water Research*, 19, 993-1004.

Holtman, K.M. (2003). “An Investigation of the Milled Wood Lignin Isolation Procedure by Solution- and Solid-State NMR Spectroscopy”, PhD Thesis, North Carolina State University, Wood and Paper Science, Raleigh, NC (USA).

Hon, D.N.S. (1983). “Mechanochemical Reactions of Lignocellulosic Materials”, *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 461-481.

Horváth, M.; Bilitzky, L.; Hüttner, J. (1985). “Ozone”, *Monograph 20*, en: “Topics in Inorganic and General Chemistry”, Clark, R.J.H. (Ed.), Elsevier, New York (USA).

Hsieh, Y-L.; Wu, M.; Andres, D. (1991). “Wetting Characteristics of Poly (p-phenylene terephthalamide) Single Fibers and Their Adhesion to Epoxy”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 144(1), 127-144.

Hsieh, Y-L.; Yu, B. (1992). “Liquid Wetting, Transport, and Retention Properties of Fibrous Assemblies. Part I: Water wetting properties of woven fabrics and their constituent single fibers”, *Textile Research Journal*, 62(11), 677-685.

Hsieh, Y-L. (1994). “Wetting Contact Angle Derivations of Cotton Assemblies with Varying Perimeters”, *Textile Research Journal*, 64(9), 552-553.

Hsieh, Y-L. (1995). “Liquid Transport in Fabric Structures”, *Textile Research Journal*, 65(5), 299-307.

Hsieh, Y-L.; Hu, X.P. (1996). “Crystalline structure of developing cotton fibres”, *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 34, 1451-1459.

Hsieh, Y-L.; Thompson, J.; Miller, A. (1996). “Water Wetting and Retention Properties of Cotton Assemblies as Affected by Alkaline and Bleaching Treatments”, *Textile Research Journal*, 66(7), 456-464.

Hunter, R.J. (1981). “*Zeta potential in colloid science: Principles and applications*”, Academic Press, New York (USA).

Hüttinger, K.J.; Höhmann, S.; Seiferling, M. (1991a). “A modified sessile drop technique for the determination of the interactions at carbon-liquid interfaces”, *Carbon*, 29(3), 449-455.

Hüttinger, K.J.; Höhmann-Wien, S.; Krekel, G. (1991b). “Works of adhesion at the carbon fiber-liquid interface determined using a modified wetting technique”, *Carbon*, 29(8), 1281-1286.

Hüttinger, K.J.; Höhmann-Wien, S.; Krekel, G. (1992). “A method for the determination of the acid-base interactions and the work of adhesion at a solid-liquid interface”, *Journal of Adhesion Science Technology*, 6(3), 317-331.

Ishimaru, K.; Hata, T.; Bronsveld, P.; Meier, D.; Imamura, Y. (2007). "Spectroscopic analysis of carbonization behavior of wood, cellulose and lignin", *Journal of Materials Science*, 42(1), 122-129.

ISO 2062:1993. "Textiles -- Yarns from packages -- Determination of single-end breaking force and elongation at break".

Jacobasch, H.J. (1984). "*Oberflächenchemie der faserbildender Polymerer*", Akademie Verlag, 114, Berlin (Germany).

Jacobasch, H.J.; Bauböck, G.; Schurz, J. (1985). "Problems and results of zeta-potential measurements on fibers", *Colloid and Polymer Science*, 263(1): 3-24.

Jacobasch, H.J.; Simon, Weidenhammer, P. (1998). "Adsorption of ions onto polymer surfaces and its influence on zeta potential and adhesion phenomena", *Colloid and Polymer Science*, 276(5): 434-442.

Jahagirdar, C.J.; Tiwari, L.B. (2004). "Study of plasma polymerization of dichloromethane on cotton and polyester fabrics". *Journal of Applied Polymer Science*, 94(5): 2014-2021.

Jayme, G.; Knolle, H. (1964). "Beitrag zur empirischen röntgenographischen Bestimmung des Kristallinitätsgrades cellulosehaltiger Stoffe", *Das Papier*, 18(6), 249-255.

Jocelyan, K.C.R.; Bennett, A.B. (1999). "Cooperative disassembly of the cellulose-xyloglucan network of plant cell walls: parallels between cell expansion and fruit ripening", *Trends in Plant Science*, 4(5), 176-183.

Jocic, D. (1997). "*Colour and Whiteness Measurement. Chapter 2: Whiteness Measurement Digest*", Departamento de Tecnología de Tensioactivos, Centro de Investigación y Desarrollo, Barcelona; Textile Engineering Department, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, 37-58 (Serbia).

Johansson, E.E. (2003). "Free Radical Mediated Cellulose Degradation", Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Department of Chemistry, Nuclear Chemistry, Stockholm (Sweden).

Johansson, L-S.; Campbell, J. M.; Koljonen, K.; Stenius, P. (1999). "Evaluation of Surface Lignin on Cellulose Fibers with XPS", *Applied Surface Science*, 144-145, 92-95.

Johansson, L-S.; Saastamoinen, T. (1999). "Investigating Early Stages of Biocorrosion with XPS: AISI 304 Stainless Steel Exposed to Burkholderia sp.", *Applied Surface Science*, 144-145, 244-248.

Johansson, L-S.; Campbell, J.; Koljonen, K.; Kleen, M.; Buchert, J. (2004). "On surface distributions in natural cellulosic fibers", *Surface and Interface Analysis*, 36, 706-710.

Johansson, E.E.; Lind, J. (2005). "Free radical mediated cellulose degradation during high consistency ozonation", *Journal of wood chemistry and technology*, 25(3), 171-186.

John, B.M.; Krueger, W.C.; Whitsitt, W.J.; Fox, T.S. (1978). "Effect of ozonation on recycled fiber properties", Project 2697-53, Report one, The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin (USA).

Johnson Jr., R.E.; Dettre, R.H. (1993). "Wetting of low energy surfaces", in: "Wettability", Surfactant Science Series, Vol. 49, Berg, J.C. (Ed.), Cap. 1, pp. 1-73, Marcel Dekker Inc., New York (USA).

Jovancic, P.; Jocic, D. (1997). "Use of new electron microscopy techniques in wool surface investigation", *Hem. Ind.*, 51(10), 377-389.

Kačuráková, M.; Smith, A.C.; Gidley, M.J.; Wilson, R.H. (2002). "Molecular interactions in bacterial cellulose composites studied by 1D FT-IR and dynamic 2D FT-IR spectroscopy", *Carbohydrate Research*, 337, 1145-1153.

Karmakar, S.R. (1999). "Chemical technology in the pre-treatment processes of textiles", en: *Textile Science and Technology Series*, 1st ed., Elsevier Science B.V., 12, Amsterdam, The Netherlands.

Katai, A.A.; Schuerch, C. (1966). "Mechanism of ozone attack on α -methyl glucoside and cellulosic materials", *Journal of Polymer Science. Part A-1: Polymer Chemistry*, 4(10), 2683-2703.

Kataoka, Y.; Kondo, T. (1998). "FT-IR Microscopic Analysis of Changing Cellulose Crystalline Structure during Word Cell Wall Formation", *Macromolecules*, 31(3), 760-764.

Kerstiens, G. (1996). "Plant cuticles: an integrated functional approach", en: *Environmental Plant Biology Series*, 1st ed., BIOS Science Publication Limited, Oxford, UK.

Kirk, O.; Christensen, M.W.; Damhus, T.; Godtfredsen, S.E. (1994). "Enzyme catalyzed degradation and formation of peroxycarboxylic acids", *Biocatalysis*, 11, 65-77.

Kishimoto, T.; Nakatsubo, F.; Murakami, K. (1993). "Non-Chlorine Bleaching of Kraft Pulps I. Evaluation of ozone-polysaccharide reactions in ozone bleaching", *Mokuzai Gakkaishi*, 39(9), 1049-1055.

Kishimoto, T.; Nakatsubo, F.; Murakami, K. (1995). "Non-Chlorine Bleaching of Kraft Pulp II. Ozonation of Methyl 4-O-Ethyl- β -D-glucopyranoside (1) Preparation of Authentic Carbonyl Sugars and Their Analysis by Gas Chromatography and Mass Spectrometry", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 15(4), 453-471.

Kissa, E. (1981). "Capillary sorption in fibrous assemblies", *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(1), 265-272.

- Kissa, E. (1996).** "Wetting and wicking", *Textile Research Journal*, 66, 660-668.
- Kistaiviah, N.; Carr, C.M.; Rosunee, S. (2006).** "Surface chemical analysis of tencel and cotton treated with a monochlorotriazinyl (MCT) β -cyclodextrin derivative", *Journal of Materials Science*, 41(8), 2195-2200.
- Koenig, J.L. (1999).** "Spectroscopy of Polymers", Elsevier, 2nd edition, Amsterdam (The Netherlands).
- Kokot, S.; Czarnik-Matusewicz, B.; Ozaki, Y. (2002).** "Two-Dimensional Correlation Spectroscopy and Principal Component Analysis Studies of Temperature-Dependent IR Spectra of Cotton–Cellulose", *Biopolymers (Biospectroscopy)*, 67, 456-469.
- Koljonen, K.; Mustranta, A; Stenius, P. (2004).** "Surface characterisation of mechanical pulps by polyelectrolyte adsorption", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 19(4), 495.
- Koljonen, K.; Stenius, P. (2005).** "Surface characterisation of single fibres from mechanical pulps by contact angle measurements", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 20(1), 107-113.
- Krässig, H.A. (1993).** "Cellulose Structure, Accessibility and Reactivity", Gordon and Breach Science Publishers, Yverdon (Switzerland).
- Križman, P.; Kovač, F.; Tavčer, P.F. (2005).** "Bleaching of cotton fabric with peracetic acid in the presence of different activators", *Coloration Technology*, 121(6), 304-309.
- Krüss GmbH (2005).** "Krüss Tensiometer K100 Instruction Manual", V2-05, Hamburg (2001-2005).
- Kubelka, P.; Munk, K. (1931).** "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche", *Zeitschrift für Technische Physik*, 12, 593-601.
- Kurmaev, E. Z. et al. (2002a).** "The electronic structure of TPD films grown by different methods", *Organic Electronics*, 3, 15-21.
- Kurmaev, E. Z. et al. (2002b).** "Polymer conversion into amorphous ceramics by ion irradiation", *Journal of Materials Science*, 37, 3789-3793.
- Kurmaev, E. Z. et al. (2004).** "Soft X-ray emission studies of biomaterials", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 137-140, 811-815.
- Kuutti, L.; Peltonen, J.; Pere, J.; Teleman, O. (1995);** "Identification and Surface Structure of Crystalline Cellulose Studied by Atomic Force Microscopy", *J. Microscopy*, 178, 1-6.
- Laine, J.; Stenius, P.; Carlsson, G.; Ström, G. (1994).** "Surface Characterization of Unbleached Kraft Pulps by Means of ESCA", *Cellulose*, 1(2), 145-160.

Lam, C.N.C.; Wu, R.; Li, D.; Hair, M.L. (2002). "Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis", *Advances in Colloid and Interface Science*, 96, 169-191.

Lambert, F. (1999). "Nouvelles utilisations de l'ozone dans le blanchiment des pâtes à papier chimiques", Tesis Doctoral, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, Francia.

Lange, N. K. (1998). Book of Papers, AATCC International Conference & Exhibition, 463-471, Philadelphia (USA).

Langlais, B.; Reckhow, D.A. ; Brink, D.R. (1991). "Ozone in Water Treatment. Application and Engineering", Lewis Publishers Inc. (USA).

Larsson, T.; Wickholm, K.; Iversen, T. (1997). "A CP/MAS ^{13}C NMR investigation of molecular ordering of celluloses, *Carbohydrate Research*, 302(1-2), 19-25.

Le Lacheur, R.M.; Glaze, W.H. (1996). "Reactions of ozone and hydroxyl radicals with serine", *Environmental Science Technology*, 30, 1072-1080.

Leary, G.J. (1994). "Recent Progress in Understanding and Inibiting the Light-Induced Yellowing of Mechanical Pulps", *Journal of Pulp and Paper Science*, 20(6), J154-J160.

Lee, I.; Evans, B.R.; Woodward, J. (2000). "The Mechanism of Cellulase Action on Cotton Fibres: Evidence From Atomic Force Microscopy", *Ultramicroscopy*, 82, 213-221.

Lee, M.; Lee, M.S.; Wakida, T.; Tokuyama, T.; Inoue, G.; Ishida, S.; Itazu, T.; Miyaji, Y. (2006). "Chemical modification of nylon 6 and polyester fabrics by ozone-gas treatment", *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2), 1344-1348.

Lemeune, S.; Jameel, H.; Chang, H.M.; Kadla, J.F. (2004). "Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 93(3), 1219-1223.

Levenspiel, O. (1985). "Omnilibro de los reactores químicos", Ed. Reverté.

Lewin, M. (1965). "The Yellowing of Cotton Cellulose. Part III: On the Mechanism of Yellowing Upon Aging and Alkaline Extraction", *Textile Research Journal*, 35(11), 979-986.

Lewin, M.; Epstein, J.A.; Ben-Bassat, A.; Albeck, M. (1965). "The Yellowing of Cotton Cellulose. Part II: The Influence of Functional Groups and the Nature of the Yellowing", *Textile Research Journal*, 35(10), 935-942.

Lewis, W.K.; Whitman, W.G. (1924). "Principles of Gas Absorption", *Industrial & Engineering Chemistry*, 16(12), 1215-1220.

Liang, C.Y.; Marchessault, R.H. (1959). "Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen bonds in native celluloses", *Journal of Polymer Science*, 37(132), 385-395.

Lim, S-H.; Gürsoy, N.Ç.; Hauser, P.; Hinks, D. (2004). "Performance of a new cationic bleach activator on a hydrogen peroxide bleaching system", *Coloration Technology*, 120, 114-118.

Lu, Y.; Yang, C.Q. (1999). "Fabric Yellowing Caused by Citric Acid as a Crosslinking Agent for Cotton", *Textile Research Journal*, 69(9), 685-690.

Madan, G.L.; Shrivastava, S.K. (1977). "Electrokinetic studies of cotton. Part IV.: Role of water in influencing surface charge density of cotton in electrolyte solution", *Colloid and Polymer Science*, 255(3): 1435-1436.

Mähl, S.; Neumann, M.; Schneider, B.; Schlett, V.; Baalman, A. (1999). "Analysis of XPS Valence Band Spectra of Polymers Using a Density-Functional Theory Based Calculation of Model Oligomers", *Journal of Polymers Science. Part A: Polymer Chemistry*, 37(1): 95-103.

Malandruccolo, R.; Schulz, R.; Petersson, M.; Sjoebloom, K.; Thexton, T. (1989). "A method of bleaching cotton", Patent Number WO8905881.

Mamedov, Sh. V.; Akta, B.; Canturk, M.; Aksakal, B.; Alekperov, V.; Bulbul, F.; Yilgin, R.; Aslanov, R. B. (2002). "The ESR Signals in Silk Fibroin and Wool Keratin under Both the Effect of UV-Irradiation and Without any External Effects and the Formation of Free Radicals", *Biomaterials*, 23: 3405-3412.

Marchessault, R. H.; Sarko, A. (1967). "X-ray structure of polysaccharides", *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*, 22: 421-482.

Marmur, A. (1994). "Contact Angle Hysteresis on Heterogeneous Smooth Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, 168(1), 40-46.

Maximova, N.; Österberg, M.; Koljonen, K.; Stenius, P. (2001). "Lignin adsorption on cellulose fibre surfaces: Effect on surface chemistry, surface morphology and paper strength", *Cellulose*, 8(2), 113-125.

McCall, E.R.; Jurgens, J.F. (1951). "Chemical Composition of Cotton", *Textile Research Journal*, 21, 19-21.

McCord, M.G.; Hwang, Y.J.; Qiu, Y.; Hughes, L.K.; Bourham, M.A. (2003). "Surface analysis of cotton fabrics fluorinated in radio-frequency plasma", *Journal of Applied Polymer Science*, 88(8), 2038-2047.

Mehlman, M.A. ; Borek, C. (1987). "Toxicity and Biochemical Mechanisms of Ozone", *Environmental Research*, 42, 36-53.

Menachem, L.; Pearce, E.M. (1998). "*Handbook of fibre chemistry*", en: *International fibre Science and Technology Series*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, USA.

Meyer, K. H.; Misch, L. (1937). "Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose", *Helvetica Chimica Acta*, 20(1), 232-244.

Michell, A. J. (1990). "Second-derivative FTIR spectra of native celluloses", *Carbohydrate Research*, 197, 53-60.

Miller, C.A.; Neogi, P. (1985). "*Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects*", Surfactant Science Series, Vol. 17, pp. 67-76, Marcel Dekker Inc., New York (USA).

Ministerio de Medio Ambiente – Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental (2004). "Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector Textil", Ed. Centro de Publicaciones Secretaria General Técnica Ministerio de Medio Ambiente.

Mistik, S.Í; Yükseloğlu, S.M. (2005). "Hydrogen peroxide bleaching of cotton in ultrasonic energy", *Ultrasonics*, 43(10), 811-814.

Mitchell R., Carr C. M., Parfitt M., Vickerman J. C., Jones C. (2005). "Surface chemical analysis of raw cotton fibres and associated materials", *Cellulose*, 12(6), 629-639.

Molina, R. (2002). "*Caracterización superficial de fibras queratínicas tratadas con plasma de baja temperatura*", Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de Física, Dept. Física Aplicada i Òptica; CSIC, IIQAB, Dept. Tecnologia Tensioactius, Barcelona (España).

Molina, R.; Erra, P.; Julià, L.; Bertrán, E. (2003). "Free radical formation in wool fibers treated by low temperature plasma", *Textile Research Journal*, 73(11): 955-959.

Morris, J.C. (1988). "The aqueous solubility of ozone. A review", *Ozone news*, 1, 14-16.

Müller, B.M. (1992). "Adsorbable organic halogens in textile effluents", *Review of progress in coloration and related topics*, 22, 14-21.

MultiPak, V6.0A. Physical Electronics, Inc. (1994-1998).

Mvula, E.; Schuchmann, M.N.; von Sonntag, C. (2001). "Reactions of phenol-OH-adduct radicals. Phenoxy radical formation by water elimination vs. oxidation by dioxigen", *Journal of Chemical Society Perkin Transactions*, 2, 264-268.

Nardello, V.; Aubry, J-M.; De Vos, A.E.; Neumann, R.; Adam, W.; Zhang, R.; ten Elshof, J.E.; Witte, P.T.; Alsters, P.L. (2006). "Inorganic compounds and materials as catalysts for oxidations with aqueous hydrogen peroxide", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 251, 185-193.

National Cotton Council of America (NCCA), <http://www.cotton.org/pubs/cottoncounts/story/index.cfm>, consultada el 10/02/07.

Navarro, A.; Bautista, L.; Canal, J. M. (2003). "Ozone treatment of cotton and its influence in degree of whitening", *Revista de Química Textil*, 161, 56-60.

Navarro, A.; Bautista, L. (2005). "Mojabilidad de tejidos", *Revista de Química Textil*, 175, 38-45.

Nefedov V. I.; Sergushin N. P.; Band I. M.; Trzhaskovskaya M. B. (1973). "Relative intensities in X-ray photoelectron spectra", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2, 383-403.

Nelson, M.L.; O'Connor, R.T. (1964). "Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II", *Journal of Applied Polymer Science*, 8(3), 1325-1341.

Nicoll W.D.; Cox N.L.; Conaway, R.F. (1954). In: Ott E., Spurlin H.M. and Grafflin M.W. (eds), "Cellulose and Cellulose Derivatives", Part II. Interscience Publishers, pp. 825–871, New York (USA).

Nierstrasz, V.A.; Warmoeskerken, M.M.C.G. (2003). "Textile Processing with Enzymes", (Cavaco-Paulo, A.; Gübitz, G.M. (Eds.), Woodhead Publishing Ltd., Cambridge (UK).

O'Connor, R.T.; DuPré, E.F.; Mitcham, D. (1958). "Applications of Infrared Absorption Spectroscopy to Investigations of Cotton and Modified Cottons: Part I: Physical and Crystalline Modifications and Oxidation", *Textile Research Journal*, 28(5), 382 - 392.

O'Connor, D.J.; Sexton, B.A.; Smart, R.St.C. (2003). "Surface analysis methods in materials science", Surface Science Collection, Ed. Springer, 2nd edition, Berlin (Germany).

Okada, Y.; Sugane, A.; Watanabe, A.; Morita, Z. (1998). "Effects of Histidine on the Fading of Cu-complex Azo Dyes on Cellulose and a Testing Method for Color Fastness to Light and Perspiration", *Dyes and Pigments*, 38(1-3), 19-39.

Osawa, Z.; Erby, W.A.; Sarkanen, K.V.; Carpenter, E.; Schuerch, C. (1963). "Action of gaseous reagents on cellulosic materials. II Pulping of wood with O₃", *Tappi Journal*, 46(2), 84-96.

Osipow, L.I.; Krieger, R.E. (1977). "Surface Chemistry: Theory and Industrial Applications", Krieger, Huntington, New York (USA).

Östenson, M.; Gatenholm, P. (2005). "Improvement of the Wetting and Absorption Properties of Lignocellulosic Fibers by Means of Gas Phase Ozonation", *Langmuir*, 21, 160-165.

Ott, E.; Spurlin, H.M.; Grafflin, M.W. (Eds.) (1963). "Cellulose and Cellulose Derivatives", Part I, 2^a ed., Interscience Publishers, New York (USA).

Ouchi, A. (2006). "Halogen-free photochemical bleaching of cotton fabrics", *Melliand International*, 4, 299-301.

Pan, G.Y.; Chen; C.L.; Gratzl, J.S.; Chang, H.M. (1995). "Model compound studies on the cleavage of glycosidic bonds by ozone in aqueous solution", *Research on Chemical Intermediates*, 21(3-5), 205-222.

Park, K.J. (2005). "The Atomic Layer Deposition of Noble Metals for Microelectronics Applications", Doctoral Thesis, Faculty of North Carolina State University, Chemical Engineering, Raleigh, North Carolina (USA).

Patai, S.; Halpern, Y. (1969). "Pyrolytic reactions of carbohydrates. Part V. Isothermal decomposition of cellulose in vacuo", *Israel Journal of Chemistry*, 7, 673-683.

Pérez, S.; Mazeau, K.; Hervé du Penhoat, C. (2000). "The three-dimensional structures of the pectic polysaccharides", *Plant Physiology and Biochemistry*, 38(1-2), 37-55.

Perincek, S.; Bahtiyari, M.İ.; Körlü, A.E.; Duran, K. (2007). "Ozone Bleaching of Jute Fabrics", *AATCC Review*, 7(3), 34-39.

Perincek, S.D.; Duran, K.; Korlu, A.E.; Bahtiyari, İ.M (2007). "An Investigation in the Use of Ozone Gas in the Bleaching of Cotton Fabrics", *Ozone: Science & Engineering*, 29(5), 325-333.

Perincek, S.; Bahtiyari, M. I.; Duran, K.; Körlü, A.E. (November 2009). "Yellowing tendency of ozonated cotton fabric and ways to prevent this undesirable side effect", *The Journal of The Textile Institute*, 100(8), 738–746.

Pesacreta, T.C.; Carlson, L.C.; Triplett, B.A. (1997). "Atomic Force Microscopy of Cotton Fiber Cell Wall Surfaces in Air and Water: Quantitative and Qualitative Aspects", *Planta*, 202, 435-442.

Peters, R. H. (1967). "Textile chemistry impurities in fibers. Purification of fibers", Vol. II, Elsevier, Amsterdam.

Pethrick, R.A. (2003); "Characterisation of Molecular Organisation in Polimeric Materials", Chapter 1: *Techniques for Polymer Organisation and Morphology Characterisation*; Pethrick, R. A.; Viney, C. (Eds.), John Wiley and Sons, 2003.

Pireaux J. J.; Riga J.; Caudano R.; Verbist J. J.; Delhalle J.; Delhalle S.; André J. M.; Gobillon Y. (1977). "Polymer primary structures studied by ESCA and EHCO methods", *Physica Scripta*, 16, 329-338.

Ponder, E. (1929). "Essentials of General Physiology", Longmans, Green and Co., New York, 2, 3.

Pongprayoon, T.; O'Rear, E.A.; Yanumet, N.; Yuan, W-L. (2003). "Wettability of Cotton Modified by Admicellar Polymerization", *Langmuir*, 19, 3770-3778.

Pongprayoon, T.; Yanumet, N.; O'Rear, E.A.; Alvarez, W.E.; Resaco, D.E. (2005). "Surface characterization of cotton coated by a thin film of polystyrene with and without a cross-linking agent", *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(2), 307-315.

Poole, C.P. (1996). "Electron Spin Resonance", Ed. Wiley Interscience, New York (USA).

Potapenko, E.V; Andreev, P.Y. (2010). "Oxidation of Benzyl Alcohol and Benzaldehyde with Ozone in Acetic Acid", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 83(7), 1243-1247.

Prabaharan, M.; Nayar, R.C.; Kumar, N.S.; Rao, J.V. (2000). "A study on the advanced oxidation of a cotton fabric by ozone", *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116(3), 83-86.

Prabaharan, M.; Rao, J.V. (2001). "Study on ozone bleaching of cotton fabric-process optimisation, dyeing and finishing properties", *Coloration Technology*, 117, 98-103.

Prabaharan, M.; Rao, J.V. (2003). "Combined desizing, scouring and bleaching of cotton using ozone", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 28(4), 437-443.

Pryor, W.A.; Giamalva, D.H.; Church, D.F. (1984). "Kinetics of ozonation. 2. Amino acids and model compounds in water and comparisons to rates in nonpolar solvents", *Journal of the American Chemical Society*, 106, 7094-7100.

Quesada, J.; Rubio, M.; Gómez, D. (1998). "El ozono y sus aplicaciones industriales", *Ingeniería Química*, 231-237.

Räty, J.; Peiponen, K-E.; Asakura, T. (2004). "UV-Visible Reflection Spectroscopy of Liquids", 1st ed., Springer, Series in Optical Sciences, Vol.92.

Raven P.H.; Evert R.F.; Eichhorn, S.E. (1992). "Biology of Plants", 5th ed., Worth Publishers, New York (USA).

Reiche, A.; Behnke, J.; Brau, H-D. (1994). "Oxygen bleaching of cotton linters by disproportionation of hydrogen peroxide", United States Patent 5322647.

Reinhardt, G. (2006). "Fingerprints of bleach systems", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 251, 177-184.

Rhee, H.; Ra, Y.; Am, S. (1993). "The Effect of Functional Finishes and Laundering on Textile Materials. 2.- Characterization of Liquid Flow", *Journal of Textile Institute*, 84(3), 406-418.

Ridley, B.L.; Malcom, A.O.; Mohnen, D. (2001). "Pectins: structure, biosynthesis and oligogalacturonide-related signaling – a review", *Phytochemistry*, 57, 927-967.

Riva, M.C.; López, D. (2001). "Impacto ambiental de los efluentes del proceso de blanqueo de algodón: parámetros químicos y biológicos", *Boletín Intexter - UPC*, 119, 51-57.

Rodríguez, F.J. (2003). "*Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización*", Ediciones Díaz de Santos, S.A., p.14, Madrid (España).

Rojas-Valencia, M.N.; Orta-de-Velasquez, M.T.; Vaca-Mier, M.; Franco, V. (2004). "Ozonation by-products issued from the destruction of microorganisms present in wastewaters treated for reuse", *Water Science Technology*, 50(2), 187-193.

Roncero, M^a.B. (2001). "*Obtención de una secuencia "TCF" con la aplicación de ozono y enzimas, para el blanqueo de pastas madereras y de origen agrícola. Optimización de la etapa Z. Análisis de los efectos en la fibra celulósica y sus componentes*", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Terrassa, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Terrassa (España).

Rollins, M. L. (1965). "*The Cotton Fiber and Cellulose*", *The American Cotton Handbook*. Vol. I. Chapter 3, Third Edition; Hambby, D. S. (Editor), Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York (USA).

Rouette, H.K. (2001). "*Encyclopaedia of Textile Finishing*", Springer-Berlin, Germany, 1-3.

Rucker, J.W.; Cates, D.M. (1988). "2,2-Bipyridine catalyzed bleaching of cotton fibers with peracetic acid", *Textile Research Journal*, 58, 148–160.

Rugar, D.; Hansma, P. (1990). "Atomic Force Microscopy", *Physics Today*, 43, 23.

Rulison, C. (1996). "Contact Angle Determinations by the "Straw" Method and Packed Cell Method: Good Alternatives to Arduous Single Fiber Contact Angle Experiments", *Application Note 206*, Krüss USA, info@kruss.de, <http://www.kruss.de/>

Sadov, F.; Korchagin, M.; Matetsky, A. (1973). "*Chemical Technology of Fibrous Materials*", *Cap. IV: Natural Admixtures of Cotton Fibre*, Mir Publishers, 53, Moscow (Russia).

Sajjaanantakul, T.; Buren, J.P.V.; Downing, D.L. (1989). "Effect of methyl ester content on heat degradation of chelator soluble carrot pectin", *Journal of Food Science*, 54, 1274-1277.

Salaskar, N. R. (2004). "*Effect of Chemical Properties of Raw Cotton Fibre on Colour Parameters of Fibre Dyed with Reactive Dyes*"; Bombay Textile Research Association (BTRA), 45th Technological Joint Conference of Textile Research Associations, Mumbai (India), February 2004.

Samuels, A.S.; Kunst, K. (2003). "Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax – a review", *Progress in Lipid Research*, 42, 51-80.

Samuelson, O.; Grangård, G.; Jönsson, K.; Schramm, K. (1953). "A comparison between the degradation of cotton and wood pulp", *Svensk Papperstidning*, 56, 779-784.

Sando, Y.; Nakano, E.; Ishidoshiro, H.; Sando, K. (1995a). "Method and apparatus for the pretreatment of a cloth", United States Patent 5,407,446 (to Sando Iron Works Co.), 18; <http://www.us-patent-search.com>

Sando, Y.; Nakano, E.; Ishidoshiro, H.; Sando, K. (1995b). "Method and apparatus for the pretreatment of a cloth", United States Patent 5,435,156 (to Sando Iron Works Co.), 25; <http://www.us-patent-search.com>

Sargunamani, D.; Selvakumar, N. (2007). "Effects of ozone treatment on the properties of raw and degummed tassar silk fabrics", *Journal of Applied Polymer Science*, 104(1), 147-155.

Sarma, T.S.; Mittal, R.M.; Narasimham, T. (1989). "Preparation of Cotton Fabrics at Low Temperatures Using Persulfate Activated Hydrogen Peroxide", *Textile Research Journal*, 59(12), 748-753.

Sayed, U.; Mishra, S.K.; Rashinkar, S. (2002). "Novel trends in textile preparatory processes: Part 2", *Colourage*, 49(2): 21-26.

Schurz, J.; Billiani, J.; Hönel, A.; Eigner, W.D.; Jánosi, A.; Hayn, M.; Esterbauer, H. (1985). "Reaktionsmechanismus und Strukturänderungen beim enzymatischen Abbau von Cellulose durch *Trichoderma reesei*-Cellulase", *Acta Polymerica*, 36(2), 76-80.

Schwanninger, M.; Rodrigues, J.C.; Pereira, H.; Hinterstoisser, B. (2004). "Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose", *Vibrational Spectroscopy*, 36, 23–40.

Segal, L.; Creely, J.J.; Martin, A.E.; Conrad, C.M. (1959). "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-ray Diffractometer", *Textile Research Journal*, 29, 786-794.

Sehested, K.; Corfitzen, H.; Holcman, J.; Hart, E.J. (1998). "On the mechanism of the decomposition of acidic O₃ solutions, thermally or H₂O₂-initiated", *Journal of Physical Chemistry*, 102, 2667-2672.

Sekkina, M. M.; Moharram, M. A.; Hakeem, N. A. (1983). "The temperature dependence of electrical conductivity of cotton celluloses in correlation with their crystalline structure", *Thermochimica Acta*, 64(3), 247-257.

Shi, F.; Hu, J. (2001). "The Effect of Test Length on Strength of Cotton Yarns", *Research Journal of Textile and Apparel*, 5(1): 18-25.

Simionescu, C.I.; Denes, F.; Macoveanu, M.M.; Negulescu, I. (1984). "Surface Modification and Grafting of Natural and Synthetic Fibers and Fabrics under Cold Plasma Conditions", *Makromolekulare Chemie Supplement*, 8: 17-36.

Simončič, B.; Rozman, V. (2007). "Wettability of cotton fabric by aqueous solutions of surfactants with different structures", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 292(2-3), 236-245.

Sloboda-Rozner, D.; Alsters, P.L.; Neumann, R. (2003). "A Water-Soluble and "Self-Assembled" Polyoxometalate as a Recyclable Catalyst for Oxidation of Alcohols in Water with Hydrogen Peroxide", *Journal of the American Chemical Society*, 125, 5280-5281.

Smith, G. J. (1976). "The Effect of Light at Different Wavelengths on Electron Spin Resonance in Wool", *Textile Research Journal*, 46: 510-512.

Sonnenberg, L.B. (1996). "Overview of Ozone Bleaching", IPST Technical Paper Series, Number 617, Institute of Paper Science and Technology, Atlanta (USA).

Souto, A. P.; Carneiro, N.; Knott, J.; Kaufmann, R.; Severich, B.; Höcker, H. (1996). "Influence du Traitement CORONA sur la Cuticule de la Fibre de Coton", *17th IFVTCC Congress*, 274-276, June 5-7, Viena.

Sricharussin, W.; Ryo-Aree, W.; Intasen, W.; Poungraksakirt, S. (2004). "Effect of Boric Acid and BTCA on Tensile Strength Loss of Finished Cotton Fabric", *Textile Research Journal*, 74(6), 475-480.

Staelin, J.; Hoigné, J. (1982). "Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide", *Environmental Science and Technology*, 16, 676-681.

Staelin, J.; Hoigné, J. (1985). "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions", *Environmental Science and Technology*, 19, 1206-1213.

Stana-Kleinschek, K.; Ribitsch, V. (1998). "Electrokinetic properties of processed cellulose fibers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 140, 127-138.

Stana-Kleinschek, K.; Strnad, S.; Ribitsch, V. (1999). "Surface Characterization and Adsorption Abilities of Cellulose Fibers", *Polymer Engineering and Science*, 39(8): 1412-1424.

Stana-Kleinschek, K.; Ribitsch, V.; Kreze, T.; Fras, L. (2002). "Determination of the adsorption character of cellulose fibres using surface tension and surface charge", *Materials Research Innovations*, 6(1), 13-18.

Sugiyama, J.; Vuong, R.; Chanzy, H. (1991). "Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall", *Macromolecules*, 24(14), 4168-4175.

Sun, D.; Stylios, G.K. (2004). “Effect of low temperature plasma treatment on the scouring and dyeing of natural fabrics”, *Textile Research Journal*, 74(9), 751-756.

Sun, D.; Stylios, G.K. (2006). “Fabric surface properties affected by low temperature plasma treatment”, *Journal of Materials Processing Technology*, 173(2), 172-177.

Suzawa, T (1984). Fibers, in: “*Electrical Phenomena at Interfaces. Fundamentals, Measurements and Applications*”, Surfactant Science Series, Vol. 15, p. 299, Eds. Ayao Kitahara and Akira Watanabe, Ed. Marcel Dekker, New York (USA).

Takács, E.; Wojnárovits, L.; Borsa, J.; Papp, J.; Hargittai, P.; Korecz, L. (2005). “Modification of cotton-cellulose by preirradiation grafting”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 236: 259-265.

Thakur, B.R.; Singh, R.K.; Handa, A.K. (1997). “Chemistry and uses of pectin – a review”, *Critical Reviews in Food Sciences and Nutrition*, 37(1), 47-73.

Thorsen, W.J. (1965). “New Aspects on the Ozonization of Wool”, *Textile Research Journal*, 35(7), 638-647.

Thorsen, W.J. (1979). “Shrinkproofing Wool with Ozone-Enriched Water”, *Textile Research Journal*, 49(10), 595-600.

Thorsen, W.J.; Kodani, R.Y. (1967). “Continuous Shrink-Resist Treatment of Wool Fabric with Ozone”, *Textile Research Journal*, 37(11), 975-981.

Thorsen, W.J.; Sharp, D.L.; Randall, V.G. (1979a). “Vapor-Phase Ozone Treatment of Wool Garments”, *Textile Research Journal*, 49(4), 190-197.

Thorsen, W.J.; Ward, W.H.; Millard, M.M. (1979b). “Wool shrinkage control and surface modification by ozone”, *Journal of Applied Polymer Science*, 24(2), 523-546.

Timmons, C.O.; Zisman, W.A. (1966). “The effect of liquid structure on contact angle hysteresis”, *Journal of Colloids and Interface Science*, 22(2), 165-171.

Titov, V. A.; Shikova, T. G.; Rybkin, V. V.; Smirnov, D. S.; Ageeva, T. A.; Choi, H.-S. (2006). “Modification of polyethylene, polypropylene and cotton using an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode”, *High Temperature Material Processes*, 10(3), 467-477.

Topalović, T.; Nierstrasz, V.A.; Warmoeskerken, M.M.C.G. (2004). “The assessment of kinetics of cotton catalytic bleaching”, *CD-ROM Proceedings, 4th Autex Conference, 22nd-24th June 2004, Roubaix (France).*

Topalović, T.M.; Nierstrasz, V.A.; Hage, R.; Browne, W.R.; Feringa, B.L.; Warmoeskerken, M.M.C.G. (2005). “Model System for Mechanistic Study of Catalytic Bleaching of Cotton”, *5th World Textile Conference Autex 2005 Congress Proceedings, Vol. 2, 27th-29th June 2005, Portorož (Slovenia), 916-923.*

Topalović, T.; Nierstrasz, V.A.; Bautista, L.; Jocic, D.; Navarro, A.; Warmoeskerken, M.M.C.G. (2007). "XPS and contact angle study of cotton surface oxidation by catalytic bleaching", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 296(1-3), 76-85.

Tougaard, S.; Ignatiev, A. (1983). "Concentration depth profiles by XPS. A new approach", *Surface Science*, 129(2-3), 355-365.

Tougaard, S.; Jorgensen, B. (1984). "Inelastic background intensities in XPS spectra", *Surface Science*, 143(2-3), 482-494.

Tougaard, S. (1986). "Quantitative non-destructive in-depth composition information from XPS", *Surface and Interface Analysis*, 8(6), 257-260 (1986).

Tripp, V.W.; Moore, A. T.; Rollins, M. L. (1951). "Some Observations on the Constitution of the Primary Wall of the Cotton Fiber", *Textile Research Journal*, 21(12), 886-894.

Tripp, V. W.; Rollins, M. L. (1952). "Morphology and chemical composition of certain components of cotton fiber cell wall", *Anal. Chem.*, 24, 1721-1728.

Trotman, S.R. (1929). "Oxygen and ozone on textile fibers", *Journal of the Textile Institute*, 20, 186A.

Trotman, E. R. (Ed.), (1984). "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers", 6th ed., Charles Griffin and Company LTD (England).

Tzanov, T.; Basto, C.; Guebitz, G.; Cavaco-Paulo, A. (2003). "Laccases to Improve the Whiteness in a Conventional Bleaching of Cotton", *Macromolecular Materials and Engineering*, 288(10), 807-810.

Tzanko, T.; Calafell, M.; Guebitz, G.M.; Cavaco-Paulo, A. (2002). "Hydrogen peroxide generation with immobilized glucose oxidase for textile bleaching", *Journal of Biotechnology*, 93(1), 87-94.

United States Department of Agriculture, USDA (2007). Web http://es.cottoninc.com/MonthlyEconomicLetter_ES/, consultada el 10/02/07.

Van Hazendonk, J.M.; Van der Putten, J.C.; Keurentjes, J.T.F.; Prins, A. (1993). "A simple experimental method for the measurement of the surface tension of cellulosic fibres and its relation with chemical composition", *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 81, 251-261.

Van Oss, C.J.; Chaudhury, M.K.; Good, R.J. (1988). "Interfacial Lifshitz-Van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems", *Chemical Reviews*, 88, 927-941.

Van Oss, C.J. (1993). "Acid-base interfacial interactions in aqueous media", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 78, 1-49.

Varadarajan, P.V.; Iyer, V.; Saxana, S. (1990). "Wax on cotton fibre: its nature and distribution – a review", *ISCI Journal*, 15(2), 453-457.

Vargaftik, N.B.; Volkov, B.N.; Voljak, L.D. (1983). "International Tables of the Surface Tension of Water", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(3), 817-820.

Vidal, T.; Colom, J.F.; Roncero, M^a.B. (1997). "Blanqueo de pastas para papel con ozono", *Ingeniería Química*, 69-75.

Vogler, E.A. (1993). "Interfacial chemistry in biomaterials science", in: "Wettability", Surfactant Science Series, Vol. 49, Berg, J.C. (Ed.), Cap. 4, pp. 183-250, Marcel Dekker Inc., New York (USA).

von Gunten, U. (2003). "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation", *Water Research*, 37, 1443-1467.

Wakelin, J.H.; Virgin, H.S.; Crystal, E. (1959). "Development and Comparison of Two X-Ray Methods for Determining the Crystallinity of Cotton Cellulose", *Journal of Applied Physics*, 30(11), 1654-1662.

Wakida, T.; Takeda, K.; Tanaka, I.; Takagashi, T. (1989). "Free radicals in cellulose fibers treated with low temperature plasma", *Textile Research Journal*, 59, 49-53.

Wang, J.H.; Claesson, P.M.; Parker, J.L.; Yasuda, H. (1994). "Dynamic contact angles and contact angle hysteresis of plasma polymers", *Langmuir*, 10(10), 3887-3897.

Wang, J.; Washington, N.M. (2002). "Applied technology - Hydrophobic bleach systems and textile preparation: A discontinuity in fabric care - Hydrophobic bleach systems provide cost effective alternatives that overcome the drawbacks of traditional peroxide systems", *AATCC Review*, 2(6), 21-24.

Wang, Q.; Fan, X.; Gao, W.; Chen, J. (2006). "Note: Characterization of bioscourd cotton fabrics using FT-IR ATR spectroscopy and microscopy techniques", *Carbohydrate Research*, 341, 2170-2175.

Ward, T.L.; Jung, H.Z.; Hinojosa, O.; Benerito, R.R. (1979). "Characterization and Use of Radio Frequency Plasma-Activated Natural Polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 23(7): 1987-2003.

Ward, T.L.; Benerito, R.R. (1982). "Modification of Cotton by Radiofrequency Plasma of Ammonia", *Textile Research Journal*, 52(4): 256-263.

Warwicker, J.O.; Jeffries, R.; Colbran, R.L.; Robinson, R.N. (1966). "A Review of the Literature on the Effect of Caustic Soda and other Swelling Agents on the Fine Structure of Cotton", Shirley Institute Pamphlet, No. 93, Shirley Institute, Didsbury, Manchester (UK).

Washburn, E.W. (1921) "The Dynamics of Capillary Flow", *Physical Review Series II*, 17(3), 273-283.

Weil, J.A.; Bolton, R.; Wertz, A. (1994). "Electron Spin Resonance. Elementary Theory and Practical Applications", Wiley Interscience, New York (USA).

Weinstein, M.; Broido, A. (1970). "Thermogravimetric Analysis of Ammonia-Swelled Cellulose", *Combustion Science and Technology*, 1, 279-285.

Wang, H.S.; Gupta, B.S. (2000). "Surface Wetting Characteristics of Cellulosic Fibers", *Textile Research Journal*, 70(4), 351-358.

Wilhelmy, J. (1863) "Über die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des Benetzten festen Körpers", *Ann. Physik (Leipzig)*, 119, 177-217.

Winarski, R. P. et al. (1998). "Soft X-ray fluorescence measurements of irradiated polymer films", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 145, 401-408.

Winkler, J.; Smith, E.R.; Compton, R.G. (1997). "A Study of the Mechanism of Bleaching Cotton Using Peracids and Hydrogen Peroxide as Model Systems", *Journal of Colloid and Interface Science*, 195, 229-240.

Xing, Y.; Yang, X.; Dai, J. (2007). "Antimicrobial finishing of cotton textile based on water glass by sol-gel method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 43(2), 187-192.

Xu, W.; Shyr, T. (2001). "Applying a nonformaldehyde crosslinking agent to improve the washing durability of fabric water repellency", *Textile Research Journal*, 71(9), 751-754.

Yamamoto, H.; Horii, F.; Hirai, A. (1996). "In situ crystallization of bacterial cellulose II. Influences of different polymeric additives on the formation of celluloses I \square and I \square at the early stage of incubation", *Cellulose*, 3(1), 229-242.

Yeqiu, L.; Jinlian, H.; Yong, Z.; Zhuohong, Y. (2005). "Surface modification of cotton fabric by grafting of polyurethane", *Carbohydrate Polymers*, 61(3), 276-280.

Young, T. (1805) "An essay on the cohesion of fluids", *Philosophical Transactions*, Royal Society of London, 95, 74-87. Reimpreso con correcciones y ampliaciones en "Miscellaneous Works of the Late Thomas Young", John Murray, Londres, Vol. 1, 436 (1885).

Yun, C.J. (2004). "Methods for bleaching of cellulosic materials", Patent Number WO 2004/085735.

Yuranova, T.; Rincon, A.G.; Pulgarin, C.; Laub, D.; Xantopoulos, N.; Mathieu, H.-J.; Kiwi, J. (2006). "Performance and characterization of Ag-cotton and Ag/TiO₂

loaded textiles during the abatement of *E. coli* ", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181(2-3), 363-369.

Zeronian, S. H.; Inglesby, M. K. (1995). "Bleaching of cellulose by hydrogen peroxide", *Cellulose*, 2(4), 265-272.

Zhou, H.; Smith, D.W. (2000). "Ozone mass transfer in water and wastewater Treatment: experimental observations using a 2d laser particle dynamics analyzer", *Water Research*, 34(3), 909-921.

Zilles, J.U. (2004) . "Characterization of wettability and surface properties of textiles and fibers", Krüss GmbH Technical Note, info@kruss.de, <http://www.kruss.de/> (Consultado el 09/09/2004).

7. PUBLICACIONES RELACIONADAS

7. PUBLICACIONES RELACIONADAS

7.1. CONGRESOS

- **First International Meeting on Applied Physics (APHYS 2003)**

Badajoz, 13-18 de octubre de 2003

Formatex Center, New Technologies for the Advancement of Science and Technology

Presentación del *póster* titulado: "Modification of Cotton Fabric by Ozone, Plasma and Chitosan".

- **XXX Simposio de la A.E.Q.C.T.: "La Innovación en el Ennoblecimiento Textil"**

Barcelona, 24 y 25 de marzo de 2004

Asociación Española de Químicos y Coloristas Textiles (A.E.Q.C.T.)

Ponente en la conferencia titulada: "Blanqueo de algodón con ozono"

Asistencia a Acción Formativa, de 20 horas lectivas.

- **20th IFATCC Congress and 5th VDTF Textile dyers and finishers day: "Textile finishing routes to functional textiles"**

Weimar (Alemania), 4-7 de mayo de 2005

Vereins Deutscher Textilveredlungsfachleute e.V. (VDTF)

Ponente en la conferencia titulada: "Surface Modification and Characterization of Cotton Fabrics".

- **5th World Textile Conference AUTEX 2005**

Portorož (Slovenia), 27-29 de junio de 2005

University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Association of Universities for Textiles (AUTEX)

Ponente en la conferencia titulada: "Surface Modification and Characterization in Cotton Fabric Bleaching", Hall A, Session S1, Advanced Materials (Nanomaterials and Textile Surfaces).

- **10th Mediterranean Congress of Chemical Engineering**

Barcelona (Spain), 15-18 de noviembre de 2005

Fira de Barcelona – Gran Via 2

Presentación del póster T01-072 (Chemical Reaction Engineering) titulado: "Kinetic study of cotton fabrics bleaching with ozone".

7.2. PUBLICACIONES

- **Navarro, A; Bautista, L; Canal, J.M.**; "Tratamiento de Algodón con Ozono y su Influencia en el Grado de Blanco", *Revista de Química Textil*, N^o 161, pp. 56-62, Enero-Marzo 2003.

- **Navarro, A.; Bautista, L.; Molina, R.; González-Elipe, A.R.**; "Modification of Cotton Fabric by Ozone and Plasma", Book of Abstracts of the 1st International Meeting on Applied Physics (APHYS-2003), p. 351, Badajoz (Spain), October 13rd-18th 2003.

- **Navarro, A.; Bautista, L.; Canal, J.M.**; "Surface Modification and Characterization of Cotton Fabrics", Full text paper (electronic format) in the 20th IFATCC Congress Proceedings, Weimar (Germany), 4th-7th May 2005.

- **Navarro, A.; Bautista, L.**; "Surface Modification and Characterization in Cotton Fabric Bleaching", Full text paper in the 5th World Textile Conference AUTEX 2005 Congress Proceedings, 188-194, Vol. 1, Portorož (Slovenia), 27th-29th June 2005.

- **Navarro, A.; Bautista, L.; Recasens, F.**; "Kinetic study of cotton fabrics bleaching with ozone", Book of Abstracts of the 10th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Sociedad Española de Química Industrial e Ingeniería Química (SEQUI), T01-072 (Chemical Reaction Engineering), p. 93, Barcelona (Spain), 15th-18th November 2005.

8. AGRADECIMIENTOS

8. AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer especialmente la excelente dirección de tesis llevada a cabo por el Dr. Antonio Navarro. A lo largo del camino que ha supuesto la presente tesis doctoral, el Dr. Navarro me ha ayudado de forma inestimable a plantear, realizar, comprender e interpretar los resultados derivados de los experimentos de laboratorio, focalizados a un interés industrial. Su disponibilidad ha sido permanente. Su capacidad de trabajo y la atención que ha tenido conmigo han sido extraordinarias. Le agradezco enormemente todo el esfuerzo realizado.

La presente tesis doctoral se trata de un trabajo de investigación en el que se han establecido colaboraciones muy provechosas con profesores/as, investigadores/as y técnicos/as de laboratorio de la Universidad Politécnica de Catalunya (UPC), la Universidad de Barcelona (UB) y el Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Concretamente, traslado mis más sinceros agradecimientos a:

- ✓ Dr. Josep M^a Canal (Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera, UPC), por su colaboración en el análisis de resultados de grado de blanco y capacidad para facilitar el trabajo en el Laboratorio BASF de Ecoenoblecimiento Textil (UPC).
- ✓ Dra. M^a Cristina Rodríguez y Gabriel Caballero (Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera, UPC), por su accesibilidad y colaboración permanente en la preparación de muestras y análisis del grado de blanco.
- ✓ Dr. Fermín Alarcón (Centre de Desenvolupament de Sensors, Instrumentació i Sistemes, UPC), por su ayuda en la fabricación del sistema de sensores y actuadores para el control en los procesos de ozonización.
- ✓ Dr. Esteban Codina (Departament de Mecànica de Fluids, UPC), por su soporte en la selección e instalación de la tarjeta de adquisición de datos en el sistema de ozonización.
- ✓ Dr. Antonio Torres (Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera, UPC), por sus recomendaciones al respecto del sistema sensor de ozono.

- ✓ Dra. Diana Cayuela, Dr. Joaquín Gacén y Carmen Escamilla (Laboratori de Polímers, INTEXTER), por la transferencia de conocimientos, realización y análisis de resultados de grado de polimerización.
- ✓ Dr. Francesc Xavier Carrión (Laboratori de Tensioactius i Detergència, INTEXTER), por la realización y colaboración en el análisis de resultados de potencial ζ .
- ✓ Mercedes Escusa (Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera, UPC), por la colaboración en la realización de ensayos de tracción.
- ✓ Dr. Ricardo Molina (Centre de Química Col·loidal i Materials Avançats, IQAC-CSIC), por su transferencia de conocimientos e inestimable soporte en la interpretación de espectros de XPS.
- ✓ Dr. Francesc Recasens (Departament d'Enginyeria Química, UPC), por su ayuda en la aproximación a la cinética de la reacción química.
- ✓ Dr. Ismael Díez y Dr. Jordi Díaz (Unidad de Técnicas Nanométricas, CCITUB), por la realización de imágenes de AFM.
- ✓ Dr. Lluís Julià (Departament de Química Biològica i Modelització Molecular, IQAC-CSIC), por su transferencia de conocimientos, realización y colaboración en la interpretación de resultados de espectros de EPR.

Agradezco el tiempo, el intercambio de conocimientos y los buenos ratos vividos a María Bilurbina, Alejandro Patiño, Dr. Dragan Jovic, Tatjana Topalovic, Dra. Cristina Canal, Dra. Pilar Erra, Dra. Susana Vílchez, Dr. Enric Bertrán, a mis compañeros/as de LEITAT y a mis amigos/as.

Finalmente, me gustaría expresar mi mayor reconocimiento a toda mi familia. Particularmente a mi madre Edu, mi hermano Fran, mi abuelo Fermín (que ya no está con nosotros) y mi abuela Dolores, mis primos/as, mis tíos/as, mis suegros Juan y Cándida (que están con mi abuelo) y muy especialmente a mis hijos Sein y Eran y a mi mujer Eli, que ha tenido una paciencia infinita y me ha apoyado de forma incondicional todo este tiempo. Sois mi vida.