



ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=ca>

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=es>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>



**DOCTORATS
INDUSTRIALS**
Doctorat en futur!



ICTA-UAB

UAB

Universitat Autònoma de Barcelona

**Oportunitades del reciclaje químico de algodón mediante el
uso de líquidos iónicos**

Rafa Valdés Arnal

Tesis doctoral

Doctorado en ciencia y tecnología ambientales

Escuela de Ingeniería

Departamento de ingeniería química, biológica y ambiental

Supervisado por:

Dra. Paqui Blánquez Cano y Dr. Albert Guisasola i Canudas

Cerdanyola del Vallès – Marzo 2024

Título: Oportunidades del reciclaje químico de algodón mediante el uso de líquidos iónicos.

Realizado por: Rafa Valdés Arnal.

Supervisado por: Paqui Blánquez Cano y Albert Guisasola i Canudas.

Este trabajo ha sido subencionado por el plan de Doctorados Industriales de la Generalitat de Catalunya (2020 DI 00033).

PAQUI BLÁNQUEZ CANO, Profesora Agregada del Departamento de Ingeniería Química, Biológica y Ambiental de la Universidad Autónoma de Barcelona, y ALBERT GUIASOLA I CANUDAS, Catedrático Laboral del Departamento de Ingeniería Química, Biológica y Ambiental de la Universidad Autónoma de Barcelona.

CERTIFICAMOS:

Que el ingeniero RAFA VALDÉS ARNAL ha realizado bajo nuestra dirección, el trabajo que con título “OPORTUNIDADES DEL RECICLAJE QUÍMICO DE ALGODÓN MEDIANTE EL USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS” se presenta en esta memoria, y que constituye su Tesis para optar al Grado de Doctor por la Univerisad Autónoma de Barcelona.

Y para que se tenga conocimiento y conste a los efectos oportunos, presentamos a la Escuela de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Barcelona la mencionada Tesis, firmando el presente certificado.

Bellaterra, 10 de marzo de 2024

Dra. Paqui Blánquez Cano

Dr. Albert Guisasola i Canudas

A mis padres, mi familia, mis amigos y a Duna

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a Paqui y Albert por arriesgarse en llevar a cabo la dirección de esta tesis sabiendo que era un campo totalmente nuevo tanto para ellos como para mi. También por la dedicación, apoyo, ganas de ayudarme y paciencia que han demostrado durante el proceso.

También mencionar la importancia de Carlos Gómez y Jordi Serra por darme esta oportunidad de formarme en reciclaje textil que actualmente esta en auge y que en un futuro próximo tendrá un gran impacto en el sector textil.

Además remarcar el impacto que han tenido Jeroen Guinée y Susana Toboso en el desarrollo de la tesis. Por parte de Jeroen, la voluntad de ayudar de manera totalmente desinteresada y bondadosa, aportando todo su conocimiento en ACV para yo poder comprender, entender y reflejar parte de este conocimiento en esta tesis. Por parte de Susana, al inicio simplemente iba a ser una persona que me ayudara también con el ACV, pero al final resultó ser una persona de apoyo y consulta para muchas otras cosas, aportándome su punto de vista desde la experiencia tanto a nivel profesional como a nivel personal.

Resumen

El tema de estudio de esta tesis es el reciclaje textil por la vía química, usando un proceso de reciclaje químico mediante el uso de líquidos iónicos (ILs del inglés *ionic liquids*). Actualmente se conocen dos tipos de reciclaje: el mecánico y el químico. El mecánico fue el primero en desarrollarse, y funciona de manera que la fibra del nuevo material obtenido es de la misma composición que el material original. Normalmente se lleva a cabo con tejidos que están compuestos de un solo material, aunque a veces se lleva a cabo con tejidos compuestos por más de un material si esa composición es muy típica en el mercado. Por otro lado, el reciclaje químico se lleva a cabo cuando se quiere reciclar un tejido compuesto por más de un tipo de material. En este caso el objetivo es obtener por separado y de manera pura, uno o más de los materiales que componen el tejido a reciclar. El reciclaje químico supone un gran avance ya que rompe las limitaciones que se encuentran al reciclar mediante el proceso mecánico.

Dentro de los distintos procesos de reciclaje químico, uno de los más interesantes es el proceso de reciclaje mediante ILs ya que puede separar completamente las fibras sintéticas de las naturales y recuperarlas como nueva fibra reciclada. Otros procesos de reciclaje químico en cambio despolimerizan una de las dos (como en los casos de procesos de reciclaje enzimático o hidrotérmico). Por otra parte, los procesos químicos son procesos que aún están en desarrollo, generando unos costes que pueden llegar a ser elevados y un impacto ambiental a tener en cuenta a la hora de escalar el proceso.

La primera tarea fue el estudio y la comprensión del funcionamiento de los ILs y el sulfóxido de dimetilo (DMSO, del inglés *dimethyl sulfoxide*) como cosolvente y su interacción con el algodón. Para ello se estudió la disolución del 0,2% en peso de algodón recortado en [Bmim][Cl] a 80°C y precipitándolo con agua. Como principal resultado se ha obtenido que el algodón recuperado del proceso contenía una gran cantidad de agua y

IL en él, requiriendo de un proceso de lavado con agua. Para asegurar la ausencia de impuros en el algodón recuperado, en el capítulo 4 se decide analizar mediante un análisis termogravimétrico. También se decide estudiar un proceso de reciclaje del IL que contiene agua para reducir su impacto ambiental. Para ello se calienta la mezcla a 100°C, pero se obtiene como resultado un tiempo excesivamente alto, haciéndolo inviable a escala industrial. Estos resultados preliminares de disolución de algodón nos llevaron a incrementar el porcentaje en peso al 3%, 4%, 5% y 6%, obteniendo una insolubilidad del algodón debido a la presencia de humedad proveniente del baño termostático. Para evitar la presencia de humedad excesiva y al mismo tiempo reducir el uso de energía calorífica y así rebajar el impacto ambiental asociado a ella, se decidió estudiar la disolución de algodón recortado a 37°C en una mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO a 1%, 2%, 3%, 4% y 5% de algodón en peso. La disolución del algodón no fue completa pero sí mayor entre los rangos de relación molar IL/DMSO de 0,04 y 0,4.

La segunda tarea fue seleccionar el IL idóneo para trabajar en adelante. Para ello se estudió la solubilidad del algodón en [Bmim][OAc], [Bmim][Cl] y [Amim][Cl], concluyendo que el mejor IL para el propósito de esta tesis es el [Bmim][OAc]. A continuación, se estudió la solubilidad de la celulosa microcristalina (MCC, del inglés *Microcrystalline Cellulose*) y del algodón recortado en una mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO a 25°C para obtener la ratio molar [Bmim][OAc]/DMSO óptima. En ambos casos se obtuvo una ratio molar IL/DMSO óptima de entre 0,16 y 0,2, demostrando que la ratio molar óptima es independiente de la fuente de celulosa. Junto a estos dos experimentos, se analiza la conductividad de diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO para determinar si existe una relación entre la conductividad y la ratio molar [Bmim][OAc]/DMSO óptima de trabajo. El resultado obtenido es el mismo (ratio molar óptima entre 0,16 y 0,2). Como parte final del capítulo, se decidió estudiar la

solubilidad del algodón deshilachado en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C y obtener su ratio molar [Bmim][OAc]/DMSO óptima de trabajo. También se estudió la separación de tejido deshilachado 50% algodón – 50% poliéster bajo las mismas condiciones para así estudiar el sistema cuando se le añade poliéster al tejido. El trabajar con tejido deshilachado facilita la interacción con el IL. Aun así, los valores de solubilidad del algodón del tejido multifibra, son mucho menores que los obtenidos cuando el tejido es algodón puro. La ratio molar óptimo en ambos casos, sigue siendo el mismo.

Una vez encontrada la ratio molar [Bmim][OAc]/DMSO óptima, se decide trabajar con ella (0,16) a 37°C para profundizar en el estudio de la disolución de algodón mediante balances de materia a diferentes tiempos de mezcla (2h, 4h y 5 días). Este proceso consta de la disolución, filtrado, precipitación, lavado y secado del algodón. Tras el secado, se estudió la presencia de impurezas del algodón mediante un análisis termogravimétrico sobre las muestras de 5 días de mezclado. En los procesos de mezclado de 2h y 4h, la solubilidad obtenida es prácticamente idéntica, pero en el caso del proceso de mezclado de 5 días, esta incrementa drásticamente. Se obtuvo que la cantidad de algodón que se solubiliza en los experimentos de 2h y 4h es un 40% de lo que se solubiliza cuando el tiempo de mezclado es de 5 días.

Finalmente se estudia el impacto ambiental, a través de un análisis de ciclo de vida (ACV), del proceso de reciclaje químico mediante ILs estudiado para reciclar tejido 50% algodón – 50% poliéster. Aquí se estudian diferentes estadios: 2h de mezclado a 90°C, 2h de mezclado a 37°C, 4h de mezclado a 90°C y 4h de mezclado a 37°C. Para poder desarrollar el ACV, se decide compararlo con el proceso hidrotérmico como proceso de reciclaje químico. En este caso hay 2 estadios estudiados: en el primero el HCl se obtiene de la bolsa de subproductos de Cataluña y finalizado su uso se vuelve a exportar mediante

la misma plataforma; en el segundo estadio, el HCl es sintetizado y tratado como residuo en el proceso. En ambos procesos se tiene en cuenta el impacto evitado de la fabricación de fibras vírgenes de algodón 100% y poliéster 100%. Se demostró que los factores que más impacto generan en la gran mayoría de categorías de impacto son el uso de energía eléctrica y calorífica de la red española, el IL, el DMSO y el proceso de tratamiento de residuos del proceso hidrotèrmico. Se concluye también que el rebajar la temperatura de trabajo y usar DMSO, genera un impacto mayor que trabajar solo con IL a 90°C.

Summary

The subject of study of this thesis is textile recycling by the chemical route, using a chemical recycling process through the use of ionic liquids (ILs). Two types of recycling are currently known: mechanical and chemical. Mechanical recycling was the first to be developed, and works in such a way that the fiber of the new material obtained is of the same composition as the original material. It is usually carried out with fabrics that are composed of a single material, although sometimes it is carried out with fabrics composed of more than one material if that composition is very typical in the market. On the other hand, chemical recycling is carried out when you want to recycle a fabric composed of more than one type of material. In this case, the objective is to obtain separately and in a pure way, one or more of the materials that compose the fabric to be recycled. Chemical recycling is a great advance since it breaks the limitations found in mechanical recycling. Among the different chemical recycling processes, one of the most interesting is the recycling process using ILs, since it can completely separate synthetic fibers from natural fibers and recover them as new recycled fiber. Other chemical recycling processes instead depolymerize one of the two (as in the cases of enzymatic or hydrothermal recycling processes). On the other hand, chemical processes are processes that are still under development, generating costs that can be high and an environmental impact to be taken into account when scaling up the process.

The first task was to study and understand the performance of ILs and dimethyl sulfoxide (DMSO) as a cosolvent and their interaction with cotton. For this purpose, the dissolution of 0.2% wt of trimmed cotton in [Bmim][Cl] at 80°C and precipitating it with water was studied. As main result it has been obtained that the cotton recovered from the process contained a large amount of water and IL in it, requiring a washing process with water. To ensure the absence of improper substances in the recovered cotton, in chapter 4 it was

decided to analyze it by means of a thermogravimetric analysis. It is also decided to study a recycling process for the IL containing water to reduce its environmental impact. To this end, the mixture is heated to 100°C, but the result is an excessively long time, making it unfeasible on an industrial scale. These preliminary results of cotton dissolution led us to increase the percentage by weight to 3%, 4%, 5% and 6%, obtaining an insolubility of the cotton due to the presence of moisture from the thermostatic bath. To avoid the presence of excessive moisture and at the same time reduce the use of heat energy and thus lower the environmental impact associated with it, it was decided to study the dissolution of trimmed cotton at 37°C in a mixture of [Bmim][OAc]/DMSO at 1%, 2%, 3%, 4% and 5% of cotton by weight. The dissolution of cotton was not complete but greater between the IL/DMSO molar ratio ranges of 0.04 and 0.4.

The second task was to select the IL suitable for further work. For this purpose, the solubility of cotton in [Bmim][OAc], [Bmim][Cl] and [Amim][Cl] was studied, concluding that the best IL for the purpose of this thesis is [Bmim][OAc]. Next, the solubility of microcrystalline cellulose (MCC) and trimmed cotton in a [Bmim][OAc]/DMSO mixture at 25°C was studied to obtain the optimum [Bmim][OAc]/DMSO molar ratio. In both cases, an optimum IL/DMSO molar ratio of between 0.16 and 0.2 was obtained, demonstrating that the optimum molar ratio is independent of the cellulose source. Along with these two experiments, the conductivity of different molar ratios of [Bmim][OAc]/DMSO is analyzed to determine if there is a relationship between conductivity and the optimum working [Bmim][OAc]/DMSO molar ratio. The result obtained is the same (optimum molar ratio between 0.16 and 0.2). As a final part of the chapter, it was decided to study the solubility of frayed cotton in different molar ratios of [Bmim][OAc]/DMSO at 37°C and to obtain its optimal working [Bmim][OAc]/DMSO molar ratio. The separation of 50% cotton - 50% polyester frayed

fabric under the same conditions was also studied in order to study the system when polyester is added to the fabric. Working with tucked fabric facilitates the interaction with IL. Even so, the solubility values of the cotton of the multifiber fabric are much lower than those obtained when the fabric is pure cotton. The optimum molar ratio in both cases remains the same.

Once the optimal [Bmim][OAc]/DMSO molar ratio was found, it was decided to work with it (0.16) at 37°C to further study the dissolution of cotton by means of material balances at different mixing times (2h, 4h and 5 days). This process consists of dissolution, filtration, precipitation, washing and drying of the cotton. After drying, the presence of cotton impurities was studied by thermogravimetric analysis on the 5-day mixing samples. In the 2h and 4h mixing processes, the solubility obtained is practically identical, but in the case of the 5-day mixing process, it increases drastically. It was obtained that the amount of cotton solubilized in the 2h and 4h experiments is 40% of what is solubilized when the mixing time is 5 days.

Finally, the environmental impact is studied, through a life cycle assessment (LCA), of the chemical recycling process by means of ILs studied for recycling 50% cotton - 50% polyester fabric. Different stages are studied here: 2h of mixing at 90°C, 2h of mixing at 37°C, 4h of mixing at 90°C and 4h of mixing at 37°C. In order to develop the LCA, it was decided to compare it with the hydrothermal process as a chemical recycling process. In this case there are 2 stages studied: in the first stage, the HCl is obtained from the by-product bag of Catalonia and when its use is finished it is exported again through the same platform; in the second stage, the HCl is synthesized and treated as waste in the process. In both processes, the avoided impact of the manufacture of 100% virgin cotton and 100% polyester fibers is taken into account. It was shown that the factors that generate the most impact in the vast majority of impact categories are the use of electrical and heat

energy from the Spanish grid, the IL, the DMSO and the waste treatment process of the hydrothermal process. It is also concluded that lowering the working temperature and using DMSO, generates a greater impact than working only with IL at 90°C.

Tabla de contenidos

<i>Agradecimientos</i>	<i>ix</i>
<i>Resumen</i>	<i>xi</i>
<i>Summary</i>	<i>xv</i>
Capítulo 1: Introducción	1
1.1 <i>La industria textil</i>	3
1.1.1 Impactos principales y retos actuales del sector textil	3
1.1.2 El algodón como material textil.....	6
1.1.3 Metodologías para la recuperación del algodón	7
1.2 <i>Proceso de reciclaje mediante ILs</i>	9
1.2.1 Uso de ILs para la recuperación de celulosa.....	9
1.2.2 Impacto medioambiental de los ILs	10
1.2.3 Funcionamiento de los parámetros Kamlet-Taft en líquidos iónicos.....	11
1.2.4 Selección de cosolvente mediante los parámetros de Kamlet-Taft.....	12
1.3 <i>Resultados experimentales de la recuperación de algodón mediante ILs</i>	13
1.4 <i>Evaluación de diferentes ILs mediante los parámetros Kamlet-Taft</i>	20
1.5 <i>Motivaciones de la investigación y síntesis de la tesis</i>	21
1.5.1 Motivaciones de la investigación.....	22
1.5.2 Síntesis de la tesis	23
Capítulo 2: Experimentos preliminares sobre la reciclabilidad del algodón	25
2.1 <i>Resumen</i>	27
2.2 <i>Introducción</i>	28
2.3 <i>Materiales y métodos</i>	29
2.3.1 Materiales	29
2.3.2 Métodos	29
2.3.3 Disolución de 0,2% en peso de algodón en [Bmim][Cl]	29
2.3.4 Purificación del algodón precipitado y reciclado del IL	30
2.3.5 Disolución de 3% en peso, 4% en peso, 5% en peso y 6% en peso de algodón en [Bmim][Cl]	31
2.3.6 Disolución de 1% , 2% , 3%, 4% y 5% en peso de algodón recortado en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO.....	33
2.4 <i>Resultados y discusión</i>	35
2.4.1 Disolución de 0,2% en peso de algodón en [Bmim][Cl]	35
2.4.2 Purificación del algodón precipitado y reciclado del IL	37
2.4.3 Disolución de 3% , 4%, 5% y 6% en peso de algodón en [Bmim][Cl]	41
2.4.4 Disolución de 1%, 2%, 3%, 4% y 5% en peso de tejido de algodón 100% en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO	41
2.5 <i>Conclusiones</i>	44
Capítulo 3: Disolución de diferentes fuentes de celulosa en mezclas de líquidos iónicos	45
3.1 <i>Resumen</i>	47
3.2 <i>Introducción</i>	48
3.3 <i>Materiales y métodos</i>	50
3.3.1 Materiales	50
3.3.2 Métodos	50
3.3.3 Disolución de trozos de algodón blanco en diferentes ILs	50
3.3.4 Saturación de ILs en DMSO.....	51

3.3.5	Disolución de MCC en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 25°C.....	53
3.3.6	Disolución de algodón blanco 100% recortado en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 25°C	54
3.3.7	Disolución de algodón deshilachado en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C	55
3.3.8	Separación de tejido blanco de composición 50% algodón – 50% poliéster en mezclas de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C	56
3.3.9	Análisis de conductividad.....	57
3.3.10	Análisis por microscopía.....	57
3.4	<i>Resultados y discusión.....</i>	57
3.4.1	Disolución de recortes de algodón blanco en diferentes ILs	57
3.4.2	Selección del mejor IL como disolvente del algodón	62
3.4.3	Disolución de MCC en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 25°C.....	63
3.4.4	Disolución de recortes de algodón en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 25°C	65
3.4.5	Ratio molar óptima de [Bmim][OAc]/DMSO mediante conductividad	66
3.4.6	Disolución de algodón deshilachado en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C	68
3.4.7	Separación de tejido blanco de composición 50% algodón – 50% poliéster en mezclas de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C	70
3.5	<i>Conclusiones</i>	73
Capítulo 4: Desarrollo de un proceso completo de disolución de algodón.....		75
4.1	<i>Resumen</i>	77
4.2	<i>Introducción</i>	78
4.3	<i>Materiales y métodos.....</i>	79
4.3.1	Materiales	79
4.3.2	Disolución de algodón con diferentes tiempos de mezclado	79
4.3.3	Análisis termogravimétrico	80
4.4	<i>Resultados y discusión.....</i>	81
4.4.1	Balances de materia para 2h de mezclado	81
4.4.2	Balance de materia para 4h de mezclado.....	87
4.4.3	Balance de materia para 5 días de mezclado	91
4.4.4	Análisis termogravimétrico (TGA).....	95
4.5	<i>Conclusiones</i>	98
Capítulo 5: Análisis de ciclo de vida de distintos procesos químicos de reciclaje textil		99
5.1	<i>Resumen</i>	101
5.2	<i>Introducción</i>	102
5.3	<i>Métodos</i>	103
5.3.1	2.1 Procesos de reciclaje químico.....	103
5.3.1.1	Proceso hidrotérmico de reciclaje	103
5.3.1.2	Proceso de reciclaje mediante el uso de líquido iónico	105
5.3.2	Análisis de Ciclo de Vida (ACV)	108
5.3.2.1	Definición del objetivo y alcance.....	109
5.3.2.2	Límites del sistema.....	109
5.3.2.3	Análisis del Inventario	110
5.3.2.4	Evaluación del Impacto.....	112
5.3.3	Interpretación de los resultados	113
5.3.3.1	Análisis de sensibilidad.....	113
5.4	<i>Resultados y discusión.....</i>	117
5.4.1	Impacto medioambiental del solvente	117

5.4.2	Impacto ambiental de la recuperación del algodón y el poliéster	121
5.4.2.1	Calentamiento global (GW)	123
5.4.2.2	Categorías de impacto restantes	126
5.4.2.3	Análisis de sensibilidad.....	127
5.5	<i>Conclusiones</i>	128
Capítulo 6: Conclusiones generales.....		131
6.1	<i>Conclusiones generales y perspectivas de futuro</i>	133
6.2	<i>General conclusions and future perspectives</i>	136
Capítulo 7: Referencias		141
Capítulo 8: Anexo.....		155
8.1	<i>Anexo capítulo 5</i>	157
8.1.1	Impacto medioambiental del poliéster/algodón/MCC reciclado del resto de categorías tras finalizar los 20 ciclos de reciclaje	157
8.2	<i>Acrónimos</i>	161
8.3	<i>Nomenclatura</i>	162

Capítulo 1: Introducción

1.1 La industria textil

1.1.1 Impactos principales y retos actuales del sector textil

La industria textil es uno de los motores de la economía mundial, ya que proporciona puestos de trabajo y genera ingresos para millones de personas en todo el mundo. Sin embargo, también se enfrenta a algunos retos medioambientales, ya que este sector es hoy en día uno de los más contaminantes del planeta (C. Costa et al., 2020), sobre todo por las grandes cantidades de residuos textiles y aguas residuales contaminadas que produce (Chapagain et al., 2006) y por el gran consumo de agua y energía, produciendo una contaminación significativa (Hasanbeigi & Price, 2015; Costa et al., 2020). La generación de residuos se produce en diferentes etapas del ciclo de vida de la prenda, es decir, tanto en el proceso de producción como en el uso final y la eliminación. Los principales tipos de residuos generados son:

1. Residuos de fabricación: los residuos generados durante la fabricación y el transporte del textil como madera, poliéster y cartón (Ryu et al., 2007)
2. Residuos del proceso de teñido e impresión: los efluentes de los procesos de teñido contribuyen a una mayor destrucción del medio ambiente y de la salud pública (Mia et al., 2019) al liberar compuestos como Cr, As, Cu y Zn (R Ananthashankar, 2013)
3. Residuos textiles: una vez producido el textil, se generan dos tipos de residuos textiles: el textil virgen y el usado (residuo posconsumo). Este último suele donarse a organizaciones benéficas, reutilizarse o renovarse con el objetivo de darle una nueva vida (Büyükaslan, 2015). Por otro lado, los residuos textiles vírgenes son básicamente restos de fabricación o stocks no vendidos (residuo preconsumo).

La generación de residuos textiles por año y por persona se triplicó de 1950 a 2007. En 2014, se produjeron 90,8 millones de toneladas de fibras textiles y se prevé que la cantidad de fibras textiles generadas en 2025 rondará los 100 millones de toneladas (Pensupa et al., 2017). De 2000 a 2015, las ventas de ropa se duplicaron y el tiempo de utilización de la ropa se ha reducido (Herrmann et al., 2017). Como han surgido ciertas marcas de ropa con precios muy bajos, los consumidores han empezado a comprar más productos por la misma cantidad de dinero. El inconveniente de esta tendencia es el aumento significativo de los residuos textiles generados tanto por la industria como por los consumidores (Niinimäki et al., 2020). A nivel global no se prevé una reducción de la producción de residuos en la industria textil en los próximos años (*Global Fashion Industry Statistics*, n.d.). Además, el uso de agua en la industria textil es de unos 200L de agua por 1kg de textil producido (R Ananthashankar, 2013), siendo una razón añadida para intentar que los procesos textiles sean más respetuosos con el medioambiente.

Teniendo en cuenta que la cantidad de demanda textil aumentará con el crecimiento de la población, el reciclaje textil ha cobrado interés y ha abierto la puerta a la integración de estrategias de economía circular en este ámbito. Herrmann et al., (2017) determinó que el 12% de los materiales están siendo reciclados en otras aplicaciones de menor valor, sólo un 1% está siendo reciclado para aplicaciones textiles similares. El 73% del textil termina en vertederos o siendo incinerado en lugar de ser reciclado con el alto impacto medioambiental que conlleva (Chavan, 2014), y el 14% restante son pérdidas durante el proceso, recogida y producción. En Herrmann et al., (2017) y en Juanga-Labayen et al., (2022) se obtuvieron datos similares, determinando que a nivel mundial el 75% del residuo textil acaba en vertederos, mientras que solo el 25% restante es reciclado o reutilizado, y menos del 1% es reciclado de vuelta al sector textil.

También se sabe que cada español genera entre 30 y 40 kilogramos de residuos textiles al año, resultando en más de 1 millón de toneladas de residuos textiles generados en España cada año (Agència de residus de Catalunya, 2020; Del et al., 2017) y sólo un 10% se desvía a reutilización (*HUMANA - Medio Ambiente*, n.d.). En Cataluña solo aproximadamente el 12% de los residuos textiles son recogidos de manera selectiva (*Els Residus Tèxtils. Institut Català de La Salut*, n.d.; Morell-Delgado et al., 2024).

Así pues, la generación de residuos y el elevado consumo de agua dificultan la sostenibilidad futura de la industria textil y se requieren medidas novedosas en un futuro próximo debido a la legislación cada vez más estricta en materia de generación de residuos.

No hay muchas opciones para el tratamiento o la recuperación de residuos textiles vírgenes. La incineración ya no se acepta en muchos países debido a la contaminación atmosférica generada, las emisiones de efecto invernadero, el consumo intensivo de energía o la pérdida de recursos, por lo que se considera una opción menos sostenible en comparación con otras estrategias de gestión de residuos (Ellen Macarthur Foundation, 2021). Por otro lado, la mayoría de los países que solían recibir la ropa reutilizada como caridad han limitado la cantidad de textil aceptada (Bukhari et al., 2018). Por estos motivos, la mayoría de las empresas textiles acumulan el stock en un almacén y/o acaban en vertederos (*Els Residus Tèxtils. Institut Català de La Salut*, n.d.; Manshoven et al., 2019).

El cuello de botella actual del reciclado textil es la complejidad y variedad de los materiales textiles: desde fibras naturales (algodón, seda o lana) hasta fibras sintéticas (poliéster o nailon). No obstante, algunos países promueven activamente el reciclaje textil. Por ejemplo, la Unión Europea ha desarrollado la *Estrategia sobre los Productos Textiles Sostenibles y Circulares* estableciendo medidas para que, de aquí a 2030, los

productos textiles comercializados en la Unión Europea sean de larga duración, reciclables, sin sustancias peligrosas, producidos respetando el medioambiente y los derechos sociales, y que estén mayormente fabricados con fibras recicladas (Comisión Europea, 2022). Este ambicioso objetivo es una señal de la creciente importancia del reciclaje textil.

1.1.2 El algodón como material textil

El algodón es un excelente ejemplo de compuesto potencialmente valorizable, ya que es la fibra más utilizada en la industria textil, además también es uno de los cultivos más intensivos en agua y, por tanto, un caso paradigmático para su reciclaje. El algodón se produce de forma extensiva (principalmente en India, China, Pakistán, Australia, Estados Unidos, Brasil y Turquía) con hasta 25 millones de toneladas al año (Khan et al., 2020). La composición típica del algodón es 94% celulosa y el resto otros compuestos como cera, proteínas, cenizas, ácidos orgánicos, etc. (McCall & Jurgens, 1951; Piribauer & Bartl, 2019). El principal inconveniente para recuperar el algodón es la alta insolubilidad de la celulosa en agua que descarta buena parte de todas las tecnologías de base química.

La celulosa, un componente esencial de la industria textil, es el biopolímero más abundante en la tierra (Sundarraaj & Ranganathan, 2018) que se encuentra en las paredes celulares de las plantas, y en algunas algas, bacterias y hongos. La celulosa es un polímero de n azúcares aldehídos $(C_6H_{10}O_5)_n$ altamente hidrófilo en su forma individual debido al gran número de grupos hidroxilo por cadena lineal de celulosa (Huber et al., 2012). Los fuertes enlaces de hidrógeno que unen las cadenas individuales de celulosa son la causa principal de su insolubilidad (Y. Liu et al., 2017). Estos enlaces electrostáticos de hidrógeno se generan entre un átomo o grupo de hidrógeno (unido covalentemente a un átomo más electronegativo como el oxígeno o el nitrógeno) y otro átomo electronegativo

que tiene un único par de electrones (Wohlert et al., 2022). Además de esto, la celulosa contiene regiones cristalinas extendidas, que son más difíciles de disolver que las amorfas debido a su menor energía libre (Medronho et al., 2012). Por último, cuanto mayor es el peso molecular de la celulosa, más difícil es disolverla y mezclarla (Medronho et al., 2012).

Superar la baja solubilidad de la celulosa en agua requiere métodos específicos para romper los enlaces de hidrógeno: es decir, altas temperaturas, ácidos fuertes (Hou et al., 2018; Shi et al., 2018), enzimas específicas (Quartinello et al., 2018) o adición de disolvente (Swatloski et al., 2002). En este último caso, el disolvente debería cambiar los enlaces de hidrógeno celulosa-celulosa por enlaces de hidrógeno celulosa-disolvente (De Silva & Byrne, 2017). La celulosa es un biopolímero complejo y sus interacciones con los disolventes son más intrincadas que las de los disolventes orgánicos simples. En los primeros intentos se utilizaron disolventes próticos para generar regiones con diferente densidad electrónica entre el átomo de hidrógeno y el átomo electronegativo unido con un enlace covalente (el Seoud et al., 2008). Estos disolventes tienen una gran capacidad de aceptar enlaces de hidrógeno, pero también una gran capacidad para donar enlaces de hidrógeno, haciendo que la interacción entre las propias moléculas del solvente sea muy elevada, reduciendo la capacidad de disolverse la celulosa en él.

1.1.3 Metodologías para la recuperación del algodón

El estado actual de la recuperación del algodón implica diferentes tecnologías con distintos grados de madurez. Hoy en día, la atención se centra en la recuperación de la celulosa. Los procesos mecánicos consisten en triturar los residuos de algodón en fibras pequeñas para facilitar una separación posterior o mezclar hilos vírgenes y reciclados (por ejemplo, algodón) para crear un nuevo textil a partir de ellos (Do Amaral et al., 2018).

También cabe mencionar que la principal desventaja es que el nuevo textil reciclado puede contener un máximo del 20%-30% de fibras recicladas antes de que disminuya la calidad del producto textil (Johnson et al., 2020). Los procesos mecánicos son hoy en día los más comunes para reciclar compuestos monofibra (es decir, tejidos compuestos por un solo tipo de fibra, como las camisetas de algodón 100%) de fibras principalmente naturales (do Amaral et al., 2018).

El reciclaje químico utiliza productos químicos para descomponer los residuos textiles separando el compuesto multifibra (hilo compuesto por dos o más tipos de fibra, por ejemplo, textiles de algodón-poliéster) en sus componentes puros e hilándolos de nuevo como monofibras. A pesar de ser más complejo que el reciclaje mecánico, tiene el potencial de producir monofibras recicladas de mayor calidad. Las principales estrategias de reciclaje químico son:

1. Enzimática: la lana y el algodón se separan del poliéster mediante la adición de celulasas y proteasas para despolimerizar la lana y la celulosa y recuperar el poliéster (Quartinello et al., 2018).
2. Hidrotérmica: el algodón, procedente de un textil de poliéster-algodón, se despolimeriza en celulosa microcristalina (MCC) utilizando ácido clorhídrico a 150°C durante 3h, para recuperar el poliéster (Hou et al., 2018).
3. Líquido iónico (IL, del inglés ionic liquid): el algodón, procedente de un textil de poliéster-algodón, se disuelve en IL y se separa mediante filtración del poliéster (Hou et al., 2018; de Silva et al., 2014). La principal ventaja del uso de ILs es que pueden superar la alta insolubilidad de la celulosa en agua. El proceso de reciclaje mediante ILs es el único de los métodos mencionados que permite recuperar ambas fibras (De Silva et al., 2014; Damayanti et al., 2021; Hou et al., 2018) y, por lo tanto, hace que sea el proceso más interesante para ser estudiado.

1.2 Proceso de reciclaje mediante ILs

1.2.1 Uso de ILs para la recuperación de celulosa

Los ILs son sales con un punto de fusión bajo y una presión de vapor baja, lo que puede facilitar la solubilización de la celulosa para separarla de otros compuestos sintéticos como el poliéster (Swatloski et al., 2002; Elsayed et al., 2020). Los ILs son sales compuestas únicamente por iones con una presión de vapor baja y un punto de fusión tan bajo que son sales en estado líquido (Swatloski et al., 2002). Sus propiedades han abierto un amplio abanico de novedosas aplicaciones industriales (baterías, lubricantes, captura de mercurio, sensores, procesos de reciclado...) como disolventes, aditivos, electroquímica o análisis (Greer et al., 2020). En el caso de la recuperación de algodón a partir de residuos textiles, el catión interactúa con los átomos de oxígeno de la celulosa y el anión interactúa con el hidrógeno de los grupos hidroxilo de la celulosa. Cuando se rompen los enlaces de hidrógeno de la celulosa, los nuevos enlaces con el IL conducen a la disolución de la celulosa (Swatloski et al., 2002). Entre todos los posibles compuestos del textil, sólo los compuestos orgánicos se disuelven con IL. Por lo tanto, el uso de IL es una metodología adecuada para la separación del poliéster del algodón. Algunos de los ILs estudiados para disolver la celulosa son: [Bmim][HSO₄] (hidrogenosulfato de 1-butil-3-metilimidazolio) (Haron et al., 2021), [DBNH][OAc] (acetato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno) (Elsayed et al., 2021), [Emim][DEP] (dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio) (Zhou et al., 2020), [Bmim][Cl] (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio) (Cuissinat et al., 2008), [Amim][Cl] (cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio) y [Bmim][OAc] (acetato de 1-butil-3-metilimidazolio) (de Silva et al., 2015). Los ILs más estudiados hasta ahora para la disolución de celulosa son [Bmim][Cl], [Amim][Cl] y [Bmim][OAc].

La metodología para la recuperación de celulosa utilizando ILs implica tres pasos. Muchos ILs son sólidos a temperatura ambiente (por ejemplo, [Amim][Cl] y [Bmim][Cl]) y, por lo tanto, el IL debe calentarse para alcanzar su punto de fusión. Estos requisitos energéticos adicionales pueden poner en entredicho la viabilidad tecnoeconómica de esta metodología y, por este motivo, se han estudiado y comunicado algunas alternativas para aumentar la solubilidad de la celulosa a temperaturas suaves. Por ejemplo, el uso de sistemas asistidos por microondas (Swatloski et al., 2002) o por ultrasonidos (Froschauer et al., 2013). Otra alternativa es el uso de cosolventes apróticos que disuelven IL, reduciendo también la viscosidad de la mezcla de IL y celulosa (Andanson et al., 2014). Sin embargo, las condiciones óptimas para la solubilización del algodón en soluciones cosolvente/IL aún están poco estudiadas.

A continuación, la mezcla se filtra para retener los materiales no disueltos, principalmente poliéster. El algodón disuelto en el IL se permeabiliza y posteriormente se precipita (regeneración de la celulosa) añadiendo un disolvente prótico (agua, metanol, etanol...) (Minnick et al., 2016). El disolvente prótico interactúa con el IL liberando celulosa que puede recuperarse de la mezcla por filtración.

1.2.2 Impacto medioambiental de los ILs

Además de ser buenos disolventes para la celulosa, los ILs pueden reciclarse y reutilizarse. Los ILs se consideran *disolventes verdes* desde su descubrimiento por su estabilidad, no volatilidad y no inflamabilidad, reutilizabilidad, reciclabilidad y seguros de usar. Sin embargo, esta visión de compuesto verde ha sido cuestionada debido a los impactos ambientales asociados a todo su ciclo de vida, como la alta persistencia en suelos, aire y aguas de sus residuos, y no sólo durante su uso (Cvjetko Bubalo et al., 2014). Los elevados impactos ambientales de la síntesis de ILs están relacionados con los

altos requerimientos energéticos, las grandes cantidades de reactivos orgánicos necesarios y las grandes cantidades de residuos generados. Recientemente, se han propuesto novedosos procesos de síntesis de ILs para mejorar su sostenibilidad, como el uso de radiación de microondas y técnicas de ultrasonidos (Costa et al., 2017). Por otro lado, se han desarrollado nuevas técnicas para tratar los ILs como residuos y evitar así la ecotoxicidad y bioacumulación que se genera a partir de vertidos o fugas al suelo (Costa et al., 2017). Algunas de estas técnicas son la biorremediación de suelos (Stepnowski & Zaleska, 2005), los procesos de oxidación avanzada (Stepnowski & Zaleska, 2005) o la adsorción (Farooq et al., 2012). En la actualidad, la recuperación de algodón/celulosa mediante el uso de ILs sólo se está estudiando a escala piloto y aún queda mucho camino por recorrer antes de su aplicación a escala industrial.

1.2.3 Funcionamiento de los parámetros Kamlet-Taft en líquidos iónicos

Como ya se ha dicho, los ILs pueden utilizarse como disolventes de algodón/celulosa. El rendimiento de cualquier disolvente y su interacción con los solutos suele caracterizarse mediante los parámetros Kamlet-Taft (α , β y π): α cuantifica la acidez del enlace de hidrógeno o su capacidad para donar un enlace de hidrógeno, β está relacionado con la basicidad del enlace de hidrógeno o su capacidad para aceptar un enlace de hidrógeno y π mide la dipolaridad/polarizabilidad del disolvente (Crowhurst et al., 2006). Cuando se analiza la capacidad de romper enlaces de hidrógeno (como en el caso de la recuperación de celulosa), α y β surgen como los parámetros más interesantes. Un valor β elevado indica una gran capacidad para romper los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de celulosa mediante la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el disolvente y la celulosa. El disolvente puede debilitar eficazmente los enlaces de hidrógeno intramoleculares que mantienen unidas las cadenas de celulosa. Un valor α

bajo implica una capacidad limitada de donar enlaces de hidrógeno para interactuar con los aceptores de enlaces de hidrógeno. Como resultado, si el parámetro α del disolvente es elevado, el disolvente generará enlaces de hidrógeno con las propias moléculas del disolvente, haciéndolo menos eficaz para romper la red de enlaces de hidrógeno de la celulosa y promover la disolución. En resumen, los valores β altos y los valores α bajos son favorables para una disolución eficaz de la celulosa.

1.2.4 Selección de cosolvente mediante los parámetros de Kamlet-Taft

Los ILs resultaron ser disolventes óptimos con valores α y β favorables para la disolución de celulosa/algodón debido a sus propiedades únicas (baja volatilidad, alta estabilidad térmica y características ajustables). Sin embargo, una vez que la celulosa empieza a disolverse, la viscosidad de la mezcla aumenta dificultando así la posibilidad de obtener una disolución completa (Xu et al., 2013; Andanson et al., 2014). Para reducir la viscosidad de la mezcla sin afectar a la interacción molecular entre el IL y la celulosa, se debe añadir un cosolvente aprótico, facilitando su manipulación (Y. Lv et al., 2012). Este cosolvente también debe tener un valor α bajo, lo más cercano posible a 0. La optimización de la dosificación del cosolvente (cantidad y concentración) es crucial para obtener el máximo rendimiento de celulosa disuelta en la mezcla de cosolvente/IL.

Algunos cosolventes comunes utilizados junto con los ILs para la disolución de la celulosa son:

1. DMSO (sulfóxido de dimetilo): El DMSO interactúa tanto con la celulosa como con el IL rompiendo los enlaces de hidrógeno de la celulosa y facilitando su disolución. Los parámetros Kamlet-Taft del DMSO son 0,76 para el valor de β y 0,00 para el valor de α (Crowhurst et al., 2006), por lo que este cosolvente puede ayudar a romper los enlaces de hidrógeno.

2. NMMO (N-óxido de N-metilmorfolina): NMMO es un potente disolvente por sí sólo de la celulosa y también puede utilizarse como cosolvente con ILs para mejorar aún más la disolución de la celulosa. Los parámetros β y α son 0,969 y 0,205 respectivamente cuando el NMMO está hidratado. La hidratación es necesaria para que el cosolvente pueda interactuar con el IL ya que el NMMO es sólido por debajo de 50°C. Por el contrario, la adición de agua interaccionaría con el IL evitando la disolución de la celulosa (Hauru et al., 2012). Por lo tanto, es una opción interesante en el caso de trabajar a temperaturas superiores a 50°C y evitar la hidratación del NMMO.
3. DMI (1,3-dimetil-2-imidazolidinona): La DMI tiene buenas propiedades como solvente que mejoran la solubilidad de la celulosa en ILs reduciendo la viscosidad de la mezcla. Los valores de α y β son 0,16 y 0,79 respectivamente (Minnick et al., 2016).

1.3 Resultados experimentales de la recuperación de algodón mediante ILs

La Tabla 1 resume el rendimiento y las condiciones de diferentes estudios que tratan sobre la recuperación de algodón/celulosa utilizando ILs. La mayoría de los trabajos realizados utilizan DMSO como agente cosolvente, ya que puede utilizarse a temperatura ambiente, con la mayoría de los ILs, no necesita dosificación de ningún otro cosolvente, tiene baja viscosidad y valores adecuados de α y β . El DMSO tiene el valor α más bajo de todos los solventes mencionados anteriormente y un β adecuado, similar al del DMI. Así pues, el DMSO parece ser el mejor punto de partida para la recuperación de celulosa.

En cuanto a la fuente de celulosa, pocos estudios utilizan ropa o tejidos reales. Muchos estudios a escala de laboratorio se han realizado con MCC, ya que facilita la evaluación y cuantificación del rendimiento de los experimentos de disolución de celulosa. La MCC es una forma más pura de celulosa, con un mayor grado de cristalinidad, un menor grado de polimerización que las fibras de algodón reales y tiene una menor interacción con otras cadenas de MCC. Además, la relativa inercia de la MCC y su mínima interferencia con los métodos analíticos la convierten en un compuesto modelo adecuado para los estudios de disolución de la celulosa. Las condiciones experimentales óptimas (es decir, relación molar IL/DMSO, condiciones de mezcla o temperatura) para una disolución de alto rendimiento hallada con MCC deberían corroborarse posteriormente con fibras de algodón reales. Sin embargo, podría argumentarse que el uso de MCC puede no ser realista debido a la mayor solubilidad de MCC en una mezcla de IL/DMSO en comparación con las fibras de algodón en las mismas condiciones operativas. En el trabajo llevado a cabo por Xu et al., (2013), se determinó que la solubilidad de la MCC a 25°C en [Bmim][(C₆H₅)COO] (benzoato de 1-butil-3-metilimidazolio), con una relación molar de 2,54 IL/DMSO, era un porcentaje en peso del 9% en peso (calculado como gramo de soluto por 100g de disolvente). También se determinó que la solubilidad de la MCC a 17°C en [Bmim][OAc], con una relación molar IL/DMSO de 12,69, era del 8% en peso. Por último, se estableció que la MCC no era soluble en [Bmim][Cl], [Bmim][N(CN)₂] (1-butil-3-metilimidazolio-dicianamida), [Bmim][CH₃CHOHCOO] (lactato de 1-butil-3-metilimidazolio) y [Bmim][HOCH₂COO] (glicolato de 1-butil-3-metilimidazolio) a 25°C. Holding et al., (2017) estudiaron la disolución de MCC a 120°C en [P₁₄₈₈₈][OAc] (acetato de trioctil(tetradecil)fosfonio) y [P₈₈₈₈][OAc] (acetato de tetraoctilfosfonio) con una relación molar IL/DMSO de 0,13 y 0,31 respectivamente. Los resultados obtenidos de disolución de MCC fueron 3% en peso y 8% en peso

respectivamente. Fukaya et al., (2008) determinaron que el aumento de la solubilidad de MCC en un determinado IL es proporcional a la temperatura. Xu et al., (2013) compararon el rendimiento de la disolución de MCC a 35°C y a 85°C (16,5% en peso y 24% en peso respectivamente) con la disolución de algodón nativo y algodón absorbente con [Bmim][OAc]/DMSO en las mismas condiciones operativas. El algodón absorbente (hecho de algodón crudo y esponjoso) se utiliza con fines cosméticos y quirúrgicos. Tomando la cantidad de MCC disuelta a 35°C como referencia del máximo de celulosa que se puede disolver, el algodón nativo y el absorbente presentaban un 21% y un 36% respectivamente de celulosa disuelta en relación con la cantidad de MCC disuelta de referencia. Sin embargo, a 85°C, el algodón nativo y el algodón absorbente alcanzaron el 46% y el 52% respectivamente de celulosa disuelta en relación con la cantidad de MCC disuelta de referencia. Suponiendo que el comportamiento de disolución del algodón en la mezcla LI/DMSO sea también lineal con la temperatura, la pendiente de esta dependencia es superior a la de la MCC. A partir de 80°C, el grado de polimerización (DP, del inglés *degree of polymerisation*) disminuye rápidamente a medida que aumenta la temperatura en la mezcla (De Silva et al., 2015; Zhao et al., 2012). Así pues, el rendimiento de la solubilidad de la celulosa proveniente de fibras de algodón alcanzará un máximo de en torno el 50% de la solubilidad de la celulosa proveniente de la MCC si no se quiere reducir excesivamente el DP.

En otros trabajos se estudiaron distintos tipos de algodón: el hilo de algodón y el linter de algodón. El hilo de algodón está formado por una hebra larga y fina de fibras de algodón entrelazadas. El linter de algodón procede de las semillas de algodón, y está compuesto por fibras largas aptas para producir los hilos de algodón. La principal diferencia entre ambos sería la accesibilidad de la celulosa por el IL. Cuanto más compacta, más difícil

de disolver, por lo que el que tendría que generar mayor dificultad en su disolución sería el hilo de algodón.

Heinze et al., (2005) compararon el porcentaje de peso disuelto de MCC y de hilo de algodón en cloruro de 1-N-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 3-metil-N-butil-piridinio y bencil dimetil (tetradecil) amonio a tres temperaturas diferentes (73°C, 95°C y 52°C respectivamente). Los valores obtenidos para MCC fueron 18% en peso, 39% en peso y 5% en peso respectivamente, mientras que los valores con linter de algodón fueron mucho más bajos obteniendo un 10% en peso, 12% en peso y 1% en peso respectivamente.

En cualquier caso, el uso de MCC es generalizado en trabajos a escala laboratorio ya que proporciona información interesante sobre si la celulosa será soluble en un determinado IL bajo determinadas condiciones experimentales y facilita los experimentos de laboratorio debido a sus cortas cadenas de celulosa, su rápida disolución y su capacidad para disolverse sin formar coágulos. El uso de MCC proporciona una viscosidad inferior a la de las fibras de algodón reales y la mezcla se vuelve homogénea, ya que las fibras de algodón tienen un grado de polimerización mucho mayor que la MCC (Xu et al., 2013). Algunos autores atribuyen la rápida disolución de la MCC, en comparación al algodón, a su menor tamaño de partícula y mayor pureza. Las cadenas de celulosa de las fibras de algodón generan muchas más interacciones entre ellas (enlaces de hidrógeno) y esto dificulta el contacto de las cadenas internas de la fibra con la mezcla. Además, la disolución de las macromoléculas es mucho más tediosa.

En Ma, Rosson, et al., (2020) disolvieron hilo de algodón en una mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO al 20% en peso de IL, obteniendo un 6% en peso de algodón disuelto mientras que Ma, Nasri-Nasrabadi, et al., (2020) disolvieron linter de algodón en [Bmim][OAc]/DMSO al 30% en peso de IL a 80°C, obteniendo un 10% en peso de algodón disuelto. Posteriormente se combinaron linter de algodón e hilo de algodón

(relación de peso 2:1), y se disolvieron en [Bmim][OAc]/DMSO al 30% en peso de IL a 80°C. Bajo estas condiciones se produjo una disolución del 6% en peso de algodón (Ma, Nasri-Nasrabadi, et al., 2020). En consecuencia, la disolución del linter de algodón fue más favorable que la del hilo de algodón. La cantidad de algodón disuelto con hilo de algodón fue inferior a la obtenida con linter de algodón puro, probablemente debido a la menor accesibilidad de las cadenas de celulosa en el hilo de algodón (es decir, las fibras son más compactas).

En cuanto a la dosis de DMSO para aumentar la solubilidad de la celulosa, es necesario encontrar una proporción óptima. Por supuesto, esta proporción depende en gran medida del IL utilizado, de la concentración de IL y de las condiciones operativas, especialmente de la temperatura. Si la concentración de IL es demasiado alta, el IL no podrá disolverse completamente en DMSO y, por tanto, la mezcla no podrá ser eficaz a bajas temperaturas. Por otro lado, si hay un exceso de DMSO, la concentración de IL se reduce y la solubilidad de la celulosa disminuye. En Xu et al., (2013) encontraron que la relación molar óptima IL/DMSO es de 2,54 para [Bmim][OAc]. Por lo tanto, se propone este valor como un buen punto de partida para ILs similares. Este valor óptimo de la relación IL/DMSO, 2,54, dio buenos resultados con otros ILs: [Bmim][Cl], [Bmim][(C₆H₅)COO], [Bmim][HOCH₂COO], [Bmim][CH₃CHOHCOO] y [Bmim][N(CN)₂] (Xu et al., 2013).

Tabla 1. Resumen de la colección de artículos en los que se trabaja sobre diferentes fuentes de celulosa a disolver en diferentes mezclas de líquido iónico/DMSO.

Sustancia	Parámetro β	Parámetro α	Tipo de celulosa	Porcentaje en peso de celulosa disuelta	Ratio molar de IL/DMSO	Temperatura (°C)	Referencias
[Amim][Cl]	0,83	-	-	-	-	-	(Li et al., 2019)
[Bmim][Cl]	0,84	-	MCC	Insoluble	2,54 ratio molar	25	(Xu et al., 2013)
	0,95	0,32	-	-	-	-	(Spange et al., 2014)
	0,87	0,47	-	-	-	-	(Jessop et al., 2012)
	1,161	-	MCC	15%	2,54 ratio molar	25	(Xu et al., 2013)
	0,85	0,36	-	-	-	-	(Spange et al., 2014)
[Bmim][OAc]	1,05	0,43	-	-	-	-	(Jessop et al., 2012)
	-	-	MCC	21%	2,54 ratio molar	65	(Xu et al., 2013)
	-	-	MCC	8%	12,69 ratio molar	17	(Xu et al., 2013)
	-	-	Algodón absorbente	6%	2,54 ratio molar	35	(Xu et al., 2013)
	-	-	Algodón absorbente	12,5%	2,54 ratio molar	85	(Xu et al., 2013)
	-	-	Algodón nativo	3,5%	2,54 ratio molar	35	(Xu et al., 2013)
	-	-	Algodón nativo	11%	2,54 ratio molar	85	(Xu et al., 2013)

	-			Hilo de algodón	6%		20% en peso [Bmim][OAc], 80% en peso DMSO	-	(Ma, Rosson, et al., 2020)
	-			Lintier de algodón	10%		30% en peso [Bmim][OAc], 70% en peso DMSO	80	(Ma, Nasri-Nasrabadi, et al., 2020)
	-			Lintier de algodón + Hilo de algodón (ratio en peso 2:1)	6%		30% en peso [Bmim][OAc], 70% en peso DMSO	80	(Ma, Nasri-Nasrabadi, et al., 2020)
[Bmim][(C ₆ H ₅)COO]	0,987			MCC	9%		2,54 ratio molar	25	(Xu et al., 2013)
[Bmim][HOCH ₂ COO]	0,967			MCC	Insoluble		2,54 ratio molar	25	(Xu et al., 2013)
[Bmim][CH ₃ CHOHCOO]	0,964			MCC	Insoluble		2,54 ratio molar	25	(Xu et al., 2013)
[Bmim][N(CN) ₂]	0,621			MCC	Insoluble		2,54 ratio molar	25	(Xu et al., 2013)
[P ₁₋₄₈₈₈][OAc]	-			MCC	3%		0,13 ratio molar	120	(Holding et al., 2017)
[P ₈₈₈₈][OAc]	-			MCC	8%		0,31 ratio molar	120	(Holding et al., 2017)

1.4 Evaluación de diferentes ILs mediante los parámetros Kamlet-Taft

Los valores α y β desempeñan un papel crucial en la determinación del disolvente más adecuado para la disolución de la celulosa. La Tabla 1 muestra los parámetros α y β de diferentes mezclas IL/DMSO (Spange et al., 2014; Jessop et al., 2012; Xu et al., 2013; Li et al., 2019). El valor de β se proporciona con experimentos utilizando MCC como fuente de celulosa a 25°C. En la Figura 1 se muestran los valores obtenidos con [Bmim][Cl], [Bmim][OAc], [Bmim][(C₆H₅)COO], [Bmim][HOCH₂COO], [Bmim][CH₃CHOHCOO] y [Bmim][N(CN)₂]. El valor más bajo de β corresponde a [Bmim][N(CN)₂] (0,621), seguido de [Bmim][Cl], [Bmim][CH₃CHOHCOO] y [Bmim][HOCH₂COO] con valores de 0,84, 0,964 y 0,967 respectivamente. La MCC era insoluble en estos cuatro ILs, al contrario que [Bmim][(C₆H₅)COO] y [Bmim][OAc] con valores β de 0,987 y 1,161 respectivamente. El porcentaje en peso de MCC disuelto en el experimento con [Bmim][(C₆H₅)COO] fue del 9%, y en el de [Bmim][OAc] fue del 15%. Como puede observarse, por debajo del valor 0,987 de β , no hay MCC solubilizado, pero a valores más altos de β , la solubilidad de la MCC aumenta a medida que aumenta el valor de β (Figura 1). En el caso de α , no hay datos suficientes para establecer una relación entre su valor y la solubilidad de la MCC.

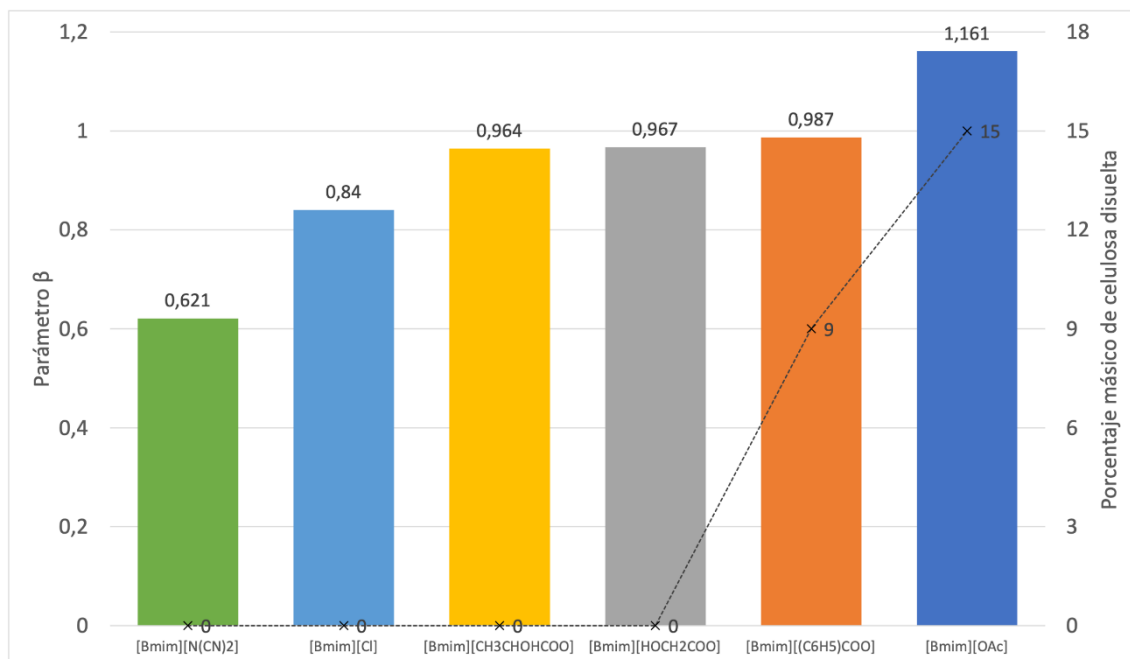


Figura 1. Valores de β (columnas) y porcentaje en peso de MCC disuelto (x) para diferentes ILs a 25°C y a una ratio molar IL/DMSO de 2.54.

1.5 Motivaciones de la investigación y síntesis de la tesis

Como se ha expuesto a lo largo del capítulo, los procesos de reciclaje textil son cruciales para transformar el sector en una economía circular. Los procesos de reciclaje con ILs son hoy en día una de las metodologías más prometedoras para la recuperación de algodón/celulosa a partir de residuos textiles. Según la bibliografía, el IL con el que se obtiene un mayor porcentaje en peso de celulosa disuelta es el [Bmim][OAc]. La mezcla [Bmim][OAc]/DMSO con una relación molar de 2,54, permite obtener un 15% en peso y un 21% en peso de celulosa disuelta a 25°C y 65°C respectivamente. Otras mezclas con ILs a diferentes condiciones operativas dieron porcentajes en peso más bajos de celulosa disuelta.

Entre las diferentes naturalezas de algodón, el algodón absorbente, el linter de algodón y el algodón nativo produjeron altos rendimientos de disolución, similares y con valores superiores al 10% en peso de celulosa disuelta a temperaturas en torno a 80-85°C con la mezcla [Bmim][OAc]/DMSO. Con los hilos de algodón se obtuvieron valores inferiores.

Sin embargo, los experimentos con MCC en mezclas de [Bmim][OAc]/DMSO mostraron un porcentaje de disolución en peso superior al de cualquier otro tipo de algodón, incluso a temperaturas más elevadas. La MCC está en forma de polvo con mayor superficie disponible por volumen y facilita el proceso de disolución. Por último, el análisis de los valores de β muestra que cuanto mayor es el valor, mayor es el porcentaje en peso de celulosa disuelta en el IL. Se compararon seis parámetros β de seis ILs diferentes. La MCC era insoluble para los ILs con valores de β inferiores a 0,987.

Cabe añadir que esta tesis ha sido realizada conjuntamente con el grupo de investigación de BIOREM (desarrollo de procesos de biodegradación de contaminantes de origen industrial presentes tanto en efluentes como en aguas subterráneas o suelos), con el grupo de investigación GENOCOV (tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos: degradación de nutrientes, olores y componentes orgánicos volátiles), con SOMINEMI SL (empresa fabricante de prendas de cuero) como principal interesada en el desarrollo de tecnología de reciclaje textil, y con la Generalitat de Catalunya mediante el Plan de Doctorados Industriales que permite al doctorando desarrollar la tesis en una empresa en colaboración con una universidad o centro de investigación.

1.5.1 Motivaciones de la investigación

El sector textil es uno de los sectores con mayor impacto medioambiental debido varios motivos: los residuos generados durante el proceso de fabricación y procesos de preventa de tejidos; el incremento de fabricación de estos productos proveniente del aumento en su consumo; la disminución de la vida útil de estos tejidos por parte de la *Fast Fashion* y la economía lineal que ha regido siempre, conllevando procesos de tratamiento de residuos textiles que generan un alto impacto medioambiental y dejando de lado muchas

veces el reciclaje de los productos ya sean por motivos de viabilidad económica o por la dificultad del reciclado de tejidos multifibra.

Esto ha llevado a que actualmente se estén implementando medidas a nivel europeo para favorecer a la economía circular de este sector a través del reciclado textil de los productos pre y posconsumo. Gran parte de la investigación hoy en día se centra en el reciclaje químico para poder tratar los tejidos multifibra y poder recuperar la mayor parte de los compuestos que conforman el tejido manteniendo la mayor calidad posible. De los procesos de reciclaje químico en desarrollo, el proceso de reciclaje mediante LI es el único que consigue separar con facilidad las fibras naturales de las sintéticas. Es por ello por lo que este proceso ha sido aplicado como método de reciclaje en esta tesis para incrementar su comprensión, encontrar su punto óptimo de trabajo y evaluar su impacto medioambiental.

1.5.2 Síntesis de la tesis

Esta tesis está dividida en seis capítulos. En el primer capítulo (Introducción general) se muestra la introducción al tema del sector textil, impactos medioambientales y procesos de reciclaje. En cada uno de los siguientes cuatro capítulos se muestran los materiales y métodos junto a los resultados y discusión. El segundo capítulo está dividido en 3 partes: disolución del algodón en ciertos ILs, su lavado y la reutilización del IL, y la disolución del algodón en IL a temperaturas más bajas con la ayuda de un cosolvente. En el tercer capítulo se estudia la disolución de diferentes fuentes de celulosa a temperaturas de 25°C y 37°C. También se estudia la disolución de distintos tipos de algodón y la disolución de tejido multifibra algodón/poliéster. En el cuarto capítulo se desarrolla un proceso de disolución y recuperación del algodón mediante IL a 37°C, y se evalúa su rendimiento mediante balances de materia. Finalmente, en el quinto capítulo se evalúa, mediante un

ACV, el impacto ambiental del proceso de reciclaje del capítulo cuatro y se compara con el proceso hidrotérmico de reciclaje.

Capítulo 2:

Experimentos preeliminares sobre la reciclabilidad del algodón

2.1 Resumen

En este capítulo se presentan los estudios preliminares sobre la disolución de algodón en ILs para poder aplicarlo a un futuro sistema de reciclaje con compuestos multifibra de composición algodón-poliéster.

Se estudia la disolución de diferentes porcentajes máxicos de algodón en ILs. En primer lugar, se efectúa una disolución del 0,2% en peso de algodón en [Bmim][Cl] a 80°C (0,0259g totales de algodón), obteniendo una disolución completa y una cantidad total de algodón recuperado mediante precipitación con agua de 0,679g, demostrando así que gran parte del IL y/o agua se queda en la muestra. Por tanto, en el siguiente experimento, se lavan y secan las muestras de algodón, obteniendo una cantidad de algodón seco final de 0,0168g. El IL se deposita en una estufa a 100°C para reutilizarlo libre de agua. Este proceso de reciclaje del IL duró excesivamente, haciendo inviable su aplicabilidad real. Otros porcentajes máxicos de algodón estudiados fueron de 3% en peso, 4% en peso, 5% en peso y 6% en peso en [Bmim][Cl] como IL, pero debido a la humedad generada por el baño termostático donde se calentaban las mezclas, y el efecto negativo de la humedad en la efectividad del IL, el algodón no se ha conseguido disolver para estos porcentajes. Finalmente, se ha estudiado la disolución de algodón en concentraciones máxicas del 1%, 2%, 3%, 4% y 5% en peso en una mezcla a 37°C de [Bmim][OAc] como IL y DMSO como cosolvente. Esto permite trabajar a temperaturas más bajas evitando el uso del baño termostático de agua y reduciendo la viscosidad de la mezcla mediante el DMSO. Tras dos horas de mezclado, se ha observado que la disolución del algodón ha sido parcial, siendo más efectiva entre las ratios molares [Bmim][OAc]/DMSO de 0,04 y 0,4.

2.2 Introducción

El principal objetivo de esta tesis es estudiar en profundidad el reciclaje químico de tejidos multifibra mediante ILs partiendo de los conocimientos que se tienen actualmente. Pero para poder desarrollar estos experimentos y procesos en capítulos posteriores, primero se necesita estudiar y comprender el funcionamiento de los ILs, cosolventes y su interacción con el algodón a diferentes condiciones de trabajo.

El proceso de reciclaje químico mediante ILs es un reto a nivel económico debido a que el coste de los ILs es muy alto en comparación a la materia prima que se está reciclando. También cabe añadir que el uso de ILs conlleva un alto impacto medioambiental asociado (Cvjetko Bubalo et al., 2014). Por este motivo se decide desarrollar un proceso de disolución de algodón que incluya los procesos de lavado del algodón disuelto y de reciclado del IL. Con este objetivo se inicia un estudio de solubilidad y precipitación (mediante agua) del algodón en [Bmim][Cl] partiendo de los buenos resultados reportados en Liu et al., (2011) con este IL. En este estudio se obtenía una disolución de algodón del 10% en peso tras 15min de mezclado a 80°C.

Para reducir el impacto ambiental y el coste del proceso lo máximo posible, se decide atacar esta problemática con las propuestas mencionadas del lavado del algodón precipitado y la reutilización del IL. Por un lado, el lavado de IL se realiza para poder obtener un algodón libre de impurezas. Por otro lado, la reutilización del IL es crucial para reducir costes e impacto ambiental, alargando así su vida útil. Por este motivo, en este capítulo, se decide estudiar la recuperación del IL tras la precipitación del algodón mediante la evaporación del agua en una estufa.

Los procesos de disolución de algodón previamente mencionados se llevan a cabo a 80°C de temperatura, lo que conlleva un impacto ambiental asociado a la energía calorífica necesaria para el proceso. Para reducir este impacto ambiental, se decide reducir la

temperatura a 37°C añadiendo un cosolvente (DMSO) al IL que reduce la viscosidad del IL y favorece su interacción con la celulosa (Y. Lv et al., 2012). Esta decisión implica un cambio en el IL escogido para seguir trabajando, ya que el IL [Bmim][Cl] es sólido a esta temperatura, y es necesitando que primero se disuelva en el cosolvente. Dado que se desconoce cuál es el punto de saturación de este IL en el cosolvente y que puede afectar a la cantidad de relaciones molares IL/DMSO a las que se quiere trabajar, se decide trabajar con [Bmim][OAc] que se encuentra en estado líquido a 37°C y es completamente miscible en DMSO. Una vez establecido el nuevo IL con su cosolvente, se estudia la solubilidad del algodón en la mezcla con el objetivo de ver si es un proceso viable para reducir la temperatura de trabajo.

2.3 Materiales y métodos

2.3.1 Materiales

El [Bmim][Cl] (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, 98% HPLC), el [Bmim][OAc] (acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, 95%) y el DMSO (sulfóxido de dimetilo, 99,7%) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich (Alemania). Los trozos de algodón de 0,5cm x 0,5cm fueron obtenidos de una camiseta blanca de tejido de algodón 100%.

2.3.2 Métodos

2.3.3 Disolución de 0,2% en peso de algodón en [Bmim][Cl]

Se preparan 5 muestras de algodón, con una cantidad aproximada de 0,005g en cada una (tejido de algodón 100%), para sumergir en 5 viales de 40ml de volumen que contienen 2g de [Bmim][Cl], obteniendo un 0,2% en peso de trozos de algodón en cada mezcla. Una vez preparados los viales con el algodón y el [Bmim][Cl], se sumergen en un baño

termostático de agua durante 2h a 80°C. Transcurrido ese tiempo, en cada vial se añade 0,1g de agua de red para hacer precipitar el algodón disuelto tal y como se menciona en (A. Xu et al., 2013), se extrae con pinzas para determinar la cantidad de algodón recuperado.

2.3.4 Purificación del algodón precipitado y reciclado del IL

Para mejorar el proceso del apartado anterior, se decide estudiar la recuperación del IL eliminando el agua contenida en la mezcla final una vez recuperado el algodón, y lavar y secar el algodón precipitado para obtener algodón libre de IL y agua.

Para el proceso de reciclaje del IL se preparan 2 viales de 40ml donde se añaden aproximadamente 2g de [Bmim][Cl] y 0,1g de agua a cada uno. Una vez preparados, se disponen en la estufa a 100°C para evaporar el agua que contienen. Cada 30min durante los primeros 90min, y cada hora a partir de los 90min, los viales se pesan para hacer un seguimiento a la pérdida de agua.

Para el proceso de lavado y secado de muestras de algodón que contienen IL y agua como impurezas, se prepara un vaso de precipitados de 750ml con 500ml de agua. El algodón precipitado se vierte en el primer vaso y se mezcla durante 20min. Transcurrido ese tiempo, se filtra el contenido del vaso a través de una malla de 1mm de poro para recuperar el algodón. Finalizado el proceso de lavado, el algodón se deposita en la estufa a 100°C, donde cada 30min pesa la muestra para hacer un seguimiento de la pérdida de agua en ella.

2.3.5 Disolución de 3% en peso, 4% en peso, 5% en peso y 6% en peso de algodón en [Bmim][Cl]

Estudiada la disolución del 0,2% en peso en peso de tejido de algodón 100% en [Bmim][Cl], se decide aumentar el porcentaje en peso de algodón. Se preparan 12 viales de 40ml de volumen con 2g de [Bmim][Cl] en cada uno. Estos 12 viales se dividen en 4 grupos de 3 viales cada uno. Partiendo de Liu et al., (2011) donde muestra que la solubilidad del algodón en [Bmim][Cl] a 80°C durante 15min es de 10% en peso, se decide trabajar con porcentajes cercanos a la mitad de este máximo para asegurar su disolución. En el primer grupo se añade algodón hasta alcanzar un 3% en peso; en el segundo, un 4% en peso; en el tercero, un 5% en peso; y en el cuarto, un 6% en peso (Tabla 2). Los viales son sumergidos en un baño termostático a 80°C durante 2h, para posteriormente extraer el algodón disuelto, lavarlo y secarlo.

Tabla 2. Cantidad de IL (g) y algodón 100% (g) para cada condición experimental, con el porcentaje en peso de algodón que representa respecto al IL.

Condición experimental	IL (g)	Algodón (g)	% en peso algodón
1	2,003	0,064	3
2	2,023	0,063	
3	2,022	0,063	
4	2,094	0,095	4
5	2,189	0,096	
6	2,066	0,090	
7	2,048	0,108	5
8	2,016	0,106	
9	2,027	0,107	
10	2,045	0,131	6
11	2,048	0,131	
12	2,125	0,136	

2.3.6 Disolución de 1% , 2% , 3%, 4% y 5% en peso de algodón recortado en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO

Para poder evitar el uso del baño termostático y reducir la humedad que afecta negativamente a la disolución de algodón en IL, se ha decidido trabajar en una cámara termostitizada a 37°C. Para llevar a cabo el proceso de disolución de algodón a 37°C se necesita un cosolvente (DMSO) para disolver el IL , reducir su viscosidad y favorecer la interacción de este con la celulosa. Como IL se ha decidido usar el [Bmim][OAc] porque se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente y es completamente miscible en DMSO, siendo la función clave del DMSO la de reducir la viscosidad del [Bmim][OAc]. La miscibilidad del [Bmim][OAc] en DMSO permite obtener un gran rango de ratios molares de IL/DMSO.

Se preparan 12 viales de 40ml con 1,98g de IL. A continuación se añaden distintas cantidades de DMSO a cada vial para obtener la ratio molar [Bmim][OAc]/DMSO deseada (Tabla 3). Posteriormente, se añaden 0,0198g de algodón a cada vial, siendo un 1% en peso de algodón respecto al IL, y se agita mecánicamente durante 2h a 37°C. Transcurridas las dos horas, la mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO/algodón se filtra a través de una malla de 1mm de poro. La mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO/algodón se lava en un vaso de precipitados de 750ml que contiene 500ml de agua de red durante 2h a 37°C con agitación magnética, haciendo que el algodón filtrado que contiene la mezcla precipite y se lave para quedar libre de impurezas como el IL o el DMSO en su interior. Al finalizar, se pesa en una báscula la cantidad de algodón precipitado para analizar qué cantidad de la inicial si ha disuelto.

Tabla 3. Cantidad de DMSO (g) añadida en cada condición experimental para obtener la ratio molar [Bmim][OAc]/DMSO deseada.

Condición experimental	Ratio molar IL/DMSO	DMSO (g)
1	0,04	19,533
2	0,08	9,766
3	0,12	6,511
4	0,16	4,883
5	0,2	3,907
6	0,4	1,953
7	0,6	1,302
8	0,8	0,977
9	1	0,781
10	2	0,391
11	3	0,260
12	4	0,195

Todo este proceso realizado para un 1% en peso de algodón, se repite, pero aumentando el porcentaje másico de algodón al 2% , 3%, 4% y 5% en peso.

2.4 Resultados y discusión

2.4.1 Disolución de 0,2% en peso de algodón en [Bmim][Cl]

Para comprender las características y funcionamiento de los líquidos iónicos como solventes de fuentes de celulosa, se inicia un estudio de disolución del tejido de algodón 100% en el líquido iónico [Bmim][Cl].

Transcurridas las 2h en el baño termostático a 80°C, el algodón se precipitó mediante la adición de agua. En Minnick et al., (2016) se menciona que los disolventes próticos son capaces tanto de aceptar como donar puentes de hidrógeno, rompiendo los puentes de hidrógeno generados entre el IL y la celulosa para formarlos con los del IL y precipitando así el material celulósico. Algunos de los disolventes próticos estudiados son el etanol, el metanol y el agua, donde este último es el que genera una mayor interacción con los ILs y por lo tanto genera una mayor reducción de la solubilidad del algodón (Minnick et al., 2016). Añadiendo un 1% en peso de agua en la mezcla, la interacción entre el IL y la celulosa ya se ve gravemente afectada (Minnick et al., 2016). La cantidad de algodón precipitado extraído con pinzas se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Cantidad de algodón inicial (g), [Bmim][Cl] (g) inicial y algodón precipitado recuperado (g) por cada condición experimental.

Condición experimental	Algodón inicial (g)	[Bmim][Cl] inicial (g)	Algodón precipitado (g)
1	0,0053	2,045	0,335
2	0,0055	2,012	0,112
3	0,0047	2,152	0,106
4	0,0051	2,016	0,114
5	0,0053	2,306	0,012

En Liu et al., (2011) se estudia la disolución de pulpa de algodón a 80°C en [Bmim][Cl], obteniendo una disolución del 10% en peso transcurridos 15 minutos. Dado que las condiciones de temperatura son las mismas, se esperaba una cantidad de algodón disuelto igual o incluso mayor ya que el tiempo de mezcla en nuestro experimento es de 2h.

En la Tabla 4 se puede observar que el algodón precipitado en cada condición experimental es mucho mayor que el inicial, ya que se puede apreciar que los valores de algodón precipitado son de entre uno y dos órdenes de magnitud superior al algodón inicial. Estos valores de algodón recuperado llegan a ser un 6320% más elevados que la cantidad de algodón inicial. Estos resultados demuestran que el algodón precipitado contiene impurezas, generando estas diferencias en el balance de materia. A nivel visual se apreció que el algodón recuperado contenía una gran cantidad de IL impregnado en él ya que este tenía un color amarillento que solo podía provenir del IL. Por lo tanto, fue necesario elaborar un proceso de lavado del algodón para poder recuperarlo con el mínimo de impurezas. Aun así, en el capítulo 4 se procede a analizar las muestras de algodón precipitado tras el proceso de lavado mediante un análisis termogravimétrico para estudiar si existe la presencia aún de impurezas de la mezcla.

2.4.2 Purificación del algodón precipitado y reciclado del IL

Recuperar la mayor cantidad de IL en cada ciclo es crucial para abaratar costes en el proceso debido a su alto coste comparado con el valor monetario del algodón, y reducir el impacto ambiental del mismo (Cvjetko Bubalo et al., 2014). Para ello se estudia la evaporación del agua del IL en una estufa a 100°C partiendo de las condiciones mencionadas en la Tabla 5.

Tabla 5. Cantidad de [Bmim][Cl] (g) y agua (g) por cada condición experimental.

Condición experimental	[Bmim][Cl] (g)	Agua (g)
1	2,1381	0,1
2	2,1808	0,1

En la Figura 2 se puede observar la condición experimental 1 (azul) y la 2 (negro). Las líneas discontinuas marcan la variación del peso en función del tiempo. Las líneas continuas simplemente muestran el peso final objetivo a alcanzar por cada condición experimental. Una vez alcanzadas las líneas continuas correspondiente a cada condición experimental, significa que la muestra ya no contiene agua en su interior, dando por concluido el proceso de reciclaje del IL. Mediante la variación del peso de cada condición experimental, se puede observar como el peso de la mezcla desciende con el tiempo. Sabiendo que el punto de ebullición del agua es de 100°C y el del [Bmim][Cl] es de 192°C (*1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride* | *C8H15ClN2* | *ChemSpider*, n.d.), se puede concluir que la pérdida del peso se debe a la evaporación del agua.

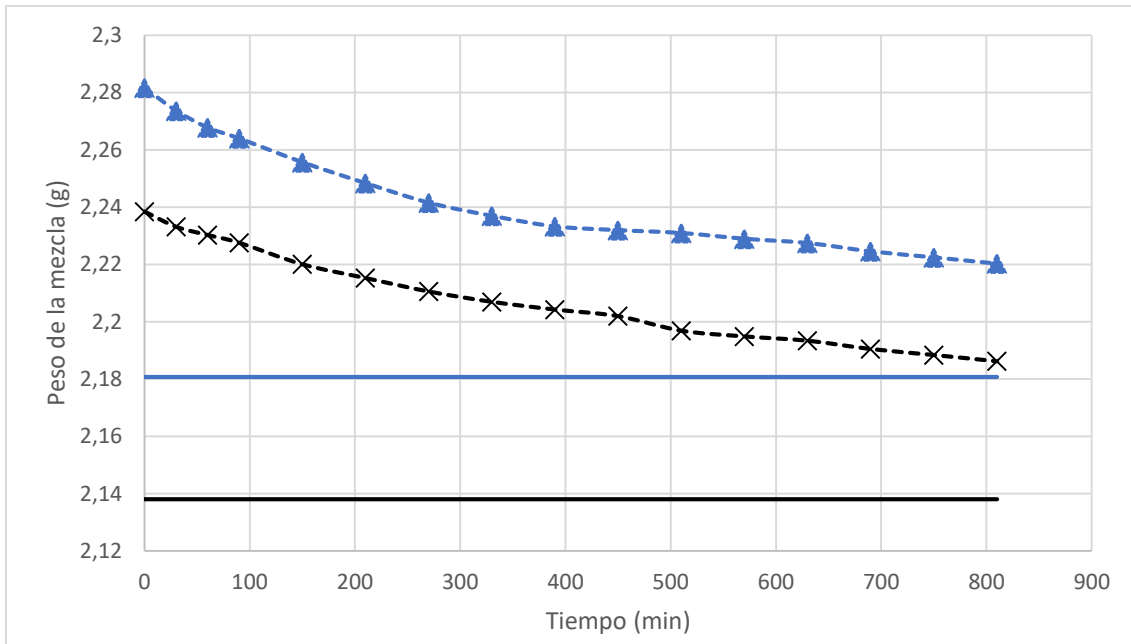


Figura 2. Evolución de la variación de peso en gramos de las condiciones experimentales 1 (azul) y 2 (negro) en función del tiempo en minutos (líneas discontinuas). Las líneas continuas muestran el peso final sin agua en la mezcla.

Debido a problemas con los equipos, no se pudo concluir el experimento, pero los datos recabados fueron suficientes para estimar el tiempo que tardaría cada vial en eliminar el agua. En ambas condiciones experimentales se ha generado una línea de tendencia polinómica de tercer grado a los datos obtenidos, con un coeficiente de determinación (R^2) de 0,9986 en ambas. La ecuación 1 representa la condición experimental 1; y la ecuación 2, la 2.

$$y = -8 \cdot 10^{-11} \cdot x^3 + 1 \cdot 10^{-07} \cdot x^2 - 2 \cdot 10^{-4} \cdot x + 2,2379 \quad (1)$$

$$y = -2 \cdot 10^{-10} \cdot x^3 + 3 \cdot 10^{-07} \cdot x^2 - 1 \cdot 10^{-4} \cdot x + 2,281 \quad (2)$$

A través de la ecuación 1, se obtuvo que para que en la condición experimental 1 se eliminase el agua por completo, requeriría un tiempo de 1125min (18h 45min). En el caso

de la condición experimental 2 (ecuación 2), este tiempo se acorta sensiblemente a 1001min (16h 41min).

Aun trabajando bajo las mismas condiciones, con el mismo IL y con la misma cantidad de agua, los tiempos distan aproximadamente 2h entre ellos. Esto se puede deber a varios aspectos: la cantidad de IL en cada condición experimental varía levemente; también afecta la falta de muestras tomadas más allá de los 810min que hace que la variación del peso en función del tiempo que se hubiese obtenido en el caso de poder haber finalizado el experimento se aleje de la línea de tendencia generada. Todo esto hace que los resultados obtenidos en ambas condiciones experimentales sean meramente orientativos. Aun así, los tiempos de secado son excesivamente altos ya que los tiempos de disolución de materiales celulósicos en IL suelen ir de minutos a unas 6h (Villalta Boza et al., 2022). Esta diferencia de tiempos puede generar un cuello de botella suficientemente importante como para hacer inviable este proceso a escala industrial. También cabe añadir el alto consumo energético que supondría el tener a un sistema a 100°C durante tanto tiempo, y más sabiendo que el valor del producto de interés de este proceso (algodón), es de bajo valor añadido. Tampoco hay que dejar de lado el alto impacto medioambiental que conllevaría el uso de tanta energía calorífica ya solamente en el proceso de secado (el estudio del impacto medioambiental de un proceso de reciclaje de algodón mediante ILs es estudiado más en profundidad en el capítulo 5). Quizás una alternativa a este proceso de reciclaje del IL puede ser una destilación simple para separar el agua del IL tal y como se muestra en Elsayed et al., (2020), rebajando significativamente el tiempo destinado a separar el IL del agua. También sería interesante indagar a nivel económico y medioambiental si hacer la destilación únicamente incrementando la temperatura o con un vacío parcial rebajando así la temperatura de la destilación.

Para la eliminación de impurezas se utilizó el algodón del experimento anterior que contenía IL al extraerlo, y se procedió a lavarlo con agua mediante un ciclo de lavado y finalmente secarlo en una estufa a 100°C.

Partiendo de 0,101g de algodón lavado, se observó que una vez transcurridos los 30 primeros minutos ya no se producía una variación del peso significativa, sino que se mantenía constante, estableciendo de esta manera el tiempo de secado en 30 minutos. Para calcular el peso de algodón seco final, se ha calculó la media de todos los valores de peso obtenidos de los 30min en adelante, obteniendo una media de 0,0168g. En este caso, el valor obtenido ya es del mismo orden de magnitud que el algodón inicial total a tratar (0,0259g), así, se puede considerar que el algodón obtenido está libre de impurezas y que se han producido pérdidas de material celulósico durante el proceso de recuperación del algodón. Las fibras pequeñas que no conseguían ser retenidas en el filtro, se han perdido durante los lavados. También al extraer el algodón de los viales con líquido iónico puede que parte de las fibras de algodón estuviesen aun disueltas o de tan pequeño tamaño que no pudieron ser extraídas mediante pinzas.

Haría falta medir las variaciones de peso en intervalos de tiempo menores para saber cuánto tiempo necesita realmente la muestra para secarse y optimizar este proceso. También el hecho de aumentar la superficie de contacto del algodón haría que se eliminara más rápido el agua y reduciría el uso de recursos energéticos, reduciendo su coste e impacto ambiental.

2.4.3 Disolución de 3% , 4%, 5% y 6% en peso de algodón en [Bmim][Cl]

Para estudiar la disolución de tejido de algodón 100% en [Bmim][Cl], se ha experimentado con la disolución de diferentes porcentajes en peso de tejido algodón (3%, 4%, 5% y 6% en peso). Una vez efectuados los experimentos con un 3% en peso y con un 4% en peso se observó que la disolución del algodón era nula, y por lo tanto se decidió no continuar con porcentajes en peso mayores. El hecho de que el proceso de mezclado no tenía agitación, pudo afectar en la no disolución del algodón ya que no facilitaba la interacción entre el IL y el algodón. En Minnick et al., (2016) se menciona que la presencia de agua en una cantidad superior al 1% en peso en la mezcla, ya hace que la capacidad que tiene el IL de disolver algodón se vea afectada, reduciéndose de manera drástica. En el experimento llevado a cabo, los viales se mantenían destapados con la intención de que la humedad que pudiera contener fuese evaporada y liberada de la mezcla debido a sus 80°C de temperatura de trabajo. Pero el hecho de calentar a 80°C los viales mediante un baño termostático hizo que la cantidad que agua evaporada del baño que contenía el ambiente fuese extremadamente alta y pudiese influenciar en el contenido final de agua en la mezcla de IL y algodón. Por lo tanto, reducir la humedad ambiente al máximo para obtener algodón disuelto en IL, es la prioridad en próximos experimentos.

2.4.4 Disolución de 1%, 2%, 3%, 4% y 5% en peso de tejido de algodón 100% en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO

El proceso de reciclado a temperaturas altas conlleva un elevado consumo energético y, por consiguiente, un mayor impacto ambiental, además de un notable coste económico. Este hecho junto a los problemas encontrados en experimentos previos respecto al uso de un baño termostático con agua para poder alcanzar la temperatura de trabajo, hace que se replantee este proceso.

Se decide bajar la temperatura del proceso, pasando a trabajar en una cámara termostatazada a 37°C. Para poder trabajar con IL a estas temperaturas, se añade un cosolvente. El [Bmim][Cl] es un IL que a 37°C se encuentra en estado sólido, por lo tanto, el rango de trabajo respecto a las ratios molares IL/DMSO, se ve limitado en cuanto a la solubilidad del IL. Eso significa que llegará un punto donde el DMSO estará saturado de IL y no se podrá estudiar la disolución de algodón en ratios elevados. Para evitar este problema, se decide trabajar con [Bmim][OAc] que es un IL que se encuentra en estado líquido a 37°C. Al ser el [Bmim][OAc] miscible en DMSO, no hay límite en cuanto a las ratios que se puede trabajar.

También se decide trabajar con cantidades bajas de porcentaje en peso de algodón para asegurar su disolución. Sabiendo que a 25°C se obtiene una disolución del algodón del 5% en peso en una mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO con una ratio molar de 0,2 durante 15min (Xu et al., 2016) y que la solubilidad aumenta con la temperatura (Jagtap et al., 2018), a 37°C el límite de saturación del algodón debería ser superior a este 5% en peso. Después de 2h de mezcla del algodón a 1% en peso y 2% en peso en diferentes ratios de IL/DMSO (0,04, 0,08, 0,12, 0,16, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 2, 3 y 4) a 37°C , se observó que la disolución del algodón había sido incompleta (Figuras 3 y 4).

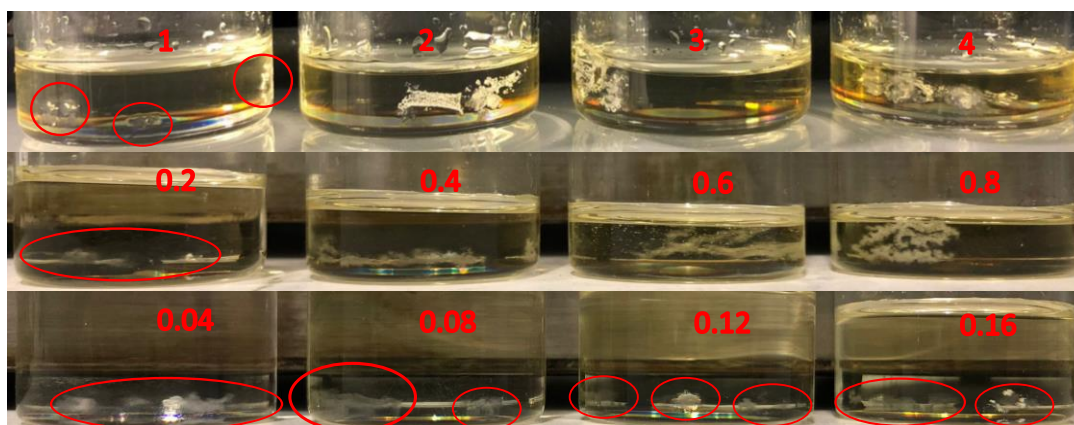


Figura 3. Disolución de 1% en peso de algodón en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO (marcados en rojo) tras 2 horas a 25°C.

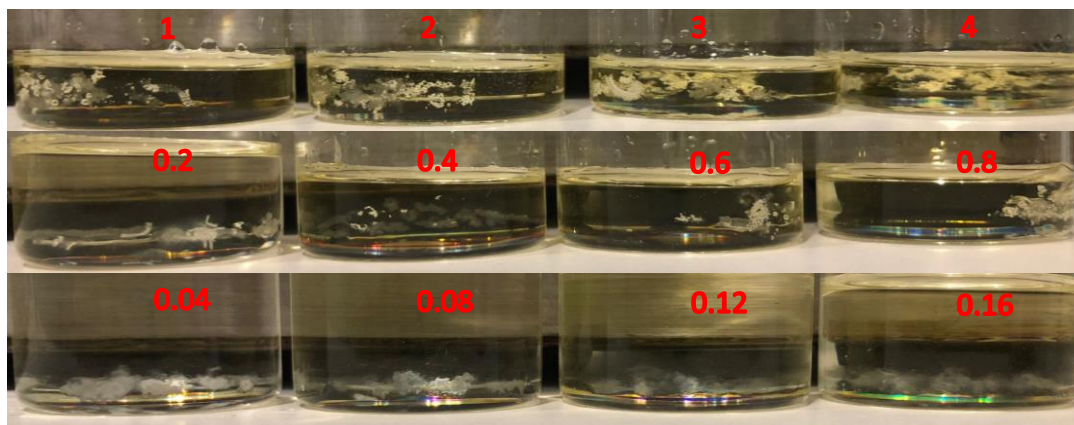


Figura 4. Disolución de 2% en peso de algodón en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO (marcados en rojo) tras 2 horas a 25°C.

Aun así, se puede distinguir en ambas figuras que a ratios molares bajos de entre 0,04 y 0,4 es donde se observa la mayor disolución de algodón (el algodón que se encuentra en la ratio molar de valor 1 en la Figura 3 no está disuelto, pero no se aprecia correctamente en la fotografía). Esto significa que entre estas ratios existe una ratio molar óptimo de trabajo donde se obtiene la mayor cantidad de algodón disuelto. Aun teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente sobre la solubilidad del algodón en la mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO, se observa que no se consigue disolver completamente ni un 1% en peso, deduciéndose que la humedad ambiente interfiere en la disolución. A partir de estos resultados se decide que en futuros estudios se trabajará con porcentajes máxicos de algodón menores y en la ratio molar de [Bmim][OAc]/DMSO óptima para maximizar su solubilización. Cabe añadir que el hecho de que no se mezcle la mezcla mediante agitador, aumenta el tiempo necesario para disolver el algodón, haciendo que quizás 2h no sea suficiente y que al no forzar la interacción del IL con el algodón también se reduce la velocidad de solubilidad del algodón. Por lo tanto, encontrar un sistema de agitación para cantidades tan pequeñas de mezcla y a viscosidades moderadas, podría incrementar la solubilidad del algodón para el mismo tiempo de mezclado, mejorando así los resultados obtenidos. Otra mejora que se podría aplicar sería trabajar con una superficie de contacto mayor del algodón. Para ello se cortaría el tejido de algodón 100% en trozos más

pequeños o se deshilacharía (procedimientos que se muestran en los capítulos 3 y 4). Trabajar con algodón deshilachado en vez de algodón recortado aumentaría la superficie de contacto sin reducir la longitud de las fibras, haciendo que puedan volver a utilizarse en el sector textil para confeccionar. Esto también es aplicable para aumentar su solubilidad en IL, cuanto más superficie de contacto, más rápido se llevará a cabo (Wu & Nancollas, 1998).

2.5 Conclusiones

Para producir un algodón reciclado libre de impurezas es necesario optimizar el proceso de lavado y secado. Se necesita investigar sobre el tiempo de secado de las muestras recicladas y profundizar en la composición del algodón reciclado obtenido para ver si este contiene aun trazas de IL o agua en él. En el proceso de reciclaje del LI se observa una clara tendencia de eliminación de agua. Aun así, tiempos de secado tan largos suponen un gasto energético elevado, lo que conlleva a un notable gasto económico e impacto medioambiental, siendo quizás más interesante una tecnología de destilación simple para poder separar el agua del IL.

Mediante los experimentos llevados a cabo, se refleja la clara necesidad de trabajar en ausencia de agua en el ambiente, ya que reduce de manera drástica la solubilidad del algodón en el IL. También es necesario añadir un sistema de mezclado para cantidades pequeñas de mezcla y que soporte viscosidades moderadas. De igual modo es necesario encontrar la ratio molar IL/DMSO óptima de trabajo para maximizar la disolución del algodón en la mezcla. Finalmente cabe tener en cuenta que aumentar la superficie de contacto del algodón aumentará su velocidad de disolución en el IL. Para ello se propone trabajar con algodón deshilachado ya que aumenta la superficie de contacto sin reducir la longitud de las fibras.

Capítulo 3:

Disolución de diferentes
fuentes de celulosa en
mezclas de líquidos iónicos

3.1 Resumen

En este capítulo se presentan los estudios sobre la disolución de diferentes fuentes de celulosa (algodón y MCC) en ILs. Primero se estudia la disolución de diferentes porcentajes máxicos de algodón blanco recortado en [Bmim][Cl], [Amim][Cl] y [Bmim][OAc] (3 de los ILs más típicos para la disolución de compuestos celulósicos debido a los resultados previos obtenidos) a 80°C y 90°C durante 2h. Se ha observado que la capacidad de solubilizar algodón del [Amim][Cl] es inferior a los otros 2 ILs.

Para continuar con los experimentos posteriores, se decide estudiar los 3 ILs para determinar el que genera mayor solubilidad y mayor rango de ratios molares con el DMSO como cosolvente, siendo el IL seleccionado, el [Bmim][OAc]. Seguidamente se estudia la disolución de la MCC y de trozos de algodón blanco en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 25°C durante 2h para obtener la ratio molar óptima, obteniendo una solubilidad mayor en la ratio de entre 0,16-0,2. A continuación se estudia la conductividad de diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO para corroborar la ratio molar óptima encontrada previamente mediante la concentración de iones del IL en las diferentes ratios molares.

Posteriormente se estudia la disolución de algodón deshilachado en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C durante 2h para aumentar su solubilidad. Se obtiene una solubilidad mayor que la obtenida por la MCC a 25°C, aun teniendo la MCC un grado de polimerización mucho menor. Finalmente se estudia la separación de tejido deshilachado 50% algodón – 50% poliéster mediante la disolución del algodón en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C durante 2h. Se obtiene una solubilidad inferior a la obtenida en la disolución del algodón puro deshilachado, quedando demostrado que la presencia de poliéster afecta en la disolución del algodón.

También se demuestra que la ratio óptima de trabajo de [Bmim][OAc]/DMSO es independiente de la temperatura de trabajo o de la fuente de celulosa a disolver.

3.2 Introducción

En el capítulo 2 se trabaja con [Bmim][Cl] y con [Bmim][OAc] como ILs para estudiar la disolución del algodón. Para poder indagar profundamente en la solubilidad de materiales celulósicos es necesario determinar un IL con el que trabajar de aquí en adelante. En Li et al., (2019) se reportan resultados sobre la solubilidad del algodón en [Amim][Cl], y en Liu et al., (2011), sobre la solubilidad del algodón en [Bmim][Cl] y [Bmim][OAc]. Partiendo de esta información, se decide seleccionar el IL que mejor se ajuste de estos 3 para trabajar a futuro exclusivamente con él. A partir de entonces, se decide trabajar a temperaturas de 25°C y 37°C con la ayuda de un cosolvente (DMSO) para reducir el impacto ambiental relacionado con la demanda de energía que se mencionaba en el capítulo anterior. Esto implica encontrar la relación molar IL/DMSO óptima de trabajo que solubiliza la mayor cantidad de material celulósico posible.

En el mercado pueden encontrarse diferentes tipos de algodón como sería el caso del linter de algodón, el algodón absorbente o el hilo de algodón, existiendo estudios que reportan su solubilidad en procesos de reciclaje químico con ILs tal y como se muestra en el capítulo 2. Aun así, Xu et al., (2013) y Holding et al., (2017) estudian la disolución de MCC como fuente de celulosa, llegando a la conclusión de que las ratios molares IL/DMSO óptimas encontradas se mantienen cuando se cambia de MCC como fuente de celulosa al algodón. Además, la MCC proporciona una solubilidad más rápida debido a su menor grado de polimerización en comparación al algodón (Xu et al., 2013). Por lo tanto, uno de los objetivos es estudiar la solubilidad de la MCC (bajo las mismas condiciones en las que se estudiaría la disolución de algodón) como paso previo a la

disolución del algodón y estudiar si se puede predecir realmente la solubilidad del algodón a partir de la solubilidad obtenida de la MCC.

En este capítulo se llevan a cabo unos primeros estudios para comprender la interacción del algodón con los ILs y cosolventes desarrollando un proto-proceso de reciclaje de algodón mediante reciclaje químico. Durante los experimentos se observa que la presencia de humedad y la ausencia de agitación de la mezcla reducen drásticamente la solubilidad del algodón respecto a resultados reportados en otros estudios. En el caso de la humedad, ya se había reportado previamente en Minnick et al., (2016) el efecto negativo en términos de solubilidad de la celulosa cuando el porcentaje en peso del agua en la mezcla era superior al 1%. Para atacar esta problemática, se decide estudiar la solubilidad del algodón 100% en un ambiente con humedad reducida, pero sin agitación, y por otro lado la solubilidad del algodón con agitación, pero sin reducción de humedad. El objetivo aquí es determinar si realmente existe una mejora en el proceso y decidir aplicar una de las dos a procesos futuros ya que ambas no son materialmente posible.

Otra alternativa para aumentar la solubilidad del algodón es aumentar la superficie de contacto del algodón. De esta manera se decide deshilar el algodón para estudiar si existe un incremento de su solubilidad.

Finalmente, el objetivo de investigar un proceso de reciclaje químico mediante ILs es poder separar tejidos multifibra, compuestos por fibra natural y sintética, en compuestos monofibra. A través de los datos obtenidos en disolución de materiales celulósicos, se indaga en la separación de tejido 50% algodón – 50% poliéster para poder determinar su rendimiento en el proceso de reciclaje químico.

3.3 Materiales y métodos

3.3.1 Materiales

El [Bmim][OAc] (acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, 95%), el [Amim][Cl] (cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio, 97%), el [Bmim][Cl] (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, 98% HPLC) y el DMSO (sulfóxido de dimetilo, 99,9%) se obtuvieron en Sigma-Aldrich (Alemania). La celulosa microcristalina (MCC) se adquirió en Sigma-Aldrich (Alemania). Los trozos de algodón (0,5cm x 0,5cm) se cortaron de una camiseta blanca. Los hilos de algodón se obtuvieron deshilachando una camiseta blanca de algodón. Los hilos de algodón/poliéster se obtuvieron deshilachando una camiseta blanca 50% algodón – 50% poliéster.

3.3.2 Métodos

3.3.3 Disolución de trozos de algodón blanco en diferentes ILs

Las sales utilizadas en este trabajo fueron el [Bmim][Cl], el [Amim][Cl] y el [Bmim][OAc] por sus buenos resultados en estudios previos (Cuissinat et al., 2008; Swatloski et al., 2002; De Silva et al., 2015; De Silva et al., 2014) y los valores favorables de los parámetros de disolvente Kamlet-Taft β y α . β cuantifica la capacidad de aceptación de enlaces de hidrógeno de un disolvente, y α representa la capacidad de donación de enlaces de hidrógeno de un disolvente. Así, β debe ser lo más alto posible para interactuar con los enlaces de hidrógeno de la celulosa de forma óptima y α debe ser lo más bajo posible para evitar la generación de donadores de enlaces de hidrógeno que podrían interactuar con los aceptores de enlaces de hidrógeno del propio IL. En el caso del [Bmim][OAc], [Amim][Cl] y [Bmim][Cl], los valores de estos parámetros son más adecuados que los de otros ILs (Spange et al., 2014; Crowhurst et al., 2006; Jessop et al.,

2012). Para el [Bmim][OAc], β es 0,85 y α es 0,36 (Spange et al., 2014); para el [Bmim][Cl], β es 0,95 y α es 0,32 (Spange et al., 2014) y para el [Amim][Cl], β es 0,85 y para α no hay datos disponibles (Li et al., 2019).

Dado que en capítulo 2 la humedad fue uno de los factores que impidió alcanzar la solubilidad del algodón deseada, se decide preparar las muestras de este experimento en una tienda donde la humedad en su interior es aproximadamente un 50% inferior a la ambiental. Para solubilizar el algodón blanco en los tres ILs seleccionados, se prepararon 15 disoluciones diferentes de algodón en frascos de 40ml de volumen. Para cada IL se prepararon 5 disoluciones diferentes de trozos de algodón blanco (2%, 4%, 6%, 8% y 10% en peso de algodón). Todas las botellas contenían 2 g del IL correspondiente.

En una primera serie de experimentos, las botellas con porcentajes de peso de algodón entre el 2% y el 8% se mantuvieron a 80°C durante 2 horas en un baño de agua termostático. En una segunda serie de experimentos, las botellas con porcentajes de peso de algodón entre el 4% y el 10% se mantuvieron a 90°C durante 2 horas en un baño termostático. Tras la incubación a 80 o 90 grados, se extrajo una muestra de cada botella y se analizó mediante microscopía óptica comprobando el estado de solubilidad del algodón.

3.3.4 Saturación de ILs en DMSO

Se utilizó DMSO como cosolvente del IL para operar a temperaturas inferiores a 90°C con vistas a reducir el consumo de energía. Se prepararon 20 soluciones con diferentes cantidades de IL y DMSO en frascos de 40ml (10 con [Bmim][Cl] y 10 con [Amim][Cl]) como se muestra en la Tabla 6 para determinar el punto de saturación de [Amim][Cl] y [Bmim][Cl].

Tabla 6. Cantidad de IL ([Bmim][Cl] o [Amim][Cl]) y DMSO para cada condición experimental de disolución de IL.

Condición experimental	Porcentaje en peso de IL	DMSO (g)
1	5	5,7
2	10	5,4
3	15	5,1
4	20	4,8
5	25	4,5
6	30	4,2
7	35	3,9
8	40	3,6
9	45	3,3
10	50	3

Las soluciones se mezclaron con un agitador magnético a 25°C durante 2 horas. Tras la mezcla, cada solución se analizó ópticamente para determinar si había alguna partícula sólida de IL en suspensión. Cuando se alcanzó la saturación y se encontró una partícula sólida, se estableció el porcentaje en peso de IL de esa solución como la cantidad máxima de IL que el DMSO puede solubilizar y se obtuvo la relación molar máxima IL/DMSO. El [Bmim][OAc] se excluyó del estudio por ser líquido a temperatura ambiente y, por tanto, completamente miscible en DMSO.

3.3.5 Disolución de MCC en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 25°C

Para este experimento y los que lo preceden, se ha trabajado fuera de la tienda que reduce la humedad ambiente, pero en sustitución se ha añadido un sistema de agitación a las mezclas para aumentar la solubilización del material celulósico. Se realizaron varios experimentos para encontrar la relación molar IL/DMSO óptima para la solubilización de los ILs. Se prepararon 8 frascos de 40ml con 1,98 g de [Bmim][OAc] y la cantidad necesaria de DMSO para obtener la relación molar IL/DMSO deseada (Tabla 7). A continuación, se añadieron 0,001g de MCC a cada frasco y se mezclaron con un agitador magnético a 25°C. Si la MCC se disolvía en un periodo de tiempo inferior a 2 horas, se añadían 0,001g adicionales y se volvía a mezclar. El proceso se repitió hasta que la MCC permaneció sin disolver incluso después de 2 horas de mezcla, observándose el polvo blanco de la MCC en suspensión. Se consideró entonces que el sistema alcanzaba el punto de saturación.

Tabla 7. Relación molar [Bmim][OAc]/DMSO para las diferentes condiciones experimentales de disolución de MCC.

Condición experimental	Ratio molar IL/DMSO	DMSO (g)
1	0,04	19,56
2	0,08	9,78
3	0,12	6,51
4	0,16	4,88
5	0,2	3,90
6	0,4	1,96
7	0,6	1,3
8	0,8	0,98

3.3.6 Disolución de algodón blanco 100% recortado en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 25°C

La relación molar IL/DMSO óptima para disolver los recortes de algodón blanco se determinó experimentalmente. Se llenaron 12 frascos de vidrio de 40ml con 0,02g de recortes de algodón blanco y 1,98g de [Bmim][OAc] y la cantidad de DMSO necesaria para obtener la relación molar IL/DMSO deseada (Tabla 8). La solución se mezcló con un agitador magnético durante 2 horas a 25°C y finalmente se realizó un análisis óptico para identificar la relación molar IL/DMSO que dio lugar a la mayor disolución de algodón.

Tabla 8. Relación molar [Bmim][OAc]/DMSO para cada condición experimental de disolución de trozos de algodón blanco.

Condición experimental	Ratio molar IL/DMSO	DMSO (g)
1	0,04	19,55
2	0,08	9,76
3	0,12	6,5
4	0,16	4,88
5	0,2	3,94
6	0,4	1,95
7	0,61	1,29
8	0,8	0,98
9	0,97	0,81
10	2,02	0,39
11	2,93	0,27
12	3,94	0,2

3.3.7 Disolución de algodón deshilachado en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C

En esta serie de experimentos, se aumentó la temperatura para mejorar la solubilidad del algodón y se deshilachó el algodón para aumentar la superficie de contacto de la fibra y la solución de IL/DMSO. La disolución del algodón se estudió con diferentes ratios molares de IL/DMSO. Se prepararon 8 frascos de 40ml con 1,98g de [Bmim][OAc] en cada uno y la cantidad necesaria de DMSO para obtener las relaciones molares IL/DMSO deseadas: 0,04, 0,08, 0,12, 0,16, 0,2, 0,4 y 0,6.

A continuación, se añadieron 0,001g de algodón blanco deshilachado a cada frasco y se mezclaron a 37°C con un agitador magnético. Si el algodón se disolvía en un periodo de tiempo inferior a 2 horas, se añadían 0,001g adicionales y se mezclaba. El proceso se repitió hasta que el algodón deshilachado permaneció sin disolver incluso después de 2 horas de mezclado. El punto de saturación de cada frasco se determinó ópticamente cuando cualquier fibra blanca permanecía visible transcurridas las 2h de mezcla.

3.3.8 Separación de tejido blanco de composición 50% algodón – 50% poliéster en mezclas de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C

Se estudió la separación de algodón del poliéster en tejidos bajo diferentes ratios de IL/DMSO a 37°C. Las ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO estudiadas fueron 0,04, 0,08, 0,12, 0,16, 0,2 y 0,4. Para este experimento se evitaron ratios superiores (a partir de la proporción molar 0,6) debido a la baja solubilidad del algodón del tejido. Para cada ratio molar, se prepararon 6 frascos de 40ml de volumen con 1,98g de [Bmim][OAc] y la cantidad necesaria de DMSO (de 19,56g a 1,96g) para alcanzar el objetivo deseado. Se añadieron a cada frasco diferentes cantidades de fibras deshilachadas de tejido de algodón-poliéster (50% - 50%). Tras un periodo de mezcla de 2h mediante agitador magnético a 37°C, la mezcla se filtró utilizando un filtro de 1mm de poro. A continuación, la mezcla filtrada se transfirió a un vaso de precipitados de 400ml, donde se añadieron 250ml de agua y se agitó durante 24h a 37°C para precipitar y lavar el algodón de las impurezas presentes en la mezcla IL/DMSO. A continuación, se secó y se pesó el algodón.

Si el algodón de la mezcla no se disolvía, permanecía junto con el poliéster en el filtro como textil no filtrado (NFT del inglés *non-filtered cotton*). Se utilizó la ecuación 3 para

calcular la cantidad de algodón no disuelto (NDC del inglés *non-dissolved cotton*) en porcentaje:

$$NDC = \frac{(\text{gramos de NFT}) - (\text{gramos de poliéster en la muestra})}{(\text{gramos de NFT})} \cdot 100 \quad (3)$$

3.3.9 Análisis de conductividad

La conductividad se determinó mediante un conductímetro INE-EC200EM, MRC Lab a 30°C.

3.3.10 Análisis por microscopía

El análisis por microscopía se realizó a x50 aumentos mediante un microscopio Olympus BH-2 Series.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Disolución de recortes de algodón blanco en diferentes ILs

El primer paso consistió en estimar las condiciones óptimas para la disolución de recortes de algodón blanco en diferentes ILs: [Bmim][Cl], [Amim][Cl] y [Bmim][OAc]. Se probaron porcentajes en peso de algodón comprendidos entre el 2% y el 10% en peso. Las soluciones con concentraciones de algodón entre 2% y 8% en peso se mantuvieron a 80°C mientras que las soluciones entre 4% y 10% en peso se mantuvieron a 90°C. Tras dos horas, se utilizaron técnicas microscópicas para analizar la solubilidad del algodón en cada IL. La Figura 5 muestra cómo el algodón se disolvió en los diferentes ILs al 2%, 4% y 6% en peso. Sin embargo, cuando la concentración de algodón aumentó hasta el 8% en peso, el algodón no pudo disolverse en los diferentes ILs.

La Figura 6 muestra los resultados al aumentar la temperatura a 90°C para evitar las limitaciones de disolución observadas a 80°C. A 90°C, el algodón se disolvió claramente en los diferentes ILs al 4% y 6% en peso, como era de esperar. En cuanto a la concentración al 8% en peso, [Amim][Cl] fue el único IL que no pudo disolver completamente el algodón, mientras que [Bmim][Cl] y [Bmim][OAc] no pudieron disolver el algodón al 10% en peso. Aunque las imágenes de la Figura 6 con algodón al 8% y al 10% en peso parecen similares, cuando se observaron los viales, en el vial de algodón al 8% en peso con [Bmim][Cl] y [Bmim][OAc], el IL todavía estaba disponible para interactuar con la celulosa. Este IL disponible se identifica por tener una viscosidad inferior a la del resto de la mezcla. Por lo tanto, se consideró que la mezcla no estaba saturada, ya que con un 10% en peso de algodón, no había IL disponible.

El hecho de haber reducido la humedad ambiente aproximadamente un 50% ha incrementado drásticamente la solubilidad del algodón si se compara con los resultados obtenidos en el capítulo 2 donde no se disolvía en su totalidad ni un 1% en peso de algodón. Este incremento de solubilidad que llega al 6% en peso de algodón en el caso del [Bmim][Cl] trabajando a 80°C, queda aún lejos de la solubilidad máxima reportada por Liu et al., (2011), siendo esta del 10% en peso de algodón tras 15min de mezclado. En Liu et al., (2011) también se reporta que a 90°C y 7h de mezclado, el porcentaje de algodón disuelto es del 13% en peso en [Bmim][Cl]. En este caso, la diferencia de tiempo y el factor de usar un agitador, puede ser clave para la diferencia de solubilidad de algodón obtenida en nuestro experimento si se compara con la obtenida a 90°C y 7h de mezclado de Liu et al., (2011).

Li et al., (2019) reportan que la solubilidad del algodón en [Amim][Cl] a 80°C es del 6,64% en peso, y que a 90°C es del 7,69% en peso tras 2h de mezclado en ambos casos. Estas solubilidades concuerdan con los resultados obtenidos en este experimento ya que

la solubilidad máxima de algodón en [Amim][Cl] es del 6% en peso tanto a 80°C como a 90°C, siendo inviable la disolución de un 8% en peso de algodón para ambas temperaturas.

En Liu et al., (2011) se obtiene una solubilidad de algodón en [Bmim][OAc] del 15% en peso a 90°C tras 7h de mezclado. Teniendo en cuenta que, en el mismo estudio, el algodón alcanzaba una solubilidad del 13% en peso en el [Bmim][Cl] a 90°C tras 7h de mezclado, se deduce aquí que la solubilidad del algodón es mayor en [Bmim][OAc] y que a 80°C y 15min de mezclado, la solubilidad del algodón sería igual o superior a la obtenida cuando el [Bmim][Cl] era el disolvente. Aunque los resultados obtenidos en el experimento aquí realizado sean iguales en [Bmim][Cl] y [Bmim][OAc], si se estudiara la disolución de algodón en intervalos más pequeños de porcentajes en peso, se podría apreciar una mayor solubilidad en [Bmim][OAc] según las conclusiones extraídas a por Liu et al., (2011).

En el capítulo 1 se muestran los valores de β de los parámetros de Kamlet – Taft de cada uno de estos tres ILs, siendo el del [Amim][Cl] el más bajo (0,83), seguido del valor de β del [Bmim][Cl] (0,84-0,95) y finalmente el más elevado lo tiene el [Bmim][OAc] (0,85-1,161). Los valores de β concuerdan con la solubilidad obtenida en cada uno de los 3 ILs estudiados, demostrando que cuanto más elevada es β , mayor es la solubilidad del algodón en el IL. Aun así, la solubilidad del algodón en el IL depende también de los valores de α y π de los parámetros de Kamlet – Taft, ya que si α es muy elevada, reducirá la solubilidad del algodón, aunque el valor de β sea elevado.

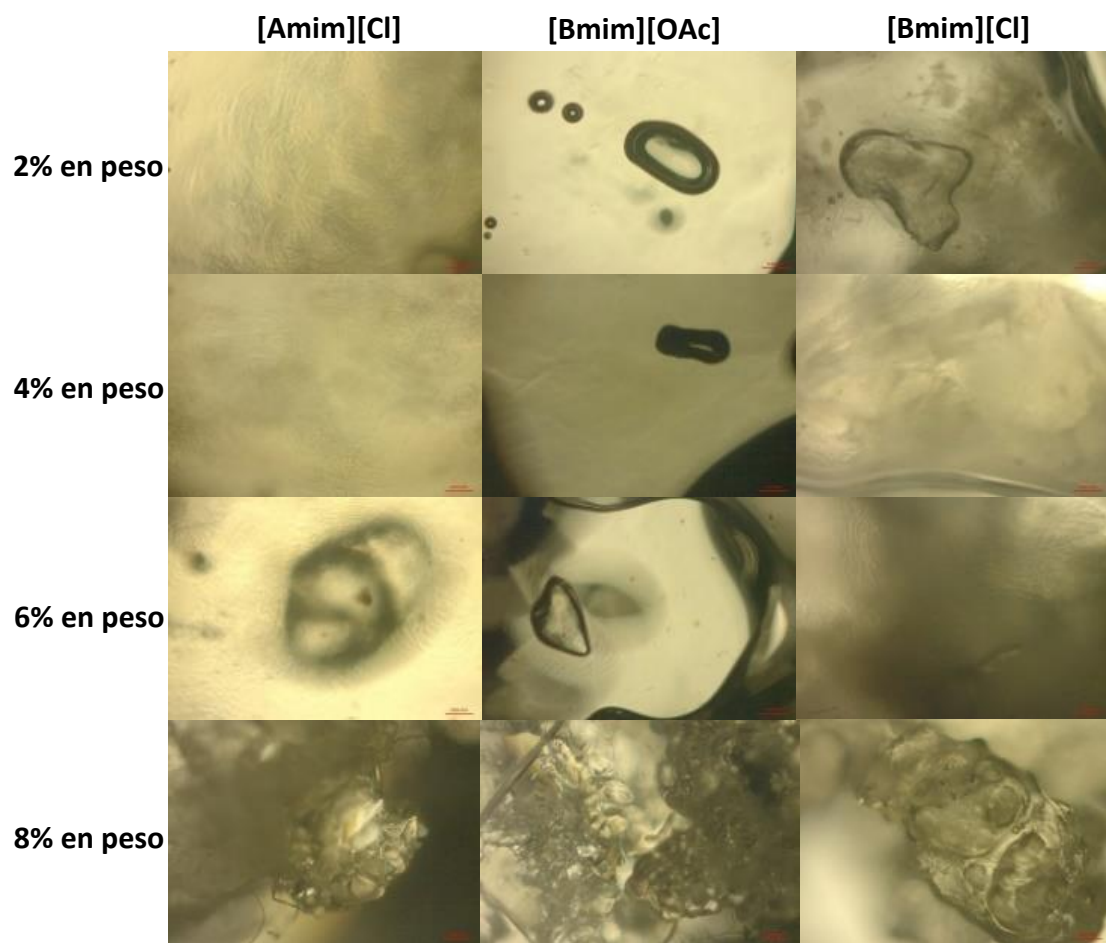


Figura 5. Imágenes de la disolución del algodón tras 2 horas de mezcla a 80°C a x50 aumentos.

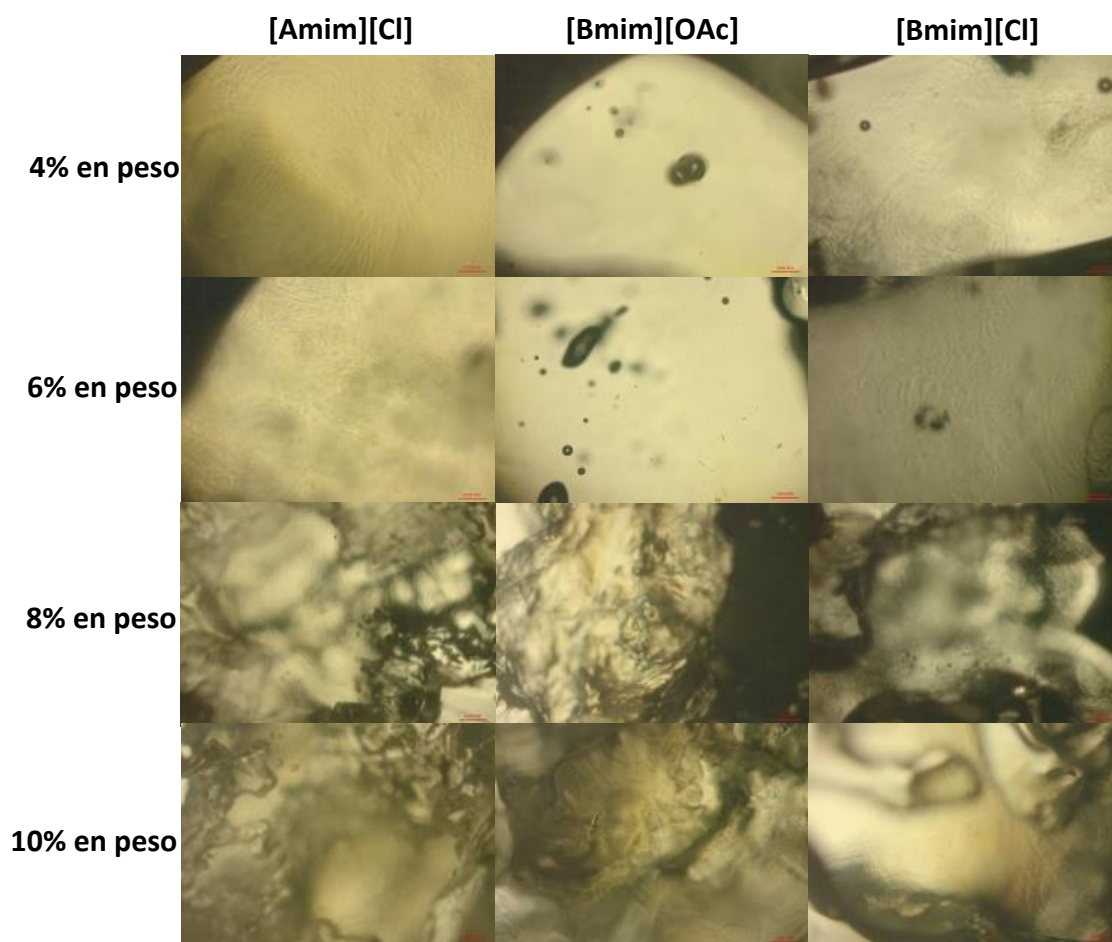


Figura 6. Imágenes de la disolución del algodón tras 2 horas de mezcla a 90°C a x50 aumentos.

La Tabla 9 muestra un resumen cualitativo de la solubilidad del algodón en los diferentes ILs estudiados. Las Figuras 5 y 6 muestran que cuanto mayor es la temperatura, mayor es la solubilidad del algodón en [Bmim][OAc] y [Bmim][Cl]. Tal y como se muestra en el capítulo 1, el [Amim][Cl] tiene un valor β inferior en comparación con el [Bmim][Cl] y el [Bmim][OAc], por lo que era de esperar que el [Amim][Cl] tuviera una solubilidad menor.

Tabla 9. Solubilidad cualitativa de diferentes porcentajes en peso de algodón, en [Bmim][Cl], [Bmim][OAc] y [Amim][Cl] a 80°C y 90°C. "+" significa soluble y "-" insoluble.

Porcentaje en peso de algodón	[Bmim][Cl]		[Bmim][OAc]		[Amim][Cl]	
	80°C	90°C	80°C	90°C	80°C	90°C
2	+	+	+	+	+	+
4	+	+	+	+	+	+
6	+	+	+	+	+	+
8	-	+	-	+	-	-
10	-	-	-	-	-	-

3.4.2 Selección del mejor IL como disolvente del algodón

La disolución del algodón a 80°C y 90°C conlleva una alta demanda de energía, incrementando así el coste del proceso y elevando el impacto ambiental del mismo. La utilización de un cosolvente ha demostrado su eficacia a temperatura ambiente, ofreciendo una alternativa prometedora.

En el capítulo 2 se argumentó la importancia de encontrar la ratio molar IL/DMSO óptima de trabajo para maximizar la solubilidad del algodón en la mezcla. El [Bmim][OAc], al ser líquido a temperatura ambiente y miscible en DMSO, permite alcanzar un rango infinito de ratios molares IL/DMSO. Por otro lado, el [Bmim][Cl] y el [Amim][Cl] son sólidos a temperatura ambiente y, por lo tanto, el [Amim][Cl] y el [Bmim][Cl] deben disolverse primero en DMSO antes de poder disolver el algodón. Por lo tanto, se añade una limitación, ya que habrá una cantidad máxima de [Amim][Cl] y [Bmim][Cl] que pueda disolverse en DMSO. El estrecho rango de relaciones molares IL/DMSO viene determinado por la solubilidad máxima de cada IL en DMSO y podría no ser lo suficientemente amplio como para disolver eficazmente la celulosa.

Los puntos de saturación del [Amim][Cl] y del [Bmim][Cl] en DMSO se determinaron como 45% en peso para ambos casos. La relación molar máxima obtenida para la mezcla [Amim][Cl]/DMSO fue de 0,33, y para la mezcla [Bmim][Cl]/DMSO fue de 0,3. Finalmente, el [Bmim][Cl] y el [Amim][Cl] no se seleccionaron dado que el objetivo era obtener un amplio rango de relaciones molares IL/DMSO de mínimo hasta 0,8 o 1 para trabajar con ellas. Así pues, se eligió el [Bmim][OAc] debido a su miscibilidad y solubilidad en DMSO, ya que no existe ninguna limitación en cuanto a las relaciones molares de IL/DMSO que pueden alcanzarse.

3.4.3 Disolución de MCC en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 25°C

La MCC está compuesta por cadenas de celulosa, pero con un grado de polimerización (DP) mucho menor que la celulosa de algodón (Xu et al., 2013). Esto hace que trabajar con ella sea mucho más fácil y sencillo. Al emplear inicialmente MCC, se puede establecer una línea de base para compararla con futuras investigaciones que incluyan algodón disuelto.

Se prepararon varios frascos con diferentes relaciones molares de [Bmim][OAc]/DMSO. La Tabla 10 muestra los resultados obtenidos para la disolución de MCC a diferentes relaciones molares de [Bmim][OAc]/DMSO y 25°C. La solubilidad de MCC para cada relación molar de [Bmim][OAc]/DMSO se determinó añadiendo MCC hasta que se observó MCC sin disolver mediante la observación de partículas blancas sólidas en suspensión. La relación molar que presentó la mayor solubilidad de MCC (0,043g de MCC disueltos en la mezcla [Bmim][OAc]/DMSO) fue 0,16 (es decir, 2,16g de MCC por 100g de IL). Se obtuvieron resultados similares de solubilización de MCC para una relación molar de 0,2 [Bmim][OAc]/DMSO. Confirmamos de esta forma que la relación

molar óptima [Bmim][OAc]/DMSO se situaba entre 0,16 y 0,2. Para el resto de las relaciones molares [Bmim][OAc]/DMSO, se obtuvieron valores inferiores de disolución de MCC. Cuando las relaciones molares [Bmim][OAc]/DMSO son inferiores a 0,16, la cantidad de cosolvente no es suficiente para disolver todo el IL en él. Para las relaciones molares [Bmim][OAc]/DMSO superiores a 0,2, hay un exceso de DMSO que reduce la concentración de IL en la mezcla y, por tanto, disminuye la disolución del algodón.

Tabla 10. MCC disuelta y ratio másica de MCC disuelta a diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 25°C.

Ratio molar IL/DMSO	0,04	0,08	0,12	0,16	0,2	0,4	0,6	0,8
MCC (g)	0,011	0,021	0,029	0,043	0,042	0,025	0,022	0,016
Ratio másica MCC/ILx100	0,53	1,06	1,47	2,16	2,08	1,26	1,11	0,8

Estos resultados no concuerdan con los de Xu et al., (2013), que hallaron una relación molar óptima de [Bmim][OAc]/DMSO de 2,54, mucho mayor que la relación óptima hallada en este estudio (0,16-0,2). Según ellos, la solubilidad del MCC a 25°C es del 15% en peso, mientras que nosotros encontramos una solubilidad máxima del 2,16% en peso. Estas diferencias pueden atribuirse a la humedad en los experimentos realizados en este estudio. Esto es especialmente significativo cuando los niveles de agua superan el 1% en peso (Swatloski et al., 2002). A partir de este momento se decidió añadir un sistema de agitación en sustitución a la tienda que reduce la humedad ambiente. Este cambio se ha hecho porque se quiere probar si la ratio molar IL/DMSO óptima es independiente de la fuente de celulosa, y continuar trabajando en la tienda es inviable debido a la manipulación y maniobrabilidad que se requiere en futuros experimentos de este capítulo.

3.4.4 Disolución de recortes de algodón en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 25°C

Es interesante comparar los resultados de la disolución de MCC con la solubilidad de cadenas de celulosa más largas con un mayor grado de polimerización (Xu et al., 2013). El estudio de disolución de MCC realizado en este capítulo permitió comprender la disolución de celulosa en [Bmim][OAc]/DMSO y sentó las bases para la experimentación con fuentes de celulosa más complejas, como el algodón. Se prepararon diferentes proporciones molares de [Bmim][OAc]/DMSO en botellas de 40ml para disolver 0,02g de recortes de algodón blanco. La relación molar óptima [Bmim][OAc]/DMSO obtenida se situó entre 0,16 y 0,2 (Figura 7). En este rango de relaciones molares se puede apreciar que el algodón está más solubilizado que en las otras relaciones molares. Por lo tanto, el comportamiento de la celulosa observado en los experimentos anteriores con MCC se mantuvo, aunque se cambiara la fuente de celulosa por algodón. Xu et al., (2013) reportan que la ratio molar [Bmim][OAc]/DMSO a la cual se obtiene la mayor solubilidad de distintos tipos de algodón (algodón nativo y algodón absorbente) es de 2,54. La ratio es el mismo que reportan para el caso de la disolución de la MCC. En el caso de las ratios molares [Bmim][OAc]/DMSO óptimas encontradas hasta ahora en este capítulo son siempre alrededor de 0,16 – 0,2, distando mucho de las reportadas por Xu et al., (2013).

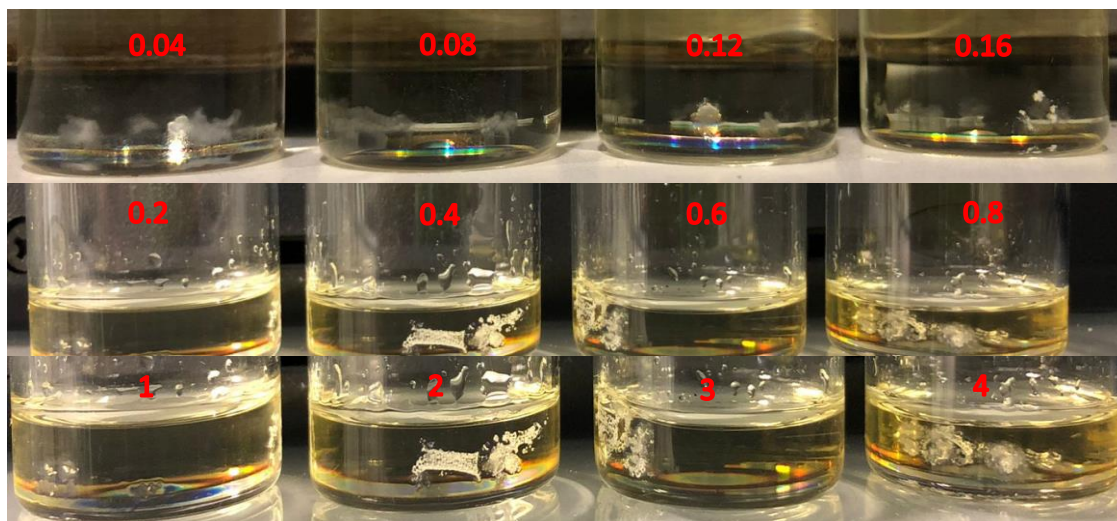


Figura 7. Imagen con las mezclas de 0,02g de trozos de algodón blanco en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO (marcadas en rojo) después de 2h a 25°C.

3.4.5 Ratio molar óptima de [Bmim][OAc]/DMSO mediante conductividad

Los dos experimentos anteriores se analizaron ópticamente. Para determinar con mayor precisión la relación molar óptima [Bmim][OAc]/DMSO, en los nuevos experimentos se emplearon mediciones de conductividad. Se llenaron 9 botellas (40ml) con diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO (0,04, 0,08, 0,12, 0,16, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 1) y se mezclaron durante 10min a 30°C (Tabla 10). La concentración de iones está relacionada con la conductividad iónica: la conductividad aumenta a medida que aumenta la concentración de iones (Aguado et al., 2006). La conductividad más alta debería corresponder a la relación molar óptima obtenida en los experimentos de disolución de MCC y de recortes de algodón. La conductividad de diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO fue estudiada previamente por Xu et al., (2013) a 25°C, quienes obtuvieron una ratio molar óptima de [Bmim][OAc]/DMSO de 5,81. Esta ratio fue superior a la determinada por los mismos autores al disolver MCC (2,54). La Figura 8 muestra la conductividad de las diferentes ratios molares [Bmim][OAc]/DMSO. Se obtuvo la conductividad máxima con la misma ratio molar que para el experimento de disolución de MCC y de recortes de algodón. La conductividad máxima, 6,45mS/cm,

corresponde a una ratio molar [Bmim][OAc]/DMSO de 0,2. Estos resultados corroboran la ratio molar óptima para disolver MCC y recortes de tejido de algodón obtenida previamente y distan mucho de los reportados en Xu et al., (2013).

La interacción entre el IL y el DMSO es parcial en los valores de ratios molares inferiores a 0,16 - 0,2. En consecuencia, parte del IL sigue interactuando predominantemente en el interior. Cuando la ratio molar alcanza un valor de 0,16-0,2, todo el IL interactúa con el DMSO. Al mismo tiempo, el DMSO está saturado de IL, por lo que la concentración y la conductividad son máximas. Cuando las ratios molares son mayores, la concentración de iones y la conductividad disminuyen debido a la dilución del [Bmim][OAc] en DMSO.

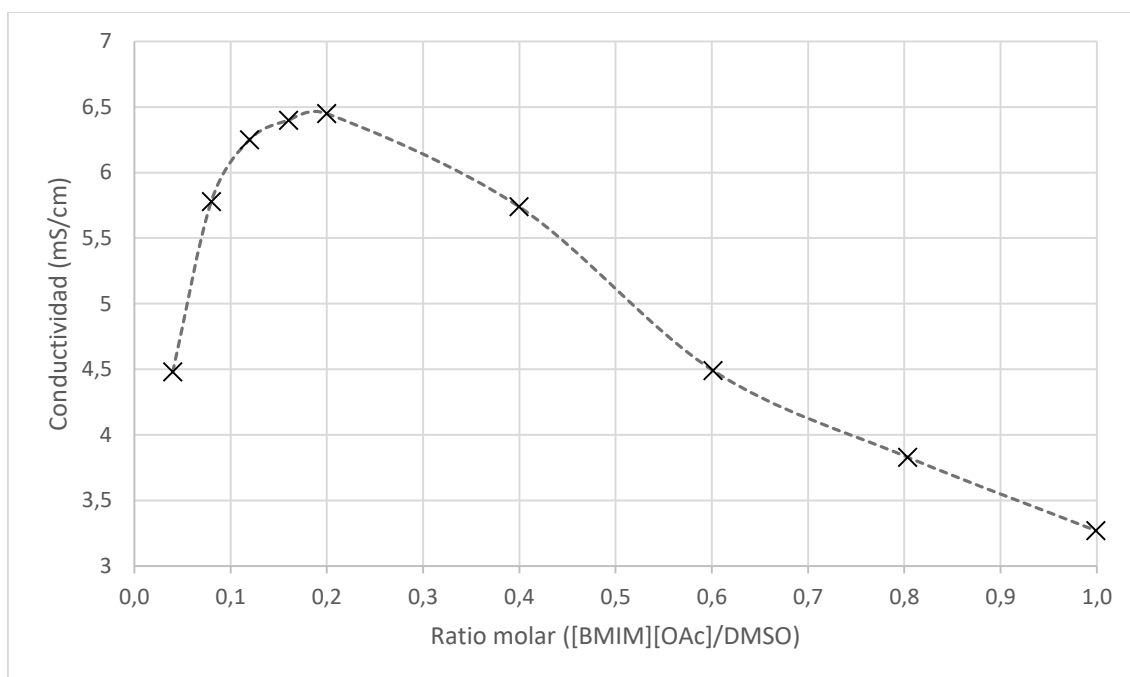


Figura 8. Conductividad para diferentes ratios molares IL/DMSO.

3.4.6 Disolución de algodón deshilachado en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C

Para mejorar el proceso de disolución del algodón, se modificaron las características físicas del algodón, pasando de recortes de algodón a algodón deshilachado. Este cambio aumentó la superficie del algodón potenciando así la interacción con el [Bmim][OAc]. En las mismas condiciones experimentales, la cantidad de algodón disuelto debería ser mayor. Además, se aumentó la temperatura a 37°C, lo que también mejora aún más la disolución y se esperan mejores resultados que los de los experimentos a 25°C. La ratio molar óptima [Bmim][OAc]/DMSO obtenida en estas nuevas condiciones experimentales fue de 0,2, con un máximo de 0,057g de algodón deshilachado disuelto (Tabla 11). Estos resultados sugieren que, aunque la temperatura sea diferente, la ratio molar óptima sigue siendo la misma. Además, la temperatura ha aumentado la solubilidad de la celulosa, ya que es mayor que en el experimento de disolución de la MCC a 25°C, cuando la MCC tiene una DP mucho menor y, por tanto, una mayor facilidad para disolverse que el algodón.

Tabla 11. Algodón deshilachado disuelto y ratio másica de algodón disuelto en diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C.

Ratio molar IL/DMSO	Algodón deshilachado (g)	Ratio másica algodón/ILx100
0,04	0,024	1,21
0,08	0,029	1,47
0,12	0,042	2,13
0,16	0,052	2,58
0,2	0,057	2,88
0,4	0,038	1,93
0,59	0,023	1,17
0,79	0,021	1,06

En Xu et al., (2013) obtienen una solubilidad de algodón nativo y algodón absorbente del 3,5% en peso y 6% en peso respectivamente en la ratio molar [Bmim][OAc]/DMSO óptimo encontrado por ellos (2,54) a 35°C. Estos valores son más elevados que los encontrados en este trabajo experimental, pero dado que su ratio molar óptima difiere mucho del nuestra, no es una comparativa fiable. Además, el persistente problema de la menor solubilidad de la celulosa debido a la humedad sigue siendo existiendo en todos los experimentos (Swatloski et al., 2002). Por lo tanto, un paso importante para mejorar la solubilidad consiste en minimizar el contenido de humedad, buscando una concentración inferior al 1% en peso (Swatloski et al., 2002) para optimizar al máximo el potencial de los líquidos iónicos.

3.4.7 Separación de tejido blanco de composición 50% algodón – 50% poliéster en mezclas de [Bmim][OAc]/DMSO a 37°C

Uno de los principales objetivos en la industria del reciclaje textil es separar los textiles de algodón-poliéster en algodón puro y/o fibras de poliéster puro (Subramanian et al., 2022). El uso de ILs es uno de los procesos químicos utilizados para separar compuestos orgánicos-sintéticos multifibra, asegurando la recuperación de fibras con un 100% de pureza (De Silva et al., 2014). En este apartado se estudia la separación algodón-poliéster mediante la mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO.

La relación molar óptima de [Bmim][OAc]/DMSO y el porcentaje en peso máximo de algodón disuelto se encontraron en la sección anterior para el algodón deshilachado.

Para cada relación molar [Bmim][OAc]/DMSO (0,04, 0,08, 0,12, 0,16, 0,2 y 0,4), se prepararon seis frascos con un volumen de 40 ml. En cada frasco se añadieron diferentes cantidades de textil deshilachado (50% algodón - 50% poliéster) a 37°C (Tabla 12). El contenido se mantuvo agitado magnéticamente durante 2 horas, seguido de una filtración, lavado y secado, como se ha detallado previamente en la sección de materiales y métodos. Las dos primeras condiciones experimentales de cada ratio molar tenían una cantidad inicial de textil 50% algodón - 50% poliéster conteniendo una cantidad de algodón por debajo del límite de saturación identificado en el experimento anterior de disolución de algodón deshilachado de este capítulo. La tercera condición experimental tenía una cantidad inicial de algodón igual al límite de saturación, y las tres últimas condiciones experimentales contenían una cantidad de algodón superior al límite de saturación. Así pues, para la primera, segunda y tercera condición experimental se esperaba una disolución completa del algodón. Por otra parte, se esperaba obtener poliéster y exceso de algodón en el filtro para las tres últimas condiciones experimentales, porque la cantidad de algodón superaba el límite de saturación.

Tabla 12. Peso de fibras deshilachadas 50% algodón - 50% poliéster en diferentes condiciones experimentales a diferentes ratios molares [Bmin][OAc]/DMSO.

Condición experimental	Ratio IL/DMSO					
	0,04	0,08	0,12	0,16	0,2	0,4
	Cantidad de fibras deshilachadas 50% algodón – 50% poliéster (g)					
1	0,039	0,051	0,075	0,096	0,105	0,065
2	0,045	0,055	0,08	0,101	0,11	0,07
3	0,05	0,06	0,085	0,105	0,115	0,075
4	0,055	0,065	0,09	0,11	0,12	0,08
5	0,06	0,07	0,095	0,116	0,125	0,085
6	0,066	0,075	0,1	0,121	0,13	0,09

Se calculó la cantidad de tejido que quedaba en el filtro después de filtrar, lavar y secar la mezcla. Se calculó si había algodón no disuelto como parte del tejido retenido. Para cada condición experimental se calculó la diferencia porcentual de algodón para conocer la cantidad de algodón no disuelto que quedaba en el filtro (Tabla 13).

Tabla 13. Diferencia porcentual de algodón para cada ratio molar en cada condición experimental.

Condición experimental	Ratio IL/DMSO					
	0,04	0,08	0,12	0,16	0,2	0,4
1	11,36	20,31	30,56	31,43	40,34	41,96
2	13,46	25,68	31,03	37,65	38,20	43,55
3	13,79	31,82	38,41	42,31	35,39	37,5
4	16,67	16,67	34,78	36,05	36,84	44,44
5	16,67	20,45	34,93	40,82	39,32	43,33
6	15,38	25	35,06	37,63	43,97	42,31

En Li et al., (2019) se reporta que la solubilidad del algodón en [Amim][Cl] a 80°C es del 6,64% en peso tras 2h de mezclado en ambos casos. En De Silva et al., (2014) se estudia una disolución de tejido 50% algodón – 50% poliéster mediante el uso de [Amim][Cl]. Esta disolución se efectúa añadiendo un 10% en peso del tejido mencionado a un vial con [Amim][Cl] y se agita durante 6h a 80°C. Finalizado el proceso, se obtiene una disolución del algodón cercana al 100%, obteniendo de manera prácticamente pura el algodón por un lado y el poliéster por el otro. Si en Li et al., (2019) alcanzan una solubilidad del algodón del 6,64% en peso a 80°C en tan solo 2h, y en De Silva et al., (2014) necesitan 6h a 80°C para llegar a tener un 5% en peso de algodón disuelto en el [Amim][Cl], significa que el poliéster dificulta excesivamente la disolución del algodón, ya que la única diferencia entre Li et al., (2019) y De Silva et al., (2014) es la composición de la fibra.

En el caso del experimento reflejado en las Tablas 12 y 13, se puede apreciar que el poliéster complica la disolución del algodón para todas las ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO tal y como se ha deducido al comparar Li et al., (2019) y De Silva

et al., (2014). El umbral de saturación identificado para el algodón deshilachado difiere cuando el algodón se combina con poliéster. La disminución en la disolución del algodón puede que se produzca debido a que las fibras de poliéster protejan de alguna manera al algodón de la interacción con el IL. Tal y como se ha deducido al comparar Li et al., (2019) y De Silva et al., (2014), con un tiempo de mezclado mayor, el porcentaje en peso de algodón disuelto debería coincidir idealmente con los resultados observados en el experimento de disolución de algodón deshilachado realizado en este capítulo.

3.5 Conclusiones

A partir del trabajo realizado con [Bmim][OAc] como IL a bajas temperaturas con DMSO como cosolvente, se demostró que la ratio molar óptima de [Bmim][OAc]/DMSO para disolver la mayor cantidad de algodón o MCC es independiente de la fuente de celulosa y de la temperatura de trabajo si trabajamos entre 25°C y 37°C. Para ambas fuentes de celulosa, la relación molar óptima encontrada se sitúa entre 0,16 y 0,2. Posteriormente se probó mediante análisis de conductividad a diferentes ratios molares de [Bmim][OAc]/DMSO, obteniéndose los mismos resultados. Cuando la fibra no es de algodón puro, sino que es mezcla de algodón con poliéster, la solubilidad del algodón disminuye drásticamente en las mismas condiciones de tiempo y temperatura de mezcla que en el algodón puro. El poliéster interfiere de alguna manera en la accesibilidad de la fibra de algodón al IL, por lo que se requiere más tiempo de mezcla para la solubilización. En futuros experimentos, optimizar la solubilidad del algodón cuando se encuentra en fibras mezcladas con poliéster sería un buen punto en el que centrarse, empezando por reducir la humedad ambiente a casi 0, ya que ésta interfiere negativamente en la solubilidad de la celulosa en IL.

Capítulo 4:

Desarrollo de un proceso
completo de disolución de
algodón

4.1 Resumen

En este capítulo se presentan los balances de materia del proceso de disolución de algodón en una mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO a una ratio molar de 0,16 a 37°C con diferentes tiempos de mezclado (2h, 4h y 5 días). En cada estudio se preparan varios viales de vidrio de 40ml con 5,95g de [Bmim][OAc] y 14,65g de DMSO. Para los experimentos de 2h de tiempo de mezclado, se estudian las cantidades de algodón a disolver de: 0,1g, 0,2g, 0,3g, 0,4g, 0,5g y 0,6g. Para los experimentos de 4h, se estudian las cantidades de algodón a disolver de: 0,4g, 0,6g y 0,8g. Para la última tanda de experimentos, se estudian las cantidades de: 1g, 1,5g y 2g. Una vez transcurrido el tiempo de mezclado, el contenido del vial se filtra mediante un filtro de 1mm de poro. El filtrado se lava con agua durante 24h a 37°C para precipitar el algodón y eliminar el DMSO y el [Bmim][OAc] del algodón. Posteriormente se filtra mediante un filtro de 1mm de poro para recuperar la fracción sólida (algodón precipitado) y este último se seca a 37°C durante 24h. En el caso del material retenido en el filtro, se lava en agua a 37°C durante 24h para eliminar trazas de DMSO y [Bmim][OAc], y posteriormente se seca la fracción sólida a 37°C durante 24h. Finalizado todo este proceso, se lleva a cabo un balance de materia para estudiar pérdidas o acumulación de impurezas en el algodón obtenido.

En el caso de los experimentos de 2h y 4h de tiempo de mezclado, los valores de algodón disueltos obtenidos han sido prácticamente iguales, se mantenían siempre por debajo de los 0,4g de algodón disuelto. En el caso de 5 días de tiempo de mezclado, esta cantidad aumentaba hasta 1g de algodón disuelto.

Las muestras de algodón filtrado y seco del proceso de disolución de algodón de 5 días de tiempo de mezclado han sido analizadas mediante un análisis termogravimétrico, mostrando que el proceso de lavado y secado no es óptimo ya que las muestras contienen trazas de DMSO, de [Bmim][OAc] y de agua.

4.2 Introducción

Reciclar los tejidos multifibra es uno de los grandes retos en el sector textil. El objetivo de este proceso de reciclaje es descomponer el tejido a reciclar en sus componentes iniciales de manera que el hilo reciclado que se genere sea monofibra (es decir, compuesto 100% de un solo material) mediante procesos de reciclaje químico. En el capítulo anterior se ha indagado en el proceso químico de reciclaje mediante líquidos iónicos y cosolvente a 37°C, y se ha observado que el comportamiento de un tejido 100% algodón es totalmente distinto en términos de disolución comparado con un tejido 50% algodón – 50% poliéster ya que cuando contiene poliéster, la solubilidad del algodón es menor trabajando bajo las mismas condiciones experimentales. Partiendo de estas conclusiones, se decide indagar más en profundidad en el proceso de reciclado químico del algodón mediante líquidos iónicos por medio de balances de materia para una mayor comprensión del proceso de disolución, filtrado, precipitado, lavado y secado del algodón y poder optimizarlos antes de añadirle otra variable al proceso de reciclaje químico que sería la presencia del poliéster.

Por otro lado, en el capítulo 2 se demuestra mediante balances de materia que el algodón reciclado tras la precipitación contenía impurezas y es por ello por lo que se decidió añadir un proceso de lavado. En este capítulo se aplica un proceso de lavado que parte del que se desarrolló en el capítulo 2 ya que en este capítulo el tiempo de lavado se extiende a 24h. Una vez finalizado el proceso de lavado, se decide analizar las muestras de algodón obtenidas una vez secas. Esto se hace mediante un análisis termogravimétrico para poder identificar si hay o no impurezas y poder razonar si el proceso de lavado ya está optimizado o requiere cambios.

4.3 Materiales y métodos

4.3.1 Materiales

El [Bmim][OAc] (acetato de 1-Butilo-3-metilimidazolio, $\geq 95\%$) y el DMSO (sulfóxido de dimetilo) se obtuvieron a través de Sigma-Aldrich (Alemania). El tejido 100% algodón se obtuvo de una camiseta blanca de algodón 100%.

4.3.2 Disolución de algodón con diferentes tiempos de mezclado

Se han realizado varios experimentos sólo con tejido de algodón 100%, con el fin de estudiar la disolución del algodón a 37°C . Para los experimentos de 2h de tiempo de mezclado, se prepararon diferentes cantidades de tejido (0,1g, 0,2g, 0,3g, 0,4g, 0,5g y 0,6g de tejido de algodón 100%) para estudiar cómo evoluciona la disolución del algodón a medida que aumenta la cantidad de tejido durante una mezcla a 37°C durante dos horas. Se prepararon 18 viales (cada uno con la cantidad de algodón preparada anteriormente por triplicado) de 40ml de volumen con 5,95g de [Bmim][OAc] y 14,65g de DMSO para trabajar con la ratio molar óptima encontrada en el capítulo anterior de IL/DMSO de 0,16. Cada vial se mezcló mecánicamente durante 2h a 37°C .

También se realizaron experimentos aumentando a 4h de tiempo de mezcla, manteniendo la temperatura a 37°C . A medida que el tiempo de mezcla es mayor, la solubilidad del algodón aumenta, por lo que las cantidades de tejido preparadas para estos experimentos aumentaron, siendo estas de 0,4g, 0,6g y 0,8g. Se prepararon 9 viales de 40ml de volumen con 5,95g de [Bmim][OAc] y 14,65g de DMSO con 0,4g, 0,6g y 0,8g de algodón 100% en cada vial por triplicado.

Finalmente, se estudió la disolución de algodón con un tiempo de mezcla de 5 días y 37°C . Las cantidades de tejido preparadas para estos experimentos fueron 1g, 1,5g y 2g.

Se prepararon como en el caso anterior 9 viales de 40 ml de volumen con 5,95g de [Bmim][OAc] y 14,65g de DMSO con 1g, 1,5g y 2g de algodón 100% en cada vial por triplicado.

La mezcla se llevo a cabo mediante un agitador mecánico a 90 revoluciones por minuto para poder trabajar a altas viscosidades. Al realizar el proceso de mezclado, el vial rotaba con el agitador a causa de la alta viscosidad de la mezcla. Para poder mezclar correctamente, se inmovilizaron los viales. Una vez mezclados mediante un agitador mecánico, la mezcla en el interior de cada vial se extrajo y se filtró con una malla de 1 mm de poro. El retenido que quedó en la malla se lavó sumergiéndolo en un vaso de precipitados de 750ml que contenía 500ml de agua y se mezcló mediante agitación magnética durante 24h a 37°C, posteriormente se secó la fracción sólida. El filtrado se vertió en un vaso de precipitados de 750ml, se añadieron 500ml de agua para precipitar el algodón y se mantuvo bajo agitación magnética durante 24h a 37°C. A continuación, se volvió a filtrar con una malla de 1mm de poro para separar el agua de del algodón precipitado de la muestra filtrada. El algodón obtenido en las diferentes muestras se depositó en platos para dejar secar durante 24h a 37°C. Finalmente se cuantificó el algodón obtenido mediante pesado.

4.3.3 Análisis termogravimétrico

Una vez lavado y secado el algodón filtrado, fue necesario analizar la composición de las muestras obtenidas y observar si el algodón obtenido contenía impurezas. La muestra podría contener IL, DMSO y/o agua, por lo que era necesario realizar un análisis termogravimétrico (TGA, del ingles *thermogravimetric analysis*) para obtener información sobre la pureza del algodón de las muestras y saber si es necesario mejorar el proceso de lavado. El TGA es un análisis que mide la variación de la masa de la muestra

mientras la temperatura aumenta a lo largo del tiempo. Si la muestra contiene IL, DMSO y/o agua, se detectará una pérdida de masa a los 100°C para el agua, a 153°C para el [Bmim][OAc] y a 189°C para el DMSO, lo que demuestra que la muestra no es algodón puro.

Estos análisis se han efectuado con las muestras de algodón filtrado, lavado y secado del experimento de 5 días de tiempo de mezclado a 37°C.

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Balances de materia para 2h de mezclado

Tras preparar varios viales con [Bmim][OAc] y DMSO a una ratio molar de 0,16, se añadió el tejido y se mezcló durante 2h a 37°C. Se decidió trabajar con la ratio molar de 0,16 porque estando dentro del rango de ratios molares óptimas determinadas en el capítulo 3 (entre 0,16 y 0,2), contiene más DMSO que si se trabajara con una ratio molar de 0,2, y así se evita una mayor viscosidad en el proceso. Posteriormente, se filtró la mezcla. La muestra filtrada se lavó con agua y posteriormente se secó. La mezcla retenida en el filtro se lavó con agua y se secó también. En este caso, las muestras analizadas fueron el algodón disuelto que fue filtrado, precipitado, lavado y secado; y el algodón no disuelto retenido en el filtro después de lavado y secado. En la Figura 9 se muestra el peso del algodón precipitado del filtrado, en la Figura 10 el peso del algodón retenido en el filtro lavado y en la Figura 11 el peso total para cada una de las muestras de algodón 100%.

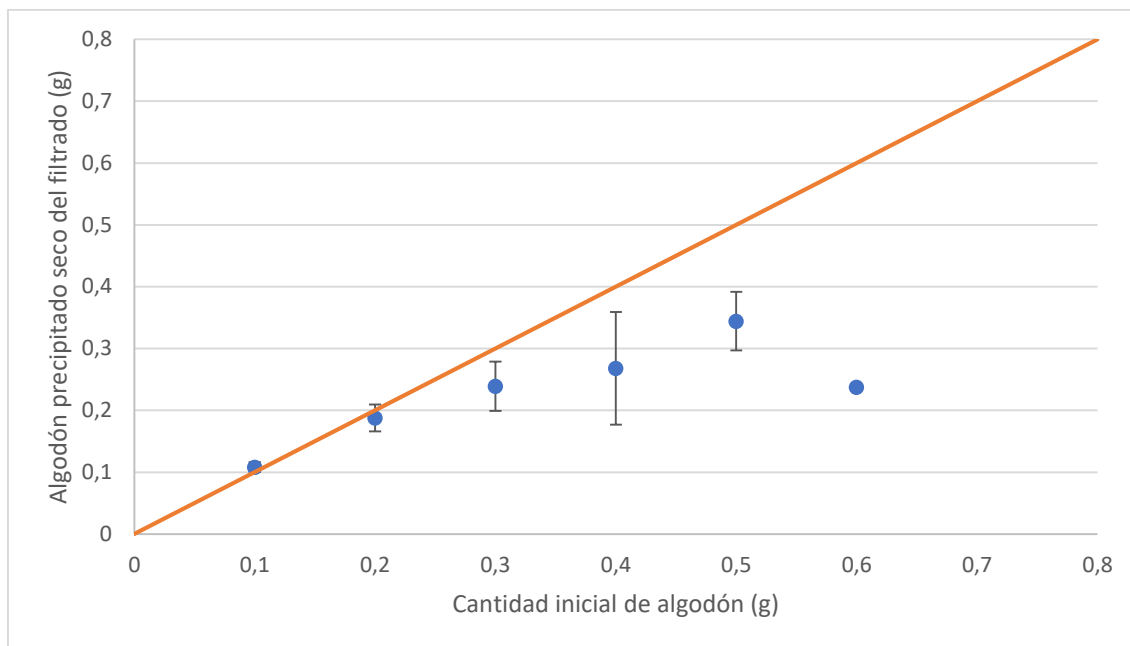


Figura 9. Algodón precipitado obtenido en el filtrado respecto al algodón inicial añadido, después de 2h de mezclado en IL/DMSO a 37°C.

La Figura 9 muestra el algodón filtrado respecto la cantidad de algodón inicial añadido en cada vial. El algodón obtenido tras la filtración, precipitado, lavado y secado es aproximadamente el mismo que la cantidad de algodón añadida inicialmente en la botella para 0,1g y 0,2g de algodón, siendo la media de $0,108\text{g}\pm 0,008\text{g}$ y de $0,187\text{g}\pm 0,0217\text{g}$ respectivamente. Cuando la cantidad de algodón añadida para disolver va más allá de 0,2g, el algodón obtenido por precipitación del filtrado es siempre inferior al añadido inicialmente, por lo que indica que 2h de mezcla a 37°C no es tiempo suficiente para disolver toda la cantidad de algodón. Además, se puede observar que el algodón obtenido por precipitación del filtrado nunca alcanza los 0,4g, siendo el máximo puntual obtenido de 0,382g para 0,5 g de algodón 100% a disolver.

Se concluye así que 0,382g de algodón es el máximo puntual de algodón disuelto en la mezcla cuando el tiempo de mezcla es de 2h a 37°C. En los viales con la cantidad de 0,3g y de 0,4g, se tendría que disolver casi por completo, en cambio se ha obtenido una media de $0,239\text{g}\pm 0,04\text{g}$ y de $0,268\text{g}\pm 0,091\text{g}$ respectivamente. Una posible causa es la agitación.

Para 0,5g el límite es $0,344g \pm 0,0475g$ de algodón disuelto, pero para las mezclas con 0,3g y 0,4g no ha habido una disolución completa, esto puede ser debido a que las fibras de algodón se han agrupado durante el mezclado, formando un solo bloque de algodón en contacto con la mezcla. Se ha observado visualmente que el bloque ha provocado que solo el algodón externo del bloque esté en contacto con la mezcla IL/DMSO y pueda disolverse. Cuando la cantidad de algodón es superior a 0,4g, el monobloque se parte, generando pequeños bloques y aumentando así la relación superficie-volumen y, por lo tanto, aumentando la solubilidad del algodón. Evitando la generación de estos monobloques se podría solventar este problema porque aumentaría la superficie de contacto de la mezcla IL/DMSO con el algodón. Se propone para futuros experimentos un cambio en el tipo de agitación a una con palas adaptadas a mezclas de alta viscosidad ya que si no se tiende a generar un gran cúmulo de algodón cuando hay una cantidad grande de él. Para la cantidad de 0,6g, se observa que solo se disuelven $0,238g \pm 0,0007g$ de algodón, cuando se esperaba una cantidad cercana a 0,4g. Esta diferencia de algodón disuelto obtenido respecto al esperado puede darse debido a que la cantidad de fibras parcialmente disueltas o no disueltas incrementa a medida que la cantidad de algodón en la mezcla de IL/DMSO aumenta por encima del punto de saturación de algodón de la mezcla de IL/DMSO. De manera contraria, cuando la solubilidad del algodón llega al punto de saturación de la mezcla de IL/DMSO, su solubilidad no va a aumentar más. Por lo tanto, cuanta más cantidad de algodón se añada una vez superada la cantidad del punto de saturación en la mezcla de IL/DMSO, más se reducirá la capacidad de recuperar el algodón disuelto mediante filtración ya que la proporción de fibras no disueltas sobre la cantidad de fibras disueltas se verá incrementada cada vez más, colmatando el filtro por fibras no disueltas o parcialmente disueltas más rápidamente. Este suceso uno de los principales problemas de no poder obtener todo el algodón disuelto esperado.

Xu et al., (2013) reportan una solubilidad del 6% en peso y del 3,5% en peso de algodón absorbente y algodón nativo respectivamente (calculado como gramos de celulosa por cada 100g de disolvente) en una mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO a una ratio molar óptima de 2,54 a 35°C tras 2h de mezclado (en el capítulo 3 se ha discutido el valor obtenido de ratio molar óptima por Xu et al., (2013). En nuestro experimento se ha obtenido una solubilidad de algodón deshilachado máxima de 5,78% en peso de algodón (calculado como gramos de celulosa por cada 100g de disolvente). Aunque se trabaje a diferentes ratios molares y distintos tipos de algodón, el valor aquí obtenido se encuentra dentro del rango de los valores de porcentaje en peso de algodón disuelto de sus dos tipos de algodón. Aun así, esto es meramente orientativo, ya que su ratio molar óptima y la nuestra no coinciden, tal y como se ha argumentado en el capítulo 3.

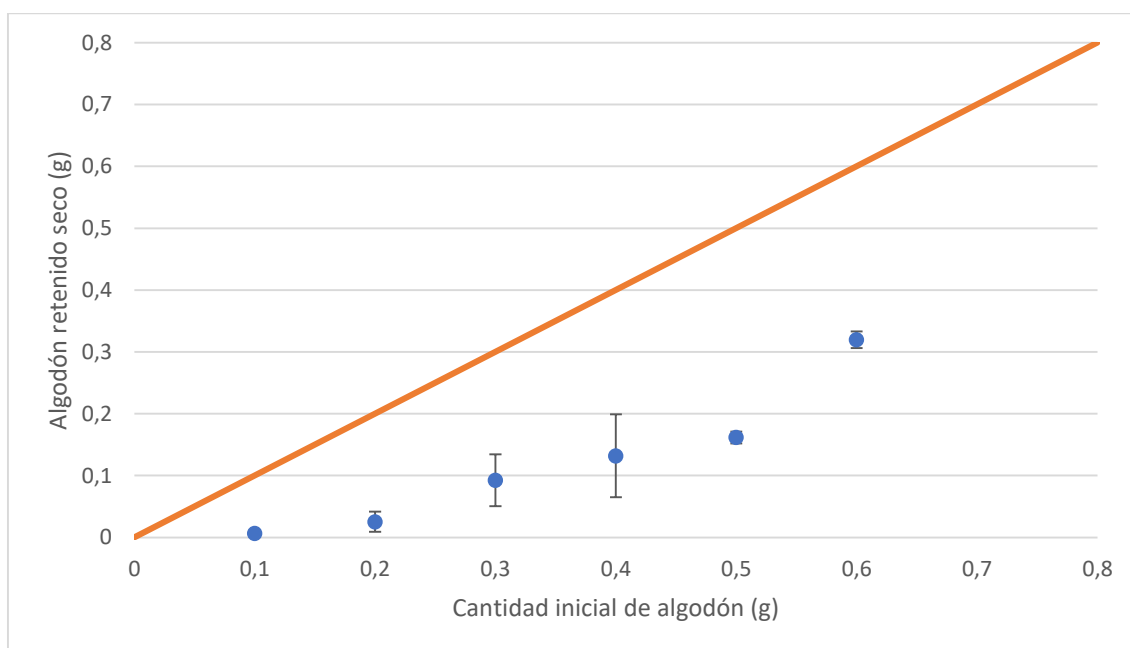


Figura 10. Algodón retenido obtenido respecto al algodón inicial, después de 2h de mezclado en IL/DMSO a 37°C.

En la Figura 10 se puede observar el algodón retenido en el filtro y secado obtenido respecto a la cantidad de algodón inicial añadido en cada vial. El algodón no filtrado para las cantidades iniciales de 0,1g y 0,2g de algodón es de $0,006\pm 0,002\text{g}$ y $0,025\pm 0,016\text{g}$

respectivamente, siendo lo esperado ya que, en estos dos casos, el algodón se había disuelto prácticamente todo y había pasado a través del filtro. Cuando la cantidad de algodón a disolver aumenta hasta 0,3g y 0,4g, el algodón restante aumenta tal y como se esperaba ya que el algodón en esos dos casos no se había disuelto completamente. En el caso del vial que contiene 0,3g de algodón, el algodón retenido en el filtro es de $0,092\text{g}\pm 0,042\text{g}$, y en el caso del vial que contiene 0,4g de algodón, el retenido en el filtro es de $0,132\text{g}\pm 0,067\text{g}$. En ambos casos, el algodón retenido en el filtro más el algodón precipitado del filtrado suman el algodón inicial añadido en cada vial (Figura 11). En el caso del vial de 0,5g, la cantidad de algodón retenido en el filtro es de $0,162\text{g}\pm 0,001\text{g}$. Sabiendo que la cantidad de algodón disuelto para este vial es de $0,344\text{g}\pm 0,0475\text{g}$, con la suma de ambos se obtiene la cantidad de algodón inicial añadida. Por último, en el caso del vial donde la cantidad inicial de algodón era de 0,6g, la cantidad de algodón retenido es de $0,32\text{g}\pm 0,01\text{g}$. En este caso, al sumar ambas cantidades de algodón (filtrado y no filtrado), aparece un desajuste de 0,057g, que podría deberse a pérdidas de materia durante la manipulación y el proceso.

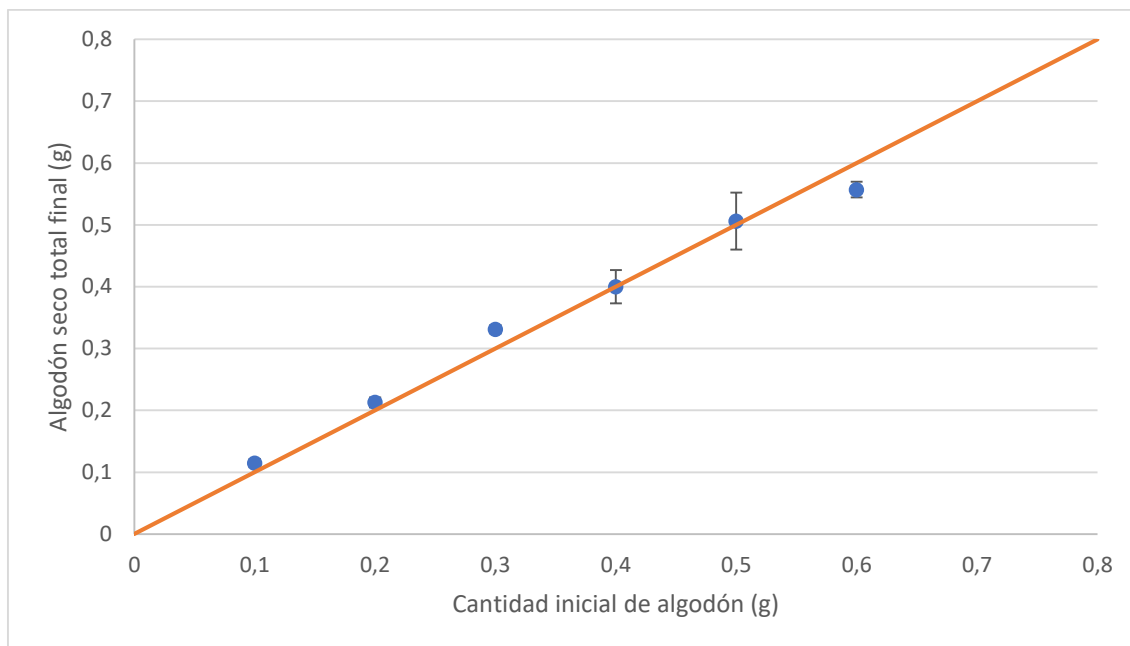


Figura 11. Algodón total obtenido respecto al inicial después de 2h de mezclado en IL/DMSO a 37°C.

En la Figura 11 se puede observar la suma del algodón retenido en el filtro y secado obtenido, más el algodón filtrado, precipitado y secado obtenido, respecto la cantidad de algodón inicial añadido en cada vial. El objetivo es, mediante un balance de materia, determinar si se puede detectar el destino final de todo el algodón añadido con las muestras tomadas. En las 6 cantidades diferentes de algodón estudiadas, el algodón seco total obtenido difiere muy poco de la inicial, obteniendo un total de algodón obtenido seco de $0,115\text{g} \pm 0,007\text{g}$ para 0,1g de algodón inicial, $0,213\text{g} \pm 0,008\text{g}$ para 0,2g, $0,331\text{g} \pm 0,007\text{g}$ para 0,3g, $0,4\text{g} \pm 0,03\text{g}$ para 0,4g, $0,506\text{g} \pm 0,046\text{g}$ para 0,5g, y $0,557\text{g} \pm 0,013\text{g}$ para 0,6g. Durante el proceso puede haber habido pérdidas de materia debido a la manipulación, haciendo que los balances no ajusten completamente como en el caso de 0,6g de algodón inicial. También cabe decir que, durante el proceso de precipitación del algodón, el algodón puede haber retenido en su interior parte de agua/DMSO/IL, haciendo que se obtenga un mayor peso final como sucede en el resto de las cantidades de algodón inicial. También se puede observar que el balance de materia en el vial 5 concuerda, por lo que justifica, junto a la mayor solubilidad de algodón en

0,5g iniciales, que el filtro se colmató rápidamente debido a la cantidad de fibras no disueltas o parcialmente disueltas en la mezcla. Posiblemente también sea un factor importante la humedad del ambiente, ya que en valores superiores al 1% en peso en la mezcla, la solubilidad de la celulosa decrece considerablemente (Swatloski et al., 2002). Al entrar en contacto la humedad con el IL ya se inicia el proceso de precipitación del algodón en el filtro, haciendo que el filtro se colmate rápidamente. Esto se realiza en cantidades grandes de algodón a disolver por el hecho de que el proceso de filtrado es más largo en el tiempo y, por lo tanto, más algodón precipita en el mismo filtro, colmatándolo.

4.4.2 Balance de materia para 4h de mezclado

Tras los experimentos de disolución del algodón en una mezcla de IL/DMSO durante 2h a 37°C, se aumentó el tiempo a 4h y la cantidad de algodón a 0,4g, 0,6g y 0,8g para estudiar la mejora de la disolución del algodón. El procedimiento de preparación de los viales, mezclado, filtrado, precipitado, lavado y secado fue exactamente el mismo que en el experimento de 2h. De la misma forma que en el caso anterior, se muestran los resultados en tres figuras diferentes. La Figura 12 muestra el peso del algodón de las muestras filtradas, precipitadas y secadas, la Figura 13 muestra el peso del algodón de las muestras retenidas en el filtro y la Figura 14 muestra el peso total del algodón de ambas muestras.

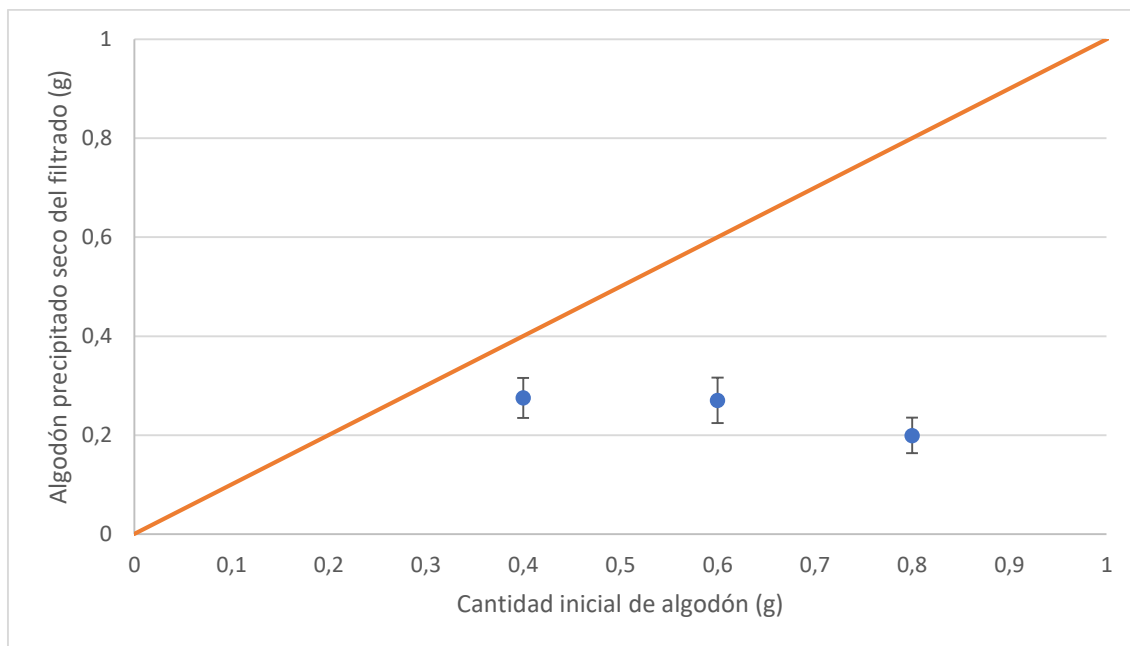


Figura 12. Algodón precipitado obtenido en el filtrado respecto al algodón inicial, después de 4h de mezclado en IL/DMSO a 37°C.

En la Figura 12, la media de algodón disuelto en los casos de 0,4g, 0,6g y 0,8g iniciales de algodón a disolver se sitúa en $0,275\text{g}\pm 0,040\text{g}$, $0,27\text{g}\pm 0,05\text{g}$ y $0,2\text{g}\pm 0,04\text{g}$ respectivamente, obteniendo una disolución máxima del 4,62% en peso de algodón para 0,4g de algodón inicial. En el experimento de mezcla de 2h, el algodón disuelto siempre se mantuvo por debajo de 0,4g. Aquí se puede observar que aumentar el tiempo de mezcla a 4h, no es suficiente para mejorar la disolución del algodón a 37°C. Pese al aumento de tiempo de mezclado, la cantidad de algodón que se disuelve se asemeja mucho a la obtenida en el experimento de 2h de tiempo de mezcla a 37°C. También se puede observar una tendencia a que cuanto más cantidad de algodón hay a tratar, menor es la cantidad de algodón filtrado debido a la colmatación del filtro. Esto se observó en el experimento de 2h de tiempo con la cantidad de 0,6g, y aquí se puede observar que para la cantidad de 0,6g, donde se recupera menos fibra que en el vial con 0,4g de algodón. Lo mismo sucede si se compara el vial de 0,8g con el de 0,6g. Las características del filtro y su rápida

colmatación son puntos a tener en cuenta en cuanto a una futura optimización en procesos de pocas horas de mezclado.

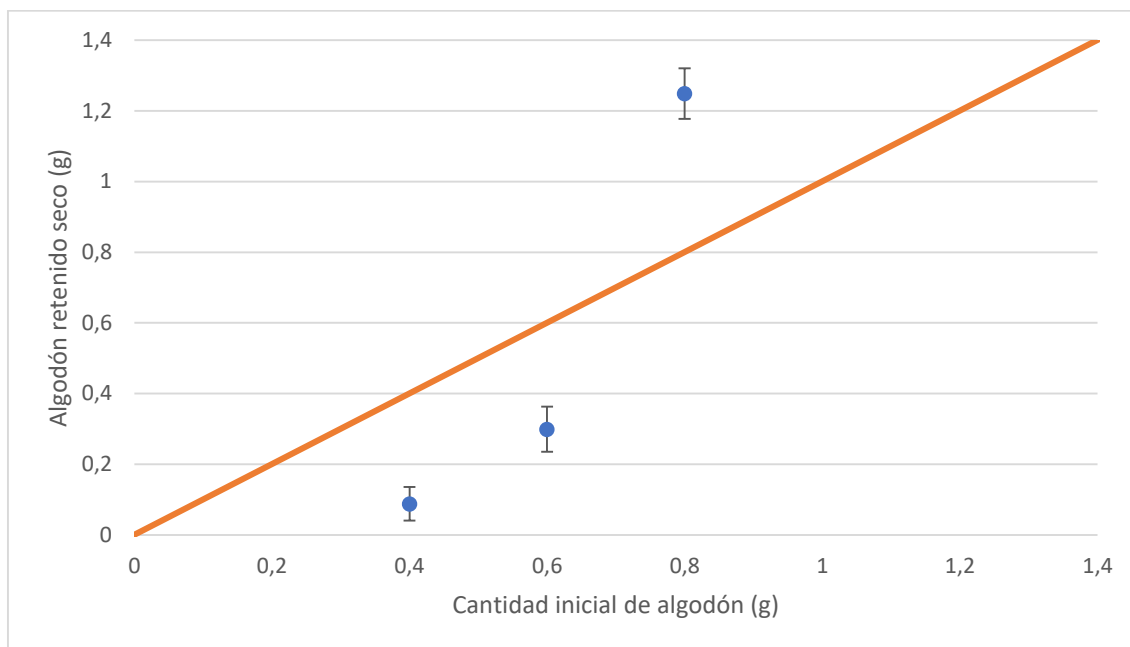


Figura 13. Algodón retenido obtenido respecto al algodón inicial, después de 4h de mezclado en IL/DMSO a 37°C.

En la Figura 13, el peso del algodón retenido para la cantidad inicial de algodón de 0,4g y 0.6 g es de $0,088\text{g} \pm 0,048\text{g}$ y $0,299\text{g} \pm 0,064\text{g}$, respectivamente. Estas cantidades son las esperadas para que el balance de materia concuerde con los resultados obtenidos en la Figura 12.

En el caso del tercer vial, donde la cantidad inicial de algodón añadida inicialmente es de 0.8 g, la colmatación del filtro por fibras de algodón parcialmente disueltas, no disueltas y las que estaba precipitando in situ por la humedad ambiental, impidió una correcta filtración, haciendo que el retenido pudiese contener también agua, IL, y/o DMSO, y provocando que el precipitado del algodón retenido contenga alguna de estas sustancias, tal y como se muestra en la Figura 13. Las muestras de algodón de 0.8 g iniciales, se obtiene $1,249\text{g} \pm 0,071\text{g}$ de algodón retenido, lo que indica que otras sustancias han

quedado retenidas junto al algodón no disuelto. La presencia de estas sustancias en el algodón se estudiará más adelante.

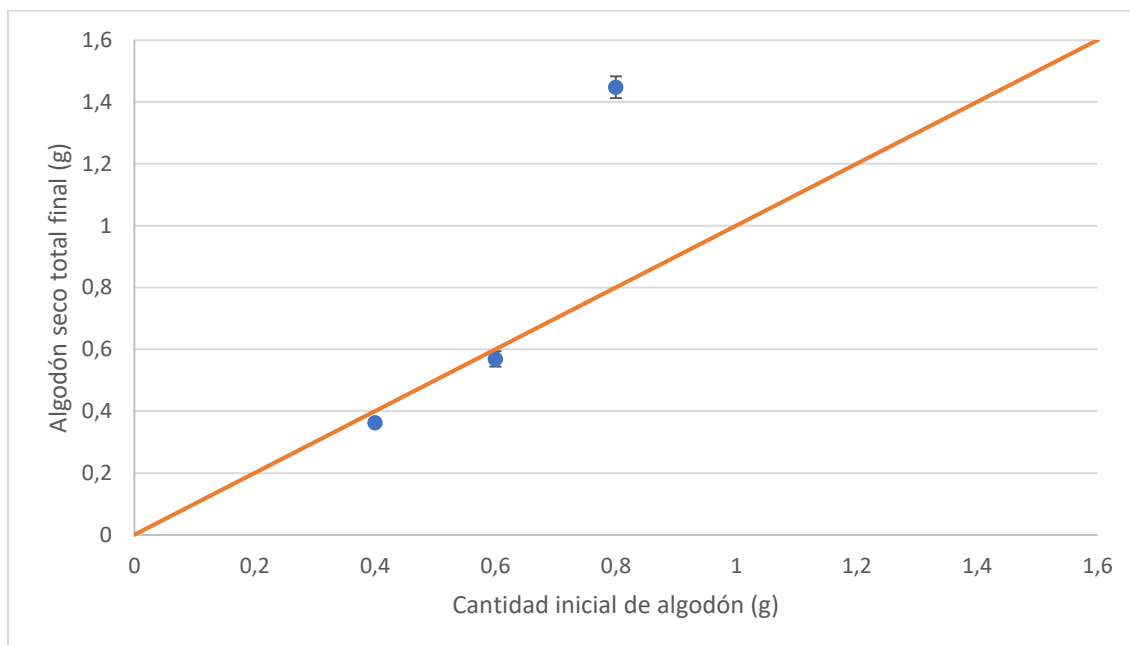


Figura 14. Algodón total obtenido respecto al inicial después de 4h de mezclado en IL/DMSO a 37°C.

En la Figura 14, se puede observar que, para las 2 primeras muestras, el algodón seco total es aproximadamente igual a la cantidad inicial de algodón a disolver, obteniendo un total de $0,363\text{g} \pm 0,008\text{g}$ para 0,4g de algodón inicial, y $0,569\text{g} \pm 0,025\text{g}$ para 0,6g de algodón inicial. La oscilación del peso final del algodón filtrado seco más el no filtrado seco respecto al algodón inicial añadido a cada vial puede deberse principalmente a dos causas. La primera causa en la cual hay pequeñas pérdidas de materia, podría deberse a pérdidas durante proceso, como las fibras de pequeño tamaño del algodón precipitado que al finalizar el lavado y filtrarse, no son retenidas; o también por parte de la mezcla de IL/DMSO y algodón que se queda en el vial al extraerla, y puede retener algodón disuelto en ella. La segunda causa ocurre en los casos donde la cantidad de algodón final es superior a la añadida inicialmente, podría deberse a que, al precipitar el algodón durante el lavado, este retenga en su interior parte de la mezcla de IL/DMSO y/o agua del lavado.

Para la última muestra, se observa todavía el problema que aparecía en el algodón no filtrado en la Figura 13, obteniendo una cantidad de algodón seco total de $1,448\pm 0,035\text{g}$.

4.4.3 Balance de materia para 5 días de mezclado

Después de realizar los experimentos de disolución de algodón con 2h y 4h de mezcla, se planteó comparar los resultados con un experimento de disolución de algodón en el que el tiempo de mezcla fuese lo suficientemente largo como para alcanzar el punto de saturación máximo del algodón en la mezcla de IL/DMSO, siendo este lo más próximo al punto de saturación de algodón en la mezcla a tiempo de mezcla infinito. Este experimento permitiría saber cuanto distan los resultados obtenidos en 2h y 4h de mezcla del punto de saturación máximo del algodón en la mezcla de IL/DMSO a 37°C . Se escogió un tiempo de 5 días y se siguió exactamente el mismo procedimiento que para los experimentos realizados a 2h y 4h de mezclado, pero con cantidades de algodón superiores (1g, 1,5g y 2g). Igual que en los casos anteriores, de los resultados se obtienen 3 figuras. La Figura 15 muestra el peso del algodón de las muestras filtradas, precipitadas y secadas, la Figura 16 muestra el peso del algodón retenido en el filtro y la Figura 17 muestra el peso total del algodón de ambas muestras.

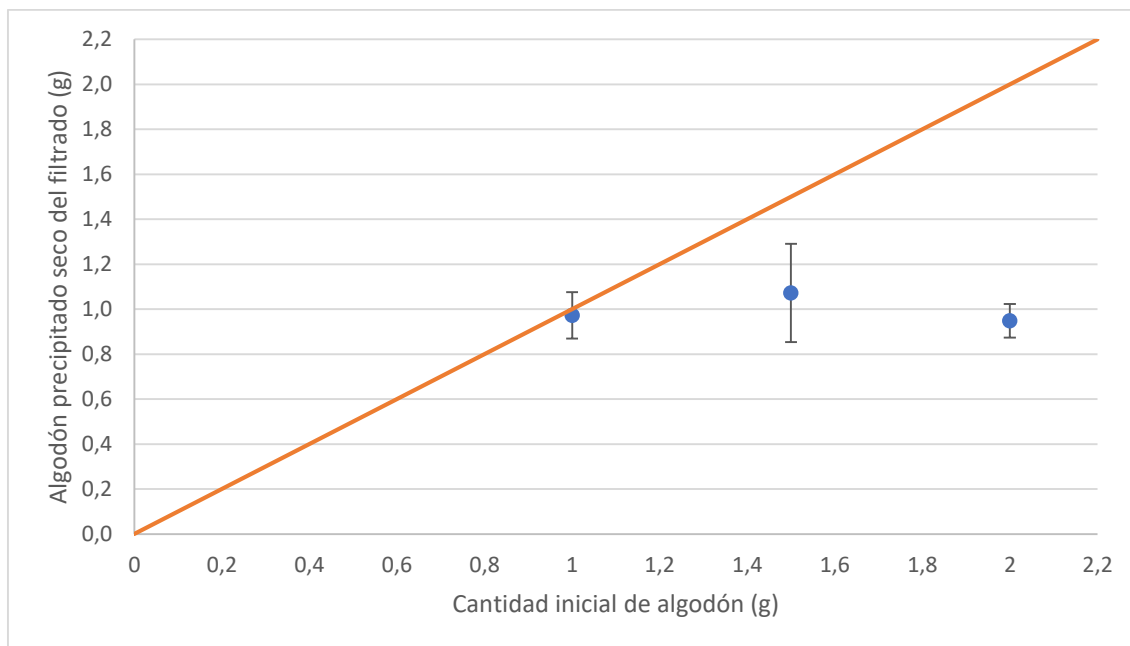


Figura 15. Algodón precipitado obtenido del filtrado respecto al algodón inicial, después de 5 días de mezclado en IL/DMSO a 37°C.

En la Figura 15, el promedio de algodón disuelto en los casos de 1g, 1,5g y 2g iniciales de algodón a disolver se sitúa en $0,973\text{g}\pm 0,104\text{g}$, $1,072\text{g}\pm 0,218\text{g}$ y $0,949\pm 0,074\text{g}$ respectivamente a una temperatura de 37°C durante un tiempo de mezcla de 5 días. Aunque la cantidad de algodón disponible sea superior a 1g (muestras 2 y 3), el promedio de algodón disuelto permanece en 0,998g (promedio calculado con los valores de algodón disuelto obtenidos en 1g, 1,5g y 2g de algodón inicial para un tiempo de mezcla de 5 días), por lo que se alcanza el punto de saturación del algodón máximo para la mezcla de IL/DMSO con la que se trabaja a 37°C. En este experimento también se puede observar de nuevo la tendencia ya explicada en el experimento de 2h de mezclado ya que la cantidad de algodón filtrado seco para el caso de 2g de algodón inicial es la más baja de las 3.

A partir de los datos reportados en Liu et al., (2011), en el capítulo 3 se argumenta como el aumento de tiempo de mezclado puede aumentar drásticamente el porcentaje en peso de algodón disuelto. En nuestro experimento con una mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO

agitada durante 5 días a 37°C, se obtiene una disolución máxima de algodón del 18% en peso. Esta cantidad máxima de algodón disuelto es un 311% mayor que la máxima obtenida en 2h de mezclado, y un 389% mayor que la máxima obtenida en 4h de mezclado, corroborando la importancia del tiempo de mezclado para obtener porcentajes de disolución elevados. En este caso, se duda que la solubilidad aumente mucho más, ya que 5 días de mezclado es una franja de tiempo suficientemente amplia como para disolver la cantidad total de algodón que puede llegar a asimilar la mezcla. Esto sirve para tener una referencia sobre la que trabajar a tiempos de mezclado más cortos.

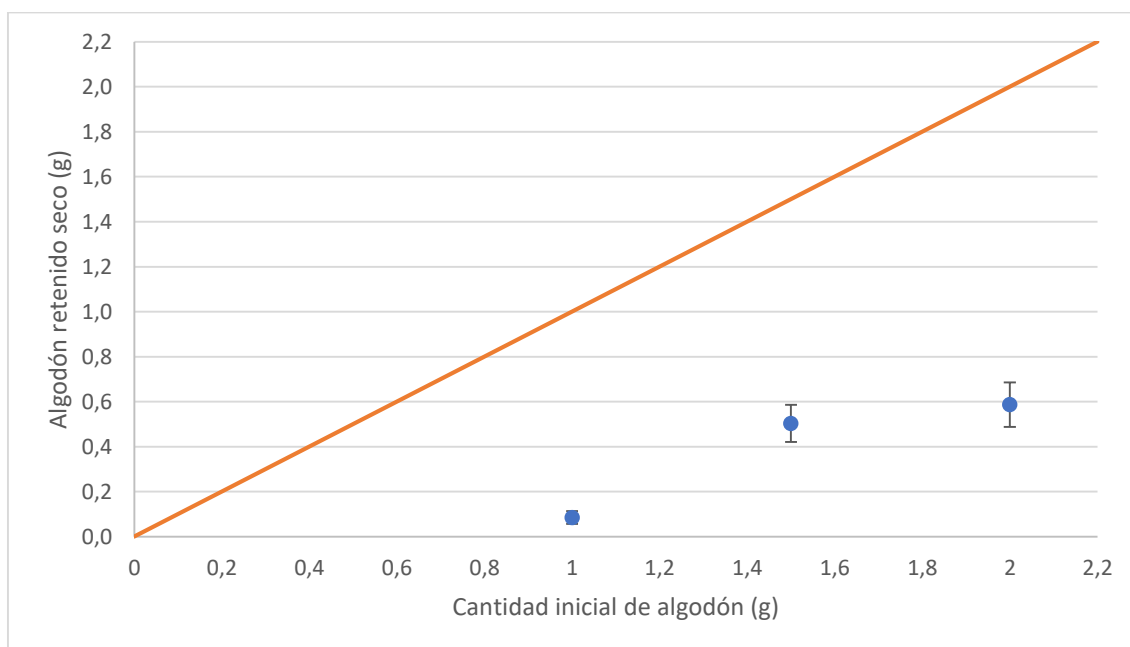


Figura 16. Algodón retenido obtenido respecto al algodón inicial, después de 5 días de mezclado en IL/DMSO a 37°C.

En la Figura 16, el balance de materia se ajusta para las 2 primeras muestras ya que para la primera casi no hay algodón retenido, y para la segunda, solo hay 0,5g de algodón retenido. Para 1g de algodón inicial añadido, el algodón retenido es de $0,085\text{g} \pm 0,028\text{g}$. Para 1,5g de algodón inicial añadido, el algodón retenido es de $0,503\text{g} \pm 0,082\text{g}$. Cuando la cantidad inicial de algodón añadido fue de 2g, el retenido fue de $0,587\text{g} \pm 0,1\text{g}$, cuando se esperaba que fuera de 1g para cuadrar el balance de materia. La pérdida de los 0,485g

podría haberse dado durante la extracción de la mezcla de los viales debido a su alta viscosidad y a la dificultad para manipular la mezcla final algodón/IL/DMSO.

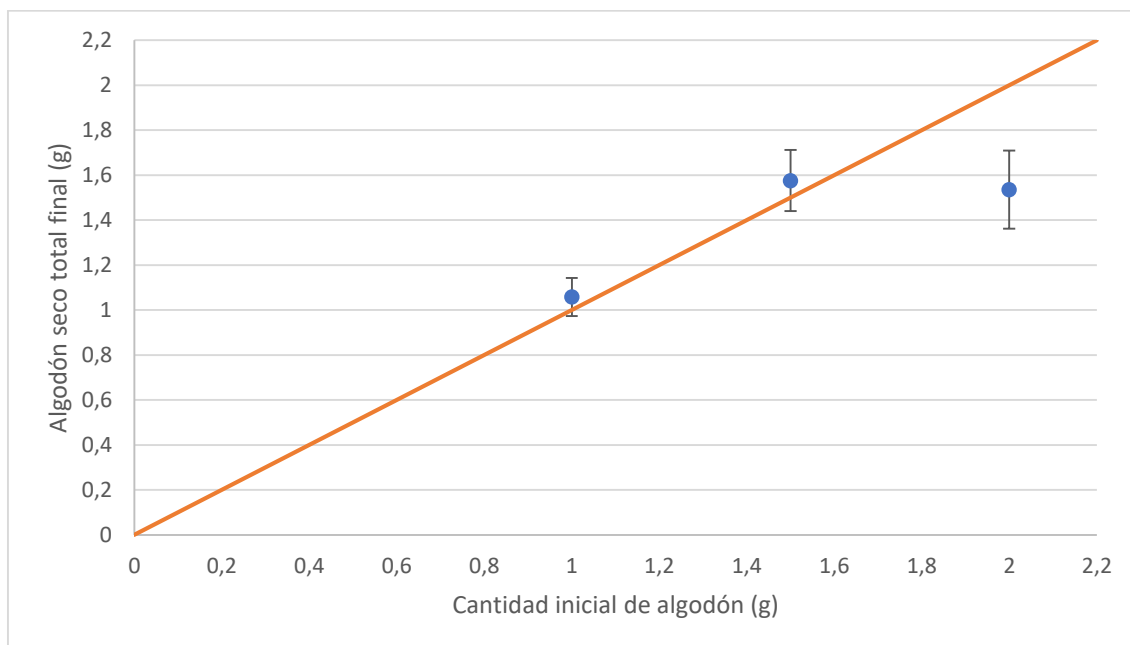


Figura 17. Algodón total obtenido, respecto al inicial después de 5 días de mezclado en IL/DMSO a 37°C.

En la Figura 17, para las 2 primeras muestras, el peso total de algodón obtenido es de $1,058\text{g} \pm 0,085\text{g}$ para 1g de algodón inicial, y de $1,576\text{g} \pm 0,136\text{g}$ para 1,5g de algodón inicial. Para la tercera muestra se obtiene un total de $1,536\text{g} \pm 0,173\text{g}$, es decir, faltan 0.465g que se observaron en la Figura 16 donde las pérdidas podrían haber ocurrido durante la manipulación de esas muestras.

Comparando los experimentos de 2h y 4h, se puede observar que no hay una diferencia en cuanto a algodón solubilizado, y que el límite de saturación de la mezcla es siempre inferior a 0,4g de algodón disuelto. En cuanto estas cifras se comparan con el experimento de 5 días de mezclado, el resultado es completamente distinto. En el caso del último experimento mencionado, el límite de saturación de la mezcla es de aproximadamente 1g de algodón disuelto. Esto demuestra que el hecho de trabajar con tiempos de 2h y 4h,

reduce mucho el rendimiento que tiene la mezcla a la hora de disolver el algodón ya que solo se disuelve un 40% del total que puede llegar a asimilar. Por otro lado, también cabe decir que, si estos procesos fuesen escalables, la opción de 5 días de mezclado sería completamente inviable debido al bajo valor añadido del producto a reciclar, dificultando mucho su viabilidad económica, habría que buscar otras opciones de optimización del proceso, como podría ser un mejor sistema de agitación que permitiese una mejor solubilización del algodón.

4.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Una vez realizado el experimento de disolución de algodón en una mezcla de IL/DMSO a 37°C mezclado durante 5 días, se dispuso a realizar el TGA de las muestras de algodón reciclado de 1g, 1,5g y 2g de cantidades iniciales para averiguar si estas muestras contenían trazas de los compuestos usados durante el proceso (agua, DMSO y [Bmim][OAc]) a parte de algodón, ya que en los experimentos previos se ha observado que algunos de los balances de materia no cuadraban por un exceso de materia en el algodón final seco total. En la Figura 18 se puede observar el TGA aplicado a las muestras de 1g, 1,5g y 2g de algodón del experimento de 5 días de mezclado.

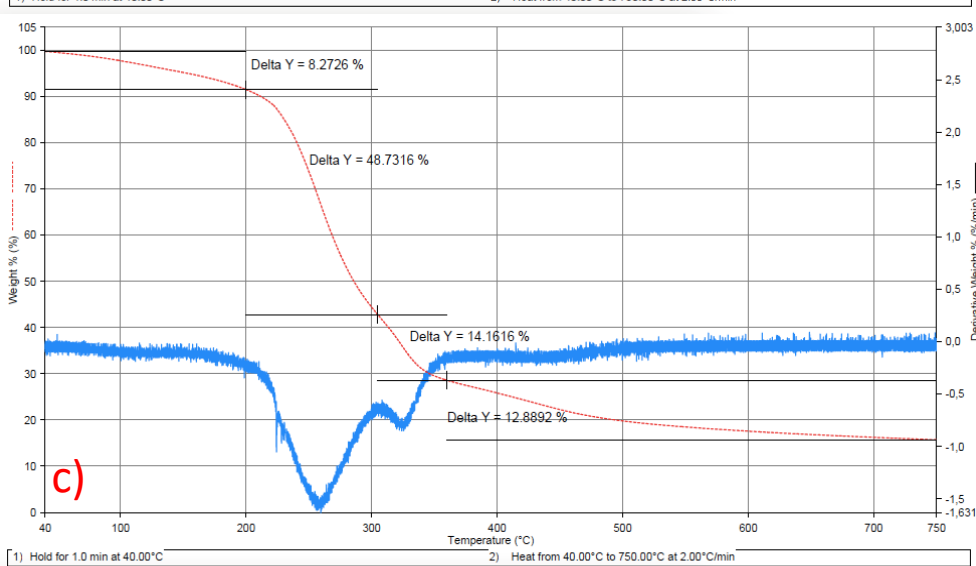
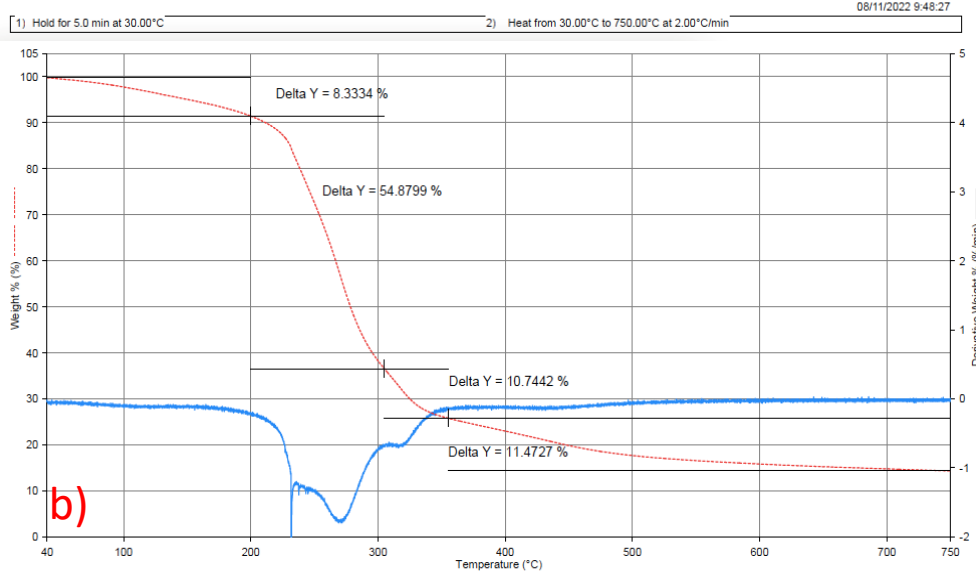
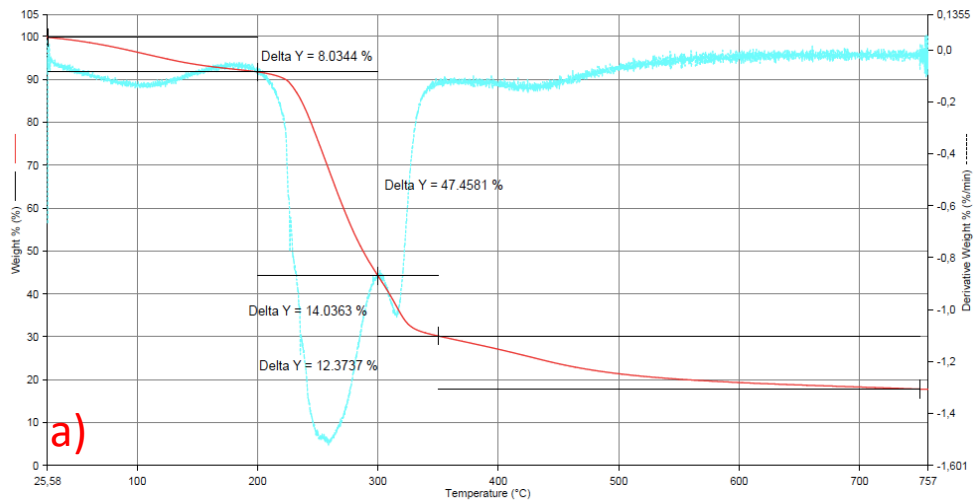


Figura 18. TGA de la muestra de 1g, 1,5g y 2g de algodón inicial (a, b y c respectivamente) del experimento de 5 días de mezclado. La línea roja representa la variación de masa en porcentaje en función del tiempo. La azul, representa la derivada de la pérdida de masa en función del tiempo.

Al observarse un comportamiento prácticamente idéntico, se interpretan de manera conjunta los TGAs de las diferentes muestras. El agua tiene un punto de ebullición de 100°C a 1atm de presión, por lo tanto, la primera caída de masa hasta los 100°C corresponde a la pérdida de agua por evaporación. De los 100°C a los 150°C aproximadamente, se sigue obteniendo pérdida de agua de la muestra tal y como demuestra Villalta Boza et al., (2022). A medida que la temperatura sigue aumentando, es la vaporización del [Bmim][OAc] la que provoca la pérdida de masa de la muestra ya que tiene un punto de ebullición de 153°C. En el TGA de [Bmim][OAc] de Moya et al., (2016) se observa que la evaporación de este se produce desde los 167°C a los 287°C. En la Figura 18 se observa que, a partir de los 220°C aproximadamente, se produce un incremento elevado de pérdida de masa de la muestra, eso es debido a la evaporación del DMSO en la muestra, ya que por temperatura el IL está a mitad del proceso de degradación y el algodón no se empieza a degradar significativamente hasta los 300°C (Villalta Boza et al., 2022).

El tramo entre 300°C y 350°C corresponde a la degradación principal del algodón, aunque el material celulósico remanente se sigue degradando hasta llegar a los 550°C donde toda la muestra ha sido degradada (Villalta Boza et al., 2022). A partir de esta temperatura, la degradación se ralentiza, llegando a quedar un 20% de la masa inicial en a), un 14% en b) y un 16% en c). Este porcentaje restante final, es el residuo sólido no volatilizado de la muestra.

Por lo tanto, queda demostrado que existe una cantidad de agua, DMSO y IL en las muestras analizadas mediante el TGA. Esto afecta a la utilidad de la fibra reciclada, ya que si no está libre de estos compuestos es inservible. En futuros avances a nivel experimental, se tendría que focalizar en el *downstream* del proceso y optimizar el proceso de lavado de las fibras recicladas.

4.5 Conclusiones

La solubilidad del algodón en una mezcla de [Bmim][OAc]/DMSO con una ratio molar de 0,16, prácticamente no varía para tiempos de mezcla de 2h y 4h, manteniéndose la solubilidad siempre por debajo de 0,4g. Cuando el tiempo de mezcla aumenta a 5 días buscando la solubilidad máxima, este valor aumenta hasta 0,998g de algodón de promedio, es decir, que para tiempos de mezcla escalables (2h y 4h), se trabaja a un máximo del 40% de su solubilidad máxima. Optimizar el proceso de filtrado, mejoraría la separación de fibras ya que, a altas cantidades de algodón, la colmatación del filtro es un cuello de botella. Esto puede generar que parte del algodón disuelto no pueda ser filtrado y se de un falso valor final de algodón no filtrado. Otra alternativa sería buscar opciones en cuanto a disolventes, cosolventes u otras tecnologías emergentes que aumentasen la solubilidad del algodón y/o redujesen el tiempo de mezclado. Esto haría que el caudal másico del producto aumentara, y con ello sus ventas, acercándolo así a una viabilidad económica más próxima.

El TGA ha demostrado que las muestras de algodón precipitado contienen agua, DMSO y [Bmim][OAc]. Estos resultados indican que el proceso de precipitado, lavado y secado debe ser aun optimizado, ya que, al contener estas sustancias, el algodón obtenido no tiene la calidad suficiente para poder ser reutilizado en el sector textil.

Capítulo 5:

Análisis de ciclo de vida de
distintos procesos químicos
de reciclaje textil

5.1 Resumen

En este capítulo se presentan dos procesos de reciclaje químico (proceso hidrotérmico y proceso de reciclaje mediante ILs) para producir fibra reciclada, los cuales se analizan mediante un análisis de ciclo de vida comparándolos con el proceso de fabricación de fibras vírgenes.

Los datos necesarios para el ACV del proceso de reciclaje mediante líquidos iónicos son extraídos de los capítulos anteriores. Se estudian 4 escenarios de reciclaje, uno con cosolvente a 37°C y 2h de mezclado, otro con cosolvente a 37°C y 4h de mezclado, otro sin cosolvente a 90°C y 2h de mezclado, y un último sin cosolvente a 90°C y 4h de mezclado. También se estudia el impacto medioambiental generado por la síntesis del [Bmim][OAc].

En el caso del proceso hidrotérmico de reciclaje, los datos necesarios para poder realizar el ACV se obtienen de Hou et al., (2018) y Shi et al., (2018). Se estudian dos escenarios: uno donde el HCl que es necesario para el proceso se obtiene de la bolsa de subproductos de Cataluña y al finalizar con su uso, se vuelve a vender mediante la misma bolsa de subproductos; en el segundo, el HCl se compra y al finalizar con su uso se neutraliza mediante NaOH para poder tratarlo como residuo.

En ambos procesos se trata tejido 50% algodón – 50% poliéster, suponiendo un rendimiento del 100% en todas las fases del proceso. Se tratan un total de 4kg de tejido en 20 ciclos, obteniendo 100g de algodón o 100g de MCC y 100g de poliéster reciclado por ciclo.

Los resultados demuestran que el uso de estos dos métodos de reciclaje químico sigue generando un impacto medioambiental positivo debido a la energía utilizada y el impacto de su generación. Además, en el caso de los ILs, se observa que el uso de grandes cantidades de IL y de cosolvente, genera un alto impacto medioambiental. Así como el

tratamiento del HCl como residuo. El hecho de variar los tiempos de agitación o la temperatura de trabajo del proceso con ILs, solo varia ligeramente el impacto final.

[Bmim][OAc].

5.2 Introducción

En los capítulos 2 y 3 se ha estudiado el proceso de reciclaje textil mediante líquidos iónicos para la obtención de monofibras textiles recicladas a temperaturas de 80/90°C y a 37°C con la adición de DMSO como cosolvente para la reducción de la viscosidad y facilitar la interacción del IL con la celulosa. Aun así, Cvjetko Bubalo et al., (2014) mencionan el elevado impacto medioambiental de estos líquidos iónicos en aire, agua y suelos y su persistencia. Debido a esto, se decide hacer primero un ACV del proceso de síntesis del [Bmim][OAc] a partir de los datos obtenidos por Righi et al., (2011) para actuar sobre los puntos con mayor posibilidad de reducción de impacto.

En el capítulo 2 se decide trabajar a 37°C con la adición de DMSO como cosolvente para reducir el impacto ambiental generado por la energía calorífica requerida para mantener el proceso a 80°C o 90°C, pero en ningún momento se llega a comprobar que realmente este ahorro exista. En el capítulo 5 se decide evaluar mediante un ACV este cambio de temperatura de trabajo para comprobar si se estaba en lo cierto al hacer tales deducciones. Aun así, el objetivo es saber cuan contaminante es este proceso de reciclaje textil. Para ello se decide compararlo con otro proceso de reciclaje textil, el proceso hidrotérmico (Hou et al., 2018; Shi et al., 2018), donde se trata tejido 50% algodón – 50% poliéster y se obtiene como producto poliéster puro y MCC pura. Este ACV es interesante siempre y cuando no se pierda de vista el objetivo principal, que es comparar estos procesos químicos con la producción de fibra de algodón virgen o de poliéster virgen.

Por último, cabe añadir que pocos estudios han probado el reciclaje químico evaluando su impacto medioambiental, como sería el caso de Dahlbo et al., (2017) y Zamani et al. (2015), los cuales calculan el impacto de un reciclaje químico mediante N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO del inglés *N-methylmorpholine N-oxide*) como disolvente. Si a esto se le añade el aumento del consumo del sector textil (Pensupa et al., 2017), los impactos que generan los procesos de tinción (Mia et al., 2019; R Ananthashankar, 2013), los residuos de fabricación (Ryu et al., 2007), la cantidad de residuos textiles generados anualmente (Niinimäki et al., 2020), etc. Son motivo más que suficiente para evaluar el impacto ambiental de procesos que pueden suponer el futuro del sector textil en su cambio a una economía circular.

5.3 Métodos

En el apartado de métodos se describen los dos procesos estudiados (proceso de reciclaje mediante líquidos iónicos y proceso hidrotérmico) exponiendo sus características y condiciones de trabajo. Luego se expone el ACV con la definición del objetivo y su alcance (determinando la unidad funcional), los límites del sistema, análisis del inventario, evaluación del impacto y finalmente el análisis de sensibilidad.

5.3.1 2.1 Procesos de reciclaje químico

5.3.1.1 *Proceso hidrotérmico de reciclaje*

Para el proceso hidrotérmico, se ha partido de los datos aportados por Hou et al., (2018) y Shi et al. (2018), siendo modificados y adaptados para las características del ACV y del tejido a tratar. El proceso hidrotérmico (Figura 19) consta de un reactor con 2,955kg de agua y 150g de ácido clorhídrico (HCl) al 30% en peso. En este reactor se añaden 200g de tejido 50% algodón – 50% poliéster. El reactor se calienta hasta los 150°C y se

mantiene durante 180 minutos. En el reactor se produce una hidrólisis de la celulosa del algodón, obteniendo así celulosa microcristalina (MCC) que tiene un grado de polimerización menor y permite su solubilidad en agua. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla se filtra para recuperar las fibras de poliéster y las fibras de algodón se habrán hidrolizado obteniendo así MCC disuelta en el agua. Mediante decantación se separa la MCC de la dilución de HCl en agua que se reutiliza para el siguiente ciclo de tejido a tratar.

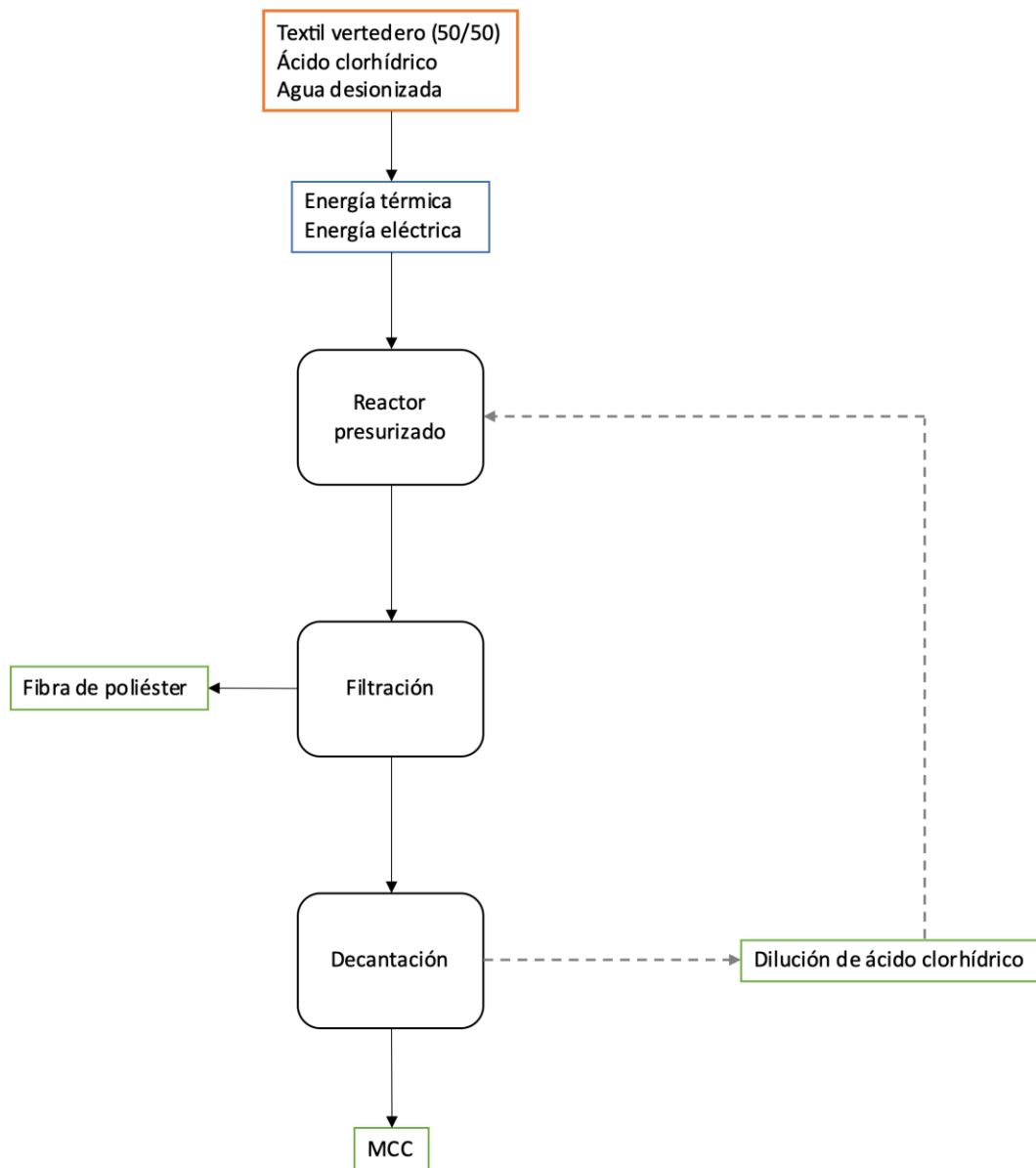


Figura 19. Esquema del proceso hidrotérmico de reciclaje textil.

5.3.1.2 *Proceso de reciclaje mediante el uso de líquido iónico*

Los líquidos iónicos son sales que tienen una temperatura de fusión muy baja, lo que hace que sean líquidos a temperaturas relativamente bajas, normalmente alrededor de los 70/80°C aproximadamente (Swatloski et al., 2002). Al ser sales líquidas a baja temperatura, tienen unas propiedades muy interesantes como disolvente, sobre todo cuando se trabaja con macromoléculas orgánicas. Desde su descubrimiento se han considerado *green solvents* debido a que se pueden reutilizar muy fácilmente. Esta característica hace que su impacto medioambiental durante su uso sea bajo, pero esto ha cambiado últimamente ya que se ha empezado a incluir el impacto que genera su síntesis y su tratamiento como residuo dado que los líquidos iónicos son sustancias contaminantes con una alta persistencia en suelos, aire y aguas (Cvjetko Bubalo et al., 2014). Es aquí cuando el término *green solvent* no le corresponde realmente ya que, aunque se pueda reutilizar fácilmente, genera elevados impactos durante su ciclo de vida.

Durante este proceso también se ha utilizado un cosolvente llamado sulfóxido de dimetilo (DMSO). La función del cosolvente es reducir la viscosidad del líquido iónico a temperaturas bajas y facilitar la interacción de la fuente de celulosa con él. Aun así, el DMSO también genera un alto impacto medioambiental (Lam et al., 2018) siendo peligroso si se vierte en el medio acuático o provocando una toxicidad aguda en contacto con la piel, por inhalación o ingestión por vía oral (Faggian et al., 2014).

El proceso de reciclaje mediante líquido iónico (Figura 20) parte de los datos aportados por Righi et al., (2011) y consta de un proceso de síntesis de 1kg del líquido iónico de interés (acetato de 1-butil-3-metilimidazol, también abreviado como [Bmim][OAc]). Una vez sintetizado, se vierte el [Bmim][OAc] en un reactor junto a 2,45kg de DMSO y 200g de tejido 50% algodón – 50% poliéster. El [Bmim][OAc], el DMSO y el textil se mezclan mediante agitador mecánico a una temperatura de 37°C y durante 2h. Una vez finalizado

este proceso, la mezcla se filtra, pudiendo recuperar el poliéster ya que el algodón se encuentra disuelto en el líquido iónico formando una masa viscosa. Esta masa se extruye dándole forma de hilo, cayendo en un baño de agua donde el algodón coagula de nuevo manteniendo la forma de hilo y es lavado de líquido iónico y DMSO. Finalmente, el DMSO y el [Bmim][OAc] son separados del agua mediante una destilación, recuperándolos y recirculándolos al reactor inicial e iniciar el siguiente ciclo.

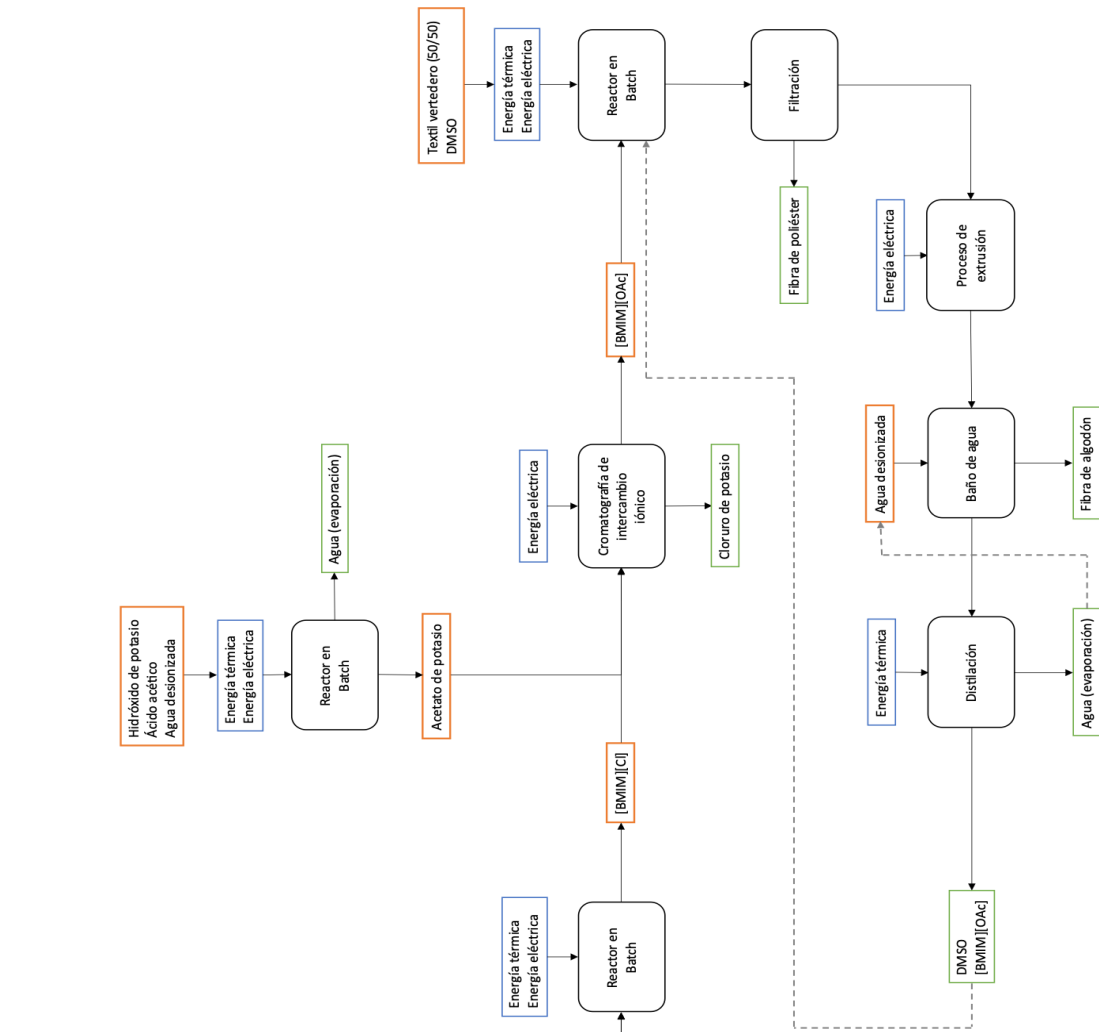


Figura 20. Esquema del proceso de reciclaje mediante el uso de $[Bmim][OAc]$ como líquido iónico.

Para ambos procesos se ha asumido que no hay pérdidas de materia ni de energía durante el proceso y que los rendimientos son del 100%. También el cálculo de energía no se ha sobredimensionado, es decir, como no hay pérdidas de energía hacia el exterior, se ha calculado la cantidad de energía exacta necesaria en cada etapa de los procesos. También se ha asumido que no se forman compuestos indeseables durante el proceso ni que hay impurezas en él. El tejido usado para los procesos se asume que viene del vertedero (ya que esa sería su disposición final en caso de no haber un proceso de reciclaje), y por lo tanto tiene impacto ambiental 0 ya que es un residuo. También se ha asumido que todo el líquido iónico/DMSO o HCL/agua se recirculan sin pérdidas ni purgas.

5.3.2 Análisis de Ciclo de Vida (ACV)

El objetivo del ACV es determinar el impacto medioambiental de dos procesos de reciclaje textil para la obtención de nuevos materiales y compararlos con el proceso tradicional de fabricación de fibras textiles. El ACV ha demostrado ser una herramienta útil para estimar el impacto medioambiental de procesos, productos o actividades y poder así actuar sobre los puntos críticos de estos donde se genera mayor impacto (Gentil et al., 2010), siguiendo la ISO 14040 como principios y marco de referencia para el ACV (*ISO 14040:2006(Es), Gestión Ambiental — Análisis Del Ciclo de Vida — Principios y Marco de Referencia*, n.d.) y la ISO 14044 como requisitos y directrices para el ACV (*ISO 14044:2006(Es), Gestión Ambiental — Análisis Del Ciclo de Vida — Requisitos y Directrices*, n.d.) como documentos marco para su realización. Para poder efectuar el ACV, este se divide en cuatro etapas: definición del objetivo y alcance, inventario del ciclo de vida, evaluación de los impactos e interpretación de resultados. También hay que tener en cuenta que en el ACV es importante dividir el proceso clave a analizar (proceso hidrotérmico o mediante líquidos iónicos) en pequeños subprocesos, de esta manera se

pueden obtener datos de los impactos generados en cada subproceso, determinar los subprocesos con más impacto generado y actuar en aquellos que realmente se puede llevar a cabo una reducción de estos. Para poder actuar sobre el proceso, es necesario delimitarlo. A continuación, se exponen los dos procesos estudiados.

Este tipo de análisis tiene en cuenta las emisiones a la atmósfera, al agua y vertidos a tierra. Estas emisiones están relacionadas con ciertos impactos medioambientales como el calentamiento global, eutrofización marina, ecotoxicidad terrestre o radiación ionizante, entre otros.

5.3.2.1 Definición del objetivo y alcance

Dentro del primer paso de una ACV (objetivo y alcance) es crucial definir la unidad funcional (FU) que es la unidad base para comparar después entre varios procesos. En el ACV llevado a cabo la FU es “reciclado de 4000g de tejido 50% poliéster – 50% algodón proveniente del vertedero, obteniendo 2000g de algodón o celulosa microcristalina (MCC) y 2000g de poliéster”. Este proceso de reciclaje se lleva a cabo mediante 20 ciclos de reciclado donde se trata 200g de tejido por ciclo.

5.3.2.2 Límites del sistema

Para los estudios de ACV en ambos procesos, se han tenido en cuenta unos límites del sistema. En ambos se incluyen dentro del sistema la generación de energía, la generación de las sustancias químicas usadas y su posterior tratamiento residual, y el residuo textil (50% algodón – 50% poliéster) como entrada en cada sistema (Tabla 14).

Tabla 14. Límites del sistema de cada uno de los dos procesos estudiados.

Proceso mediante líquidos iónicos	Proceso hidrotérmico
Dentro de los límites del sistema	
Producción de los agentes químicos	Producción de los agentes químicos
Generación de energía	Generación de energía
Residuo textil como entrada del sistema	Residuo textil como entrada del sistema
Tratar el DMSO como residuo	Tratar el ácido clorhídrico como residuo
Tratar el [Bmim][OAc] como residuo	Tratar el agua como residuo
Tratar el agua como residuo	
Fuera de los límites del sistema	
Impacto del material de los equipos	Impacto del material de los equipos
Mantenimiento de los equipos	Mantenimiento de los equipos
Transporte de material (input/output)	Transporte de material (input/output)

5.3.2.3 *Análisis del Inventario*

El ACV se ha llevado a cabo a partir de datos primarios recabados previamente en el capítulo 4, datos adaptados por Hou et al., (2018) y Shi et al., (2018) y de la base de datos de Ecoinvent v3, versión 3.8.

En la Tabla 15, se refleja el inventario usado para poder llevar a cabo el ACV del proceso de reciclaje mediante [Bmim][OAc]. Todas las sustancias de entrada, excepto el agua y el DMSO, son los reactivos para la síntesis del [Bmim][OAc]. Las cantidades de materia y energía que se pueden observar son las necesarias para el primer ciclo de reciclaje. A partir del segundo en adelante, ya no se vertería más sustancias químicas ya que se recircularían para el siguiente ciclo. Solo se consume de nuevo en cada ciclo la energía

necesaria por uso de maquinaria. Los materiales que se obtienen en la salida del proceso se obtienen tras cada ciclo.

Tabla 15. Inventario de entradas y salidas del proceso de reciclaje textil mediante líquido iónico.

Proceso de reciclaje textil mediante [Bmim][OAc]			
Salida	Valor	Unidades	Fuente
Algodón	0,1	kg	Datos del proyecto
Poliéster	0,1	kg	Datos del proyecto
Entrada	Valor	Unidades	Fuente
DMSO	2,46	kg	Datos del proyecto
Agua	3,248	kg	Datos del proyecto
Ácido acético	0,303	kg	Datos del proyecto
Hidróxido de potasio	0,283	kg	Datos del proyecto
Etanol	0,0529	kg	Datos del proyecto
Metanol	0,238	kg	Datos del proyecto
Amonio	0,246	kg	Datos del proyecto
Etilenglicol	1,79	kg	Datos del proyecto
Formaldehido	0,573	kg	Datos del proyecto
1-butanol	0,441	kg	Datos del proyecto
HCl	0,22	kg	Datos del proyecto
Uso de maquinaria	Valor	Unidades	Fuente
Calor	14,088	MJ	Datos del proyecto
Electricidad	19,1096	MJ	Datos del proyecto

En la Tabla 16 se refleja el inventario del proceso hidrotérmico de reciclaje textil. De MCC y poliéster se obtienen 0,1kg por ciclo. Los químicos usados en la entrada del proceso, solo se añaden a él en el primer ciclo, y durante el resto de los ciclos estos se recirculan para el siguiente ciclo. Las únicas entradas al proceso que se tienen en cuenta en cada ciclo son las energéticas, que refleja la energía consumida por la maquinaria del proceso.

Tabla 16. Inventario de entradas y salidas del proceso hidrotérmico de reciclaje textil.

Proceso hidrotérmico de reciclaje textil			
Salida	Valor	Unidades	Fuente
MCC	0,1	kg	Datos del proyecto
Poliéster	0,1	kg	Datos del proyecto
Entrada	Valor	Unidades	Fuente
HCl (30%)	0,15	kg	Datos del proyecto
Agua	2,85	kg	Datos del proyecto
Uso de maquinaria	Valor	Unidades	Fuente
Calor	7,9	MJ	Datos del proyecto
Electricidad	0,972	MJ	Datos del proyecto

5.3.2.4 Evaluación del Impacto

Debido al impacto generado por la síntesis de los líquidos iónicos que se menciona en Cvjetko Bubalo et al., (2014), se decide evaluar el primer ciclo de reciclado y cuantificar sus impactos ambientales. Las categorías de impacto evaluadas han sido todas las obtenidas usando el método ReCiPe 2016 Midpoint (H), que son las siguientes: calentamiento global (GW: kg CO₂ eq), agotamiento del ozono estratosférico (SOD: kg

CFC11 eq), radiación iónica (IR: kBq Co-60 eq), formación de ozono (salud humana) (OF (HH): kg NO_x eq), formación de partículas finas (FPMF: kg PM_{2.5} eq), formación de ozono (ecosistemas terrestres) (OF (TE): kg NO_x eq), acidificación terrestre (TA: kg SO₂ eq), eutrofización en agua dulce (FE: kg p eq), eutrofización marina (ME: kg N eq), ecotoxicidad terrestre (TE: kg 1,4-DCB), ecotoxicidad en agua dulce (FEc: kg 1,4-DCB), ecotoxicidad marina (MEc: kg 1,4-DCB), toxicidad cancerígena humana (HCT: kg 1,4-DCB), toxicidad no cancerígena humana (HNCT: kg 1,4-DCB), uso del suelo (LU: m²a crop eq), escasez de recursos minerales (MRS: kg Cu eq), escasez de recursos fósiles (FRS: kg oil eq) y consumo de agua (WC: m³). El software utilizado ha sido SimaPro 9.5.0.0.

Para cuantificar los impactos medioambientales del proceso hidrotérmico de reciclaje textil y del proceso de reciclaje textil mediante [Bmim][OAc] una vez finalizados los ciclos, se ha usado el mismo método ReCiPe 2016 Midpoint (H), software (SimaPro) y las mismas categorías de impacto. Se utilizaron estudios previos en el campo de los ACVs en el sector textil Rosa & Grammatikos, (2019); Baydar et al., (2015); Zhang et al., (2015) y Moazzem et al., (2018) para determinar las categorías de impacto a evaluar.

5.3.3 Interpretación de los resultados

5.3.3.1 *Análisis de sensibilidad*

Mediante el análisis de sensibilidad se busca variar ciertas condiciones del estadio inicial del cual se parte y ver cómo le afecta a nivel de impactos generados. En ambos procesos mencionados anteriormente, se ha estudiado diferentes escenarios mediante un análisis de sensibilidad para buscar un equilibrio entre el impacto medioambiental generado y la producción de materiales reciclados obtenidos.

En el proceso hidrotérmico de reciclaje, se estudian dos estadios una vez que la dilución de HCl no se puede reutilizar más y debe ser tratada como residuo. En el primero (HT1), la dilución de HCl es obtenida, mediante la bolsa de subproductos de Cataluña (base de datos de anuncios de ofertas y demandas de recursos sobrantes de las empresas de todo el territorio catalán), y una vez finalizado su uso, es distribuida mediante la bolsa de subproductos de Cataluña a otras empresas interesadas en él, y, por lo tanto, no es tratado como residuo. En el segundo (HT2), el HCl ha sido sintetizado específicamente para el proceso y la dilución residual ha sido tratada como residuo mediante neutralización con hidróxido de sodio (NaOH) y la mezcla final de agua con NaCl es vertida a la red de aguas residuales. Este tratamiento como residuo ha sido analizado en el ACV.

En el proceso de reciclaje mediante líquido iónico, se estudian 4 estadios diferentes en términos de tiempo y temperatura de mezclado del tejido con el líquido iónico y el DMSO. Dos de ellos son mezclados a 37°C durante 2h y 4h (IL1 e IL2 respectivamente). Los dos estadios siguientes son mezclados a 90°C durante 2h y durante 4h (IL3 e IL4 respectivamente). En los estadios estudiados a 90°C, se busca reducir la viscosidad y aumentar la solubilidad de la celulosa mediante el aumento de temperatura, ahorrando el uso de DMSO como cosolvente, pero necesitando más energía para poder trabajar a 90°C. En los 4 estadios, el DMSO y el [Bmim][OAc] son gestionados como residuos mediante incineración controlada.

Tabla 17. Tipos de escenarios en el análisis de sensibilidad.

Estadio	Impacto evaluado de su síntesis	Temperatura	Tiempo de mezclado	Impacto evaluado de su tratamiento como residuo	Tipo de tratamiento residual
IL1	[Bmim][OAc], DMSO y agua	37°C	2h	[Bmim][OAc] y DMSO	Incineración controlada
IL2	[Bmim][OAc], DMSO y agua	37°C	4h	[Bmim][OAc] y DMSO	Incineración controlada
IL3	[Bmim][OAc] y agua	90°C	2h	[Bmim][OAc]	Incineración controlada
IL4	[Bmim][OAc] y agua	90°C	4h	[Bmim][OAc]	Incineración controlada
HT1	Agua	150°C	3h	-	-
HT2	Agua y HCl	150°C	3h	HCl	Neutralización ácido-base con NaOH

Una vez descrito y analizado cada estadio (resumido en la Tabla 17), se procede a calcular el impacto medioambiental de las categorías de impacto estudiadas en cada proceso, tal y como se muestra en la ecuación (4) y la ecuación (5).

$$IMT = [Bmim][OAc] + Agua + DMSO + n^{\circ}c \cdot \frac{(E+C)}{2} + n^{\circ}c \cdot (RT + FF) + \frac{R}{2} \quad (4)$$

En la ecuación (4) se muestra el cálculo efectuado para calcular el impacto medioambiental total (*IMT*) para cada categoría de impacto medioambiental. El cálculo consta de un sumatorio de impactos provenientes de diferentes fuentes. *[Bmim][OAc]*, *Agua* y *DMSO* corresponde al impacto síntesis y transporte de estas tres entradas al sistema. $n^{\circ}c$ corresponde al número de ciclos efectuados en el proceso (en este caso, 20). *E* y *C* corresponden al impacto generado por la electricidad y el calor suministrado al proceso durante un ciclo. *E + C* se dividen entre 2 ya que la entrada de tejido es 50% algodón – 50% poliéster y, por lo tanto, la mitad del impacto de la energía corresponde al reciclaje de la fibra de algodón y la otra mitad, a la de poliéster. *RT* corresponde al impacto de la fibra reciclada (algodón o poliéster) en caso de que se tratase como residuo. Este impacto se refleja de manera negativa ya que es un impacto que se está evitando mediante este proceso de reciclaje. *FF* corresponde a la fabricación por la vía tradicional de la fibra que se está reciclando. Este impacto se refleja en los cálculos de manera negativa ya que es un proceso que se está evitando mediante el proceso de reciclaje con *[Bmim][OAc]*. Finalmente, *R* es el impacto medioambiental del *DMSO* y del *[Bmim][OAc]* cuando su ciclo de vida finaliza y deben ser tratados como residuos. *R* se divide entre 2 por el mismo motivo que *E* y *C*.

$$IMT = HCl + Agua + n^{\circ}c \cdot \frac{(E+C)}{2} + n^{\circ}c \cdot (RT + FF) + \frac{R}{2} \quad (5)$$

En la ecuación (5) se muestra el cálculo efectuado para calcular el impacto medioambiental total (*IMT*) para cada categoría de impacto. El número de ciclos que se llevan a cabo en este proceso, son los mismos que se llevan a cabo en el proceso de reciclaje textil mediante *[Bmim][OAc]* para que el caudal final de tejido reciclado sea el mismo. *HCl* corresponde al impacto síntesis y transporte de esta entrada al sistema. El

resto de los parámetros son los mismos mencionados anteriormente para el proceso de reciclaje mediante [Bmim][OAc].

Tal y como se ha comentado previamente, los valores de RT y de FF son negativos. Si estos son de un valor muy bajo, se puede llegar a obtener un IMT de valor negativo. Este caso ha sucedido en varias ocasiones al analizar los impactos ambientales de diferentes categorías en el proceso hidrotérmico y en el del uso de [Bmim][OAc] al compararlo con el impacto de la vía clásica de fabricación de fibra.

5.4 Resultados y discusión

En los resultados, se analiza y discute primero el impacto medioambiental en la síntesis del [Bmim][OAc] como solvente del algodón, seguido del impacto medioambiental de la recuperación de algodón y poliéster mediante el proceso hidrotérmico y el proceso mediante líquido iónico, estudiando cada una de las variaciones descritas en el apartado de análisis de sensibilidad.

5.4.1 Impacto medioambiental del solvente

Como se ha mencionado anteriormente, en Cvjetko Bubalo et al., (2014) se menciona el alto impacto generado por los líquidos iónicos en su síntesis y su tratamiento como residuo. Es por ello por lo que se decide evaluar el impacto del proceso de reciclaje mediante líquidos iónicos durante su primer ciclo y así poder evaluar el impacto de síntesis del [Bmim][OAc] junto a la energía necesaria para llevar a cabo el primer ciclo (Figura 21). Para el análisis del impacto de la síntesis del [Bmim][OAc], se analiza el impacto de la obtención y síntesis de los químicos. El análisis del impacto generado por los químicos al final de su ciclo de vida al ser tratados como residuo es evaluado más adelante.

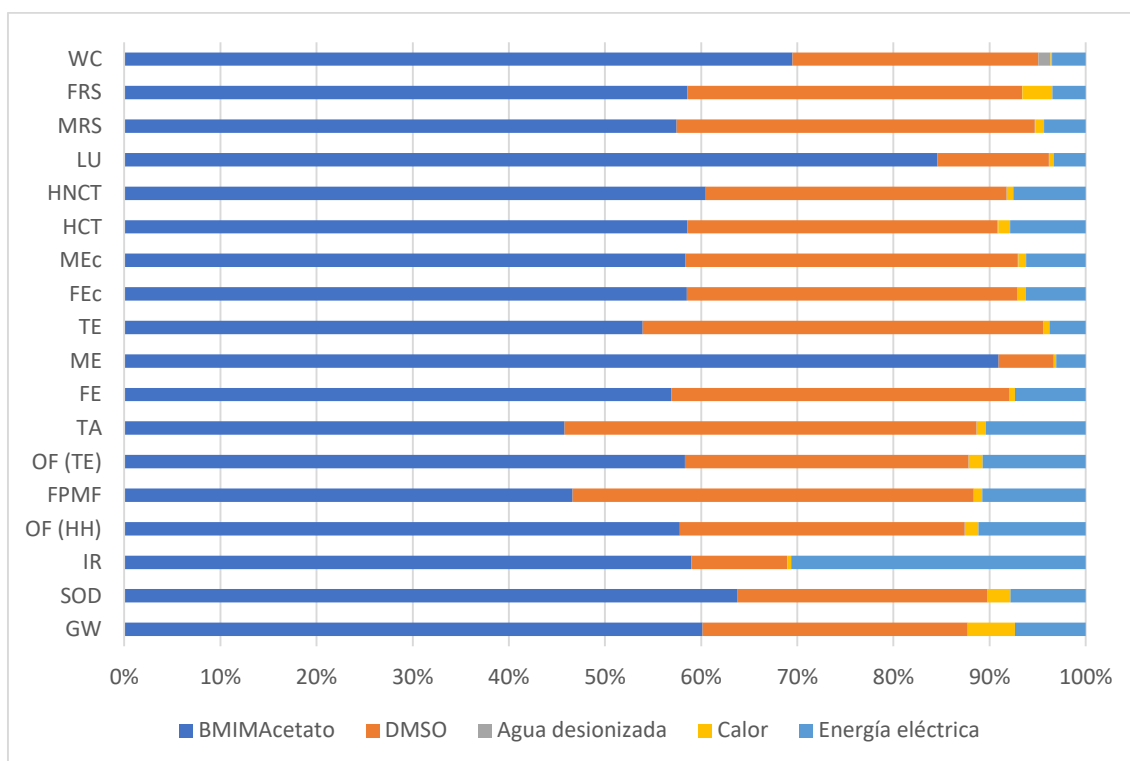


Figura 21. Porcentaje de impacto medioambiental de diferentes categorías de impacto de las entradas del sistema tras el primer ciclo de reciclaje mediante [Bmim][OAc] a 37°C durante 2h de mezclado.

En esta figura se puede observar el porcentaje de impacto generado, dentro de cada uno de los 18 impactos a analizar, por cada input del proceso de reciclaje mediante [Bmim][OAc]. Este gráfico analiza los impactos del proceso durante el primer ciclo de reciclaje. Se puede observar que, excepto WC, LU y ME, el resto de los impactos generados por la síntesis del [Bmim][OAc] se encuentran en un rango de entre el 46% y el 64% de los impactos totales para cada categoría de impacto. En el caso de WC, LU y ME, estos son del 69%, 74% y 91% respectivamente. También se puede observar que el consumo de energía eléctrica oscila del 4% al 12% excepto para IR, que aumenta hasta el 31% del impacto total para esa categoría de impacto. Si se suman el cosolvente y el líquido iónico, rango aumenta oscilando del 87% al 96%, excepto en IR que se queda en un 69% debido al impacto del consumo de energía eléctrica.

Para saber la proveniencia del alto impacto del [Bmim][OAc] dentro del proceso, se ha estudiado el impacto de su síntesis. La síntesis del [Bmim][OAc] se obtuvo mediante una

columna de intercambio iónico donde las materias primeras son acetato de potasio (KAc) y de cloruro de 1-butil-3-metilimidazol ([Bmim][Cl]). Como producto se obtiene [Bmim][OAc] y como subproducto, cloruro de potasio (KCl).

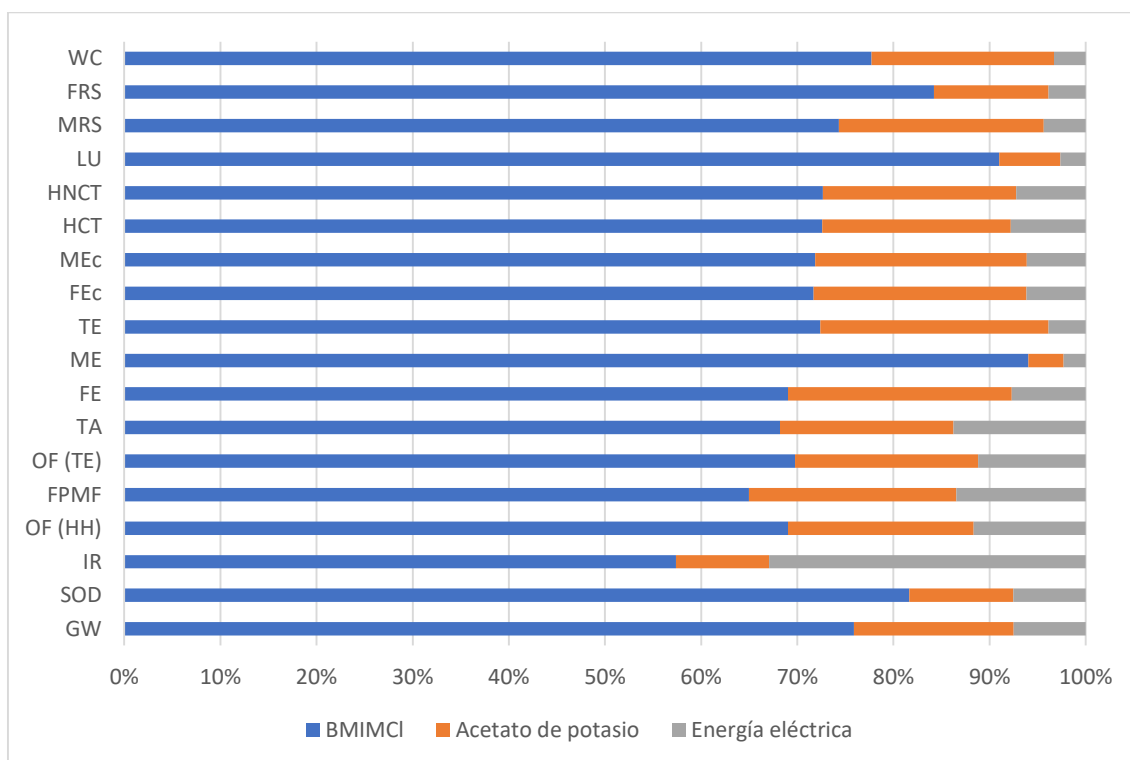


Figura 22. Porcentaje de impacto medioambiental de diferentes categorías de impacto de las entradas del sistema de la síntesis del [Bmim][OAc].

En la Figura 22 se observa que el impacto generado por la síntesis del [Bmim][Cl] oscila entre el 65% y el 77% del impacto total en cada categoría. En el caso de IR, este es del 57% debido al alto impacto de la electricidad (33%). En el caso de FRS, LU, ME y SOD, el impacto generado por la síntesis del [Bmim][Cl] aumenta, siendo del 84%, 91%, 94% y 82% respectivamente. El [Bmim][Cl] es un líquido iónico muy utilizado y que se usa como base para sintetizar otros. Al ser el [Bmim][Cl] un líquido iónico, la carga de impacto ambiental sea elevada era de esperar.

Para estudiar la proveniencia de los altos impactos en la síntesis del [Bmim][Cl], se decide evaluar su síntesis.

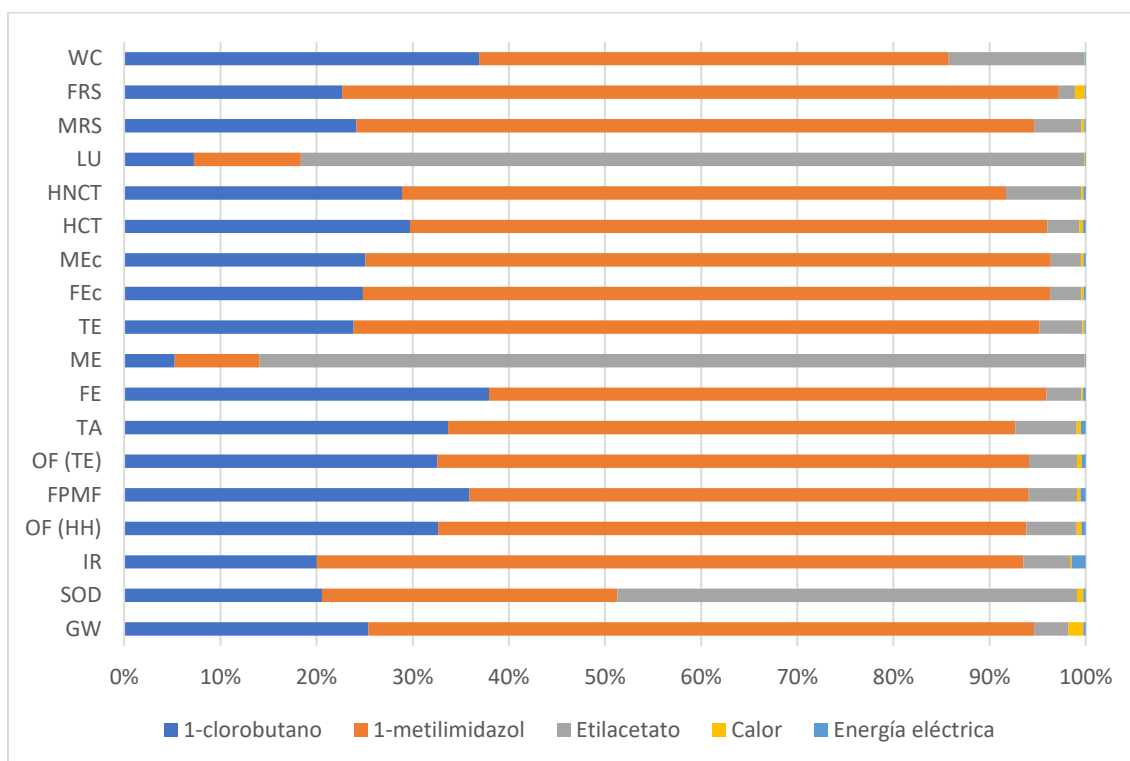


Figura 23. Porcentaje de impacto medioambiental de diferentes categorías de impacto de las entradas del sistema de la síntesis del [Bmim][Cl].

En la Figura 23 se puede observar que factor energético apenas genera impacto, al contrario del 1-metilimidazol (1-M). El impacto generado por el 1-M en la gran mayoría de categorías de impacto, oscila entre el 50% y el 70%, excepto para LU, ME y SOD. Según Righi et al., (2011), la gran mayoría de los impactos asociados al 1-M provienen de su síntesis, de precursores como el glioxal, de emisiones a la atmosfera como amonio e hidrocarburos, de vertidos terrestres y en agua dulce de formaldehído... entre otros.

En LU, ME y SOD, el mayor impacto generado proviene del etilacetato (EtAc), generando un impacto del 82% para LU, del 86% para ME y del 49% para SOD. Este elevado impacto generado por el EtAc en LU, proviene en un 97,54% de la preparación de los reactivos (Bories et al., 2018). En el caso de ME, un 67,9% del impacto generado por el EtAc proviene de la preparación de los reactivos, y un 68,36% del proceso de purificación del EtAc (Bories et al., 2018). Por último, para SOD, el 67,9% del impacto

generado por el EtAc proviene de la preparación de los reactivos, y un 30,24% proviene del proceso de purificación del EtAc (Bories et al., 2018).

5.4.2 Impacto ambiental de la recuperación del algodón y el poliéster

El impacto ambiental de cada uno de los dos procesos de reciclaje químico ha sido estudiado, dando como categoría de impacto medioambiental más importante de las estudiadas, la de calentamiento global, ya que a nivel bibliográfico ha sido el impacto con más datos disponibles para discutir los resultados obtenidos. Finalmente se han discutido los resultados obtenidos en el análisis de sensibilidad.

5.4.2.1 Calentamiento global (GW)

En el ACV efectuado en este capítulo, el impacto de valor más pequeño que se obtiene en cómputo global en GW (Figura 24), para el algodón es de 3,85kg de CO₂ eq./kg de algodón reciclado bajo las condiciones de 2h de agitación y a 90°C. Bajo las mismas condiciones, el valor más pequeño obtenido en cómputo global en GW para el poliéster es de 4,27kg de CO₂ eq./kg de poliéster reciclado. En el caso del proceso estudiado en este capítulo, lo que hace que el cómputo global se mantenga en positivo es el impacto de la energía tanto eléctrica como calorífica, y el uso de IL y cosolvente.

En España, el uso de las energías no renovables sigue teniendo un gran peso. En el caso del impacto generado por el aporte de energía calorífica a nivel europeo, el 25% de este proviene de plantas combinadas de generación de calor y electricidad, y el 75% restante de plantas de generación de calor según los datos obtenidos en SimaPro. Por otro lado, en términos de producción de energía eléctrica, en ENDESA durante el 2022, más del 81% de la electricidad generada provino de fuentes no renovables como la nuclear, la de ciclo combinado o la térmica clásica (*Endesa En Cifras | Endesa, n.d.*). Esta gran participación de fuentes no renovables en la generación de energía eléctrica y calorífica justifica en gran impacto medioambiental de ambas. Esto hace que el impacto ambiental proveniente del aporte energético se vea reflejado en todas las categorías de impacto de manera total o parcial (es decir, solo por el aporte de energía eléctrica o por el aporte de ambas fuentes de energía, eléctrica y calorífica), excepto para la eutrofización marina y para el consumo de agua. Aun teniendo en cuenta el impacto evitado de fabricación de MCC, poliéster y algodón, el impacto total sigue siendo positivo. Es por ello por lo que el uso de nuevas fuentes de energía como las renovables o el uso de menor cantidad de disolvente, forzaría a una reducción en el impacto medioambiental de este proceso, pudiendo llegar a ser negativo.

En otros trabajos también se estudió el impacto medioambiental de procesos químicos de reciclaje textil mediante la disolución del material celulósico en disolventes y poder así recuperar el algodón libre de poliéster.

En Zamani et al. (2015) se estudió y evaluó el impacto ambiental de la categoría de calentamiento global del proceso de separación de tejidos con composición 50% celulosa – 50% poliéster mediante la disolución del material celulósico en NMMO. La cantidad de NMMO considerada para la disolución de la celulosa es de 0,05kg/kg de celulosa a tratar. Una vez disuelta, es separada por filtración del poliéster, y finalmente ambos materiales son lavados e hilados de forma independiente y con una pureza del 100%. También se asume que todo el material celulósico disuelto se transforma en nuevas fibras recicladas. Debido a la poca cantidad de NMMO necesaria en el proceso, el impacto generado por el uso de este disolvente y el proceso de disolución no llega a 0,5 toneladas de CO₂ eq. por tonelada de textil tratado. El ACV de Zamani et al. (2015) genera un cómputo global de -5,5 toneladas de CO₂ eq./kg de residuo textil ya que la fabricación de fibras vírgenes es lo que más impacto genera, y mediante este proceso, eso es evitado y se obtiene un impacto del proceso negativo.

Otro trabajo donde se evalúa el impacto de la categoría medioambiental de calentamiento global es en Dahlbo et al., (2017). En ese trabajo también se estudia el mismo proceso de separación y reciclaje de tejidos con composición algodón – poliéster mediante el uso de NMMO como disolvente de la celulosa. Este proceso partía de 71.300 toneladas de tejidos totales residuales generados anualmente en Finlandia. De este total, 41.400 toneladas van a revalorización energética; 14.100 toneladas se reutilizan en Finlandia o son exportadas; 1.600 toneladas son recicladas mecánicamente y 14.200 toneladas son recicladas químicamente. El impacto ambiental generado por el proceso de reciclaje químico y la valorización energética mediante incineración en la categoría de calentamiento global es

en cada uno de los dos procesos mencionados de aproximadamente $0,3E+05$ toneladas de CO_2 /cantidad de tejidos totales residuales generados anualmente en Finlandia (71.300 toneladas), es decir, un total de $0,84kg$ de CO_2/kg de tejidos totales residuales generados anualmente en Finlandia. Por otro lado, también cabe mencionar que el ahorro de los impactos de transporte, generación de calor y generación de electricidad (estos dos últimos son aportados mediante la valorización energética) ascienden un valor ahorrado de aproximadamente $0,6E+05kg$ de CO_2 en la producción de energía eléctrica y calorífica/cantidad de tejidos totales residuales generados anualmente en Finlandia, es decir, que cubren los impactos generados mencionados previamente. Por último, el impacto evitado de la fabricación de nuevas fibras vírgenes es aún mayor, de aproximadamente $3,5E+05$ toneladas de CO_2 /cantidad de tejidos totales residuales generados anualmente en Finlandia, es decir, $4,91kg$ de CO_2/kg de tejidos totales residuales generados anualmente en Finlandia. Por lo tanto, el impacto del proceso analizado es claramente negativo, tal y como se demuestra en Zamani et al., (2015).

En el ACV realizado en este capítulo se han obtenido unos valores de ahorro de fabricación de fibra de algodón y de poliéster de $4,68kg$ de CO_2 eq./kg de algodón reciclado y de $4,27kg$ de CO_2 eq./kg de poliéster reciclado. El ahorro en Dahlbo et al., (2017) es mayor pero no excesivamente, por lo tanto, se puede considerar que el ahorro obtenido en el ACV de este capítulo es coherente. También cabe decir que el proceso de reciclaje químico realizado por Dahlbo et al., (2017) finaliza en la fabricación de fibras y no en la fabricación del producto final como en Zamani et al., (2015), eso hace que el impacto final sea menor en Zamani et al., (2015) ya que sigue optimizando el proceso reduciendo sus impactos hasta obtener el producto final y no hasta una etapa parcial del proceso como se hace en el ACV realizado en este capítulo o en Dahlbo et al., (2017).

Comparando el ACV realizado en este capítulo con Dahlbo et al., (2017), se observa que el uso de NMMO hace que el impacto del proceso de reciclaje químico se vea reducido debido a la menor cantidad de disolvente requerida.

Con el uso del [Bmim][OAc] como disolvente, el impacto ambiental estudiado en la categoría de impacto de calentamiento global del proceso de líquidos iónicos oscila entre 19,5kg de CO₂ eq. (sin cosolvente) y 21,8kg de CO₂ eq. (con cosolvente) por cada 2kg de poliéster o algodón reciclado teniendo en cuenta también los requisitos energéticos pertinentes de electricidad y calor. Es por ello por lo que sería interesante cambiar el [Bmim][OAc] por NMMO en cuanto a disolvente ya que la cantidad necesaria es mucho menor y por lo tanto el impacto ambiental también se ve claramente reducido. También el hecho de obtener la energía de fuentes renovables como la solar, la eólica o la hidráulica, y el aprovechar el calor residual de partes del proceso para otras partes, hará que el impacto proveniente de ellas se reduzca (Maradin, 2021).

5.4.2.2 *Categorías de impacto restantes*

La categoría de reducción del ozono estratosférico (Figura 24) muestra un impacto medioambiental negativo en todos los escenarios. Esto es debido a que trabajando con estos procesos de reciclaje se evita la fabricación de fibra de poliéster, MCC o fibra de algodón virgen de nuevo. Esta característica se repite de manera similar en otras categorías como en la acidificación terrestre, eutrofización marina, toxicidad cancerígena humana, toxicidad no cancerígena humana, consumo de agua (Anexo capítulo 5) y eutrofización del agua dulce (Figura 24). El elevado impacto medioambiental de la fabricación de estos, al ser evitado, se refleja con un valor negativo. En las categorías de ecotoxicidad terrestre, ecotoxicidad marina, toxicidad cancerígena, toxicidad no cancerígena humana (Anexo capítulo 5) y ecotoxicidad del agua dulce (Figura 24) el

[Bmim][OAc] y el DMSO generan una gran parte del impacto positivo en los procesos de reciclaje mediante líquido iónico. Donde en el caso del [Bmim][OAc], el gran problema es el impacto del líquido iónico del cual se parte ([Bmim][Cl]), ya que solo él llega a generar más del 70% del impacto del [Bmim][OAc] en las categorías de ecotoxicidad marina y del agua dulce.

Para el caso del proceso hidrotérmico, el impacto positivo generado proviene principalmente de la síntesis de HCl y del proceso de neutralización de este cuando debe ser tratado como residuo. Esto se refleja en categorías de impacto como en la eutrofización del agua dulce, ecotoxicidad terrestre, ecotoxicidad marina, toxicidad cancerígena humana, toxicidad no cancerígena humana y ecotoxicidad del agua dulce. Para reducir los impactos generados por la síntesis del HCl y de su tratamiento como residuo, evitarlo como residuo y poder ser usado como subproducto para otros procesos debería ser el objetivo.

5.4.2.3 Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad del impacto medioambiental del proceso de reciclaje mediante líquido iónico tiene dos vertientes: la temperatura y el tiempo de mezclado (Figura 24 y Anexo capítulo 5). En cuanto a la temperatura, se puede observar que, la adición de DMSO al proceso de 37°C para rebajar la viscosidad del líquido iónico y mejorar la solubilidad de la celulosa en líquido iónico genera un impacto mayor en todas las categorías analizadas en comparación al proceso llevado a cabo a 90°C. Dado que la solubilidad se incrementa con la temperatura y el impacto es mayor utilizando DMSO, resulta más viable operar a una temperatura de 90°C. Esto permitiría no solo aumentar el porcentaje de algodón disuelto por kilogramo de líquido iónico, sino también mejorar la eficiencia del proceso, reduciendo simultáneamente su impacto ambiental. Por otro lado,

se encuentra la energía requerida para aumentar el tiempo de mezcla de 2h a 4h. Bajo las mismas condiciones de temperatura, el aumento de tiempo de mezclado implica un leve aumento en el impacto medioambiental en todas las categorías analizadas de aproximadamente un 6%.

En el proceso hidrotérmico, los procesos que tienen en cuenta el impacto de la producción de HCl y de su tratamiento como residuo, siempre serán mayores a los que obtienen el HCl de la bolsa de subproductos. Este patrón se repite en todas las categorías de impacto, ya que el resto de las condiciones de trabajo son exactamente iguales, y, por lo tanto, la variabilidad solo proviene de tener en cuenta o no el impacto generado a partir del HCl. Teniendo en cuenta esto hace que, aun siendo un proceso más sencillo de llevar a cabo comparado con el de líquidos iónicos, el impacto medioambiental generado es mayor en la gran mayoría de impactos. Por lo tanto, la síntesis del HCl y su tratamiento como residuo hace que sea un proceso que difícilmente pueda competir con el otro en términos de impacto medioambiental.

5.5 Conclusiones

El análisis de los impactos ambientales de residuos textiles con composición 50% algodón – 50% poliéster han sido analizados mediante el estudio de dos procesos de reciclaje químico: el proceso hidrotérmico y el proceso de reciclaje mediante líquido iónico. Para el proceso de reciclaje con líquido iónico, se ha observado que los impactos generados en el primer ciclo corresponden en gran parte a la síntesis del líquido iónico, más en concreto del 1-metilimidazol (entre 50% a 70% del total). Encontrar otras vías de síntesis, otras fuentes de energía u otros líquidos iónicos cuya síntesis no genere tanto impacto, reduciría notablemente el impacto generado en su síntesis. Analizando también el proceso tras 20 ciclos, se ha observado que añadir DMSO para rebajar la temperatura

y por lo tanto el impacto asociado a ella, no es rentable ya que el impacto generado por el uso de DMSO es mucho mayor. Además, trabajar a 90°C aumenta la solubilidad de la celulosa en el líquido iónico y, por lo tanto, podría llegar a disolver un porcentaje en peso mayor que a 37°C. Esto optimizaría el proceso ya que el caudal másico de residuo textil aumentaría al mismo tiempo que el impacto medioambiental se reduciría. En cuanto al tiempo de mezclado, dado que el aumentar el tiempo solo aumenta un 6% el impacto relacionado con la energía eléctrica en cada categoría de impacto habría que estudiar la cantidad de algodón disuelto que se gana al duplicar el tiempo de mezclado. Por último, dado que la energía (eléctrica y calorífica) genera un alto impacto en la mayoría de las categorías, sería interesante estudiar diferentes fuentes de energía alternativas como las renovables, ya que haría que este proceso fuese mucho más sostenible .

En el proceso hidrotérmico de reciclaje es el que menos impacto genera siempre y cuando la obtención y desecho del HCl sea mediante una bolsa de subproductos. En cuanto esto no es así, los impactos relativos a la síntesis y tratamiento como residuo del HCl se disparan, haciendo que sus impactos sean mayores que cualquier otro proceso aquí analizado. Encontrar otras fuentes de energía, otros métodos de síntesis del HCl y otros métodos de tratamiento de residuo del HCl, rebajaría mucho el impacto y podría volver el proceso más competitivo en términos medioambientales.

Cabe decir que el método de reciclaje mediante líquidos iónicos es un proceso que se encuentra en una fase más previa de desarrollo que el proceso hidrotérmico que ya se está empezando a implantar a escala industrial. Además, actualmente se están descubriendo y estudiando líquidos iónicos nuevos con nuevas propiedades que podrían optimizar el proceso y reducir el impacto ambiental aún más. Para futuros estudios, sería interesante trabajar con nuevos líquidos iónicos o disolventes tipo NMMO para reducir la cantidad de disolvente utilizada, y por ende su impacto. También optimizar el proceso de reciclado

de los disolventes para aumentar su vida útil y reducir su impacto medioambiental por ciclo. Por último, partiendo de los resultados obtenidos, en el caso de trabajar con ILs sería interesante centrarse en trabajar a temperaturas altas sin la adición de DMSO ya que el impacto es menor y por unidad de volumen habría más IL y, por lo tanto, más material celulósico a disolver.

Capítulo 6: Conclusiones generales

6.1 Conclusiones generales y perspectivas de futuro

Este capítulo da una visión general de los principales logros conseguidos en esta tesis y muestra posibles temas para futuras investigaciones derivadas de esta tesis. Primeramente, fue necesario entrar en contacto con el uso de ILs como disolvente de materiales celulósicos como el algodón. Mediante el estudio de la disolución del algodón realizado en el segundo capítulo, se determinó la importancia de la presencia de la humedad en la muestra ya que reduce la solubilidad del algodón en los ILs. Es por ello por lo que sería necesario trabajar en atmosferas libres de humedad para poder obtener la máxima solubilidad del algodón en el IL. También se llevó a cabo un estudio de disolución de algodón, pero en diferentes relaciones molares de [Bmim][OAc]/DMSO, pudiendo así trabajar a temperaturas menores y reducir a priori el impacto ambiental asociado al uso de energía. Se pudo observar que, en algunas relaciones molares (entre 0,04 y 0,4), la solubilidad del algodón era mayor que en otras, obteniendo como conclusión la importancia de encontrar la relación molar óptima de trabajo. También se concluyó que otra forma de aumentar la solubilidad del algodón sería aumentando la superficie de contacto del algodón con el IL. Un ejemplo de ello sería trabajar con algodón deshilachado. Otro de los objetivos durante la tesis fue el estudio de la reutilización de los ILs y poder aplicarlo a un futuro proceso ya escalado. Para ello se estudió también en el segundo capítulo un proceso de reciclaje de ILs que consistía en evaporar el agua que este contenía mediante el uso de una estufa a 100°C. Aun así, el proceso de reciclado de IL demostró no ser escalable debido a los altos tiempos requeridos en la estufa. Para futuros trabajos, sería necesario cambiar de método de reciclaje del IL usando otras tecnologías como la destilación simple. En este caso, se tendría que determinar si interesa más una destilación simple a 100°C para separar el agua del IL o una destilación simple a baja temperatura y presión. Para ello se tendría que investigar los costes, rendimiento y

A partir de las conclusiones del segundo capítulo sobre la necesidad de encontrar la relación molar [Bmim][OAc]/DMSO óptima de trabajo, se decide indagar más en profundidad sobre ello en el capítulo 3. El resultado obtenido de 0,16 sobre la relación molar [Bmim][OAc]/DMSO óptima en los estudios de disolución de MCC y algodón (y corroborado mediante un análisis de conductividad) determina que la relación molar óptima no depende ni de la fuente de celulosa ni de la temperatura. Además, en este tercer capítulo se muestra que la reducción de la humedad en un 50%, aumenta notablemente la solubilidad del material celulósico, pasando de menos de un 1% en peso de algodón disuelto en [Bmim][Cl] a un 6% en peso de algodón disuelto en [Bmim][Cl] trabajando en ambos casos bajo las mismas condiciones. También se concluye que el añadir un sistema de agitación y cambiando de algodón recortado a algodón deshilachado, aumenta la solubilidad del algodón pasando de menos de un 1% en peso en una relación molar [Bmim][OAc]/DMSO de 0,2 a un 2,88% en peso bajo la misma relación molar. Las futuras investigaciones deberían centrarse en el desarrollo de un proceso de disolución de algodón bajo condiciones libres de humedad y con un buen sistema de agitación, pudiendo así alcanzar la solubilidad máxima del algodón en la relación molar [Bmim][OAc]/DMSO óptima. Por el contrario, un sistema así podría ser difícil de mantener bajo estas condiciones o incrementar el coste del proceso. Es por ello por lo que sería interesante investigar la posibilidad de trabajar con disolventes que pudieran trabajar bajo ciertas condiciones de humedad ambiente sin que la solubilidad del material celulósico no se viese drásticamente reducida. Por último, se observó que la presencia de poliéster en el tejido 50% algodón – 50% poliéster a reciclar, reduce la solubilidad del algodón en comparación al mismo experimento bajo las mismas condiciones, pero siendo el tejido 100% algodón. Para comprender mejor este comportamiento, en futuros estudios

sería necesario estudiar tejidos con diferentes porcentajes de poliéster y determinar el tiempo de mezclado necesario para obtener el mismo porcentaje en peso de algodón disuelto que en el caso de cuando el tejido a tratar es 100% algodón, en función del porcentaje de poliéster que contiene el tejido. Aun así, para ello primero tendría que desarrollarse mucho más en profundidad el proceso de disolución y recuperación del algodón en la relación molar [Bmim][OAc]/DMSO óptima estudiando diferentes tiempos de mezclado y con distintas cantidades de algodón deshilachado a disolver. Todo esto es lo que se ha llevado a cabo en el capítulo 4 mediante balances de materia. Con los resultados obtenidos se determinó que el efecto de la humedad en el proceso de filtrado y el poco tiempo de mezclado a cantidades elevadas de algodón, reduce la cantidad de algodón disuelto que se puede filtrar, lavar y secar. La cantidad de algodón disuelto a 2h y 4h de mezclado, es un 40% de la cantidad obtenida a 5 días de mezclado. Además, el TGA ha demostrado que existen impurezas en el algodón filtrado (agua, DMSO y [Bmim][OAc]) tras el proceso de lavado y secado. El proceso de lavado debe ser optimizado en un futuro por dos motivos: primero para reducir la presencia de impurezas en el algodón que han demostrado tener un alto impacto ambiental, y segundo para recuperar estas sustancias y poder introducir las de nuevo al proceso, aumentando su vida útil y rebajando su impacto ambiental y el coste del proceso. A partir de los datos obtenidos principalmente en el capítulo 4, se desarrolla de manera teórica un proceso de reciclaje de tejido 50% algodón – 50% poliéster mediante ILs. El impacto de este proceso se estudió mediante un ACV y se comparó con un proceso de reciclaje hidrotérmico. En los resultados obtenidos se muestra el elevado impacto ambiental proveniente de la energía eléctrica y calorífica tanto en el proceso hidrotérmico de reciclaje como en el proceso de reciclaje mediante el uso de ILs. En el caso del proceso de reciclaje mediante IL, el uso de [Bmim][OAc] y DMSO también tiene un peso

importante a nivel de impacto medioambiental. Por el contrario, se aprecia una reducción notable en la gran mayoría de categorías de impacto al evitar el proceso tradicional de fabricación de fibras vírgenes de 100% algodón y 100% poliéster. Aun así, en muchas categorías de impacto, éste suele ser positivo, es decir, que los procesos de reciclaje estudiados tienen mayor impacto que el proceso de fabricación de fibras vírgenes. Cabe mencionar que con los resultados obtenidos se ha demostrado que el proceso a 37°C con [Bmim][OAc]/DMSO genera un mayor impacto ambiental en todas las categorías de impacto que el proceso de reciclaje con [Bmim][OAc] a 90°C debido mayormente a la adición del DMSO como cosolvente en el proceso de reciclaje. En futuras investigaciones se debería intentar reducir el impacto proveniente de la energía y del uso de IL como disolvente. En el caso de la reducción del impacto proveniente de la energía, se tendría que investigar el uso de energía proveniente de fuentes renovables o con bajo impacto. En el caso de impacto asociado al IL, cambiar a un disolvente que pueda disolver una mayor cantidad de algodón también reduciría el impacto por unidad de masa de algodón tratada.

6.2 General conclusions and future perspectives

This chapter gives an overview of the main achievements of this thesis and shows possible topics for future research derived from this thesis. Firstly, it was necessary to get in touch with the use of ILs as a solvent for cellulosic materials such as cotton. Through the study of the dissolution of cotton carried out in the second chapter, it was determined the importance of the presence of humidity in the sample as it reduces the solubility of cotton in ILs. This is why it would be necessary to work in humidity-free atmospheres in order to obtain the maximum solubility of the

cotton in the IL. A cotton dissolution study was also carried out, but in different molar ratios of [Bmim][OAc]/DMSO, thus being able to work at lower temperatures and reduce a priori the environmental impact associated with the use of energy. It was observed that, in some molar ratios (between 0.04 and 0.4), the solubility of cotton was higher than in others, leading to the conclusion that it is important to find the optimal working molar ratio. It was also concluded that another way to increase the solubility of cotton would be to increase the contact surface of the cotton with the IL. An example of this would be to work with unravelled cotton. Another objective during the thesis was to study the reuse of the ILs and to be able to apply it to a future scaled-up process. To this end, in the second chapter, a process for recycling ILs was also studied, which consisted of evaporating the water contained in the ILs by using a 100°C heater. Even so, the IL recycling process proved not to be scalable due to the high times required in the oven. For future work, it would be necessary to change the IL recycling method using other technologies such as simple distillation. In this case, it would have to be determined whether a simple distillation at 100°C to separate the water from the IL or a simple distillation at low temperature and pressure would be more interesting. In order to do so, the costs, performance and environmental impact would have to be investigated. Based on the conclusions of the second chapter on the need to find the optimal working [Bmim][OAc]/DMSO molar ratio, it is decided to investigate this further in chapter 3. The result obtained of 0.16 on the [Bmim][OAc]/DMSO optimal molar ratio in the MCC and cotton dissolution studies (and corroborated by a conductivity analysis) determines that the optimal molar ratio does not depend on either the cellulose source or the temperature. In addition, this third chapter shows that reducing the humidity by 50% significantly increases the solubility of the cellulosic material from less than 1% by weight of cotton dissolved in [Bmim][Cl] to 6% by weight of cotton dissolved in [Bmim][Cl] working in

both cases under the same conditions. It is also concluded that adding a stirring system and switching from cut cotton to frayed cotton increases the solubility of the cotton from less than 1% by weight at a [Bmim][OAc]/DMSO molar ratio of 0.2 to 2.88% by weight under the same molar ratio. Future research should focus on the development of a cotton dissolution process under humidity-free conditions and with a good agitation system, thus being able to reach the maximum cotton solubility at the optimum [Bmim][OAc]/DMSO molar ratio. On the contrary, such a system could be difficult to maintain under these conditions or increase the cost of the process. It would therefore be interesting to investigate the possibility of working with solvents that could work under certain ambient humidity conditions without drastically reducing the solubility of the cellulosic material. Finally, it was observed that the presence of polyester in the 50% cotton – 50% polyester fabric to be recycled, reduces the solubility of the cotton compared to the same experiment under the same conditions, but the fabric being 100% cotton. To better understand this behaviour, in future studies it would be necessary to study fabrics with different percentages of polyester and determine the mixing time necessary to obtain the same percentage by weight of dissolved cotton as in the case when the fabric to be treated is 100% cotton, depending on the percentage of polyester contained in the fabric. However, in order to do this, the process of dissolving and recovering the cotton in the optimal [Bmim][OAc]/DMSO molar ratio would first have to be developed in much greater depth by studying different mixing times and with different amounts of unravelled cotton to be dissolved. This is what has been carried out in chapter 4 by means of material balances. With the results obtained, it was determined that the effect of humidity in the filtering process and the short mixing time at high quantities of cotton, reduces the amount of dissolved cotton that can be filtered, washed and dried. The amount of dissolved cotton at 2h and 4h mixing time is 40% of the amount obtained at 5 days of mixing time.

Furthermore, TGA has shown that there are impurities in the filtered cotton (water, DMSO and [Bmim][OAc]) after the washing and drying process. The washing process must be optimised in the future for two reasons: firstly, to reduce the presence of impurities in the cotton that have been shown to have a high environmental impact, and secondly, to recover these substances and be able to introduce them back into the process, increasing their life cycle and reducing their environmental impact and the cost of the process.

Based on the data obtained mainly in chapter 4, a process for recycling 50% cotton – 50% polyester fabric by means of ILs is developed in a theoretical manner. The impact of this process was studied by means of an LCA and compared with a hydrothermal recycling process. The results obtained show the high environmental impact of electrical and heat energy in both the hydrothermal recycling process and the recycling process using ILs. In the case of the recycling process using IL, the use of [Bmim][OAc] and DMSO also has an important weight in terms of environmental impact. In contrast, there is a noticeable reduction in the vast majority of impact categories by avoiding the traditional manufacturing process of 100% cotton and 100% polyester virgin fibres. Even so, in many impact categories, the impact is generally positive, i.e. the recycling processes studied have a greater impact than the virgin fibre manufacturing process. It is worth mentioning that the results obtained show that the 37°C [Bmim][OAc]/DMSO process generates a higher environmental impact in all impact categories than the 90°C [Bmim][OAc] recycling process, mostly due to the addition of DMSO as a cosolvent to the recycling process. Future research should try to reduce the impact from energy and from the use of IL as a solvent. In the case of reducing the impact from energy, the use of energy from renewable or low impact sources should be investigated. In the case of

impact associated with IL, switching to a solvent that can dissolve a larger amount of cotton would also reduce the impact per unit mass of cotton treated.

Capítulo 7: Referencias

1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride | C₈H₁₅ClN₂ | ChemSpider. (n.d.). Retrieved December 1, 2023, from <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2015917.html>

Agència de residus de Catalunya. (2020). *ESTRATÈGIA PER A LA PREVENCIÓ I GESTIÓ DE RESIDUS TÈXTILS MUNICIPALS A CATALUNYA (2020-2025)*.

Aguado, D., Montoya, T., Ferrer, J., & Seco, A. (2006). Relating ions concentration variations to conductivity variations in a sequencing batch reactor operated for enhanced biological phosphorus removal. *Environmental Modelling and Software*, 21(6), 845–851. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2005.03.004>

Andanson, J. M., Bordes, E., Devémy, J., Leroux, F., Pádua, A. A. H., & Gomes, M. F. C. (2014). Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chemistry*, 16(5), 2528–2538. <https://doi.org/10.1039/c3gc42244e>

Baydar, G., Ciliz, N., & Mammadov, A. (2015). Life cycle assessment of cotton textile products in Turkey. *Resources, Conservation and Recycling*, 104, 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.08.007>

Bories, C., Guzman Barrera, N. I., Peydecastaing, J., Etxeberria, I., Vedrenne, E., Garcia, C. V., Thiebaud-Roux, S., & Sablayrolles, C. (2018). LCA case study: comparison between independent and coproduction pathways for the production of ethyl and n-butyl acetates. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 23(2), 251–266. <https://doi.org/10.1007/s11367-017-1317-8>

Bukhari, M. A., Carrasco-Gallego, R., & Ponce-Cueto, E. (2018). Developing a national programme for textiles and clothing recovery. *Waste Management and Research*, 36(4), 321–331. <https://doi.org/10.1177/0734242X18759190>

- Büyükaslan, E. (2015). A Sustainable Approach To Collect Post-Consumer Textile Waste In Developing Countries. *MARMARA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE*, 27(3).
<https://doi.org/10.7240/mufbed.43773>
- Chapagain, A. K., Hoekstra, A. Y., Savenije, H. H. G., & Gautam, R. (2006). *The water footprint of cotton consumption: An assessment of the impact of worldwide consumption of cotton products on the water resources in the cotton producing countries*. <https://doi.org/10.1016/j.eco>
- Chavan, R. (2014). Environmental Sustainability through Textile Recycling. *Journal of Textile Science & Engineering*, s2(01). <https://doi.org/10.4172/2165-8064.s2-007>
- Comisión Europea. (2022, March 30). *Pacto Verde: nuevas propuestas para hacer de los productos sostenibles la norma y fomentar la independencia de Europa en materia de recursos*.
https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/es/ip_22_2013
- Costa, C., Azoia, N. G., Silva, C., & Marques, E. F. (2020). Textile industry in a changing world: Challenges of sustainable development. *U.Porto Journal of Engineering*, 6(2), 86–97. https://doi.org/10.24840/2183-6493_006.002_0008
- Costa, S., Azevedo, A. M. O., Pinto, P. C. A. G., & Saraiva, M. L. M. F. S. (2017). Environmental Impact of Ionic Liquids: Recent Advances in (Eco)toxicology and (Bio)degradability. In *ChemSusChem* (Vol. 10, Issue 11, pp. 2321–2347). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700261>
- Crowhurst, L., Falcone, R., Lancaster, N. L., Llopis-Mestre, V., & Welton, T. (2006). Using Kamlet-Taft solvent descriptors to explain the reactivity of anionic nucleophiles in ionic liquids. *Journal of Organic Chemistry*, 71(23), 8847–8853.
<https://doi.org/10.1021/jo0615302>

- Cuissinat, C., Navard, P., & Heinze, T. (2008). Swelling and dissolution of cellulose. Part IV: Free floating cotton and wood fibres in ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*, 72(4), 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.09.029>
- Cvjetko Bubalo, M., Radošević, K., Radojčić Redovniković, I., Halambek, J., & Gaurina Srček, V. (2014). A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Vol. 99, pp. 1–12). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.10.019>
- Dahlbo, H., Aalto, K., Eskelinen, H., & Salmenperä, H. (2017). Increasing textile circulation—Consequences and requirements. *Sustainable Production and Consumption*, 9, 44–57. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2016.06.005>
- Damayanti, D., Wulandari, L. A., Bagaskoro, A., Rianjanu, A., & Wu, H. S. (2021). Possibility routes for textile recycling technology. In *Polymers* (Vol. 13, Issue 21). MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym13213834>
- De Silva, R., & Byrne, N. (2017). Utilization of cotton waste for regenerated cellulose fibres: Influence of degree of polymerization on mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 174, 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.042>
- De Silva, R., Vongsanga, K., Wang, X., & Byrne, N. (2015). Cellulose regeneration in ionic liquids: factors controlling the degree of polymerisation. *Cellulose*, 22(5), 2845–2849. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0733-9>
- De Silva, R., Wang, X., & Byrne, N. (2014). Recycling textiles: The use of ionic liquids in the separation of cotton polyester blends. *RSC Advances*, 4(55), 29094–29098. <https://doi.org/10.1039/c4ra04306e>

Del, P., De Generación, E., Composición, Y., Residuos, D. E., En, D., Comunidad, L. A., & Madrid, D. E. (2017). *CONSEJERIA DE MEDIO AMBIENTE, ADMINISTRACION LOCAL Y ORDENACIÓN DEL TERRITORIO*.

do Amaral, M. C., Zonatti, W. F., da Silva, K. L., Junior, D. K., Neto, J. A., & Baruque-Ramos, J. (2018). Industrial textile recycling and reuse in Brazil: Case study and considerations concerning the circular economy. *Gestao e Producao*, 25(3), 431–443. <https://doi.org/10.1590/0104-530X3305>

el Seoud, O. A., Fidale, L. C., Ruiz, N., D'Almeida, M. L. O., & Frollini, E. (2008). Cellulose swelling by protic solvents: Which properties of the biopolymer and the solvent matter? *Cellulose*, 15(3), 371–392. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9189-x>

Ellen Macarthur Foundation. (2021). *France's anti-waste and circular economy law: eliminating waste and promoting social inclusion | 2*.

Els residus tèxtils. Institut Català de la Salut. (n.d.). Retrieved October 19, 2023, from <https://ics.gencat.cat/ca/lics/responsabilitat-social-corporativa/gestio-ambiental/ics-verds/residus-textils-index.html>

Elsayed, S., Hellsten, S., Guizani, C., Witos, J., Rissanen, M., Rantamäki, A. H., Varis, P., Wiedmer, S. K., & Sixta, H. (2020). Recycling of Superbase-Based Ionic Liquid Solvents for the Production of Textile-Grade Regenerated Cellulose Fibers in the Lyocell Process. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(37), 14217–14227. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05330>

Elsayed, S., Hummel, M., Sawada, D., Guizani, C., Rissanen, M., & Sixta, H. (2021). Superbase-based protic ionic liquids for cellulose filament spinning. *Cellulose*, 28(1), 533–547. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03505-y>

Endesa en cifras | Endesa. (n.d.). Retrieved January 22, 2024, from <https://www.endesa.com/es/sobre-endesa/nuestro-negocio/cifras#>

- Faggian, V., Scanferla, P., Paulussen, S., & Zuin, S. (2014). Combining the European chemicals regulation and an (eco)toxicological screening for a safer membrane development. *Journal of Cleaner Production*, *83*, 404–412.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.017>
- Farooq, A., Reinert, L., Levêque, J. M., Papaiconomou, N., Irfan, N., & Duclaux, L. (2012). Adsorption of ionic liquids onto activated carbons: Effect of pH and temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, *158*, 55–63.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.008>
- Froschauer, C., Hummel, M., Iakovlev, M., Roselli, A., Schottenberger, H., & Sixta, H. (2013). Separation of hemicellulose and cellulose from wood pulp by means of ionic liquid/cosolvent systems. *Biomacromolecules*, *14*(6), 1741–1750.
<https://doi.org/10.1021/bm400106h>
- Fukaya, Y., Hayashi, K., Wada, M., & Ohno, H. (2008). Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: Required factors for anions. *Green Chemistry*, *10*(1), 44–46. <https://doi.org/10.1039/b713289a>
- Gentil, E. C., Damgaard, A., Hauschild, M., Finnveden, G., Eriksson, O., Thorneloe, S., Kaplan, P. O., Barlaz, M., Muller, O., Matsui, Y., Li, R., & Christensen, T. H. (2010). Models for waste life cycle assessment: Review of technical assumptions. *Waste Management*, *30*(12), 2636–2648.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.06.004>
- Global Fashion Industry Statistics*. (n.d.). Retrieved November 3, 2023, from <https://fashionunited.com/global-fashion-industry-statistics>
- Greer, A. J., Jacquemin, J., & Hardacre, C. (2020). Industrial Applications of Ionic Liquids. In *Molecules* (Vol. 25, Issue 21). MDPI.
<https://doi.org/10.3390/molecules25215207>

- Haron, G. A. S., Noh, H. Bin, & Moniruzzaman, M. (2021). Ionic liquid-assisted nanocellulose preparation from microcrystalline cellulose. *Journal of Physics: Conference Series*, 1793(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1793/1/012046>
- Hasanbeigi, A., & Price, L. (2015). A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 95, pp. 30–44). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.079>
- Hauru, L. K. J., Hummel, M., King, A. W. T., Kilpeläinen, I., & Sixta, H. (2012). Role of solvent parameters in the regeneration of cellulose from ionic liquid solutions. *Biomacromolecules*, 13(9), 2896–2905. <https://doi.org/10.1021/bm300912y>
- Heinze, T., Schwikal, K., & Barthel, S. (2005). Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization. *Macromolecular Bioscience*, 5(6), 520–525. <https://doi.org/10.1002/mabi.200500039>
- Herrmann, S., Morlet, A., Opsomer, R., Balmond, L., Gillet, C., & Fuchs, L. (2017). *A new textiles economy: redesigning fashion's future*. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications>
- Holding, A. J., Parviainen, A., Kilpeläinen, I., Soto, A., King, A. W. T., & Rodríguez, H. (2017). Efficiency of hydrophobic phosphonium ionic liquids and DMSO as recyclable cellulose dissolution and regeneration media. *RSC Advances*, 7(28), 17451–17461. <https://doi.org/10.1039/c7ra01662j>
- Hou, W., Ling, C., Shi, S., Yan, Z., Zhang, M., Zhang, B., & Dai, J. (2018). Separation and characterization of waste cotton/polyester blend fabric with hydrothermal method. *Fibers and Polymers*, 19(4), 742–750. <https://doi.org/10.1007/s12221-018-7735-9>

Huber, T., Müssig, J., Curnow, O., Pang, S., Bickerton, S., & Staiger, M. P. (2012). A critical review of all-cellulose composites. In *Journal of Materials Science* (Vol. 47, Issue 3, pp. 1171–1186). <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5774-3>

HUMANA - Medio ambiente. (n.d.). Retrieved October 24, 2023, from <https://www.humana-spain.org/que-hacemos/medio-ambiente/#:~:text=Cada%20espa%C3%B1ol%20desecha%20entre%2030,por%20tanto%2C%20de%20modo%20indebido>

ISO 14040:2006(es), Gestión ambiental — Análisis del ciclo de vida — Principios y marco de referencia. (n.d.). Retrieved November 9, 2023, from <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:14040:ed-2:v1:es>

ISO 14044:2006(es), Gestión ambiental — Análisis del ciclo de vida — Requisitos y directrices. (n.d.). Retrieved November 9, 2023, from <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:14044:ed-1:v1:es>

Jagtap, S., Magdum, C., Jadge, D., & Jagtap, R. (2018). *Solubility Enhancement Technique: A Review*.

Jessop, P. G., Jessop, D. A., Fu, D., & Phan, L. (2012). Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry. *Green Chemistry*, 14(5), 1245–1259. <https://doi.org/10.1039/c2gc16670d>

Johnson, S., Echeverria, D., Venditti, R., Jameel, H., & Yao, Y. (2020). Supply chain of waste cotton recycling and reuse: A review. In *AATCC Journal of Research* (Vol. 7, Issue Special Issue 1, pp. 19–31). American Association of Textile Chemists and Colorists. <https://doi.org/10.14504/ajr.7.S1.3>

Juanga-Labayen, J. P., Labayen, I. V., & Yuan, Q. (2022). A Review on Textile Recycling Practices and Challenges. *Textiles*, 2(1), 174–188. <https://doi.org/10.3390/textiles2010010>

- Khan, M. A., Wahid, A., Ahmad, M., Tahir, M. T., Ahmed, M., Ahmad, S., & Hasanuzzaman, M. (2020). World cotton production and consumption: An overview. In *Cotton Production and Uses: Agronomy, Crop Protection, and Postharvest Technologies* (pp. 1–7). Springer Singapore.
https://doi.org/10.1007/978-981-15-1472-2_1
- La Rosa, A. D., & Grammatikos, S. A. (2019). Comparative life cycle assessment of cotton and other natural fibers for textile applications. *Fibers*, 7(12).
<https://doi.org/10.3390/FIB7120101>
- Lam, C. M., Yu, I. K. M., Hsu, S. C., & Tsang, D. C. W. (2018). Life-cycle assessment on food waste valorisation to value-added products. *Journal of Cleaner Production*, 199, 840–848. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.199>
- Li, X., Li, H., You, T., Chen, X., Ramaswamy, S., Wu, Y. Y., & Xu, F. (2019). Enhanced Dissolution of Cotton Cellulose in 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride by the Addition of Metal Chlorides. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(23), 19176–19184. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05159>
- Liu, Y., Guo, B., Xia, Q., Meng, J., Chen, W., Liu, S., Wang, Q., Liu, Y., Li, J., & Yu, H. (2017). Efficient Cleavage of Strong Hydrogen Bonds in Cotton by Deep Eutectic Solvents and Facile Fabrication of Cellulose Nanocrystals in High Yields. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(9), 7623–7631.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00954>
- Liu, Z., Wang, H., Li, Z., Lu, X., Zhang, X., Zhang, S., & Zhou, K. (2011). Characterization of the regenerated cellulose films in ionic liquids and rheological properties of the solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 128(1–2), 220–227.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.062>

- Lv, L., Zhao, Y., Jiang, Z., & Wu, Y. (2012). Methods to separate polyester/wool blended fabric. *Advanced Materials Research*, 518–523, 3408–3411.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.3408>
- Lv, Y., Wu, J., Zhang, J., Niu, Y., Liu, C. Y., He, J., & Zhang, J. (2012). Rheological properties of cellulose/ionic liquid/dimethylsulfoxide (DMSO) solutions. *Polymer*, 53(12), 2524–2531. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.037>
- Ma, Y., Nasri-Nasrabadi, B., You, X., Wang, X., Rainey, T. J., & Byrne, N. (2020). Regenerated Cellulose Fibers Wetspun from Different Waste Cellulose Types. *Journal of Natural Fibers*, 1–13. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1726244>
- Ma, Y., Rosson, L., Wang, X., & Byrne, N. (2020). Upcycling of waste textiles into regenerated cellulose fibres: impact of pretreatments. *Journal of the Textile Institute*, 111(5), 630–638. <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1656355>
- Manshoven, S., Christis, M., Vercalsteren, A., Arnold, M., Nicolau, M., Lafond, E., Mortensen, L. F., & Coscieme, L. (2019). *Textiles and the environment in a circular economy*. <http://europa.eu>
- Maradin, D. (2021). Advantages and disadvantages of renewable energy sources utilization. *International Journal of Energy Economics and Policy*, 11(3), 176–183.
<https://doi.org/10.32479/ijeep.11027>
- McCall, E. R., & Jurgens, J. F. (1951). Chemical Composition of Cotton. *Textile Research Journal*, 21(1), 19–21. <https://doi.org/10.1177/004051755102100105>
- Medronho, B., Romano, A., Miguel, M. G., Stigsson, L., & Lindman, B. (2012). Rationalizing cellulose (in)solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. *Cellulose*, 19(3), 581–587.
<https://doi.org/10.1007/s10570-011-9644-6>

- Mia, R., Selim, M., Shamim, A. M., Chowdhury, M., Sultana, S., Armin, M., Hossain, M., Akter, R., Dey, S., & Naznin, H. (2019). Review on various types of pollution problem in textile dyeing & printing industries of Bangladesh and recommendation for mitigation. *Journal of Textile Engineering & Fashion Technology*, 5(4). <https://doi.org/10.15406/jteft.2019.05.00205>
- Minnick, D. L., Flores, R. A., Destefano, M. R., & Scurto, A. M. (2016). Cellulose Solubility in Ionic Liquid Mixtures: Temperature, Cosolvent, and Antisolvent Effects. *Journal of Physical Chemistry B*, 120(32), 7906–7919. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04309>
- Moazzem, S., Daver, F., Crossin, E., & Wang, L. (2018). Assessing environmental impact of textile supply chain using life cycle assessment methodology. *Journal of the Textile Institute*, 109(12), 1574–1585. <https://doi.org/10.1080/00405000.2018.1434113>
- Morell-Delgado, G., Talens Peiró, L., & Toboso-Chavero, S. (2024). Revealing the management of municipal textile waste and citizen practices: The case of Catalonia. *Science of The Total Environment*, 907, 168093. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168093>
- Moya, C., Alonso-Morales, N., Gilarranz, M. A., Rodriguez, J. J., & Palomar, J. (2016). Encapsulated Ionic Liquids for CO₂ Capture: Using 1-Butyl-methylimidazolium Acetate for Quick and Reversible CO₂ Chemical Absorption. *ChemPhysChem*, 17(23), 3891–3899. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600977>
- Niinimäki, K., Peters, G., Dahlbo, H., Perry, P., Rissanen, T., & Gwilt, A. (2020). The environmental price of fast fashion. In *Nature Reviews Earth and Environment* (Vol. 1, Issue 4, pp. 189–200). Springer Nature. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0039-9>

- Pensupa, N., Leu, S. Y., Hu, Y., Du, C., Liu, H., Jing, H., Wang, H., & Lin, C. S. K. (2017). Recent Trends in Sustainable Textile Waste Recycling Methods: Current Situation and Future Prospects. In *Topics in Current Chemistry* (Vol. 375, Issue 5). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0165-0>
- Quartinello, F., Vecchiato, S., Weinberger, S., Kremenser, K., Skopek, L., Pellis, A., & Guebitz, G. M. (2018). Highly selective enzymatic recovery of building blocks from wool-cotton-polyester textile waste blends. *Polymers*, *10*(10). <https://doi.org/10.3390/polym10101107>
- R Ananthashankar, A. G. (2013). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, *05*(01). <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>
- Righi, S., Morfino, A., Galletti, P., Samorì, C., Tugnoli, A., & Stramigioli, C. (2011). Comparative cradle-to-gate life cycle assessments of cellulose dissolution with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and N-methyl-morpholine-N-oxide. *Green Chemistry*, *13*(2), 367–375. <https://doi.org/10.1039/c0gc00647e>
- Ryu, C., Phan, A. N., Sharifi, V. N., & Swithenbank, J. (2007). Combustion of textile residues in a packed bed. *Experimental Thermal and Fluid Science*, *31*(8), 887–895. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2006.09.004>
- Shi, S., Zhang, M., Ling, C., Hou, W., & Yan, Z. (2018). Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics via hydrothermal method. *Waste Management*, *82*, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.023>
- Spange, S., Lungwitz, R., & Schade, A. (2014). Correlation of molecular structure and polarity of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, *192*, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.06.016>

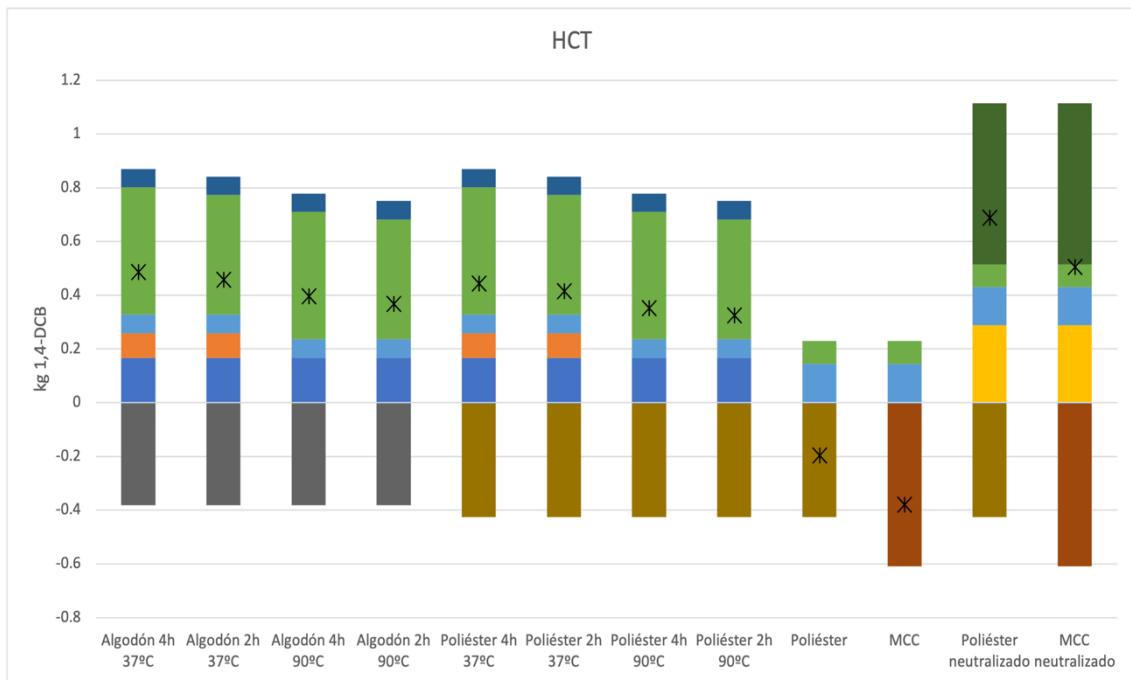
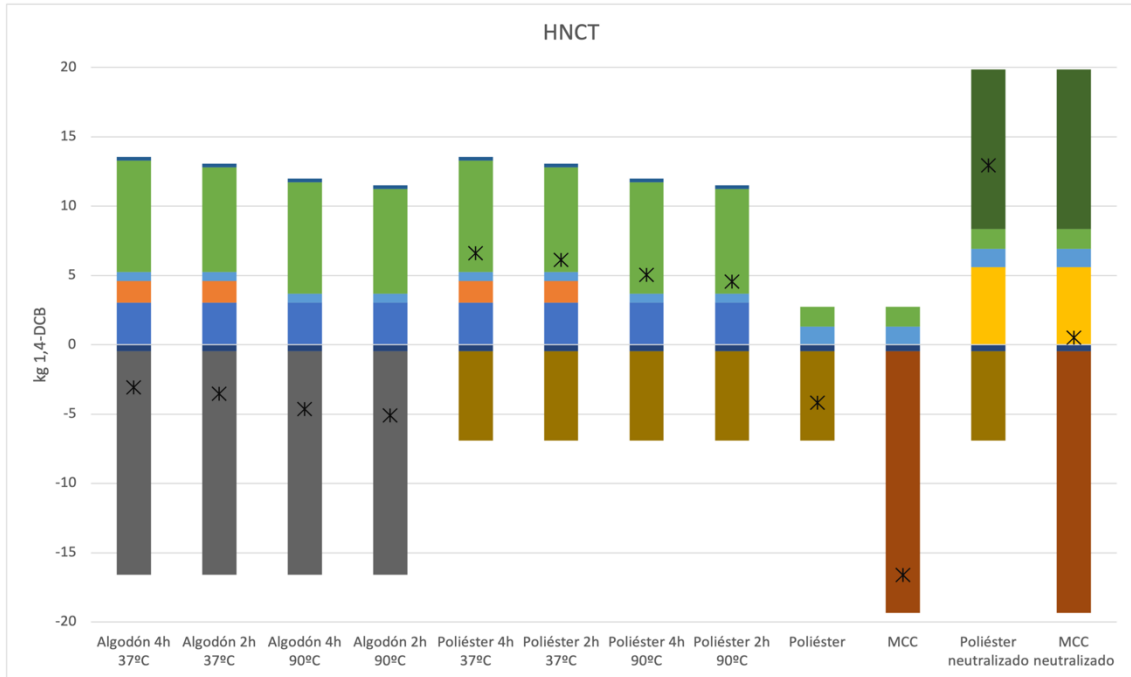
- Stepnowski, P., & Zaleska, A. (2005). Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 45–50.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.07.019>
- Subramanian, K., Sarkar, M. K., Wang, H., Qin, Z. H., Chopra, S. S., Jin, M., Kumar, V., Chen, C., Tsang, C. W., & Lin, C. S. K. (2022). An overview of cotton and polyester, and their blended waste textile valorisation to value-added products: A circular economy approach—research trends, opportunities and challenges. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 52, Issue 21, pp. 3921–3942). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1966254>
- Sundarraj, A. A., & Ranganathan, V. (2018). *A review on cellulose and its utilization from agro-industrial waste* (Vol. 10).
<https://www.researchgate.net/publication/324442289>
- Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2002). Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 124(18), 4974–4975.
<https://doi.org/10.1021/ja025790m>
- Villalta Boza, E., Moliner, M., & Lis Arias, M. (2022). Recovery of Cellulose from Polyester/Cotton Fabrics Making Use of Ionic Liquids. *Polymer Science: Peer Review Journal*, 4(3). <https://doi.org/10.31031/psprj.2022.04.000590>
- Wohlert, M., Benselfelt, T., Wågberg, L., Furó, I., Berglund, L. A., & Wohlert, J. (2022). Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything. In *Cellulose* (Vol. 29, Issue 1). Springer Science and Business Media B.V.
<https://doi.org/10.1007/s10570-021-04325-4>
- Wu, W., & Nancollas, G. H. (1998). A New Understanding of the Relationship Between Solubility and Particle Size. In *Journal of Solution Chemistry* (Vol. 27, Issue 6).

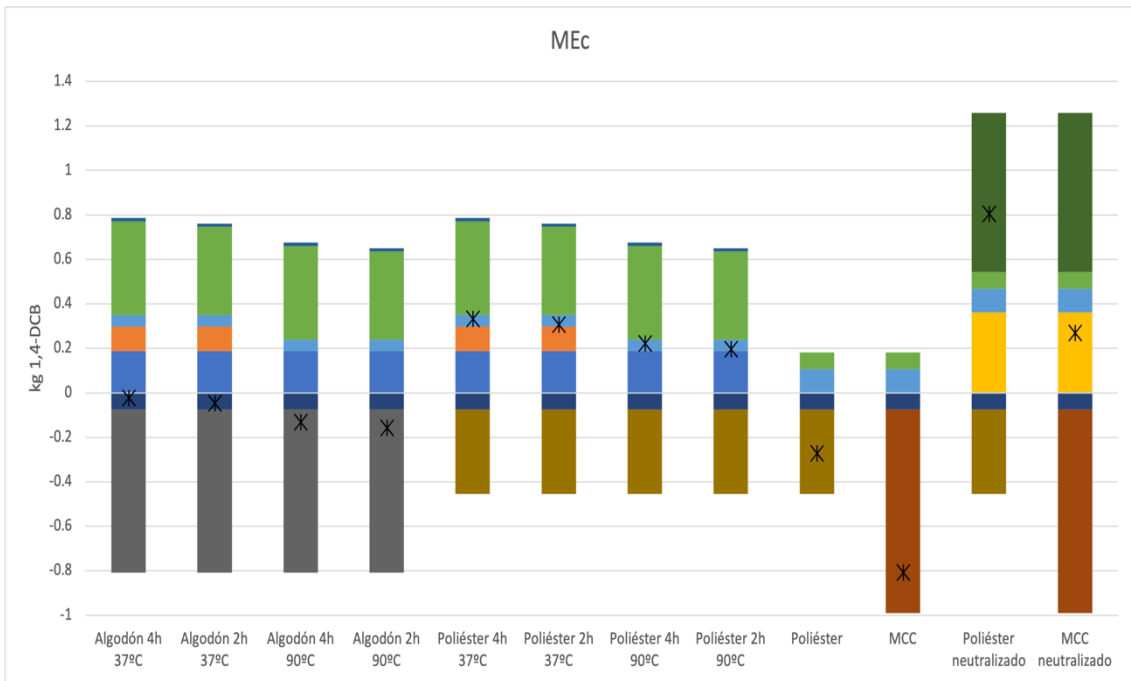
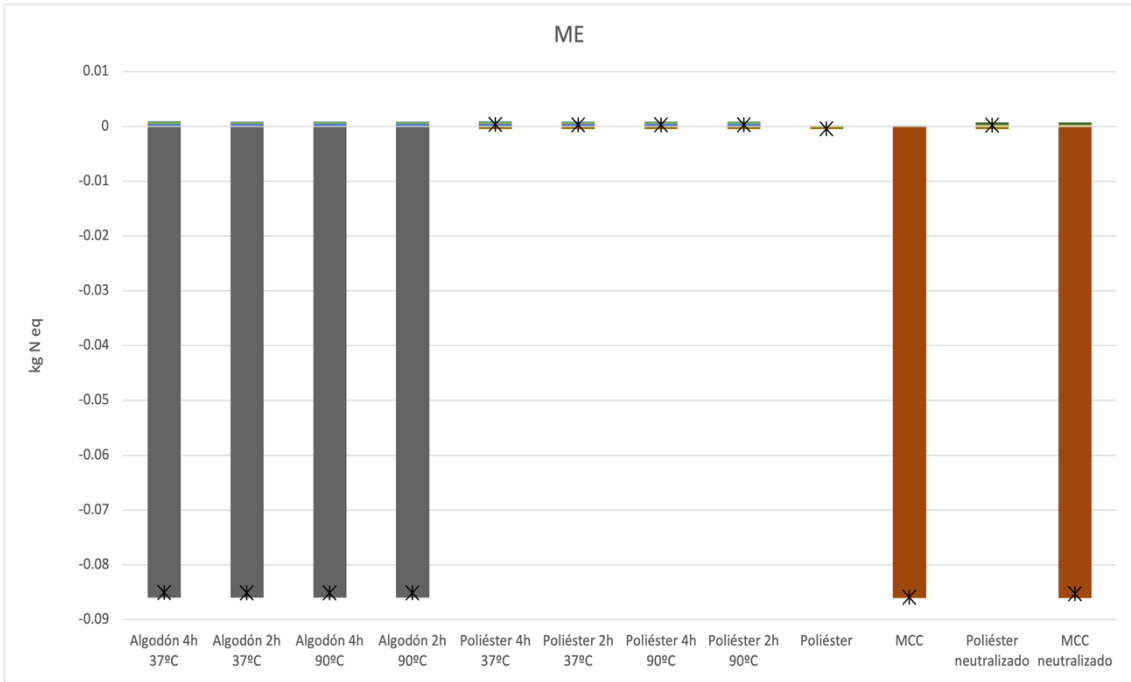
- Xu, A. R., Guo, X., & Ma, J. (2016). Properties of Cellulose Regenerated from Powerful 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate/Dimethyl Sulfoxide Solvent. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 55(6), 559–565.
<https://doi.org/10.1080/00222348.2016.1146976>
- Xu, A., Zhang, Y., Zhao, Y., & Wang, J. (2013). Cellulose dissolution at ambient temperature: Role of preferential solvation of cations of ionic liquids by a cosolvent. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 540–544.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.028>
- Zamani, B., Svanström, M., Peters, G., & Rydberg, T. (2015). A Carbon Footprint of Textile Recycling: A Case Study in Sweden. *Journal of Industrial Ecology*, 19(4), 676–687. <https://doi.org/10.1111/jiec.12208>
- Zhang, Y., Liu, X., Xiao, R., & Yuan, Z. (2015). Life cycle assessment of cotton T-shirts in China. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 20(7), 994–1004.
<https://doi.org/10.1007/s11367-015-0889-4>
- Zhao, D., Li, H., Zhang, J., Fu, L., Liu, M., Fu, J., & Ren, P. (2012). Dissolution of cellulose in phosphate-based ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 1490–1494.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.045>
- Zhou, L., Pan, F., Liu, Y., Kang, Z., Zeng, S., & Nie, Y. (2020). Study on the regularity of cellulose degradation in ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 308.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113153>

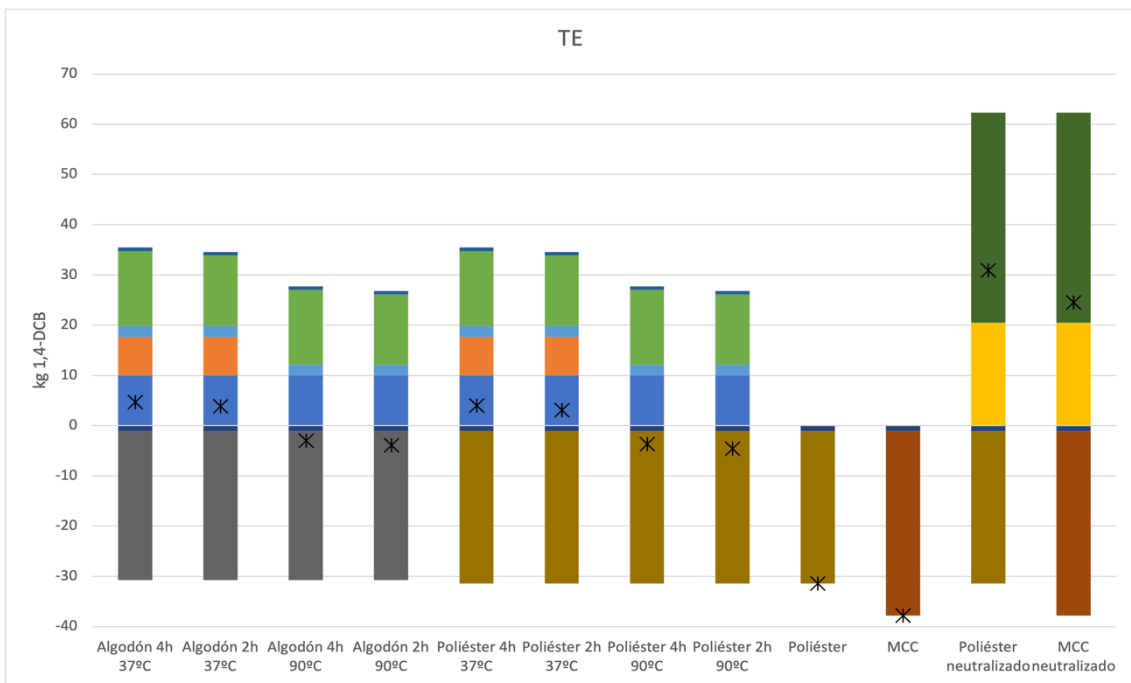
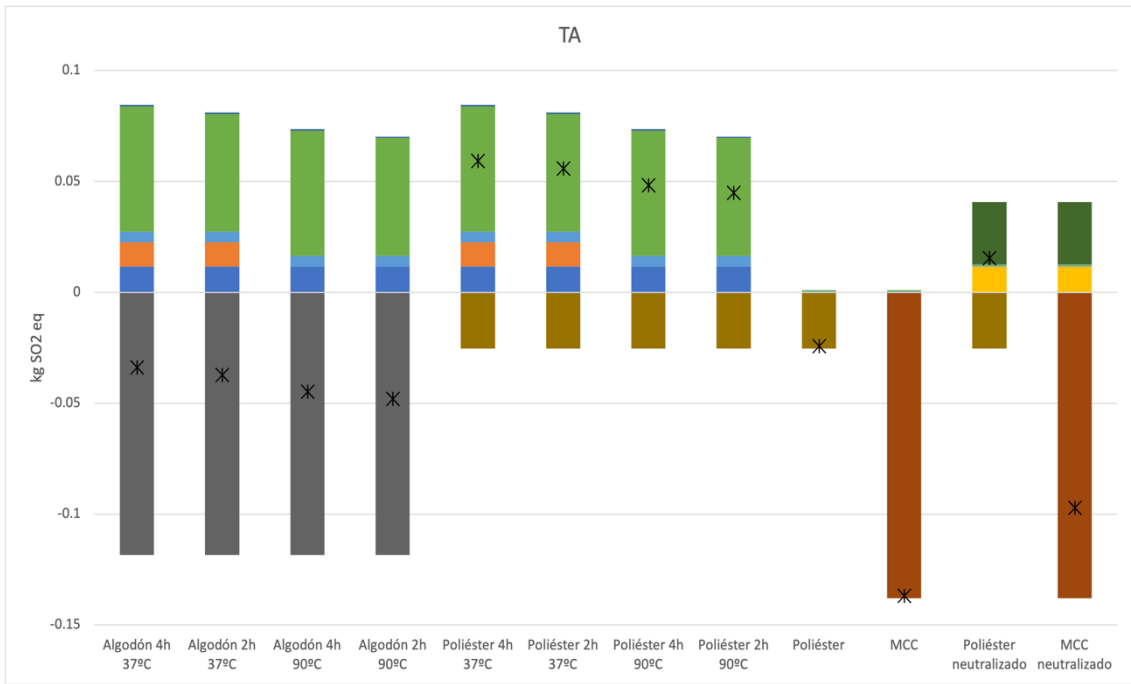
Capítulo 8: Anexo

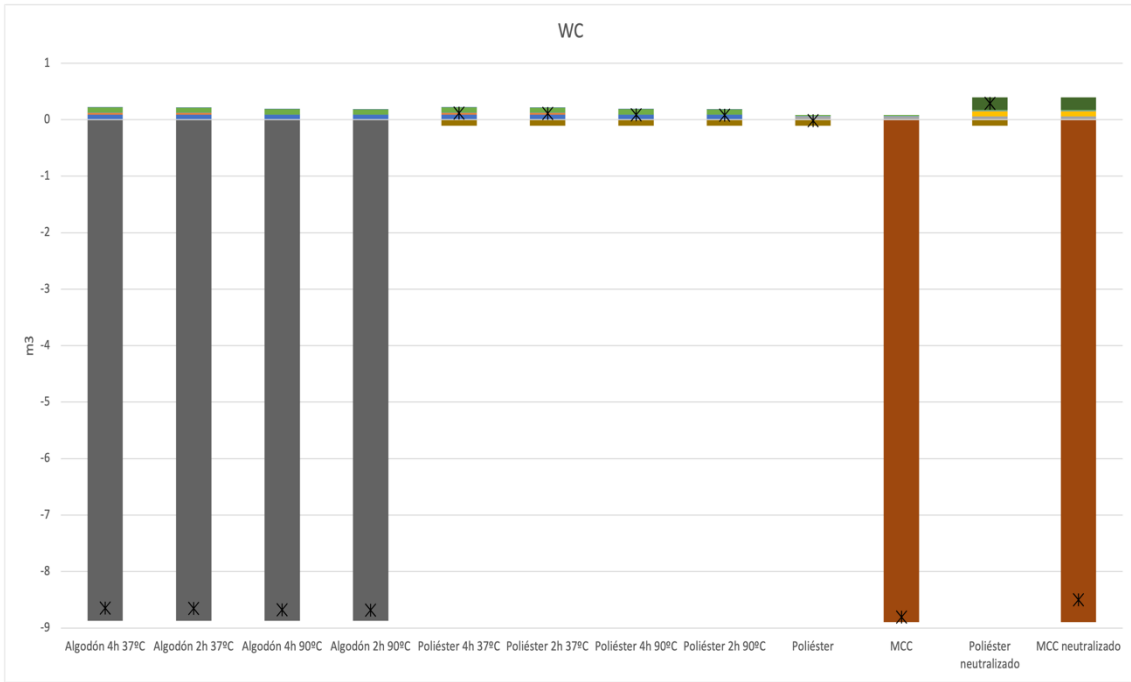
8.1 Anexo capítulo 5

8.1.1 Impacto medioambiental del poliéster/algodón/MCC reciclado del resto de categorías tras finalizar los 20 ciclos de reciclaje









8.2 Acrónimos

MCC – celulosa microcristalina

IL – líquido iónico

DP – grado de polimerización

TGA – análisis termogravimétrico

DMSO – sulfóxido de dimetilo

DMI – 1,3-dimetil-2-imidazolidinona

NMMO – N-óxido de N-metilmorfolina

1-M – 1-metilimidazol

ACV – análisis de ciclo de vida

GW – calentamiento global

SPD – agotamiento del ozono estratosférico

IR – radiación iónica

OF (HH) – formación de ozono (salud humana)

FPMF – formación de partículas finas

OF (TE) – formación de ozono (ecosistemas terrestres)

TA – acidificación terrestre

FE – eutrofización en agua dulce

ME – eutrofización marina

TE – ecotoxicidad terrestre

FEc – ecotoxicidad en agua dulce

MEc – ecotoxicidad marina

HCT – toxicidad cancerígena humana

HNCT – toxicidad no cancerígena humana

LU – uso del suelo

MRS – escasez de recursos minerales

FRS – escasez de recursos fósiles

WC – consumo de agua

8.3 Nomenclatura

[Bmim][OAc] - acetato de 1-butil-3-metilimidazolio

[Bmim][Cl] - cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio

[Amim][Cl] - cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio

[Bmim][HSO₄] - hidrogenosulfato de 1-butil-3-metilimidazolio

[Bmim][(C₆H₅)COO] - benzoato de 1-butil-3-metilimidazolio

[Bmim][N(CN)₂] - 1-butil-3-metilimidazolio-dicianamida

[Bmim][CH₃CHOHCOO] - lactato de 1-butil-3-metilimidazolio

[Bmim][HOCH₂COO] - glicolato de 1-butil-3-metilimidazolio

[P₁₄₈₈₈][OAc] - acetato de trioctil(tetradecil)fosfonio

[P₈₈₈₈][OAc] - acetato de tetraoctilfosfonio

[DBNH][OAc] - acetato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno

[Emim][DEP] - dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio

α - acidez del enlace de hidrógeno o su capacidad para donar un enlace de hidrógeno

β - basicidad del enlace de hidrógeno o su capacidad para aceptar un enlace de hidrógeno

π - dipolaridad/polarizabilidad del disolvente