



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

*Estudio de diferentes procesos
innovadores de agotamiento en
Autoclave para una mayor calidad
de tintura y su posible
implantación teórica en la
industrial textil*

MEMORIA PRESENTADA POR:
Carlos Menéndez Lozano

Master Universitario en Ingeniería Textil

Dirigido por: Eva Bou Belda.

Convocatoria de defensa: Septiembre del 2020

RESUMEN

La tintura por agotamiento en autoclave lleva en funcionamiento más de medio siglo, sin embargo, las tendencias actuales que buscan métodos de tintura con menor impacto medioambiental nos llevan al estudio y búsqueda de nuevos procesos de tintura sostenibles que garanticen una buena calidad de tintura.

Para conseguir este objetivo, debemos realizar una búsqueda bibliográfica de los métodos innovadores actuales sobre la tintura en autoclaves para posteriormente, realizar una descripción de las condiciones empleadas en la tinción que difieren del proceso convencional. Además, en el presente trabajo se estudiarán y analizarán las ventajas e inconvenientes que poseen los diferentes procesos encontrados.

Una vez estudiado cada uno de los métodos, se procederá a un planteamiento experimental en el laboratorio de los distintos procesos innovadores para poder compararlos, realizando un análisis de color, medidas de solidez, propiedades mecánicas y propiedades fisicoquímicas del efluente residual, con el fin de conocer cuál de los procesos es más ventajoso y atractivo a nivel industrial.

Palabras clave: Autoclave, tintura, agotamiento, poliéster, plasma, fluido supercrítico.

SUMMARY

Autoclave exhaustion dyeing has been in operation for over half a century, however, current trends that seek dyeing methods with less environmental impact lead us to study and search for new sustainable dyeing processes that guarantee good quality dyeing.

In order to achieve this objective, we must carry out a bibliographical search of the current innovative methods of dyeing in autoclaves and then describe the conditions used in dyeing that differ from the conventional process. Furthermore, in the present work, the advantages and disadvantages of the different processes found will be studied and analysed.

Once each of the methods has been studied, an experimental approach will be made in the laboratory of the different innovative processes in order to be able to compare them, carrying out a colour analysis, solidity measurements, mechanical properties and physicochemical properties of the residual effluent, in order to know which of the processes is more advantageous and attractive at an industrial level.

Key words: Autoclave, dyeing, exhaustion, polyester, plasma, supercritical fluid

RESUM

La tintura per esgotament en autoclau porta en funcionament més de mig segle, no obstant això, les tendències actuals que busquen mètodes de tintura amb menor impacte mediambiental ens porten a l'estudi i cerca de nous processos de tintura sostenibles que garantisquen una bona qualitat de tintura.

Per a aconseguir aquest objectiu, hem de realitzar una cerca bibliogràfica dels mètodes innovadors actuals sobre la tintura en autoclaus per a posteriorment, realitzar una descripció de les condicions emprades en la tinció que difereixen del procés convencional. A més, en el present treball s'estudiaran i analitzaran els avantatges i inconvenients que posseeixen els diferents processos oposats.

Una vegada estudiat cadascun dels mètodes, es procedirà a un plantejament experimental en el laboratori dels diferents processos innovadors per a poder compararlos, realitzant una anàlisi de color, mesures de solideses, propietats mecàniques i propietats fisicoquímiques de l'efluent residual, amb la finalitat de conèixer quin dels processos és més avantatjós i atractiu a nivell industrial.

Paraules clau: Autoclau, tintura, esgotament, plasma, fluid supercrític

Tabla de Contenidos

RESUMEN	3
SUMMARY	5
RESUM.....	7
Tabla de Contenidos.....	9
LISTADO DE FIGURAS	12
LISTADO DE TABLAS.....	16
I. INTRODUCCIÓN	19
I.1. ANTECEDENTES.....	21
I.2. AUTOCLAVE COMO MÁQUINA DE TINTURA.....	26
II. OBJETIVOS.....	34
II.1. OBJETIVO GENERAL.....	36
II.2. OBJETIVOS PARTICULARES.	37
III. ESTADO DEL ARTE.....	39
III.1. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO.....	41
III.2. SISTEMA DE TINTURA EN DIOXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO CON COLORANATES NATURALES	47
III.3. TINTURA POR ULTRASONIDO DE TEJIDOS DE POLIÉSTER USANDO DISPERSE RED 343	52
III.4. TINTURA MEDIANTE PRETRATAMIENTO DE IRRADIACIÓN UV/OZONO.....	57
III.5. PRETRATAMIENTO DEL TEJIDO DE POLIÉSTER CON TECNOLOGÍA DE PLASMA.....	60

IV. DISCUSIÓN DE LOS ARTÍCULOS	65
IV.1. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS MÉTODOS ANTERIORES.	66
V. PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS	71
V.1. CONDICIONES COMUNES PARA LAS TINTURAS.	73
V.2. TINTURA MEDIANTE EL USO DE ULTRASONIDO.	75
V.3. TINTURA MEDIANTE EL USO DE ULTRAVIOLETA/OZONO.	76
V.4. TINTURA MEDIANTE EL USO DE PLASMA/QUITOSANO.	78
V.5. TINTURA MEDIANTE EL USO DE CO ₂ SUPERCRÍTICO	80
V.6. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE RESULTADOS.	82
V.6.1 MEDIDA DE COLOR.	82
V.6.2 SOLIDEZ DEL COLOR.	83
V.6.2 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS.	84
V.6.2 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL EFLUENTE RESIDUAL.	85
VI. CONCLUSIÓN	89
VII. APÉNDICES	94
VI.1. NORMATIVA.	96
VI.2. BIBLIOGRAFÍA.	97

LISTADO DE FIGURAS

Figura I.1. Tinas de tintura en la ciudad de Fez, Marruecos.	22
Figura I.2. Ejemplo de curva de tintura para colorantes ácidos.	25
Figura I.2.1. Dibujo del autoclave de Charles Chamberland.	26
Figura I.2.3. Esquema del React-O-Mat TR de Collebaut de Blicquy	30
Figura I.2.4. Esquema del Burl-Vac de Thies.....	31
Figura I.2.5. Esquema del Favorit de Frauchiger.....	32
Figura III.1. Número de publicaciones encontradas que contienen las palabras Dyeing y Textile.....	41
Figura III.2. Número de publicaciones encontradas que contienen las palabras <i>Dyeing</i> y <i>Exhaustion</i>	42
Figura III.3. Número de publicaciones que contienen las palabras Dyeing y Autoclave.	43
Figura III.4. Número de patentes publicadas que contienen las palabras Dyeing, Exhaustion y Autoclave.....	43
Figura III.5. Número de publicaciones que contiene las palabras Dyeing y Supercritical Fluid.	44
Figura III.6. Número de publicaciones que contienen las palabras Dyeing y Ultrasound.	45
Figura III.7. Número de publicaciones que contienen las palabras Dyeing y UV.	45
Figura III.8. Número de publicaciones que contienen las palabras Dyeing y Plasma. .	46
Figura III.2.1. Diagrama Presión-Temperatura. (Serrano M. J., 2013).....	47
Figura III.2.2. Diagrama esquemático del proceso de tintura del tejido PET con fluido supercrítico. Nota: 1- Bombona de CO ₂ , 2- válvulas, 3- Autoclave, 4- Polvo de cúrcuma, 5- Tejido, 6- Manómetro (Mamum Kabir, Mahabub Hasan, & Zulhash Uddin, 2019) ..	49
Figura III.2.3. Comparativa del agotamiento del baño de los dos métodos (HT vs SP). (Mamum Kabir, Mahabub Hasan, & Zulhash Uddin, 2019).....	50

Figura III.2.4. Comparativa de la medida intensidad de color entre los dos métodos (HT vs SP) variando la concentración de color. (Mamum Kabir, Mahabub Hasan, & Zulhash Uddin, 2019).....	51
Figura III.3.1. Rango de frecuencia del ultrasonido. (Acoustiblok, 2014)	53
Figura III.3.2. Gráfica de barras para comparar los resultados de los tratamientos con ultrasonido en diferentes tiempos. Tejido de Poliester (RPE) y baños tintorero (RS) (Rehman, y otros, 2017)	55
Figura III.3.3. Influencia del pH en la intensidad de color. (Rehman, y otros, 2017)	55
Figura III.3.4. Influencia de la concentración de color con la intensidad de color.	56
(Rehman, y otros, 2017)	56
Figura III.3.5. Influencia de la relación de baño con la intensidad de color. (Rehman, y otros, 2017)	56
Figura III.4.1. Espectro electromagnético de la radiación UV. Fuente: (Lema, 2015)	57
Figura III.4.2. Reflectancia del PET con Disperse Blue 56 (Fattahi, Izadan, & Khoddami, 2011)	59
Figura III.4.3. Reflectancia del PET con Dianix Black S-R 200% (Fattahi, Izadan, & Khoddami, 2011)	59
Figura III.5.1. Plasma atmosférico. (CromaIberia, 2018).....	61
Figura III.5.2. Fórmula química del quitosano (Mármol, Rincón, Páez, & Araujo, 2012)	61
Figura III.5.3. Variaciones del color de la tintura con el pH (Agnhage, Perwuelz, & Nemeswaree, 2016)	62
Figura III.5.3. Variaciones del color de la tintura con la concentración de colorante y temperatura. (Agnhage, Perwuelz, & Nemeswaree, 2016)	63
Figura III.5.4. Comparación de la intensidad de color con los diferentes tratamientos. (Agnhage, Perwuelz, & Nemeswaree, 2016).....	64
Figura V.1. Curva de tintura del experimento	74
Figura V.2. Autoclave de tintura para laboratorios (Mathis, 2020).....	79
.....	81

Figura V.3. Diagrama del proceso de tintura mediante CO ₂ supercrítico. Fuente propia.	81
Figura V.4. Modelo cromático Cielab.....	83
(Melendez Lozada, Restrepo Martinez, & Lopez Giraldo, 2017).....	83
Figura V.5. Crockmeter para la realización de solidez al frote (Testextextile, 2020).	84
Figura V.6. Ensayo de tracción y elongación (Instron, 2020)	85

LISTADO DE TABLAS

Tabla I.1. Modelo tintorero general para la utilización de colorante según fibra textil	23
Tabla III.2.1. Comparación de propiedades entre gas, líquido y fluido supercrítico. (Velásquez, 2008)	48
Tabla III.2.2. Comparación de colorimetría entre el método SP y HT. (Mamum Kabir, Mahabub Hasan, & Zulhash Uddin, 2019)	51
Tabla III.2.3. Comparación de los ensayos de tracción entre el método SP, HT y el tejido sin tratamiento. (Mamum Kabir, Mahabub Hasan, & Zulhash Uddin, 2019)	51
Tabla IV.1. Tabla resumen de los factores de tintura para cada método. Fuente propia	66
Tabla IV.2. Ventajas y desventajas del proceso con fluido supercrítico. Fuente propia	67
Tabla IV.3. Ventajas y desventajas del proceso con ultrasonido. Fuente propia	68
Tabla IV.4. Ventajas y desventajas del proceso con ultravioleta/ozono. Fuente propia	69
Tabla IV.5. Ventajas y desventajas del proceso con plasma o quitosano. Fuente propia	69
Tabla V.1. Condiciones comunes para todos los experimentos. Fuente propia	73
Tabla V.2. Formula de tintura utilizada en la tintura convencional. Fuente propia	74
Tabla V.3. Formula de tintura utilizada para el método de ultrasonido. Fuente propia	75
Tabla V.4. Formula de tintura utilizada para el método de UV/ozono. Fuente Propia	76
Tabla V.5. Formula de tintura utilizada para el método de Plasma/quitosano. Fuente propia	78
Tabla V.6. Tabla de resultados del análisis fisicoquímico del efluente residual de las tinturas.	87
Tabla V.7. Valores máximos permitidos para el vertido de aguas en la zona de Alcoy. (Ayuntamiento Alcoy, 2020)	88

I. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

I. Introducción

I.1. ANTECEDENTES.

El color lleva siendo un importante aspecto en la vida humana desde hace siglos. El color es capaz de transmitir sensaciones y se engloban dentro de la psicología de los colores, donde expertos en marketing los utilizan para captar más al consumidor. De hecho, todas las personas al elegir o comprar un producto damos gran importancia a cuál es su color, desde una simple prenda de vestir hasta el color del coche.

Esta importancia al color se remonta hasta las civilizaciones de Persia o Egipto donde se comenzó a teñir utilizando minerales, animales o plantas para el teñido de prendas. Por ejemplo, los persas utilizaban generalmente la piedra lapislázuli para el teñido de tejidos de color azul o los egipcios, que utilizaban la planta *Reseda Luteola* para teñir sus prendas de amarillo. También es conocido el rojo carmesí que se obtuvo por primera vez en Israel por medio del animal *Dactylopius coccus* más conocida como la cochinilla. En esta época el color de la prenda distinguía la clase social del portador frente a las demás personas y solo unos privilegiados podían permitirse el teñido de ropajes. (Ecured)

Mil años después, en la edad media, los métodos para la obtención de tintes no cambiaron significativamente, pero lo que si fue relevante fue la creación de academias y talleres para la tinción de tejidos, y posteriormente gracias a estos gremios, comenzó a surgir el sector textil y el teñido profesional. En esta época se obtuvo por primera vez el color púrpura y a partir del descubrimiento de América se amplió la gama de colores gracias a las aportaciones y recursos que poseían la civilización y continente americano. (Textil, 2017)

Tres siglos y medio después, en 1856 el químico británico *William Henry Perkin*, con tan solo 17 años y que en aquel entonces aún era estudiante de química en el Real Colegio de Química de Londres, sintetizó accidentalmente el primer tinte sintético color morado, mientras él y su profesor, el ilustre *August Wilhelm von Hofmann* intentaban sintetizar quinina para usarla contra la malaria. Perkin probó una idea suya y oxidó la

I. Introducción

anilina, que al diluirla se dio cuenta que se coloraba. A los 18 años patentó su idea. (López, 2018)

A raíz de estos acontecimientos, la tintura pudo ser más accesible para casi todas las clases sociales puesto que la obtención de tintes era menos compleja y la gama de colores se amplió enormemente.

En cuanto al proceso de tintura, este tampoco varió durante siglos, se utilizaban tinajas de barro donde se introducía la dilución del tinte y posteriormente se introducía el tejido. Este se removía durante horas dentro de la tina de barro hasta que quedaba totalmente coloreado.

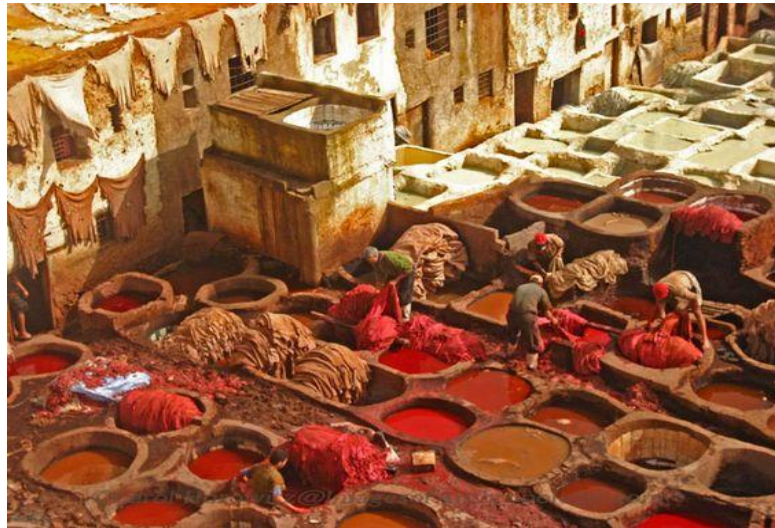


Figura I.1. Tinajas de tintura en la ciudad de Fez, Marruecos.

Durante siglos, el proceso de tintura utilizado fue el anteriormente descrito, donde se utilizaban tinajas y se dejaba teñir la tela en su interior. Sin embargo, con la revolución industrial y el sector textil en pleno auge, se comenzó a investigar formas de tinturas mucho más eficaces y con más capacidad para producir.

Las tinajas que antaño eran de barro, se transformaron en enormes tanques metálicos con un gran volumen, agitación y serpentines en su interior para facilitar la tintura del tejido y poder tener una enorme capacidad de producción.

I. Introducción

Estos procesos de tintura, tanto en tanques metálicos como antaño en tinajas de barro, utilizan el método de agotamiento para la tintura de los tejidos. El método de agotamiento es un proceso de tintura en húmedo, debido a que en el baño de tintura estará compuesto por agua con reactivos químicos y productos auxiliares disueltos. Por tanto, denominamos tintura por agotamiento al proceso en el cual el colorante se encuentra disuelto en el seno de una solución (baño de tintura), y se fija posteriormente a la materia textil como consecuencia de una transferencia de materia producida por la fuerza de afinidad entre el colorante y la materia textil.

Las máquinas de tintura que utilizan este método, se caracterizan por producirse una disminución de la concentración de colorante en el baño de tintura (el colorante se agota en el baño) debido a que se trasfiere al tejido, la concentración de color en el tejido aumenta progresivamente, dado que la tintura de la fibra no es instantánea. (Cabanés, 2016)

Como ya hemos comentado, la tintura por agotamiento se basa en una transferencia de materia por afinidad colorante-materia textil, es por ello que precisamos conocer la materia textil a tintar para saber qué tipo de colorante se debe usar, dado que existe una mayor afinidad o menor, según el tipo de materia a teñir. Podemos resumir en la siguiente tabla que tipos de colorantes debemos utilizar para cada fibra textil

MODELO TINTORERO	
MATERIA TEXTIL	COLORANTE
CELULÓSICAS	DIRECTOS
PROTEICAS	ÁCIDOS
SINTÉTICAS	DISPERSOS

Tabla I.1. Modelo tintorero general para la utilización de colorante según fibra textil

Por tanto, para las fibras celulósicas como por ejemplo el algodón, los colorantes directos son la mejor alternativa. La celulosa del algodón posee un carácter aniónico al igual que los colorantes dispersos, estas cargas eléctricas iguales hacen que el colorante y la materia se repelan sin embargo poseen una gran afinidad colorante-materia textil. Para contrarrestar el efecto repulsivo de sus cargas eléctricas se debe

I. Introducción

introducir en el baño un electrolito, es decir, una sal como por ejemplo el sulfato sódico. Al realizar esta adición la fuerza de afinidad es mayor que la fuerza de repulsión y el colorante podría realizar la transferencia de materia desde el baño tintorero hasta la materia textil.

En cuanto a las fibras proteicas, como por ejemplo la lana, estas son de carácter catiónico y el colorante ácido posee carácter aniónico. Sus cargas eléctricas son diferentes por lo que su fuerza de atracción es alta, por lo que existe ya una fuerza de unión entre la materia textil y el colorante. En muchos casos, se introduce sal en el baño para controlar la velocidad de tintura.

Por último, las fibras sintéticas como el poliéster o la poliamida, utilizan colorantes dispersos debido a que las fibras sintéticas poseen una estructura molecular más cerrada, es decir una estructura cristalina. Esta propiedad hace que sea más difícil que se produzcan interacciones con el colorante y puedan ser teñidas. Es por ello que los colorantes dispersos prestan un rango de agotamientos muy lentos que ayudado con acelerantes pueden lograr teñir estas fibras. El mecanismo de tinción en este caso no es por fuerzas de afinidad ni de atracción si no que el colorante, disperso en el baño, logra penetrar dentro de la estructura química del poliéster, gracias a variables como la temperatura de la disolución, pH, etc. Sin embargo, cabe mencionar que las tinturas del poliéster convencionales se realizan a altas temperaturas, en torno a 130°C y poseen un tiempo de tintura elevados, que puede conducir a la degradación de la fibra, reduciendo sus propiedades mecánicas.

Para la preparación y estudio de cualquier proceso de tintura por agotamiento se utilizan los siguientes factores, siendo estos el volumen del baño, que se expresa como la relación de baño (RB) e indica la cantidad de materia por volumen de disolución tintorera. Para el colorante y productos químicos se suele utilizar el término porcentaje sobre el peso de fibra (%s.p.f) que indica el tanto por ciento de colorante o productos por 100 gramos de materia textil. También es muy común emplear la terminología de concentración en gramos por litro (g/L) o mililitros por litro (ml/L).

I. Introducción

Por otro lado, es muy importante conocer la curva de tintura del proceso. Cada materia textil posee una curva de tintura concreta donde se indica en el eje ordenadas la temperatura del baño y en el eje de abscisas el tiempo del proceso. Las variables a controlar en cada momento son la temperatura, pH y tiempo.

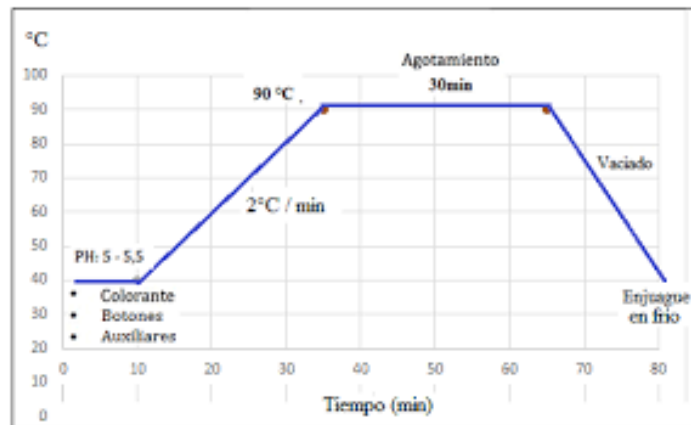


Figura I.2. Ejemplo de curva de tintura para colorantes ácidos.

Aunque las tinajas a día de hoy se siguen utilizando sobre todo en países subdesarrollados, las nuevas tecnologías permiten la obtención de tinturas de alta calidad utilizando menos recursos, ya que este proceso necesita gran cantidad de agua y productos químicos debido a que su relación de baño suele ser $RB \geq 1/20$.

I. Introducción

I.2. AUTOCLAVE COMO MÁQUINA DE TINTURA

Como hemos comentado anteriormente la tintura en tinas ha sido el principal método o proceso para el teñido. Sin embargo, en 1879, Charles Chamberland en su tesis doctoral *Investigación sobre la Formación y Evolución de Organismo Microscopios* se desarrolló por primera vez un Autoclave. (Santiago, 2005)

Una autoclave es un recipiente metálico de paredes gruesas con capacidad de cierre hermético. Esta ideado para poder trabajar a altas presiones con el fin de poder esterilizar, realizar una cocción más rápida o utilizarlo como reactor en reacciones químicas.

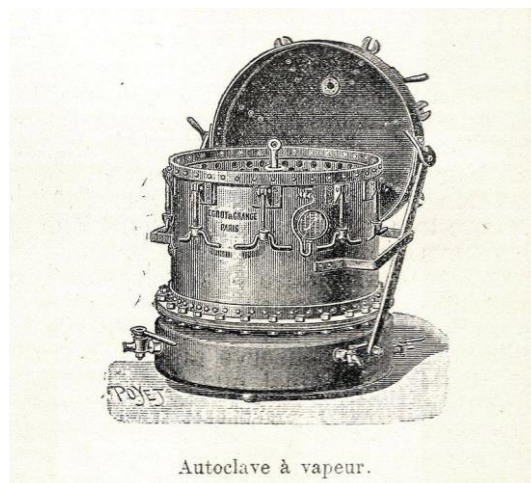


Figura I.2.1. Dibujo del autoclave de Charles Chamberland.

Si combinamos la alta presión que es capaz de trabajar la autoclave con vapor de agua obtenemos una forma eficiente de cocción dado que el vapor de agua en alta presión en un excelente conductor de calor. Estas capacidades hacen que pueda tener un hueco en la industria textil y especialmente en la tintura de tejidos, debido a que es capaz de trabajar y superar los 100°C en las tinturas. (Tuttnauer, 2016)

I. Introducción

Cuando se comenzó a trabajar con estos dispositivos, a principios del siglo XX, en donde la materia textil permanece estática y la solución tintorera o el baño permanecen en circulación por el circuito impulsada por bombas se comprobó que existían varios problemas. Uno de los principales problemas reside en que cuando se requiere realizar una tintura del hilado, cuando se presenta empaquetado, el resultado de la tintura no es homogéneo, es decir las capas exteriores del empaquetado del hilado poseen una solidez de color adecuada mientras que las interiores su tintura es errónea, por lo que las autoclaves se destinaron principalmente a la tintura de floca y cintas de peinado.

A día de hoy, sabemos que el error residía en el poco caudal empleado y la utilización de un circuito abierto. Circuito abierto nos referimos a que el baño solo pasa una vez por el textil debido a que el circuito tiene entrada y salida sin recirculación.

En los años posteriores a 1945, finalizada la Segunda Guerra Mundial, se produjeron dos avances significativos que impulsaron las autoclaves como máquinas de tintura como sustituto de las tinajas. La primera innovación fue la introducción de un circuito de circulación aislado del exterior cerrado, creando una sobrepresión en el circuito y evitando los procesos de cavitación en las bombas. La segunda innovación fue el uso del acero inoxidable en la construcción de estos equipos que supuso un aumento en los parámetros de trabajo, sin aumentar el riesgo en el proceso, para conseguir mejores resultados. Además, en 1955 se introdujo las bombas turbo-hélice de tipo reversible que simplificaba el circuito y se consiguió una igualación de color bastante considerable.

Actualmente los fabricantes de máquinas tintoreras autoclaves intentan conseguir 4 objetivos claros siendo estos los siguientes:

- .- Caudales elevados comprendidos entre 40-150 L/min/kg
- .- Aumento del número de ciclos entre los valores de 4-20 por minuto
- .- Elevadas velocidades de calentamiento comprendidas entre 5-15°C/min
- .- Relaciones de baño comprendidas entre 1:7 y 1:2

I. Introducción

Lo que se intenta buscar es reducir el tiempo de tintura consiguiendo siempre una buena igualación de color. Según la fórmula de Carbonell y colaboradores el tiempo de tintura viene dado por la siguiente fórmula:

$$t_c = \frac{RB \cdot M}{Q}$$

$$RB = \frac{V}{M}$$

Siendo:

RB: Relación de baño

M: Peso de materia (kg)

Q: Caudal aportado por la bomba (L/min)

V: Volumen del baño de tintura (L)

Aunque esta fórmula estima el tiempo de tintura necesario no se tiene realmente en cuenta los ciclos de tintura. Llamamos ciclo a la relación de dependencia que tiene el caudal específico con la relación de baño, cuya fórmula es la siguiente:

$$CE = \frac{Q}{M}$$

$$C = \frac{CE}{RB}$$

Siendo:

CE: Caudal específico (L kg/min)

C: Ciclo de baño (min^{-1})

Es decir, que si poseemos un caudal específico de 40L/min y una relación de baño 1:5 obtenemos 8 contactos por minuto, o lo que es lo mismo, el baño tintorero entra en contacto con el tejido 8 veces por minuto.

I. Introducción

Las bombas actuales bien centrifugas, axiales o de pistón logran satisfacer las necesidades de los objetivos mostrados anteriormente. También los actuales intercambiadores de calor o serpentines, así como la estructura y el diseño de la autoclave permiten unos gradientes de calor de acuerdo a los objetivos.

Sin embargo, el problema sigue residiendo en conseguir una relación de baño baja con un número de ciclos adecuado para conseguir una buena igualación de color.

Es indiscutible pues que cuanto mayor sea el contacto que se establece entre el baño tintorero y el tejido a teñir (ciclos de baño elevados) mayor será la velocidad de agotamiento, es decir el baño perderá concentración de color que se transferirá al tejido por transferencia de materia debido a la afinidad de colorante-tejido. Esto supone un menor tiempo de proceso productivo. Si a ello le sumamos el factor de trabajar con una relación de baño baja obtendríamos la fórmula ideal para todo proceso de tintura por agotamiento, ya que acarrearía un menor consumo de agua, productos auxiliares, menor gasto energético, etc.

Sin embargo, trabajar con relaciones de baño bajas supone una alta concentración de colorante y productos auxiliares lo que puede aumentar la densidad y viscosidad del baño de tintura y derivar en un incorrecto tinte de la materia. (Boixet, 1992)

Para ellos los constructores tienden por realizar tres tipos de diseño y funcionamiento de la autoclave teniendo en cuenta caudal, ciclos y relación de baño como factores principales para la igualación de color.

La primera tendencia es el diseño o construcción del aparato para trabajar con caudales muy elevados (80-150 L/kg/min) con relaciones de baño elevadas en torno a 1:10-1:15 y ciclos altos en torno a 12-20. Los diseños como *React-O-Mat. TR.* o *H.T. Unicon* de *Platt Intern Ltd.* Siguen esta dinámica.

I. Introducción

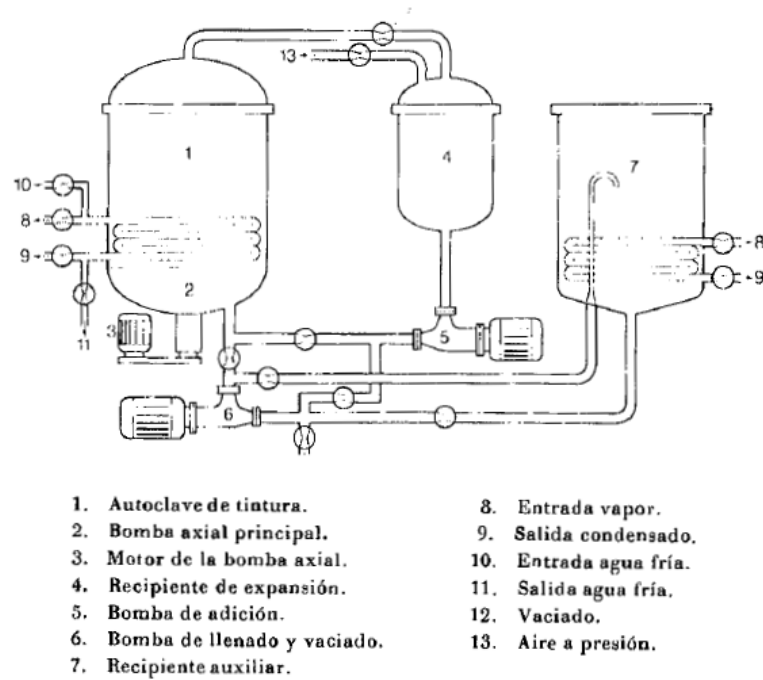


Figura I.2.3. Esquema del React-O-Mat TR de Collebaut de Blicquy

La segunda tendencia juega con diseños destinados a un menor caudal (40-70 L/kg/min) con relaciones de baño de hasta 1:10 y con altos ciclos de baño pero facilitando un rápido y uniforme contacto de la materia con la solución tintorera al crear un vacío elevado en el circuito cerrado, como el caso del autoclave Burl-Vac de Thies.

I. Introducción

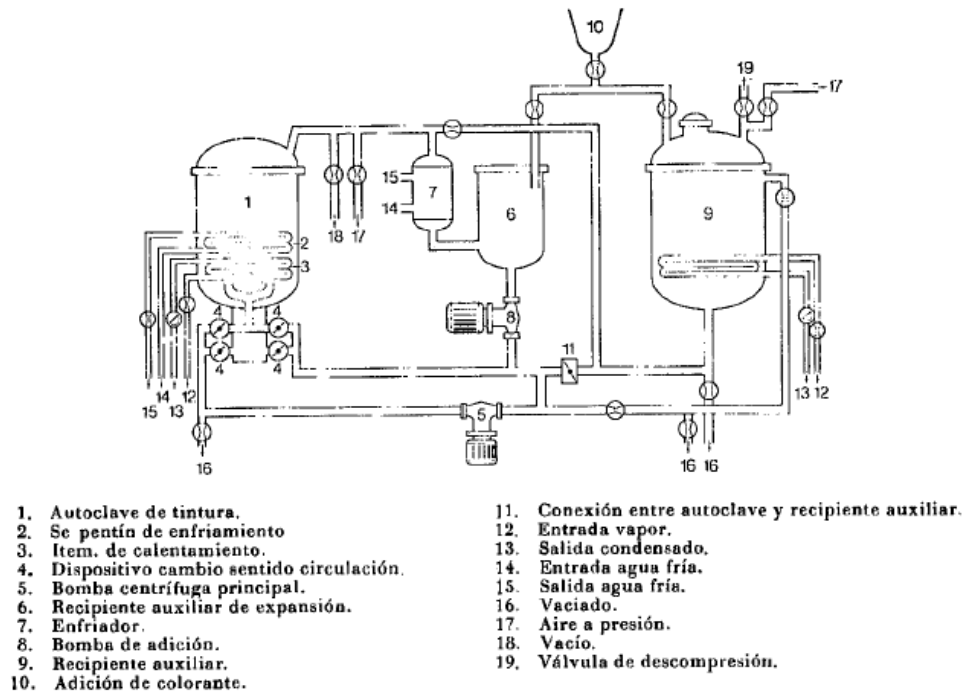
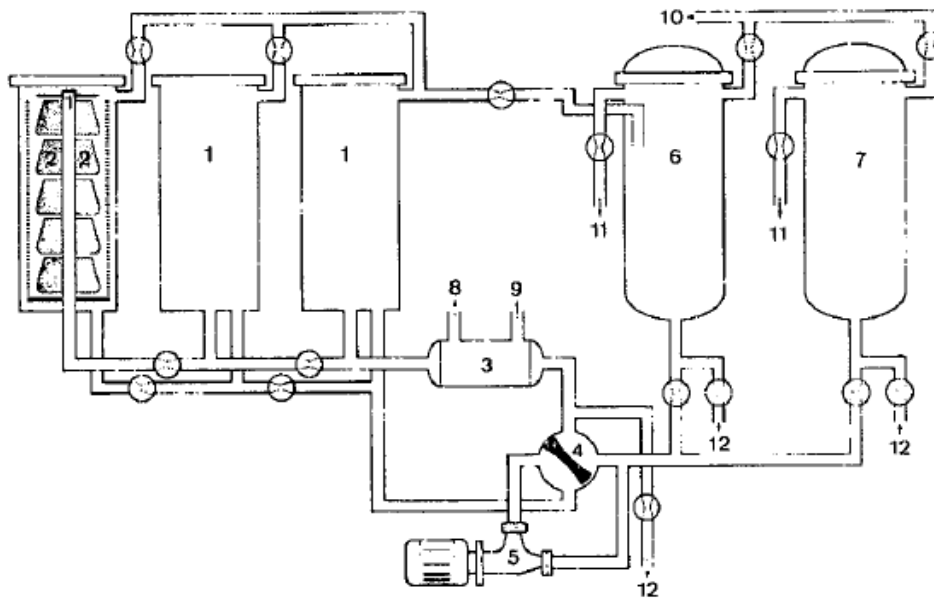


Figura I.2.4. Esquema del Burl-Vac de Thies.

La tercera tendencia, y la menos común, se utilizan caudales menores hasta 50 L/kg/min y se reduce la relación de baño alrededor de 1:7 introduciendo 2 o más autoclaves para la igualación por doble o varias vías según el número de autoclaves. Los representantes de esta tendencia son el aparato *Favorit* de *Frauchiger* y el aparato *Tupulsar* de *Brückner*.

I. Introducción



- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Autoclave de tintura. | 7. Autoclave de adición de colorantes. |
| 2. Portamaterias. | 8. Vapor/agua fría. |
| 3. Intercambiador térmico. | 9. Condensado/agua fría. |
| 4. Válvula de 4 pasos. | 10. Aire a presión. |
| 5. Bomba centrífuga principal. | 11. Válvula de descompresión. |
| 6. Recipiente de expansión. | 12. Vaciado. |

Figura I.2.5. Esquema del Favorit de Frauchiger.

En resumen, sabemos que los fabricantes han optado por impartir una mayor cantidad de energía mecánica, es decir, aumento de presión en el sistema, y un aumento de energía térmica, gracias a la incorporación de equipos de calor como intercambiadores o serpentines más eficientes, siendo la primera tendencia (caudales muy elevados) los que aportan mayor calidad de tintura. (Puente, Cegarra, & Valleperas, 1973)

Sin embargo, a día de hoy, muchas empresas tintoreras siguen temiendo el uso de autoclaves para la tintura de tejidos debido principalmente a la defectuosa igualación de color que puede ocasionar si los parámetros de máquina no son correctos, así como la fórmula de tintura. También es un proceso discontinuo y requiere de una adecuada organización y logística para saber gestionar y evitar paros innecesarios o cuellos de botella.

I. Introducción

Por tanto, es necesario tener un equipo directivo capaz de gestionar la producción de la empresa con estas máquinas discontinuas y poseer un personal técnico suficientemente capacitado para manejar estas máquinas. La directiva puede utilizar estrategias de gestión de la producción tales como el Lean Manufacturing que engloba herramientas como el Just In Time, 5'S o talleres SMED para la mejora y optimización de la producción.

Por otra parte, es necesario que la empresa posea un buen equipo de calidad e investigación capaz de realizar estudios a escala de laboratorio sobre la tintura en la máquina para conocer lo mejores parámetros de máquina, así como la formula optima de adición de color y productos auxiliares para que la tintura sea optima y homogénea en todo el tejido. De todas formas, actualmente existen diferentes vertientes de investigación para la tintura en autoclaves, mostrando las más significativas en este proyecto, que puedan servir como alternativa a la metodología de tintura por autoclave mostrada anteriormente.

II. OBJETIVOS

OBJETIVOS

II.1. OBJETIVO GENERAL.

Como hemos visto anteriormente, los métodos actuales de tintura por el proceso de agotamiento en máquinas autoclaves pasan por utilizar un gran caudal de agua y aumentar los ciclos de tintura para poder reducir la relación de baño. Sin embargo, existen dificultades para lograr este propósito además de un gran consumo de agua y energía, así como los elevados tiempos de tintura. Por tanto el **objetivo principal** de este proyecto es estudiar las posibles vías de tintura innovadoras en autoclaves que se están desarrollando y estudiando actualmente dando un resultado óptimo en igualación de color.

A la hora de recopilar los diferentes métodos o investigaciones, debemos ser conscientes de que, en los artículos los investigadores trabajen con el mismo material textil y mismo tipo de colorante para posteriormente poder realizar una comparación entre ellos, eligiendo el más óptimo teniendo en cuenta calidad de tintura, gasto energético, tiempo de tintura y consumos de productos para la tintura por medio de las ventajas y desventajas que consideraremos según los resultados de cada método. A su vez, plantearemos teóricamente el procedimiento para la reproductibilidad de estos métodos a escala de laboratorio y poder elegir qué tipo de vía innovadora es la mejor para la producción industrial.

II.2. OBJETIVOS PARTICULARES.

Para lograr el propósito de nuestro objetivo debemos primero realizar una búsqueda de líneas de investigación sobre tinturas en autoclave, para ello usaremos buscadores especializados como Scienedirect, Base-search o Google Academico. Posteriormente recopilaremos los resultados de cada estudio y decidiremos el proceso más adecuado para realizar la implantación teórica. Por tanto, los objetivos particulares a cumplir son los siguientes:

.- Estudio del arte sobre la tintura en Autoclave

Visitaremos la página Lens.org para conocer el estado y la repercusión social actual que tiene la tintura en la sociedad científica. Una vez alcanzado este objetivo, recopilaremos artículos sobre métodos alternativos a la tintura clásica.

.- Comparación entre los estudios

Una vez descrito las diferentes líneas de investigación para tinturas del tejido poliéster, compararemos cuales han sido las condiciones de tintura en cada una de ellas y realizaremos un análisis subjetivo de ventajas y desventajas para cada método.

.- Reproductibilidad teórica de los métodos innovadores

A escala de laboratorio, se va a reproducir los diferentes métodos de tintura para poder escoger cual sería el método de tintura más ventajoso para su implantación industrial. Sin embargo, por la epidemia COVID-19, la experimentación en laboratorio no se ha podido realizar por lo que se procede a una descripción del proceso en el laboratorio.

III. Estado del arte

III. ESTADO DEL ARTE

ESTADO DEL ARTE

III. Estado del arte

III.1. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Antes de comenzar con el análisis del estado de arte, es recomendable realizar una búsqueda de información, con el objetivo de conocer la importancia y repercusión social que está teniendo actualmente el proceso de tintura por agotamiento en el ámbito de la investigación y desarrollo. Para ello, a través de la base de datos Lens.org, vamos a recopilar información del número de publicaciones científicas, en el ámbito de la tintura por agotamiento, desde el año 2000 hasta la actualidad.

El número de publicaciones por año dato significativo que muestra la evolución del interés a nivel científico en una temática concreta, es el año en el que se publican los artículos. Esto nos ayuda a conocer el interés de un tema durante un periodo de tiempo y prever una tendencia en los próximos años.

Comenzamos el sondeo poniendo en el buscador “*Dyeing AND Textile*” y ajustamos el rango de tiempo mencionado anteriormente.

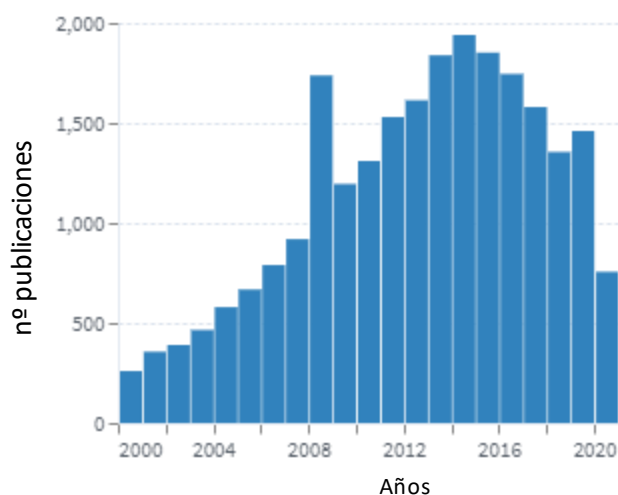


Figura III.1. Número de publicaciones encontradas que contienen las palabras *Dyeing* y *Textile*.

Como podemos observar, existe una tendencia creciente de publicaciones científicas sobre los procesos de tintura textil, alcanzando un pico de casi 2000 publicaciones el año 2015. Actualmente, podemos decir que la cifra oscila entre 1500 publicaciones por año.

III. Estado del arte

Aunque la gráfica anterior nos puede dar una ligera idea de si la tintura textil es algo actualmente estudiado, debemos ser consciente de que existen muchos métodos de tintura y el presente proyecto se centra en tinturas por procesos de agotamiento, por tanto realizamos la búsqueda utilizando la palabra “*Exhaustion*”

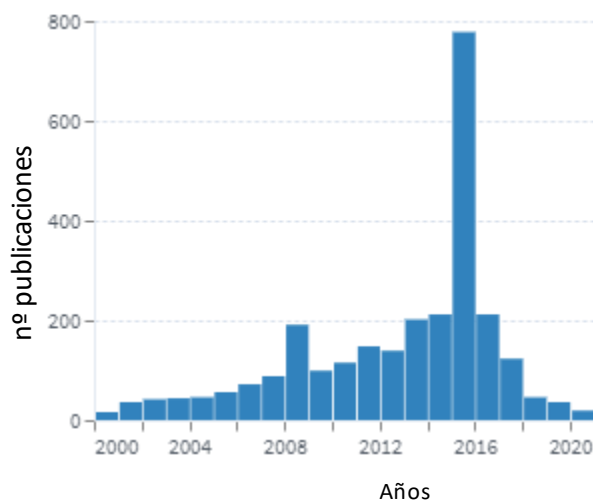


Figura III.2. Número de publicaciones encontradas que contienen las palabras *Dyeing* y *Exhaustion*.

Vemos que existe un pico de casi 800 publicaciones en el año 2015 coincidiendo con el pico de publicaciones mostrado en la Figura III.1. Sin embargo, al realizar una búsqueda más concreta, centrándonos en proceso de tintura concentrado, vemos que el número de publicaciones desciende de manera considerable. En los años comprendidos entre 2011 hasta 2016 vemos que las publicaciones fueron en aumento, sin embargo, a partir de 2017 el nivel de publicaciones descendió paulatinamente. No obstante, no podemos asegurar una pérdida de tendencia o intereses a nivel científico en 3 años.

Podemos seguir realizando un sondeo colocando la palabra “*Dyeing*” y “*Autoclave*” y comprobar si nuestra maquina estudiada en este trabajo es de interés actual

III. Estado del arte

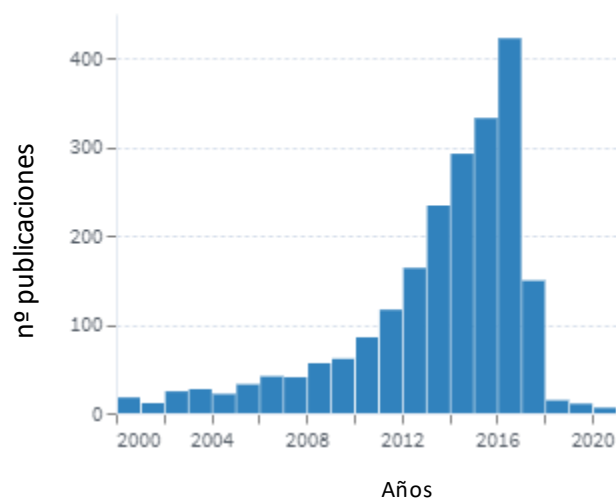


Figura III.3. Número de publicaciones que contienen las palabras Dyeing y Autoclave.

Vemos que el autoclave ha tenido gran repercusión y que su estudio ha ido aumentando exponencialmente durante los últimos años a excepción de 2018 y 2019. Aun así, no podemos afirmar una pérdida de interés científica en solo dos años.

Por último, también es importante recabar información sobre las patentes publicadas por año, que, de forma análoga a las publicaciones científicas, muestran el interés y la tendencia social sobre el tema.

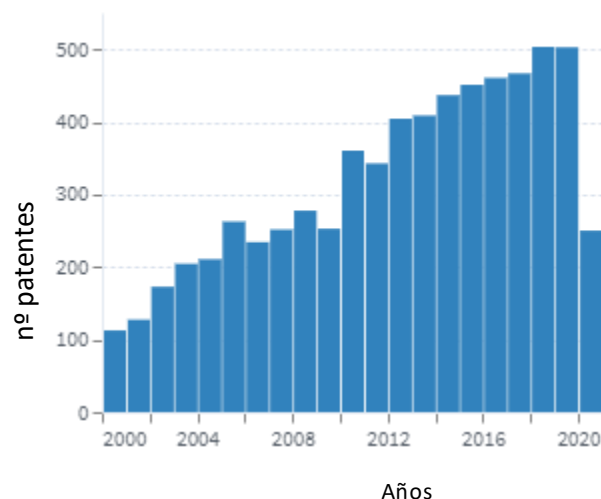


Figura III.4. Número de patentes publicadas que contienen las palabras Dyeing, Exhaustion y Autoclave.

III. Estado del arte

Utilizando las palabras clave de Dyeing, Exhaustion y Autoclave vemos que el número de patentes registradas a lo largo de los años va en aumento en este campo, siendo una señal muy favorable de que la tintura por agotamiento en autoclave sigue siendo foco de estudio y de interés científico.

Por tanto, y ayudándonos con los buscadores Google Académico y ScienceDirect comenzamos la búsqueda de artículos utilizando las palabras clave mencionadas anteriormente. En el primer sondeo, encontramos gran cantidad de artículos sobre colorantes naturales para la tintura debido al creciente movimiento *“eco-friendly”* durante estos últimos años. Sin embargo, aparecen artículos en los cuales se mencionan métodos de tintura utilizando fluido súper crítico. Por tanto, utilizando las palabras *“supercritical fluid”* realizamos la búsqueda más concreta obteniendo artículos interesantes.

También, se ha encontrado métodos tinturas en los cuales utilizan ultrasonidos en los baños de tintura, la utilización de rayos ultravioleta y ozono o radiación gamma para la mejora y optimización de tinturas.

Antes de comenzar a analizar los artículos encontrados vamos a realizar nueva búsqueda en Lens utilizando los métodos de supercrítico, ultrasonido, ultravioleta y gamma para ver su estado actual en la comunidad científica.

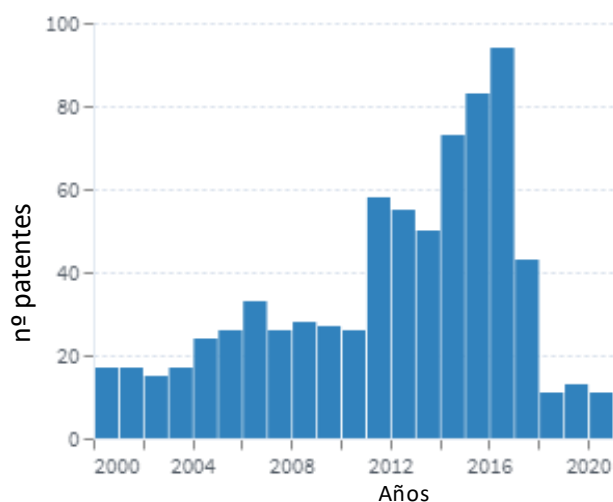


Figura III.5. Número de publicaciones que contiene las palabras Dyeing y Supercritical Fluid.

III. Estado del arte

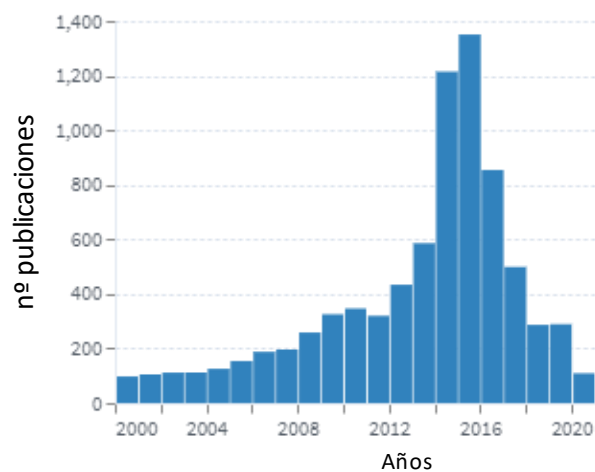


Figura III.6. Número de publicaciones que contienen las palabras Dyeing y Ultrasound.

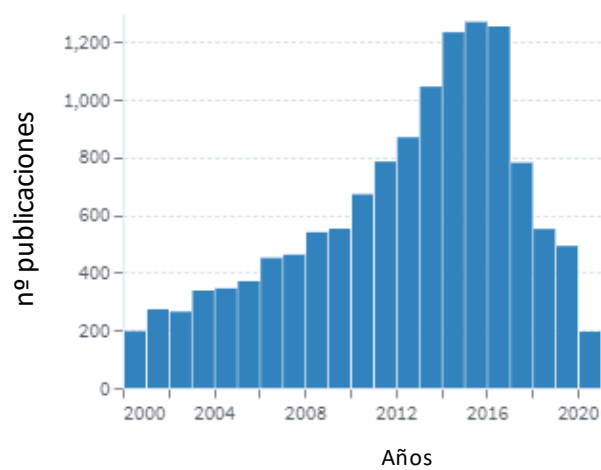


Figura III.7. Número de publicaciones que contienen las palabras Dyeing y UV.

III. Estado del arte

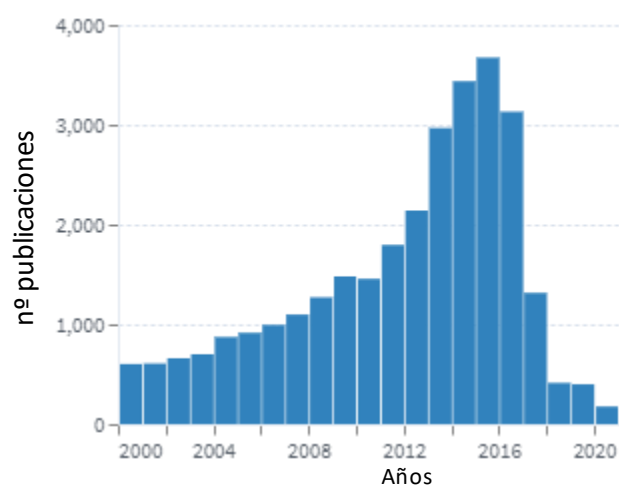


Figura III.8. Número de publicaciones que contienen las palabras Dyeing y Plasma.

Como podemos ver, a partir de año 2011-2012 existe una creciente investigación en todos los campos en los que hemos consultado. Esto quizás se deba a la recuperación del sector textil tras la crisis económica mundial que comenzó en el 2008. Los picos de investigación se sitúan en 2016 cuando comienza a decaer el número de publicaciones como ya se vio en la Figura III.1

De todas formas, sabemos que la introducción del fluido supercrítico o el plasma a la industria es algo novedoso y que todavía sigue en investigación tanto en la industria textil como en el resto de ramas industriales.

III.2. SISTEMA DE TINTURA EN DIOXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO CON COLORANTES NATURALES

Este artículo ha sido seleccionado por el enfoque novedoso de utilizar un fluido supercrítico en el baño para la mejora de la tintura y además la utilización de colorantes naturales para garantizar un proceso más respetuoso con el medio ambiente. Este artículo ha sido desarrollado por los investigadores Mamun Kabir, Hasan MM, Uddin Mz en la *Bangladesh University of Textile* y en *National Institute of Textile Engineering* en 2019 (Mamun Kabir, Mahabub Hasan, & Zulhash Uddin, 2019).

Un fluido supercrítico es cualquier compuesto que ha logrado superar su punto crítico en el diagrama de Presión-Temperatura. Es decir, una sustancia comienza a comportarse como fluido supercrítico siempre y cuando se haya sometido a la suficiente presión y temperatura para superar el punto crítico, entrando en la región de fluido supercrítico en el diagrama. (Serrano M. J., 2013)

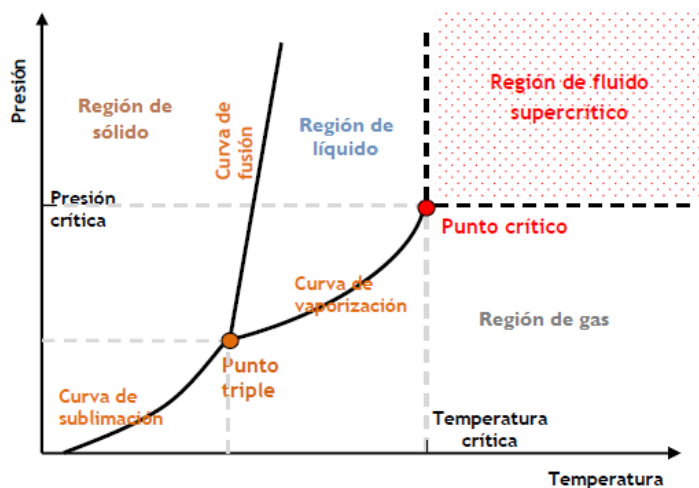


Figura III.2.1. Diagrama Presión-Temperatura. (Serrano M. J., 2013)

Los fluidos supercríticos son compuestos muy interesantes en la ingeniería química debido principalmente a que poseen propiedades intermedias entre un líquido y un gas. Poseen densidad elevada, propia de un líquido, pero también tienen un

III. Estado del arte

coeficiente de difusión superior al del líquido cercanas a la de un gas, viscosidad y tensión superficial muy baja. Estas propiedades hacen que los fluidos supercríticos sean excelentes compuestos para la transferencia de materia en reactores, torres de absorción o incluso en autoclaves para una mejor tintura que recordamos que el proceso de agotamiento en una transferencia de materia entre el baño y la fibra textil.

PROPIEDAD	GAS	FSC	LÍQUIDO
Densidad, Kg/m ³	1	100 – 900	600 - 1600
Difusividad, mm ² /s	1 – 10	0,01 – 0,1	0,001
Viscosidad, cP	0,01	0,05 – 0,1	0,5 – 1,0

Tabla III.2.1. Comparación de propiedades entre gas, líquido y fluido supercrítico. (Velásquez, 2008)

La utilización de CO₂ como compuesto supercrítico es debido principalmente a que el CO₂ supercrítico es un gas inocuo que trabaja con temperatura no muy elevadas por lo que está considerado como un disolvente verde, debido a que posee una gran capacidad selectiva y no genera residuos. El punto crítico del CO₂ se sitúa en torno a 31°C de temperatura crítica y 74 bares de presión crítica.

Por otra parte, aunque la utilización de colorantes naturales no es un aspecto fundamental en este trabajo de final de Master, dado que se centra en métodos o sistemas innovadores para la optimización de la tintura en autoclave, siempre es un punto a favor que el método a elegir sea respetuoso con el medio ambiente, en el estudio se utiliza polvo de cúrcuma que posee el colorante natural *Curcuma longa L* de aspecto amarillo. En este caso, si el método de baño con CO₂ supercrítico es capaz de utilizar colorantes naturales aportando una óptima calidad de tintura, sería un excelente candidato para la implantación teórica a nivel industrial.

En el artículo, primeramente, se introduce dentro del autoclave el polvo de cúrcuma, con una concentración de 2, 4, 6 y 8% s.p.f y posteriormente se introduce en el portamaterias el tejido de Polietileno Tereftalato cuya densidad de área es de 70±5 g/m². Una vez sellado se abre la válvula de CO₂ cuya función será la extracción del colorante

III. Estado del arte

Curcuma longa L del polvo de cúrcuma debido al gran poder de solvatación y gran disolvente que es el CO₂ proporcionando una extracción de colorante con alto nivel de pureza. Este proceso se realiza durante 30 min a una temperatura de -17°C provocando que la presión dentro del autoclave aumente a 60 bar. Posteriormente la autoclave se coloca en un baño de aceite para aumentar la temperatura a 150°C durante 60 min manteniendo una presión de 200 bares. Una vez terminado el proceso, se lavaron con jabón y se secaron las muestras en una secadora.

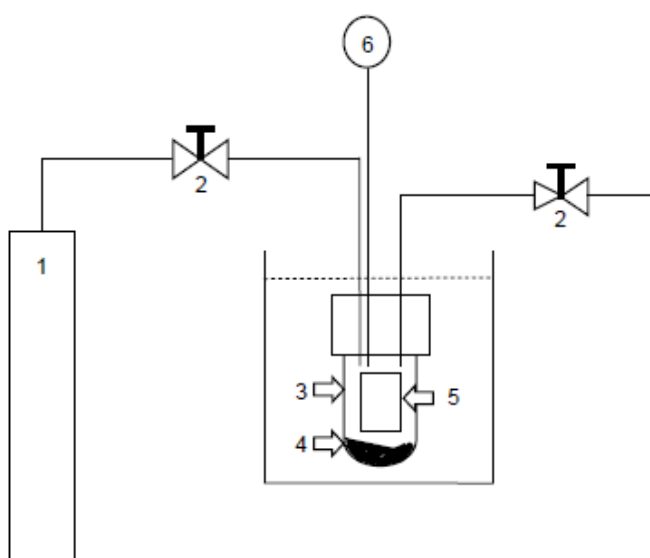


Figura III.2.2. Diagrama esquemático del proceso de tintura del tejido PET con fluido supercrítico. Nota: 1- Bombona de CO₂, 2- válvulas, 3- Autoclave, 4- Polvo de cúrcuma, 5- Tejido, 6- Manómetro (Mamum Kabir, Mahabub Hasan, & Zulhash Uddin, 2019)

Para la medida de agotamiento del tinte se ha utilizado un espectrofotómetro donde se mide la absorbancia del baño antes y después de la tintura. La fórmula es la siguiente:

$$\%E = \frac{A1 - A2}{A1} \cdot 100$$

Siendo A1 la medida inicial de absorbancia antes de la tintura y A2 después de la tintura.

Para la medida de intensidad de color también se utilizará un espectrofotómetro para la medición del valor K/S según la fórmula de Kubelka-Munk siendo:

III. Estado del arte

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

El artículo concluye que si comparamos los resultados obtenidos con el método de tinción con CO₂ supercrítico frente al método tradicional de tinción a alta temperatura (HT) obtenemos los siguientes resultados:

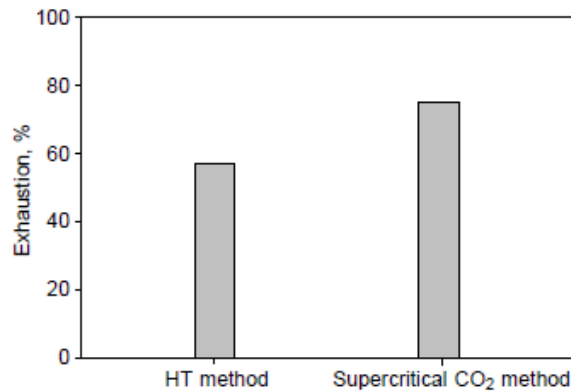
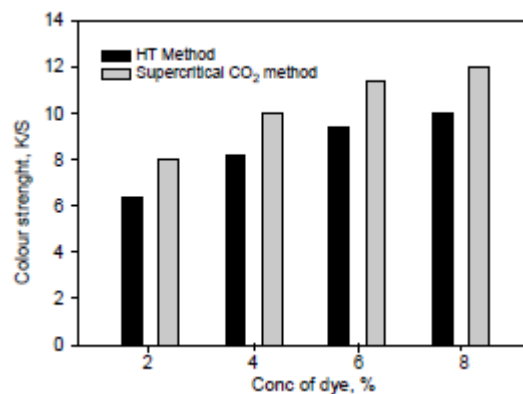


Figura III.2.3. Comparativa del agotamiento del baño de los dos métodos (HT vs SP). (Mamun Kabir, Mahabub Hasan, & Zulhash Uddin, 2019)

Como podemos observar, Mamun Kabir y colaboradores muestran con este proceso e instrumentos utilizados, el método de CO₂ supercrítico obtiene alrededor de un 80% de agotamiento frente al método HT que solo consigue un agotamiento del 60%.

Por otra parte, en la medida de intensidad de color, el método supercrítico sigue obteniendo mejores valores en comparación con el método HT según muestra el artículo:



III. Estado del arte

Figura III.2.4. Comparativa de la medida intensidad de color entre los dos métodos (HT vs SP) variando la concentración de color. (Mamum Kabir, Mahabub Hasan, & Zulhash Uddin, 2019)



	Dyed sample	L*	a*	b*	C	h
HT method		70.18	+13.88	+91.53	92.58	81.38
Supercritical CO ₂ method		72.92	+7.06	+92.62	92.89	85.64

Tabla III.2.2. Comparación de colorimetría entre el método SP y HT. (Mamum Kabir, Mahabub Hasan, & Zulhash Uddin, 2019)

Como se puede observar, existen una diferencia sustancial entre la intensidad de color y la colorimetría entre la tintura a alta temperatura y el método de fluido supercrítico, siendo este último el que mejor calidad de tintura ha dado.

Por último, es interesante comentar que también el estudio recoge un ensayo de tracción al tejido teñido con el método de fluido supercrítico y con el método HT comparando posteriormente con un ensayo de tracción sin tratamiento. El resultado fue que al someter el tejido a un tratamiento de tinción es normal y lógico que la fuerza de rotura sea menos en los tejidos tratados y que el tejido sin tratar, a que el tejido no ha sufrido desgaste por tratamiento y pueda soportar más esfuerzo mecánico. Sin embargo, lo verdaderamente interesante es que no existe una variación significativa de fuerza de rotura entre los métodos SP y HT, cuando en el método SP se somete al tejido a condiciones más problemáticas debido a los cambios de temperatura y presiones tan diferentes durante el proceso de tinción.

Dyeing method	Strength of fabric, N	
	Warp direction	Weft direction
PET fabric (without treated)	504	256
PET fabric dyed by HT method	452	242
PET fabric dyed by supercritical CO ₂ method	463	249

Tabla III.2.3. Comparación de los ensayos de tracción entre el método SP, HT y el tejido sin tratamiento. (Mamum Kabir, Mahabub Hasan, & Zulhash Uddin, 2019)

III. Estado del arte

Según otro artículo, publicado por M. van der Kraan, M.V. Fernandez Cid, G.F. Woerlee, W.J.T. Veugelers, G.J. Witkamp muestran que la tintura del tejido poliéster con colorantes dispersos se realizaría de una manera muy similar al proceso descrito anteriormente. (van der Kraan, Fernandez Cid, Woerlee, Veugelers, & G-J., 2007)

El procedimiento para la tintura del tejido poliéster fue el mismo, se introduce el tejido poliéster en el portamaterias, se cierra herméticamente el autoclave y se inyecta el CO₂ supercrítico. Sin embargo, en este artículo no se reduce la temperatura, al contrario, tanto presión como temperatura comienza a subir hasta alcanzar 112°C y 230 bares de presión, condiciones similares a las condiciones de tintura mostradas anteriormente. Sin embargo, este segundo artículo empleaba un tiempo de tinción de 2 horas, frente a los 60 minutos empleados por Mamum Kabir y colaboradores.

De todas formas, el artículo de M. van der Kraan arroja que la fijación del color al tejido poliéster era totalmente independiente de la humedad relativa dentro del autoclave. Además, se determinó que el máximo de fijación alcanzada fue de casi el 80% aunque solo se utilizó 0.2 gramos de colorante disperso para 20 gramos de tejido.

III.3. TINTURA POR ULTRASONIDO DE TEJIDOS DE POLIÉSTER USANDO DISPERSE RED 343

La tecnología del ultrasonido en nuestra sociedad y en la industria no es algo novedoso hoy en día. De hecho, las ondas de ultrasonido comenzaron a investigarse a finales del siglo XIX a raíz del físico y matemático Christian Andreas Doppler con su

III. Estado del arte

trabajo del “Efecto Doppler” y más tarde con los inventos del silbato de Galton y el diapasón, capaces de emitir estas ondas.

El primer invento significativo que utilizaba ondas ultrasonidos fue desarrollado por el físico Paul Langevin y fue el Sonara comienzos del siglo XX. Este invento revoluciono el área de la marina al poder utilizar el sonar para la detección de submarinos alemanes en la Primera Guerra Mundial. Posteriormente este invento paso a incorporarse en la aviación y luego en medicina terapéutica y diagnóstica. Hoy en día el campo de aplicación del ultrasonido es muy variado, desde sensores de movimiento, mediciones de flujo, baños de ultrasonidos en química y física, pero sobre todo en el campo de la medicina. (Serrano C. M.)

Los ultrasonidos poseen una frecuencia de onda por encima de la capacidad de audición del oído humano cuyo rango está comprendido entre 20 kHz hasta 500 MHz.

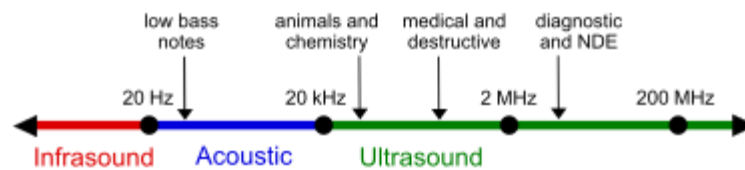


Figura III.3.1. Rango de frecuencia del ultrasonido. (Acoustiblok, 2014)

Como hemos comentado anteriormente, en la industria química se utilizan baños con ultrasonidos para mejorar la homogeneización, la dispersión o des aglomeración de sólidos en líquidos. La cavitación ultrasónica genera elevadas fuerzas de cizallamiento que son capaces de romper las aglomeraciones de partículas haciendo que el sólido se disuelva con más facilidad en el líquido. Este fenómeno puede ser incorporado en los baños de tintura donde la disolución del colorante es más efectiva y la transferencia de materia del colorante en el baño hacia el tejido podría ser más favorable obteniendo (Ensminger, 1988)

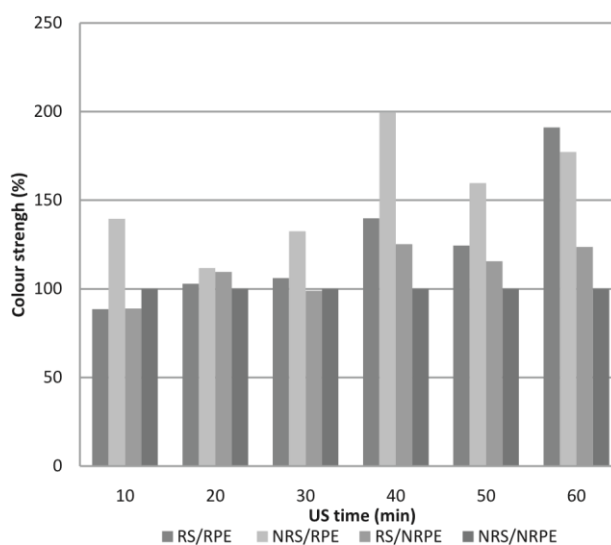
En este estudio, realizado en Mayo del 2017 por las universidades College University Faisalabad de Pakistan y King Fahd University of Petroleum and Minerals de Arabia Saudi siendo los autores Fazal-ur-Rehman, Shahid Adeel, Muhammad Jawwad Saif, Muhammad Kaleem Khosa, Muhammad Naveed Anjum, Muhammad Kamran,

III. Estado del arte

Muhammad Zuber, Muhammad Asif utilizan el fenómeno de cizallamiento generado por la cavitación ultrasónica como tecnología ecológica para la mejora del proceso de teñido. (Rehman, y otros, 2017)

Para ello, los investigadores primeramente para conocer el tiempo óptimo de irradiación de ultrasonido, se colocó el baño con el colorante a una temperatura de 60°C y una relación de baño de 1:40 (M/L) y variaron la irradiación de ultrasonido en 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. También se irradió la tela de poliéster con los mismos intervalos de tiempo anteriores y misma temperatura. Posteriormente se colocaron los tejidos de poliéster tratados en los diferentes baños y se realizó el proceso de tinte a 130^a durante 30 minutos.

El resultado de este experimento reveló que el baño ultrasónico modificó la superficie del tejido poliéster oxidándola por lo que ayudó a unir firmemente el tinte en la tela. Además, los rayos ultrasónicos lograron abrir los vacíos entre la tela poliéster que ayudó absorber las moléculas de tinte. Esto se debe a que se aumenta la superficie de contacto entre tejido-baño de tinte lo que facilita la transferencia de materia. Se comprobó que la exposición a la radiación durante poco tiempo no activó la superficie del tejido mientras que una larga exposición degradaba las moléculas del colorante obteniendo una mala tinte. Se comprobó entonces que la combinación óptima era realizar un tratamiento a la tela de ultrasonido durante 40 min y no realizar el tratamiento al baño tintorero (40 min NRP/ RPE) como se muestra en la siguiente figura:



III. Estado del arte

Figura III.3.2. Gráfica de barras para comparar los resultados de los tratamientos con ultrasonido en diferentes tiempos. Tejido de Poliester (RPE) y baños tintorero (RS) (Rehman, y otros, 2017)

Por otra parte, para la optimización de los factores del baño tales como el pH, la cantidad de color y la relación de baño se realizaron diferentes experimentos. Para el pH y la cantidad de color, se colocó el baño de tincura a un pH de 5, 6, 7, 8, 9 y 10 que contenían 1, 2, 3, 4 y 5 g/ml de colorante. En otro experimento se hizo variar el volumen de baño siendo 1:10, 1:20, 1:30, 1:40, 1:50 y 1:60 respectivamente.

Los experimentos con las variaciones del factor de pH mostraron que a pH más elevados la intensidad de color era mejor, siendo el más adecuado pH 10.

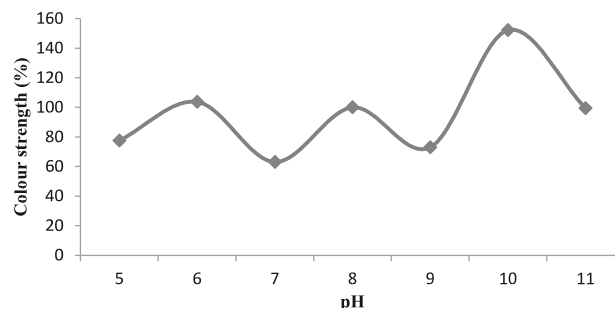
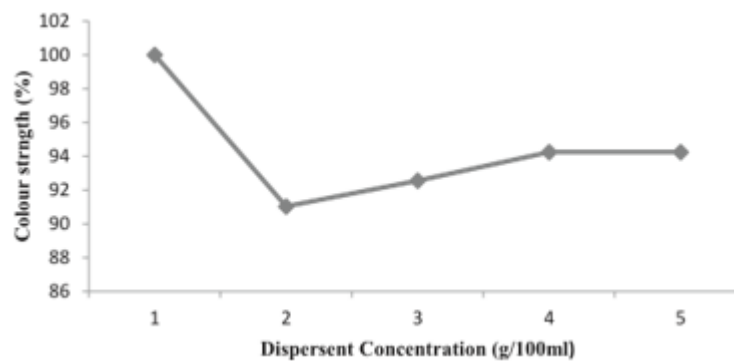


Figura III.3.3. Influencia del pH en la intensidad de color. (Rehman, y otros, 2017)

En cuanto a la concentración de color, se comprobó que 1 gramo de colorante disperso por cada 100 mililitros de baño era la concentración adecuada para la tinción. Al elevar la concentración el colorante producía una mala dispersión en el baño derivando en problemas de sorción, es decir, la afinidad se reducía debido una mala interacción de las partículas de colorante en el medio líquido con la superficie del tejido poliéster en medio sólido.



III. Estado del arte

Figura III.3.4. Influencia de la concentración de color con la intensidad de color. (Rehman, y otros, 2017)

En cuanto a la relación de baño óptima, el resultado de los experimentos mostró que se obtiene una mejor intensidad de color cuando la relación de baño es 1:40 (g/ml)

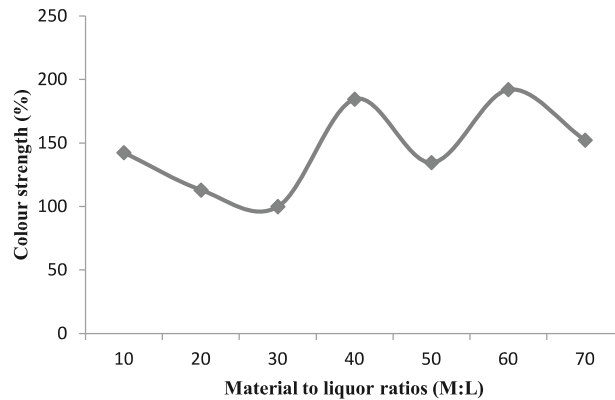


Figura III.3.5. Influencia de la relación de baño con la intensidad de color. (Rehman, y otros, 2017)

En conclusión, según afirman los autores, un pretratamiento con ultrasonido mejoraría la tintura de poliéster debido a que es una herramienta más eficiente y rápida, debido a que solo son necesarios 30 minutos de tintura a 130°C que los métodos convencionales de calentamiento, reduciendo los costes por gasto energético relacionados directamente con los intercambiadores de calor.

III.4. TINTURA MEDIANTE PRETRATAMIENTO DE IRRADIACIÓN UV/OZONO.

Como hemos comentado anteriormente, el poliéster posee una estructura molecular muy estable químicamente. Esto hace que su interacción con otras moléculas, en nuestro caso con colorantes sea dificultosa.

En este estudio, presentado por el Departamento de Ingeniería Textil de la Universidad Tecnológica de Isfahan, Iran, cuyos autores son F. Fattahi, H. Izadan y A. Khiddami, muestran que realizando una modificación de la superficie del polietileno utilizando ozono y radiación UV para posteriormente realizar una tintura, dan como resultados una tintura de mayor calidad. (Fattahi, Izadan, & Khoddami, 2011)

La radiación ultravioleta es una radiación electromagnética comprendida entre aproximadamente $10 \cdot 10^{-9}$ metros y $400 \cdot 10^{-9}$ metros. A menor longitud de onda mayor es la energía de los fotones llegan a poseer una energía de 124 eV. La utilización de la radiación UV se debe principalmente al motivo de que a una menor longitud de onda y por tanto mayor energía es capaz de poseer radiación ionizante. Esta radiación es capaz de modificar la materia, extrayendo electrones de sus estados ligados al átomo.

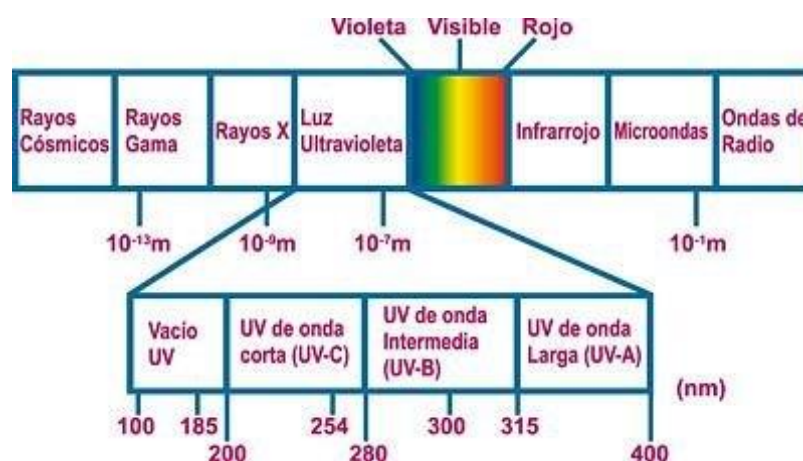
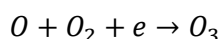


Figura III.4.1. Espectro electromagnético de la radiación UV. Fuente: (Lema, 2015)

III. Estado del arte

Por otra parte, el ozono es un compuesto químico que se encuentra de forma por acción de la radiación UV irradiada por el Sol, que disocia las moléculas de oxígeno molecular O_2 en dos átomos de oxígeno altamente reactivos pudiendo así reaccionar con otra molécula de O_2 formando el ozono según la reacción siguiente



Actualmente el ozono tiene un importante uso industrial para la síntesis de algunos compuestos orgánicos por su gran capacidad oxidativa. Es por ello que también se utiliza ampliamente como desinfectante depurador y purificador de agua. (Lenntech, 2018)

Volviendo al artículo sobre la tintura con UV/ozono, la excitación y la disociación de las moléculas poliméricas del polietileno tiene lugar después de exponer la superficie del tejido a este tratamiento. Esto se conoce como proceso de oxidación (debido al ozono) fotosensibilizado (debido a la radiación UV). Además, este tratamiento también es capaz de cambiar la morfología de la superficie y la topografía del polímero que deriva en un aumento del tamaño de poros y rugosidad de la superficie del polímero irradiado haciendo más fácil su teñido con colorantes dispersos.

Para el experimento, los investigadores comenzaron utilizando hilos de 150/144 dtex que se impregnaron con 3 disoluciones diferentes. La primera con agua destilada, la segunda con 4ml/L de peróxido de hidrógeno al 35% del volumen y la tercera con 4ml/L de peróxido de hidrógeno al 35% del volumen más 7g/L de silicato de sodio. Una vez impregnadas se realizó el tratamiento con UV/ozono durante 40 minutos. Posteriormente se comenzó la tintura con colorante disperso Disperse Blue 56 y Dianix Black S-R 200%. El pH de la disolución se mantuvo en 5 gracias a tampón ácido de ácido acético/acetato de sodio. La relación de baño fue de 1:40 y se introdujo el tejido a una temperatura del baño de 40°C aumentando posteriormente la temperatura con un gradiente de 2°C/min hasta los 130°C durante 45 minutos. Se enfriaron con agua tibia durante 2 min y se dejaron secar a temperatura atmosférica.

Uno de los problemas del teñido de poliéster reside en que su estructura química le confiere un índice de refracción elevado y la tinción en colorantes oscuros pueden dar

III. Estado del arte

problemas. En el experimento se comprobó que su reflectancia se reducía consiguiendo una buena coloración con los dos colorantes, mostrando los mejores resultados la muestra tratada con peróxido de hidrogeno y silicato de sodio.

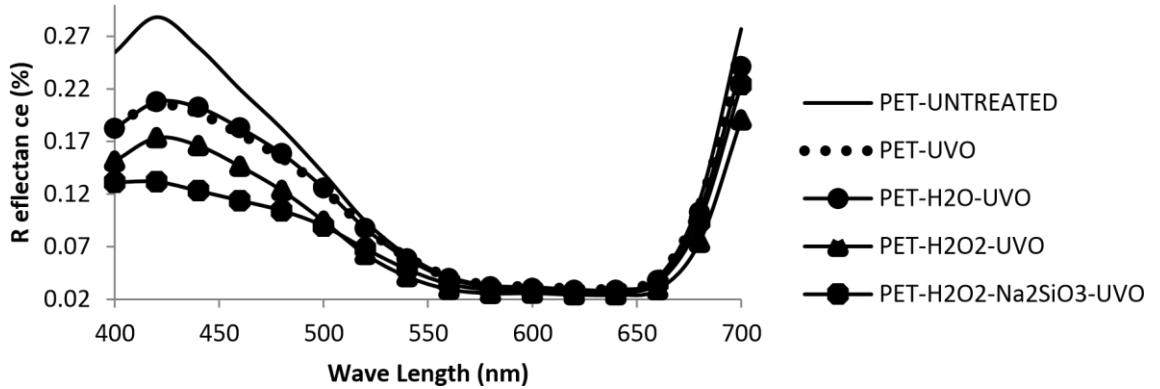


Figura III.4.2. Reflectancia del PET con Disperse Blue 56 (Fattahi, Izadan, & Khoddami, 2011)

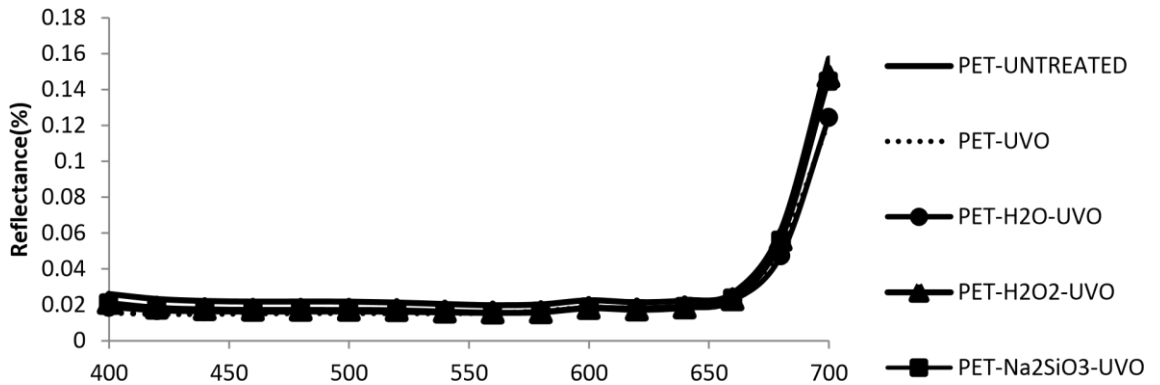


Figura III.4.3. Reflectancia del PET con Dianix Black S-R 200% (Fattahi, Izadan, & Khoddami, 2011)

En resumen, se aumentó la intensidad de color en todos los tratamientos con UV/ozono concluyendo que la profundidad de color en los tejidos PET se aumenta considerablemente con estos métodos, logrando una mejor tintura en los tejidos sintéticos y especialmente para los colorantes oscuros debido al descenso de su reflectancia.

III. Estado del arte

Según otro artículo, de los investigadores Shahid Adeel¹, Sania Shahid¹, Samreen Gull Khan¹, Fazal-ur. Rehman, Majid Muneer, Mohammad Zuber, Nasim Akhtar, se realizó un pretartamiento al tejido poliéster dando como resultado que el tiempo óptimo de irradiación era de 30 minutos. Posteriormente, se realizó el proceso de tintura con la prenda irradiada y se comprobó que las condiciones de 30 minutos de tintura a 70°C, con una relación de baño de 1:30 y una concentración de colorante disperso de 2% s.p.f se podría obtener una tintura de calidad con buenas solidez de color. (Adeel, y otros, 2018)

Estos resultados son diferentes con el método estudiado anteriormente, primeramente, por que no se utiliza ozono, abaratando el proceso y reduciendo el daño físico que puede tener la tela, debido al gran poder oxidante del ozono. En cuanto la tintura, según el artículo, se procedería de la misma manera, se expondría el tejido a la luz UV durante 30 minutos y posteriormente se realizaría una tintura en autoclave. Sin embargo, difieren del método empleado por F. Fattahi y colaboradores en que trabajan con una menor relación de baño, 1:30 en comparación a 1:40 por lo que sería más beneficioso en la industria. También, la duración del proceso de tintura, así como su temperatura son menores, 30 minutos y 70°C utilizando un 2% s.p.f de colorante, lo que se traduce en un menor coste energético y mayor productividad, que como ya hemos comentado anteriormente las tinturas por agotamiento en autoclaves son procesos discontinuos.

III.5. PRETRATAMIENTO DEL TEJIDO DE POLIÉSTER CON TECNOLOGÍA DE PLASMA

En este estudio, realizado por los investigadores Tove Agnhage, Anne Perwuelz y Nemeshwaree Behary de la Universidad de Lille, Francia, se muestra la coloración por agotamiento con colorantes naturales de tejidos PET tras haber empleado dos métodos de pretratamiento para la modificación de la superficie del tejido poliéster. (Agnhage, Perwuelz, & Nemeshwaree, 2016)

III. Estado del arte

El primer tratamiento es la modificación de la superficie con plasma atmosférico al aire. La tecnología de plasma atmosférico se trata de la excitación de un gas por medio de una fuente de alta tensión bajo condiciones de presión atmosférica, 1 atm. Al aplicar un alto voltaje a las moléculas de aire, se produce plasma que se expulsa con aire comprimido sobre la superficie a tratar. Generalmente los haces de plasma se utilizan para la limpieza o activación de superficies.



Figura III.5.1. Plasma atmosférico. (CromaIberia, 2018)

El segundo tratamiento empleado es la deposición en la superficie del biopolímero quitosano. El quitosano es un aminopolisacárido natural compuesto por D-glucosamina N-acetil-D-glucosamina. Posee múltiples aplicaciones industriales, destacando el uso del quitosano como fungicida en la industria agrícola o en los vendajes para reducir el sangrado de heridas debido a sus propiedades antihemorrágicas y antimicrobianas.

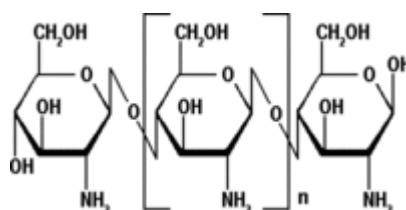


Figura III.5.2. Fórmula química del quitosano (Mármol, Rincón, Páez, & Araujo, 2012)

El experimento comenzó primeramente realizando al tejido el tratamiento con plasma. El tejido de poliéster se expuso al plasma a una velocidad de 2 metros por minuto con una potencia de 750 W por lo que corresponde a un tratamiento de 45kJ/m²

Para el tratamiento del quitosano, se realizó una solución acuosa de 3g/L de polímero quitosano en presencia de ácido fórmico para alcanzar un pH de 3. Una vez

III. Estado del arte

impregnada la tela con la solución, se secó a 110°C a 3 min y posteriormente se curó a 170°C a 30 segundos.

Una vez que la tela fue tratada se procedió a la tintura por medio del colorante natural *Rubia tinctorum* L. Se introdujo el tejido tratado en la maquina tintorera de alta presión y temperatura donde el baño poseía un volumen de 200ml, siendo la relación de baño 1:15. La concentración de colorante fue de 1,3 y 5% s.p.f y el pH fue de 3,5,7,9 y 11 para comprobar los efectos de las variaciones de concentración de color y pH. En cuanto a la temperatura, los baños se calentaron con un gradiente de temperatura de 2°C/minuto hasta alcanzar los 90°C y 130°C. Se mantuvo la temperatura durante 45 minutos y se dejó enfriar hasta los 60°C.

Los resultados mostraron que con las variaciones de pH el color de la tintura variaba enormemente para pH básicos en comparación a pH ácidos. A pH menores de 7 la tintura poseía un color amarillo-anaranjado mientras valores superiores a 7 era de rojo púrpura. Por lo tanto, se comprobó que la intensidad de color decaía al aumentar el pH, siendo el óptimo pH 5.

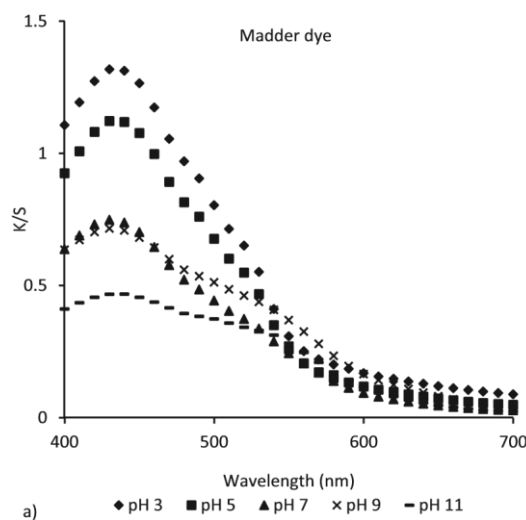


Figura III.5.3. Variaciones del color de la tintura con el pH (Agnhage, Perwuelz, & Nemeshwaree, 2016)

III. Estado del arte

La intensidad de color también se vio afectada a los cambios de obteniendo los mejores resultados a 130°C.

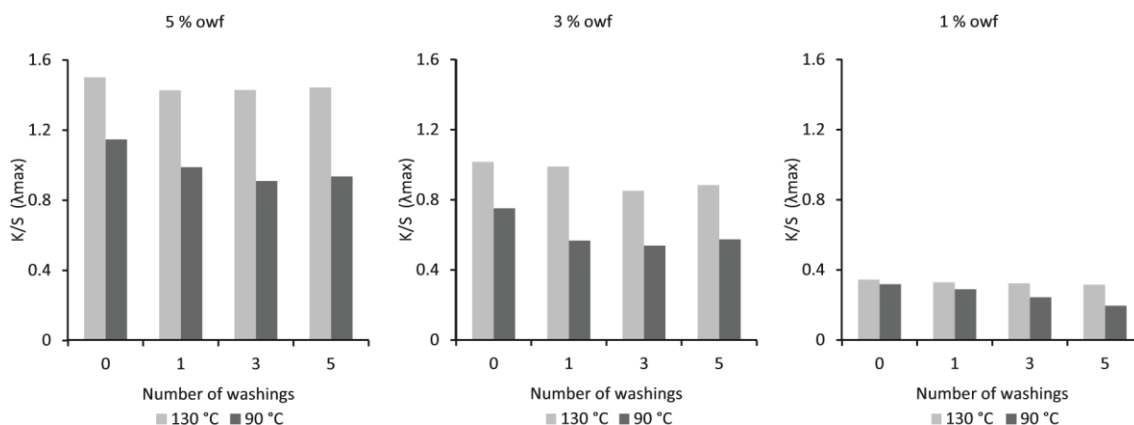


Figura III.5.3. Variaciones del color de la tintura con la concentración de colorante y temperatura. (Agnhage, Perwuelz, & Nemeshwaree, 2016)

Por otra parte, aunque se logró una tintura correcta con el colorante natural a los tejidos con pretratamiento y se obtuvieron excelentes propiedades de resistencia al lavado y frote, cuando se compararán, el método quitosano es más favorable debido a la resistencia y durabilidad del color, mientras que el método de plasma es un método excelente debido al menor consumo de agua y confiere al tejido propiedades funcionales como mayor humectabilidad y adhesión.

Es por ello que los investigadores decidieron combinar los dos pretratamientos para obtener las cualidades de resistencia del color reduciendo el consumo de agua y aportando las propiedades funcionales, obteniendo así una tintura de mayor calidad.

III. Estado del arte

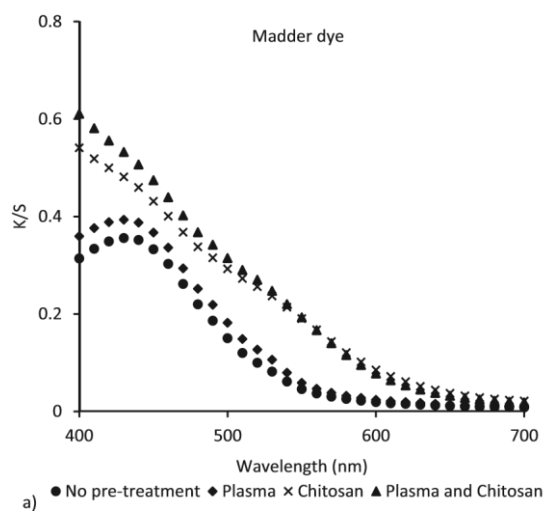


Figura III.5.4. Comparación de la intensidad de color con los diferentes tratamientos.
(Agnhage, Perwuelz, & Nemeswaree, 2016)

IV. DISCUSIÓN DE LOS ARTÍCULOS

DISCUSIÓN DE LOS ARTÍCULOS

IV. Discusión sobre los artículos

IV.1. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS MÉTODOS ANTERIORES.

Para la comparación entre los artículos mencionados anteriormente, se resume en una tabla las ventajas y desventajas de cada método. Para ello, vamos a realizar primeramente un resumen de cada artículo, indicando los factores más importantes en el proceso de tintura, como por ejemplo la relación de baño o el tiempo de tintura.

MÉTODO USADO	RELACIÓN DE BAÑO	TIPO DE COLORANTE	CONCENTRACION DE COLORANTE	TEMPERATURA DE TINTURA	TIEMPO DE TINTURA	pH
Dioxido de carbono supercritico	-	Natural	2, 4, 6 y 8 %s.p.f	150 °c	60 minutos	4.5
Pretratamiento con ultrasonido	1:40	Disperso	1, 2, 3, 4 y 5 g/ml	130°C	30 minutos	10
Pretratamiento con ultravioleta	1:30	Disperso	1,2,3,4,5,6% s.p.f	70°C	30 minutos	8
Pretratamiento con plasma o quitosano	1:15	Natural	1, 3 y 5 %s.p.f	130°C	45 minutos	5

Tabla IV.1. Tabla resumen de los factores de tintura para cada método. Fuente propia

Es importante aclarar antes de seguir con las ventajas y desventajas de los métodos que cuando mencionamos el tiempo de tintura, no hablamos del tiempo total del proceso, solo estamos haciendo referencia al tiempo en el cual el tejido está en contacto con el colorante y se realiza la trasferencia de materia. En los casos con pretratamiento, donde se modifica la superficie del tejido de polietileno, el proceso de tintura completo conllevara a un aumento del tiempo siendo este, el sumatorio del tiempo de pretratamiento y el tiempo de tintura.

Procedemos a la comparación de ventajas y desventajas de cada método, siendo una valoración objetiva dado que no se puede comprobar experimentalmente.

IV. Discusión sobre los artículos

MÉTODO DE DIOXIO DE CARBONO SUPERCRITICO	
VENTAJAS	DESVENTAJAS
No se necesita pretratamiento del tejido	No indica la cantidad de fluido supercítico utilizado en el experimento
Compatible con colorantes naturales	Altas presiones
Escasa utilización de agua	Variaciones de temperatura elevadas
Sin efluentes residuales	Mayor gasto energético
Bajo coste	
CO2 como disolvente verde	

Tabla IV.2. Ventajas y desventajas del proceso con fluido supercrítico. Fuente propia

Como ya hemos visto, el proceso de fluido supercrítico es un método respetuoso con el medioambiente debido a su bajo coste, que permite la utilización de colorantes naturales no posee efluentes residuales y se utiliza CO₂ siendo este, un disolvente verde.

Sin embargo, el proceso posee variaciones de temperaturas muy pronunciadas y presiones elevadas. Aunque el análisis de propiedades mecánicas determina que los tejidos tratados con este método no poseen variación en comparación con un proceso de tintura común a alta temperatura, sería interesante realizar un estudio más profundo.

En cuanto al gasto energético, el uso de compresores e intercambiadores de calor para mantener las presiones y temperaturas requeridas podrían aumentar el consumo de gasto energético, pero quizás no aleje tanto de los valores de gasto energéticos actuales en la industria tintorera.

Por último, es importante mencionar que en el artículo no se describe cuanto CO₂ supercrítico es utilizado para el proceso por lo que es difícil realizar una reproductividad del experimento o conocer el gasto económico empleado en el uso del dióxido de carbono.

IV. Discusión sobre los artículos

MÉTODO DE PRETRATAMIENTO POR ULTRASONIDO	
VENTAJAS	DESVENTAJAS
Tiempo de tinción disminuido	Alta relación de baño
Bajo coste del proceso	Tiempo elevado del pretratamiento
Pretratamiento sencillo y de bajo coste	No se reducen los efluentes residuales

Tabla IV.3. Ventajas y desventajas del proceso con ultrasonido. Fuente propia

Aunque es cierto que al modificar la superficie del tejido se logra un menor tiempo de tinción, pero el tiempo total del proceso sigue siendo elevado debido al tiempo que ocupa el tratamiento antes del proceso de tintura. Además, no se logra una reducción de la relación de baño, de hecho, el experimento muestra que a menores relaciones de baño dan como resultado una mala tintura del tejido. Esto conlleva a que el proceso posee una gran cantidad de efluentes residuales debido al gran consumo de agua. Además, al aumentar el volumen del baño, está relacionada directamente con las concentraciones de los productos químicos por lo que una relación de baño elevada como esta, supone un mayor empleo de la concentración de los productos químicos.

Sin embargo, el pretratamiento es económico y sencillo de realizar dando como resultados una tintura apropiada. De todas formas, sin una disminución de la relación de baño el proceso es poco atractivo en comparación con los métodos actuales de tintura.

IV. Discusión sobre los artículos

MÉTODO DE PRETRATAMIENTO POR ULTRAVIOLETA/OZONO	
VENTAJAS	DESVENTAJAS
Buena solución para tinción de colores opacos u oscuros Tintura profunda dando buenas solidez de color	Alta relación de baño Tiempo elevado del pretratamiento No se reducen los efluentes residuales No se reduce el tiempo de tinción Aumento de productos auxiliares

Tabla IV.4. Ventajas y desventajas del proceso con ultravioleta/ozono. Fuente propia

Aunque el pretratamiento con ultravioleta/ozono consigue una excelente modificación de la superficie que deriva en una profunda y buena calidad de tintura, el pretratamiento aparte de necesitar la tecnología de UV/ozono necesita impregnar la tela con productos auxiliares, aumentando el coste. Además, el pretratamiento dura 40 minutos y las condiciones de tintura, RB 1:40, temperatura de 130°C y tiempo de 45 minutos usando colorantes dispersos no se diferencian de las tinturas de poliéster convencionales.

Si no se logra reducir la relación de baño así como el tiempo del proceso, el método de UV/ozono no sería de gran atractivo para la industria textil.

MÉTODO DE PRETRATAMIENTO POR PLASMA O QUITOSANO	
VENTAJAS	DESVENTAJAS
Buena relación de baño Compatibilidad con colorantes naturales Adición de propiedades funcionales al tejido Pretratamiento de corta duración	No se reduce el tiempo de tinción Aumento de productos auxiliares si se realiza el tratamiento quitosano

Tabla IV.5. Ventajas y desventajas del proceso con plasma o quitosano. Fuente propia

IV. Discusión sobre los artículos

El pretratamiento por plasma o quitosano logra reducir significativamente la RB en comparación con los métodos anteriores. Además, el pretratamiento con plasma aporta propiedades funcionales al tejido como mayor humectabilidad o adhesión sin ningún tipo de producto auxiliar o residuos derivados de este pretratamiento. Por otra parte, el pretratamiento con quitosano aporta una muy buena solidez de color, sin embargo, el pretratamiento aumentaría el consumo de agua en el proceso, así como productos auxiliares adicionales, sin embargo, tanto el proceso de plasma como el quitosano son de poca duración aportando óptimas cualidades al tejido después de la tinción. Por ello, los investigadores han optado por combinar estos dos pretratamientos obteniendo muy buenos resultados.

Sería interesante también reducir el tiempo de tintura para comprobar si estos tratamientos permiten la reducción del tiempo de tinción sin modificar la óptima calidad de tintura.

V. PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS

PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS

V. Planificación de experimentos

V. Planificación de experimentos

V.1. CONDICIONES COMUNES PARA LAS TINTURAS.

Debido a la pandemia del COVID-19 la comprobación experimental de cada uno de los experimentos y sus resultados en el laboratorio no se podrá realizar, pero si vamos a describir el procedimiento para la tinción de cada uno de los métodos.

Como comentamos en apartados anteriores, para poder valorar y comparar de manera correcta cada uno de los métodos, las condiciones en el proceso de tintura deben de ser lo más parecidas. Por tanto, las condiciones de tintura comunes a todos los experimentos son las siguientes:

CONDICIÓN	VALOR
Tipo de tejido	Poliéster
Peso del tejido	20 gramos
Colorante	Disperse Blue 56 / Rubia Tinctorum L
Relación de Baño	1:15
Concentración de colorante	2% s.p.f

Tabla V.1. Condiciones comunes para todos los experimentos. Fuente propia

La primera tintura a realizar será una tintura convencional en autoclave, para ello introduciremos nuestro tejido poliéster cuya masa es de 20 gramos dentro del autoclave y sellaremos. Comenzaremos a calentar hasta alcanzar la temperatura de 60°C cuando introduciremos los productos auxiliares y el colorante, garantizando un pH de tintura de 5. La fórmula de tintura es la siguiente:

V. Planificación de experimentos

Concentración de colorante	2% s.p.f
Sulfato amónico	4% en volumen
Ácido fórmico	1% en volumen

Tabla V.2. Formula de tintura utilizada en la tintura convencional. Fuente propia

Una vez introducido los productos y colorantes se aumentará la temperatura hasta los 130°C con un gradiente de temperatura de 3°C /min. Se mantendrá la temperatura durante 40 minutos y después se dejará enfriar hasta los 60°C, cuando se extraerá el tejido y se lavara con detergente no iónico cuya concentración en el baño es de 2g/L durante 15 segundos. Se dejará secar a temperatura ambiente.

Se repetirá el proceso con el segundo colorante mencionado.

Este experimento de tintura convencional nos servirá para la comparación de resultados posteriores obtenidos de los diferentes métodos de tintura.

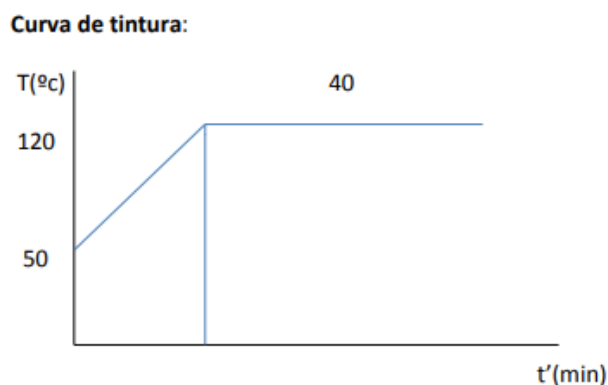


Figura V.1. Curva de tintura del experimento

V. Planificación de experimentos

V.2. TINTURA MEDIANTE EL USO DE ULTRASONIDO.

Primeramente, se inserta el tejido de poliéster de 20 gramos de masa en un baño de ultrasonidos durante 40 minutos. Posteriormente introducimos el tejido en el autoclave sellamos. Comenzamos a calentar hasta alcanzar la temperatura de 60°C. Una vez alcanzada la temperatura, introducimos los productos auxiliares y el colorante. Según los autores el pH adecuado para la tintura debe de ser 10, siendo el único experimento con pH básico.

Concentración de colorante	2% s.p.f
Sulfato amónico	4% en volumen
Hidróxido sódico	1% en volumen

Tabla V.3. Formula de tintura utilizada para el método de ultrasonido. Fuente propia

La curva de tintura es igual que en el caso anterior, alcanzando los 130°C a un gradiente de 3°C/min. Sin embargo, y según el artículo consultado, el tiempo de tintura es menor por lo que reducimos la duración de la tintura a 20 minutos. La reducción de tiempo en 20 minutos haría atractivo este método siempre y cuando la tintura de unos buenos resultado.

Se extrae el tejido y se lavará con detergente no iónico cuya concentración en el baño es de 2g/L durante 15 segundos. Se dejará secar a temperatura ambiente.

Se repetirá el proceso con el segundo colorante, Rubia Ticntorum L. y se realizaran los ensayos mencionados anteriormente para el análisis de resultados.

V. Planificación de experimentos

V.3. TINTURA MEDIANTE EL USO DE ULTRAVIOLETA/OZONO.

Comenzamos preparando un baño con 4 ml/L de peróxido de hidrogeno al 35% usando un vaso precipitado. Introduciríamos nuestro tejido en el baño durante 10 segundo y seguidamente extraeríamos el tejido y lo introduciríamos en la cámara de rayos UV. Sellaríamos la cámara e iniciaríamos la irradiación del tejido con una inyección de durante 40 minutos.

Una vez terminado, se introduciría el portamaterias con el tejido al autoclave de laboratorio, cerrando y comenzando a calentar hasta alcanzar los 60°C. A continuación, introduciríamos el colorante y productos auxiliares según la siguiente formula de tintura.

Concentración de colorante	2% s.p.f
Acetato sódico	4% en volumen
Hidróxido sódico	1% en volumen

Tabla V.4. Formula de tintura utilizada para el método de UV/ozono. Fuente Propia

Debemos tener en cuenta que el pH de la tintura es de 8, por lo que tenemos que vigilar nuestra tintura y añadir hidróxido sódico si el pH disminuye.

Introducidos los compuestos químicos, se comenzaría a calentar con un gradiente de 3°C/ min hasta alcanzar la temperatura de 70°C durante 20 minutos. Aunque en este caso, los autores no reducen el tiempo del proceso de tintura, como indico en la tabla resumen Tabla IV.1. nosotros hemos decidido reducir el tiempo de tintura para que el método sea interesante a nivel industrial. Hay que tener en cuenta que este método, como el anterior método de ultrasonido, su pretratamiento dura 40 minutos por lo que el tiempo global del proceso es demasiado largo. Si los pretratamientos no logran reducir

V. Planificación de experimentos

el tiempo de tintura, una tintura convencional sigue siendo más rentable a nivel industrial por su menor duración.

Una vez terminada la tintura, se dejaría enfriar hasta los 60°C cuando se extraería y se lavaría durante 15 segundos en un baño de detergente no-iónico cuya concentración en el baño es de 2g/L. Una vez terminado el lavado, se deja secar el tejido a temperatura ambiente.

Se repetiría todo el proceso utilizando el colorante natural *Rubia tinctorum* L y se realizarían los ensayos descritos anteriormente para el análisis de resultado de los dos colorantes.

V.4. TINTURA MEDIANTE EL USO DE PLASMA/QUITOSANO

Como ya hemos visto anteriormente el pretratamiento con plasma y quitosano son de corta duración y se obtiene unos buenos resultado en la calidad de tintura. Una combinación de estos dos métodos, según los autores es lo más atractivo, por lo que comenzaremos introduciendo nuestra muestra de tejido poliéster en la cámara y le aplicaremos el pretratamiento de plasma a una velocidad de 2m/min a una potencia de 750 W. Posteriormente, preparamos una solución acuosa de 3g/L de polímero quitosano. Con ayuda de un cuentagotas, introducimos gota a gota ácido fórmico hasta alcanzar un ph de 3 e introducimos nuestro tejido durante 15 segundo. Seguidamente introducimos el tejido a la estufa a 110°C durante 3 minutos y por último se realiza un curado a 170°C durante 30 segundo.

Una vez realizado el pretratamiento, introducimos la tela en el autoclave, sellamos y aumentamos la temperatura hasta los 60°C. Llegados a esta temperatura, introducimos los productos químicos y el colorante según la fórmula de tintura, para mantener un pH ácido en torno a 5, son:

Concentración de colorante	2% s.p.f
Acetato sódico	4% en volumen
Ácido acético	1% en volumen

Tabla V.5. Formula de tintura utilizada para el método de Plasma/quitosano. Fuente propia

Introducidos los productos, procedemos al aumento de temperatura con un gradiente de 3°C/min hasta alcanzar los 130°C durante 30 minutos.

Hemos decidido reducir 10 minutos el tiempo de tintura. Aunque el pretratamiento con estos métodos, según los autores dan buenos resultado en cuanto a

V. Planificación de experimentos

caliad de tintura y solideces, además de aportar propiedades funcionales a la tela, lo que haría aumentar el valor añadido del producto, queremos comprobar si también los pretratamientos con capaces de reducir el tiempo de tinción. En caso de ser afirmativo, este proceso sería de gran atractivo a nivel industrial.

Una vez terminada la tintura, se dejaría enfriar hasta los 60°C cuando se extraería y se lavaría durante 15 segundo en un baño de detergente no-iónico cuya concentración en el baño es de 2g/L. Una vez terminado el lavado, se deja secar el tejido a temperatura ambiente.

Se repetiría todo el proceso utilizando el colorante natural *Rubia tictorum* L y se realizarían los ensayos descritos anteriormente para el análisis de resultado de los dos colorantes.



Figura V.2. Autoclave de tintura para laboratorios (Mathis, 2020)

V.5. TINTURA MEDIANTE EL USO DE CO₂ SUPERCRÍTICO

Este proceso sigue una metodología diferente y por tanto hemos decidido explicarlo en el último lugar.

Primeramente, se introducirá al autoclave el colorante con la concentración mencionada anteriormente y común a todos los experimentos, 2% s.p.f.

Posteriormente se introduce en el portamaterias el tejido de poliéster de 20 gramos y se inserta dentro del autoclave, sellamos y comenzamos la inyección de CO₂ supercrítico. La cantidad de CO₂ supercrítico debe ser la necesaria para que disuelva el colorante introducido con unas condiciones de -17°C y 60 bares de presión. El tiempo de este proceso será el necesario para asegurar la correcta disolución del colorante en el dióxido de carbono supercrítico.

Una vez disuelto, se hace aumentar la temperatura hasta los 150°C y 200 bares de presión durante 50 minutos. Una vez terminada la tintura, se reduce la temperatura hasta los 60°C, se abre la válvula de extracción de dióxido de carbono supercrítico y se extraería el tejido. Se lavaría durante 15 segundos en un baño de detergente no-iónico cuya concentración en el baño es de 2g/L dejándose secar el tejido a temperatura ambiente.

Se repetiría todo el proceso utilizando el colorante natural *Rubia tinctorum* L y se realizarían los ensayos descritos anteriormente para el análisis de resultado de los dos colorantes.

V. Planificación de experimentos

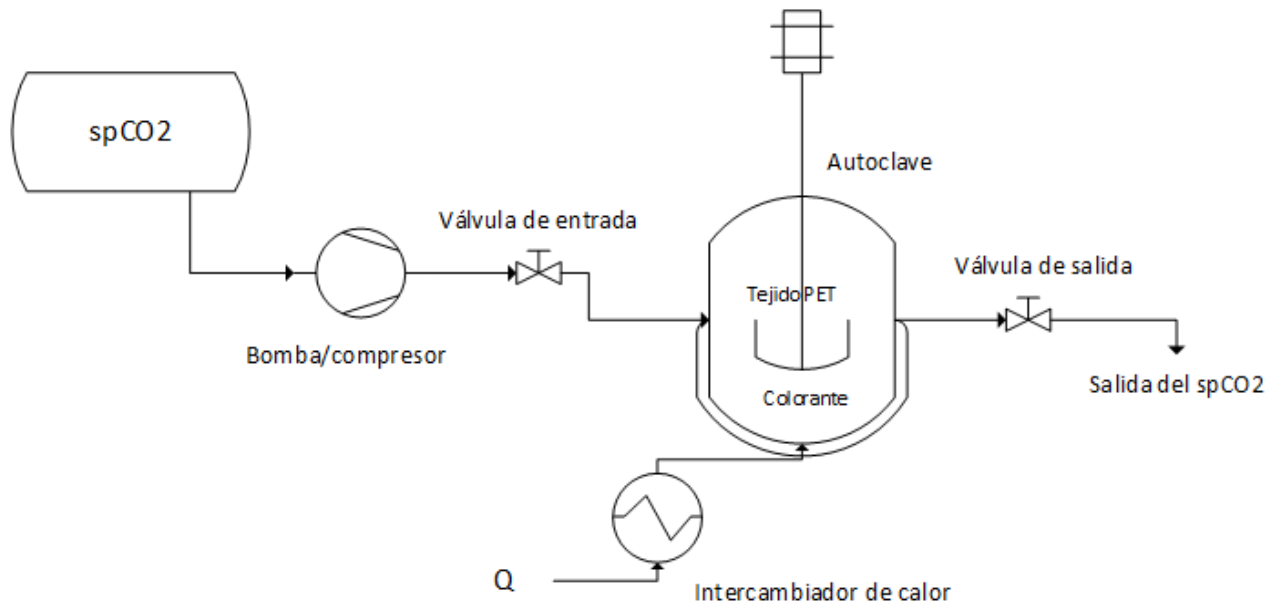


Figura V.3. Diagrama del proceso de tintura mediante CO₂ supercrítico. Fuente propia.

V.6. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE RESULTADOS.

Para el análisis de resultados de los experimentos anteriores se decide realizar a cada uno de las tinturas realizadas los siguientes ensayos, comenzando por el análisis del color y terminando por el análisis físico-químico del agua residual.

V.6.1 MEDIDA DE COLOR

Para la medida de color en cada tintura se apoyará en el uso del espectrofotómetro con el fin de determinar las coordenadas de color según el modelo cromático CIELAB.

El CIE $L^*a^*b^*$ es un espacio de color usado normalmente para describir todos los colores que percibe el ojo humano. Desarrollado por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE), los parámetros L^* , a^* y b^* representan coordenadas en un espacio tridimensional donde se distribuyen todos los colores, donde L^* representa la luminosidad del color (siendo $L^*=100$ el rendimiento blanco y $L^*=0$ rendimiento negro en el color), a^* indica la posición entre el rojo y el verde (siendo a^* positiva más rojo y a^* negativa más verde), y b^* indica la posición entre el amarillo y el azul (siendo b^* positiva más amarillo y b^* más azul). (Gilabert, 2007)

V. Planificación de experimentos

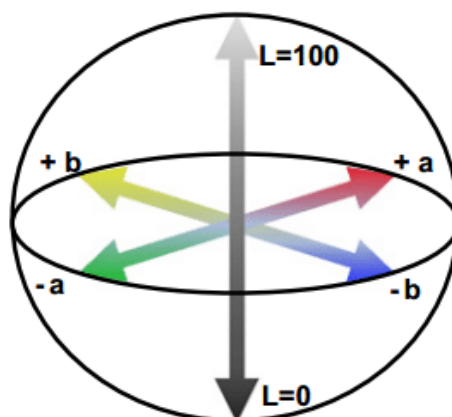


Figura V.4. Modelo cromático Cielab
(Melendez Lozada, Restrepo Martinez, & Lopez Giraldo, 2017)

Una vez terminado las tinturas se procederá al análisis de color introduciendo el tejido, o una porción del tejido en el espectrofotómetro para el análisis del color. Recordamos que serían 10 tinturas en total, debido a que son 5 métodos diferentes de tintura, método convencional, ultrasonido, UV/ozono, Plasma/quitosano, CO₂ supercrítico y cada uno de ellos con 2 colorantes diferentes, un colorante disperso y otro colorante natural. Se colorarían los resultados en una tabla indicando los valores de L*, a* y b* obtenidos en el espectrofotómetro siempre cumpliendo con los requisitos de la norma UNE-EN ISO 105-J01:2001 y posteriormente comparándolos con la tintura convencional.

V.6.2 SOLIDEZ DEL COLOR

La solidez del color indica la capacidad o propiedad de una tela tintada a conservar su aspecto sin pérdida de color al ser expuesta a ambientes degradantes como la luz solar, lavado con detergentes, etc. Podría decirse que la solidez del color es un aspecto quizás igual de importante que la propia medida de color en una tintura. Su evaluación se realiza mediante escala de grises donde se compara la degradación con el tejido original.

La solidez del color está recogida en la norma UNE-EN ISO 105, sin embargo, existe gran cantidad de clases de solidez recogidas en la norma desde solidez a la luz y a la intemperie Grupo B de la norma ISO 105, hasta la solidez al vulcanizado Grupo S

V. Planificación de experimentos

de la norma mencionada. Para el análisis solo seleccionaremos solidez a la luz, solidez al lavado y solidez de las tinturas al frote recogidas en la norma UNE-EN ISO 105B01:200, UNE-EN ISO 105-C06:2010 y UNE-EN ISO 105-D02:1996 respectivamente.



Figura V.5. Crockmeter para la realización de solidez al frote (Testertextile, 2020).

Se procede de la misma manera anteriormente descrito, creando una tabla donde se colocarían los valores de los ensayos obtenidos de los 10 métodos de tintura con los 3 ensayos de solidez, obteniendo 30 datos de solidez en total.

V.6.2 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS

Como hemos visto anteriormente, existen procesos en los cuales la superficie de nuestro tejido es afectada para intentar mejorar la tintura que se realiza posteriormente. Sin embargo, se debe comprobar que el tejido sigue teniendo buenas propiedades mecánicas y que su calidad sigue siendo óptima. Procesos como el pretratamiento con ultravioleta, que puede afectar a la estructura química del tejido, o el proceso de supercrítico con altas presiones y temperatura puede generar una degradación del tejido.

Para ellos vamos a realizar un ensayo de tracción a los tejidos analizando la fuerza que soporta hasta la rotura por medio de un dinamómetro según la norma UNE-EN ISO 13934-1:2013 donde recoge el ensayo de fuerza máxima y alargamiento a la fuerza máxima por el método de la tira. (Labotex)

V. Planificación de experimentos



Figura V.6. Ensayo de tracción y elongación (Instron, 2020)

Se procede a la creación de una tabla donde se recogerían dos datos por ensayo, siendo la fuerza máxima hasta la rotura y la elongación del tejido, comparándolo posteriormente con los resultados obtenidos de la tintura convencional.

V.6.2 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL EFLUENTE RESIDUAL.

Según los métodos de tintura descritos, se decide no realizar un ensayo de sólidos en el efluente debido a que la tintura a esta escala de laboratorio es poco probable que forme precipitados o coloides. Por tanto, se descarta el ensayo de sólidos totales en suspensión, sólidos totales disueltos, sólidos totales fijos y volátiles y sólidos sedimentables.

Sin embargo, el primer ensayo realizado al efluente residual será el porcentaje de agotamiento del colorante en el baño. Para ello debemos tomar una muestra del baño antes de realizar la tintura y otra muestra del baño una vez terminada la tintura.

Haciendo uso de un espectrofotómetro, analizaremos la absorbancia de las dos muestras y realizaremos el % de agotamiento según la siguiente fórmula:

V. Planificación de experimentos

$$\%E = \frac{A1 - A2}{A1} \cdot 100$$

Siendo A1 la medida inicial de absorbancia antes de la tintura y A2 después de la tintura.

Este ensayo permite conocer cuál de los procesos empleados posee una mejor transferencia de materia del colorante desde el baño hasta el tejido. A menor porcentaje de agotamiento, más colorante hay que añadir con el fin de conseguir la tintura deseada, por lo que a nivel industrial es interesante que el porcentaje de agotamiento sea alto. Además, un porcentaje de agotamiento alto indica que el efluente tenga menor carga orgánica, así como su color, por lo que su vertido puede tener un menor impacto medioambiental.

Por otra parte, se realizará el ensayo de DQO y DBO₅. La diferencia entre DQO y DBO₅ reside en que este último ensayo, mide la biodegradabilidad de los productos contenidos en el agua, es decir la degradación biológica de compuestos orgánicos existentes en el agua, mientras que el ensayo de DQO recoge la degradación química (incluida la biológica) de los compuestos orgánicos en el agua. Por lo que la DQO es siempre mayor.

Por último, realizaríamos un control de pH, conductividad y turbidez, utilizando un potenciómetro para la medida de pH y conductividad, mientras que para la turbidez se utilizaría un turbidímetro.

Por tanto, obtendríamos una tabla con los siguientes ensayos para la evaluación de las propiedades del efluente para cada tintura

V. Planificación de experimentos

		pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Turbidez(NTU)	%Agotamiento	DQO	DBO5
Tintura convencional	Colorante disperso						
	Colorante natural						
CO2 Supercrítico	Colorante disperso						
	Colorante natural						
UV/ozono	Colorante disperso						
	Colorante natural						
Ultrasonido	Colorante disperso						
	Colorante natural						
Plasma/ quitosano	Colorante disperso						
	Colorante natural						

Tabla V.6. Tabla de resultados del análisis fisicoquímico del efluente residual de las tinturas.

Con todos los ensayos y resultados descritos anteriormente, se podría evaluar que tintura es la más óptima según el tiempo, equipo y productos químicos empleados en la tintura, así como la calidad del tejido tintado según los ensayos realizados y valorar qué proceso sería el más adecuado para la implementación industrial.

Además, el análisis de propiedades fisicoquímicas del efluente es fundamental en la industria debido a que la industria textil es una de las industrias más contenientes a nivel mundial y sus residuos son generalmente en estado líquido. Por tanto, una vez obtenido los valores de la tabla V.6 podríamos compararlos con los valores límites permitidos para el vertido de aguas en la zona de Alcoy, que se puede consultar y es de dominio público en la página web del ayuntamiento de Alcoy, para poder conocer el método más respetuosos con el medioambiente, teniendo una idea aproximada de las propiedades de nuestro efluente. La tabla con los valores permitidos para el vertido de aguas es la siguiente:

V. Planificació de experiments

12.1. Queda prohibida la descàrrega directa o indirecta a les xarxes de clavegueram de vessaments amb característiques o concentració **total** de contaminants superiors a les que s'indiquen a continuació:

PARÀMETRE	Concentració mitja diària màxima	Concentració instantània màxima	UNITATS
pH	5,5 a 9	5,5 a 9	
Sòlids en suspensió	500	1.000	mg/l
Demanda bioquímica d'oxigen (DBO5)	500	1.000	mg/l
Demanda química d'oxigen (DQO)	1.000	1.500	mg/l
Temperatura	40	50	°C
Conductivitat elèctrica	3000	5.000	uS/cm
Alumini	10	20,0	mg/l
Arsènic	1,0	1,0	mg/l
Bari	20	20,0	mg/l
Bor	3,0	3,0	mg/l
Cadmi	0,5	0,5	mg/l
Coure	1	3,0	mg/l
Crom hexavalent	0,5	3,0	mg/l
Crom total	3,0	5,0	mg/l
Estany	5,0	10	mg/l
Ferro	5,0	10,0	mg/l
Manganés	5,0	10,0	mg/l
Níquel	5,0	10,0	mg/l
Mercuri	0,1	0,1	mg/l
Plom	1,0	1,0	mg/l
Seleni	0,5	1,0	mg/l
Zinc	5,0	10,0	mg/l
Cianurs totals	0,5	5,0	mg/l
Clorurs	800	800	mg/l
Sulfurs totals	2	5,0	mg/l
Sulfits	2	2,0	mg/l
Sulfats	1.000	1.000	mg/l
Fluorurs	12,0	15,0	mg/l
Fòsfor total	15	50,0	mg/l
Nitrogen amoniacal	25	85,0	mg/l
Olis i greixos	100	150	mg/l
Fenols totals	2,0	2,0	mg/l
Aldehids	2,0	2,0	mg/l
Detergents	6,0	6,0	mg/l
Pesticides	0,1	0,5	mg/l
Toxicitat	15	30,0	equitox/m

Tabla V.7. Valores máximos permitidos para el vertido de aguas en la zona de Alcoy. (Ayuntamiento Alcoy, 2020)

VI. CONCLUSIÓN
CONCLUSIÓN

VI. Conclusión

VI. Conclusión

Primeramente, destacar que se ha alcanzado el objetivo principal estudiando los artículos mencionados durante el proyecto, pudiendo afirmar los cuatro métodos seleccionados cumplen con los requisitos de presentar una tintura de calidad respetando las propiedades físicas del tejido poliéster. Sin embargo, que su calidad de tintura sea buena no significa que sea viable para su implantación industrial.

Para que la implantación a nivel industrial sea viable debe primeramente ser más viable nivel productivo y económico en comparación con el método de tintura convencional de los tejidos poliéster. Es por ello, que se ha decidido en el apartado *V. Planificación de experimento*, realizar una tintura por el método convencional para comparar los resultados con el resto de experimentos utilizando los diferentes procedimientos de tintura mencionados anteriormente.

Por tanto, para la productividad del proceso, nos fijaríamos en el tiempo empleado para realizar la tintura, si los métodos innovadores conllevan un mayor tiempo de tinción y la calidad de tintura es similar al proceso convencional, podemos decir que el proceso no es viable en cuanto a productividad. En principio, un proceso convencional de tintura en autoclave se podría dividir en preparación, tinción y vaciado, donde la preparación englobaría las acciones de introducción del tejido en el autoclave, la preparación y disolución de colorante y compuestos químicos para la tintura y el aumento de presión y temperatura dentro del autoclave. Esta preparación no debería durar más de 30 minutos. En cuanto la tinción, esta comienza cuando se alcanza la temperatura de tintura y se deja el tejido y el baño a la misma temperatura durante 45 minutos, para que se realice la transferencia de materia. Por último, el vaciado comenzaría con el enfriamiento del autoclave y terminaría con la extracción del tejido, cuya durabilidad se estima en 20 minutos. En total, el proceso de tintura por agotamiento en autoclave suele estar en torno a 1 hora y 30 minutos.

Volviendo a nuestros artículos comentados anteriormente, según los autores, el método de tintura por ultrasonido y ultravioleta logra reducir el tiempo de tinción, sin embargo, hay que añadir el tiempo de pretratamiento del tejido con ultrasonido y UV teniendo una durabilidad de 30 minutos. Por tanto, si su tiempo de tinción no es menor (el apartado *V. Planificación de experimentos*, se intentaría alcanzar un tiempo de tinción

VI. Conclusión

de 20 minutos), pero su empleo de productos auxiliares y colorante para la tintura es inferior que el método convencional o bien la calidad de tintura es muy superior, este proceso podría ser de atractivo para su implementación a nivel industrial. Sin embargo, y según los autores de los dos métodos, los productos auxiliares empleados no difieren del método convencional, ni tampoco la calidad de tintura por lo que estos procesos creemos que no son de gran interés industrial.

En cuanto al método por plasma/quitosano, cabe decir que según los autores Tove Agnhage, Anne Perwuelz y Nemeswaree Behary el tratamiento no logra reducir el tiempo de tinción, aunque se intentaría reducir su tiempo de tinción en el laboratorio a 30 minutos según el apartado V. *Planificación de experimento* con el fin de hacer este proceso más atractivo. Sin embargo, podemos decir que el pretratamiento es de muy corta duración, su relación de baño es menor que otros tratamientos, además de la utilización de colorantes naturales haciendo viable este método en cuanto a producción, además el tejido tratado por este método consigue una buena calidad de tintura y propiedades funcionales lo que haría aumentar su valor añadido, por tanto, no se descarta este método para su implantación industrial.

La tintura por CO₂ supercrítico no necesita de pretratamiento y su preparación es más corta, pero la duración de tinción es más larga, por lo que la duración del proceso a nivel global rondaría los valores de una tintura convencional, aunque podrían ser menores. Aun así, no se puede excluir este proceso de tintura debido principalmente a que es más económico y respetuoso con el medioambiente. Esto se debe a las propiedades de los fluidos supercríticos que potencian la transferencia de materia y el proceso de tinción no tendría efluentes residuales debido a que no se emplearía agua como medio de transporte, además de la aceptación de este método con los colorantes naturales para la tintura.

En conclusión, los procesos de tintura por ultrasonido y ultravioleta logran una buena tintura, pero no se reducen las relaciones de baño ni el tiempo de tintura de una forma significativa, por lo que el uso de productos auxiliares, colorantes y efluentes son similares a la tintura convencional y tendrían poco atractivo industrial. Sin embargo, el proceso de plasma/quitosano posee un tiempo de tinción similar a la tintura

VI. Conclusión

convencional, pero su calidad de tintura es mayor y se adquieren propiedades funcionales que hacen de gran interés industrial este proceso. Por último, el proceso por dióxido de carbono supercrítico sería el proceso más económico y respetuoso con el medio ambiente, proporcionando una tintura de calidad, además las altas presiones y temperaturas no hacen reducir las propiedades mecánicas del tejido poliéster.

VII. APÉNDICES
APÉNDICES

VI.1. NORMATIVA.

UNE-EN ISO 13934-1:2013

Textiles. Propiedades de los tejidos frente a la tracción. Parte 1: Determinación de la fuerza máxima y del alargamiento a la fuerza máxima por el método de la tira. (ISO 13934-1:2013).

UNE-EN ISO 105-J01:2000

Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J01: Principios generales para la medición del color de superficies. (ISO 105-J01:1997).

UNE-EN ISO 105-B01:2014

Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte B01: Solidez del color a la luz: Luz del día. (ISO 105-B01:2014)

UNE-EN ISO 105-X12:2016

Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte X12: Solidez del color al frote. (ISO 105-X12:2016).

UNE-EN ISO 105-C06:2010

Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte C06: Solidez del color al lavado doméstico y comercial. (ISO 105-C06:2010)

IV. Apéndices

VI.2. BIBLIOGRAFÍA.

- Abd El- Aziz, E., & Abou, T. (2017). *Supercritical carbon dioxide as a green media in textile dyeing: A review*.
- Acoustiblok. (7 de Julio de 2014). *¿Alguna vez has escuchado la palabra Infrasonido o Ultrasonido?* Obtenido de <https://acoustiblok.com.mx/alguna-vez-escuchado-la-palabra-infrasonido-o-ultrasonido/>
- Adeel, S., Shahid, S., Gull Khan, S., Rehman, F.-u., Muneer, M., Zuber, M., & Akhtar, N. (2018). *Eco-Friendly Disperse Dyeing of Ultraviolet-Treated Polyester Fabric Using Disperse Yellow 211*. Pakistan: University of Faisalabad.
- Agnhage, T., Perwuelz, A., & Nemeswaree, B. (2016). *Eco-innovative coloration and surface modification of woven polyester fabric using bio-based materials and plasma technology*. Lille.
- Agrawal, D. (2010). *Supercriticalcritical Carbon-dioxide Assisted Dyeing of Textile: An Environmental benign Waterless Dyeing Process*. University of Baroda.
- Akiwowo, K. (2015). *Digital Laser-dyeing: colorantion and patterning techinques for polyester textile*. Loughborough University.
- Amaneghawon, A., Anyaleewchi, C., Septya, H., & Mahfud, M. (2020). *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*. University of Benin, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Araujo, A., Masmoudi, Y., Reis, R., Silva, J., Badens, E., & Rita, A. (2019). *Development of innovative medical devices by dispersing fatty acid eutectic blend on gauzes using supercritical particle generation processes*.
- Araújo, R., Casal, M., & Cavaco-Paulo, A. (2009). *Application of enzymes for textile fibres processing*.

IV. Apéndice

- Ayuntamiento Alcoy, A. (2020). *Ordenança reguladora de vessaments d'aigües residuals a la xarxa de Clavegueram*. Alcoy.
- Bahners, T. (1995). *Excimer laser irradiation of synthetic fibres as a new process for the surface modification of textiles – a review*.
- Banchero, M. (2012). *Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles*.
- Banchero, M. (2020). *Recent advances in supercritical fluid dyeing*.
- Boixet, R. (1992). *La relación de baño óptima*. Técnica Textil Internacional.
- Cabanes, A. S. (Abril de 2016). *Concepto de tintura, tintura por agotamiento*. Obtenido de Asolengin: <https://asolengin.files.wordpress.com/2016/04/procesos-de-tintura-por-agotamiento-e-impregnacion3b3n.pdf>
- CAMBIA. (2000). *PATENT LENS*. Obtenido de <https://www.lens.org/>
- Castaños, E. (19 de Agosto de 2015). *Fluidos Supercríticos*. Obtenido de Ciencia on the crest: <https://cienciaonthecrest.com/tag/fluidos-supercriticos/>
- Cavaco-Paulo, A., & Gübitz, G. (2003). *Catalysis and processing*. University of Minho, Graz University of Technology.
- Chow, Y., Chan, C., & Kan, C. (2011). *Effect of CO2 laser treatment on cotton surface*.
- CromaIberia. (2018). *PLASMA ATMOSFÉRICO*. Obtenido de <https://cromaiberica.com/160-plasma-atmosferico>
- Dong, Y., Seok Lyoo, W., & Jang, J. (2010). *Union dyeing of the photografted PET/wool blend fabrics with dimethylaminopropyl methacrylamide*.
- Ecured. (s.f.). *Teñido Textil*. Obtenido de https://www.ecured.cu/Te%C3%Blido_textil
- Ensminger, D. (1988). *Acoustic and electroacoustic methods of dewatering and drying, in: Drying Tech.*

IV. Apéndices

- Faith, K., Jinsong, S., Morgan, L., Prajapati, C., Tyrer, J., & Smith, E. (2020). *Innovative Technologies for Sustainable Textile Coloration, Patterning, and Surface Effects*. Massey University, Loughborough University. De Montfort University, University of the West of England.
- Fattahi, F., Izadan, H., & Khoddami, A. (2011). *Deep dyeing of poly (lactic acid) and poli (ethylene Terephthalate) fabrics using UV/ozone irradiation*. Isfaham.
- Gilabert, E. J. (2007). *Medida de la luz y el color*. Universidad Politécnica de Valencia .
- Haji, A., Khajed, M., & Sharifzadeh, J. (2016). *Dyeing of Wood with Aqueous Extract of Cotton Pods Improved by Plasma Treatment and Chitosan: Optimization Using Response Surface Metodology*. Yazd: Islamic Azad University.
- Instron. (2020). *Sistemas de ensayo universales*. Obtenido de INSTRON: <https://www.instron.es/>
- Labotex. (s.f.). *Tensile Strength and elongation*. Kontich.
- Lema, M. Á. (2015). *Diseño e implementación de un sistema automático de purificación de agua por medio de energía, relfexión solar y luz ultravioleta*.
- Lenntech. (2018). *Propiedades y Estructura del Ozono*. Obtenido de <https://www.lenntech.es/properties-and-structure-of-ozone.htm>
- López, A. (12 de Marzo de 2018). Sir William Henry Perkin, el joven químico millonario por descubrir el primer tinte sintético. *ElPais*.
- Mamum Kabir, S., Mahabub Hasan, M., & Zulhash Uddin, M. (2019). *Novel Approach to dye Polyethylene Terephthalate fabric in supercritical carbon dioxide with natural curcuminoid dyes*. Dhaka: Bangladesh University of Textile.
- Mármol, Z., Rincón, M., Páez, G., & Araujo, K. (2012). *Quitina y Quitosano, polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones*. Universidad de Zulia.

IV. Apéndices

- Mathis. (2020). *Máquinas para teñir cintas en continuo*. Obtenido de <http://www.mathis.com.br/es/categoria/10-Maquinas-para-tenir-cintas-en-continuo>
- Melendez Lozada, F., Restrepo Martinez, A., & Lopez Giraldo, F. (2017). *Caracterización de los cambios en las películas plásticas multicapa en procesos de termodeformación usando fotoelasticidad digital*.
- Meng, L., X. Xu, Bai, B., M. Ma, Li, S., Hu, N., . . . Sou, Y. (2018). *Surface carboxyl-activated polyester (PET) fibers decorated with glucose carbon microspheres and their enhanced selective adsorption for dyes*.
- Nair, G. (2011). *Methods and machinery for the dyeing process*.
- Neetu Kumari, B. Y. (2018). *Fungal Biosorption: An Innovative Treatment Method for the Removal of Textile Dyes*.
- Puente, P., Cegarra, J., & Valldeperas, J. (1973). *Evolución de la maquinaria de tintura de materias textiles empaquetadas por circulación de baño*. Tarrasa.
- Rehman, F., Adeel, S., Jawwad, M., Kaleem, M., Naveed, M., Kamran, M., . . . Asif, M. (2017). *Ultrasonic assisted improvement in dyeing behaviour of polyester fabric using Disperse Red 343*. Faisalabad.
- Santiago, A. R. (Enero de 2005). *Charles Chamberland*. Obtenido de Scielo: http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1315-25562005000100011
- Serrano, C. M. (s.f.). *Historia de la ecografía*. Dialnet, 3.
- Serrano, M. J. (2013). *Síntesis de materiales porosos nanoestructurados metal-soporte en CO₂ supercrítico*. Madrid: Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- Testextextile. (2020). *Probador de solidez del color*. Obtenido de <https://www.testextextile.com/es/Venta/por-categor%C3%ADa/prueba-de-solidez-del-color/>

IV. Apéndices

- Textil, M. (13 de Noviembre de 2017). *La búsqueda del color con tintes naturales*. Obtenido de MundoTextil : <https://mundotextilmag.com.ar/la-busqueda-del-color-con-tintes-naturales/>
- Tuttnauer. (22 de Marzo de 2016). <https://tuttnauer.com/blog/esterilizacion-por-autoclave/que-es-un-autoclave>. Obtenido de <https://tuttnauer.com/blog/esterilizacion-por-autoclave/que-es-un-autoclave>
- Vajnhandl, S., & Majcen, A. (2004). *Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textil dyes*. Slovenia: University of Maribor.
- van der Kraan, M., Fernandez Cid, M. V., Woerlee, G., Veugelers, W., & G.-J. W. (2007). *Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes*. Delft University of Technology.
- Velásquez, Á. M. (2008). *Tecnología de fluidos supercríticos, un proceso limpio para el sector industrial*.
- Yi, Z., Jihong, F., & Shuilin, C. (2006). *Dyeing of polyester using micro-encapsulated disperse dyes in the absence of auxiliaries*.